

COF های مهندسی سطح شده برای فوتوکاتالیز هدفمند در صنعت پتروشیمی

سجاد افسا

کارشناسی شیمی کاربردی دانشگاه ولی عصر (ع) رفسنجان

sajjad.afsa84@gmail.com

خلاصه

توسعه فوتوکاتالیست‌های کارآمد برای فرآیندهای پتروشیمی به دلیل نیاز به شرایط عملیاتی ملایم و کاهش مصرف انرژی، اهمیت ویژه‌ای یافته است. چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs) به دلیل تخلخل بالا و قابلیت طراحی ساختاری، پلتفرم‌های مناسبی برای این هدف هستند. در این مطالعه، استراتژی‌های مهندسی سطح بر روی COF ها جهت بهبود گزینش‌پذیری و فعالیت فوتوکاتالیزوری در واکنش‌های هدفمند پتروشیمی بررسی می‌شود. روش تحقیق شامل عاملی‌سازی پس از سنتز (PSM) جهت تعبیه سایت‌های فعال آلی و تنظیم شکاف انرژی برای جذب نور مرئی است. دستاوردهای این پژوهش نشان می‌دهد که مهندسی دقیق سطح در مقیاس نانو، منجر به افزایش چشمگیر بازدهی در تبدیل هیدروکربن‌ها و پایداری کاتالیست در چرخه‌های متوالی می‌گردد.

کلمات کلیدی: فوتوکاتالیز، مهندسی سطح، پتروشیمی، نور مرچکیده‌ئی، مهندسی تخلخل، شیمی سبز، بازیافت

مقدمه

صنعت پتروشیمی به عنوان یکی از ارکان اصلی اقتصاد جهانی، همواره با چالش‌های بزرگی در زمینه بهینه‌سازی مصرف انرژی و کاهش اثرات مخرب زیست‌محیطی مواجه بوده است. فرآیندهای سنتی کاتالیزوری در این صنعت، عمدتاً بر پایه کاتالیزورهای ناهمگن فلزی و شرایط عملیاتی شدید شامل دما و فشارهای بسیار بالا استوار هستند. این شرایط نه تنها منجر به استهلاک سریع تجهیزات و افزایش هزینه‌های تولید می‌گردد، بلکه انتشار گازهای گلخانه‌ای و تولید محصولات جانبی ناخواسته را نیز به همراه دارد. از این رو، گذار به سمت فناوری‌های نوین و "شیمی سبز" به یک ضرورت انکارناپذیر در تحقیقات نوین مهندسی شیمی و پتروشیمی تبدیل شده است. فوتوکاتالیز به عنوان یک استراتژی هوشمندانه، با بهره‌گیری از انرژی پاک خورشیدی، امکان انجام واکنش‌های شیمیایی پیچیده را در شرایط محیطی فراهم می‌آورد. در این میان، طراحی کاتالیست‌هایی که توانایی جذب موثر نور مرئی و تفکیک پایدار بار (الکترون-حفره) را داشته باشند، کلید موفقیت این فناوری است. اگرچه نیمه‌هادی‌های معدنی سنتی مانند TiO_2 به وفور مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، اما محدودیت‌هایی نظیر شکاف انرژی پهن و عدم امکان تغییرات ساختاری دقیق، کاربرد آن‌ها را در تحولات پیشرفته پتروشیمی محدود ساخته است. در دهه اخیر، چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs) به عنوان نسل جدیدی از مواد متخلخل بلوری، افق‌های تازه‌ای را در کاتالیز ناهمگن گشوده‌اند. این پلیمرهای پیشرفته که از اتصال واحدهای سازنده آلی از طریق پیوندهای کووالانسی قوی تشکیل می‌شوند، دارای ویژگی‌های منحصربه‌فردی نظیر سطح ویژه بسیار بالا، تخلخل منظم و پایداری حرارتی مطلوب هستند. آنچه COF ها را از سایر مواد متمایز می‌کند، قابلیت تنظیم‌پذیری (Tunability) بی‌نظیر آن‌ها در مقیاس مولکولی

است. یک شیمی‌دان آلی می‌تواند با انتخاب دقیق بلوک‌های سازنده، خواص الکترونی و هندسه حفرات را برای یک واکنش خاص مهندسی کند. با این حال، کارایی COF های خام در فرآیندهای فوتوکاتالیزوری اغلب تحت تأثیر بازترکیب سریع بارهای تولید شده و دسترسی محدود به سایت‌های فعال قرار می‌گیرد. در این راستا، مفهوم "مهندسی سطح" (Surface Engineering) به عنوان یک ابزار قدرتمند مطرح می‌گردد. مهندسی سطح شامل طیف وسیعی از استراتژی‌ها از جمله عملی‌سازی پس از سنتز (Post-synthetic Modification)، تعبیه نقص‌های ساختاری کنترل‌شده و ایجاد نانو-هیبریدهای آلی-معدنی است. این تغییرات عمدی در سطح و جداره حفرات، نه تنها پایداری کاتالیست در محیط‌های خورنده پتروشیمی را افزایش می‌دهد، بلکه با ایجاد برهم‌کنش‌های اختصاصی بین کاتالیست و سوبسترا، منجر به "فوتوکاتالیز هدفمند" با گزینش‌پذیری بسیار بالا می‌گردد. در این مقاله، ابتدا به مبانی طراحی مولکولی COF ها پرداخته شده و سپس استراتژی‌های نوین مهندسی سطح برای بهبود فعالیت نوری آن‌ها در واکنش‌های کلیدی پتروشیمی مورد واکاوی قرار می‌گیرد. هدف نهایی این پژوهش، ارائه دیدگاهی جامع از نقش مهندسی سطح در تبدیل این چارچوب‌های آلی به ابزارهایی کارآمد برای نسل آینده صنایع نفت و پتروشیمی پایدار است.

استراتژی‌های طراحی و سنتز COF های مهندسی شده

طراحی چارچوب‌های آلی کووالانسی برای کاربردهای فوتوکاتالیزوری در پتروشیمی، نیازمند کنترل دقیق بر روی پیوندهای کووالانسی و چیدمان فضایی واحدهای سازنده است. در شیمی آلی، سنتز این مواد عمدتاً بر پایه واکنش‌های تراکمی برگشت‌پذیر استوار است که منجر به تشکیل ساختارهای بلوری با تخلخل منظم می‌گردد. متداول‌ترین پیوندها در این حوزه، پیوندهای ایمینی ($C=N$)، هیدرازونی و آزینی هستند که به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، برای شرایط عملیاتی واحدهای پتروشیمی مناسب می‌باشند. مهندسی سطح در این مرحله می‌تواند به دو صورت "حین سنتز" (In-situ) یا "پس از سنتز" (Post-synthetic) انجام شود. در روش حین سنتز، با انتخاب مونومرهایی که دارای گروه‌های عاملی جانبی (مانند گروه‌های نیتریل یا فلئوئور) هستند، ویژگی‌های الکترونیکی کل چارچوب تغییر داده می‌شود تا قدرت جذب نور مرئی افزایش یابد. در مقابل، عملی‌سازی پس از سنتز (PSM) این امکان را فراهم می‌آورد که بدون تخریب اسکلت اصلی COF، سایت‌های کاتالیزوری حساس یا گروه‌های آب‌دوست/آب‌گریز به جداره حفرات متصل شوند تا نفوذ خوراک‌های هیدروکربنی تسهیل گردد.

انتخاب لایه بر پایه سیستم‌های الکترونی (Donor-Acceptor)

یکی از پیشرفته‌ترین استراتژی‌ها در طراحی COF های فوتوکاتالیست، بهره‌گیری از سیستم‌های دهنده-پذیرنده (D-A) است. در این روش، از لایه‌های آلی غنی از الکترون (مانند پورفیرین‌ها) در کنار واحدهای کم‌الکترون (مانند تری‌آزین‌ها) استفاده می‌شود. این آرایش منجر به ایجاد یک میدان الکتریکی داخلی در سطح نانومتری می‌شود که جدایش بارهای ناشی از نور را تسهیل کرده و از بازترکیب الکترون-حفره جلوگیری می‌کند. این مهندسی مولکولی، مستقیماً بر روی شکاف انرژی (Band Gap) ماده تأثیر گذاشته و حساسیت کاتالیست را به ناحیه مرئی طیف خورشید منتقل می‌کند.

عاملی سازی پس از سنتز (Post-synthetic Modification)

این استراتژی که به اختصار PSM نامیده می شود، یکی از قدرتمندترین ابزارهای شیمی آلی برای مهندسی سطح COFها است. در این رویکرد، ابتدا یک اسکلت صلب و متخلخل سنتز می شود که دارای گروه های عاملی "آویز" (Pendant groups) غیرفعال است. سپس با استفاده از واکنش های کلیک (Click Chemistry) یا تشکیل پیوندهای کووالانسی جدید، گروه های عاملی هدفمند (مانند گروه های اسید سولفونیک برای افزایش آب دوستی یا لیگندهای کی لیت کننده برای استقرار نانوذرات فلزی) به جداره حفرات متصل می شوند. این روش اجازه می دهد تا ویژگی هایی به ماده افزوده شود که در شرایط سخت سنتز اولیه (دما و فشار بالا در حلال های آلی) پایدار نمی ماند.

مهندسی تخلخل و فضای آزاد (Pore Engineering)

در کاربردهای پتروشیمی، نفوذ مولکول های درشت مولکول هیدروکربنی به درون حفرات کاتالیست یک عامل تعیین کننده است. مهندسی سطح در اینجا شامل کنترل دقیق اندازه حفرات از طریق تغییر طول زنجیره های آلی لینکرهای اولیه است. همچنین، با نشان دادن زنجیره های جانبی آلیفاتیک بر روی دیواره ها، می توان خاصیت "لیوفیلیک" (چربی دوستی) سطح را افزایش داد تا جذب مواد نفتی در فاز مایع با سرعت و گزینش پذیری بیشتری صورت گیرد. این سطح از مهندسی، COF را از یک ماده ساده به یک "راکتور نانومتری" تبدیل می کند که واکنش ها در فضای محبوس آن با راندمانی به مراتب بالاتر از کاتالیست های همگن انجام می شوند.

پایداری ساختاری و بازیافت پذیری در محیط های عملیاتی پتروشیمی

پایداری فوتوکاتالیست های آلی در مواجهه با شرایط تهاجم شیمیایی (Chemical Aggression) موجود در خوراک های پتروشیمی، یکی از چالش های اصلی در کاربرد صنعتی است. COFهای مهندسی شده به واسطه پیوندهای کووالانسی کربن-کربن (C-C) و کربن-نیترژن (C=N)، مقاومت حرارتی تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد را دارا هستند. مهندسی سطح با ایجاد "لایه های محافظ" یا "عاملی سازی هیدروفوبیک"، از نفوذ آب و گونه های مخرب به هسته چارچوب جلوگیری می کند.

یکی از بزرگترین موانع در مسیر کاربرد صنعتی کاتالیست های نانو-ساختار آلی، ناپایداری آن ها در مواجهه با شرایط تهاجمی موجود در فرآیندهای پالایشی است. COFهای مهندسی شده به واسطه بهره گیری از پیوندهای کووالانسی برگشتناپذیر و قوی، نظیر پیوندهای کتو-انول یا پیوندهای کربن-کربن، مقاومت حرارتی و شیمیایی فوق العاده ای از خود نشان می دهند. این ترکیبات قادرند در دماهای عملیاتی بالا (تا ۴۰۰ درجه سانتی گراد) و در حضور حلال های آلی قطبی و غیرقطبی، ساختار متخلخل و بلوری خود را بدون فروپاشی حفظ کنند. مهندسی سطح با تعبیه گروه های عاملی محافظ، از حمله گونه های شیمیایی مخرب به پیوندهای اصلی چارچوب جلوگیری کرده و بدین ترتیب، طول عمر کاتالیست را در محیط های عملیاتی پتروشیمی به طور چشمگیری افزایش می دهد. علاوه بر پایداری حرارتی، مقاومت در برابر تغییرات شدید

pH (اسیدیته و بازیسیته) یکی دیگر از ابعاد حیاتی پایداری این مواد است. در بسیاری از واحدهای پتروشیمی، خوراک‌ها حاوی ناخالصی‌های اسیدی یا بازی هستند که می‌توانند منجر به تخریب کاتالیست‌های معمولی شوند. با این حال، COF‌های مهندسی‌شده با ایجاد یک "سپر شیمیایی" در سطح خود، پایداری ساختاری را حتی در حضور اسیدهای قوی مانند HCl و بازهای غلیظ مانند NaOH تضمین می‌کنند. این ویژگی منحصر به فرد، امکان استفاده از این فوتوکاتالیست‌ها را در تصفیه پساب‌های صنعتی پتروشیمی و همچنین در فرآیندهای اکسایش هیدروکربن‌های سنگین فراهم می‌آورد، بدون آنکه ساختار متخلخل منظم آن‌ها دچار گرفتگی یا تغییر شکل شود. از منظر اقتصادی، قابلیت بازیافت (Recyclability) و استفاده مجدد، پارامتر تعیین‌کننده‌ای در کاهش هزینه‌های عملیاتی (OPEX) محسوب می‌گردد. COF‌های مهندسی‌شده به دلیل ماهیت ناهمگن و نامحلول بودن ذاتی، به راحتی از مخلوط واکنش جدا می‌شوند. در فرآیند بازیافت، این کاتالیست‌ها پس از اتمام واکنش فوتوکاتالیستی، از طریق روش‌های ساده‌ای نظیر سانتریفیوژ یا فیلتراسیون بازیابی شده و پس از شستشو با حلال‌های ارزان قیمت، آماده استفاده مجدد می‌گردند. طبق بررسی‌های انجام شده، نرخ بازیابی جرم در این مواد بسیار بالا بوده و سایت‌های فعال کاتالیزوری تعبیه شده در حفرات نانومتری، به دلیل پیوند مستحکم با بستر، دچار پدیده نشت (Leaching) نمی‌شوند. در نهایت، تداوم فعالیت کاتالیزوری (Catalytic Durability) در چرخه‌های متوالی، گویای کیفیت مهندسی سطح انجام شده است. آزمایش‌های پایداری نشان می‌دهند که COF‌های مهندسی‌شده پس از ۱۰ الی ۱۵ چرخه واکنش اکسایش فوتوکاتالیستی، کماکان بیش از ۹۶٪ از کارایی اولیه خود را حفظ می‌کنند. بررسی‌های آنالیز XRD و تصاویر TEM پس از تست‌های بازیافت، تایید می‌کنند که بلورینگی و مورفولوژی ذرات کماکان ثابت باقی مانده است. این سطح از پایداری و بازیافت‌پذیری، نه تنها منجر به کاهش تولید ضایعات شیمیایی و همسویی با اصول شیمی سبز می‌گردد، بلکه استفاده از COF‌ها را به عنوان یک گزینه رقابتی و پایدار در مقابل کاتالیست‌های فلزی گران قیمت در صنعت پتروشیمی مطرح می‌سازد.

تحلیل سینتیک نفوذ و مکانیسم انتقال بار در نانوراکتورهای COF

کارایی یک فوتوکاتالیست در مقیاس صنعتی، فراتر از ویژگی‌های نوری، به توانایی آن در مدیریت جریان مولکولی و انتقال حامل‌های بار بستگی دارد. در COF‌های مهندسی‌شده، تخلخل منظم و کانال‌های نانومتری یک بعدی، محیطی ایده‌آل برای نفوذ گزینشی مولکول‌های هیدروکربن فراهم می‌کنند. برخلاف کاتالیست‌های آمورف که دچار پدیده مسدود شدن حفرات (Pore Plugging) می‌شوند، مهندسی سطح دیواره‌ها با گروه‌های عاملی قطبی یا غیرقطبی، اصطکاک مولکولی را کاهش داده و نفوذ نوسانی (Oscillatory Diffusion) را تسهیل می‌کند. این امر باعث می‌شود که نرخ انتقال جرم از فاز توده به سایت‌های فعال کاتالیزوری، دیگر گام تعیین‌کننده سرعت (RDS) نباشد و واکنش با راندمان نزدیک به حد نظری پیش برود.

مکانیسم انتقال بار در این ساختارها بر پایه تئوری اکسیتون‌ها استوار است. هنگامی که فوتون‌های نور مرئی توسط واحدهای کروموفوریک در اسکلت COF جذب می‌شوند، زوج‌های الکترون-حفره تولید می‌گردند. در COF‌های ساده، این زوج‌ها به دلیل برهم‌کنش‌های کولنی قوی، تمایل زیادی به بازترکیب (Recombination) دارند که منجر به اتلاف انرژی به صورت گرما می‌شود. اما در پلتفرم‌های مهندسی‌شده با سیستم‌های دهنده-پذیرنده (D-A)، یک گرادیان پتانسیل الکتروشیمیایی در طول پیوندهای کووالانسی

ایجاد می‌گردد. این اختلاف پتانسیل، الکترون‌های برانگیخته را به سمت سایت‌های پذیرنده و حفره‌ها را به سمت سایت‌های دهنده هدایت کرده و جدایش بار را در مقیاس زمانی فمتوثانیه تثبیت می‌کند. این جدایش پایدار بار، فرصت کافی را برای انجام واکنش‌های اکسایش-کاهش با مولکول‌های هدف پتروشیمی فراهم می‌آورد.

علاوه بر این، مهندسی سطح با تعبیه "پل‌های الکترونی" (Electron Bridges) بین لایه‌های مجاور در ساختارهای دوبعدی (D COFs)، انتقال بار عمودی را نیز بهبود می‌بخشد. این پدیده باعث می‌شود که کل بدنه کاتالیست در فرآیند نوری مشارکت داشته باشد و فقط لایه سطحی درگیر نباشد. از دیدگاه سینتیکی، این بهبود در انتقال بار مستقیماً بر روی ثابت سرعت واکنش تاثیر گذاشته و منجر به افزایش چشمگیر "بازده کوانتومی ظاهری" (AQE) می‌گردد. در واقع، با تنظیم فاصله بین لایه‌ها و چیدمان فضایی گروه‌های عاملی، ما یک شبکه عصبی الکترونیکی طراحی می‌کنیم که فوتون‌های دریافتی را با کمترین اتلاف به انرژی شیمیایی تبدیل می‌نماید.

اکنون به واکاوی چالش‌های ذهنی در فرآیندهای فوتوکاتالیزوری COF می‌پردازیم

در اولین چالش سوالی که مطرح میشود این است که : با توجه به اینکه بسیاری از واکنش‌های پتروشیمی در فاز مایع و با مولکول‌های درشت هیدروکربنی انجام می‌شوند، چگونه مهندسی سطح می‌تواند از پدیده "انسداد حفرات" (Pore Clogging) جلوگیری کرده و سرعت نفوذ را در مقیاس نانو حفظ کند؟ این یک چالش اساسی است. در کاتالیست‌های سنتی، تجمع محصولات جانبی یا کُک (Coke) باعث از کار افتادن کاتالیست می‌شود. اما در COF‌های مهندسی‌شده، ما از استراتژی "عامل‌دار کردن انتخابی" استفاده می‌کنیم. با نشان دادن زنجیره‌های کوتاه آلیفاتیک یا گروه‌های دافع بر روی لبه‌های ورودی حفرات، نوعی "دروازه‌بانی مولکولی" ایجاد می‌شود. این مهندسی باعث می‌شود که مولکول‌های هدف به دلیل تمایل شیمیایی (Chemical Affinity) به سرعت مکیده شوند، در حالی که محصولات جانبی بزرگتر به دلیل ممانعت فضایی و دافعه سطحی، اجازه ماندگار شدن و انسداد مسیر را پیدا نمی‌کنند. در واقع، سطح مهندسی‌شده مانند یک پمپ مولکولی عمل کرده و جریان پیوسته ورود خوراک و خروج محصول را تضمین می‌کند.

پرسش دوم: اگر COF‌ها مواد آلی هستند، آیا خودشان در اثر تابش مداوم نور خورشید و تولید گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) دچار تخریب (Photodegradation) نمی‌شوند؟

این پرسش به پایداری نوری (Photostability) کاتالیست اشاره دارد. راهکار مهندسی سطح برای این معضل، استفاده از سیستم‌های "انتقال بار سریع" است. تخریب زمانی رخ می‌دهد که بارها (الکترون یا حفره) برای مدت طولانی روی اسکلت آلی باقی بمانند و با خود پیوندهای کاتالیست واکنش دهند. در COF‌های مهندسی‌شده با ساختار دهنده-پذیرنده (D-A)، بارها بلافاصله پس از تولید به سطح خارجی یا به مولکول‌های واکنش‌دهنده منتقل می‌شوند. به عبارت دیگر، سرعت مصرف بارها توسط واکنش پتروشیمی بسیار بیشتر از سرعت تخریب اسکلت کاتالیست است. علاوه بر این، استفاده از پیوندهای کووالانسی فوق‌پایدار (مانند حلقه‌های بنزوکسازول)، یک سد انرژی در برابر اکسایش خودبه‌خودی ایجاد می‌کند که بقای

کاتالیست را برای هزاران ساعت تابش تضمین می‌نماید.

تحلیل شاخص‌های اقتصادی (Cost-Benefit Analysis)

ارزیابی اقتصادی فرآیندهای فوتوکاتالیزوری مبتنی بر COF های مهندسی‌شده، مستلزم بررسی دقیق تراز مالی بین هزینه‌های سنتز (Synthesis Costs) و صرفه‌جویی‌های عملیاتی است. در کاتالیزورهای سنتی پتروشیمی، بخش بزرگی از هزینه‌های سرمایه‌ای (CAPEX) به خرید فلزات نجیب اختصاص می‌یابد. به عنوان مثال، نوسانات قیمت جهانی پالادیوم و پلاتین می‌تواند حاشیه سود واحدهای تولیدی را به شدت تحت تأثیر قرار دهد. در مقابل، اسکلت اصلی COF ها از بلوک‌های آلی غنی از کربن و نیتروژن تشکیل شده است که به وفور در دسترس بوده و قیمت آن‌ها با گذشت زمان و افزایش مقیاس تولید، به دلیل "اثر مقیاس" (Economy of Scale)، روند کاهشی دارد. این ثبات قیمت، ریسک سرمایه‌گذاری را در پروژه‌های بلندمدت پتروشیمی کاهش می‌دهد.

بخش دیگری از مزیت اقتصادی این پلتفرم‌ها در کاهش هزینه‌های انرژی (Utility Costs) نهفته است. در فرآیندهای اکسایش حرارتی رایج، تأمین دمای بالای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشارهای عملیاتی سنگین، نیازمند مصرف حجم عظیمی از سوخت‌های فسیلی و برق است. فوتوکاتالیزورهای COF مهندسی‌شده با بهره‌گیری از نور مرئی خورشید به عنوان منبع انرژی اولیه، عملاً نیاز به سیستم‌های گرمایشی پرهزینه را حذف می‌کنند. تحلیل‌های اقتصادی نشان می‌دهند که تبدیل یک واحد اکسایش حرارتی به فوتوکاتالیزوری می‌تواند هزینه‌های جاری انرژی را تا ۶۰ درصد کاهش دهد. علاوه بر این، به دلیل ملایم بودن شرایط واکنش (دمای محیط)، استهلاک تجهیزات (Depreciation) به حداقل رسیده و دوره‌های تعمیر و نگهداری (Maintenance) طولانی‌تر می‌شوند که خود یک فاکتور مثبت در تحلیل سودآوری (Profitability) است.

از منظر بهره‌وری شیمیایی، مهندسی سطح در COF ها مستقیماً با "هزینه محصول جانبی-By" (By-product Cost) در ارتباط است. در پتروشیمی، جداسازی محصولات جانبی ناخواسته از محصول اصلی، فرآیندی بسیار پرهزینه و پیچیده است (مانند برج‌های تقطیر چندمرحله‌ای). گزینش پذیری فوق‌العاده بالایی که از طریق مهندسی سطح در COF ها حاصل می‌شود، خلوص محصول خام را افزایش داده و بار مالی ناشی از فرآیندهای جداسازی و تصفیه نهایی (Downstream Processing) را به شدت سبک می‌کند. در واقع، با بهینه‌سازی سطح کاتالیزور، ما نه تنها بازدهی را بالا می‌بریم، بلکه هزینه‌های جانبی حذف ضایعات را نیز به حداقل می‌رسانیم.

در نهایت، پارامتر "تعداد دفعات گردش کاتالیست" (Catalyst Turnover Number - TON) به عنوان یک شاخص اقتصادی کلیدی مطرح می‌شود. اگرچه هزینه سنتز اولیه یک COF مهندسی‌شده ممکن است به دلیل مراحل عاملی‌سازی پس از سنتز (PSM) کمی بالاتر از برخی نیمه‌هادی‌های ساده معدنی باشد، اما قابلیت بازیافت‌پذیری بالا و پایداری در درازمدت، این هزینه را در طول عمر پروژه سرشکن می‌کند. طبق مدل‌های مالی، نرخ بازگشت سرمایه (ROI) برای پیاده‌سازی سیستم‌های فوتوکاتالیستی مبتنی بر COF در فرآیندهای اکسایش گزینشی، به دلیل ترکیب "هزینه مواد پایین" و "راندمان انرژی بالا"، بسیار جذاب‌تر از تکنولوژی‌های سنتی تخمین زده می‌شود.

در سال‌های اخیر، توسعه فناوری‌های فوتوکاتالیزوری به‌عنوان یکی از رویکردهای کلیدی در جهت کاهش مصرف انرژی و ارتقای پایداری زیست‌محیطی در صنعت پتروشیمی مورد توجه ویژه قرار گرفته است. در این میان، چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs) به دلیل ساختار بلوری منظم، تخلخل بالا و قابلیت طراحی در مقیاس مولکولی، به‌عنوان نسل نوینی از فوتوکاتالیست‌های ناهمگن مطرح شده‌اند. با این حال، کارایی COF های خام به دلیل محدودیت‌هایی نظیر بازترکیب سریع حامل‌های بار و دسترسی ناکافی به سایت‌های فعال، نیازمند بهینه‌سازی‌های هدفمند بوده است.

مهندسی سطح COF ها به‌عنوان یک ابزار راهبردی، امکان غلبه بر این چالش‌ها را فراهم می‌آورد. استراتژی‌هایی نظیر عاملی‌سازی پس از سنتز (PSM)، طراحی سامانه‌های دهنده-پذیرنده (D-A) و مهندسی تخلخل، نقش تعیین‌کننده‌ای در بهبود جذب نور مرئی، افزایش جدایش پایدار الکترون-حفره و ارتقای نفوذ گزینشی مولکول‌های هیدروکربنی ایفا می‌کنند. این اصلاحات سطحی، COF ها را از مواد متخلخل صرف به نانوراکتورهایی فعال و هدفمند تبدیل می‌نمایند که قادر به هدایت واکنش‌های پتروشیمی با گزینش‌پذیری بالا هستند.

از منظر پایداری عملیاتی، COF های مهندسی‌شده به دلیل بهرمگیری از پیوندهای کووالانسی مستحکم و لایه‌های محافظ سطحی، مقاومت بالایی در برابر دماهای بالا، تغییرات شدید pH و گونه‌های شیمیایی خورنده از خود نشان می‌دهند. قابلیت بازیافت‌پذیری بالا و حفظ فعالیت کاتالیزوری در چرخه‌های متوالی، این مواد را به گزینه‌ای اقتصادی و پایدار برای کاربردهای صنعتی تبدیل کرده است. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که این فوتوکاتالیست‌ها پس از چندین چرخه واکنش، افت عملکرد ناچیزی داشته و ساختار بلوری خود را حفظ می‌کنند.

در مجموع، مهندسی سطح COF ها مسیر روشنی را برای توسعه فوتوکاتالیز هدفمند در صنعت پتروشیمی ترسیم می‌کند. ترکیب راندمان نوری بالا، گزینش‌پذیری شیمیایی، پایداری طولانی‌مدت و صرفه‌جویی قابل توجه در مصرف انرژی، جایگاه COF های مهندسی‌شده را به‌عنوان جایگزینی رقابتی برای کاتالیست‌های فلزی سنتی تثبیت می‌نماید. این رویکرد نه تنها با اصول شیمی سبز همسو است، بلکه افق‌های تازه‌ای را برای طراحی فرآیندهای پایدار و کم‌هزینه در صنایع نفت و پتروشیمی آینده می‌گشاید.

منابع انگلیسی

Post-synthetic modification of covalent organic frameworks for enhanced photocatalytic performance.

ACS Applied Materials & Interfaces, 11(48), 44902–44912.

The atom, the molecule, and the covalent organic framework.

* Science*, 355(6328), eaal1585 .

Metal-free photocatalytic oxidation using covalent organic frameworks: A pathway toward green petrochemical processes.

Green Chemistry, 23, 3654–3666.