

ویژه نامه توسعه زنجیره فناوری های هیدروژنی

پلازما ریفرمینگ متان و ارائه سنتیک
ظاهری واکنش تجزیه حرارتی متان به
هیدروژن و کربن

مهسا خیرالهی وش، محمد مهدی مشرفی و فریبرز رشیدی*

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۲۷

چکیده

امروزه تولید هیدروژن به عنوان یکی از حامل های انرژی پاک مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. فرآیند سنتی تولید هیدروژن ریفرمینگ متان با بخار آب می باشد. انتشار حجم عظیمی از دی اکسید کربن و دو مرحله ای بودن این فرآیند از نارسایی های موجود در این روش است که این امر موجب توجه بیشتر محققان به تبدیل مستقیم متان به هیدروژن شده است. فن آوری پلازما به دلیل عدم نیاز به کاتالیست، عدم حساسیت به ناخالصی های خوراک ورودی، حجم کم واحد عملیات، راه اندازی سریع و تک مرحله ای بودن فرآیند کاهش شگرف هزینه های سرمایه گذاری را به همراه داشته است و پتانسیل جایگزین شدن فن آوری های رایج کنونی را دارد. در این مقاله تولید گاز هیدروژن از متان با استفاده از راکتور پلاسمای تخلیه قوسی بررسی شده است که راکتور طراحی شده امکان بررسی تأثیر مواردی چون دوری از حالت تعادل و سرعت گاز عبوری را بر میزان درصد تبدیل متان و انتخاب پذیری هیدروژن و همچنین بازدهی انرژی فراهم کرده و افق جدیدی را از نقطه نظر مدل سازی و پدیده شناختی فرآیندهای پلازما شیمی رقم زده است. نتایج حاصل از آزمایشات نشان می دهد که راکتور پلاسمای پیشنهادی منجر به بهبود بازدهی انرژی در مقایسه با نمونه های قبلی شده است. بازدهی تولید هیدروژن در راکتور با الکتروود دیسکی ۵۸٪ به دست آمد. محصول گازی عمدتاً هیدروژن با انتخاب پذیری بالای ۹۵٪ است و درصد اندکی از هیدروکربن های اتان، اتیلن و استیلن تولید شده که قابل صرف نظر است. کربن جامد با اندازه ذرات متوسط ۳۰-۵۰ nm روی الکتروودها و جداره داخلی راکتور انباشته می شود که شامل کربن آمورف و کربن گرافیتی است. از تفسیر ماکروسکوپی نتایج استنباط می شود که انتقال جرم در میزان تبدیل متان نقش مهمی دارد. بر این اساس یک رابطه تجربی برای تابعیت ثابت سینتیک ظاهری با شدت جریان ورودی ارائه شده است.

کلمات کلیدی: هیدروژن، دوده، متان، پلازما، سینتیک ظاهری

مقدمه

مختلف منعطف گردیده است. شاید بتوان پدیده گرمایش زمین را به عنوان مهم ترین دلایل استفاده از هیدروژن به جای سوخت های فسیلی بیان کرد. متان که عمده گاز طبیعی را تشکیل می دهد، گزینه مناسبی جهت تولید هیدروژن است.

در سال های اخیر توجه زیادی به استفاده از هیدروژن به عنوان یکی از منابع انرژی و سوخت در فرآیندهای

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

rashidi @aut.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2024.5444.3422)

زیرا نسبت وزنی H/C در مولکول متان نسبت به سایر هیدروکربن‌ها بیشتر است. واحدهای صنعتی مختلفی با گستره وسیعی از خوراک‌های هیدروکربنی از هیدروکربن‌های سنگین گرفته تا گاز طبیعی جهت تولید هیدروژن موجود می‌باشند. فرآیند رایج و سنتی تولید هیدروژن، ریفورمینگ با بخار است که به‌عنوان نمونه توسط صابری و همکارانش در حضور کاتالیست نیکل انجام پذیرفته است [۱]. اما بنا به مواردی چون مسمومیت کاتالیست، وزن بالا، هزینه بالا و غیره تحقیقات گسترده‌ای جهت امکان‌سنجی تولید هیدروژن با بازدهی بالاتر نیاز است. در این میان، تبدیل هیدروکربن با استفاده از پلاسما از گزینه‌های نامزد جهت تولید هیدروژن از متان در هر مقیاس عملیاتی می‌باشد. در ریفورمینگ پلاسمایی متان، با اعمال میدان‌های الکتریکی قوی، در کسری از ثانیه شاهد تشکیل آبشار الکترونی هستیم که متعاقباً الکترون‌ها، یون‌ها و رادیکال‌های پر انرژی حاصل از تخلیه الکتریکی منجر به شکستن پیوندهای بین کربن و هیدروژن در مولکول متان می‌شوند. در جدول ۱ نشان داده شده که از میان روش‌های مرسوم تولید هیدروژن، ریفورمینگ با بخار آب دارای بازدهی بیشتر و هزینه کمتر است. از طرفی گرمای واکنش تبدیل با بخار اب $63/3 \text{ kJ/mol}$ است این درحالی است که گرمای واکنش تبدیل مستقیم

متان با روش حرارتی $37/8 \text{ kJ/mol}$ می باشد لذا تبدیل مستقیم متان به کربن و هیدروژن می‌تواند گزینه‌ای جذاب از نقطه نظر اقتصادی و بازدهی انرژی باشد به گونه‌ای که می‌تواند حدود ۱۵٪ کاهش بهای تمام شده هیدروژن را به ارمغان آورد. انواع مختلفی از راکتورها در زمینه تبدیلات گازی با استفاده از راکتورهای پلاسما طراحی و مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته‌اند. انواع راکتورهای DBD^۱، کرونا، تخلیه قوسی و میکروویو در فرآیندهای مختلف ریفورمینگ خشک متان، ریفورمینگ متان با بخار آب، اکسایش جزئی متان و فرآیندهای ترکیبی بدون استفاده از کاتالیست و یا همراه استفاده از کاتالیست آزمایش شده‌اند. در ادامه مطالعات چند سال اخیر آورده شده است. هوانگ و همکارانش [۳] ریفورمینگ خشک متان در راکتور پلاسمای جت قوسی را بررسی کرده‌اند. نویسندگان این مقاله بر مشکلات روش‌های کاتالیستی در مقایسه با راکتورهای پلاسما اذعان دارند. در آزمایشات توان پلاسما، نسبت مولی CO_2/CH_4 ، وجود اکسیژن در خوراک و شدت جریان خوراک ورودی به‌عنوان پارامترهای آزمایش در نظر گرفته شده است. بسر و همکارانش [۴] راکتور میکروپلاسما را جهت ریفورمینگ هیدروکربن‌ها و تولید هیدروژن خاص مصارف پیل سوختی بررسی کردند.

جدول ۱ روش‌های تولید هیدروژن و هزینه‌های آن [۲]

تکنولوژی مورد استفاده	بازدهی انرژی	قیمت فروش هیدروژن (kg/\$)
ریفورمینگ با بخار آب	۸۳٪	۰/۷۵
اکسایش جزئی متان	۷۰-۸۰٪	۰/۸
ریفورمینگ خودبه‌خودی	۷۱-۷۴٪	۱/۹۳
گازسازی زغال سنگ	۶۳٪	۰/۹۲
گازسازی زیست توده ^۲	۴۰-۵۰٪	۱/۲۱ - ۲/۴۲
الکترولیز	۴۵-۵۵٪	۱/۹۵
روش‌های فوتوکاتالیستی	۱۰-۱۴٪	۴/۹۸

1. Biomass

2. Dielectric Barrier Discharge

متان از راکتور DBD استفاده کرده‌اند که البته اثر هم‌زمان کاتالیست و پلاسما هم بررسی شده است. ژانگ و همکارانش [۱۲] تجزیه متان در گاز نیتروژن را با استفاده از تخلیه قوسی لغزشی دوار جهت تولید هیدروژن آزمایش کرده‌اند. دو نیروی ناشی از جریان مماسی خوراک ورودی و میدان مغناطیسی اطراف راکتور منجر به حرکت تخلیه الکتریکی می‌گردد. بار مقاومت، نسبت CH_4/N_2 و شدت جریان خوراک از پارامترهای آزمایش می‌باشند. نویسندگان مدعی می‌باشند که ساختار پیشنهادی قابلیت نیل به اهداف صنعتی را دارد. کرلو [۱۳] با مطالعه و بررسی انواع تحقیقات در زمینه جت‌های پلاسما در جریان گازی کاربردهای این فن‌آوری را به‌صورت تقریباً جامعی بیان نموده است. وی از جمله کاربردهای مطرح این فن‌آوری را تولید گونه‌های فعال شیمیایی جهت انجام واکنش‌های ثانویه^۱، ریفرمینگ هیدروکربن‌ها، بهبود احتراق^۲ و همچنین اصلاح سطوح و کاربردهای بیولوژیکی و دارویی بیان نموده است. وانگ و همکارانش [۱۴] امکان ریفرمینگ متان با استفاده از راکتورهای کوچک مقیاس پلاسما به‌صورت صنعتی را مورد مطالعه قرار داده‌اند و بیان داشته‌اند در صورت تأمین توان الکتریسیته مورد نیاز پلاسما از طریق انرژی‌های نو، این فن‌آوری قابلیت رقابت با روش‌های رایج کنونی را دارد با این مزیت که در ظرفیت تولید یکسان واحد عملیاتی کوچکتر است. برومبرگ و همکارانش [۱۵] در انستیتو فن‌آوری ماساچوست پس از انجام مطالعات در حوزه پلاسما دمای جهت تبدیلات گازی در نهایت به این نتیجه رسیدند که سیستم‌های بر پایه پلاسما سرد از بازدهی انرژی بالاتری برخوردارند. آنها با استفاده از پلاسماترون‌ها خوراک‌های متعددی از هیدروکربن‌ها مانند متان [۱۵] دیزل [۱۶] پروپان [۱۷] و بیو سوخت مثل اتانول [۱۸] را مورد آزمایش قرار داده‌اند.

این محققین هم بر استفاده از فن‌آوری پلاسما به‌عنوان راهبرد جایگزین استفاده از کاتالیست تأکید دارند. هیدروکربورهای مدل متان و بوتان می‌باشند. نویسندگان مدعی مشاهدات پدیده‌های کلیدی و جدیدی هستند و البته اذعان دارند که هدفشان بهینه‌سازی نبوده و بلکه امکان سنجی اولیه را مدنظر داشته‌اند. بورلیکا و همکارانش [۵] تولید هیدروژن از الکل با استفاده از راکتور پلاسمای تخلیه قوسی لغزشی پالسی را مورد بررسی قرار داده‌اند. آنچه که جنبه نوآوری دارد بحث اسپری قطرات خوراک در فاز مایع است که بنا به نظر نویسندگان منجر به افزایش بازدهی نسبت به موارد مشابه می‌شود. افزایش بازدهی انرژی با افزایش دبی متانول از نتایج این مطالعه است. بازدهی نسبتاً پایین سیستم بنا به درصد تبدیل پایین می‌باشد که نویسندگان استفاده از جریان برگشتی را به‌عنوان راه حل افزایش بازدهی پیشنهاد داده‌اند. پوترا و همکارانش [۶] تولید هیدروژن با استفاده از پلاسمای رادیوفرکانسی از هیدرات متان در فشار اتمسفری را آزمایش کرده‌اند. هیدرات متان از تزریق متان به یخ در فشار ۷ MPa و دمای ۰ °C به‌دست آمده است. پلاسما رادیوفرکانسی MHz ۲۷ جهت تولید هیدروژن استفاده شده است. گاز هیدروژن با خلوص ۵۵٪ در درصد تبدیل ۴۰٪ متان حاصل شده است که در این شرایط عملیاتی توان پلاسما ۱۵۰ W بوده است. همچنین در مطالعاتی با استفاده از پلاسمای میکروویو و خوراک‌های متان و اتانول موفق به تولید هیدروژن شده‌اند [۷-۹]. تولید هیدروژن با استفاده از اکسایش جزئی متان و راکتور پلاسما قوس لغزشی دوار توسط لی و همکارانش [۱۰] آزمایش شد که چرخش تخلیه الکتریکی بنا به اجبار رژیم سیالاتی راکتور است. مصرف حداقل انرژی ۸/۲۳ kJ/L در شدت جریان خوراک ۱۶ L/min گزارش شده است که البته مقدار بهینه سیستم نیست. نوزاکی و همکارانش [۱۱] با معرفی فن‌آوری پلاسما به‌عنوان کاتالیست در تبدیل

1. Post Reaction

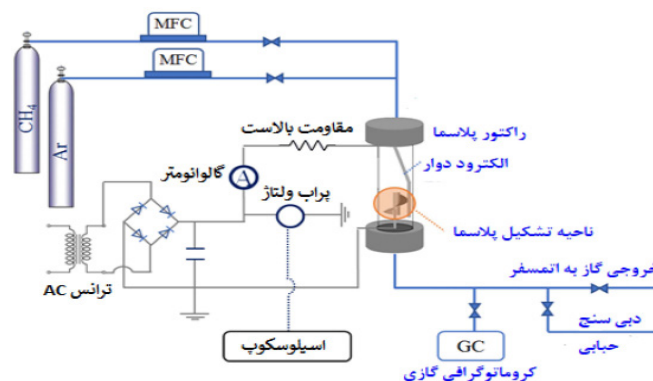
2. Plasma Assisted Combustion

مقاله در راستای شناسایی چالش‌های تولید پربازده هیدروژن از یک طرف و ارائه راه‌حل‌های مختلف نیل به این مهم گام برمی‌دارد. همچنین از نقطه نظر پدیده شناختی فرآیند پلاسما-شیمی نیز نظریه‌هایی را مطرح خواهد کرد.

روش کار

در هر بخش طراحی و انجام آزمایشات جهت تعیین اثر پارامترهای مؤثر مانند زمان ماند، هندسه راکتور و شکل الکترودها بر میزان درصد تبدیل متان و انتخاب پذیری هیدروژن و بازدهی انرژی انجام پذیرفته است. همچنین، استخراج روابط پارامترهای مؤثر سیستم و بازدهی انرژی و مدل‌سازی تبدیل متان با استفاده از راکتور پلاسما از گزارشات این مقاله است. تحلیل داده‌ها براساس اصول حاکم بر علم طراحی راکتور و روابط مربوط به انتقال پدیده‌ها انجام پذیرفته است. سامانه آزمایشگاهی جهت تبدیل متان به هیدروژن با استفاده از راکتور پلاسما بر تعادلی همگن طراحی و با رعایت کامل نکات فنی و مهندسی ساخته شده است. سامانه آزمایشگاهی طراحی شده از چهار بخش زیر تشکیل شده است: سیستم تأمین خوراک، راکتور پلاسما (به منزله قلب واحد)، سیستم تأمین توان پلاسما، واحد آنالیز محصولات. در شکل ۱ نمای کلی مربوط به سامانه آزمایشگاهی طراحی شده برای انجام آزمایشات نشان داده شده است.

آنها همچنین کاتالیست‌های پلاتین و پالادیم بر پایه سرامیک را استفاده کردند. تمامی آزمایشات در فشار اتمسفری انجام گرفت. یک گروه تحقیقاتی به سرپرستی فریدمن با استفاده از فن‌آوری‌های کرونا [۱۹ و ۲۰] و تخلیه تابان [۲۱ و ۲۲] در زمینه فرآیندهای تبدیلات گازی تحقیقات کاربردی را به انجام رسانیده‌اند. در راکتور پلاسما تخلیه تابان گردابه معکوس طراحی شده توسط این مجموعه از فن‌آوری پیشرفته‌ای استفاده شده است. خوراک گازی این راکتور می‌تواند انواع هیدروکربن‌های گازی خصوصاً متان باشد. رژیم سیالاتی داخل راکتور برگرفته از گردابه طبیعی می‌باشد که در حقیقت در داخل راکتور اصول کلی حاکم بر گردباد برقرار است. در تحقیق مقایسه‌ای جامعی که توسط پتیپاس و همکارانش [۲۳] انجام پذیرفته است ۱۲۱ مقاله علمی بررسی شده است که بازدهی انرژی راکتورهای پلاسما بنا بر ادعای پتیپاس و همکارانش راکتورهای پلاسما از نوع تخلیه الکتریکی قوسی^۱ در تبدیل متان از بالاترین بازدهی برخوردار می‌باشند. هرچند که هنوز این حوزه از فن‌آوری نیازمند انجام تحقیقات گسترده‌تر جهت افزایش بازدهی انرژی و پایداری عملیات می‌باشد. در این تحقیقات عموماً به گزارش نتایج به‌دست آمده پرداخته شده است و از منظر پدیده شناختی راکتورهای پلاسما نیز فعالیت مورد قبولی انجام نگرفته است. لذا این



شکل ۱ سامانه آزمایشگاهی طراحی شده

الکتروود (طول تخلیه) ثابت بماند. سائز الکتروودها در سه ساختار مختلف a، b و c به صورت زیر می باشد:

(a) قطر تیوب: ۹۰ mm و قطر دیسک ۷۴ mm

(b) قطر تیوب: ۵۶ mm و قطر دیسک ۴۰ mm

(c) قطر تیوب: ۲۶ mm و قطر دیسک ۱۰ mm

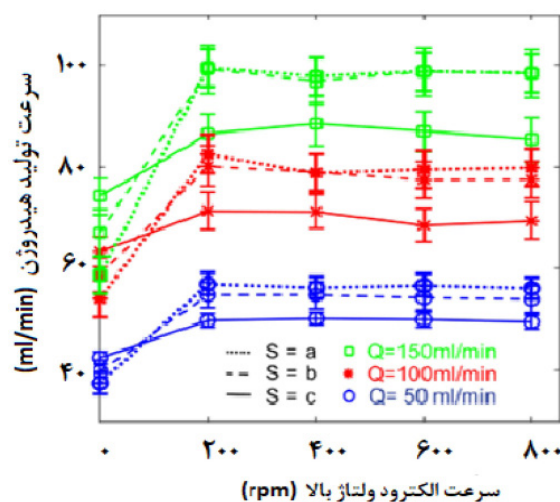
تأثیر این پارامترها بر میزان تبدیل متان، و بازدهی انرژی که معیاری از عملکرد راکتور هستند بررسی شده است.

نتایج و بحث

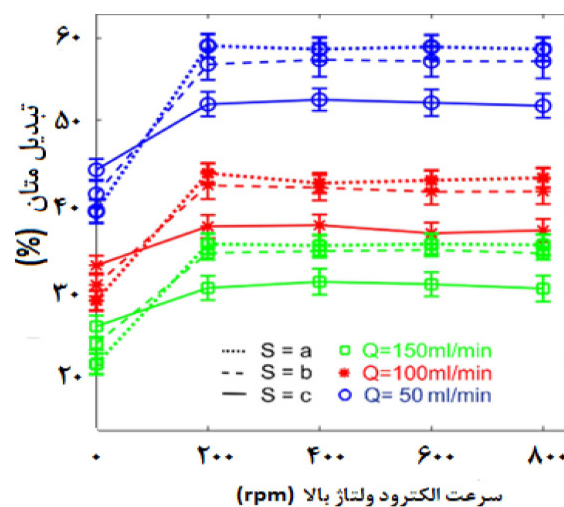
میزان تبدیل متان به هیدروژن و کربن

شکل های ۲، ۳ و ۴ به ترتیب درصد تبدیل متان، شدت جریان تولید هیدروژن و کربن را برحسب سرعت های مختلف چرخش الکتروود دیسکی در شدت جریان های مختلف خوراک و سطح مقطع های متفاوت راکتور نشان می دهد. با توجه به شکل ها با تغییر سرعت چرخش الکتروود از ۰ به ۲۰۰ rpm میزان تبدیل متان به طور چشم گیری افزایش پیدا کرده است. در راکتورهای قوسی ثابت، ناحیه ای که دور از تخلیه قوس است نمی تواند به طور مؤثر در واکنش ها شرکت کند و کسری از گاز بدون هیچ تعاملی با قوس از کنار آن عبور می کند. درحالی که چرخش قوس که به دلیل چرخش الکتروود ولتاژ بالا ایجاد می شود، سبب توزیع بهتر گونه های فعال شیمیایی می شود. چرخش تخلیه پلازما نه تنها باعث می شود که خوراک بیشتری در معرض تخلیه قوس قرار بگیرد بلکه مانع از تجزیه دوباره محصولات می شود که در نهایت تبدیل بالاتر در حالت قوس دوار به دست می آید. از طرف دیگر با افزایش سرعت زاویه ای الکتروود ولتاژ بالا تغییر محسوسی در تبدیل متان مشاهده نشده است. به نظر می رسد که با اعمال سرعت ۲۰۰ rpm اختلاط کامل بدون گرادیان غلظت در جهت تتا به دست می آید و افزایش بیشتر سرعت زاویه ای تقریباً بی اثر است.

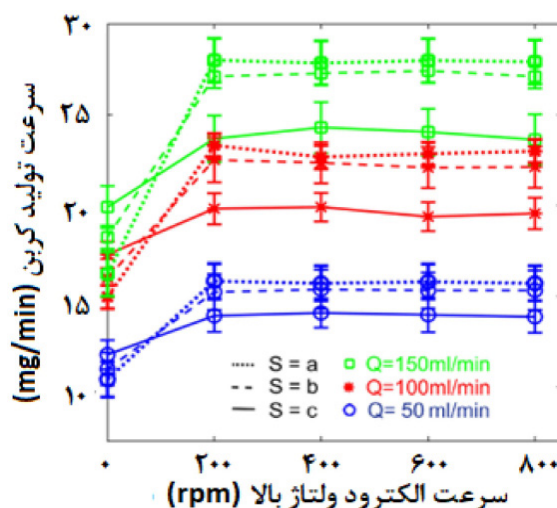
برای انجام آزمایشات، قبل از راه اندازی راکتور، مخلوط متان و آرگون به مدت ۵ min جهت اشباع نمودن راکتور از گاز در مسیر لوله ها و راکتور جریان داده می شود. به محض اعمال ولتاژ محیط پلازما تولید می شود. عملیات پلاسمایی برای مدت زمان ثابت ۱۰ min از لحظه اعمال ولتاژ ادامه دارد. به محض اعمال اختلاف پتانسیل، واکنش بسیار سریع انجام شده و محصول تولید می شود. با قطع ولتاژ اعمالی پلازما ناپدید شده و واکنش متوقف می گردد. آزمایشات در فشار اتمسفری و دمای محیط (۲۵ °C) انجام شده است. هر چند که ناحیه پلازما در باریکه قوس الکتریکی دمای بسیار بالایی دارد اما دمای جداره راکتور تقریباً همدم با دمای محیط بوده و تغییرات محسوسی نداشته است. واکنش تجزیه حرارتی متان واکنشی گرماگیر بوده که انرژی مورد نیاز شکست پیوندها از طریق پلازما تأمین می شود. پارامترهای مؤثر بر عملکرد راکتور شامل قطر راکتور، نوع و ابعاد الکتروود زمین، سرعت چرخش الکتروود ولتاژ بالا و شدت جریان خوراک ورودی می باشند. در این آزمایشات اثر دبی خوراک ورودی (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ ml/min) و سرعت چرخش الکتروود ولتاژ بالا (۰-۸۰۰ rpm) بررسی شده است. با توجه به محدودیت تأمین توان ماکزیمم ۲۰ وات توسط منبع تأمین توان پلازما، مقادیر دبی خوراک به صورت تجربی در محدوده ۱۰۰-۳۰۰ ml/min انتخاب گردید تا بتوان به درصد تبدیل محسوسی از متان دست یافت. طراحی راکتور براساس چرخش الکتروود برای اولین بار در این طرح استفاده شده است و محدوده ۰-۸۰۰ rpm به صورت تجربی و با توجه به پایداری پلاسمای تشکیل شده انتخاب گردیده است. البته همان طور که در نتایج ارائه گردیده دوران الکتروود نسبت به حالت ساکن مهم ترین تأثیر را داشته و افزایش سرعت تقریباً بی تأثیر بوده است. همچنین قطرهای مختلف راکتور و به تناسب آن قطرهای متفاوت الکتروود دیسکی انتخاب شده است به طوری که فاصله بین دو



شکل ۳ میزان تولید هیدروژن در شدت جریان‌های مختلف خوراک و سطح مقطع‌های متفاوت



شکل ۲ میزان تبدیل متان در شدت جریان‌های مختلف خوراک و سطح مقطع‌های متفاوت



شکل ۴ میزان تولید کربن در شدت جریان‌های مختلف خوراک و سطح مقطع‌های متفاوت

سطح مقطع راکتور برای گاز عبوری در حالت قوس ثابت، تأثیر منفی بر تبدیل متان دارد که به دلیل عبور کسر بیشتر گاز بدون تعامل موفق با تخلیه قوس در سطح مقطع‌های بزرگ‌تر است. حداکثر تبدیل متان ۵۸٪ به دست آمد که به طور قابل توجهی بالاتر از مطالعات قبلی است [۲۴ و ۲۵]. در حقیقت عامل مؤثر بر میزان درصد تبدیل متان، تغییر وضعیت الکتروود از حالت ساکن به متحرک می‌باشد و با توجه به اینکه افزایش ۴ برابری سرعت از ۲۰۰ rpm تا ۸۰۰ rpm تغییری در درصد تبدیل متان ایجاد نکرده است، می‌توان با اطمینان

با افزایش شدت جریان خوراک، تبدیل متان به صورت غیرخطی کاهش می‌یابد و شیب این روند نزولی کاهشی است. دلیل این رفتار در بخش‌های بعد مورد بحث قرار می‌گیرد. با توجه به شکل با افزایش سطح مقطع عرضی برای گاز عبوری در شدت جریان ثابت خوراک، افزایش جزئی در میزان تبدیل متان مشاهده می‌شود. این نشان می‌دهد که چرخش قوس در سطح مقطع‌های بزرگ‌تر برای عبور گاز، سطح فعال پلاسما را افزایش می‌دهد و مولکول‌های متان شانس بیشتری برای حضور در ناحیه پلاسما دارند. از سوی دیگر، افزایش

عملیاتی در گام‌های بعدی می‌توان طراحی آزمایشات مبنی بر بهینه‌سازی فرآیند را انجام داد. برای اولین بار در این پژوهش با بررسی رفتار سنتیکی فرآیند، لزوم توجه به مقاومت‌های انتقال جرم و افزایش تعامل مؤثر فاز پلازما و گونه‌های شیمیایی در طراحی راکتورهای پلازما تاکید شده است که در بخش بعد توضیح داده شده است.

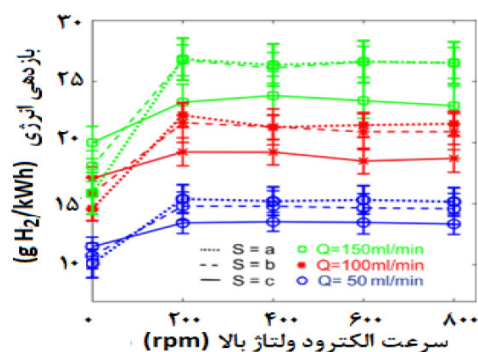
مشخصه‌های فرآیند و چشم اندازی بر مدل‌سازی آن

مقایسه بین زمان مشخصه واکنش‌های پلازما و زمان ماند واکنش‌دهنده‌ها در راکتور اطلاعات مفیدی را در مورد فرآیند شیمیایی پلازما فراهم می‌کند. در تحقیق حاضر، زمان ماند گاز داخل منطقه پلازما براساس کسری از گاز که ممکن است از ستون قوس عبور کند، محاسبه می‌شود. ستون قوس یک رشته با قطر حدود ۱ mm و حجم (Vp) در نظر گرفته شده است [۲۶ و ۲۷]. بر این اساس، زمان ماند واکنش‌گرها در ناحیه پلازما در حدود ۰/۲-۳/۹ ثانیه تخمین زده می‌شود که بسیار طولانی‌تر از مقیاس زمانی^۱ واکنش‌های پلازما-شیمی است که عموماً در حدود چند ده نانو ثانیه می‌باشد [۲۸-۳۰]. بنابراین، این سوال مطرح می‌شود که چرا تبدیل متان و بازدهی انرژی کمتر از حد مورد انتظار است و چرا علی‌رغم سرعت بالای واکنش‌ها، تبدیل متان تحت تأثیر شدت جریان خوراک می‌باشد. در واقع این‌گونه استنباط می‌شود که تبدیل متان به دلیل سرعت نسبتاً کم انتقال جرم بین فاز گاز و پلازما محدود شده است، مسئله مهمی که در مدل‌سازی سینتیکی پلازما شیمی به آن توجه نشده است؛ هر چند که بعضی از نویسندگان در تحقیقات خود به آن اشاره کرده‌اند. متین و همکارانش [۳۱] به این نتیجه رسیدند که شیمی فرآیند تنها با سرعت واکنش اداره نمی‌شود زیرا سرعت واکنش بسیار سریع‌تر از آن است.

نتیجه‌گیری کرد که در این شرایط عملیاتی افزایش سرعت دوران ناحیه پلازما در مکانیزم فرآیند تغییری ایجاد نمی‌کند. شکل ۴ مقدار تولید کربن را نمایش می‌دهد که کربن جامد با اندازه ذرات متوسط ۵۰-۳۰ nm روی الکترودها و جداره داخلی راکتور انباشته می‌شود و شامل کربن آمورف و کربن گرافیتی است، همان‌طور که انتظار می‌رود چگونگی تغییرات مقدار کربن تولیدی با تغییر شرایط مشابه مقدار تولید هیدروژن در شکل ۳ می‌باشد.

بازدهی انرژی

شکل ۵ بازدهی انرژی را در سرعت‌های مختلف الکتروود، شدت جریان‌های مختلف متان و سطح مقطع‌های مختلف گاز عبوری نشان می‌دهد. بازدهی انرژی در راکتور قوس دوار در سطح مقطع‌های بزرگتر و شدت جریان خوراک بالا به میزان قابل توجهی بهبود یافته است.



شکل ۵ بازدهی انرژی در شدت جریان‌های مختلف خوراک و سطح مقطع‌های متفاوت

شدت جریان متان ۱۵۰ mL/min منجر به کارآمدترین عملکرد با بازدهی انرژی ۲۶/۲۸ kWh/gH می‌شود. شایان ذکر است از آنجا که پدیده ریفرورمینگ پلاسمایی نوظهور می‌باشد، در قدم اول هدف اصلی این پژوهش بر پدیده شناسی فرآیند پلاسمایی تبدیل متان متمرکز بوده است و به این منظور طراحی مفهومی فرآیند انجام پذیرفته است. پس از شناسایی رفتار سیستم و تعیین حدود پارامترهای

است، میزان مصرف متان (R_{CH_4}) برابر با سرعت انتقال متان به سمت منطقه پلاسما مطابق رابطه ۱ در نظر گرفته شده است.

$$R_{CH_4} = K \cdot C_{CH_4} \cdot A_a \quad (۱)$$

در این رابطه K (m/s) ضریب انتقال جرم بین گاز و پلاسما است که از رابطه تجربی ۲ به دست آمده است. C_{CH_4} غلظت متان است که مقدار ثابت $20/4 \text{ mol/m}^3$ در تمام آزمایشات است.

$$Sh = \frac{K d_a}{D} = \alpha_0 \cdot Re^m, \quad Re = \frac{\rho F_{CH_4}^m d_a}{\mu A} \quad (۲)$$

غلظت متان در سطح فاز گاز و پلاسما به دلیل واکنش‌های بسیار سریع در ناحیه پلاسما به صفر می‌رسد (به‌طور کامل مصرف می‌شود). در روابط فوق، A (m_2) مساحت سطح مقطع گاز عبوری در مجاورت تخلیه قوس و A_a (m_2) مساحت سطح فعال بین گاز و پلاسما است. Sh و Re اعداد بی بعد شروود و رینولدز هستند. D (m^2/s) ضریب نفوذ مولکولی و α_0 یک ثابت است. d_a به طول مشخصه اشاره دارد که در اینجا به عنوان طول تخلیه mm تعریف شده است. خواص فیزیکی در تمام آزمایشات ثابت در نظر گرفته شده است. بر این اساس ضریب انتقال جرم از رابطه ۳ به دست می‌آید. مقدار m با استفاده از برازش منحنی حاصل از نتایج تجربی به دست می‌آید.

$$K = \alpha_0 D d_a^{m-1} \left(\frac{\rho F_{CH_4}^m}{\mu A} \right)^m \quad (۳)$$

شدت مصرف متان (mol/s) با جایگزینی K از رابطه ۳ در رابطه ۲ تعیین می‌شود و در نتیجه رابطه تبدیل متان توسط رابطه ۴ به دست می‌آید.

$$X_{CH_4} = \frac{R_{CH_4}}{F_{CH_4}^m} \times 22400 \times 60 = \alpha_0 D d_a^{m-1} \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^m C_{CH_4} (F_{CH_4}^m)^{m-1} \frac{A_a}{A^m} \quad (۴)$$

در شرایط عملیاتی ثابت و همچنین یک سطح مقطع ثابت برای عبور گاز، تبدیل متان به رابطه ۵ ساده می‌شود که در آن α_1 پیش فاکتور ثابت است.

که با تغییر شدت جریان در محدوده مورد مطالعه تحت تأثیر قرار گیرد. در برخی مطالعات، جریان کنار گذر^۱ واکنش‌دهنده‌ها را عامل تعامل ناموفق بین فاز پلاسما و واکنش‌دهنده‌ها معرفی کرده‌اند که موجب ناکارآمدی عملیات می‌شود. گوردون و همکاران [۳۲] گزارش دادند که با کاهش مقدار جریان کنار گذر گاز از تخلیه قوس تبدیل متان افزایش می‌یابد. اسکاپینلو و همکاران [۳۳] گزارش دادند که فقط مقدار اندکی از گاز واکنش‌دهنده با تخلیه قوس تماس دارد. از این رو، افزایش زمان تماس بین واکنش‌دهنده و فاز پلاسما ممکن است منجر به نتایج امیدوارکننده‌تری شود. سان و همکاران [۳۴] گزارش دادند که تنها کسر کوچکی از گاز که در معرض محیط پلاسما قرار دارد، با موفقیت به محصول تبدیل می‌شود و باقی‌مانده بدون تبدیل عبور می‌کند. مورد مشابهی نیز توسط کلارین و همکارانش [۳۵] گزارش شده است. فینک و همکاران [۲۹] به این نتیجه رسیدند که با تغییر طراحی راکتور به گونه‌ای که رفتار راکتور اختلاطی^۲ را نشان دهد میزان تبدیل بیشتر می‌شود. رایوسکی و همکاران گزارش دادند که دستیابی به حداکثر بازده انرژی با بهینه‌سازی ساختار راکتور و ایجاد اختلاط مناسب پلاسما با گازها امکان پذیر است. علاوه بر این، محدودیت دیگری در تبدیل متان، تجزیه مولکول‌های محصول در مجاورت پلاسما است. این رویداد اثر بازدارندگی داشته و منطقه فعال شیمیایی پلاسما را کاهش می‌دهد و میزان تبدیل متان کاهش می‌یابد. برای این منظور، برخی از تحقیقات به طرح‌های خاصی از راکتور اشاره کردند که اجازه می‌دهد گاز تازه در معرض پلاسما قرار گیرد تا از تجزیه محصولات جلوگیری شود [۳۶]. لذا مفهوم انتقال جرم به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم در مقالات ذکر شده اشاره شده است. بنابراین، در مطالعه حاضر، با توجه به اینکه سرعت محدودکننده واکنش، نرخ انتقال جرم بین فاز پلاسما و واکنش‌گرها در نظر گرفته شده

1. Bypass

2. Stirred Reactor

در آن عدد رینولدز در محدوده شدت جریان‌های خوراک و سطح مقطع عرضی برای عبور گاز در مطالعه حاضر کمتر از ۵ است.

$$Sh = \frac{Kd_a}{D} = \alpha_0 \cdot Re^{0.55}, \quad Re < 5 \sqrt{a^2 + b^2} \quad (7)$$

می‌توان سرعت تبدیل متان را به‌عنوان یک واکنش شبه درجه اول در رابطه ۸ مطرح کرد که در آن K_{app} ثابت سرعت ظاهری^۱ تجزیه متان در راکتور پلازما است که با جایگزینی RCH_4 از رابطه ۱ مطابق رابطه ۹ به‌دست می‌آید.

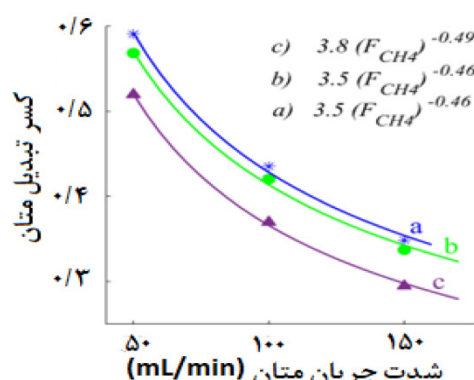
$$R_{CH_4} = k_{app} C_{CH_4} V_P \quad (8)$$

$$k_{app} = [\alpha_0 D (d_a)^{m-1} \left(\frac{\rho}{\mu}\right)^m (F_{CH_4}^{in})^m \frac{A_a}{A^m}] / V_P \quad (9)$$

ثابت سرعت واکنش ظاهری، به‌عنوان تابعی از شدت جریان خوراک در سطح مقطع‌های مختلف عبور گاز، در شکل ۷ نشان داده شده است. به‌طور کلی، اگر فرآیند تبدیل پلاسمایی متان به کربن و هیدروژن توسط پدیده انتقال جرم کنترل شود، با افزایش شدت جریان خوراک، ثابت سرعت ظاهری باید افزایش یابد. در این مطالعه نیز ضریب ثابت سرعت ظاهری در حدود $0.45 \times 10^{-3} - 2.0 \times 10^{-3} s^{-1}$ است که با افزایش جریان خوراک افزایش می‌یابد. نتایج تحقیق حاضر نشان می‌دهد که ساختار راکتور نقش مهمی در دستیابی به بازدهی بهتر انرژی دارد. برای این منظور، هدایت واکنش‌دهنده به‌سمت منطقه پلازما و افزایش سطح فعال پلازما می‌تواند ظرفیت تبدیل گاز را افزایش دهد. با توجه به نتایج به‌دست آمده مشاهده می‌شود که افزایش شدت جریان خوراک و سطح جریان عبوری خوراک منجر به افزایش ضریب سرعت ظاهری واکنش می‌شود. لذا پیشنهاد می‌شود که در طراحی راکتورهای پلازما افزایش تعامل مؤثر بین فاز پلازما و واکنش‌گرها جهت افزایش سرعت ظاهری واکنش‌ها در نظر گرفته شود.

$$X_{CH_4} = \alpha_l (F_{CH_4}^{in})^{m-l}, \quad \alpha_l = cte \quad (5)$$

با توجه به رابطه ۵، تبدیل متان تابعی از شدت جریان خوراک است. مقدار m را می‌توان برای هر یک از سطح مقطع‌ها با استفاده از برازش منحنی داده‌های تجربی تعیین کرد. شکل ۶ تبدیل متان را برحسب شدت جریان خوراک در سرعت قوس rpm ۲۰۰ برای سطح مقطع‌های مختلف نشان می‌دهد.



شکل ۶ میزان تبدیل متان به کربن و هیدروژن برحسب شدت جریان در سطح مقطع‌های مختلف و سرعت زاویه‌ای rpm ۲۰۰

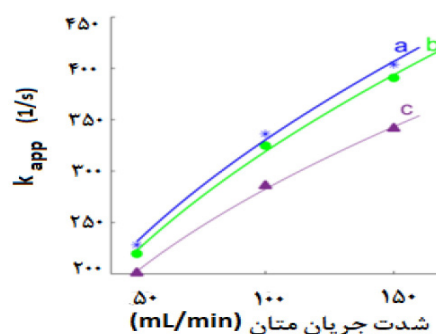
نقاط نتایج تجربی و خطوط نتایج برازش منحنی را نشان می‌دهد. تابع توانی انطباق مطلوبی با داده‌های آزمایشگاهی دارد و تبدیل متان را در هر سطح مقطع عرضی پیش‌بینی می‌کند. با توجه به پارامترهای حاصل از برازش منحنی در شکل ۶، مقدار m حدود ۰/۵۵ است. بنابراین، میزان تبدیل متان به‌صورت رابطه ۶ بازنویسی می‌شود که نشان‌دهنده وابستگی آن به شدت جریان خوراک و سطح فعال منطقه پلازما (A_a) در هر یک از سطح مقطع‌ها است.

(۶)

$$X_{CH_4} = \alpha_0 D d_a^{-0.45} \left(\frac{\rho}{\mu}\right)^{0.55} C_{CH_4} (F_{CH_4}^{in})^{-0.45} \frac{A_a}{A^{0.55}} \sqrt{b^2 - 4ac}$$

نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهد که با تغییر سطح مقطع گاز عبوری، میزان تبدیل متان در شدت جریان ثابت خوراک تغییرات چندانی ندارد. این به معنی $A_a/A^{0.55} = cte$ است یعنی اینکه سطح فعال ناحیه پلازما تقریباً متناسب با مجذور سطح مقطع گاز عبوری (۰/۵۵ A) است. بنابراین رابطه انتقال جرم به‌صورت رابطه ۷ بیان می‌شود که

تبدیل متان به طور چشم گیری افزایش پیدا کرده است. در شرایط آزمایشگاهی پژوهش حاضر با استفاده از قوس الکتریکی دوار راکتور توانایی تولید ۱۰۰ ml/min هیدروژن و ۲۷ mg/min دوده را داشته است. از آنجا که گونه های فعال شیمیایی شامل رادیکال ها و یون ها در ناحیه قوس الکتریکی تولید می شوند، چرخش قوس سبب توزیع بهتر گونه های فعال شیمیایی می شود و به دلیل تعامل بیشتر با جریان خوراک از جریان کنار گذر خوراک تا حدی جلوگیری می کند. همچنین مانع از تجزیه دوباره محصولات می شود. با تفسیر کمی و کیفی داده های حاصل از آزمایشات الکترو دیسکی، انتقال جرم بین فاز گاز و پلاسما به عنوان عامل محدود کننده تبدیل متان مطرح شده و میزان تبدیل متان به صورت کسری از متان منتقل شده به ناحیه پلاسما تعریف شده است. بر این اساس یک رابطه تجربی برای تابعیت ضریب ثابت سینتیک ظاهری با شدت جریان ورودی به دست آمده که در حدود $200-450 \text{ s}^{-1}$ است. از نقطه نظر پدیده شناختی پلاسما شیمی، فرآیند تجزیه متان در راکتور پلاسما از نگرش ماکروسکوپی بررسی شد. این گونه نتیجه گیری گردید که در ناحیه پلاسما صد درصد متان واکنش داده و درصد تبدیل متان برابر با درصدی از متان است که برهم کنش مناسبی با ناحیه پلاسما داشته است. این دیدگاه به صورت کمی با سینتیک ظاهری و واکنش درجه اول مدل سازی شد.



شکل ۷ ثابت سرعت واکنش بر حسب شدت جریان در سطح مقطع های مختلف و سرعت زاویه ای ۲۰۰ rpm

هر چند که آزمایشات پژوهش حاضر دارای رژیم سیالاتی جریان آرام بوده، اما با توجه به تأثیر انتقال جرم بر سنتیک واکنش ها، توربالنسی جریان و افزایش اغتشاشات نیز می تواند یک عامل مؤثر در افزایش سرعت ظاهری واکنش ها باشد.

نتیجه گیری

با هدف پدیده شناسی فرآیند تجزیه پلاسمایی متان طراحی مفهومی آزمایشات در این پژوهش انجام پذیرفت. پیش بینی می شد که سنتیک واکنش تجزیه پلاسمایی متان، از نوع سینتیک ظاهری واکنش بر پایه مقاومت انتقال جرم باشد. برای اثبات این فرضیه ساختار خاصی از راکتور پلاسما با الکترو دیمیله ای که به دور یک الکترو دیسک دوران می کند طراحی و آزمایشات انجام پذیرفت. در راکتور با الکترو دیسکی با تغییر سرعت چرخش الکترو د از ۰ به ۲۰۰ rpm میزان

مراجع

- [۱]. صابری مقدم، ع.، زارع چاوشی، م.، نوذری، ع.، شیخی نارانی، م.، خبری، و. و بحری رشت آبادی، م. م. (۲۰۱۷). بررسی تولید هیدروژن با استفاده از فرایند ریفرمینگ بخار آب با متان در حضور کاتالیزور نیکل در دماهای متوسط. پژوهش نفت، ۲۶، (۸۶) ۹۵-۴.
- [2]. Abbas, H. F., & Daud, W. W. (2010). Hydrogen production by methane decomposition: A review. International Journal of Hydrogen Energy, 35(3), 1160-1190. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.036.
- [3]. Hwang, N., Song, Y. H., & Cha, M. S. (2010). Efficient Use of CO_2 Reforming of Methane With an Arc-Jet Plasma. IEEE Transactions on Plasma Science, 38(12), 3291-3299.
- [4]. Besser, R. S., & Lindner, P. J. (2011). Microplasma reforming of hydrocarbons for fuel cell power. Journal of Power Sources, 196(21), 9008-9012. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.135.

- [5]. Burlica, R., Shih, K. Y., Hnatiuc, B., & Locke, B. R. (2011). Hydrogen generation by pulsed gliding arc discharge plasma with sprays of alcohol solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(15), 9466-9470. doi.org/10.1021/ie101920n.
- [6]. Putra, A. E. E., Nomura, S., Mukasa, S., & Toyota, H. (2012). Hydrogen production by radio frequency plasma stimulation in methane hydrate at atmospheric pressure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(21), 16000-16005. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.099.
- [7]. Jasiński, M., Czyłkowski, D., Hrycak, B., Dors, M., & Mizeraczyk, J. (2013). Atmospheric pressure microwave plasma source for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(26), 11473-11483. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.105.
- [8]. Jimenez, M., Rincon, R., Marinas, A., & Calzada, M. D. (2013). Hydrogen production from ethanol decomposition by a microwave plasma: Influence of the plasma gas flow. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(21), 8708-8719. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.004.
- [9]. Hrycak, B., Czyłkowski, D., Miotk, R., Dors, M., Jasinski, M., & Mizeraczyk, J. (2014). Application of atmospheric pressure microwave plasma source for hydrogen production from ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(26), 14184-14190. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.160.
- [10]. Li, X. D., Zhang, H., Yan, S. X., Yan, J. H., & Du, C. M. (2012). Hydrogen production from partial oxidation of methane using an AC rotating gliding arc reactor. *IEEE Transactions on plasma science*, 41(1), 126-132.
- [11]. Nozaki, T., & Okazaki, K. (2013). Non-thermal plasma catalysis of methane: Principles, energy efficiency, and applications. *Catalysis today*, 211, 29-38. doi.org/10.1016/j.cattod.2013.04.002.
- [12]. Zhang, H., Du, C., Wu, A., Bo, Z., Yan, J., & Li, X. (2014). Rotating gliding arc assisted methane decomposition in nitrogen for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 39(24), 12620-12635. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.047.
- [13]. Korolev, Y. D. (2015). Low-current discharge plasma jets in a gas flow. Application of plasma jets. *Russian Journal of General Chemistry*, 85, 1311-1325.
- [14]. Wang, Q., Spasova, B., Hessel, V., & Kolb, G. (2015). Methane reforming in a small-scaled plasma reactor—industrial application of a plasma process from the viewpoint of the environmental profile. *Chemical Engineering Journal*, 262, 766-774. doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.091.
- [15]. Alharbi, A. A., Alqahtani, N. B., Alkhdhair, A. M., Alabduly, A. J., Almaleki, A. A., Almadih, M. H., Albishi, M.S. and Almayeef, A. A. (2022). A developed plasmatron design to enhance production of hydrogen in synthesis gas produced by a fuel reformer system. *Energies*, 15(3), 1071. doi.org/10.3390/en15031071.
- [16]. Bromberg, L., Cohn, D. R., Hadidi, K., Heywood, J. B., & Rabinovich, A. (2005). Plasmatron fuel reformer development and internal combustion engine vehicle applications. *Diesel Engine Emission Reduction (DEER) Workshop*, 2004.
- [17]. Bromberg, L. (2005). CFD modeling of plasmatron methane reformer.
- [18]. Bromberg, L., Hadidi, K., & Cohn, D. R. (2005). Plasmatron reformation of renewable fuels.
- [19]. Sobacchi, M. G., Saveliev, A. V., Fridman, A. A., Kennedy, L. A., Ahmed, S., & Krause, T. (2002). Experimental assessment of a combined plasma/catalytic system for hydrogen production via partial oxidation of hydrocarbon fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(6), 635-642. doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00179-3.
- [20]. Mutaf-Yardimci, O., Saveliev, A. V., Fridman, A. A., & Kennedy, L. A. (1998). Employing plasma as catalyst in hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(12), 1109-1111. doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00005-6.
- [21]. Iskenderova, K., Porshnev, P., Gutsol, A., Saveliev, A., Fridman, A., Kennedy, L., & Rufael, T. (2001). Methane conversion into syn-gas in gliding arc discharge.
- [22]. Kalra, C. S., Gutsol, A. F., & Fridman, A. A. (2005). Gliding arc discharges as a source of intermediate plasma for methane partial oxidation. *IEEE transactions on plasma science*, 33(1), 32-41.
- [23]. Petitpas, G., Rollier, J. D., Darmon, A., Gonzalez-Aguilar, J., Metkemeijer, R., & Fulcheri, L. (2007). A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(14), 2848-2867. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.03.026.
- [24]. Moshrefi, M. M., Rashidi, F., Bozorgzadeh, H. R., & Zekordi, S. M. (2012). Methane conversion to hydrogen and carbon black by DC-spark discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 32, 1157-1168.
- [25]. Moshrefi, M. M., & Rashidi, F. (2018). Hydrogen production from methane decomposition in cold plasma reactor with rotating electrodes. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 38, 503-515.
- [26]. Rueangjitt, N., Sreethawong, T., Chavadej, S., & Sekiguchi, H. (2011). Non-oxidative reforming of methane in a mini-gliding arc discharge reactor: effects of feed methane concentration, feed flow rate, electrode gap distance, residence time, and catalyst distance. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 31, 517-534.

- [27]. Lee, D. H., Song, Y. H., Kim, K. T., & Lee, J. O. (2013). Comparative study of methane activation process by different plasma sources. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 33, 647-661.
- [28]. Farouk, T., Farouk, B., & Fridman, A. (2010). Computational studies of atmospheric-pressure methane-hydrogen DC micro glow discharges. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 38(2), 73-85.
- [29]. Fincke, J. R., Anderson, R. P., Hyde, T., Detering, B. A., Wright, R., Bewley, R. L., Haggard, D.C. & Swank, W. D. (2002). Plasma thermal conversion of methane to acetylene. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 22, 105-136.
- [30]. Kim, H. H., Teramoto, Y., Ogata, A., Takagi, H., & Nanba, T. (2016). Plasma catalysis for environmental treatment and energy applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 36, 45-72.
- [31]. Fridman, A., Nester, S., Kennedy, L. A., Saveliev, A., & Muta-Yardimci, O. (1999). Gliding arc gas discharge. *Progress in Energy and combustion Science*, 25(2), 211-231. doi.org/10.1016/S0360-1285(98)00021-5.
- [32]. Rusu, I., & Cormier, J. M. (2003). On a possible mechanism of the methane steam reforming in a gliding arc reactor. *Chemical Engineering Journal*, 91(1), 23-31. doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00043-8.
- [33]. Scapinello, M., Delikonstantis, E., & Stefanidis, G. D. (2017). The panorama of plasma-assisted non-oxidative methane reforming. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 117, 120-140. doi.org/10.1016/j.cep.2017.03.024.
- [34]. Sun, S. R., Wang, H. X., Mei, D. H., Tu, X., & Bogaerts, A. (2017). CO₂ conversion in a gliding arc plasma: Performance improvement based on chemical reaction modeling. *Journal of CO₂ Utilization*, 17, 220-234. doi.org/10.1016/j.jcou.2016.12.009.
- [35]. Cleiren, E., Heijckers, S., Ramakers, M., & Bogaerts, A. (2017). Dry reforming of methane in a gliding arc plasmatron: towards a better understanding of the plasma chemistry. *ChemSusChem*, 10(20), 4025-4036. doi.org/10.1002/cssc.201701274.
- [36]. Kalra, C. S., Cho, Y. I., Gutsol, A., Fridman, A., & Rufael, T. S. (2005). Gliding arc in tornado using a reverse vortex flow. *Review of Scientific Instruments*, 76(2). doi.org/10.1063/1.1854215.



Plasma Reforming of Methane and the Apparent Kinetics of Methane Dissociation to Hydrogen and Carbon Black

Mahsa Kheirollahivash, Mohammad Mahdi Moshrefi and Fariborz Rashidi*

Chemical Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

rashidi@aut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2024.5444.3422

Received: August 21, 2023

Accepted: October 11, 2023

Introduction

Greenhouse gases emission and energy insufficiency are among the major concerns regarding fossil fuel utilization. In addition, CO_2 is the main contributor of greenhouse gases with 76% of total emission. Moreover, methane consumption produces the least amount of CO_2 compared to other fossil fuels and has the potential of reforming into hydrogen which can be utilized in internal combustion engines, fuel cell technology, gas turbines and etc. Furthermore, conventional method of producing hydrogen from natural gas is steam reforming followed by water gas shift reaction. However, a large amount of CO_2 emission and energy consumption are drawbacks of the process. In the recent decades, hydrogen production from plasma reforming of gaseous hydrocarbons has attracted attention.

Dae Hoon et al. [1] showed that in plasma reforming of methane, the AC spark and rotating arc caused higher methane conversion and lower operational costs compared to other plasma sources. They evaluated the effect of arc length on C2 selectivity in the rotating gliding arc system and proposed that the discharge length plays an important role in controlling chemical reactions.

Materials and Methods

An overall schematic of the experimental setup is shown in Fig. 1. Moreover, the apparatus includes feed supply system, power supply system and the reactor. Feed supply system consists of gas cylinders, mass flow

controller (Brooks 5850), steel tubes, on/off valves and connections. Furthermore, an AC transformer (up to 12 kV) is employed to provide high voltage. In addition, the output voltage of the transformer is manually coupled by diode and capacitor to make DC power supply. In addition, the plasma power is measured through a high voltage probe (PINTEK HVP-39pro), an oscilloscope (GW Instek, GOS-620), and a galvanometer. Furthermore, the plasma power is tuned to be 20 W in all experiments. Moreover, the reactor and ballast resistor ($1\text{M}\Omega$) are connected in series in order to prevent a sudden current rise which can damage the transformer. Methane and argon with purity of 99.999% are supplied from separate gas tanks by mass flow controllers and are perfectly mixed before flowing into the reactor at ambient temperature and atmospheric pressure. Moreover, feed flow rates of 100, 200 and 300 ml/min with ratio of $\text{CH}_4/\text{Ar} = 1$ are studied. The output flow rate of the reactor is measured by a bubble flow meter. Gaseous product is analyzed by a gas chromatograph (GC, Agilent) equipped with a flame ionization detector (FID) and a thermal conductivity detector (TCD).

Results and Discussion

Methane Conversion

Fig. 2 shows methane conversion versus electrode angular velocity at various methane flow rates and cross-sectional areas for the passing gas. Methane conversion considerably increased by changing the arc mode from stationary to rotating.

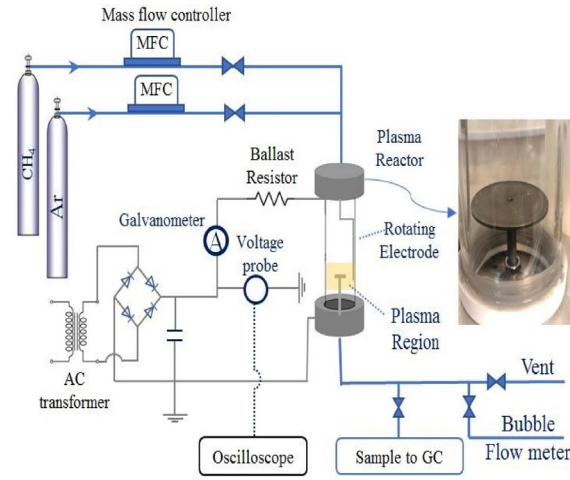


Fig.1 Experimental set-up

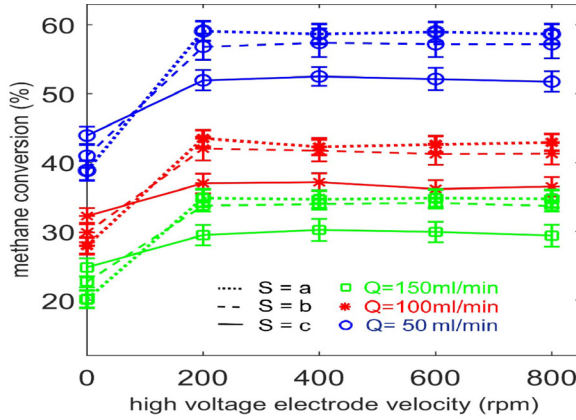


Fig. 2 Methane conversion.

In the reactors with stationary arc, the zone away from the arc discharge cannot efficiently participate in the reactions and a fraction of gas bypasses the arc stream without any successful interaction. Whereas, the rotation of arc due to rotation of HV electrode causes a better distribution of active species. Scan of the reactant by the plasma zone not only permits the fresh gas to be exposed to the arc discharge but also prevents dissociation of products. Eventually a higher conversion is achieved in the rotating arc mode. No significant change in methane conversion was noticed by increasing the angular velocity of the HV electrode. It seems that perfect mixing with no concentration gradient in the theta (θ) direction is achieved at a velocity of 200 rpm and further increase in angular velocity was almost ineffective. Methane conversion decreases by increasing feed flow rate and the slope of this descending trend reduces as feed flow rate increases. This implies nonlinear relationship between methane conversion and feed flow rate that will be discussed phenomenologically and quantitatively in the later sections. Moreover, a slight rise in conversion occurs by increasing the cross-sectional area for the passing gas at constant flow rate as shown in Fig. 2. This suggests that arc rotation at larger areas for

passing gas increase the active surface of the plasma zone and provides a higher chance for the methane molecules to be scanned by plasma zone. On the other hand, increasing cross-sectional area for the passing gas at stationary mode has in fact diverse effect on the methane conversion. Also, this is due to higher bypass of reactant from arc discharge without successful interaction with arc column at larger areas. In addition, methane conversion of 58% was achieved which is considerably higher than those reported in previous studies.

Process Characterization and Modeling Perspective

Comparison between the characteristic time of plasma reactions and residence time provides useful information on the plasma chemistry process. In order to estimate the order of gas processing time in the present study, the residence time of gas inside the plasma zone is calculated based on the fraction of gas that might pass through the arc column. Moreover, the residence time is estimated to be 0.2-3.9 s which is much longer than the time needed in plasma chemistry process that is generally about several tens nanoseconds [2-4]. Therefore, one might question why the conversion and the energy efficiency are below the expected range and how the feed flow rate affects the conversion. In fact, conversion is restricted due to the relatively low mass transfer rate between the gas and plasma phase, which some authors have implied in their publications. In view of aforementioned, concept of mass transfer have been directly or indirectly emphasized in all of the above publications. Therefore, in the present study, it was assumed the rate of methane consumption (R_{CH_4}) to be as the rate of methane transfer toward plasma zone according to Equation 1, where K (m/s) is the mass transfer coefficient between the gas and plasma obtained from the empirical Equation 2. Furthermore, C_{CH_4} is the bulk concentration of methane, which was constant amount of 20.4 mole/m³ in all experiments. Moreover, methane concentration at the interface of gas and plasma phase supposed to be zero (completely consumed) due to the very fast reactions at the plasma zone.

$$R_{CH_4} = K \cdot C_{CH_4} \cdot A_a \quad (1)$$

$$Sh = \frac{K d_a}{D} = \alpha_0 \cdot Re^m, Re = \frac{\rho F_{CH_4}^{in} d_a}{\mu A} \quad (2)$$

In the above equations, A (m²) is cross-sectional area for the passing gas at vicinity of arc discharge and A_a (m²) is the active contact area between the gas and plasma. Sh and Re are Sherwood and Reynolds numbers. D (m²/s) is diffusion coefficient and α_0 is a constant. In addition, d_a (m) refers to the characteristic length and here it is defined as the discharge length which is 6 mm. Moreover, the physical properties are constant in all experiments. Accordingly, the mass transfer coefficient is obtained from Equation 3.

$$K = \alpha_0 D d_a^{m-1} \left(\frac{\rho F_{CH_4}^{in} d \alpha}{\mu A} \right)^m \quad (3)$$

The rate of methane consumption (mole/s) is determined by substituting K from Equation 3 into Equation 1 and accordingly methane conversion is given by Equation 4.

$$X_{CH_4} = \frac{R_{CH_4}}{F_{CH_4}^{in}} \times 22400 \times 60 = \alpha_0 D d_a^{m-1} \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^m C_{CH_4} (F_{CH_4}^{in})^{m-1} \frac{A_a}{A^m} \quad (4)$$

At constant operating conditions as well as a constant cross-sectional area for the passing gas, methane conversion would simplify to Equation 5, which α_1 is a constant pre-factor.

$$X_{CH_4} = \alpha_1 (F_{CH_4}^{in})^{m-1}, \alpha_1 = \text{cte} \quad (5)$$

According to the Equation 5, methane conversion would be a power function of feed flow rate. Moreover, the values of α_1 and (m-1) for each cross-sectional area may be determined by applying curve-fitting to experimental data. According to the fitted parameters, the value of m is approximately 0.55. Therefore, methane conversion is written as Equation 6, which shows its dependency to active surface area of plasma zone (A_a) at each cross sectional area.

$$X_{CH_4} = \alpha_0 D d_a^{-0.45} \frac{\rho^{0.55}}{\mu} C_{CH_4} (F_{CH_4}^{in})^{-0.45} \frac{A_a}{A^{0.55}} \quad (6)$$

According to the experimental results, at constant feed flow rate there was just a slight variation in methane conversion by changing the cross-sectional area for the passing gas. This implies that $A_a/A^{0.55} = \text{cte}$, i.e. the active surface area of the plasma zone is proportional to $A^{0.55}$ (approximately the square root of the cross-sectional area for the passing gas).

Subsequently, the mass transfer correlation is expressed as Equation 7 in which the Reynolds number is less than 5 at the range of feed flow rates and cross-sectional area for the passing gas in the present study.

$$Sh = K_d D = \alpha_0 Re^{0.55}, Re < 5 \quad (7)$$

The rate of methane decomposition may be presented as an pseudo-first order reaction as Equation 9 where kapp represents the apparent rate constant of methane decomposition in plasma reactor and is obtained as Equation 9.

$$R_{CH_4} = k_{app} \cdot C_{CH_4} \cdot V_p \quad (8)$$

$$k_{app} = [\alpha_0 D (d_a)^{m-1} \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^m (F_{CH_4}^{in})^m \frac{A_a}{A^m}] / V_p \quad (9)$$

The apparent kinetic constant, kapp, as function of feed flow rate at different cross sectional areas is shown in Fig. 3. In general, if the process behavior is controlled by the mass transfer phenomena, then the apparent rate constant should increase with feed flow rate. The apparent rate constant coefficient is in the order of 200-450 s⁻¹, which is increased by increasing the feed flow rate.

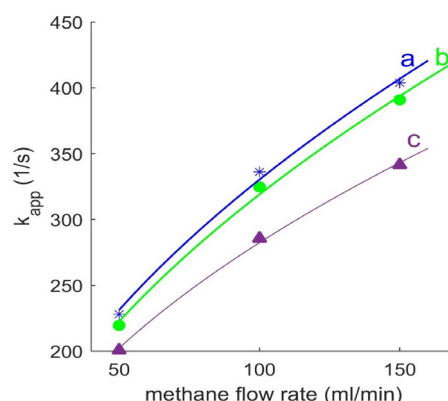


Fig. 3 The apparent kinetic constant, kapp, as function of feed flow rate at different cross sectional areas.

Conclusions

Decomposition of methane in a rotating arc plasma reactor with different cross-sectional areas for the passing gas was studied. The reactor design ensures stable plasma and uniform gas treatment to achieve effective methane conversion. In addition, effect of cross-sectional area for the passing gas, angular velocity of arc stream and feed flow rate were examined. Moreover, it is concluded that rotating arc shows a better performance with a relatively higher energy yield compared to the stationary arc, especially at higher cross-sectional areas for the passing gas. Also, experimental results showed that 95% hydrogen selectivity and 28 gH₂/kWh energy yield is achieved under stable conditions despite solid carbon formation. Furthermore, the residence time of reactant is estimated to be 0.2-3.9 s which is much higher than time scale of plasma chemistry process. Therefore, it is concluded that mass transfer is the main rate controlling factor at the range of feed flow rate in this study. Moreover, methane conversion is simulated to be the fraction of methane transferred toward the plasma zone. Ultimately, on this basis, a mass transfer reaction model is proposed, and a mass transfer correlation is obtained that relates the apparent reaction rate constant to the square root of Re number. In addition, active surface area of rotating arc plasma is proportional to the square root of the cross-sectional area for the passing gas at the vicinity of arc discharge.

Nomenclatures

FID: Flame ionization detector

TCD: Thermal conductivity detector

References

1. Lee, D. H., Song, Y. H., Kim, K. T., & Lee, J. O. (2013). Comparative study of methane activation process by different plasma sources. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 33, 647-661.
2. Farouk, T., Farouk, B., & Fridman, A. (2010). Computational studies of atmospheric-pressure methane-hydrogen DC micro glow discharges.

- IEEE Transactions on plasma science, 38(2), 73-85.
3. Fincke, J. R., Anderson, R. P., Hyde, T., Detering, B. A., Wright, R., Bewley, R. L., Haggard, D.C. & Swank, W. D. (2002). Plasma thermal conversion of methane to acetylene. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 22, 105-136.
 4. Kim, H. H., Teramoto, Y., Ogata, A., Takagi, H., & Nanba, T. (2016). Plasma catalysis for environmental treatment and energy applications. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 36, 45-72.