

بررسی عملکرد راکتور غشایی سرامیکی پروسکایتی BSCFO در اکسیداسیون جزیی متان جهت تولید گاز سنتز

پژوهش‌نفت

سال بیست و دوم
شماره ۷۰

صفحه ۷۶-۶۸، ۱۳۹۱

تاریخ دریافت مقاله: ۸۹/۱۱/۳

تاریخ پذیرش مقاله ۹۰/۱۲/۲۲

انسبه گنجی بابا خانی^{۱*}، جعفر توفیقی^۲، لاله شیرازی^۱، زهرا طاهری^۳، محمد علی خداقلی^۱

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز، واحد تبدیلات گازی

۲- دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

۳- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، واحد مواد افزودنی به سوخت

ganjie@ripi.ir

واژه‌های کلیدی: غشاء سرامیکی، راکتور غشایی، اکسیداسیون
جزیی متان، گاز سنتز

مقدمه

استفاده اقتصادی از گاز طبیعی در کل دنیا بسیار مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به اینکه هزینه انتقال گاز طبیعی با مسافت افزایش می‌یابد، طی دو دهه اخیر، طرح تبدیلات گازی^۱ به دلیل استفاده اقتصادی از گاز طبیعی و تبدیل آن به مواد شیمیایی با ارزش، به شدت در حال توسعه است.

در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای تبدیل مستقیم و غیر مستقیم متان صورت گرفته است. تبدیل مستقیم شامل فرآیند جفت شدن اکسایشی متان^۲، اکسیداسیون گزینشی متان به متانول و فرمالدئید می‌باشد. تبدیل غیرمستقیم شامل تبدیل گاز طبیعی به گاز سنتز (CO+H₂) و سپس تبدیل گاز سنتز به محصولات با ارزشی چون سوخت‌های مایع و متانول است [۱ و ۲].

چکیده

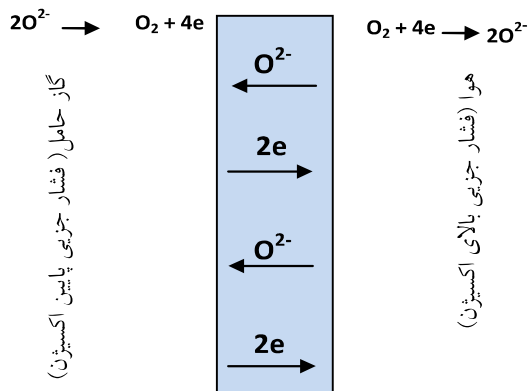
مواد سرامیکی پروسکایتی $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCFO) با استفاده از روش کمپلکس EDTA و اسید سیتریک سنتز و به شکل دیسکی شکل‌دهی شد و در راکتور غشایی استفاده گردید. عملکرد این غشاء راکتوری جهت بارگذاری کاتالیست $Ni/\alpha-Al_2O_3$ فرآیند اکسیداسیون جزیی متان مورد بررسی قرار گرفت. در زمان‌های اولیه، شار عبور اکسیژن، میزان تبدیل متان و گزینش‌پذیری تولید CO وابستگی زیادی به حالت نیکل در کاتالیست (اکسیدی و یا Ni⁰) داشت. بعد از حدود ۱۷ ساعت از شروع واکنش، شرایط پایدار حاصل شد و شار عبور اکسیژن، میزان تبدیل متان و گزینش‌پذیری تولید CO به ترتیب به $98/3$ و $80/5$ ، $9/3$ ml/(min.cm²) رسید. عملکرد غشاء راکتور BSCFO در دماهای مختلف (۸۵۰-۹۵۰ °C) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج خوبی در دماهای بالا حاصل شد، به طوری که در دمای ۹۵۰ °C، میزان تبدیل متان و گزینش‌پذیری تولید CO به ترتیب به $98/2$ و $98/5$ رسید. میزان شار اکسیژن در شرایط واکنش در دمای ۹۵۰ °C برابر $11/6$ ml/(min.cm²) بود که حدود ۵/۱ برابر بیشتر از شرایط هلیوم- هوا است. نتایج نشان داد که در شرایط واکنش، مرحله تبادل سطحی در عبور اکسیژن نقش مهمی پیدا می‌کند.

1. Gas to Liquid (GTL)

2. Oxidative Coupling of Methane (OCM)

با خاصیت هدایت دوگانه با فرآیند POM که منجر به جداسازی همزمان اکسیژن با اکسیداسیون کاتالیستی در یک واحد می‌گردد، می‌تواند باعث استفاده مستقیم هوا به عنوان اکسیدکننده شود [۶-۸]. به علاوه حرارت تولیدی واکنش POM دمای مورد نیاز برای نفوذ اکسیژن را تأمین می‌کند. این تکنولوژی ضمن ساده‌سازی فرآیند، هزینه فرآیند GTL را در حدود ۲۰-۳۰٪ کاهش می‌دهد [۹].

در پروسکایت‌ها با افزایش دما و یا کاهش فشار جزئی اکسیژن، بخشی از اتم‌های اکسیژن از ساختار کریستالی خارج می‌شوند و جاهای خالی اکسیژن را تشکیل می‌دهند. به عبارت دیگر در ساختار پروسکایتی، نقص اکسیژنی به وجود می‌آید. این ویژگی باعث می‌شود وقتی که غشاء پروسکایتی در معرض اختلاف فشار جزئی اکسیژن قرار می‌گیرد، گرادیان جاهای خالی اکسیژن در غشاء ایجاد شود. در این حالت اکسیژن از سمتی که فشار جزئی بالاتری دارد، از طریق جاهای خالی اکسیژن به سمت دیگر می‌رود. در شکل ۱ مکانیسم عملکرد غشاء پروسکایتی نشان داده شده است.



شکل ۱- مکانیسم عملکرد غشاء پروسکایتی در عبور اکسیژن

اولین بار Teraoka و همکاران در سال ۱۹۸۵ عبور اکسیژن با فلاکس بالا را برای موادی با کبالت زیاد گزارش کردند که به دلیل غلظت بالای جاهای خالی اکسیژن در بعضی از دماها و فشار جزئی اکسیژن، بسیار شکننده بود. از آن به بعد، تحقیقات بر روی موادی با ساختار پروسکایتی با نقص اکسیژنی متمرکز شد [۱۰].

توسعه این غشاها با عبوردهی بالای اکسیژن و پایداری طولانی مدت، مهم‌ترین چالش برای کاربرد موفقیت‌آمیز

در تبدیل مستقیم، به دلیل اینکه محصولات تولیدی بسیار فعال‌تر از مواد اولیه هستند، به راحتی به CO_2 و H_2O اکسید می‌شوند که باعث کاهش گزینش‌پذیری محصولات مطلوب می‌گردد. تاکنون تبدیل مستقیم کاربرد صنعتی پیدا نکرده است. در حال حاضر کاربرد گاز طبیعی در صنایع شیمیایی، اساساً به صورت تبدیل غیر مستقیم (تبدیل آن به گاز سنتز در مرحله اول) می‌باشد.

برای تولید گاز سنتز، گزینه‌های مختلفی از جمله اکسیداسیون جزئی متان، تبدیل با بخار که در حال حاضر صنعتی است و تبدیل با CO_2 که در مرحله توسعه است، وجود دارد [۳].

واکنش‌های تبدیل با بخار



و تبدیل با CO_2



به شدت گرماگیر هستند و نیاز به دمای بالا و سرمایه‌گذاری سنگین برای تأمین انرژی دارند. فرآیند POM یک واکنش گرمازا است، ضمن اینکه سرعت واکنش آن ۲ برابر واکنش تبدیل با بخار می‌باشد. علاوه بر این، نسبت تولید CO به H_2 آن، برابر ۲:۱ است که برای واکنش فیشر-تروپش بسیار مناسب است [۴].

در صورت استفاده از روش اکسیداسیون جزئی متان، هزینه تولید گاز سنتز به دلیل عدم نیاز به منبع انرژی خارجی به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. علی‌رغم اینکه کاتالیزورهای بسیار فعالی برای تبدیل متان به گاز سنتز از روش اکسیداسیون جزئی با گزینش‌پذیری مناسب H_2 و CO و درصد تبدیل بالای متان گزارش شده است، هنوز این روش در مقیاس صنعتی با چند مشکل از جمله ایجاد نقاط داغ، فرار دمایی، هزینه بالای تولید اکسیژن خالص و خطر انفجار به دلیل اختلاط متان و اکسیژن در حجم بالا مواجه است. یکی دیگر از مشکلات موجود در واکنش تولید گاز سنتز از روش اکسیداسیون جزئی، مسأله خالص‌سازی اکسیژن و هزینه بالای آن است، به طوری که هزینه تولید اکسیژن خالص، بالغ بر ۴۵٪ کل هزینه فرآیند POM گزارش شده است [۵].

اخیراً تلفیق غشاهاى سرامیکی از نوع پروسکایتی

پرس به صورت دیسکی شکل داده شد. جزییات این روش در منابع قبلی آمده است [۱۷ و ۱۸].

آزمایش‌های راکتور غشایی در یک سیستم عمودی عبور گاز در دمای بالا انجام شد که در شکل ۲ نشان داده شده است. از واشرهای پیرکسی جهت آب‌بندی استفاده گردید. با استفاده از کنترل کننده‌های شدت جریان مارک Bronkhorst، هلیوم و متان از بالا و هوا از پایین وارد راکتور می‌شوند. گازها در دو طرف، توسط لوله‌های کوارتزی تا نزدیکی غشاء هدایت می‌شوند. گازهای خروجی از راکتور توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی (Varian CP-3800 GC) مجهز به آشکارساز حرارتی آنالیز می‌گردند. برای آنالیز گازهای N_2 و O_2 ، CO ، CO_2 ، CH_4 ، C_2H_4 ، C_2H_6 ستون Chromosorb 101 و برای گاز H_2 ستون غربال مولکولی 5A استفاده شد. تبدیل متان ($\% \text{Conv. } CH_4$)، گزینش‌پذیری CO ($\% \text{ Selectivity } CO$) و شار عبور اکسیژن (J_{O_2}) از روابط ذیل محاسبه می‌شود:

$$\% \text{ Conv. } CH_4 = 1 - \frac{F_{CH_4}^{out}}{F_{CH_4}^{in}} \quad (1)$$

$$\% \text{ Selectivity } = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4}^{in} - F_{CH_4}^{out}} \quad (2)$$

$$J_{O_2} = \frac{1/2F_{CO} + F_{CO_2} + 1/2F_{H_2O} + F_{O_2}}{S} \quad (3)$$

که در آنها F_i شدت جریان مولی گاز خروجی i و S سطح مفید غشاء است.

بررسی عملکرد واکنش POM در غشاء راکتور BSCFO، در دو حالت زیر انجام گرفت:

حالت اول: بعد از اینکه راکتور به طور کامل آب‌بندی شد، جریان هلیوم و هوا وارد راکتور شده و بعد از اطمینان از دستیابی به شرایط پایدار عبور اکسیژن، کاتالیست Ni/Al_2O_3 در راکتور قرار داده شد و جریان گاز متان نیز برقرار گردید.

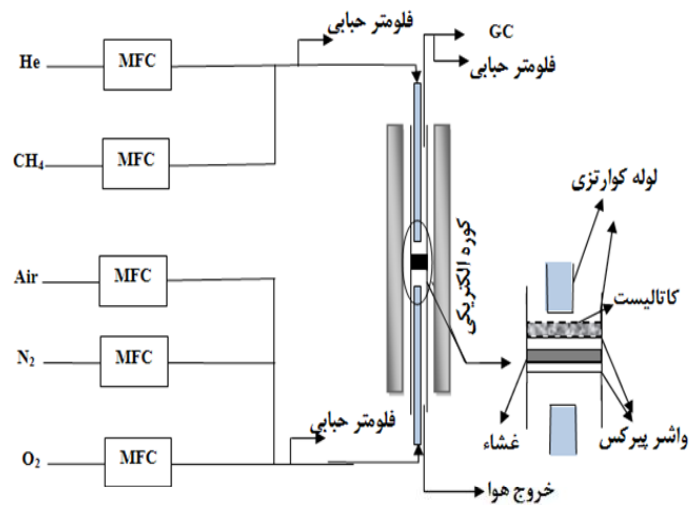
حالت دوم: بعد از اینکه راکتور به طور کامل آب‌بندی شد، جریان هلیوم و هوا وارد راکتور شده و پس از اطمینان از دستیابی به شرایط پایدار عبور اکسیژن، کاتالیست Ni/Al_2O_3 در راکتور قرار داده شد و دمای راکتور تا $1000^\circ C$ بالا برده شد و به مدت ۲ ساعت در این دما باقی ماند. سپس مجدداً راکتور با نرخ $5^\circ C/min$ تا دمای $750^\circ C$ سرد شده و متان به راکتور وارد شد.

آنها در تولید گاز سنتز می‌باشد. یک نمونه عمومی برای غشاهای هادی یونی-الکترونی، ساختاری به شکل $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ است. این مواد یکی از کاندیداهای جداسازی اکسیژن از هوا هستند. سایر مواد با فرمول $(La, Sr, Ba, Ca)(Fe, Cr, Ti, Nb, Co)O_{3-\delta}$ نیز جهت استفاده در تکنولوژی غشاء راکتورها (به عنوان مثال در تبدیل متان به گاز سنتز) مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۱-۱۳].

از بین پروسکایت‌های $MIEC$ ، غشاء SCFO دارای بالاترین فلاکس اکسیژن می‌باشد. ولی این غشاء در محیط گاز سنتز به شدت ناپایدار است. اگرچه جانشینی کاتیون Sr با دیگر یون‌های فلزی با ظرفیت بالاتر و یا جانشینی CO با دیگر یون‌های فلزی انتقالی می‌تواند پایداری مواد را بهبود بخشد، ولی فلاکس اکسیژن پایین می‌آید. Shao و همکارانش [۱۴] گزارش کردند در صورتی که قسمتی از Sr در SCFO با یون Ba با همان ظرفیت شیمیایی $(+2)$ ولی شعاع یونی بزرگ‌تر، جانشین شود، پایداری مواد در دمای بالا همراه با افزایش فلاکس اکسیژن، بهبود می‌یابد. به همین دلیل در آزمایشگاه، مواد پروسکایتی بر روی ساختار فازی، خواص آزادسازی اکسیژن از ساختار کریستالی، پایداری ساختاری و عبوردهی اکسیژن از این گروه از مواد اکسیدی انجام شد [۱۵]. در بین این گروه از مواد پروسکایتی، غشاء $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ، ضمن داشتن بالاترین عبوردهی اکسیژن، پایداری ساختاری خوبی از خود نشان داد. در تحقیقات دیگری [۱۶]، اثر پارامترهای سینترینگ بر خواص مورفولوژی و ساختار فازی غشاء $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCFO) مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین در گزارش دیگری [۱۷]، به بررسی عملکرد این غشاء تحت شرایط عملیاتی مختلف پرداخته شد. در این تحقیق در ادامه مطالعات تحقیقاتی بر روی این غشاء، عملکرد غشاء راکتور BSCFO در فرآیند اکسیداسیون جزیی متان جهت تولید گاز سنتز بر روی کاتالیست $Ni/\alpha-Al_2O_3$ مورد بررسی قرار گرفت.

آزمایش‌ها

مواد پروسکایتی $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ با استفاده از روش کمپلکس EDTA و اسید سیتریک تهیه و با روش



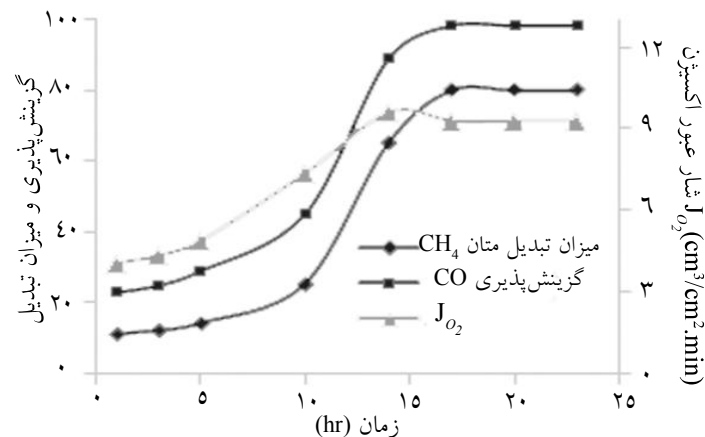
شکل ۲- سامانه آزمایشگاهی راکتور غشایی تولید گاز سنتز

هوای هلیوم می‌باشد. میزان تبدیل متان و گزینش پذیری تولید CO به ترتیب برابر $11/3$ و $23/2\%$ است. با گذشت زمان، گزینش پذیری تولید CO، تبدیل CH_4 و شار عبور اکسیژن به تدریج زیاد می‌شود تا اینکه بعد از ۱۰ ساعت، به یک‌باره جهشی در عملکرد راکتور مشاهده شده و پس از گذشت ۱۷ ساعت، گزینش پذیری تولید CO و میزان تبدیل متان به ترتیب برابر $98/3\%$ و $80/5\%$ می‌شود و شار عبور اکسیژن به $9/3 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ می‌رسد. بنابراین زمان رسیدن به شرایط پایدار برای غشاء BSCFO، حدود ۱۷ ساعت است. کاتالیست Ni/Al_2O_3 در غشاء راکتور POM در این تحقیقات به کار رفت.

نتایج و تجزیه و تحلیل

نتایج آزمایشات حالت اول

در حالت اول بعد از آب بندی، راکتور تا دمای 850°C گرم شده و کاتالیست Ni/Al_2O_3 از طریق لوله کوارتزی درون راکتور بر روی سطح غشاء ریخته شد. سپس متان رقیق شده با غلظت 50% و با شدت جریان کلی $40 \text{ ml}/\text{min}$ وارد راکتور شد. شدت جریان هوا برابر $200 \text{ ml}/\text{min}$ بود. در این حالت به دلیل اینکه کاتالیست احیاء نشده به راکتور افزوده شد، مدتی طول کشید تا عملکرد راکتور به حالت پایدار برسد. نتایج عملکرد راکتور در زمان‌های اولیه برای غشاء BSCFO در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به این شکل بعد از یک ساعت، شار عبور اکسیژن برابر



شکل ۳- نتایج عملکرد راکتور در زمان‌های اولیه واکنش POM برای غشاء BSCFO در دمای 850°C (غلظت متان 50% ، شدت جریان مخلوط متان و هلیوم $40 \text{ ml}/\text{min}$ و شدت جریان هوا $200 \text{ ml}/\text{min}$)

غشاء BSCFZO در فرآیند POM بسیار پایین‌تر از BSCFO است. لذا با این استدلال می‌توان گفت که مقاومت در برابر ترکیب شدن با CO_2 برای غشای BSCFO به مراتب بیشتر از LSCFO است که باعث می‌شود به راحتی ساختار سطحی خود را جهت عبور بالای اکسیژن، تنظیم نماید.

نتایج آزمایشات حالت دوم

شار عبور اکسیژن، میزان تبدیل متان، گزینش‌پذیری تولید CO و نسبت متان به اکسیژن برای غشای BSCFO به صورت تابعی از دما در شکل ۴ نشان داده شده است. در این حالت کاتالیست بر روی غشاء ریخته می‌شود و کلیه نتایج در شرایط پایدار گزارش شده است. در تمامی آزمایشات، شدت جریان هوا و متان رقیق شده ثابت و به ترتیب برابر 200 ml/min و 40 ml/min و درصد متان برابر 50% در نظر گرفته شد. میزان تبدیل متان و شار عبور اکسیژن به وضوح با افزایش دما افزایش می‌یابد، به طوری که در دمای 950°C ، میزان تبدیل متان به $98/5\%$ رسید و شار اکسیژن که در دمای 750°C برابر $750 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ بود، در دمای 950°C به $11/6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ رسید. این مقدار شار برای اکسیژن از حداقل مقداری که Steele [۲۱] برای اقتصادی بودن این فرآیند ($10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) مطرح کرده به مقدار قابل قبولی بالاتر می‌باشد. میزان گزینش‌پذیری تولید CO ثابت و حدوداً برابر 98% بود.

همان گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، دما اثر قابل توجهی روی عملکرد غشاء راکتور POM دارد که به دلیل وابستگی زیاد شار عبوری اکسیژن از غشاء و همچنین واکنش اکسیداسیون جزئی متان به دما می‌باشد. در شدت جریان ثابت متان، نسبت متان به اکسیژن و شار اکسیژن با تغییر دما، تغییر می‌نماید و این تغییر بر روی تبدیل متان و گزینش‌پذیری محصول اثر می‌گذارد.

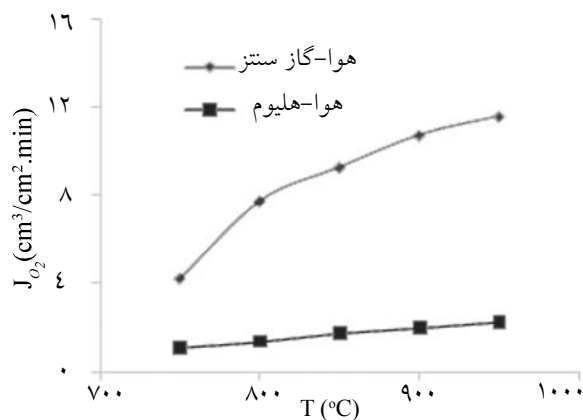
همچنین تغییر ترکیبات محصول بر فشار جزئی اکسیژن در سمت واکنش و به طور متناوب بر روی عبوردهی اکسیژن اثر می‌گذارد و در نهایت یک حالت پایدار بین شار اکسیژن و واکنش اکسیداسیون جزئی متان به وجود می‌آید. افزایش جاهای خالی اکسیژن با افزایش دما سبب افزایش شار اکسیژن و به دنبال آن افزایش نفوذ پذیری اکسیژن از غشاء می‌شود.

نیکل پایدار در حالت اکسیدی به صورت NiAlO_4 است که برای احتراق متان مناسب بوده و فعالیت پایینی دارد. به همین دلیل گزینش‌پذیری تولید CO_2 در ابتدا خیلی زیاد است. احیاء اولیه NiAlO_4 به حالت Ni^0 ، کم کم شروع شده و فرآیند احیاء با تولید H_2 و CO شدت می‌یابد. دو فرآیند احیاء NiAlO_4 به Ni^0 و تولید CO و H_2 ، یکدیگر را تسریع کرده و منجر به افزایش سریع گزینش‌پذیری تولید CO و تبدیل متان می‌شوند. در راکتورهای بستر ثابت، کاتالیست POM برای رسیدن به فعالیت پایدار به مدت زمانی حدود یک ساعت نیازمند است، اما با توجه اینکه در راکتورهای غشایی، تولید اکسیژن از طریق عبور از غشاء و به صورت تدریجی است، لذا این فرآیند در راکتورهای غشایی به مدت زمان بیشتری نیاز دارد.

زمان رسیدن به شرایط پایدار برای غشاء $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-8}$ در دمای 990°C حدود ۱۰۰ ساعت گزارش شده است [۱۹ و ۲۰]. علت تفاوت در زمان رسیدن به شرایط پایدار را به سرعت تنظیم ساختار شبکه جهت عبور اکسیژن با شار بالا در هنگام واکنش POM، نسبت داده‌اند. به این ترتیب می‌توان گفت که برای غشاء BSCFO، تنظیم ساختار خیلی سریع بوده و ساختار اولیه شبکه برای عبور اکسیژن با شار بالا مناسب است و به سرعت تنظیم می‌شود. اما برای $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-8}$ سرعت تنظیم شبکه جهت عبور اکسیژن با شار بالا، کم می‌باشد [۲۰].

Tong و همکارانش [۱۹] علت زمان‌های مختلف برای رسیدن به شرایط پایدار، برای غشاءهای مختلف را به تفاوت در مقاومت این مواد در برابر ترکیب شدن با CO_2 نسبت داده‌اند. CO_2 تولیدی در زمان‌های اولیه سطح غشاء را با تشکیل لایه کربناتی مسموم می‌کند. این لایه باید جدا شده و یا در فرآیند تنظیم ساختار، متخلخل شود. آنها برای بررسی صحت پیشنهاد خود در آزمایشات عبور اکسیژن از غشاءهای BSCFZO و BSCFO، در سمت هلیوم، گاز CO_2 با نسبت 30% حجمی وارد کرده و مشاهده کردند که میزان عبور اکسیژن برای هر دو غشاء به طور قابل ملاحظه‌ای کم شد. با قطع جریان CO_2 ، مدت زمان بازگشت به حالت اولیه برای دو غشاء متفاوت بوده و برای BSCFZO بسیار کمتر است. به همین جهت زمان رسیدن به شرایط پایدار برای

میزان شار عبور اکسیژن در محدوده دمایی (۷۵۰ تا ۹۵۰ °C) برای غشای BSCFO در شرایط هوا-هلیوم و هوا-گاز سنتز از نتایج تجربی محاسبه شده و جهت مقایسه در شکل ۶ رسم شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، عبوردهی اکسیژن با افزایش دما افزایش می‌یابد که این مسأله می‌تواند به دلیل افزایش نفوذ اکسیژن و جاهای خالی اکسیژن در غشا با بالا رفتن دما باشد. با توجه به شکل ملاحظه می‌شود که واکنش تولید گاز سنتز به شدت شار عبور اکسیژن را افزایش می‌دهد.

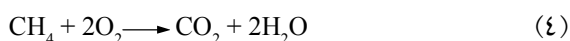


شکل ۶- مقایسه شار عبور اکسیژن در شرایط هوا-هلیوم و هوا-گاز سنتز برای غشای BSCFO

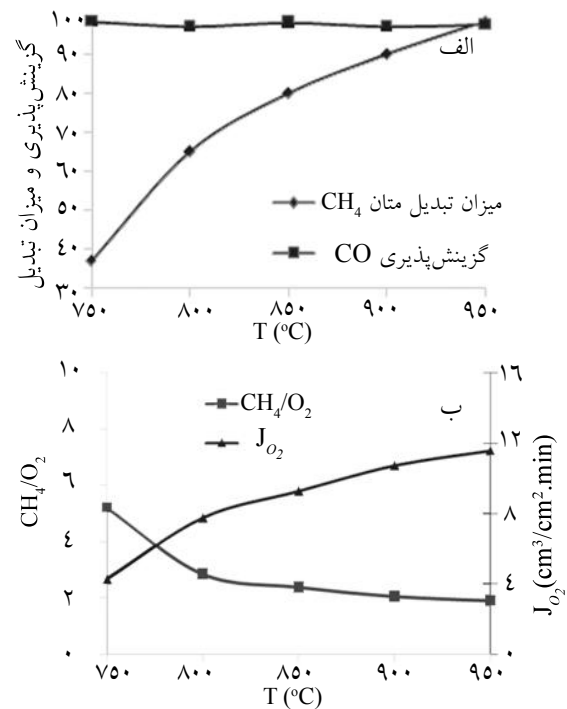
جهت توجیه علت این افزایش نیاز به آنالیز مکانیسم عبور اکسیژن و واکنش POM به طور هم زمان می‌باشد که در ادامه به تفصیل شرح داده می‌شود.

مکانیسم فرآیند اکسیداسیون جزئی متان و تبدیل آن به گاز سنتز در راکتور غشایی

عموماً دو نوع مکانیسم برای فرآیند اکسیداسیون جزئی متان و تبدیل آن به گاز سنتز پیشنهاد می‌شود. در مکانیسم اکسیداسیون جزئی مستقیم (DPO)، متان و اکسیژن واکنش داده و CO و H₂ تولید می‌گردد. این مکانیسم برای واکنش‌هایی با زمان اقامت کم گزارش شده است [۲۳]. در مکانیسم دوم، مکانیسم واکنش‌های احتراق-تبدیل (CRR)، ابتدا قسمتی از متان اکسید شده و CO₂ و H₂O تشکیل می‌شود:

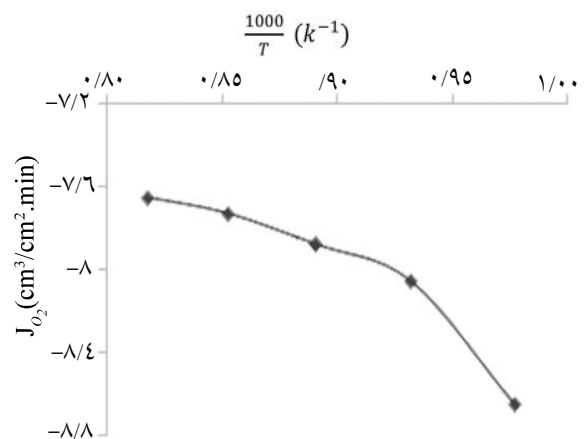


1. Direct Partial Oxidation
2. Combustion-Reforming Reaction

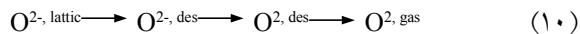


شکل ۴- اثر دما بر عملکرد راکتور غشایی BSCFO (شدت جریان خوراک شامل ۵۰٪ متان + ۵۰٪ گاز حامل برابر ۴۰ ml/min و شدت جریان هوا برابر ۲۰۰ ml/min است).

در شکل ۵ تابعیت آرنیوسی شار عبور اکسیژن بر حسب دما برای غشای BSCFO نشان داده شده است. نمودار Ln(J_{O₂}) بر حسب 1/T در دو بازه دمایی ۷۰۰-۸۵۰ °C و ۸۵۰-۹۵۰ °C خطی می‌باشد که با استفاده از شیب آنها انرژی اکتیواسیون عبور اکسیژن از غشاء BSCFO برای دمای پایین برابر ۷۵ KJ/mol و دمای بالا برابر ۲۵/۵ KJ/mol محاسبه می‌گردد. تغییر در انرژی اکتیواسیون با تغییر دما، نشان‌گر تغییر مکانیسم عبور اکسیژن می‌باشد [۲۲].



شکل ۵- تابعیت آرنیوسی شار عبور اکسیژن بر حسب دما برای غشای BSCFO



۴- اکسیژن مولکولی در فاز گاز تا سطح کاتالیست نفوذ می‌کند.
۵- اکسیژن مولکولی به اکسیژن یونی تجزیه شده و با متان واکنش می‌دهد و محصولات تولید می‌شوند.

بنابراین بخشی از اکسیژن عبور یافته، تمامی مراحل فوق را طی کرده و با متان به CO_2 تبدیل می‌شود و بخش دیگر بعد از مرحله ۲ از شبکه دفع شده و با CO و H_2 واکنش داده و باعث کاهش پتانسیل شیمیایی اکسیژن یونی در سمت پایین دستی غشاء و در نتیجه بهبود فرآیند نفوذ از غشاء می‌گردد. توضیحات اخیر به خوبی افزایش شار اکسیژن در شرایط واکنش نسبت به شرایط هلیوم هوا را توجیه می‌کند. همچنین با توجه به اینکه با این ضخامت غشاء در شرایط هلیوم- هوا، عمدتاً مرحله نفوذ تعیین کننده است، لذا تغییر انرژی اکتیواسیون غشاء در شرایط واکنش، نشانگر اهمیت یافتن تبادل سطحی و تغییر مرحله تعیین کننده در عبور اکسیژن می‌باشد. با توجه به اینکه ترکیبات اکسیژن‌دار مانند CO بر شار عبور اکسیژن اثر می‌گذارند، لذا شرایط واکنش نیز بر عبور اکسیژن و در نتیجه انرژی اکتیواسیون تأثیر دارد.

نتیجه‌گیری

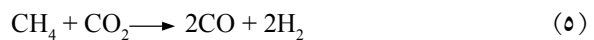
- غشاء BSCFO با روش EDTA-اسید سیتریک ساخته شد و با موفقیت در راکتور غشایی فرآیند اکسیداسیون جزئی متان به کار گرفته شد.

- میزان تبدیل متان و گزینش‌پذیری تولید CO در زمان‌های اولیه واکنش به دلیل عدم احیاء کاتالیست پایین بود که با احیاء تدریجی کاتالیست بهبود یافت.

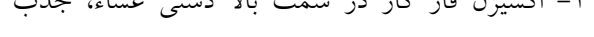
- در شرایط پایدار، غشا راکتور BSCFO عملکرد خوبی داشت. به طوری که در دمای $950^\circ C$ میزان تبدیل متان و گزینش‌پذیری تولید CO به ترتیب به $91/5\%$ و $91/2\%$ رسید.
- شار اکسیژن حاصل شده برای این غشاء، بالا و برابر $1.76 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ بود که از حداقل مقدار اقتصادی بودن این فرآیند، به مقدار قابل قبولی بالاتر است.

- تغییر انرژی اکتیواسیون غشاء در شرایط واکنش، نشان‌دهنده اهمیت یافتن تبادل سطحی و تغییر مرحله تعیین کننده در عبور اکسیژن می‌باشد.

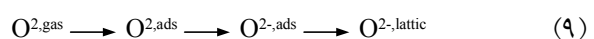
سپس CO_2 و H_2O با متان ترکیب شده و طی واکنش‌های تبدیل خشک و تبدیل با بخار، H_2 و CO تولید می‌شود.



معمولاً اکسیداسیون جزئی متان در راکتورهای غشایی با مکانیسم CRR صورت می‌گیرد [۲۴]. در بعضی منابع، علت افزایش شار اکسیژن از غشاء، کاهش فشار جزئی اکسیژن در سمت واکنش و در نتیجه افزایش اختلاف فشار جزئی اکسیژن در دو طرف غشاء عنوان شده است که نمی‌تواند تنها دلیل باشد. کاهش فشار جزئی اکسیژن در زمانی که کاتالیست استفاده نمی‌شود نیز اتفاق می‌افتد. در این حالت واکنش به سمت فرآیند زوج شدن اکسایشی متان پیش می‌رود و ممکن است هیچ اکسیژنی در محصولات اندازه‌گیری نشود. به عبارت دیگر تمام اکسیژن تولیدی مصرف شود و کمترین فشار جزئی اکسیژن در سمت واکنش به وجود آید. افزایش میزان شار اکسیژن در فرآیند OCM نسبت به حالت هلیوم - هوا، همواره کمتر از زمانی است که کاتالیست POM استفاده می‌شود و محصولات واکنش CO و H_2 است. لذا علاوه بر کاهش فشار جزئی اکسیژن، علت افزایش شار اکسیژن را باید در حضور این دو محصول جستجو نمود. گازهای CO و H_2 تولیدی، مجدداً به سطح غشا نفوذ کرده و توسط اکسیژن یونی در سطح غشاء اکسید شده و تبدیل به H_2O و CO_2 می‌شوند:



H_2O و CO_2 با متان واکنش داده و H_2 و CO تولید می‌نمایند. مکانیسم عبور اکسیژن از غشای به همراه واکنش، شامل مراحل زیر است:



۲- اکسیژن یونی شبکه‌ای و حفره الکترونی در غشاء به سمت پایین دستی نفوذ می‌کند.

۳- اکسیژن شبکه‌ای با حفره الکترونی ترکیب و از سطح غشاء دفع شده و اکسیژن مولکولی تشکیل می‌شود (عکس مرحله ۱):

قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب امتنان خود را از مدیریت پژوهش و فناوری شرکت ملی نفت ایران به جهت حمایت از تحقیقات منتهی به این نتایج، اعلام می‌دارند.

- افزایش میزان شار عبور اکسیژن در شرایط واکنش نسبت به شرایط هلیوم-هوا، تنها به مصرف اکسیژن در سمت واکنش مربوط نمی‌باشد، بلکه محصولات واکنش (CO و H_2) نیز در بهبود فرآیندهای سطحی و در نتیجه افزایش شار عبور اکسیژن، نقش مهمی دارند.

مراجع

- [1] Udengaard N. R. and Hanse J. B. N., "Sulfur passivated reforming process lowers syngas H_2/CO ratio", Oil & Gas Journal, 9 62-67, 1992.
- [2] Lunferd J. H., "Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century", Catalysis Today, 63 165-174, 2000.
- [3] Rostrup-Nielsen J. R., "New aspects of syngas production and use", Catalysis Today, 63 () 159-164, 2000.
- [4] Dong H., Shao Z., Xiong G., Tong J., Sheng S. and Yang W., "Investigation on POM reaction in a new perovskite membrane reactor", Catalysis Today, 67 3-13, 2001.
- [5] Shao Z., Dong H., Xiong G., Cong Y. and Yang W., "Performance of a mixed-conducting ceramic membrane reactor with high oxygen permeability for methane conversion", Journal of Membrane Science, 183, 181-192, 2001.
- [6] Hamakawa S., Sato Sato K., Inoue T., Nishioka M., Kobayashi K. and Mizukami F., "Design of one-component ceramic membrane-reactor for natural gas conversion", Catalysis Today, 117, 297-303, 2006.
- [7] Kim J.M., Hwang G.J., Lee S.H., Park C.S., Kim J.W. and Kim Y.H., "Properties of oxygen permeation and partial oxidation of methane in $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (LSC)- $La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ (LSGF) membrane", Journal of Membrane Science, 250, 11-16, 2005.
- [8] Jin W., Li Sh., Huang P., Xu N., Shi J. and Lin Y.S., "Tubular lanthanum cobaltite perovskite-type membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas", Journal of Membrane Science, 166, 13-22, 2000.
- [9] Hendriksen P. V., Larsen P.H., Mogensen M., Poulsen F.W. and Wiik K., "Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes", Catalysis Today, 56, 283-295, 2000.
- [10] Teraoka Y., Zhang H. M., Furukawa S. and Yamazoe N. "Oxygen permeation through perovskite-type oxides", Chemistry Letters, 11, 1743-1746, 1985.
- [11] Tian T., Wang W., Zhan M. and Chen Ch., "Catalytic partial oxidation of methane over $SrTiO_3$ with oxygen-permeable membrane reactor", Catalysis Communications, 11, 624-628, 2010.
- [12] Yang Zh., Ding W., Zhang Y., Lu X., Zhang Y. and Shen P., "Catalytic partial oxidation of coke oven gas to syngas in an oxygen permeation membrane reactor combined with NiO/MgO catalyst", International Journal of Hydrogen Energy, 35, 6239 - 6247, 2010.
- [13] Luo H., Wei Y., Jiang H., Yuan W., Lv Y., Caro J. and Wang H., "Performance of a ceramic membrane reactor with high oxygen flux Ta-containing perovskite for the partial oxidation of methane to syngas", Journal of Membrane Science, 350, 154-160, 2010.
- [14] Shao Z., Yang W., Cong Y., Dong H., Tong J. and Xiong G., "Investigation of the permeation behavior and

- stability of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxygen membrane*", Journal of Membrane Science, 172, 177–188, 2000.
- [15] Ganji Babakhani E., Towfighi J., Shirazi L. and Nakhaei Pour A., "Order-disorder transition and phase stability of $Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxides", Journal of Membrane Science 376, 78–82, 2011.
- [16] Ganji Babakhani E., Towfighi J., Nazari K., "Synthesis of BSCFO ceramics membrane using a simple complexing method and experimental study of sintering parameters", J. Mater. Sci. Technol., 26, 914-920, 2010.
- [۱۷] گنجی بابا خانی ا.، توفیقی ج. و احمدی ر.، بررسی پایداری ساختاری و خواص عبوردهی اکسیژن از غشاء پچگال پروسکایتی $Ba_{.۵}Sr_{.۵}Co_{.۸}Fe_{.۲}O_{۳-δ}$ ، پژوهش نفت، ۶۱ (۱۳۸۹) ۳۸–۲۹.
- [18] Xu S.J. and Thomson W.J. "Stability of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3.5}$ Perovskite Membrane in Reducing and Nonreducing Environments", Ind. Eng. Chem. Res., 37, 1290-1299, 1997.
- [19] Tong J., Yang W., Suda H. and Haray K., "Initiation of oxygen permeation and POM reaction in different mixed conducting ceramic membrane reactors", Catalysis Today, 118, 144–150, 2006.
- [20] Tsai C.Y., Dixon A.G., Moser W.R. and Ma Y.H., "Dense perovskite membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas", AIChE Journal, 43, 2741-2750, 1997.
- [21] Steele B.C.H., "Ceramic ion conducting membranes", Curr. Op. Solid State Mater. Sci., 1, 684–691, 1996.
- [22] Bayraktar D., Clemens F., Diethelm S., Graule T., Herle J. V. and Holtappels P., "Production and properties of substituted $LaFeO_3$ -perovskite tubular membranes for partial oxidation of methane to syngas", Journal of the European Ceramic Society, 27, 2455–2461, 2007.
- [23] Hickmann D. A., Schmidt L. D. and Catal. J., 38, 267, 1992.
- [24] Ikeguchi M., Mimura T., Sekine Y., Kikuchi E. and Matsukata M., "Reaction and oxygen permeation studies in $Sm_{0.4}Ba_{0.6}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ membrane reactor for partial oxidation of methane to syngas", Applied Catalysis A: General, 290, 212–220, 2005.