

اکسیداسیون فوتوکاتالیستی متیل اتیل کتون در راکتور بستر سیال

محمد حاج آقازاده^۱ - حسین کاکویی^{۲*} - رحمت ستوده قره باغ^۳ - شهر آرافشار^۴ - فریده گل بابایی^۲ - امیر معتمدداشلی برون^۵ - حامد حسنی^۶

hkakooei@sina.tums.ac.ir

چکیده

مقدمه: اخیراً انتشار ترکیبات آلی فرار توسط فرآیندهای صنعتی به محیط زیست، مورد توجه قرار گرفته است. فرآیند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی به عنوان یکی از روش های نو ظهور در تصفیه هوا می تواند جایگزین روش های معمول مانند جذب سطحی آلاینده ها توسط ذغال فعال گردد. در فرآیند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی، مولکول های ترکیبات آلی به مولکول های آب و دی اکسید کربن تبدیل می گردند. هدف پژوهش حاضر مطالعه عوامل تاثیر گذار مانند غلظت، رطوبت نسبی و سرعت ظاهری گاز بر اکسیداسیون فوتوکاتالیستی متیل اتیل کتون در یک راکتور بستر سیال بود.

روش کار: در این پژوهش اکسیداسیون فوتوکاتالیستی متیل اتیل کتون در یک راکتور بستر سیال مورد مطالعه قرار گرفت. از دی اکسید تیتانیوم نشانه شده بر روی ذرات گاما آلومینا تحت نور فرابنفش به عنوان فوتوکاتالیست استفاده گردید. کارایی فرایند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی با اندازه گیری غلظت بخار متیل اتیل کتون در ورودی و خروجی راکتور بستر سیال تعیین گردید.

یافته ها: مطالعه اکسیداسیون فوتوکاتالیستی متیل اتیل کتون در گستره غلظت ۱۰۰ تا ۸۰۰ پی پی ام در دو رطوبت نسبی ۲۵٪ و ۴۵٪ انجام گرفت. تخریب فوتوکاتالیستی متیل اتیل کتون در رطوبت نسبی ۴۵٪ نسبتاً کمتر از رطوبت نسبی ۲۵٪ بود. با افزایش غلظت اولیه متیل اتیل کتون از ۲۰۰ تا ۸۰۰ پی پی ام، کارایی تخریب فوتوکاتالیستی کاهش یافت. در غلظت های اولیه ۱۰۰ و ۲۰۰ پی پی ام، افزایش سرعت ظاهری گاز در کارایی تخریب متیل اتیل کتون تغییری ایجاد نمود، ولی با افزایش غلظت از ۲۰۰ به ۸۰۰ پی پی ام، افزایش سرعت ظاهری گاز منجر به کاهش تخریب متیل اتیل کتون گردید.

نتیجه گیری: در اکسیداسیون فوتوکاتالیستی متیل اتیل کتون در راکتور بستر سیال، جذب رقابتی بین مولکول های آب و متیل اتیل کتون وجود دارد و در رطوبت بالاتر میزان تخریب آلاینده کاهش می یابد. در راکتور بستر سیال، با افزایش سرعت ظاهری گاز درصد تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده آلی کاهش می یابد. به دلیل تعداد محدود محل های فعال در سطح کاتالیست، با افزایش غلظت اولیه آلاینده، کارایی واکنش فوتوکاتالیستی کاهش می یابد.

کلمات کلیدی: اکسیداسیون فوتوکاتالیستی، متیل اتیل کتون، راکتور بستر سیال، دی اکسید تیتانیوم

- ۱- دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران.
- ۲- استاد گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران.
- ۳- استاد دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران.
- ۴- دانشیار گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران.
- ۵- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران.
- ۶- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران.

مقدمه

اخیرا انتشار ترکیبات آلی فرار توسط فرآیندهای صنعتی به محیط زیست به دلایل زیست محیطی و سلامتی انسان‌ها از طرف قانون گذاران مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین استفاده از فرآیندهای کنترل کننده آلاینده‌های گازی شکل از ضرورت‌های عصر حاضر به شمار می‌آید. در این راستا روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای کنترل ترکیبات آلی فرار مورد استفاده قرار گرفته اند (Alberici and Jardim, 1997, Beauchet *et al.*, 1998). از میان این روش‌ها جذب سطحی آلاینده‌های گازی در ساختار ذغال فعال استفاده گسترده‌ای دارد. با وجود این روش فوق با کاستی‌هایی از قبیل اشباع شدن ذغال فعال و مشکلات فعال سازی مجدد آن همراه می‌باشد. از آنجایی که ترکیبات آلی فرار قابل اکسید شدن هستند، فرآیند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی PCO - Oxidation catalytic Photo می‌تواند به عنوان روشی جایگزین به کار گرفته شود. اما به دلیل آن‌که این روش هنوز قابلیت کاربرد در عرصه‌های صنعتی را پیدا نکرده است، محققین در تلاشند با انجام مطالعات آزمایشگاهی و بررسی عوامل تاثیر گذار بر کارایی این فرایند، راه را برای کاربرد صنعتی این روش هموار سازند (Mo *et al.*, 2009).

در فرآیند PCO برای تبدیل ترکیبات آلی به دی اکسید کربن و آب، معمولاً از کاتالیست‌هایی با ساختار نانو مانند دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) و اکسید روی (ZnO) استفاده می‌شود. در اکسیداسیون فوتوکاتالیستی آلاینده‌های گازی نیز بیشتر از TiO_2 فعال شونده با نور فرابنفش به عنوان فوتوکاتالیست استفاده شده است. در فرآیند PCO در اثر برخورد فوتون با طول موج‌های کمتر از ۳۸۸ نانومتر به لایه ظرفیت TiO_2 و تامین گاف انرژی بین لایه ظرفیت و رسانش، یک الکترون به لایه رسانش انتقال می‌یابد و در لایه ظرفیت یک حفره با بار مثبت

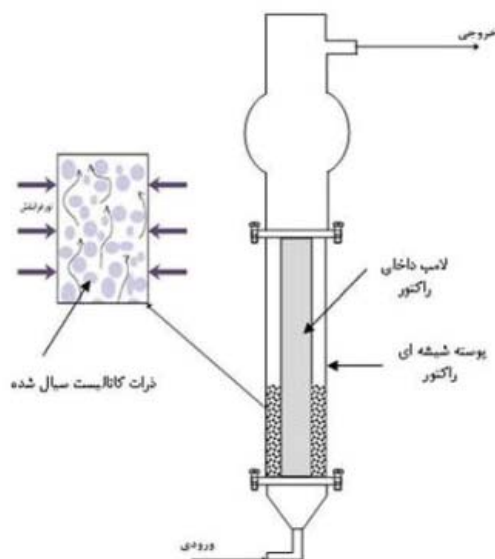
ایجاد می‌گردد. الکترون‌ها و حفره‌های با بار مثبت به ترتیب واکنش‌های احیاء و اکسیداسیون ترکیبات جذب شده به سطح فوتوکاتالیست را راهبری می‌نمایند. در طی واکنش PCO، از اکسیداسیون آب جذب شده بر روی سطح فوتوکاتالیست رادیکال هیدروکسیل ($^{\circ}\text{OH}$) تولید شده و به عنوان یک اکسید کننده قوی آلاینده‌های آلی را تخریب می‌نماید (Zhao and Yang, 2003).

در مطالعه اکسیداسیون فوتوکاتالیستی ترکیبات آلی، از راکتورهای مختلفی نظیر راکتورهای صفحه تخت، مونولیت لانه زنبوری، حلقوی و بستر سیال استفاده شده است (Birnie *et al.*, 2006). راکتورهای ذکر شده، به غیر از راکتور بستر سیال، در گروه راکتورهای بستر ثابت تقسیم بندی می‌شوند. کاتالیست به کار رفته در راکتورهای بستر ثابت، در محل خود ثابت و بدون حرکت است، در حالی که در راکتور بستر سیال، ذراتی که بر روی آن‌ها کاتالیست نشاندگی شده است، در داخل راکتور به راحتی سیال شده و حرکت می‌کنند. از آنجایی که در راکتورهای بستر سیال، دبی‌های نسبتاً بالایی از گازها وارد راکتور می‌شود و تماس موثری بین فوتون‌های نور فرابنفش، کاتالیست جامد و گازهای واکنش دهنده فراهم می‌گردد، مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند (Lim and Kim, 2004; Nelson *et al.*, 2007). در مطالعه حاضر متیل اتیل کتون به عنوان آلاینده مدل انتخاب شد و اکسیداسیون فوتونانوکاتالیستی بخار آن در یک راکتور بستر سیال با حضور نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم مطالعه گردید.

روش کار

تهیه کاتالیست

این تحقیق با استفاده از یک ست آب ساخت غلظت به منظور تهیه کاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، نانو پودر TiO_2 (دگوسا P25) در آب مقطر حل گردید. برای



شکل ۱: شمای راکتور بستر سیال فتوکاتالیستی

سیال از یک استوانه شیشه‌ای با قطر داخلی ۴ سانتی متر و ارتفاع ۱۰۰ سانتی متر ساخته شده است. به منظور نوردهی بهتر، یک لامپ فرابنفش ۱۵ واتی در مرکز راکتور قرار داده شد. در بیرون و مجاورت پوسته راکتور ۴ لامپ فرابنفش ۱۵ واتی به‌طور قرینه چیده شدند.

غلظت‌های مورد نظر متیل اتیل کتون و بخار آب به ترتیب از طریق عبور هوا از داخل ایمپینجرهای حاوی متیل اتیل کتون و آب حاصل گردید. فلوی عبوری از راکتور توسط روتامتر در گستره ۰/۵ تا ۲ دسی مترمکعب در دقیقه که معادل با سرعت‌های U_{mf2} تا U_{mf4} بود، تنظیم گردید. لامپ‌های فرابنفش زمانی روشن شدند که غلظت متیل اتیل کتون در ورودی و خروجی راکتور به یک اندازه رسیده بود. کارایی فرایند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی در حالت پایدار عملکرد راکتور بستر سیال محاسبه گردید. غلظت متیل اتیل کتون در ورودی و خروجی راکتور، از طریق تزریق نمونه‌های گازی به دستگاه گاز کروماتوگرافی Varian CP-3800 مجهز به دکتور یونش شعله ای (FID) تعیین گردید. به‌منظور

انحلال بهتر از حمام اولتراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه استفاده شد. سپس زیرپایه گاما آلومینا به ظرف محتوی محلول TiO_2 اضافه گردید و ۴۵ دقیقه دیگر در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. کاتالیست تهیه شده در یک آن به مدت ۲۴ ساعت با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس خشک گردید. به منظور کلسینه کردن آن از یک کوره الکتریکی استفاده شد. دمای کوره الکتریکی با شیب دمایی ۱۰ درجه سلسیوس در هر دقیقه از دمای محیط به دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس رسید و به مدت ۲ ساعت در این دما نگهداشته شد. در تهیه کاتالیست به ازای هر گرم Al_2O_3 از ۰/۲ گرم TiO_2 استفاده گردید. در هر آزمایش مقدار ۳۰ گرم از کاتالیست تهیه شده در داخل راکتور ریخته شد و با عبور هوای حاوی بخار متیل اتیل کتون در فاصله بین لامپ داخلی و پوسته راکتور سیال گردید.

راکتور بستر سیال

شکل شماتیک راکتور بستر سیال مورد استفاده، در شکل ۱ نشان داده شده است. پوسته راکتور بستر

کالیبراسیون دستگاه گاز کروماتوگرافی، غلظت های معین متیل اتیل کتون با روش استاتیک در داخل کیسه های تدلار تهیه گردید و با تزریق نمونه های گازی به دستگاه گاز کروماتوگرافی منحنی کالیبراسیون ترسیم شد.

یافته ها

تعیین حداقل سرعت سیال سازی کاتالیست

به منظور تعیین حداقل سرعت سیال سازی U_{mf} Minimum fluidization velocity کاتالیست، تغییرات افت فشار بستر (بر حسب میلی متر آب) در مقابل سرعت ظاهری گاز ترسیم گردید و سرعت $1/17 \text{ cm/s}$ به عنوان U_{mf} تعیین شد. در شکل های ۲ و ۳، سرعت گاز در راکتور (محور افقی نمودار) بر حسب نسبت سرعت ظاهری گاز به حداقل سرعت سیال سازی (U_g/U_{mf}) بیان گردیده است.

تاثیر بخار آب بر واکنش اکسیداسیون فوتوکاتالیستی

متیل اتیل کتون

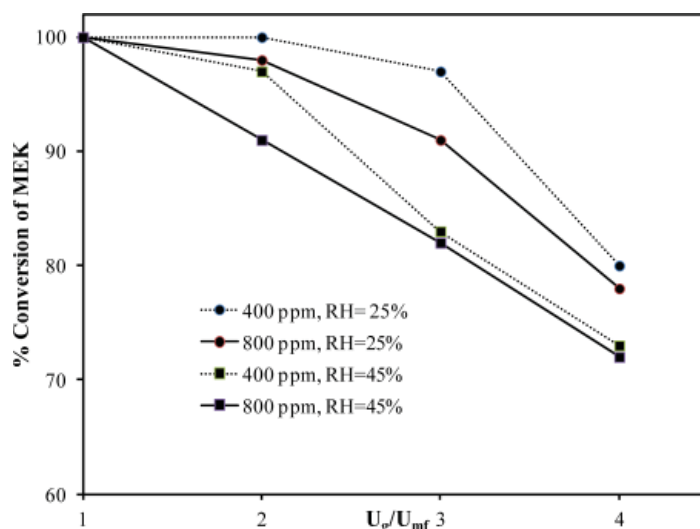
از آنجایی که در فرایند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی، مولکول های آب جذب شده بر روی سطح کاتالیست در

شکل گیری رادیکال های هیدروکسیل نقش بسزایی دارند، به منظور بررسی تاثیر مقدار بخار آب بر واکنش اکسیداسیون فوتوکاتالیستی متیل اتیل کتون، اکسیداسیون غلظت های ۴۰۰ و ۸۰۰ پی پی ام متیل اتیل کتون در رطوبت های نسبی ۲۵٪ و ۴۵٪ انجام گرفت (شکل ۲). همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، تخریب فوتوکاتالیستی متیل اتیل کتون در رطوبت نسبی ۴۵٪ نسبتا کم تر از رطوبت نسبی ۲۵٪ می باشد.

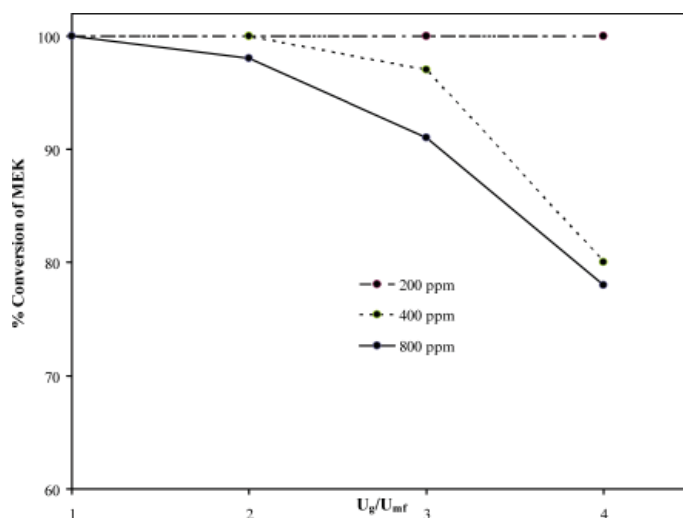
تاثیر غلظت اولیه متیل اتیل کتون بر واکنش

اکسیداسیون فوتوکاتالیستی آن

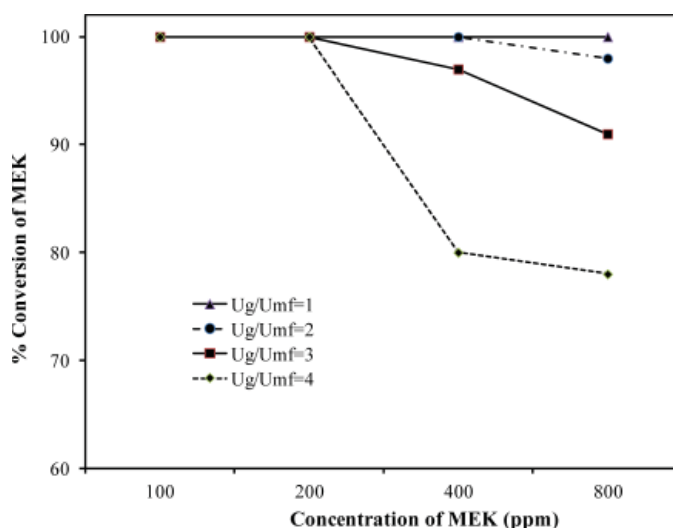
غلظت اولیه آلاینده به عنوان یکی از عوامل تاثیر گذار در واکنش اکسیداسیون فوتوکاتالیستی آلاینده ها تلقی می گردد. بنابراین تاثیر غلظت اولیه متیل اتیل کتون در گستره غلظت ۲۰۰ تا ۸۰۰ پی پی ام در تخریب فوتوکاتالیستی آن مطالعه گردید (شکل ۳). همان طور که ملاحظه می گردد، با افزایش غلظت اولیه متیل اتیل کتون از ۲۰۰ تا ۸۰۰ پی پی ام، کارایی تخریب فوتوکاتالیستی کاهش می یابد. همچنین با افزایش سرعت ظاهری گاز در راکتور بستر سیال، کاهش کارایی فزونی می یابد.



شکل ۲: تاثیر رطوبت نسبی در تخریب فوتوکاتالیستی متیل اتیل کتون



شکل ۳: تاثیر غلظت اولیه متیل اتیل کتون در تخریب فوتوکاتالیستی آن



شکل ۴: تاثیر سرعت ظاهری گاز در تخریب فوتوکاتالیستی متیل اتیل کتون در رطوبت ۲۵٪

قرار گرفت (شکل ۴). همان طور که ملاحظه می‌گردد، در غلظت‌های اولیه ۱۰۰ و ۲۰۰ پی پی ام، افزایش سرعت ظاهری گاز تغییری در کارایی تخریب متیل اتیل کتون ایجاد نمی‌نماید ولی با افزایش غلظت از ۲۰۰ به ۸۰۰ پی پی ام، افزایش سرعت ظاهری گاز منجر به کاهش تخریب متیل اتیل کتون می‌گردد.

تاثیر سرعت ظاهری گاز بر واکنش اکسیداسیون فوتوکاتالیستی متیل اتیل کتون
 سرعت ظاهری گاز به عنوان یکی از پارامترهای هیدرودینامیکی راکتور بستر سیال مطرح می‌باشد و در کارایی راکتور نقش بسزایی دارد. لذا تاثیر سرعت ظاهری گاز در تخریب فوتوکاتالیستی متیل اتیل کتون مورد مطالعه

بحث

تعداد محل های فعال کاتالیست محدود می‌باشد (Mo *et al.*, 2009) و در غلظت های بالاتر بخشی از مولکول های آلاینده بدون شرکت در واکنش، راکتور را ترک می‌نمایند. نتایج مشابه در راکتورهای بستر سیال و بستر ثابت در مورد آلاینده‌های تولوئن و فرمالدئید گزارش شده است (Tomašić *et al.*, 2008; Kuo *et al.*, 2009).

در راکتور بستر سیال، در اثر عبور سیال از داخل بستر، حباب تشکیل می‌گردد و با افزایش سرعت ظاهری گاز اندازه حباب ها بزرگ‌تر می‌گردد. بنابراین انتظار می‌رود درصد تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده در راکتور بستر سیال در سرعت‌های ظاهری گاز بالاتر کاهش یابد. Lim T.H. و همکاران دلیل کاهش درصد تبدیل اکسید نیتریک را در سرعت های ظاهری گاز بالا، شکل گیری حباب در راکتور بستر سیال و عبور بخشی از مولکولهای واکنش نداده از میان این حباب ها مرتبط دانسته اند (Lim *et al.*, 2000). هم‌چنین در تخریب فوتوکاتالیستی تولوئن با استفاده از کاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم-کربن فعال، کاهش کارایی راکتور بستر سیال در اثر افزایش دبی حجمی از ۵ به ۱۵ لیتر بر دقیقه گزارش گردیده است (Kuo *et al.*, 2009).

نتیجه گیری

در این مطالعه اکسیداسیون فوتوکاتالیستی متیل اتیل کتون در راکتور بستر سیال بررسی گردید. از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به عنوان فوتوکاتالیست در تخریب آلاینده استفاده شد. جذب رقابتی بین مولکول های آب و متیل اتیل کتون در رطوبت بالاتر، باعث کاهش تخریب آلاینده گردید. با افزایش سرعت ظاهری گاز، درصد تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده آلی کاهش یافت.

در این مطالعه تاثیر عواملی از قبیل بخار آب، غلظت آلاینده و سرعت ظاهری گاز بر اکسیداسیون فوتوکاتالیستی متیل اتیل کتون در یک راکتور بستر سیال مطالعه گردید. در فرایند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی، مولکول‌های آب جذب شده بر روی سطح کاتالیست به رادیکال‌های هیدروکسیل تبدیل می‌شوند و به‌عنوان عامل پیشبرنده واکنش عمل می‌کنند. ولی از آنجایی که دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان یک ماده آب دوست مطرح می‌باشد (Cao *et al.*, 2000)، جذب مولکول‌های آب بر روی آن می‌تواند مقداری از سطح فعال فوتوکاتالیست را پوشش داده و از فعالیت فوتوکاتالیستی آن تا حدی بکاهد. در این مطالعه افزایش رطوبت نسبی از ۲۵% به ۴۵%، باعث ایجاد جذب رقابتی مولکول‌های آب و متیل‌اتیل‌کتون گردید و کاهش کارایی در رطوبت نسبی بالاتر را می‌توان به این پدیده نسبت داد. Lim T. H. و Kim S. D.، اثر بازدارندگی رطوبت بالا را در تخریب فوتوکاتالیستی تری‌کلرواتیلن در راکتور بستر سیال نشان دادند (Lim and Kim, 2005). در مطالعه اکسیداسیون فوتوکاتالیستی سیکلوهگزان در راکتور بستر سیال، در گستره غلظت ۷/۵ تا ۱۱۲/۵ میکروگرم در لیتر سیکلوهگزان، رطوبت بهینه ۲۲/۱۳ تا ۲۶/۸ درصد به‌دست آمده (Geng *et al.*, 2010). می‌توان نتیجه گرفت که بخار آب تاثیر مشابهی بر اکسیداسیون فوتوکاتالیستی سیکلوهگزان و متیل اتیل کتون دارد.

در بررسی اثر غلظت اولیه متیل اتیل کتون بر اکسیداسیون فوتوکاتالیستی آن، کاهش کارایی تخریب در اثر افزایش غلظت آلاینده از ۲۰۰ به ۸۰۰ پی پی ام می‌تواند نشانگر این باشد که

تشریح و تقدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب تشکر و تقدردانی خود را از دانشگاه علوم پزشکی تهران به عنوان حامی مالی این پژوهش با شماره ثبت ۱۱۸۰۴ اعلام می‌دارد. هم‌چنین از کارشناسان محترم آزمایشگاه مرکزی گروه مهندسی بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران تقدردانی به‌عمل می‌آید.

منابع

6. Jorio, H., Kiared, K., Brzezinski, R., Leroux, A., Viel, G. and Heitz, M. 1998. Treatment of air polluted with high concentrations of toluene and xylene in a pilotscale biofilter. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 73, 183-196.
7. Kuo, H., Wu, C. & Hsu, R. 2009. Continuous reduction of toluene vapours from the contaminated gas stream in a fluidised bed photoreactor. *Powder Technology*, 195, 50-56.
8. Lim, T. H., Jeong, S. M., Kim, S. D. and Gynenis, J. 2000. Photocatalytic decomposition of NO by TiO₂ particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 134, 209-217.
9. Lim, T. H. and Kim, S. D. 2004. Trichloroethylene degradation by photocatalysis in annular flow and annulus fluidized bed photoreactors. *Chemosphere*, 54, 305-312.
10. Lim, T. H. and Kim, S. D. 2005. Photocatalytic degradation of trichloroethylene (TCE) over TiO₂/silica gel in a circulating fluidized bed (CFB) photoreactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44, 327-334.
11. Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., Lamson, J. J. and Zhao, R. 2009. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmospheric Environment*, 43, 2229-2246.
12. Nelson, R. J., Flakker, C. L. and Muggli, D. S. 2007. Photocatalytic oxidation of methanol using titania-based fluidized beds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 69, 195-189.
1. Alberici, R. M. and Jardim, W. F. 1997. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 14, 55-68.
2. Beauchet, R., Magnoux, P. and Mijoin, J. 2007. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) mixture (isopropanol/o-xylene) on zeolite catalysts. *Catalysis Today*, 124, 118-123.
3. Birnie, M., Riffat, S. and Gillott, M. 2006. Photocatalytic reactors: design for effective air purification. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 1, 47-58.
4. Cao, L., Gao, Z., Suib, S. L., Obee, T. N., Hay, S. O. and Freihaut, J. D. 2000. Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO₂ catalysts: Studies of deactivation and regeneration. *Journal of Catalysis*, 196, 253-261.
5. Geng, Q., Guo, Q. and Yue, X. 2010. Adsorption and Photocatalytic Degradation Kinetics of Gaseous Cyclohexane in an Annular Fluidized Bed Photocatalytic Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 4644-4652.

14. Zhao, J. and Yang, X. 2003. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment*, 38, 645-654.
13. Tomašić, V., Jović, F. and Gomzi, Z. 2008. Photocatalytic oxidation of toluene in the gas phase: Modelling an annular photocatalytic reactor. *Catalysis Today*, 137, 350-356.