

مطالعه تجربی تجزیه فرمالدهید با استفاده از راکتور هیبریدی

پلازما-کاتالیست

امین نعمتی تمار^۱؛ طیبه حمزه لویان^۱؛ محمدرضا خانی^۲؛ محمدرضا علی حسینی^۲؛ بابک شکری^۲

^۱ دانشکده مهندسی شیمی و نفت دانشگاه صنعتی شریف

^۲ پژوهشکده لیزر و پلازما دانشگاه شهید بهشتی

* aminnemati74@yahoo.com

چکیده

با توجه به اثرات زیان‌بار زیست‌محیطی و بهداشتی ترکیبات آلی فرار (VOCs)، حذف این آلاینده‌ها از محیط‌های صنعتی و خانگی با استفاده از فرایندهای مناسب ضروری است. در این پژوهش فرمالدهید به عنوان یکی از سمی‌ترین ترکیبات آلی فرار مورد بررسی قرار گرفته است. اگرچه روش‌های مختلفی برای حذف فرمالدهید توسعه یافته اما به دلایل بازده حذف کم، ایجاد آلودگی ثانویه و بازده انرژی پایین همچنان روش‌های جایگزین برای حذف این ترکیب مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در سال‌های اخیر بهره‌گیری از ترکیب دو فناوری پلازما غیرحرارتی و کاتالیست تحت عنوان راکتورهای هیبریدی پلازما-کاتالیست در زمینه‌های سنتز مواد شیمیایی و حذف آلاینده‌ها نتایج قابل توجهی ارائه داده است. هدف از این پژوهش مطالعه تجربی تجزیه فرمالدهید به وسیله راکتورهای هیبریدی پلازما-کاتالیست می‌باشد. در این پروژه، فرایند تبدیل فرمالدهید روی کاتالیست $Ni/\alpha-Al_2O_3$ در سامانه راکتوری پلازما-کاتالیست با ساختار تخلیه سد دی الکتریک (DBD) ارزیابی می‌شود. به منظور بررسی نقش اکسیژن در فرایند تبدیل فرمالدهید، ارزیابی‌های راکتوری ابتدا با استفاده از گاز حامل آرگون (عاری از اکسیژن) و سپس با به کارگیری گاز حامل اکسیژن انجام شد که حضور اکسیژن به طور متوسط باعث افزایش ۲۲/۲٪ بازده حذف فرمالدهید و ۱۰/۸٪ گزینش پذیری CO_2 شده است.

کلید واژه: پلازما، کاتالیست، فرمالدهید

Experimental study of formaldehyde decomposition using a

Plasma - catalyst hybrid reactor

**Amin Nemati tamar¹, Tayebah Hamzehlouyan¹, Mohammadreza Khani²,
Babak Shokri², Mohammadreza Alihosseini²**

¹ Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology

² Laser and Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University

Volatile organic compounds (VOCs) has harmful environmental and health effects and appropriate processes are needed to remove them from industrial and indoor environments. In this study, formaldehyde as one of the most toxic VOCs was investigated. Various methods have been developed to remove formaldehyde, however due to the to their low removal efficiencies, secondary pollution, and low energy efficiency, development of alternative methods will be beneficial. In recent years, the use of a combination

of non-thermal plasma and catalyst technologies, called plasma-catalytic hybrid reactors, has provided significant results in the fields of chemical synthesis and removal of pollutants. In the present work, conversion of formaldehyde over a commercial Ni/ α -Al₂O₃ catalyst is investigated using a plasma-catalytic reactor system with dielectric barrier (DBD) discharge structure. In order to investigate the role of oxygen in the formaldehyde conversion process, reactor evaluations were performed first using argon carrier gas (free of oxygen) and then using oxygen carrier gas, the presence of oxygen on average increased the removal efficiency of formaldehyde by 22.2% and 10.8% CO₂ selectivity.

Keyword: Plasma, Catalyst, Formaldehyde

مقدمه

مواردی حتی به ۱۰ ppm هم می‌رسد) زیرا آلاینده‌ها در محیط داخل ساختمان روی سطوح می‌نشینند. عدم تهویه کافی ممکن است باعث افزایش غلظت آلاینده‌ها تا حد خطرناک شود، بعلاوه آلاینده‌هایی در هوای داخل یافت می‌شود که در هوای آزاد یافت نمی‌شوند [۳]. روش‌های مختلفی تا به امروز جهت حذف فرمالدهید مورد استفاده قرار گرفته است که عبارتند از: اکسیداسیون حرارتی، جذب سطحی، اکسیداسیون فوتوکاتالیستی، تخریب بیولوژیکی، اکسیداسیون کاتالیستی، میعان سازی و پلاسما. چالش‌هایی همچون بازدهی حذف پایین، بازدهی انرژی پایین و ایجاد آلودگی ثانویه باعث شده است هرکدام از روش‌های فوق مورد بررسی بیشتر قرار گرفته و بهبود داده شوند. پلاسما-کاتالیست که گاهی اوقات کاتالیست بهبود یافته با پلاسما یا کاتالیست با استفاده از پلاسما نامیده می‌شود، یک فن آوری ترکیبی است که در آن از یک ماده کاتالیستی بهمراه تخلیه گاز استفاده می‌شود که یک روش مناسب برای عملکرد در طیف وسیعی از کاربردهای پردازش گاز مانند حذف آلاینده‌ها مانند SO_x، NO_x و ترکیبات آلی فرار (VOCs) و تولید طیف وسیعی از مواد شیمیایی مانند آمونیاک از N₂ و H₂ و طیف وسیعی از مواد شیمیایی با ارزش افزوده از تبدیل CO₂ می‌باشد [۴]. در سال ۲۰۰۶ ژیان دینگ و همکارانش به بررسی نقش غلظت اولیه در تجزیه فرمالدهید پرداختند و

امروزه مسئله آلودگی هوا در بسیاری از شهرهای بزرگ مورد توجه قرار گرفته است، در حالی که آلودگی هوای درون ساختمان‌ها مسئله بسیار جدی‌تر و خطرناک‌تری برای سلامت انسان‌ها است. وجود آلاینده‌ها در هوای داخل ساختمان‌ها علاوه بر اینکه محل راحتی و آسایش ساکنان خواهد بود، تماس طولانی‌مدت با آن‌ها می‌تواند آسیب‌های بسیار جدی و یا حتی مرگ را به دنبال داشته باشد [۱]. آلودگی هوای ساختمان که در اثر سوخت‌های ناقص و نامطلوب ایجاد می‌شود سالانه باعث مرگ ۱/۶ میلیون نفر از مردم جهان می‌شود. بیماری‌های ناشی از این آلودگی‌ها به‌عنوان سندروم بیماری ساختمان^۱ SBS شناخته شده و شامل التهاب ریه، بیماری‌های تنفسی مزمن و سرطان ریه است [۲]. به‌طورکلی آلاینده‌هایی از قبیل ترکیبات آلی فرار (VOC^۲)، مونوکسیدکربن، آزبست، جیوه، آمونیاک، نیتروژن دی‌اکسید و ذرات معلق از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر روی کیفیت هوا در محیط‌های داخلی محسوب می‌شوند. از مهم‌ترین گازهای آلی فرار آلاینده هوای داخل خانه فرمالدهید است، در حالی که غلظت آن در هوای باز بسیار کم است (در مناطق شهری ۰/۰۱ ppm)، مقدار آن در خانه‌ها اغلب چند برابر بیشتر و به حدود ۰/۱ ppm می‌رسد (در

^۲ Volatile organic compounds

^۱ Sick Building Syndrome

روابط ریاضی

بازده حذف فرمالدهید در محاسبات با استفاده معادله (۱) محاسبه می‌شود:

$$\eta_c = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100 \% \quad (1)$$

در معادله بالا η_c بازده حذف فرمالدهید، C_{in} (ppm) و C_{out} (ppm) به ترتیب غلظت فرمالدهید در ورودی راکتور و غلظت فرمالدهید در خروجی راکتور می‌باشد. همچنین گزینش پذیری CO_2 (S_{CO_2}) و SIE^4 (J/L) با معادلات زیر تعریف می‌شوند:

$$S_{CO_2} (\%) = \frac{C_{CO}}{C_{CO} + C_{CO_2}} \times 100 \quad (2)$$

$$SIE (J/L) = \frac{P (W)}{Q (L/min)} \times 60 \quad (3)$$

در معادلات بالا C_{CO} و C_{CO_2} غلظت هر گونه در خروجی راکتور می‌باشد. همچنین Q (L/min) دبی کل جریان و P (W) توان منبع تخلیه تعریف شده است.

بحث

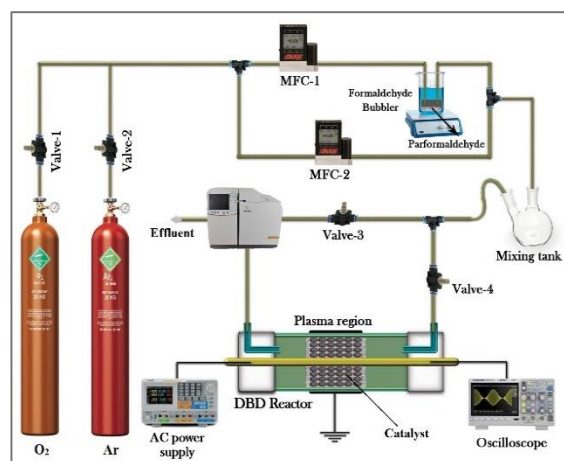
در این بخش تاثیر اضافه شدن کاتالیست به راکتورهای پلاسمایی بررسی خواهد شد. بدین صورت که در هر چهار سیستم (PC-O₂, P-O₂, PC-Ar, P-Ar) بازده حذف فرمالدهید و گزینش پذیری CO₂ به صورت تابعی از SIE اندازه گیری شده است و نتایج آن در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است.

دریافتند که با افزایش غلظت اولیه میزان تخریب کاهش می‌یابد [۵]. در مطالعه دیگری نیز که در سال ۲۰۱۰ توسط ون جون لیانگ و همکاران انجام شد، سه غلظت متفاوت از NaNO₂ (۳۰۰۰، ۵۰۰۰، ۸۰۰۰ ppm) بر روی راشیگ رینگ های سرامیکی پوشش داده شده بودند و NaNO₂ با غلظت ۸۰۰۰ ppm بهترین عملکرد حذف را از خود نشان داد [۶].

در این مقاله ما ابتدا ترکیب کاتالیست Ni/α-Al₂O₃ با پلاسمای سدی الکتریک (DBD³) را بررسی خواهیم کرد و سپس با در نظر رفتن سیستم های مختلف سعی در فهم نقش پارامتر های مختلف بر عملکرد حذف سیستم های پلاسما-کاتالیست خواهیم بود.

مواد و روش ها

شکل ۱ طرح واره کلی سامانه راکتوری پلاسما-کاتالیست را نشان می‌دهد. به منظور تامین مخلوط گازی ورودی به راکتور پلاسما-کاتالیستی از دو کپسول اکسیژن خالص و آرگون خالص (۹۹/۹۹٪) استفاده شد. در ادامه تجهیزات مورد استفاده در سامانه راکتوری توضیح داده می‌شود.

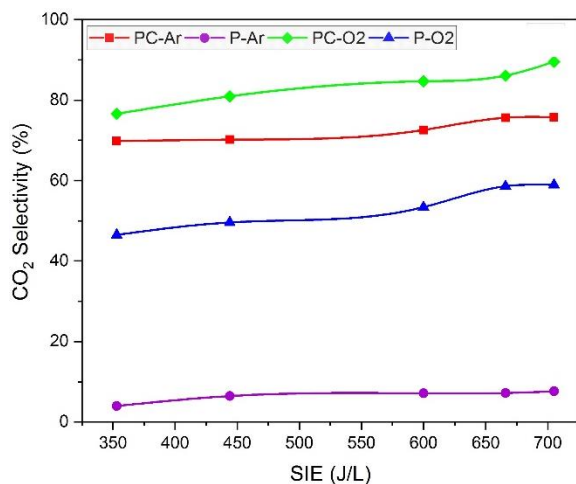


شکل ۱: چیدمان کلی سیستم آزمایشگاهی

⁴ Specific Input Energy

³ Dielectric Barrier Discharge

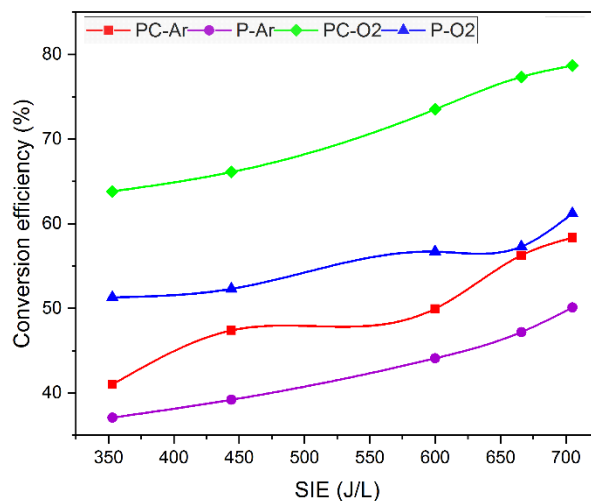
پلازما-کاتالیست با گاز حامل آرگون (PC-Ar) دارد که می‌توان به فعالیت بسیار زیاد گونه‌ها و رادیکال‌های فعال اکسیژن (O (3P), O (1D), OH) و فعالیت بسیار کم گونه‌های آرگون نسبت داد. در سیستم PC-Ar با وجود اینکه کاتالیست حضور دارد ولی به دلیل عدم حضور واکنشگرهای مورد نیاز برای پیشرفت واکنشهای اکسیداسیون، نسبت به سیستم پلاسمای تنها با گاز حامل اکسیژن (P-O₂) بازده حذف کمتری به دست آمده است. البته با توجه به شکل ۲ حضور کاتالیست در هر دو سیستم اکسیژن و آرگون بازده حذف را نسبت به سیستم مشابه بدون کاتالیست افزایش داده است [۷].



شکل ۳: تاثیر سیستم‌های مختلف بر گزینش پذیری CO₂ به صورت تابعی از SIE

با توجه به شکل ۳ نیز سیستم‌های پلازما-کاتالیست نسبت به سیستم‌های پلاسمای تنها در هر دو گاز حامل اکسیژن و آرگون گزینش پذیری CO₂ بیشتری دارند و تاثیر مثبت کاتالیست در این بخش نیز به وضوح قابل مشاهده می‌باشد. همچنین سیستم‌های با گاز حامل اکسیژن نیز در مجموع در هر دو سیستم پلاسمای تنها و پلازما-کاتالیست

SIE به صورت توان منبع تخلیه بر دبی جریان محاسبه می‌شود و به صورت انرژی ویژه ورودی سیستم تعریف می‌شود. تمامی آزمایش‌ها در غلظت ورودی ۵۰۰ ppm و تخلخل بستر ۵۰٪ انجام شده است. در شکل ۲ میزان بازده ۴ سیستم اشاره شده از SIE برابر با ۳۵۰ تا ۷۰۰ J/L مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل ۲: تاثیر سیستم‌های مختلف بر بازده حذف فرمالدهید به صورت تابعی از SIE

سیستم پلازما-کاتالیست با گاز حامل اکسیژن (PC-O₂) بیشترین بازده حذف را از خود نشان داده است که ناشی از فعالیت بالای رادیکال‌های اکسیژن و همچنین حضور موثر کاتالیست و برهمکنش بین پلازما و کاتالیست می‌باشد.

به طور کلی با افزایش SIE بازده حذف هر ۴ سیستم افزایش پیدا کرده است که ناشی از افزایش تعداد گونه‌های فعال درون راکتور به دلیل افزایش انرژی درون راکتور می‌باشد.

نکته مهم دیگر در این نمودار اینکه در کل بازه ی SIE در نظر گرفته شده، سیستم P-O₂ (راکتور پلاسمایی با گاز حامل اکسیژن) بازده حذف بالاتری نسبت به سیستم هیبریدی

مرجع ها

- [1] World Health Organization (WHO). Air quality guidelines for Europe, Air quality guidelines for Europe, 2nd ed.; European Series No. 91; WHO Regional Publications: 2000.
- [2] McDonald, B.C., de Gouw, J.A., Gilman, J.B., Jathar, S.H., Akherati, A., Cappa, C.D., Jimenez, J.L., Lee-Taylor, J., Hayes, P.L., McKeen, S.A., et al. Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions. *Science* (2018), 359, 760–764.
- [3] J.H. Park, A.H. Goldstein, J. Timkovsky, S. Fares, R. Weber, J. Karlik, R. Holzinger, Active atmosphere-ecosystem exchange of the vast majority of detected volatile organic compounds, *Science* 341 (2013) 643–647.
- [4] Tao, X., Bai, M., Li, X., Long, H., Shang, S., Yin, Y., & Dai, X. (2011). CH₄-CO₂ reforming by plasma – challenges and opportunities. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37, 113–124.
- [5] Ding, H. X., Zhu, A. M., Lu, F. G., Xu, Y., Zhang, J., & Yang, X. F. (2006). Low-temperature plasma-catalytic oxidation of formaldehyde in atmospheric pressure gas streams. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39, 3603–3608.
- [6] Liang, W.-J., Li, J., Li, J.-X., Zhu, T., & Jin, Y.-Q. (2010). Formaldehyde removal from gas streams by means of NaNO₂ dielectric barrier discharge plasma. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 1090–1095.
- [7] Guaitella, O., Thevenet, F., Puzenat, E., Guillard, C., & Rousseau, A. (2008). C₂H₂ oxidation by plasma/TiO₂ combination: Influence of the porosity, and photocatalytic mechanisms under plasma exposure. *Applied Catalysis B: Environmental*, 80, 296–305.

گزينش پذيری CO₂ بالاتری نسبت به سيستم های با گاز حامل آرگون دارد که اهميت نقش مولکول های اکسيژن را در اين بخش نشان می دهد. به طور کلی و جدا از سيستم و نوع گاز حامل، افزايش SIE باعث افزايش گزينش پذيری CO₂ می شود و همواره به عنوان عامل مثبت در نظر گرفته می شود.

نتیجه گیری

در این پژوهش فرایند تبدیل فرمالدهید (به عنوان نماینده ترکیبات آلی فرار) در یک سيستم راکتوری پلاسما-کاتالیستی از نوع DBD بررسی شد. یک نمونه کاتالیست تجاری Ni/α-Al₂O₃ به صورت بستر ثابت در سيستم راکتوری مورد استفاده قرار گرفت. مجموعه ای از آزمایشها با هدف مقایسه بازده سيستم های پلاسما-کاتالیست با سيستم پلاسمای تنها انجام شد و تبدیل فرمالدهید در چهار ساختار (PC-O₂, P-O₂, P-Ar, PC-Ar) مورد بررسی قرار گرفت که از نظر بازده حذف فرمالدهید و از نظر گزينش پذيری CO₂ نتایج به صورت زیر حاصل شد.

• بازده حذف فرمالدهید:

PC-O₂ > P-O₂ > PC-Ar > P-Ar

• گزينش پذيری CO₂:

PC-O₂ > PC-Ar > P-O₂ > P-Ar

بررسی اثر حضور اکسيژن با اجرای آزمون های راکتوری در دو سيستم P-Ar و PC-O₂ انجام شد و نتایج نشان دهنده اثر مثبت حضور اکسيژن بر عملکرد حذف فرمالدهید در سيستم راکتوری پلاسما-کاتالیست بود، به گونه ای که حضور اکسيژن به طور متوسط باعث افزايش ۲۲/۲٪ بازده حذف فرمالدهید و افزايش ۱۰/۸٪ گزينش پذيری CO₂ شده است.