

سنتز سبز آمونیاک با کاتالیست‌های ناهمگن؛ از فعال‌سازی نیتروژن تا تولید پایدار

آمونیاک یکی از بنیادی‌ترین مواد شیمیایی جهان است؛ ماده‌ای که علاوه بر نقش اصلی در تولید کودهای نیتروژنی، امروزه به‌عنوان حامل هیدروژن و گزینه‌ای برای ذخیره انرژی نیز مطرح شده‌است. با وجود آنکه مولکول آمونیاک فاقد کربن است، روش متداول تولید آن الزاماً سبز نیست. فرایند هابر-بوش برای تبدیل نیتروژن و هیدروژن به آمونیاک، معمولاً در دمای حدود ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱۵ تا ۳۰ مگاپاسکال انجام می‌شود. افزون بر مصرف انرژی زیاد، هیدروژن موردنیاز این فرایند عمدتاً از ریفرمینگ گاز طبیعی یا گازی‌سازی زغال‌سنگ تأمین می‌شود؛ ازاین‌رو، تولید آمونیاک سهم قابل‌توجهی در مصرف جهانی انرژی و انتشار دی‌اکسیدکربن دارد [۲۰].



نویسندگان: یاسین سرپله و زهرا جمالی

فوتوکاتالیز و کاتالیست می‌توانند با استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر، گونه‌های مختلف نیتروژن را در شرایط ملایم‌تر به آمونیاک تبدیل کنند [۲۱].

چرا فعال‌سازی نیتروژن دشوار است؟

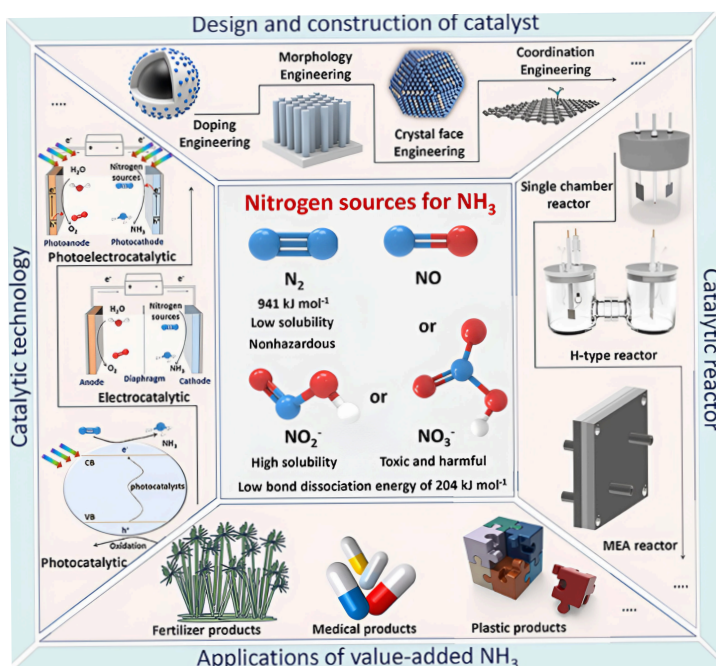
بزرگ‌ترین مانع در سنتز آمونیاک، پایداری بسیار زیاد مولکول نیتروژن است. انرژی پیوند سه‌گانه $N \equiv N$ حدود ۹۴۱ کیلوژول بر مول است و نیتروژن در محیط‌های آبی نیز حلالیت کمی دارد. در کاتالیز حرارتی، جذب و شکستن پیوند نیتروژن اغلب یکی از کندترین مراحل واکنش است. در سامانه‌های الکتروشیمیایی نیز واکنش جانبی تولید هیدروژن می‌تواند الکترون‌ها و پروتون‌ها را پیش از تبدیل نیتروژن مصرف کند [۴۰].

کاتالیست‌های ناهمگن با فراهم‌کردن سایت‌های فعال سطحی، جذب نیتروژن و انتقال الکترون به اوربیتال‌های ضدپیوندی آن را تسهیل می‌کنند. پس از فعال‌شدن نیتروژن، هیدروژناسیون مرحله‌ای روی سطح کاتالیست انجام می‌شود و حدواسطه‌های $*NH^*$ ، NH_2 و در نهایت NH_3 تشکیل می‌شوند. بنابراین، عملکرد کاتالیست به تعداد سایت‌های فعال، ساختار الکترونی، اندازه ذره‌ها، نقص‌های بلوری و برهم‌کنش میان فاز فعال و پایه وابسته است.

نسل جدید کاتالیست‌های ناهمگن

کاتالیست‌های آهنی همچنان اساس فرایند صنعتی هابر-بوش هستند، اما روتنیم و کبالت نیز به‌دلیل توانایی مناسب در فعال‌سازی نیتروژن مورد توجه قرار گرفته‌اند. تثبیت این فلزات روی پایه‌های بازی، هیدریدها، نیتریدها و الکترایدها می‌تواند چگالی الکترونی فلز را افزایش دهد و شکستن پیوند نیتروژن را آسان‌تر کند. برخی از این مواد در دماهای حدود ۲۵۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس نیز فعالیت قابل‌توجهی نشان داده‌اند؛ هرچند هزینه روتنیم و پایداری بلندمدت پایه‌ها همچنان از محدودیت‌های اصلی است [۱].

در مفهوم آمونیاک سبز، هیدروژن از الکترولیز آب با نور خورشید، بادی یا دیگر منابع تجدیدپذیر به دست می‌آید و انرژی موردنیاز واحد سنتز نیز از منابع کم‌کربن تأمین می‌شود. بااین‌حال، جایگزینی هیدروژن فسیلی با هیدروژن سبز، به‌تنهایی برای کاهش هزینه و مصرف انرژی کافی نیست. مرحله تعیین‌کننده، توسعه کاتالیست‌هایی است که بتوانند واکنش تولید آمونیاک را در دما و فشار پایین‌تر و با سرعت مناسب پیش ببرند. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، سنتز سبز آمونیاک مجموعه‌ای از منابع نیتروژنی، مسیرهای تبدیل انرژی و سامانه‌های کاتالیستی را دربرمی‌گیرد. روش‌های الکتروکاتالیستی،



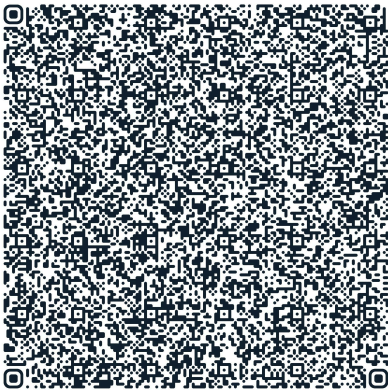
شکل ۱) نمای شماتیک منابع نیتروژن، مسیرهای کاتالیستی، راهبردهای مهندسی کاتالیست و سامانه‌های راکتوری مورد استفاده در سنتز سبز آمونیاک؛ اقتباس از مرجع [۴].

در کنار پروسکایت‌ها، مواد کم‌بعد شامل نانوذره‌های صفربعدی، نانومیله‌ها و نانوسیم‌های یک‌بعدی و نانوصفحات دوبعدی نیز اهمیت یافته‌اند. سطح ویژه زیاد، تعداد بالای اتم‌های لبه‌ای و قابلیت مهندسی ساختار الکترونی، این مواد را برای فرایندهای فوتوکاتالیستی و الکتروکاتالیستی مناسب می‌کند. ایجاد نقص‌های کنترل‌شده، دوپینگ و ساخت هتروساختارها می‌تواند جدایش بار، انتقال الکترون و جذب انتخابی نیتروژن یا نیترات را بهبود دهد[۳].

پروسکایت‌ها با ساختار عمومی ABO_3 از امیدبخش‌ترین خانواده‌های کاتالیستی هستند. جایگزینی عناصر در موقعیت‌های A و B، امکان تنظیم رسانایی، خواص اکسایش-کاهش، غلظت جای‌خالی‌های اکسیژن و قدرت جذب گونه‌های نیتروژنی را فراهم می‌کند. برای مثال، در پروسکایت اکسی‌نیتريد-هیدرید $BaCeO_3-xN_yH_z$ ، یون‌های نیتريد و هیدرید شبکه مستقیماً در تشکیل آمونیاک مشارکت می‌کنند. این مسیر که به سازوکار مارس-ون‌کرولن شباهت دارد، می‌تواند انرژی فعال‌سازی را در مقایسه با مسیر متداول سطحی کاهش دهد [۲].

مقایسه خانواده‌های مهم کاتالیستی

محدودیت اصلی	مزیت اصلی	کاتالیست‌های شاخص	روش سنتز
نیاز به هیدروژن و معمولاً دما و فشار بالاتر نسبت به مسیرهای نوین[۲و۱]	بیشترین نزدیکی به فناوری صنعتی و برخورداری از نرخ تولید نسبتاً بالا	تثبیت‌شده روی Fe، Ru و Co پایه‌های اکسیدی، هیدریدی، نیتریدی و الکترایدی	ترموکاتالیستی
رقابت واکنش تولید هیدروژن، حلالیت کم N_2 ، نرخ تولید و چگالی جریان پایین و پایداری محدود[۴و۱]	امکان استفاده مستقیم از برق تجدیدپذیر، طراحی واحدهای ماژولار و فعالیت در فشار اتمسفری و شرایط ملایم‌تر	پروسکایت‌ها، کاتالیست‌های تک‌اتمی، فلزات و اکسیدهای فلزی و مواد دوبعدی	الکتروکاتالیستی
بازترکیب سریع الکترون-حفره، جذب محدود نور مرئی، فعال‌سازی دشوار N_2 و بازده کوانتومی پایین[۴و۲]	استفاده مستقیم از انرژی نور و امکان انجام واکنش در شرایط نزدیک به محیط	تیتانیم دی اکسید، کربن نیتريد گرافیتی $g-C_3N_4$ و هتروساختارهای نوع S و Z	فوتوکاتالیستی
مصرف توان برای تولید پلاسما، بازده انرژی محدود و دشواری طراحی راکتورهای پیوسته و مقیاس‌پذیر[۲و۱]	فعال‌سازی N_2 در دمای پایین‌تر، کنترل‌پذیری الکتریکی و قابلیت سازگاری با واحدهای کوچک و انرژی تجدیدپذیر	فلزها و اکسیدهای فلزی، به‌ویژه سامانه‌های مبتنی بر Fe، Ru، Ni، Co	پلاسما-کاتالیستی



منابع: