

# حذف کربن مونوکساید با استفاده از فرایند تلفیقی پلاسما- کاتالیست تک‌مرحله‌ای در مقیاس آزمایشگاهی

سمیه سلیمانی علیار<sup>۱</sup>، رسول یاراحمدی<sup>۲\*</sup>

۱. مرکز تحقیقات آلودگی هوا، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران Somaieh\_soleimani@yahoo.com

۲. گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، مرکز تحقیقات آلودگی هوا، مرکز تحقیقات بهداشت کار، دانشگاه علوم پزشکی ایران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۷/۱۱/۱۵

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۶/۱۲/۱۵

## چکیده

تصفیه آلاینده‌های هوا با استفاده از تکنیک‌های تلفیقی پلاسما- کاتالیست رویکردی قابل قبول، با کارایی و اثربخشی اقتصادی در دنیا محسوب می‌شود. تعدادی از محققان، حذف آلاینده CO منتشره از منابع ساکن و متحرک در محیط‌های باز و بسته مبتنی بر روش تلفیقی پلاسما - کاتالیست با پایه فلزهای گران‌بها را گزارش کرده‌اند. در تحقیق حاضر، حذف این آلاینده در حالت تلفیقی پلاسما با کاتالیست فلزات اکسید فلزی مخلوط کم‌بها مورد هدف واقع شده است. راکتور تلفیقی تک‌مرحله‌ای (PDC<sup>۱</sup>) متشکل از فیلم کاتالیست اکسید فلزی گاما آلومینا، سریم و زیرکونیوم (CZA<sup>۲</sup>) لایه‌نشانی شده به‌روشن سل ژل - غوطه‌وری در نقش کاتالیست در داخل ناحیه تخلیه پلاسمای سرد استفاده شد. طراحی آزمایش‌ها و شرایط عملکرد مطلوب برای آزمایش‌ها راکتور تلفیقی، با در نظر گرفتن شرایط بهینه عملکرد راکتورهای پلاسما و کاتالیتیک انتخاب شد. میانگین راندمان حذف CO (۳۶/۳۳ درصد) در شرایط بهینه راکتور تلفیقی تک‌مرحله‌ای معادل دمای ۸۰°C، زمان ماند ۰/۱۳ ثانیه، نسبت پروپان به کربن مونوکساید ۰/۰۵ و مصرف انرژی ورودی ویژه ۸۶۰ J/l به‌دست آمد. نتایج حاصل از تحقیق، اثر مثبت هم‌افزایی دو تکنیک پلاسما و کاتالیتیک در حذف آلاینده بوده و فاکتور سینرژی در شرایط بهینه فوق برابر ۲/۰۳ به‌دست آمده است.

## کلیدواژه

پلاسما- کاتالیست، حذف، سینرژی، کربن مونوکساید، PDC.

## ۱. مقدمه

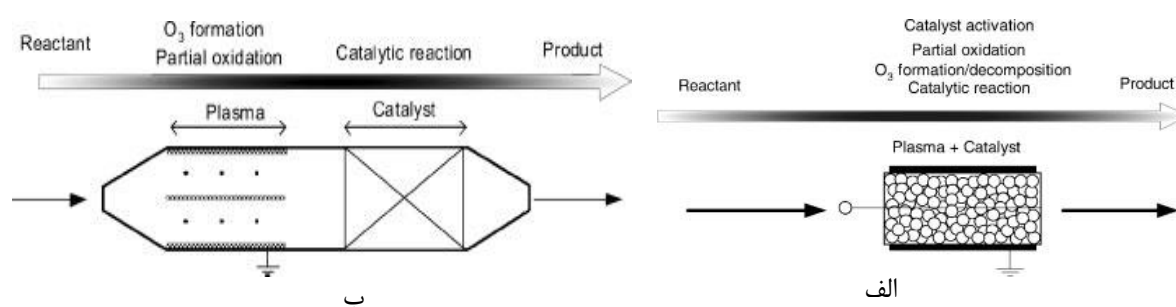
فعال‌سازی کاتالیست توسط پلاسما، متفاوت از نوعی است که توسط گرمایش متداول و مورد بحث متخصصان شیمی است. تفاوت بین واکنش‌های کاتالیتیک مرسوم و واکنش‌های فعال شده توسط پلاسما این است که در نوع اخیر گونه‌های واسطه یا «محصولات فرعی» ایجاد شده توسط تخلیه‌های پلاسما، باعث کاهش مصرف انرژی فعال‌سازی واکنش‌ها شده و برای فعال‌سازی کاتالیست به‌ویژه در دمای پایین به‌منظور ممانعت از مسمومیت محل‌های فعال آن سودمند است. درعین حال فرصت

برخلاف مزایای متعدد و جالب توجه پلاسمای سرد، دو مشکل فنی مهم؛ مصرف انرژی بالا و محصولات جانبی مضر مطرح است که قبل از استفاده صنعتی باید حل شود. در همین راستا، ترکیب پلاسمای سرد با کاتالیست، اخیراً توجه زیادی را به خود جلب کرده است. دلایل عمده در استفاده سیستم پلاسمای هیبرید کاهش مصرف انرژی (یعنی راندمان انرژی بالا)، تشکیل اندک NO<sub>x</sub> و تعادل ماده‌ای قابل قبول است (Yu et al., 2013).

در یک روش، کاتالیست در منطقه تخلیه قرار می‌گیرد (IPC<sup>۴</sup>) و در روشی دیگر، کاتالیست بعد از منطقه تخلیه قرار می‌گیرد (PPC<sup>۵</sup>) (Whitehead, 2010; Li et al., 2013; Kim et al., 2009; Lyulyukin et al., 2011) (شکل ۱). در حالت IPC، ترکیب پلاسما و کاتالیست اثر سینرژیستی ایجاد می‌کند که از طریق مکانیسم‌های متعدد افزایش‌دهنده عملکرد ایجاد می‌شود زیرا هم پلاسما و هم کاتالیز به‌طور هم‌زمان رخ می‌دهند و با یکدیگر برهمکنش دارند (Li et al., 2013). با توجه به اهداف مطالعه حاضر، نوع ترکیب سیستم پلاسما- کاتالیست تک مرحله‌ای PDC مد نظر بوده و کاتالیست در داخل راکتور پلاسما لایه نشانی می‌شود.

نرخ‌های تبدیل بالاتری برای اکسیداسیون مولکول‌های مختلف در دماهای پایین فراهم می‌کند. همچنین، فرایندهای نسبتاً غیرانتخابی پلاسما در حالت ترکیب با کاتالیز انتخاب‌پذیری واکنش را از طریق هدایت واکنش‌ها به‌منظور محصول مطلوب بهبود می‌بخشد. درحقیقت، راه عمده برای افزایش راندمان سیستم تصفیه آلاینده‌ها با بهره‌مندی از فرایند پلاسما سرد (NTP<sup>۳</sup>)، به‌کارگیری تلفیق ترکیبات حاصل از تخلیه‌های پلاسما سرد و کاتالیست‌ها است (Lyulyukin et al., 2011; Fridman & Kennedy, 2004; Leray et al., 2014; Steinmüller, 2014; Kogelschatz, 2000; Schmidt-Szałowski et al., 2011; Pârvulescu et al., 2012; Yu et al., 2013).

اساساً دو روش ترکیب پلاسما- کاتالیست وجود دارد:



شکل ۱. پلاسما- کاتالیست تک‌مرحله‌ای (الف) و پلاسما- کاتالیست دو مرحله‌ای (ب).  
منبع: (Whitehead, 2010; Li et al., 2013; Kim et al., 2009; Lyulyukin et al., 2011)

فعال‌سازی واکنش به‌طور چشمگیری کاهش خواهد یافت (Yu et al., 2013). در مقایسه با کاتالیست‌های معمول، PDC مزایای ویژه زیادی، از قبیل توزیع بالای گونه‌های فعال، کاهش مصرف انرژی، افزایش فعالیت کاتالیتیک و انتخاب‌پذیری و به‌علاوه کاهش حساسیت به مسمومیت سایت‌های فعال کاتالیست را دارند (Yu et al., 2013; Steinmüller., 2014, Leray et al., 2014).

سیستم‌های تلفیقی به‌ویژه PDC یکی از تکنولوژی‌های نویدبخش بوده که می‌تواند گزینه‌ای مطلوب برای کاهش هم‌زمان اکسیدهای نیتروژن با اکسیداسیون هیدروکربن‌های

تکنولوژی PDC دارای اهمیت کاربردی و ذخیره انرژی به‌منظور تصفیه و تبدیل گاز خروجی منابع ثابت و متحرک است. عملکرد PDC، برهمکنش واکنش فیزیکی و شیمیایی در یک زمان و در یک فضای هندسی واحد است. گونه‌های فعال حاصل از پلاسما از قبیل؛ یون‌ها، الکترون‌ها، اتم‌های تحریک‌شده، مولکول‌ها و رادیکال‌ها، میکروتخلیه قابل‌ملاحظه‌ای روی سطح دی‌الکتریک ایجاد می‌کند. این گونه‌های فعال، به‌ویژه الکترون‌های پرانرژی دارای مقدار زیادی انرژی هستند که لایه‌های کاتالیست هم‌جوار را فعال خواهند ساخت. در نتیجه انرژی

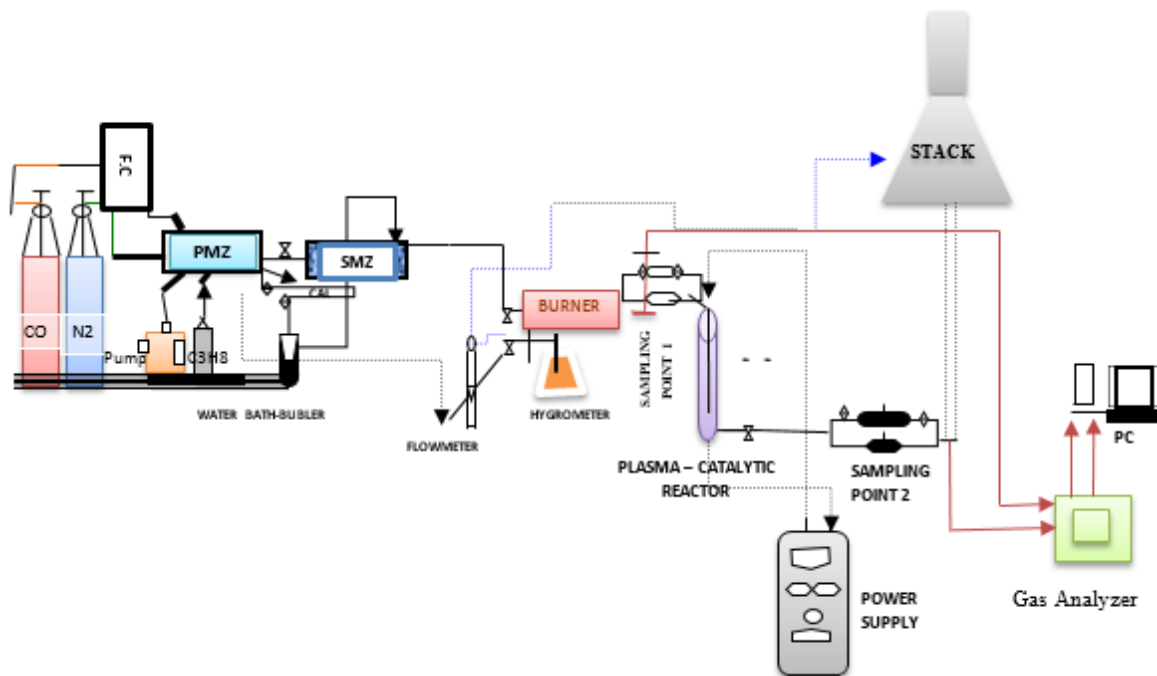
در تحقیق حاضر از راکتور تلفیقی تک مرحله‌ای (PDC) متشکل از فیلم کاتالیست اکسید فلزی گاما آلومینا، سریم و زیرکونیوم (CZA) لایه نشانی شده به روش سل ژل- غوطه‌وری در نقش کاتالیست در داخل ناحیه تخلیه پلاسما سرد، از دولوله بیرونی و درونی به ترتیب از جنس پیرکس (در نقش دی الکتریک بیرونی) و کوارتز (در نقش زیرلایه فیلم کاتالیست) با قطر بیرونی به ترتیب ۱۰ و ۴ میلی‌متر استفاده شد. از فلز تنگستن با خلوص بالا در نقش کاتد، از فویل مسی به‌عنوان آنود، از منبع تغذیه متناوب ولتاژ بالا برای تأمین فیلد الکتریک قوی و تخلیه‌های مؤثر استفاده شد. طراحی آزمایش‌ها و شرایط عملکرد مطلوب برای آزمایش‌ها راکتور تلفیقی، با در نظر گرفتن شرایط بهینه عملکرد راکتورهای پلاسما و کاتالیتیک انتخاب شد.

نسوخته و کربن مونوکساید و نیز مواد ذره‌ای در نظر گرفته شود (یاراحمدی و همکاران، ۱۳۹۷).

با توجه به ضرورت بهره‌مندی از تکنولوژی تصفیه آلودگی‌های منتشره از منابع ثابت و متحرک (در محیط بسته- باز) و از طرفی رعایت ملاحظات اقتصادی، راندمان حذف و کارایی هم‌زمان توسط فرایند تلفیقی پلاسما- شیمیایی، تحقیق حاضر به‌منظور تأمین بخشی از سؤال‌های ذکر شده و همچنین حرکت در مسیر به‌کارگیری تکنیک‌های تلفیقی و هم‌افزا تعیین و تعریف شده است.

## ۲. مواد و روش‌ها

نکته مهم برای کاربردی‌سازی هرگونه فرایند شیمیایی در سیستم پلاسما ویژه، بررسی و انتخاب محدوده مناسب و پارامترهای پلاسما بهینه از میان احتمالات گوناگون بالقوه برای سیستم خارج از تعادل است (Fridman & Kennedy, 2004).



شکل ۲. ست آب تجهیزات و راکتورهای تصفیه کربن مونوکساید

منبع: نویسندگان

رقیب است (Pârvulescu et al., 2012). از این رو، SIE پارامتری مهم و کلیدی در برآورد انرژی مصرفی به شمار می‌آید. SIE به صورت ترسیب انرژی تخلیه مورد بررسی است که می‌تواند به صورت انرژی ته‌نشین شده در واحد حجم گاز راکتور پلاسما در شرایط استاندارد (25°C and 1 atm) تعریف شود (Leray et al., 2013) و با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود (Kim, 2004; Matsumoto et al., 2012).

$$SIE (J/L) = \frac{P (\text{discharge power } (J/s))}{Q (\text{gas flow rate } (L/s))}$$

## ۲.۲. راندمان تبدیل CO و انتخاب‌پذیری به

### اکسیداسیون کربن مونوکساید

همان‌گونه که شرح داده شد ترکیب DBD و کاتالیز ناهمگون می‌تواند انتخاب‌پذیری محصول و نرخ‌های واکنش را بهبود ببخشد درحالی‌که تصفیه تنها با DBD یا استفاده کاتالیست به‌تنهایی تأثیر فراوانی بر انتخاب‌پذیری محصول و نرخ‌های واکنش ندارد. وجود مولکول‌های برانگیخته، رادیکال‌ها و یون‌ها در داخل DBD با متأثر ساختن تولید محصولات ویژه واکنش عامل اصلی انتخاب‌پذیری سیستم تجربی هستند (Steinmüller, 2014). این شاخص با استفاده از فرمول زیر قابل محاسبه است (Wongkaew et al., 2013; Liu et al., 2004; Liu et al., 2014; Aunbamrung & Wongkaew, 2013; Maciel et al., 2012).

### ۳. یافته‌ها

#### ۳.۱. نتایج فاکتورهای مؤثر بر تبدیل کربن

##### مونوکساید

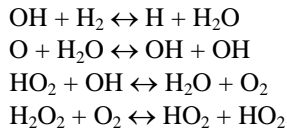
مزیت عمده پلاسما سرد راندمان شیمیایی بالای آن است. دمای بالاتر گاز، کینتیک واکنش را که عامل شکست ازون و افزایش تشکیل NO<sub>x</sub> به حساب می‌آید، تغییر می‌دهد. از طرفی، واکنش کینتیک متفاوت ناشی از دماهای بالاتر گاز می‌تواند در برخی واکنش‌های شیمیایی از قبیل تخریب هیدروکربن‌ها سودمند باشد. براین اساس، یکی از

برای تعیین ترکیب و چیدمان آزمایش‌ها در تحقیق حاضر از روش طراحی آزمایش (DOE) استفاده شد. سنسور دمای متصل به ترموکوپل برای قرائت دمای جریان گازی در ورودی راکتور قرار گرفت. برای قرائت غلظت آلاینده از دستگاه قرائت مستقیم Testo 350 استفاده شد.

برای تهیه غلظت مناسب و دقیق گازهای ورودی به راکتور، از سیستم نمونه‌برداری پویا استفاده شد. به طوری که از سیلندرها تحت فشار کربن مونوکساید (با خلوص ۹۹/۹۹ درصد)، نیتروژن (با خلوص ۹۹/۹۹ درصد)، و کپسول پروپان (با خلوص ۹۹/۹ درصد)، و پمپ نمونه‌برداری مکشی-دمشی (SKC) برای تأمین جریان گازی با فلو ۳-۵/۰ لیتر در دقیقه استفاده شد. شرایط مورد مطالعه در ۴ گستره دمایی ۲۳-۱۱۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ماند در ۳ گستره ۰/۱۳-۰/۷۱ ثانیه (با تنظیم فلوی ورودی و خروجی راکتور)، نسبت پروپان به کربن مونوکساید ۰-۰/۱ و رطوبت ۷-۱۰ درصد انتخاب شد. ملاک طراحی و به‌کارگیری راکتور، توان مصرفی پایین، تخلیه‌های یکپارچه و عدم ایجاد آرک، حداقل افت فشار و کمترین محصولات فرعی تولید شده قرار گرفت (Yarahmadi et al., 2010). رطوبت یکی از فاکتورهایی است که در تمامی تست‌ها ثابت و برابر ۷-۱۰ درصد در نظر گرفته شده و در نمونه‌برداری با دستگاه رطوبت سنج TENMARS پایش شد. ست آپ آزمایشگاهی در تحقیق حاضر که برگرفته از ست آپ مورد استفاده در تحقیق آقای یاراحمدی و همکاران برای تصفیه اکسیدهای CO<sub>inlet</sub> است؛ در شکل ۴ نشان داده شده است (یاراحمدی و همکاران، ۱۳۸۶؛ یاراحمدی و همکاران، ۱۳۸۸).

#### ۱.۲. محاسبه انرژی ورودی ویژه (SIE<sup>v</sup>)

یکی از مسائل خیلی مهم در به‌کارگیری پلاسما سرد برای کاربردهای کنترل انتشارات صنعتی و گازهای خروجی منابع متحرک (از جمله اتومبیل و...) به حداقل رسانیدن مصرف انرژی در مقایسه با دیگر تکنولوژی‌های



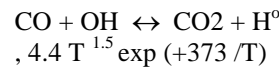
برای تعیین غلظت OH آبی، که نقش مهمی در محیط پلازما ایفا می‌کند درک دینامیک این مواد بینابینی واکنش مهم است.

در حضور هیدروکربن‌ها در ترکیب گازی، رادیکال OH رادیکال عمده مصرف‌کننده هیدروکربن‌های نسوخته است. رادیکال‌های HO<sub>2</sub> تولید شده حاصل از واکنش‌های اکسیداسیون مواد واسطه‌ای هیدروکربن‌ها، NO را به NO<sub>2</sub> اکسید می‌کنند. از طرفی، رادیکال هیدروکسیل (OH<sup>o</sup>) به‌طور ترجیحی با هیدروکربن‌های نسوخته واکنش داده و بنابراین، اکسیداسیون NO و NO<sub>2</sub> به اسیدهای نیتریک و نیتروز به حداقل می‌رسد (Khacef et al., 2008). این امر، باعث افزایش انتخاب‌پذیری فرایند اکسیداسیون کربن مونوکساید و کاهش تولید محصولات جانبی مضر می‌شود. واضح است که پلازما به‌طور چشمگیری فشار نسبی هیدروکربن‌های نسوخته را کاهش می‌دهد. این امر حاکی از این واقعیت است که پروپان به‌طور قابل‌توجهی با فعال‌سازی پلازما می‌سوزد. دانسته انرژی پلازما عاملی مهم و کلیدی در متأثر ساختن هیدروکربن‌های نسوخته، CO و NO<sub>x</sub>، و تولید گونه‌های واسطه‌ای احتراق است (Mizuno, 2009).

در حضور هیدروکربن‌ها (برای مثال، اتان، پروپن، پروپان) رادیکال‌های HO و پروکسی، اکسیدکننده‌های غالب هستند و حتی انرژی موردنیاز برای اکسید شدن مولکول NO نیز می‌تواند کاهش یابد. رادیکال‌های پروکسی طی چرخه اکسیداسیون ضمن تبدیل به مولکول‌های CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O امکان شرکت در واکنش زنجیره رادیکالی را با رادیکال‌های هیدروپروکسید آلکیل R-OOH فراهم می‌کند. در مورد هیدروکربن‌های غیراشباع افزودن رادیکال اضافی باعث اکسیداسیون واکنش زنجیره رادیکال یا پلیمریزاسیون هیدروکربن‌ها خواهد شد (Brandenburg et al., 2011):

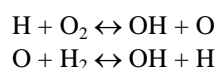
اهداف تحقیق حاضر یافتن گستره دمایی مطلوب جریان گازی ورودی به راکتور قرار گرفت. دمای جریان گازی به‌عنوان فاکتوری مناسب در سرعت بخشیدن به واکنش‌های شیمیایی به‌ویژه در واکنش‌های ردوکس مهم است. تولید رادیکال‌های آزاد اکسیژن از طریق برخورد غیرالاستیک الکترون‌ها افزایش می‌یابد. رادیکال‌های آزاد ایجاد شده در نتیجه واکنش با یکدیگر ایجاد ازون می‌کنند (Pârăulescu et al., 2012). نقش ازون در افزایش میزان اکسیداسیون CO با استفاده از فرایند تلفیقی پلازما-شیمی گزارش شده است (Kim et al., 2014). از این‌رو، دما می‌تواند بر میزان این برخوردها اثر بگذارد. مضاف بر این حقیقت که بر سرعت تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل نیز تأثیر چشمگیری برجای می‌گذارند.

واکنش غالب در اکسیداسیون کربن مونوکساید در احتراق هیدروکربن:

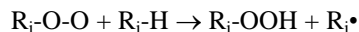
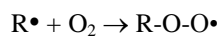
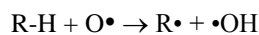


ضریب نرخ برای واکنش CO + OH در دماهای پایین قویاً بستگی به دما ندارد و این وابستگی دما ناشی از تأثیر دما بر غلظت OH تعادلی است. درحالی‌که تأثیر دما بر نرخ واکنش CO + OH کم است، دیگر واکنش‌ها با انرژی فعال‌سازی بالاتر شدیداً تحت تأثیر قرار می‌گیرند. واکنش‌های درگیر در تعادل هیدروکسیل و دیگر گونه‌های ناچیز با گونه‌های عمده شامل عددی با انرژی‌های فعال‌سازی بزرگ هستند. از این‌رو، انتظار داریم که در برخی نقاط هنگامی که گازها خنک می‌شوند غلظت‌های رادیکال شروع به انحراف از تعادل شیمیایی نماید. این خنک شدن واکنش<sup>۱</sup> شدیداً نرخ اکسیداسیون CO را تحت تأثیر قرار می‌دهد و باید مدنظر قرار بگیرد (Flagan & Seinfeld, 2013).

رادیکال‌های O، OH، H و H<sub>2</sub>O و دیگر مواد بینابینی واکنش (برای مثال، H<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) دستخوش تعدادی واکنش‌های تبادل سریع می‌شوند برای مثال:



مطالعه بر راندمان تصفیه، تأثیر دما و زمان ماند در راکتور پلاسما و تأثیر نسبت  $C_3H_8/CO$  در راکتور کاتالیتیک مثبت و معنادار یافت شد. با بررسی نتایج تأثیر برهمکنش ترکیبی فاکتورهای مطالعه بر تصفیه کربن مونوکساید، فقط تأثیر برهمکنش دما و زمان ماند در فرایند تلفیقی پلاسما-کاتالیت اثر قابل توجه مثبت و معناداری بر جای گذاشته است و در دو راکتور دیگر برهمکنش ترکیبی تأثیر مهم و معناداری نداشته است.



سطح معناداری مربوط به دامنه فاکتورهای مورد مطالعه بر راندمان حذف کربن مونوکساید و نتایج مربوط بر اساس طراحی آزمایش‌ها در هر سه راکتور مورد مطالعه به ترتیب در جدول ۱ و شکل‌های ۳ تا ۵ آمده است.

در جدول ۱، با بررسی تأثیر هر یک از فاکتورهای ثابت

جدول ۱. سطح معناداری تأثیر فاکتورهای مورد مطالعه بر راندمان تصفیه کربن مونوکساید

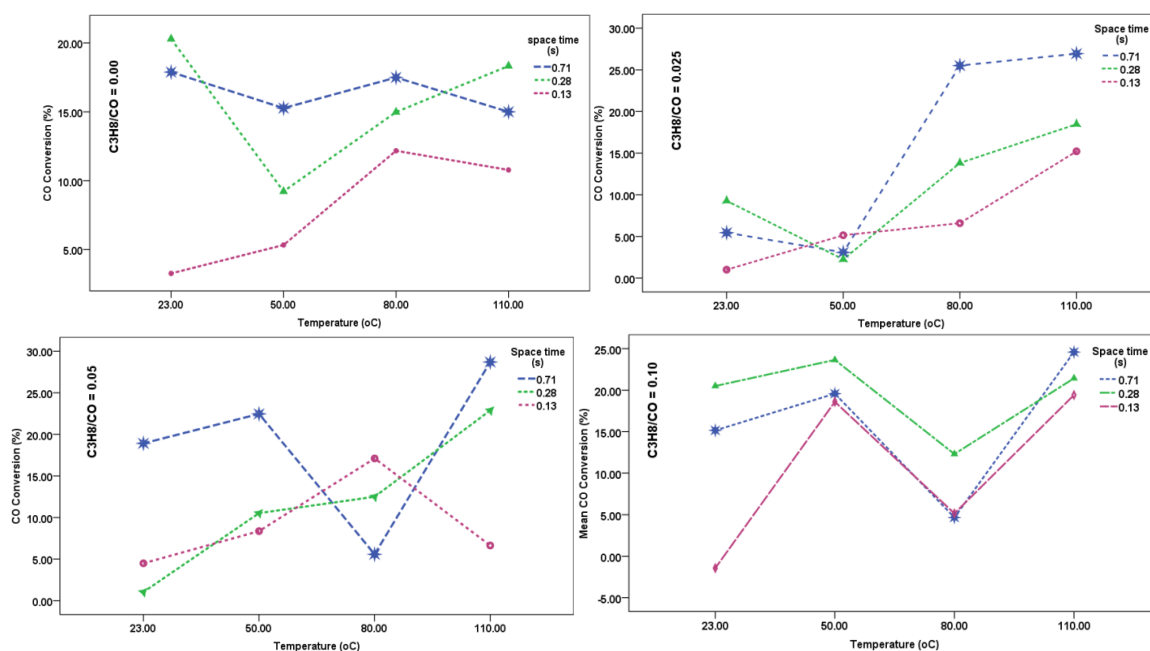
فاکتور ثابت	پلاسما	شیمی	فرایند تلفیقی پلاسما-شیمی*
دما	+	-	-
زمان ماند	+	-	-
$C_3H_8/CO$	-	+	-
دما * زمان ماند	-	-	+
دما * $C_3H_8/CO$	-	-	-
زمان ماند * $C_3H_8/CO$	-	-	-

ملاحظات

+ : سطحی معناداری کمتر از ۰/۰۵

- : سطحی معناداری بیش از ۰/۰۵

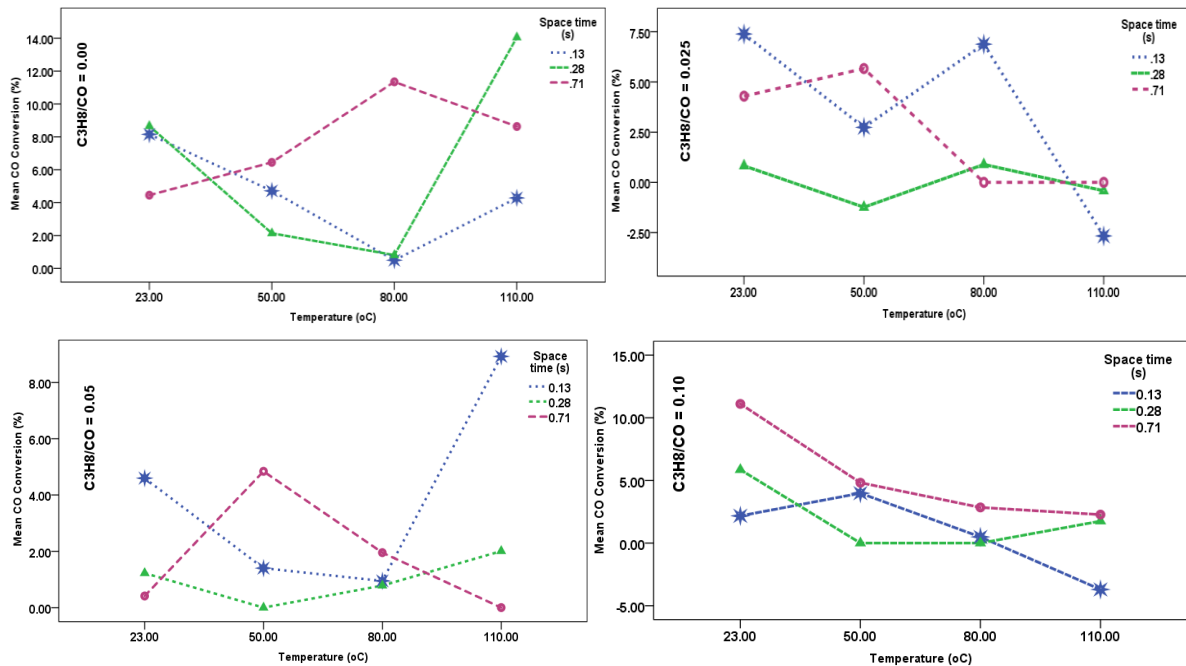
\* ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای دما و زمان ماند: (Adjusted R Squared = .894) R Squared = .931



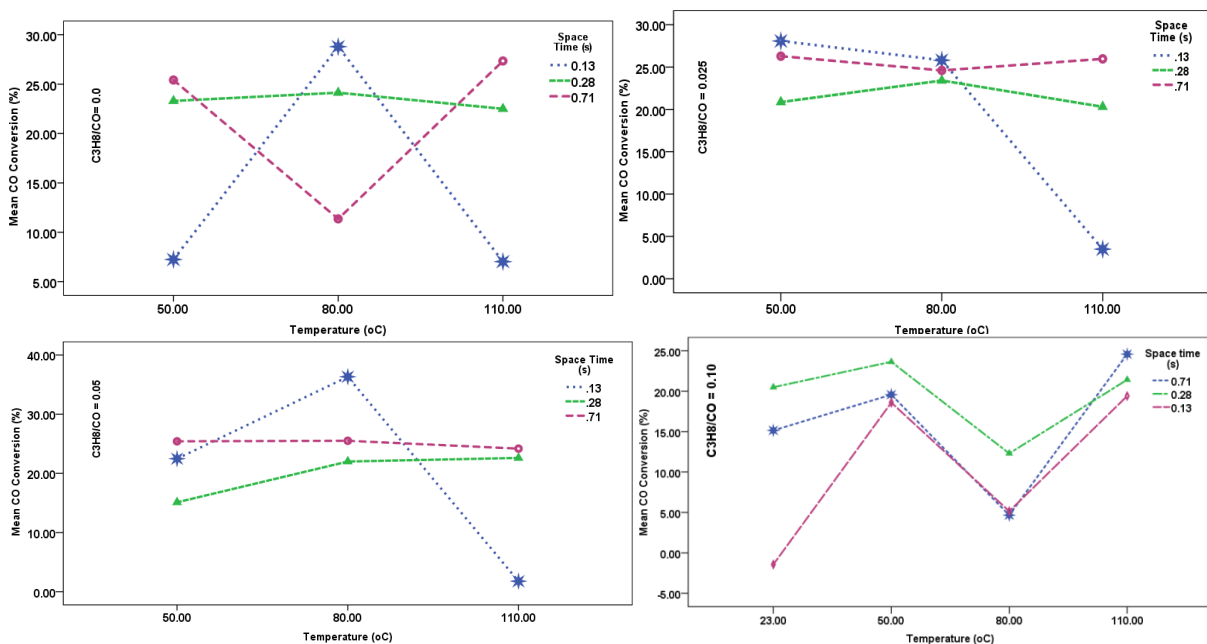
شکل ۳. تأثیر فاکتورهای دما، زمان ماند و نسبت گاز پروپان به CO بر تبدیل گاز CO در راکتور پلاسما

نتایج شکل ۴ نشان می‌دهد در عدم حضور پروپان زمان ماند بیشتر (۰/۷۱ ثانیه) برای راندمان بالای تصفیه کربن مونوکساید، مؤثر و مثبت است. در حضور پروپان، نسبت مولی  $C_3H_8/CO$  مهم است به طوری که در نسبت‌های ۰/۰۲۵ و ۰/۰۵ زمان ماند کمتر (۰/۱۳ ثانیه) راندمان تصفیه مؤثر و مثبت کربن مونوکساید را نتیجه می‌دهد.

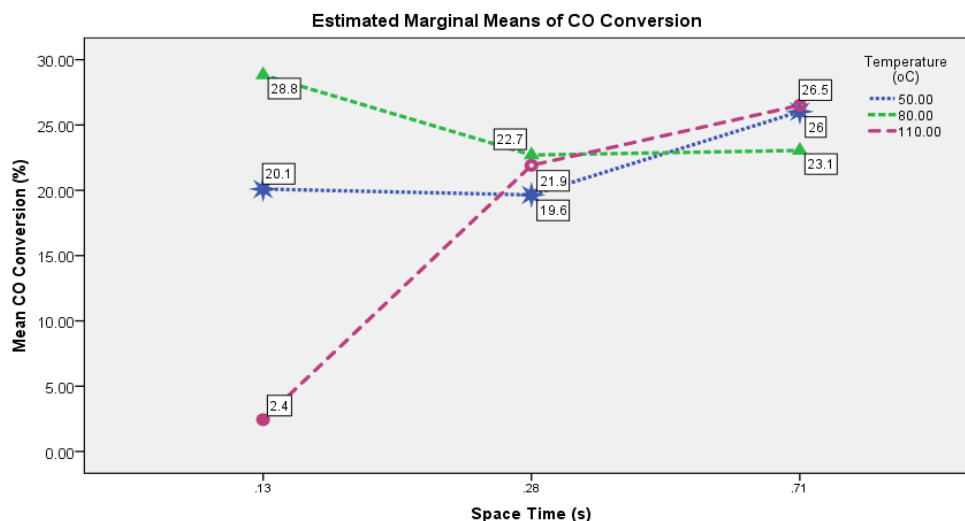
با بررسی تأثیر هم‌زمان فاکتورهای دما، زمان ماند و نسبت  $C_3H_8/CO$ ، زمان ماند ۰/۷۱ ثانیه و دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین تأثیر مثبت و زمان ماند ۰/۱۳ ثانیه و دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد با کمترین تأثیر بر راندمان به‌طور نسبی حاصل شده است (شکل ۳). همچنین، نسبت  $C_3H_8/CO$  برابر ۰/۰۵ در مقایسه با دیگر نسبت‌ها راندمان تصفیه بهتری از کربن مونوکساید نشان می‌دهد.



شکل ۴. تأثیر فاکتورهای دما، زمان ماند و نسبت گاز پروپان به CO بر تبدیل گاز CO در راکتور شیمی



شکل ۵. تأثیر فاکتورهای دما، زمان ماند و نسبت گاز پروپان به CO بر تبدیل گاز CO در راکتور تلفیقی



شکل ۶. تخمین تأثیر برهمکنش زمان ماند و دما بر راندمان تصفیه کربن مونوکساید در راکتور تلفیقی

#### ۴. بحث و نتیجه‌گیری

##### ۱.۴. تأثیر دما بر راندمان تصفیه CO

بر اساس نتایج آنالیز داده‌ها به شیوه مقایسه زوجی متغیرها با سطح اطمینان ۹۵ درصد، اختلاف میانگین راندمان تصفیه و حذف CO در راکتور پلاسما به‌طور معناداری ( $P\text{-value} = 0.006$ ) متأثر از دما است و با افزایش دما راندمان حذف نیز بهبود می‌یابد (شکل ۳) به طوری که، حداکثر میانگین تبدیل گاز CO در دمای ۱۱۰ °C معادل ۱۹ درصد است. درحالی‌که، در راکتور کاتالیتیک، افزایش دما تأثیر معناداری بر راندمان حذف نشان نمی‌دهد ( $P\text{-value} = 0.357$ ) و جالب توجه است که در دمای اتاق به‌طور متوسط راندمان حذف بهتری را دارد (شکل ۴).

تأثیر مثبت دما بر نرخ تبدیل و تصفیه گاز CO را می‌توان به‌خاطر بهبود تجزیه ثانویه هیدروکربن‌ها در کنار افزایش سطح برخورد مولکول‌های فعال (رادیکال‌ها) ناشی از دمای مناسب و کاهش ویسکوزیته جریان هوا در فضای راکتور بیان کرد (یاراحمدی و همکاران ۹۷، Zou & Liu, 2010). نوع ثانویه رادیکال که در پلاسما سرد مهم است رادیکال هیدروکسیل (OH) است. این رادیکال در گازهای مرطوب (برای مثال هوای مرطوب) براساس واکنش‌های شیمیایی مطرح ایجاد می‌شود (Pârvulescu et al., 2012).

همان‌طور که در شکل ۵ مشخص است نتایج ضریب تصفیه و تبدیل گاز CO در نسبت‌های مختلف  $C_3H_8/CO$  با حضور نسبت مولی گاز پروپان به CO برابر ۰/۰۵ ماکزیمم تبدیل معادل ۳۶/۳۳ درصد به زمان ماند ۰/۱۳ ثانیه به‌دست‌آمده است. در شرایط دیگر متأثر از دامنه دما، ضریب تبدیل متغیر و کمتر از این مقدار است.

##### ۲.۳. نتایج حاصل از برهمکنش دما و زمان ماند

نتایج حاصل از برهمکنش دما و زمان ماند بر راندمان حذف و سطح معناداری این تأثیر جالب و موردتوجه قرار گرفت (شکل ۶). با توجه به نتایج آنالیز داده‌های مربوط به برهمکنش فاکتورهای مورد مطالعه در تحقیق حاضر برهمکنش دما و زمان ماند به‌طور معنادار است ( $P\text{-value} = 0.001$ ).

با توجه به تأثیر هم‌زمان زمان ماند و دما بدون لحاظ کردن تأثیر نسبت حضور گاز احیاء‌کننده، متوسط برآیند میانگین تأثیر دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ماند ۰/۱۳ ثانیه، شرایط بهینه تبدیل گاز کربن مونوکساید در این تحقیق را نشان می‌دهد (برابر ۲۸/۸ درصد).



در تحقیق آقای خاسف و همکاران در محدوده °C ۲۴۰-۴۰ نیز بر افزایش راندمان متأثر از افزایش درجه حرارت تأکید شده است (Leray et al., 2013). حداکثر تبدیل CO با استفاده از تکنیک پلاسما در شرایط دمایی تحت کنترل °C ۲۳ معادل ۵ درصد، در حضور کاتالیست تنها، برابر ۱۰ درصد و در حالت کاتالیست در پایین دست راکتور پلاسما برابر ۸۰ درصد گزارش شده است. در این مطالعه حداکثر راندمان تبدیل با استفاده از پلاسما برابر ۱۰ درصد در دمای °C ۲۳۰ گزارش شده است. شایان ذکر است که در مطالعه آقای پاتریک دمایی خروجی راکتور در این مطالعه اندازه گیری شده است (Kirkpatrick et al., 2011). در مطالعه ای دیگر درصد تصفیه کربن مونوکساید در دمای ۱۰۰-۳۰۰ درجه سانتی گراد، با تکنولوژی پلاسما برابر ۱-۳ درصد، در حضور کاتالیست برابر ۱۰۰ درصد و در حالت تلفیق پلاسما- کاتالیست معادل ۱۰۰ درصد گزارش شده است. همچنین، تأثیر ترکیب این دو تکنولوژی بر دمای light-off کاتالیست قابل مهم گزارش شده است (Leray et al., 2014). در هر دو مطالعه فوق الذکر، از فلزات با پایه فلزات گران پلاتین و پالادیوم در ساختار کاتالیست استفاده کرده بودند. فلزات مذکور به طور انتخابی عمل می کنند.

#### ۲.۴. تأثیر زمان ماند بر راندمان تصفیه CO

بر اساس نتایج آنالیز داده ها به شیوه مقایسه زوجی متغیرها، اختلاف میانگین راندمان تصفیه و حذف CO در راکتور پلاسما، متأثر از زمان ماند است. حداکثر میانگین حذف CO در زمان ماند ۰/۷۱ ثانیه معادل ۱۶/۶۴ درصد به دست آمد (P. value= 0.004). بهبود نرخ تبدیل و تصفیه گاز CO در نتیجه تأثیر مثبت زمان ماند را می توان به دلیل افزایش توان متوسط تخلیه ها در نتیجه افزایش زمان ماند تفسیر کرد؛ به طوری که، توان متوسط، میانگین دانسیته الکترون و دانسیته الکترون نرخ های برانگیختگی و تفکیک مولکول ها در گاز را تعیین می کند (Wang, 1999).

این تأثیر در راکتور کاتالیتیک بر راندمان تصفیه CO معنادار نیست. در راکتور تلفیقی نیز به تنهایی معنادار نیست

در راکتور تلفیقی، تأثیر دما روی راندمان حذف CO معنادار نیست (P-value= 0.056). هرچند، تأثیر افزایش دما بر اختلاف میانگین حذف CO بین دو دمای ۸۰ و ۱۱۰ درجه سانتی گراد معنادار است (P-value= 0.018). علت این امر می تواند به دلیل این حقیقت باشد که با افزایش دما از °C ۵۰ به °C ۸۰، غلظت رادیکال های هیدروکسیل به حداکثر می رسد و بهترین راندمان اکسیداسیون و حذف کربن مونوکساید را نتیجه می دهد درحالی که افزایش بیش از این گستره باعث کاهش غلظت رادیکال های هیدروکسیل و بنابراین کاهش اکسیداسیون CO می شود (شکل ۵). علت این امر که تشکیل رادیکال های هیدروکسیل در پلاسمای تنها در ۱۱۰ درجه به حداکثر می رسد و در حالت پلاسما- شیمی در دمای °C ۸۰ به این دلیل است که ترکیب پلاسما با کاتالیست امکان کاهش دما را فراهم می سازد (Kim et al., 2014).

نتایج تحلیل برهمکنش نسبت پروپان به کربن مونوکساید و زمان ماند در راکتور تلفیقی هرچند معنادار نیست (P-value= 0.985) نشان می دهد که در حضور پروپان، زمان ماند بالاتری برای راندمان بالاتر حذف کربن مونوکساید لازم است؛ زیرا زمان ماند بالاتر باعث مصرف پروپان و ایجاد رادیکال های فعال هیدروکربنی می شود. این یافته خود حاکی از نقش کلیدی رادیکال هیدروکسیل با در نظر گرفتن دمای مطلوب در پیشبرد واکنش به سوی زمان ماند کمتر و در نتیجه نتایج اقتصادی بهتر است. به عبارتی، با در نظر گرفتن پارامتر دما در ایجاد رادیکال های هیدروکسیل و در نتیجه تجزیه رادیکال های هیدروکربنی توسط رادیکال های OH، زمان ماند کاهش می یابد (یاراحمدی و همکاران، ۱۳۹۷).

نتایج برهمکنش دما و نسبت C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/CO در راکتور تلفیقی هرچند معنادار نیست (P. value = 0.950) ولی نشان می دهد که در دمای کمتر از میزان مطلوب (کمتر از ۸۰ درجه سانتی گراد)، حضور پروپان میانگین راندمان حذف بهتری نسبت به عدم حضور دارد درحالی که در دمای بالاتر از میزان مطلوب عدم حضور پروپان میانگین حذف بهتری ارائه می دهد.

تجزیه پروپان در دمای نسبی بالا (یاراحمدی و همکاران، ۱۳۸۶)، ایجاد یون‌ها و رادیکال‌های واکنش‌پذیر و در نتیجه سرعت بخشیدن به انجام واکنش‌های شیمیایی تبدیل CO باشد به طوری که بالاترین راندمان مربوط به دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد و با نسبت ۰/۱ پروپان به کربن مونوکساید است که نشان‌دهنده نقش تجزیه هیدروکربن‌ها و رادیکال‌های مربوطه در واکنش تجزیه است.

تأثیر نسبت گاز پروپان به کربن مونوکساید بر میانگین راندمان تصفیه کربن مونوکساید در راکتور شیمی معنادار است (P-value= 0.017). راندمان تصفیه در سطح معناداری نسبت صفر بالاتر است. براساس نتایج مقایسه زوجی این سطح معناداری با افزایش نسبت کاهش می‌یابد (شکل ۴). در فرایند تلفیقی پلاسما- کاتالیست، تأثیر وجود گاز پروپان در جریان گازی بر اختلاف میانگین راندمان تصفیه کربن مونوکساید، به صورت افزایش نسبت گاز پروپان به کربن مونوکساید معنادار نیست. هرچند میانگین راندمان تصفیه بیشتر در نسبت ۰/۰۵ یافت شد (شکل ۶).

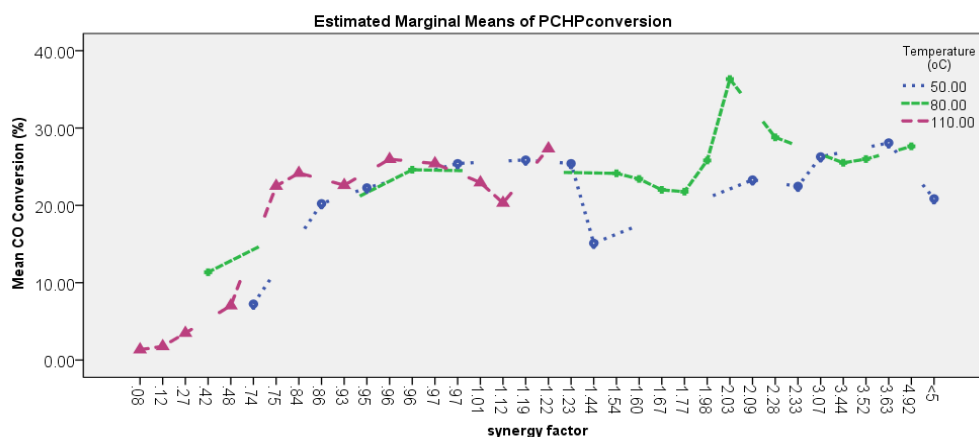
#### ۴.۴. فاکتور هم‌افزایی

اثر هم‌افزایی ناشی از تخلیه‌های پلاسما و کاتالیست بر حذف CO در دمای ۸۰ °C به دلیل بهبود دمای فعال‌سازی کاتالیست و کاهش انرژی فعال‌سازی و از طرفی، بهبود انتخاب‌پذیری به دنبال برهم‌کنش مثبت تخلیه‌های پلاسما و کاتالیست بهتر از دیگر دماها است (شکل ۷).

(P-value= 0.171). هرچند، به‌طور میانگین تأثیر مثبت آن بر راندمان تصفیه با افزایش زمان ماند افزایش پیدا می‌کند ولی بهترین راندمان تصفیه در راکتور تلفیقی در حضور و عدم حضور پروپان در زمان ماند کم و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. از جنبه بررسی انرژی مصرفی نیز بهترین راندمان تصفیه درعین حال میزان مصرف انرژی کم در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ماند ۰/۱۳ ثانیه حاصل شد.

#### ۳.۴. تأثیر نسبت گاز احیاکننده به کربن مونوکساید بر راندمان تصفیه CO

بر اساس نتایج آنالیز داده‌های تحقیق حاضر و نتایج آنالیز آماری به شیوه مقایسه زوجی متغیرها با سطح اطمینان ۹۵ درصد، اختلاف میانگین راندمان تصفیه و حذف CO در راکتور پلاسما متأثر از نسبت گاز احیاکننده به کربن مونوکساید نیست (P-value= 0.473). حداکثر میانگین تبدیل گاز CO در نسبت گاز احیاکننده به کربن مونوکساید ۰/۱ معادل ۱۵/۳۰ درصد است. هرچند، مطابق آنالیزهای انجام گرفته ارتباط بین نسبت گاز احیاکننده به کربن مونوکساید و دما معنادار است و در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد عدم حضور پروپان در ترکیب گازی نتیجه بهتری را نسبت به شرایط حضور آن نشان می‌دهد. اما با افزایش دما حضور پروپان با نسبت‌های مختلف بر راندمان تصفیه اثربخش است (شکل ۳). علت این امر، می‌تواند



شکل ۷. فاکتور هم‌افزایی در حذف کربن مونوکساید با استفاده از فرایند تلفیقی پلاسما- کاتالیست

دلیل تجزیه هیدروکربن و ایجاد رادیکال‌های هیدروکربنی، اکسیداسیون کربن مونوکساید افزایش می‌یابد. میانگین راندمان حذف کربن مونوکساید (۳۶/۳۳ درصد) در شرایط بهینه راکتور تلفیقی تک مرحله‌ای معادل دمای  $80^{\circ}\text{C}$ ، زمان ماند  $0/13$  ثانیه، نسبت پروپان به کربن مونوکساید  $0/05$  و مصرف انرژی ورودی ویژه  $860 \text{ J/l}$  به دست آمد. همچنین، نتایج حاصل از تحقیق اثر مثبت هم افزایی دو تکنیک پلاسما و کاتالیتیک در حذف آلاینده بوده و فاکتور سینرژی در شرایط بهینه فوق برابر  $2/03$  به دست آمده است.

### تشکر و قدردانی

از مساعدت مرکز تحقیقات بهداشت کار و دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران برای حمایت مادی و معنوی تحقیق حاضر تشکر و سپاسگزاری می‌کنیم. همچنین، از همکاری جناب آقای مهندس یارمحمدی، مهندس مسلم‌زاده و مهندس یگانه کارشناس مسئول آزمایشگاه‌های بهداشت حرفه‌ای، بهداشت محیط و شیمی دانشکده بهداشت در راستای همکاری بی‌دریغ صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.

### یادداشت‌ها

1. Plasma Driven Catalysis
2. Ceria Zirconia Alumina
3. Non- Thermal Plasma
4. In Plasma Catalysis
5. Design Of Experimental

### ۵. نتیجه‌گیری

حذف کربن مونوکساید با استفاده از راکتور تلفیقی پلاسما- کاتالیست تک مرحله‌ای از نقطه نظرات بهبود راندمان حذف، کاهش دمای عملکردی کاتالیست، کاهش انرژی مصرفی، تجزیه هیدروکربن‌ها در راستای بهبود حذف آلاینده و در نهایت محاسبه فاکتور هم‌افزایی فرایند تلفیقی مطالعه شد. نتایج آنالیز برهمکنش دما و زمان ماند (جدول ۲ و شکل ۶) حاکی از این امر است که با در نظر گرفتن دمای بهینه برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در فرایند تلفیقی ( $80^{\circ}\text{C}$ )، با زمان ماند کم آلاینده می‌توان به راندمان بهینه و اقتصادی حذف CO دست یافت به طوری که در این دما ( $80^{\circ}\text{C}$ ) با افزایش زمان ماند، راندمان تصفیه کربن مونوکساید کاهش می‌یابد که علت می‌تواند به واکنش‌های ترکیب مجدد رادیکال‌های هیدروکسیل مربوط باشد. در دمای  $110$  درجه سانتی‌گراد به دلیل کاهش غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل، با افزایش زمان ماند راندمان حذف کاهش می‌یابد. به عبارتی، برهمکنش زمان ماند و دما بر میانگین راندمان تصفیه کربن مونوکساید تأثیر مثبت افزایش دما به ویژه در زمان‌های ماند کمتر را تأکید می‌کند. در بررسی تأثیر برهمکنش دما و زمان ماند در راکتور تلفیقی بر راندمان تصفیه، این تأثیر معنادار یافت شد ( $P=0.001$ ). تجزیه  $100$  درصد گاز پروپان در تمامی گستره‌های دمایی مورد آزمایش مشاهده شد. با توجه به یافته‌های مطالعه می‌توان این گونه نتیجه‌گیری کرد که به

6. Post Plasma Catalysis
7. Specific Input Energy
8. reaction quenching
9. mean conversion rate

### منابع

- یاراحمدی، ر.، فرشاد، ع.ا.، اسرافیلی، ع. و سلیمانی علیار، س. ۱۳۹۷. بررسی کاربردپذیری روش تخلیه پلاسمای سرد در حذف کربن مونوکساید هوا با استفاده از گاز پروپان، مجله سلامت کار ایران، ۱۵(۴): ۵۰-۶۱.
- یاراحمدی، ر.، مرتضوی، س. ب.، اصیلان، ح.، امیدخواه، م. ر. و خوانین، ع. ۱۳۸۶. تصفیه و حذف اکسیدهای نیتروژن از هوا با استفاده از فرایند تلفیقی پلاسما- شیمی. پایان‌نامه دکترا، دانشگاه تربیت مدرس.

یاراحمدی، ر.، مرتضوی، س. ب.، امیدخواه، م. ر.، اصیلان، ح. و خوانین، ع. ۱۳۸۸. بررسی عوامل مؤثر در تصفیه اکسیدهای نیتروژن در یک راکتور پلاسما سرد، مجله علوم و تکنولوژی محیط‌زیست، ۱۱(۴): ۲۵-۳۹.

Aunbamrung, P. and Wongkaew, A. 2013. Effect of Cu Loading to Catalytic Selective CO Oxidation of CuO/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 3: 15.

Brandenburg, R., Barankova, H., Bardos, L., Chmielewski, A. G., Dors, M., Grosch, H., Holub, M., Jogi, I., Laan, M. and Mizeraczyk, J. 2011. Plasma-based depollution of exhausts: principles, state of the art and future prospects. Monitoring, control and effects of air pollution. InTech.

Flangan, R.C. and Seinfeld, J. H. 2013. *Fundamentals of air pollution engineering*, Courier Corporation.

Fridman, A. and Kennedy, L. A. 2004. *Plasma physics and engineering*, CRC press.

Khacef, A., Cormier, J. M., Pouvesle, J.M. and Van, T.L. 2008. Removal of pollutants by atmospheric non thermal plasmas. arXiv preprint arXiv:0810.5432.

Kim, H., Kim, J. and Ogata, A. 2009. Optimization of Single-Stage Plasma-Driven Catalyst Process for the Decomposition of Volatile Organic Compounds. 19<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry, Bochum (ISPC-Proceedings).

Kim, H. H. 2004. Nonthermal plasma processing for air-pollution control: A historical review, current issues, and future prospects. *Plasma Processes and Polymers*, 1: 91-110.

Kim, K.-T., JO, S., Lee, J. O., Lee, D.H. and Song, Y.-H. 2014. Removal of carbon monoxide by low temperature plasma-catalysis. Plasma Sciences (ICOPS) held with 2014 IEEE International Conference on High-Power Particle Beams (BEAMS), IEEE, 1-1.

Kirkpatrick, M. J., Odic, E., Leininger, J.-P., Blanchard, G., Rousseau, S. and Glipa, X. 2011. Plasma assisted heterogeneous catalytic oxidation of carbon monoxide and unburned hydrocarbons: Laboratory-scale investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106, 160-166.

Kogelschatz, U. *Fundamentals and applications of dielectric barrier discharges*. HakoneAKONE VII Int. Symp. On High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Greifswald, 2000.

Leray, A., Guy, A., Makarov, M., Lombaert, K., Cormier, J. M. and Khacef, A. 2013. Plasma-Assisted Diesel Oxidation Catalyst on Bench Scale: Focus on Light-off Temperature and NO<sub>x</sub> Behavior. *Topics in Catalysis*, 56: 222-226.

Leray, A., Makarov, M., Cormier, J. M. and Khacef, A. 2014. Plasma- assisted diesel oxidation catalyst: improvement of light- off temperature for CO and unburned hydrocarbons *Proceedings of the XXth International Conference on Gas Discharges and their Applications*, 582-585.

Li, C., Liu, R., Lu, Y., Hou, X. and Wu, P. 2013. Exploration of nano-surface chemistry for spectral analysis. *Chinese Science Bulletin*, 58: 2017-2026.

Liu, N., Gao, Y.-X., Wang, W.-D. and Huang, W.-X. 2014. Cu-Co composite oxides supported on multi-walled carbon nanotubes for catalytic removal of CO in a H<sub>2</sub>-rich stream. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 27: 523-529.

Liu, Y., Fu, Q. and Stephanopoulos, M. 2004. Preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub> over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Today*, 93, 241-246.

Lyulyukin, M.N., Besov, A.S. and Vorontsov, A.V. 2011. The influence of corona electrodes thickness on the efficiency of plasmachemical oxidation of acetone. *Plasma chemistry and plasma processing*, 31: 23-39.

Maciel, C.G., De Freitas Silva, T., Hirooka, M.I., Belgacem, M.N. and Assaf, J. M. 2012. Effect of nature of ceria support in CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst for PROX-CO reaction. *Fuel*, 97: 245-252.

Matsumoto, T., Wang, D., Namihira, T. and Akiyama, H. 2012. Non-Thermal plasma technic for air pollution control. *Air pollution—A Comprehensive Perspective*, 215.

Mizuno, A. 2009. Recent progress and applications of non-thermal plasma. *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol*, 3: 1-7.

- Parvulescu, V.I., Magureanu, M. and Lukes, P. 2012. Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids, John Wiley & Sons.
- Schmidt-Szalowski, K., Krawczyk, K., Sentek, J., Ulejczyk, B., Gorska, A. and Mlotek, M. 2011. Hybrid plasma-catalytic systems for converting substances of high stability, greenhouse gases and VOC. *Chemical Engineering Research and Design*, 89: 2643-2651.
- Sivachandiran, L., Karuppiah, J. and Subrahmanyam, C. 2012. DBD plasma reactor for oxidative decomposition of Chlorobenzene. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 10.
- Steinmuller, S.O. 2014. Carbon monoxide oxidation at the interface of a direct barrier discharge and a thin layer of Yttria-stabilized Zirconia: characterization of discharge properties and determination of reaction rates.
- Wang, Z. 1999. Reaction mechanism of NO<sub>x</sub> destruction by non-thermal plasma discharge.
- Whitehead, J.C. 2010. Plasma catalysis: A solution for environmental problems. *Pure and Applied Chemistry*, 82, 1329-1336.
- Wongkaew, A., Kongsri, W. and Limsuwan, P. 2013. Physical properties and selective CO oxidation of coprecipitated CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts depending on the CuO in the samples. *Advances in Materials Science and Engineering*.
- Yarhamadi, R., Mortazavi, S.B., Omidkhah, M.R., Asilyan, H. and Moridi, P. 2010. Examination of the optimized conditions for the conversion of NO<sub>x</sub> pollution in DBD plasma reactor. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 29.
- Yu, S., Liang, Y., Sun, S., Zhang, K., Zhang, J. and Fang, J. 2013. Vehicle exhaust gas clearance by low temperature plasma-driven nano-titanium dioxide film prepared by radiofrequency magnetron sputtering. *PloS one*, 8, e59974.
- Zou, J.-J. and Liu, C.-J. 2010. Utilization of carbon dioxide through non-thermal plasma approaches. *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, 267-290.