



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

تبدیل مستقیم دی اکسید کربن در دمای پائین و محیط پلاسمای سرد

عباسعلی خدادادی^۱، یدالله مرتضوی^۱، محمد صادق حاجی تاروردی^۲

سید شمس الدین مهاجرزاده^۳

۱. دانشکده فنی، دانشگاه تهران

۲. جهاددانشگاهی پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی ایران

۳. گروه مهندسی برق و کامپیوتر، دانشکده فنی، دانشگاه تهران

tarverdi@jdcord.jd.ac.ir

چکیده

تجزیه و تبدیل مستقیم دی اکسید کربن در راکتور پلاسمای سرد (DBD)، با درصد تبدیل CO_2 بالا، در فشار اتمسفریک و دمای کمتر از 100°C انجام پذیرفت. در راکتور پلاسمای از نوع تخلیه الکتریکی با مانع دی الکتریک، حجم پلاسمای راکتور جهت تبدیل بیشتر خوراک با تغییر طول قطب ها و قطر راکتور به راحتی قابل افزایش است. محصولات واکنش شامل، اکسیژن و رسوبات کربنی است. بیشترین درصد تبدیل CO_2 ۲۴/۲٪ می باشد که در دبی خوراک ۵/۷ sccm و شدت جریان الکتریکی ۴۰ mA و در ولتاژ ۱۵ kV_{ac} بدست آمد. حضور هلیوم به تبدیل گاز کربنیک کمک زیادی می کند به طوری که با زمان اقامت ثابت خوراک و با تغییر غلظت هلیوم از صفر تا ۷۵٪، درصد تبدیل دی اکسید کربن از ۳ تا ۲۰٪ افزایش می یابد.

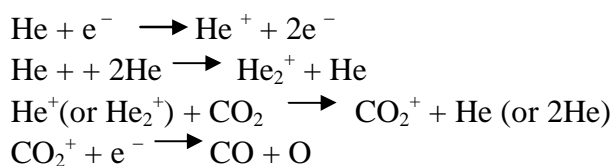
کلمات کلیدی: تبدیل CO_2 ، پلاسمای سرد، DBD، CO ، O_2 ، He

مقدمه

گرم شدن کره زمین یک نگرانی مهم می باشد که در سال های اخیر توجه دانشمندان را به خود جلب کرده است. این پدیده متاثر از اضافه شدن غلظت گازهای CO_2 , CH_4 , NO_x و هیدروکربن های هالوژن دار در جو است، که CO_2 حاصل از سوخته های فسیلی تقریباً ۵۷٪ سهم را در این پدیده به عهده دارد [۱-۳]. بنابراین کاهش انتشار دی اکسید کربن و مصرف آن در راستای حفظ محیط زیست مورد توجه اکثر جهانیان است. واکنش تبدیل دی اکسید کربن بصورت روابط ذیل است [۴]



مطابق نظر Venugopalan, Veprek [۵] فناوری پلاسما برای دو حالت مناسب است: اولاً؛ واکنش هایی که ممکن هستند ولیکن از نظر سینتیکی بدون پلاسما میسر نیستند مانند واکنش اول، دوماً؛ واکنش هایی که بدلیل درصد تبدیل تعادلی نسبتاً پائین، ممکن نیستند مانند واکنش II. برای حالت اول یک پلاسمای ضعیف یا غیرتعادلی کفایت می کند. برای حالت دوم یک پلاسمای پر انرژی یا گرمایی لازم است. Nakagawa و همکاران [۶] احیای CO_2 را با استفاده از تخلیه توان ضربانی گزارش کردند. همچنین تخلیه کرونا بعنوان یک روش موثر برای تولید منواکسید کربن از دی اکسید کربن بکاررفته است [۷]. تبدیل CO_2 با چهارنوع الکتروود فلزی مختلف توسط Li و همکارانش [۸] انجام و میزان تاثیر فلزات بترتیب $Al > Cu > Ti > Fe$ بود. Suib و همکارانش [۹] بین تابع کار فلز و تبدیل CO_2 رابطه ای را بدست نیاوردند. اضافه کردن گاز رقیق کننده هلیوم می تواند مسیر تجزیه CO_2 را تغییر دهد. [۱۰]



در این مسیر جدید کک بعنوان محصول فرعی تشکیل نمی شود. در تحقیق Li و همکارانش [۸] نیز این پدیده نشان داده شد.

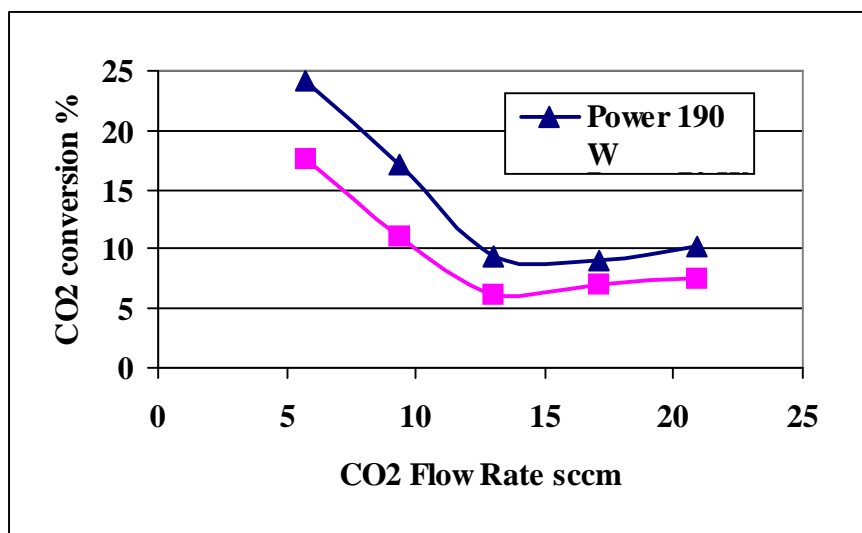
در این تحقیق با استفاده از تخلیه الکتریکی با مانع دی الکتریک (DBD) و در حضور و عدم حضور هلیوم، CO_2 با درصد تبدیل بالا به منواکسید کربن تجزیه گردید.

سیستم آزمایشگاهی

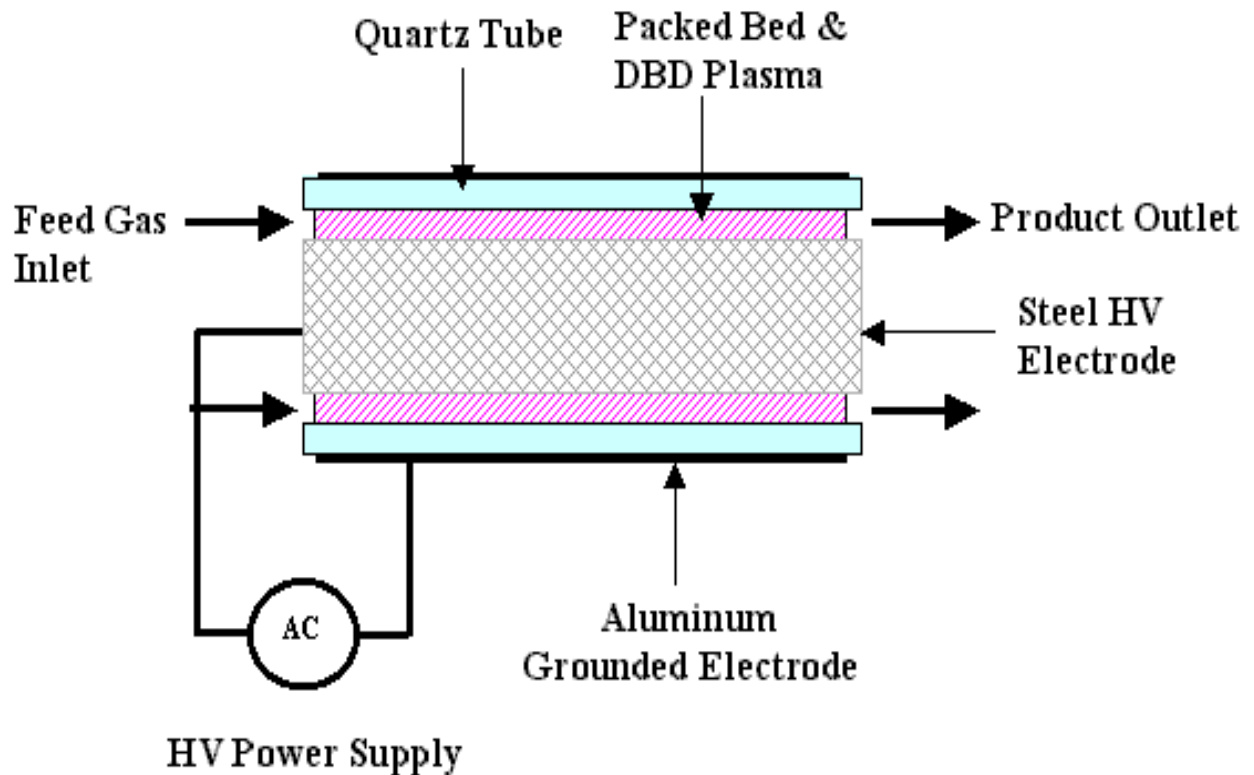
دستگاه های آزمایشگاهی مورد استفاده در این تحقیق در مقاله های راجی و همکاران و باقری و همکاران [۱۱ و ۱۲] بطور مبسوط شرح داده شده است. راکتور مورد استفاده (شکل ۱- لوله ای از جنس کوارتز به قطر داخلی ۱۲mm بوده که در داخل آن یک میله استوانه ای فولادی قرار دارد که به عنوان الکترود مثبت به ولتاژ بالا متصل می باشد. فاصله بین دو استوانه ۱/۲ mm است. سطح بیرونی لوله کوارتز با ورق آلومینیمی پوشش داده شده و بعنوان الکترود زمین عمل می نماید. منبع تغذیه ولتاژ و فرکانس بالا بکار رفته مدل (Trek 10/40 A) می باشد که تا ۴ kHz و ۲۰ kVolt کار میکند. جریان گاز خوراک (مخلوط دی اکسید کربن و هلیوم) و همچنین گازهای خروجی از راکتور، توسط گاز کروماتوگراف Carl 400 AGC مجهز به متناویزر و شناساگر FID و بصورت On-line آنالیز می شود. گازهای مصرفی شامل دی اکسید کربن و هلیوم با خلوص ۹۹٫۹۹۹٪ از شرکت روهم گاز تهیه گردید. فشار داخل راکتور اتمسفری بوده و از هیچ وسیله گرم کننده ای برای گرم کردن راکتور استفاده نشده است، راکتور دارای عایق حرارتی می باشد و دمای آن فقط در اثر گرمای حاصل از تخلیه الکتریکی به میزان کمی افزایش می یابد.

نتایج آزمایشها و بحث

در این تحقیق نتایج آزمایشهای حالت پایدار، اثر تغییر پارامترهای: دبی خوراک ورودی (زمان اقامت)، نسبت دی اکسید کربن به هلیوم (غلظت واکنشگرها)، تغییر ولتاژ الکتریکی و فرکانس آن (توان مصرفی)، بر روی درصد تبدیل دی اکسید کربن و غلظت محصولات، مورد بررسی قرار می گیرد.



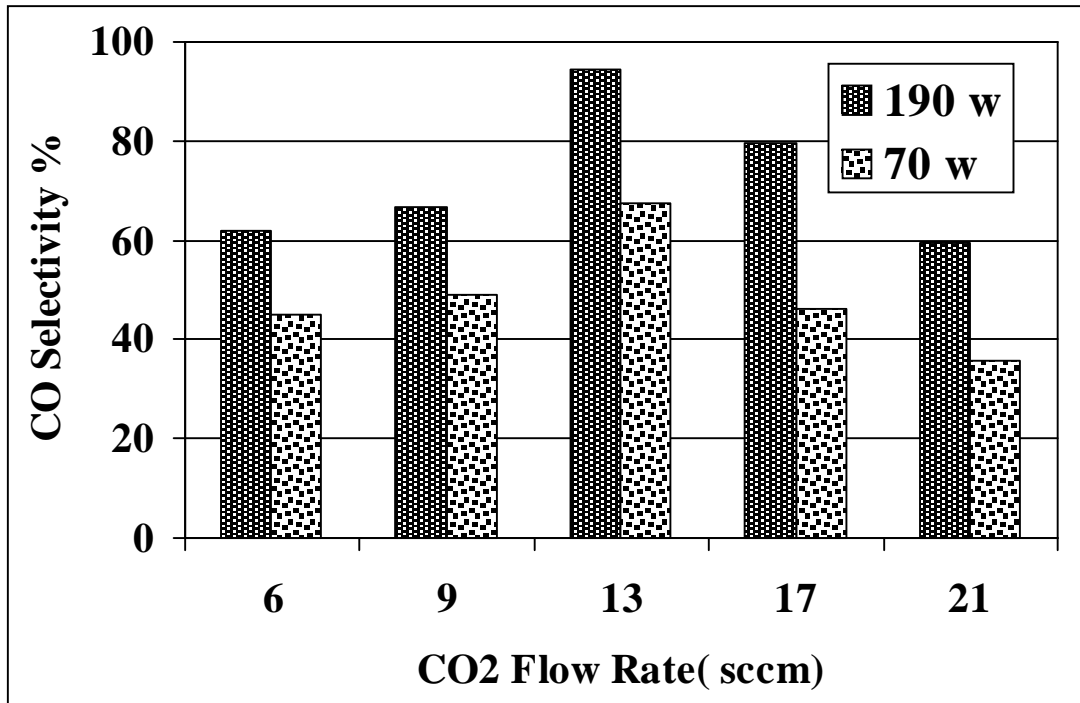
شکل ۱- شمای کلی راکتور پلاسمایی DBD



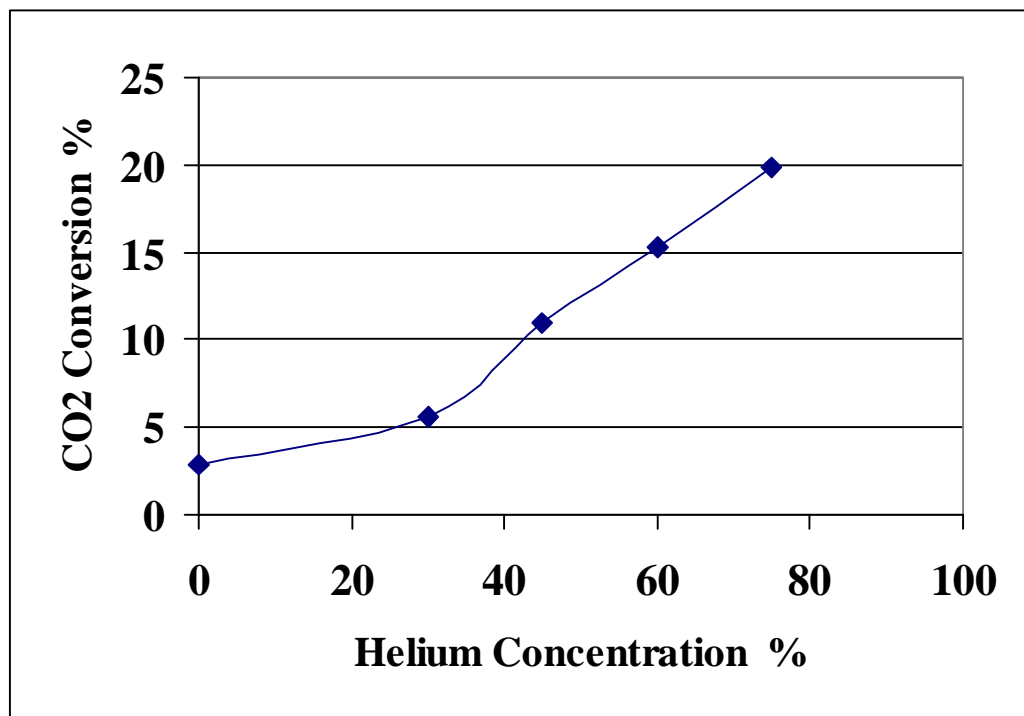
شکل ۲- تغییرات درصد تبدیل CO_2 بر حسب دبی خوراک در ولتاژ $15 \text{ kV}_{\text{ac}}$ و فرکانس 2 kHz

اثرات تغییر دبی جریان خوراک ورودی (زمان اقامت)، ولتاژ و فرکانس برق

بمنظور بررسی اثر تغییر زمان اقامت، با ثابت نگه داشتن ولتاژ و فرکانس به ترتیب در $15 \text{ kV}_{\text{ac}}$ و 20 kHz و شدت جریان الکتریکی اندازه گیری شده برابر با 40 mA و توان محاسبه شده برابر 190 وات، دبی خوراک CO_2 در محدوده $6-21 \text{ sccm}$ تغییر داده شد. که نتایج آن در شکل ۲ ارائه می گردد. همانطور که ملاحظه می شود با افزایش دبی خوراک، درصد تبدیل CO_2 بدلیل کاهش زمان اقامت گاز کم می شود. با کاهش توان اعمال شده که از طریق کاهش فرکانس از 20 به 10 kHz (و با ثابت نگهداشتن ولتاژ) بدست آمد و به مقدار 70 وات رسید، آزمایش تکرار گردید و روند نتایج مشابه بود. نوسان مشاهده شده در دبی های 17 و 21 sccm که در هر دو توان مشاهده گردید بیان کننده این نکته است که احتمالاً درصد تبدیل دارای مقدار حداقل و حدی است. در شکل ۳ گزینش پذیری CO در غلظت های مختلف خوراک و برای دو توان اعمال شده (190 و 70 وات) ارائه شده است. روند تغییرات گزینش پذیری CO در دو توان مختلف یکسان است. کربن و اکسیژن دیگر محصولات واکنش می باشد.



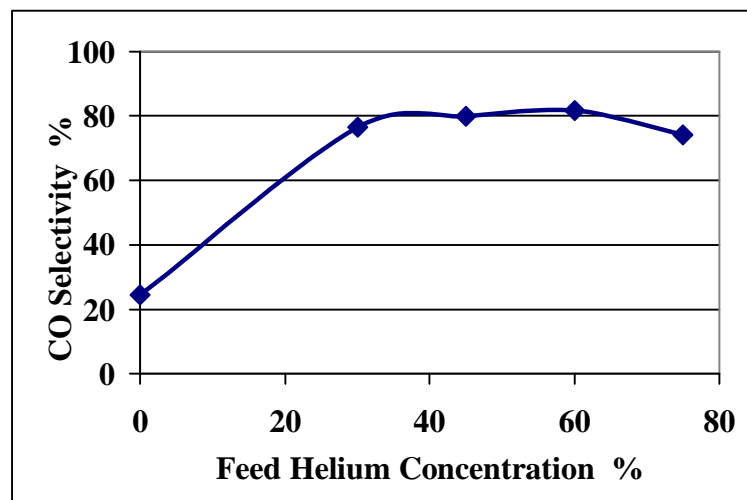
شکل ۳- گزینش پذیری CO در دبی های مختلف CO₂ ورودی و توان های ۱۹۰ W و ۷۰



شکل ۴- تاثیر غلظت گاز هلیوم در درصد تبدیل CO₂

تاثیر حضور گاز هلیوم در میزان تبدیل غلظت دی اکسید کربن

به منظور بررسی تاثیر حضور گاز بی اثر در میزان تبدیل دی اکسید کربن، از گاز هلیوم استفاده گردید. آزمایشات در زمان اقامت ثابت ۲۴ ثانیه، ولتاژ ۱۰ kVac و فرکانس ۳ kHz (توان اعمال شده ۶۵ W) انجام گردید. که نتایج آن در شکل ۴ ارائه شده است. همانطور که ملاحظه می شود با افزایش غلظت گاز هلیوم میزان تبدیل CO_2 افزایش می یابد که مبین تاثیر هلیوم در تولید الکترون برانگیخته و فعال سازی بیشتر مولکول CO_2 است که با نتایج Li و همکارانش [۸] تطابق دارد. نتایج گزینش پذیری CO در غلظت های مختلف هلیوم در شکل ۵ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود تاثیر هلیوم در افزایش گزینش پذیری CO حداکثر تا ۸۰٪ می باشد. محصول دیگر واکنش کک است که با نتایج Li و همکارانش [۸] اختلاف دارد.



شکل ۵- تاثیر غلظت گاز هلیوم در گزینش پذیری CO

نتیجه گیری

تکنیک پلاسمای سرد می تواند در انجام واکنش های دشوار نظیر واکنش تبدیل CO_2 نقش بسزایی داشته باشد. تجزیه و تبدیل مستقیم دی اکسید کربن توسط پلاسمای سرد DBD، بدون استفاده از کاتالیست و با درصد بالای تبدیل CO_2 در دمای کمتر از 100°C میسر است. مقدار کمی از CO_2 به کربن تجزیه شده و اکسیژن محصول دیگر واکنش می باشد. افزایش غلظت گاز هلیوم در زمان اقامت ثابت، باعث زیاد شدن درصد تبدیل دی اکسید کربن می شود. تجزیه پلاسمائی CO_2 در حضور هلیوم با انرژی کمتری میسر است.

منابع و مراجع

1. Meehl, G. A., and Washington, W. M., Nature 382, 56 (1996).
 2. Treece, J., Automotive News 3 Feb 23 (1998).
 3. Huang, A.; Xia, G.; Wang, J.; Suib, S. L.; Hayashi, Y. and Matsumoto, H., CO₂ Reforming of CH₄ by Atmospheric Pressure ac Discharge Plasmas, Journal of Catalysis 189, 349–359 (2000).
 4. Liu, C.; Xu, G.; Wang, T., Non-thermal plasma approaches in CO₂ utilization, Fuel Processing Technology, 58, 1999, 119–134.
 5. M. Venugopalan, S. Veprek, Kinetics and catalysis in plasma chemistry, in: F.L. Boschke, Ed., Topic in Current Chemistry: Plasma Chemistry IV, Springer-Verlag, New York, 1983.
 6. Y. Nakagawa, A. Kohchi, T. Nishitani, Deoxidization of carbon dioxide by pulse power discharge, Jpn. J. Appl. Phys. 32 1993 L1568–L1570.
 7. K. Jogan, A. Mizuno, T. Yamamoto, J.-S. Chang, The effect of residence time on the carbon dioxide reduction from combustion flue gases by an ac ferroelectric packed bed reactor, IEEE Trans. Ind. Appl. 29 1993 876–881.
 8. Li, Y.; Xu, G.; Liu, C-J; Eliasson, B.; and Xue, B-Z, Co-generation of Syngas and Higher Hydrocarbons from CO₂ and CH₄ Using Dielectric-Barrier Discharge: Effect of Electrode Materials, Energy & Fuels Vol.15, No. 2, 299-302 (2001).
 9. Brock, S.; Marquez, M.; Suib, S. L.; Hayashi, Y.; Matsumoto, H. J.Catal. 1998, 180, 225-233.
 10. Maezono, I.; Chang, J. S. IEEE Trans. Ind. Appl. 1990, 26, (4), 651-655.
 11. Bagheri-Tar, F.; Khodadadi, A.; Malekzadeh, A.; and Mohajerzadeh S. S., Can. J. Chem. Eng., 81, (2003) 1. F. Bagheri-Tar, A. A. Khodadadi, A. Malekzadeh and S.S. Mohajerzadeh, Can. J. Chem. Eng. 81(2003)1.
۱۲. راجی، عنایت الله؛ خدادادی، عباسعلی؛ مرتضوی، یدالله؛ حاجی تاروردی، محمدصادق؛ مهاجرزاده، شمس الدین “واکنش اکسایشی متان (OCM) در محیط پلاسمای هاله سرد”؛ نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، سال ۲۳، شماره یک، ۱۳۸۳.