



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده فنی و مهندسی
بخش مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

تولید هیدروژن به روش تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده ها با استفاده از نانوذرات نیمه هادی

نام دانشجو

لیلا یونچی

استاد راهنما:

دکتر عبدالصمد زرین قلم

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

آنان که وجودم برایشان همه رنج بود و وجودشان برایم همه مهر. توانشان رفت تا به توانایی برسم و مویشان سپید
کشت تا رویم سپید بماند. آنان که فروغ نگاهشان، گرمی کلامشان و روشنی رویشان سرمایه های جادوئی زندگی من
است. آنان که راستی قائم در شگفتی قاتشان تجلی یافت. در برابر وجود گرامیشان زانوی ادب بر زمین می زخم و با
دلی مملو از عشق، محبت و خضوع بردستان بوسه می زخم.

تقدیر و تشکر

حمد و سپاس خدای را که به انسان جان بخشید و بازینت عشق جان رامزین نمود. اکنون که مدد لطف جمیلش به بار نشسته است و بهای سعادت بواسطه موهبتش بر سرم بال و پر کسترانیده است، دست به قلم نیایش بردم و به شکرانه لطفش چنین به سجاده شکر می سایم و از لطف پرکراتش پاسگداری می کنم.

لازم میدانم که از محبت و بذل بی‌شائبه استاد ارجمندم، جناب آقای دکتر عبدالصمد زرین قلم مقدم که در تمامی مراحل انجام این پایان نامه راهبانی اینجانب را بر عهده گرفتند و در سایه راهبانی ها و حمایت های ایشان، تلاش هایم به بار نشست، کمال تشکر و قدردانی نموده و برای ایشان و خانواده محترمشان آرزوی توفیق روزافزون و سلامت، از خداوند منان می نمایم.

هم چنین از بهکاران محترم در آزمایشگاه ایمنی و احتراق دانشگاه تربیت مدرس بویژه آقای مهندس آراسته و تمامی دوستان خوبم که در این مدت با اینجانب همکاری داشتند تشکر و قدردانی می نمایم.

تقدیر و سپاس از همسر مهربانم

که داشتن زیباترین احساسم را برای زندگی کردن می‌یون او، مستم.

به پاس لگهای بی دریغش در راه به شمر رساندن این راه و تلاشی که هرگز فراموش نخواهم کرد.

باشد که تا پایان راهش برای داشتن شیرین‌ترین لحظه با او باشم.

چکیده:

فتوکاتالیست N -doped TiO_2 با سطوح ویژه بالا از مخلوط اوره و تیتانیوم دی‌اکسید در نسبت‌های مولی مختلف و کلسینه شده در دماهای بین ۳۵۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد و نیز تیتانیوم دی‌اکسید استفاده شده به روش هم رسوبی با استفاده از مواد پیش ساز تترا تیتانیوم ایزوپروکساید و ایزوپروپیل الکل تهیه گردید.

مشخصات نمونه‌های سنتز شده توسط روشهای UV -Visible، BET ، EDX ، SEM ، XRD و $spectrophotometer$ تعیین گردید.

طیف جذبی فتوکاتالیست N -doped TiO_2 به بیش از ۶۰۰ نانومتر افزایش یافت. نیتروژن دوپینگ شده در ساختار تیتانیوم دی‌اکسید یا بصورت مولکولهای نیتروژن روی سطح تیتانیوم دی‌اکسید جذب شیمیایی می‌شوند یا بصورت اتمهای نیتروژن، جایگزین اتمهای اکسیژن می‌شوند که هر دو آنها در پاسخدهی فتوکاتالیست، به نور مرئی موثر می‌باشند ولی نیتروژن جایگزین شده، فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری در تولید هیدروژن تحت نور مرئی از خود نشان می‌دهد.

فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده در میزان هیدروژن تولید شده از آب که در آن آلاینده آلی متانل بعنوان معرف فداکار استفاده شده بود مورد ارزیابی قرار گرفت. فعالیت فتوکاتالیستی بالای نمونه‌های تیتانیوم دی‌اکسید دوپینگ شده با نیتروژن در مقایسه با تیتانیوم دی‌اکسید علاوه بر موقعیت نیتروژن به انتقال نسبی فاز از آناتاس به روتیل برای N -doped TiO_2 نیز مربوط می‌شود.

کلمات کلیدی: فتوکاتالیست‌ها، هیدروژن، تیتانیوم دی‌اکسید، تیتانیوم دی‌اکسید دوپینگ شده با نیتروژن.

فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه.....
فهرست شکل ها.....	ه.....
فهرست شکل ها.....	ح.....
نمادها.....	ط.....
مقدمه.....	ا.....
فصل ۱.....	۹.....
۱-۱- مقدمه.....	۱۰.....
۱-۲- فرآیندهای فتوکاتالیستی.....	۱۱.....
۱-۳- مکانیسم های تجزیه فوتوکاتالیزی.....	۱۵.....
۱-۳-۱- اکسیداسیون فوتوکاتالیزی.....	۱۶.....
۱-۳-۲- اکسیداسیون حساس شده نوری.....	۱۷.....
۱-۴- سینتیک تجزیه آلاینده یاناپدید شدن سوپسترای اصلی.....	۱۷.....
۱-۵- فاکتورهای موثر در تجزیه فوتوکاتالیزی.....	۱۸.....
۱-۵-۱- تاثیر غلظت اولیه آلاینده.....	۱۸.....
۱-۵-۲- تاثیر مقدار TiO_2	۲۰.....
۱-۵-۳- تاثیر PH.....	۲۱.....
۱-۵-۴- تاثیر شدت نور و زمان تابش.....	۲۳.....
۱-۵-۵- دما.....	۲۳.....
۱-۶- کاتالیست.....	۲۴.....
۱-۷- مشخصات کاتالیست.....	۲۵.....

۲۵ فعالیت ۱-۷-۱
۲۵ گزینش پذیر ۲-۷-۱
۲۵ پایداری ۳-۷-۱
۲۶ روش های عمومی ساخت کاتالیست ها ۸-۱
۲۶ روش هم رسوبی ۱-۸-۱
۲۸ روش اشباع سازی ۲-۸-۱
۲۹ فصل ۲) روشهای افزایش فعالیت فتوکاتالیستی
۳۰ مقدمه ۱-۲
۳۰ واکنش تجزیه فتوکاتالیستی آب در فاز گاز ۲-۲
۳۲ واکنش تجزیه فتوکاتالیستی آب در فاز مایع ۳-۲
۳۳ فتوکاتالیست هایی که با نور فرابنفش فعال می شوند ۴-۲
۳۴ فتوکاتالیست هایی که با نور مرئی فعال می شوند ۵-۲
۳۵ مهندسی لایه ۶-۲
۳۵ ایجاد ناخالصی ۱-۶-۲
۳۶ کنترل لایه والانس ۲-۶-۲
۳۷ فوتوکاتالیست های محلول جامد ۳-۶-۲
۳۸ عوامل مؤثر در بازده فوتوکاتالیست ها ۷-۲
۳۸ عنصر فداشونده ۱-۷-۲
۳۹ کوکاتالیستها (کمک کاتالیزورها) ۲-۷-۲
۴۲ اثر پارامترهای مختلف بر میزان تولید هیدروژن ۸-۲
۴۲ اثر غلظت عناصر فداشونده ۱-۸-۲
۴۲ تاثیر دما، فشار و PH ۲-۸-۲

۴۴	۹-۲- منبع نور
۴۸	۱۰-۲- فاکتور کارآیی انرژی در فرآیندهای فتوکاتالیستی
۴۸	۱۰-۲- EEO، انرژی الکتریکی بر توان
۴۹	۱۰-۲- بازده کوانتوم
۵۳	۱۰-۳- PTFE، فاکتور بازده ترمودینامیکی فتوشیمیایی
۵۴	۱۱-۲- راکتورهای فتوکاتالیستی متداول
۵۵	۱۱-۲- راکتورهای مورد استفاده برای استفاده در فاز مایع
۵۷	۱۲-۲- انواع راکتورهای دوغابی
۶۵	فصل ۳) سنتز و بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست
۶۶	۳-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده
۶۶	۳-۲- روش ساخت کاتالیست
۷۰	۳-۳- تعیین مشخصات کاتالیست
۷۰	۳-۳-۱- آنالیز افتراق اشعه ایکس (XRD)
۷۱	۳-۳-۲- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی
۷۳	۳-۳-۳- آنالیز اندازه گیری سطح ویژه
۷۳	۳-۳-۴- آنالیز تعیین میزان جذب نور
۷۳	۳-۳-۵- آنالیز EDX
۷۴	۳-۴- تست راکتوری
۷۸	فصل ۴) نتایج تجربی و بحث
۷۹	۴-۱- نتایج آنالیز SEM و EDX
۸۳	۴-۲- نتایج حاصل از آنالیز افتراق اشعه ایکس (XRD)
۸۵	۴-۳- نتایج آنالیز جذب-دفع نیتروژن به منظور محاسبه سطح ویژه

۴-۴- نتایج حاصل از جذب نور.....	۸۵
۴-۵- اثر دما بر میزان جذب نور.....	۸۶
۴-۶- نتایج حاصل از انجام واکنش راکتوری.....	۸۷
۴-۷- بررسی واکنش.....	۹۰
۴-۸- بررسی اثر نور.....	۹۱
فصل ۵) نتیجه گیری و پیشنهادات	۹۲
۵-۱- نتیجه گیری.....	۹۳
۵-۲- ارائه پیشنهادات.....	۹۴
مراجع.....	۹۵

فهرست شکل‌ها

عنوان.....	صفحه
شکل (۱-۱) برانگیخته شدن یک فتوکاتالیست در اثر جذب انرژی فتون.....	۱۲.....
شکل (۲-۱) مراحل انجام یک واکنش فتوکاتالیستی.....	۱۲.....
شکل (۳-۱) پیل فتوالکتروشیمیایی.....	۱۴.....
شکل (۴-۱) پیل فتوالکتروشیمیایی به صورت سیستم ذره‌ای.....	۱۴.....
شکل (۱-۲) پروفایل زمانی تجزیه فتوکاتالیستی بخار آب.....	۳۱.....
شکل (۲-۲) پروفایل زمانی تجزیه آب مایع.....	۳۲.....
شکل (۳-۲) مهندسی لایه برای طراحی فتوکاتالیست‌های حساس به نور مرئی.....	۳۴.....
شکل (۴-۲) میزان جذب نور بر حسب طول موج برای فتوکاتالیست‌های با لایه والانس کنترل شده.....	۳۶.....
شکل (۵-۲) میزان جذب نور بر حسب طول موج برای محلول جامد $(CuAg)_x In_{2x} Zn_{2(1-2x)} S_2$	۳۷.....
شکل (۶-۲) مقایسه میزان هیدروژن تولیدی تحت تشعشع نور مرئی برای Pt/TiO_2 و TiO_2	۴۰.....
شکل (۷-۲) مقایسه میزان هیدروژن تولیدی تحت تشعشع نور فرابنفش برای Pt/TiO_2 و TiO_2	۴۱.....
شکل (۸-۲) تاثیر غلظت روی سرعت واکنش.....	۴۳.....
شکل (۹-۲) تاثیر PH در میزان هیدروژن تولیدی.....	۴۳.....
شکل (۱۰-۲) شکل مقایسه طیف لامپ زنون، و طیف استاندارد $D6500$ از نور خورشید.....	۴۵.....
شکل (۱۱-۲) طیف تابشی لامپ سدیم فشار بالا.....	۴۶.....
شکل (۱۲-۲) طیف تابشی لامپ‌های متال هالید.....	۴۶.....

- شکل (۲-۱۳) طیف تابشی لامپ جیوه..... ۴۷
- شکل (۲-۱۴) طیف تابشی لامپ هالوژن..... ۴۷
- شکل (۲-۱۵) دیاگرام شماتیک از یک راکتور *IFR-MF*..... ۵۸
- شکل (۲-۱۶) راکتور *TVR* در حال عملیات..... ۵۹
- شکل (۲-۱۷) تصویر شماتیکی از *FFR*..... ۶۰
- شکل (۲-۱۸) نمایی از راکتور کابل فیبر نوری..... ۶۱
- شکل (۲-۱۹) نمایی از راکتور چند لوله‌ای..... ۶۲
- شکل (۲-۲۰) راکتور بستر پر شده حلقوی..... ۶۳
- شکل (۲-۲۱) راکتور دیسک چرخان..... ۶۳
- شکل (۲-۲۱) راکتور نور لوله..... ۶۴
- شکل (۳-۱) سنتز کاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید..... ۶۷
- شکل (۳-۲) مرحله صاف کردن تیتانیوم دی‌اکسید..... ۶۸
- شکل (۳-۳) نمای کلی کوره و نمای محفظه گرمایشی کوره..... ۶۹
- شکل (۳-۴) طرح شماتیک سنتز فتوکاتالیست *N-doped TiO2*..... ۶۹
- شکل (۳-۵) نمای شماتیک یک پیک و پارامترهای آن..... ۷۱
- شکل (۳-۶) میکروسکوپ الکترونی..... ۷۲
- شکل (۳-۷) دیاگرام سیستم راکتوری..... ۷۴

- شکل (۳-۸) طیف نور عبوری از فیلتر..... ۷۶
- شکل (۳-۹) طیف نور عبوری از راکتور پیرکس..... ۷۶
- شکل (۴-۱) تصویر SEM نانوفتوکاتالیست $(Urea/TiO_2=1)N-dopedTiO_2$ ۸۰
- شکل (۴-۲) منحنی توزیع اندازه ذرات تیتانیوم دی اکسید..... ۸۰
- شکل (۴-۳) تصویر SEM نانوفتوکاتالیست $(Urea/TiO_2=2)N-dopedTiO_2$ ۸۱
- شکل (۴-۴) تصویر SEM نانوفتوکاتالیست $(Urea/TiO_2=3)N-dopedTiO_2$ ۸۱
- شکل (۴-۵) تصویر SEM نانوفتوکاتالیست $(Urea/TiO_2=5)N-dopedTiO_2$ ۸۲
- شکل (۴-۶) تصویر SEM نانوفتوکاتالیست $(Urea/TiO_2=5)N-dopedTiO_2$ ۸۲
- شکل (۴-۷) آنالیز EDX مربوط به نانوذرات $N-dopedTiO_2$ ۸۳
- شکل (۴-۸) طیف XRD برای نمونه های $N-dopedTiO_2$ ۸۴
- شکل (۴-۹) طیف XRD برای نمونه های $N-dopedTiO_2$ ۸۴
- شکل (۴-۱۰) آنالیز UV-Visible Spectrophotometer نمونه ها..... ۸۶
- شکل (۴-۱۱) اثر دمای کلسیناسیون بر میزان جذب نور نمونه ها..... ۸۶
- شکل (۴-۱۲) فعالیت فتوکاتالیستی $N-dopedTiO_2$ ۸۹

فهرست جدول‌ها

عنوان.....	صفحه
جدول (۱-۱) فرآیندهای اصلی تولید هیدروژن.....	۴.....
جدول (۲-۱) فتوکاتالیست‌های فعال در برابر نور مرئی.....	۳۵.....
جدول (۲-۲) تعریف‌های مختلف بازده کوانتوم.....	۵۲.....
جدول (۲-۳) مقایسه راکتور دوغابی و ثابت شده.....	۵۷.....
جدول (۳-۱) نسبت‌های مولی و دماهای کلسیناسیون استفاده شده در سنتز <i>N-doped TiO2</i>	۷۰.....
جدول (۴-۱) سطح ویژه نمونه‌ها.....	۸۵.....
جدول (۴-۲) نتایج حاصل از تست راکتوری.....	۹۰.....

نمادها

D	اندازه ذره
λ	طول موج
β	عرض پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم

مقدمه

امروزه بیش از ۸۵٪ از انرژی مورد نیاز جهان از احتراق سوخت های فسیلی ایجاد می شود که حاصل آن علاوه بر انرژی، تولید انبوهی از CO_2 , SO_2 , NO_x و هیدروکسیدهای سوخته نشده می باشد که در نتیجه آن بارش باران های اسیدی و از بین رفتن اکوسیستم و گرم شدن زمین به واسطه اثر گلخانه ای گازهایی مثل CO_2 و تخریب لایه اوزن و راه یافتن اشعه فرابنفش به سطح زمین و افزایش بیماری های انسانی می باشد [۱].

به طور کلی با افزایش میزان آلودگی حاصل از منابع انرژی فسیلی و پایان پذیر بودن این منابع نیاز به یافتن منابع انرژی جایگزین ضروری بنظر می رسد. یکی از مهمترین این منابع انرژی جایگزین، هیدروژن است. هیدروژن به عنوان سوختی باتراکم انرژی در واحد جرم زیاد و با آلاینده گی بسیار کم به عنوان مهمترین منبع تولید و انتقال انرژی در قرن حاضر مطرح می باشد [۲].

بازدهی پایین تبدیلات انرژی، هزینه انتقال انرژی مابین فواصل طولانی، از معایب دیگر سوخت های فسیلی می باشد. میزان استفاده انرژی الکتریکی در حال حاضر حدود ۲۰٪ در کشورهای صنعتی و در حدود ۱۰٪ در کشورهای در حال توسعه است. این مقدار بیش از ۳۵٪ نمی تواند توسعه یابد. بنابراین باید سوختی گسترش یابد که نه تنها جایگزین سوخت فسیلی شود بلکه از منابع غیر فسیلی بدست آمده باشد و انرژی مؤثری داشته باشد و به راحتی قابل ذخیره، قابل حمل بین فواصل طولانی و قابل استفاده در مناطق مسکونی، صنعتی، بازرگانی و قسمت حمل و نقل باشد. هیدروژن یک گزینه مناسب به عنوان جایگزین سوخت های فسیلی است [۲].

دانسیته انرژی هیدروژن در حالت مایع ($12 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$ یا $0.852 \times 10^4 \text{ kJ/lit}$) بسیار بالاست و این یکی از مهمترین محاسن هیدروژن است. یکی دیگر از خواص منحصر به فرد هیدروژن سوختن بدون شعله است که به آن گاه سوختن کاتالیتیکی گفته می شود. از دیگر خواص هیدروژن سبکی این عنصر و

سرعت زیاد شعله آن است از این رو هیدروژن یک سوخت بسیار عالی برای استفاده در راکت‌ها و هواپیماها میباشد [۲].

هدف اقتصاد هیدروژن، انتقال انرژی به شکل هیدروژن است. این امر مشکل بزرگ برق را که عدم قابلیت ذخیره شدن است را می‌تواند حل کند، همچنین هزینه‌های انتقال انرژی را نیز کاهش می‌دهد. وجود لوله‌های گاز طبیعی می‌تواند برای جابجایی و حمل و نقل هیدروژن تا فواصل ۵۰۰ تا ۸۰۰ کیلومتر مقرون به صرفه باشد [۳].

یکی دیگر از محاسن هیدروژن امکان تولید این گاز از منابع مختلف و متنوع (جدول (۱-۱)) مانند:

۱- رفرمینگ گاز طبیعی^۱، نفت خام و زغال سنگ.

۲- الکترولیز آب.

۳- ترموشیمی.

۴- تولید هیدروژن از بیومس^۲.

۵- تولید هیدروژن از جلبک‌ها و انواعی از باکتری‌ها.

۶- تولید فتوکاتالیستی^۳ هیدروژن از مواد حاوی آن مانند آب و ... می‌باشد.

بیشتر این فرآیندها بامشکلاتی نظیر پایان پذیر بودن منابع انرژی، انتشار آلاینده و یا پرهزینه بودن فرآیند مواجه هستند. روش تولید هیدروژن از تجزیه فتوالکتروشیمیایی آب، با استفاده از نور مستقیم خورشید و بدون انتشار هیچ آلاینده‌ای نیز در جدول (۱-۱) آمده است.

¹ Natural Gas Reforming

² Biomass

³ photo catalytic

Major Hydrogen Production Processes

Primary Method	Process	Feedstock	Energy	Emissions
Thermal	Steam Reformation	Natural Gas	High temperature steam	Some emissions. Carbon sequestration can mitigate their effect.
	Thermochemical Water Splitting	Water	High temperature heat from advanced gas-cooled nuclear reactors	No emissions
	Gasification	Coal, Biomass	Steam and oxygen at high temperature and pressure	Some emissions. Carbon sequestration can mitigate their effect.
	Pyrolysis	Biomass	Moderately high temperature steam	Some emissions. Carbon sequestration can mitigate their effect.
Electrochemical	Electrolysis	Water	Electricity from wind, solar, hydro and nuclear	No emissions
	Electrolysis	Water	Electricity from coal or natural gas	Some emissions from electricity production.
	Photoelectrochemical	Water	Direct sunlight	No emissions
Biological	Photobiological	Water and algae strains	Direct sunlight	No emissions
	Anaerobic Digestion	Biomass	High temperature heat	Some emissions
	Fermentative Microorganisms	Biomass	High temperature heat	Some emissions

واکنشهای فتوکاتالیزتی، به عنوان یکی از روشهای جدید در تخریب آلاینده‌های آلی نیز مطرح می‌باشند به‌طور کلی متداول‌ترین روش‌های سنتی در تصفیه پساب شامل آلاینده‌های آلی، در سه گروه روش‌های فیزیکی، روش‌های شیمیایی و روش‌های بیولوژیکی طبقه‌بندی می‌شوند که در ادامه به چند نمونه اشاره می‌شود [۱۰-۴]:

روش‌های فیزیکی

الف) جذب سطحی: تکنولوژی‌های سنتی که بر پایه جذب سطحی هستند، اغلب از کربن فعال استفاده می‌کنند. اگرچه کربن فعال معمولاً در استخراج مواد آلی از آب مؤثر بوده است، اما در کل روش‌های

جذب سطحی غیرتخریبی هستند و مثل اکثر روش‌های فیزیکی فقط ترکیبات آلی را از آب به فاز دیگر منتقل کرده و سبب آلودگی ثانویه می‌گردند. علاوه بر این، احیا مواد جاذب (به طور مثال دفع از طریق حرارت دادن) و تصفیه پسماندهای جامد، عملیاتی پرهزینه اما لازم و ضروری می‌باشند [۹،۱۰].

ب) عریانسازی با هوا^۱،

این روش معمولاً برای حذف آلاینده‌های فرار آلی از پساب‌ها استفاده می‌گردد. هرچند، این روش به جای این که آلاینده‌ها را از بین ببرد فقط آن‌ها را از فاز آب به فاز هوا انتقال می‌دهد. بنابراین، بیشتر فرآیندهای عریانسازی با هوا در حال حاضر نیازمند به مرحله بعدی برای تصفیه گازهای خروجی نیز هستند [۱۰].

ج) جداسازی غشایی

اساس روشهای غشایی عبور محلول از یک غشاء می‌باشد. جنس غشاء و اندازه سوراخهای آن راندمان فرآیند را مشخص می‌کند. یعنی هر غشاء با توجه به اندازه سوراخی که دارد ملکولهایی با وزن مولکولی ویژه‌ای را از جریان حذف خواهد کرد. معمول‌ترین فرآیندهای غشایی اولترافیلتراسیون^۲، و اسمز معکوس^۳، می‌باشند [۲۰]. یکی از معایب فناوری غشایی رسوب ذرات حذف شده قبلی روی غشاء می‌باشد به طوری که در استفاده مجدد غشاء از راندمان آن کاسته می‌شود [۱۰].

روش‌های شیمیایی

الف) انعقاد سازی^۴: این روش براساس استفاده از ماده منعقدکننده برای رسوب دادن آلاینده

جامد اولیه از طریق تشکیل کمپلس‌های پایدار می‌باشد. یکی از معایب این روش ایجاد لجن بسیار زیاد است به طوری که فیلتراسیون و تخلیه پساب را مشکل می‌سازد [۱۱].

¹ Air stripping

² Ultrafiltration

³ Reverse Osmosis

⁴ Coagulation