

پلاσμα ریفورمینگ متان و ارائه سنتیک ظاهری واکنش

تجزیه حرارتی متان به هیدروژن و کربن

مهسا خیرالهی وش، محمد مهدی مشرفی، فریبرز رشیدی*

۱ دانشکده مهندس شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

* rashidi@aut.ac.ir

چکیده:

امروزه تولید هیدروژن به عنوان یکی از حامل های انرژی پاک مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. فرایند سنتی تولید هیدروژن ریفورمینگ متان با بخار آب می باشد. انتشار حجم عظیمی از دی اکسید کربن و دو مرحله ای بودن این فرایند 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 پلاσμα 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 فرایند کاهش شگرف هزینه های سرمایه گذاری را به همراه داشته است و پتانسیل جایگزین شدن فناوری 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 تاثیر 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 فرایندهای پلاσμα 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٪ بدست آمد. محصول گازی عمدتاً هیدروژن با انتخاب پذیری بالای ۹۵ درصد است و درصد اندکی از هیدروکربن های اتان و اتیلن و استیلن تولید شده که قابل صرف نظر است. کربن جامد با اندازه ذرات متوسط ۳۰-۵۰ نانومتر روی الکتروودها و جداره داخلی راکتور انباشته می شود که شامل کربن آمورف و کربن گرافیتی است. از تفسیر ماکروسکوپیکی 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.

واژه های کلیدی: هیدروژن، دوده، متان، پلاσμα، سینتیک ظاهری

مقدمه:

در سال های اخیر توجه زیادی به استفاده از هیدروژن به عنوان یکی از منابع انرژی و سوخت در فرآیندهای مختلف منعطف گردیده است. شاید بتوان پدیده گرمایش زمین را به عنوان مهمترین 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 زیرا نسبت وزنی H/C در مولکول متان نسبت

به سایر هیدروکربن ها بیشتر است. واحدهای صنعتی مختلفی با گستره وسیعی از خوراک های هیدروکربنی از هیدروکربن های سنگین گرفته تا گاز طبیعی جهت تولید هیدروژن موجود می-باشند. اما بنا به مواردی چون مسمومیت کاتالیست، وزن بالا، هزینه بالا و غیره تحقیقات گسترده ای جهت امکان سنجی تولید هیدروژن با بازدهی بالاتر نیاز است. در این میان تبدیل هیدروکربن با استفاده از پلازما از گزینه های نامزد جهت تولید هیدروژن از متان در هر مقیاس عملیاتی می باشد.

در ریفرمینگ پلاسمایی متان، با اعمال میدانهای الکتریکی قوی، در کسری از ثانیه شاهد تشکیل ابشار الکترونی هستیم که متعاقباً الکترون ها، یون ها و رادیکال های پر انرژی حاصل از تخلیه الکتریکی منجر به شکستن پیوند های بین کربن و هیدروژن در مولکول متان می شوند. در جدول ۱ نشان داده شده است که از میان روش های مرسوم تولید هیدروژن، ریفرمینگ با بخار آب دارای بازدهی بیشتر و هزینه کمتر است. از طرفی گرمای واکنش تبدیل با بخار آب $63,3 \text{ kJ/mol}$ است این در حالیست که گرمای واکنش تبدیل مستقیم متان با روش حرارتی $37,8 \text{ kJ/mol}$ می باشد لذا تبدیل مستقیم متان به کربن و هیدروژن می تواند گزینه ای جذاب از نقطه نظر اقتصادی و بازدهی انرژی باشد به گونه ای که می تواند حدود ۱۵ درصد کاهش بهای تمام شده هیدروژن را به ارمغان آورد.

جدول ۱ روش های تولید هیدروژن و هزینه های آن [۱]

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

1. gasification

2. biomass

انواع مختلفی از راکتورها در زمینه تبدیلات گازی با استفاده از راکتورهای پلاسما طراحی و مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته اند. انواع راکتورهای^۱ DBD، کرونا، تخلیه قوسی و میکروویو در فرایندهای مختلف ریفرمینگ خشک متان، ریفرمینگ متان با بخار آب، اکسایش جزئی متان و فرایندهای ترکیبی بدون استفاده از کاتالیست و یا همراه استفاده از کاتالیست آزمایش شده اند در ادامه مطالعات چند سال اخیر آورده شده است.

هوانگ^۲ و همکارانش [۲] ریفرمینگ خشک متان در راکتور پلاسما جت قوسی را بررسی کرده اند. 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 به عنوان پارامترهای آزمایش در نظر گرفته شده است. بسر^۳ و همکارش [۳] راکتور میکروپلاسما را جهت ریفرمینگ هیدروکربن ها و تولید هیدروژن خاص مصارف پیل سوختی بررسی کردند. این محققین هم بر استفاده از فناوری پلاسما به عنوان راهبرد جایگزین استفاده از کاتالیست تاکید دارند. هیدروکربورهای مدل متان و بوتان می باشند. نویسندگان مدعی مشاهدات پدیده های کلیدی و جدیدی هستند و البته اذعان دارند که هدفشان بهینه سازی نبوده و بلکه امکان سنجی اولیه را مد نظر داشته اند. بورلیکا^۴ و همکارانش [۴] تولید هیدروژن از الکل با استفاده از راکتور پلاسما تخلیه قوسی لغزشی پالسی را مورد بررسی قرار داده اند. 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 می شود. افزایش بازدهی انرژی با افزایش دبی متانول از نتایج این مطالعه است. بازدهی نسبتا پایین سیستم بنا به درصد تبدیل پایین می باشد که نویسندگان استفاده از جریان برگشتی را به عنوان راه حل افزایش بازدهی پیشنهاد داده اند. پوترا^۵ و همکارانش [۵] تولید هیدروژن با استفاده از پلاسما رادیوفرکانسی از هیدرات متان در فشار آتمسفری را آزمایش کرده اند. هیدرات متان از تزریق متان به یخ در فشار ۷ مگاپاسکال و دمای صفر درجه سانتیگراد بدست آمده است. پلاسما رادیو فرکانسی ۲۷ مگاهرتز جهت تولید هیدروژن استفاده شده است. گاز هیدروژن با خلوص ۵۵ درصد در درصد تبدیل ۴۰ درصد متان حاصل شده است که در این شرایط عملیاتی توان پلاسما ۱۵۰ وات بوده است.

همچنین در مطالعاتی با استفاده از پلاسما میکروویو و خوراک های متان و اتانول موفق به تولید هیدروژن شده اند [۶-۸]. تولید هیدروژن با استفاده از اکسایش جزئی متان و راکتور پلاسما قوس لغزشی دوار توسط لی^۶ و همکارانش [۹] آزمایش شد که چرخش تخلیه الکتریکی بنا به اجبار رژیم سیالاتی راکتور است. مصرف حداقل انرژی ۸/۲۳ کیلو ژول بر لیتر در شدت جریان خوراک ۱۶

1. Dielectric Barrier discharge

2. Hwang

3 Besser

4 Burlica

5 Putra

6 Li

لیتر در دقیقه گزارش شده است که البته مقدار بهینه سیستم نیست. نوزاکی^۱ و همکارانش [۱۰] با معرفی فناوری پلاسما به عنوان کاتالیست در تبدیل متان از راکتور DBD استفاده کرده اند که البته اثر همزمان کاتالیست و پلاسما هم بررسی شده است.

ژانگ^۲ و همکارانش [۱۱] تجزیه متان در گاز نیتروژن را با استفاده از تخلیه قوسی لغزشی دوار جهت تولید هیدروژن آزمایش کرده اند. دو نیروی ناشی از جریان مماسی خوراک ورودی و میدان مغناطیسی اطراف راکتور منجر به حرکت تخلیه الکتریکی می گردد. بار مقاومت، نسبت CH_4/N_2 و شدت جریان خوراک از پارامترهای آزمایش می باشند. نویسندگان مدعی می باشند که ساختار پیشنهادی قابلیت نیل به اهداف صنعتی را دارد. کرولو^۳ [۱۲] با مطالعه و بررسی انواع تحقیقات در زمینه جت‌های پلاسما در جریان گازی کاربردهای این فناوری را به صورت تقریباً جامعی بیان نموده است. وی از جمله کاربردهای مطرح این فناوری را تولید گونه‌های فعال شیمیایی جهت انجام واکنشهای ثانویه^۴، ریفرمینگ هیدروکربنها، بهبود احتراق^۵ و همچنین اصلاح سطوح و کاربردهای بیولوژیکی و دارویی بیان نموده است. وانگ^۶ و همکارانش [۱۳] امکان ریفرمینگ متان با استفاده از راکتورهای کوچک مقیاس پلاسما به صورت صنعتی را مورد مطالعه قرار داده اند و بیان داشته اند در صورت تامین توان الکتریسیته مورد نیاز پلاسما از طریق انرژیهای نو، این فناوری قابلیت رقابت با روشهای رایج کنونی را دارد با این مزیت که در ظرفیت تولید یکسان واحد عملیاتی کوچکتر است.

برومبرگ^۷ و همکارانش [۱۴] در انستیتو فناوری ماساچوست پس از انجام مطالعات در حوزه پلاسماهای دمایی 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 [۱۴] دیزل [۱۵] پروپان [۱۶] و بیو سوخت مثل اتانول [۱۷] را مورد آزمایش قرار داده اند. 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^۸ با استفاده از فناوریهای کرونا [۱۸، ۱۹] و تخلیه تابان [۲۰، ۲۱] در زمینه فرایندهای تبدیلات گازی تحقیقات کاربردی را به انجام رسانیده‌اند. در راکتور پلاسما تخلیه تابان گردابه معکوس طراحی شده توسط این مجموعه از فناوری پیشرفته‌ای استفاده شده است. خوراک گازی این راکتور می تواند انواع هیدروکربنهای گازی خصوصاً متان باشد. رژیم سیالاتی داخل راکتور برگرفته از گردابه طبیعی می باشد که در حقیقت در داخل راکتور اصول کلی حاکم بر گردباد برقرار است.

1 Nozaki

2 Zhang

3 Korolev

4. Post reaction

5. Plasma assisted combustion

6. Wang

7. Bromberg

8. Fridman

در تحقیق مقایسه ای جامعی که توسط پتیپاس^۱ و همکارانش [۲۲] انجام پذیرفته است ۱۲۱ مقاله علمی بررسی شده است که بازدهی انرژی بین ۰/۴۹٪ تا ۷۹٪ را گزارش کرده اند. در میان انواع راکتورهای پلاسما بنا بر ادعای پتیپاس راکتورهای پلاسما از نوع تخلیه الکتریکی قوسی^۲ در تبدیل متان از بالاترین بازدهی برخوردار می باشد. هرچند که هنوز این حوزه از فناوری نیازمند انجام تحقیقات گسترده تر جهت افزایش بازدهی انرژی و پایداری عملیات می باشد.

در این تحقیقات عموماً به گزارش نتایج بدست آمده پرداخته شده است و از منظر پدیده شناختی راکتورهای پلاسما نیز فعالیت مورد قبولی انجام نگرفته است. لذا این مقاله در راستای شناسایی چالشهای تولید پربازده هیدروژن از یک طرف و ارائه راه حل و سناریوهای مختلف نیل به این مهم گام برمیدارد. همچنین از نقطه نظر پدیده شناختی فرایند پلاسما- شیمی نیز نظریه هایی را مطرح خواهد کرد.

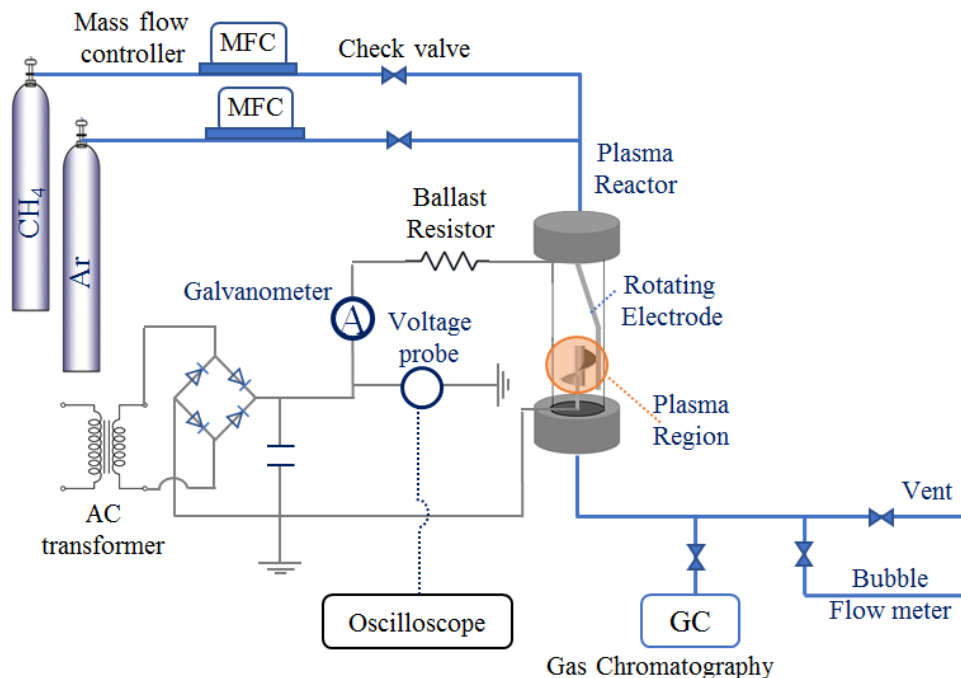
روش کار

در هر بخش طراحی و انجام آزمایشات جهت تعیین اثر پارامترهای موثر 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 موثر سیستم و بازدهی انرژی و مدل سازی تبدیل متان با استفاده از راکتور پلاسما از گزارشات این مقاله است. تحلیل داده ها بر اساس اصول حاکم بر علم طراحی راکتور و روابط مربوط به انتقال پدیده ها انجام پذیرفته است.

سامانه آزمایشگاهی جهت تبدیل متان به هیدروژن با استفاده از راکتور پلاسما غیر 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 تامین خوراک، راکتور پلاسما (به منزله قلب واحد)، سیستم تامین توان پلاسما، واحد آنالیز محصولات. در شکل ۱ نمای کلی مربوط به سامانه آزمایشگاهی طراحی شده برای انجام آزمایشات نشان داده شده است.

1 . Petitpas

2 .arc discharge



شکل ۱- سامانه آزمایشگاهی طراحی شده

برای انجام آزمایشات، قبل از راه اندازی راکتور، مخلوط متان و آرگون به مدت ۵ دقیقه جهت اشباع نمودن راکتور از گاز در مسیر لوله ها و راکتور جریان داده می شود. به محض اعمال ولتاژ محیط پلاسما تولید می شود. عملیات پلاسمایی برای مدت زمان ثابت ۱۰ دقیقه از لحظه اعمال ولتاژ ادامه دارد. به محض اعمال اختلاف پتانسیل، واکنش بسیار سریع انجام شده و محصول تولید می شود. با قطع ولتاژ عملی پلاسما ناپدید شده و واکنش متوقف می گردد. آزمایشات در فشار اتمسفری و دمای محیط (۲۵ درجه سانتیگراد) انجام شده است. هر چند که ناحیه پلاسما در باریکه قوس الکتریکی دمای بسیار بالایی دارد اما دمای جداره راکتور تقریباً همدمای محیط بوده و تغییرات محسوسی نداشته است. واکنش تجزیه حرارتی متان واکنشی گرماگیر بوده که انرژی مورد نیاز شکست پیوندها از طریق پلاسما تامین می شود. پارامترهای موثر بر عملکرد راکتور شامل قطر راکتور، نوع و ابعاد الکترود زمین، سرعت چرخش الکترود ولتاژ بالا و شدت جریان خوراک ورودی می باشند.

در این آزمایشات اثر دبی خوراک ورودی (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ ml/min) و سرعت چرخش الکترود ولتاژ بالا (۸۰۰-۰ rpm) بررسی شده است. با توجه به محدودیت تامین توان ماکزیمم ۲۰ وات توسط منبع تامین توان پلاسما، مقادیر دبی خوراک به صورت تجربی در محدوده ۱۰۰ تا ۳۰۰ ml/min انتخاب گردید تا بتوان به درصد تبدیل محسوسی از متان دست یافت. طراحی راکتور بر اساس چرخش الکترود برای اولین بار در این طرح استفاده شده است و محدوده ۰ تا ۸۰۰ rpm به صورت تجربی و با توجه به پایداری پلاسمای تشکیل شده انتخاب گردیده است. البته همانطور که در نتایج ارائه گردیده دوران الکترود نسبت به حالت ساکن مهمترین تاثیر را داشته است و افزایش سرعت تقریباً بی تاثیر بوده است. همچنین قطرهای مختلف راکتور و به تناسب آن قطرهای متفاوت

الکتروود دیسکی انتخاب شده است بطوری که فاصله بین دو اکتروود (طول تخلیه) ثابت بماند. سایز الکتروودها در سه ساختار مختلف a, b و c به صورت زیر می باشد:

(a) $D_{tube}= 90 \text{ mm}$, $D_{disc}= 74 \text{ mm}$,

(b) $D_{tube}= 56 \text{ mm}$, $D_{disc}= 40 \text{ mm}$, and

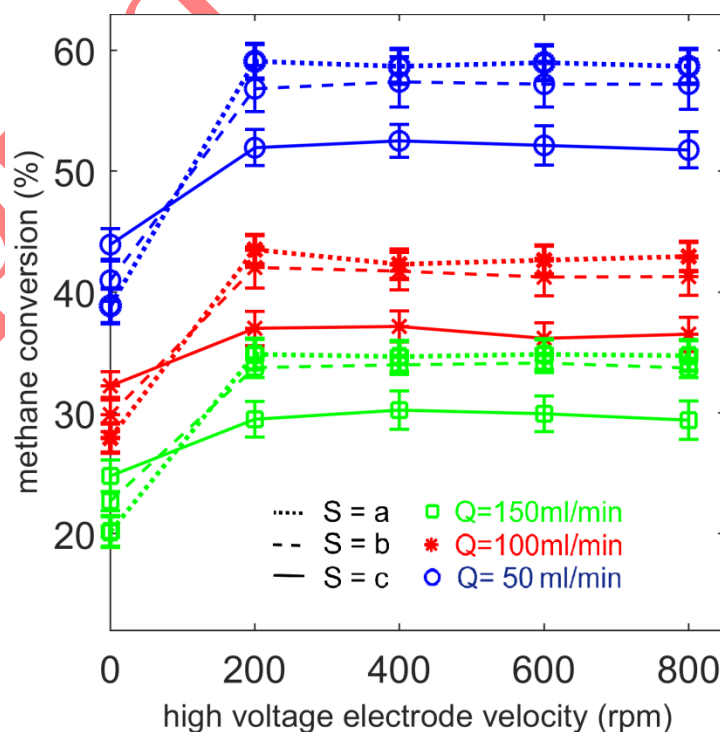
(c) $D_{tube}=26 \text{ mm}$, $D_{disc}=10 \text{ mm}$

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

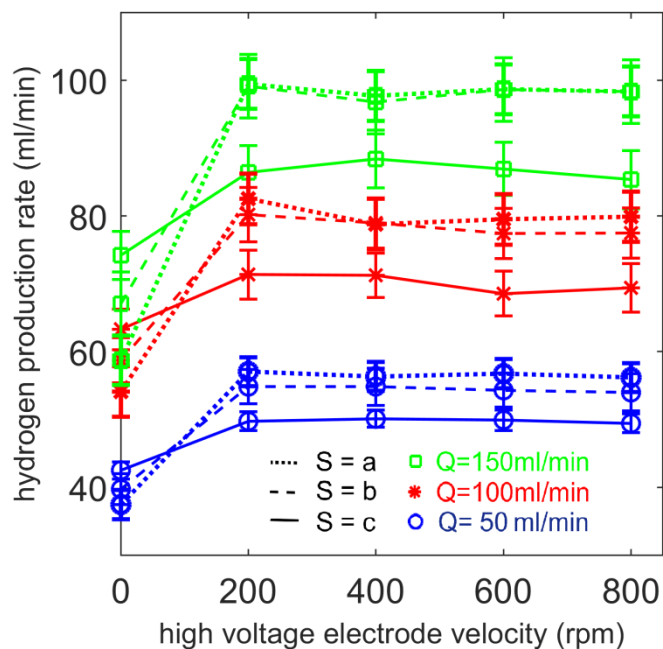
نتایج و بحث

میزان تبدیل متان به هیدروژن و کربن

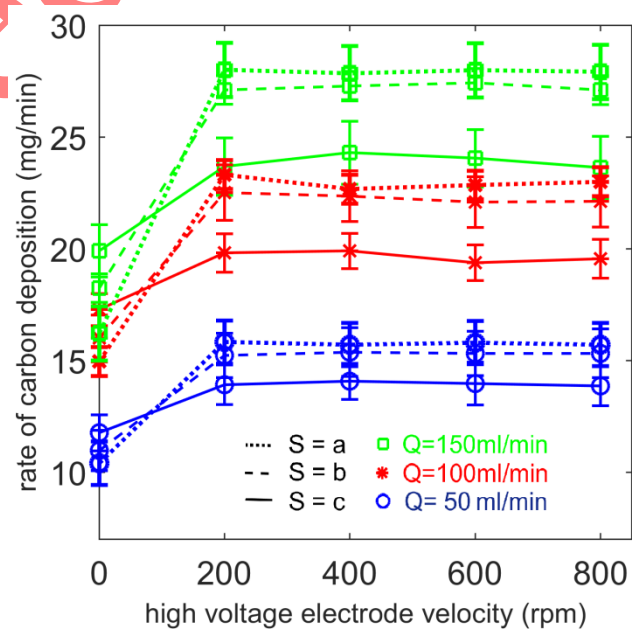
شکل های ۲، ۳ و ۴ به ترتیب درصد تبدیل متان، شدت جریان تولید هیدروژن و کربن را بر حسب سرعت های مختلف چرخش الکتروود دیسکی در شدت جریان های مختلف خوراک و سطح مقطع های متفاوت راکتور نشان می دهد.



شکل ۲ میزان تبدیل متان در شدت جریان های مختلف خوراک و سطح مقطع های متفاوت



شکل ۳ میزان تولید هیدروژن در شدت جریان های مختلف خوراک و سطح مقطع های متفاوت

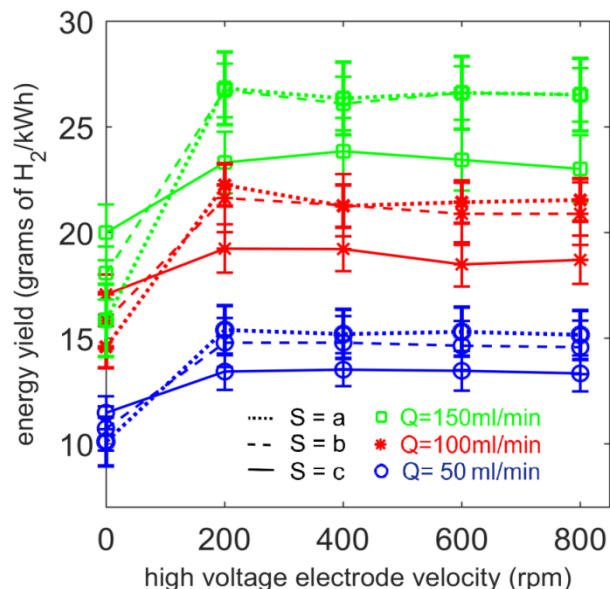


شکل ۴ میزان تولید کربن در شدت جریان های مختلف خوراک و سطح مقطع های متفاوت

با توجه به شکلها با تغییر سرعت چرخش الکتروود از صفر به ۲۰۰ rpm میزان تبدیل متان به طور چشمگیری افزایش پیدا کرده است. در راکتورهای قوسی ثابت، ناحیه ای که دور از تخلیه قوس است نمی تواند به طور موثر در واکنش ها شرکت کند و کسری از گاز بدون هیچ تعاملی با قوس از کنار آن عبور می کند. در حالی که چرخش قوس که به دلیل چرخش الکتروود ولتاژ بالا ایجاد می شود، سبب توزیع بهتر گونه های فعال شیمیایی می شود. چرخش تخلیه پلاسما 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 دور در دقیقه، اختلاط کامل بدون گرادیان غلظت در جهت تتا به دست می آید و افزایش بیشتر سرعت زاویه ای تقریباً بی اثر است. با افزایش شدت جریان خوراک، تبدیل متان به صورت غیرخطی کاهش می یابد و شیب این روند نزولی کاهشی است. دلیل این رفتار در بخش های بعد مورد بحث قرار می گیرد. با توجه به شکل با افزایش سطح مقطع عرضی برای گاز عبوری در شدت جریان ثابت خوراک، افزایش جزئی در میزان تبدیل متان مشاهده می شود. این نشان می دهد که چرخش قوس در سطح مقطع های بزرگتر برای عبور گاز، سطح فعال پلاسما را افزایش می دهد و مولکول های متان شانس بیشتری برای حضور در ناحیه پلاسما دارند. از سوی دیگر، افزایش سطح مقطع راکتور برای گاز عبوری در حالت قوس ثابت، تاثیر منفی بر تبدیل متان دارد که به دلیل عبور کسر بیشتر گاز بدون تعامل موفق با تخلیه قوس در سطح مقطع های بزرگتر است. حداکثر تبدیل متان ۵۸٪ به دست آمد که به طور قابل توجهی بالاتر از مطالعات قبلی است [۲۳، ۲۴]. در حقیقت عامل تاثیر گزار بر میزان درصد تبدیل متان، تغییر وضعیت الکتروود از حالت ساکن به متحرک می باشد و با توجه به اینکه افزایش ۴ برابری سرعت از ۲۰۰ rpm تا ۸۰۰ rpm تغییری در درصد تبدیل متان ایجاد نکرده است، می توان با اطمینان نتیجه گیری کرد که در این شرایط عملیاتی افزایش سرعت دوران ناحیه پلاسما در مکانیزم فرایند تغییری ایجاد نمی کند.

بازدهی انرژی

شکل ۵ بازدهی انرژی را در سرعت های مختلف الکتروود، شدت جریان های مختلف متان و سطح مقطع های مختلف گاز عبوری نشان می دهد. بازدهی انرژی در راکتور قوس دوار در سطح مقطع های بزرگتر و شدت جریان خوراک بالا به میزان قابل توجهی بهبود یافته است. شدت جریان متان ۱۵۰ میلی لیتر در دقیقه منجر به کارآمدترین عملکرد با بازدهی انرژی $26/8 \text{ g H}_2/\text{kWh}$ می شود. شایان ذکر است از آنجا که پدیده ریفورمینگ پلاسمایی نوظهور می باشد، در قدم اول هدف اصلی این پژوهش بر پدیده شناسی فرایند پلاسمایی تبدیل متان متمرکز بوده است و به این منظور طراحی مفهومی فرایند انجام پذیرفته است. پس از شناسایی رفتار سیستم و تعیین حدود پارامترهای عملیاتی در گام های بعدی می توان طراحی آزمایشات مبنی بر بهینه سازی فرایند را انجام داد. برای اولین بار در این پژوهش با بررسی رفتار سنتیکی فرایند، لزوم توجه به مقاومت های انتقال جرم و افزایش تعامل موثر فاز پلاسما و گونه های شیمیایی در طراحی راکتورهای پلاسما تاکید شده است که در بخش بعد توضیح داده شده است.



شکل ۵ بازدهی انرژی در شدت جریان های مختلف خوراک و سطح مقطع های متفاوت

مشخصه های فرایند و چشم اندازی بر مدل سازی آن

مقایسه بین زمان مشخصه واکنش های پلاسما و زمان ماند واکنش دهنده ها در راکتور اطلاعات مفیدی را در مورد فرآیند شیمیایی پلاسما فراهم می کند. در تحقیق حاضر، زمان ماند گاز داخل منطقه پلاسما براساس کسری از گاز که ممکن است از ستون قوس عبور کند، محاسبه می شود. ستون قوس یک رشته با قطر حدود ۱ میلیمتر و حجم (V_p) در نظر گرفته شده است [25, 26]. بر این اساس، زمان ماند واکنشگرها در ناحیه پلاسما در حدود $0.2-3/9$ ثانیه تخمین زده می شود که بسیار طولانی تر از مقیاس زمانی^۱ واکنشهای پلاسما-شیمی است که عموماً در حدود چند ده نانو ثانیه می باشد [27-29]. بنابراین، این سوال مطرح می شود که چرا تبدیل متان و بازدهی انرژی کمتر از حد مورد انتظار است و چرا علی رغم سرعت بالای واکنشها، تبدیل متان تحت تاثیر شدت جریان خوراک می باشد. در واقع اینگونه استنباط می شود که تبدیل متان به دلیل سرعت نسبتاً کم انتقال جرم بین فاز گاز و پلاسما محدود شده است، مسئله مهمی که در مدل سازی سینتیکی پلاسما شیمی به آن توجه نشده است؛ هر چند که بعضی از نویسندگان در تحقیقات خود به آن اشاره کرده اند. متین و همکارانش [30] به این نتیجه رسیدند که شیمی فرایند تنها با سرعت واکنش اداره نمی شود زیرا سرعت واکنش بسیار سریعتر از آن است که با تغییر شدت جریان در محدوده مورد مطالعه تحت تاثیر قرار گیرد. در برخی مطالعات، جریان کنار گذر^۲ واکنش دهنده ها را عامل تعامل ناموفق بین فاز پلاسما و واکنش دهنده ها معرفی کرده اند که موجب ناکارآمدی عملیات می شود. گوردون و همکاران^۳ [31] گزارش دادند که با کاهش مقدار جریان کنار گذر گاز از تخلیه قوس

¹ Time scale

² Bypass

تبدیل متان افزایش می‌یابد. اسکاپینلو^۱ و همکاران [32] گزارش دادند که فقط مقدار اندکی از گاز واکنش دهنده با تخلیه قوس تماس دارد. از این رو، افزایش زمان تماس بین واکنش دهنده و فاز پلاسما ممکن است منجر به نتایج امیدوار کننده تری شود. سان^۲ و همکاران [33] 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^۳ و همکارانش [34] گزارش شده است. فینک^۴ و همکاران [28] به این نتیجه رسیدند که با تغییر طراحی راکتور به گونه‌ای که رفتار راکتور اختلاطی^۵ را نشان دهد میزان تبدیل بیشتر می‌شود. رابوسکی و همکاران گزارش دادند که دستیابی به حداکثر بازده انرژی با بهینه سازی 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^۶ 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 [35]. لذا مفهوم انتقال جرم به طور مستقیم یا غیر مستقیم در مقالات فوق الذکر اشاره شده است. بنابراین، در مطالعه حاضر، با توجه به اینکه سرعت محدود کننده واکنش، نرخ انتقال جرم بین فاز پلاسما و واکنشگرها در نظر گرفته شده است، میزان مصرف متان (R_{CH4}) برابر با سرعت انتقال متان به سمت منطقه پلاسما مطابق رابطه ۱ در نظر گرفته شده است.

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

در این معادله K (m / s) ضریب انتقال جرم بین گاز و پلاسما است که از معادله تجربی^۲ به دست آمده است. C_{CH_4} غلظت متان است که مقدار ثابت ۲۰/۴ مول بر متر مکعب در تمام آزمایشات است.

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

غلظت متان در سطح فاز گاز و پلاسما به دلیل واکنش‌های بسیار سریع در ناحیه پلاسما به صفر می‌رسد (به طور کامل مصرف می‌شود). در معادلات فوق، A (m²) مساحت سطح مقطع گاز عبوری در مجاورت تخلیه قوس و A_a (m²) مساحت سطح فعال بین گاز و پلاسما است. Sh و Re اعداد بی بعد شروود و رینولدز هستند. D (m²/s) ضریب نفوذ مولکولی و α_0 یک ثابت است. da

¹ Scapinello

² Sun

³ Cleiren

⁴ Fincke

⁵ Stirred reactor

⁶ Inhibition effect

به طول مشخصه اشاره دارد که در اینجا به عنوان طول تخلیه ۶ میلیمتر تعریف شده است. خواص فیزیکی در تمام آزمایشات ثابت در نظر گرفته شده است. بر این اساس ضریب انتقال جرم از معادله ۳ به دست می آید. m با استفاده از برازش منحنی حاصل از نتایج تجربی بدست می آید.

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

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

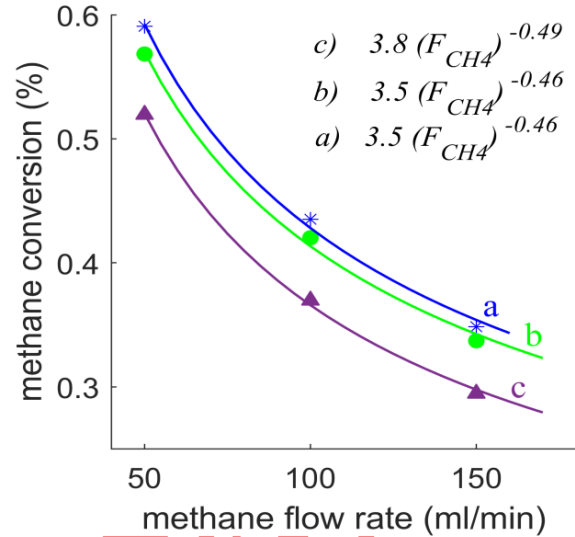
$$X_{CH_4} = \frac{R_{CH_4}}{F_{CH_4}^{in}} \times 22400 \times 60 = \alpha_0 D d_a^{m-1} \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^m C_{CH_4} (F_{CH_4}^{in})^{m-1} \frac{A_a}{A^m} \quad (4)$$

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

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

با توجه به معادله ۵، تبدیل متان تابعی از شدت جریان خوراک است. مقدار (m) را میتوان برای هر یک از سطح مقطع ها با استفاده از برازش منحنی^۱ داده های تجربی تعیین کرد. شکل ۶ تبدیل متان را بر حسب شدت جریان خوراک در سرعت قوس ۲۰۰ دور در دقیقه برای سطح مقطع های مختلف نشان می دهد. نقاط نتایج تجربی و خطوط نتایج برازش منحنی را نشان می دهد. تابع توانی انطباق مطلوبی با داده های آزمایشگاهی دارد و تبدیل متان را در هر سطح مقطع عرضی پیش بینی می کند. با توجه به پارامترهای حاصل از برازش منحنی در شکل ۴، مقدار m حدود ۰/۵۵ است.

¹ Curve fitting



شکل ۶ میزان تبدیل متان به کربن و هیدروژن بر حسب شدت جریان در سطح مقطع های مختلف و سرعت زاویه ای ۲۰۰ دور در دقیقه

بنابراین، میزان تبدیل متان به صورت معادله ۶ بازنویسی می شود که نشان دهنده وابستگی آن به شدت جریان خوراک و سطح فعال منطقه پلازما (Aa) در هر یک از سطح مقطع هاست.

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

نتایج آزمایشگاهی نشان می دهد که با تغییر سطح مقطع گاز عبوری، میزان تبدیل متان در شدت جریان ثابت خوراک تغییرات چندانی ندارد. این به معنی $\frac{A_a}{A^{0.55}} = cte$ است یعنی اینکه سطح فعال ناحیه پلازما تقریباً متناسب با مجذور سطح مقطع گاز عبوری ($A^{0.55}$) است. بنابراین رابطه انتقال جرم به صورت معادله ۷ بیان می شود که در آن عدد رینولدز در محدوده شدت جریان های خوراک و سطح مقطع عرضی برای عبور گاز در مطالعه حاضر کمتر از ۵ است.

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

می توان سرعت تبدیل متان را به عنوان یک واکنش شبه درجه اول در معادله ۸ مطرح کرد که در آن K_{app} ثابت سرعت ظاهری^۱ تجزیه متان در راکتور پلازما است که با جایگزینی R_{CH_4} از معادله ۱ مطابق معادله ۹ بدست می آید.

¹ Apparent rate constant

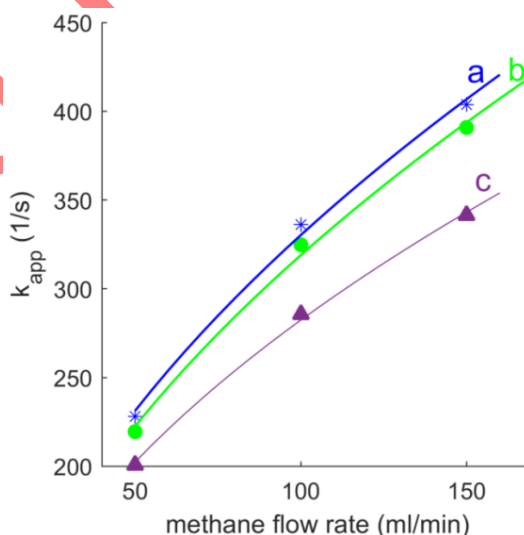
$$R_{CH_4} = k_{app} \cdot C_{CH_4} \cdot V_P \quad (8)$$

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

ثابت سرعت واکنش ظاهری، به عنوان تابعی از شدت جریان خوراک در سطح مقطع های مختلف عبور گاز، در شکل ۷ نشان داده شده است.

به طور کلی اگر فرایند 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 1-450-200 است که با افزایش جریان خوراک افزایش می یابد.

نتایج تحقیق حاضر نشان می دهد که ساختار راکتور نقش مهمی در دستیابی به بازدهی بهتر انرژی دارد. برای این منظور، هدایت واکنش دهنده به سمت منطقه پلاسما و افزایش سطح فعال پلاسما می تواند ظرفیت تبدیل گاز را افزایش دهد.



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

با توجه به نتایج بدست آمده مشاهده می شود که افزایش شدت جریان خوراک و سطح جریان عبوری خوراک منجر به افزایش ضریب سرعت ظاهری واکنش می شود. لذا پیشنهاد میشود که در طراحی راکتورهای پلاسما افزایش تعامل موثر بین فاز پلاسما و واکنشگرها جهت افزایش سرعت ظاهری واکنشها در نظر گرفته شود. هر چند که آزمایشات پژوهش حاضر دارای رژیم سیالاتی جریان آرام بوده، اما با توجه به تاثیر انتقال جرم بر سنتیک واکنش ها، توربالنسی جریان و افزایش اغتشاشات نیز می تواند یک عامل موثر در افزایش سرعت ظاهری واکنشها باشد.

نتیجه گیری

با هدف پدیده شناسی فرایند تجزیه پلاسمایی متان طراحی مفهومی آزمایشات در این پژوهش انجام پذیرفت. پیش بینی میشد که سنتتیک واکنش تجزیه پلاسمایی متان، از نوع سنتتیک ظاهری واکنش بر پایه مقاومت انتقال جرم باشد. برای اثبات این فرضیه ساختار خاصی از راکتور پلاسمای با الکتروود میله ای که به دور یک الکتروود دیسک دوران می کند طراحی و آزمایشات انجام پذیرفت. در راکتور با الکتروود دیسکی با تغییر سرعت چرخش الکتروود از ۰ به ۲۰۰ rpm میزان تبدیل متان به طور چشمگیری افزایش پیدا کرده است. در شرایط آزمایشگاهی پژوهش حاضر با استفاده از قوس الکتریکی دوار راکتور توانایی تولید ۱۰۰ ml/min هیدروژن و ۲۷mg/min دوده را داشته است. از آنجا که گونه های فعالی شیمیایی شامل رادیکالها و یونها 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 الکتروود دیسکی، انتقال جرم بین فاز گاز و پلاسمای به عنوان عامل محدود کننده تبدیل متان مطرح شده و میزان تبدیل متان به صورت کسری از متان منتقل شده به ناحیه پلاسمای تعریف شده است. بر این اساس یک رابطه تجربی برای تابعیت ضریب ثابت سینتتیک ظاهری با شدت جریان ورودی بدست آمده که در حدود $s^{-1} 450-200$ است. از نقطه نظر پدیده شناختی پلاسمای شیمی، فرایند تجزیه متان در راکتور پلاسمای از نگرش ماکروسکوپییک بررسی شد. این گونه نتیجه گیری گردید که در ناحیه پلاسمای صد درصد متان واکنش داده و درصد تبدیل متان برابر با درصدی از متان است که برهم کنش مناسبی با ناحیه پلاسمای داشته است. این دیدگاه به صورت کمی با سینتتیک ظاهری و واکنش درجه اول مدل سازی شد.

مراجع

- [1] H. F. Abbas and W. W. Daud, "Hydrogen production by methane decomposition: a review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 3, pp. 1160-1190, 2010.
- [2] N. Hwang, Y.-H. Song, and M. S. Cha, "Efficient use of reforming of methane with an arc-jet plasma," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 38, no. 12, pp. 3291-3299, 2010.
- [3] R. Besser and P. Lindner, "Microplasma reforming of hydrocarbons for fuel cell power," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 21, pp. 9008-9012, 2011.
- [4] R. Burlica, K.-Y. Shih, B. Hnatiuc, and B. R. Locke, "Hydrogen generation by pulsed gliding arc discharge plasma with sprays of alcohol solutions," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 15, pp. 9466-9470, 2011.
- [5] A. E. E. Putra, S. Nomura, S. Mukasa, and H. Toyota, "Hydrogen production by radio frequency plasma stimulation in methane hydrate at atmospheric pressure," *international journal of hydrogen energy*, vol. 37, no. 21, pp. 16000-16005, 2012.

- [6] M. Jasiński, D. Czyłkowski, B. Hrycak, M. Dors, and J. Mizeraczyk, "Atmospheric pressure microwave plasma source for hydrogen production," *international journal of hydrogen energy*, vol. 38, no. 26, pp. 11473-11483, 2013.
- [7] M. Jimenez, R. Rincon, A. Marinas, and M. Calzada, "Hydrogen production from ethanol decomposition by a microwave plasma: influence of the plasma gas flow," *International journal of hydrogen energy*, vol. 38, no. 21, pp. 8708-8719, 2013.
- [8] B. Hrycak, D. Czyłkowski, R. Miotk, M. Dors, M. Jasinski, and J. Mizeraczyk, "Application of atmospheric pressure microwave plasma source for hydrogen production from ethanol," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 26, pp. 14184-14190, 2014.
- [9] X. D. Li, H. Zhang, S. X. Yan, J. H. Yan, and C. M. Du, "Hydrogen production from partial oxidation of methane using an AC rotating gliding arc reactor," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 41, no. 1, pp. 126-132, 2013.
- [10] T. Nozaki and K. Okazaki, "Non-thermal plasma catalysis of methane: Principles, energy efficiency, and applications," *Catalysis today*, vol. 211, pp. 29-38, 2013.
- [11] H. Zhang, C. Du, A. Wu, Z. Bo, J. Yan, and X. Li, "Rotating gliding arc assisted methane decomposition in nitrogen for hydrogen production," *international journal of hydrogen energy*, vol. 39, no. 24, pp. 12620-12635, 2014.
- [12] Y. D. Korolev, "Low-current discharge plasma jets in a gas flow. Application of plasma jets," *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 85, no. 5, pp. 1311-1325, 2015.
- [13] Q. Wang, B. Spasova, V. Hessel, and G. Kolb, "Methane reforming in a small-scaled plasma reactor—industrial application of a plasma process from the viewpoint of the environmental profile," *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, pp. 766-774, 2015.
- [14] L. Bromberg *et al.*, "Onboard plasmatron hydrogen production for improved vehicles," *Cambridge, MA: Plasma Science and Fusion Center, Massachusetts Institute of Technology*, 2006.
- [15] L. Bromberg, D. Cohn, K. Hadidi, J. Heywood, and A. Rabinovich, "Plasmatron fuel reformer development and internal combustion engine vehicle applications," in *Diesel Engine Emission Reduction (DEER) Workshop*, 2004.
- [16] L. Bromberg, *CFD modeling of plasmatron methane reformer*. Plasma Science and Fusion Center, Massachusetts Institute of Technology, 2005.
- [17] L. Bromberg, K. Hadidi, and D. R. Cohn, *Plasmatron reformation of renewable fuels*. Plasma Science and Fusion Center, Massachusetts Institute of Technology, 2005.
- [18] M. Sobacchi, A. Saveliev, A. Fridman, L. A. Kennedy, S. Ahmed, and T. Krause, "Experimental assessment of a combined plasma/catalytic system for hydrogen production via partial oxidation of hydrocarbon fuels," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 6, pp. 635-642, 2002.
- [19] O. Mutaf-Yardimci, A. Saveliev, A. Fridman, and L. Kennedy, "Employing plasma as catalyst in hydrogen production," *International journal of hydrogen energy*, vol. 23, no. 12, pp. 1109-1111, 1998.
- [20] K. Iskenderova *et al.*, "Methane conversion into syn-gas in gliding arc discharge," in *15th International symposium on plasma chemistry, Orleans*, 2001.

- [21] C. S. Kalra, A. F. Gutsol, and A. A. Fridman, "Gliding arc discharges as a source of intermediate plasma for methane partial oxidation," *IEEE transactions on plasma science*, vol. 33, no. 1, pp. 32-41, 2005.
- [22] G. Petitpas, J.-D. Rollier, A. Darmon, J. Gonzalez-Aguilar, R. Metkemeijer, and L. Fulcheri, "A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 14, pp. 2848-2867, 2007.
- [23] M. M. Moshrefi, F. Rashidi, H. R. Bozorgzadeh, and S. M. Zekordi, "Methane conversion to hydrogen and carbon black by DC-spark discharge," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 32, no. 6, pp. 1157-1168, 2012.
- [24] M. M. Moshrefi and F. Rashidi, "Hydrogen Production from Methane Decomposition in Cold Plasma Reactor with Rotating Electrodes," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Article vol. 38, no. 3, pp. 503-515, 2018.
- [25] N. Rueangjitt, T. Sreethawong, S. Chavadej, and H. Sekiguchi, "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*, vol. 31, no. 4, pp. 517-534, 2011.
- [26] D. H. Lee, Y.-H. Song, K.-T. Kim, and J.-O. Lee, "Comparative study of methane activation process by different plasma sources," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 33, no. 4, pp. 647-661, 2013.
- [27] T. Farouk, B. Farouk, and A. Fridman, "Computational Studies of Atmospheric-Pressure Methane-Hydrogen DC Micro Glow Discharges," *IEEE Transactions on plasma science*, vol. 38, no. 2, pp. 73-85, 2010.
- [28] J. R. Fincke *et al.*, "Plasma thermal conversion of methane to acetylene," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 22, no. 1, pp. 105-136, 2002.
- [29] H.-H. Kim, Y. Teramoto, A. Ogata, H. Takagi, and T. Nanba, "Plasma catalysis for environmental treatment and energy applications," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 36, no. 1, pp. 45-72, 2016.
- [30] A. Fridman, S. Nester, L. A. Kennedy, A. Saveliev, and O. Mutaf-Yardimci, "Gliding arc gas discharge," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 25, no. 2, pp. 211-231, 1999/04 1999.
- [31] I. Rusu and J.-M. Cormier, "On a possible mechanism of the methane steam reforming in a gliding arc reactor," *Chemical Engineering Journal*, vol. 91, no. 1, pp. 23-31, 2003.
- [32] M. Scapinello, E. Delikonstantis, and G. Stefanidis, "The panorama of plasma-assisted non-oxidative methane reforming," *Chemical Engineering and Processing*, vol. 117, pp. 120-140, 2017.
- [33] S. Sun, H. Wang, D. Mei, X. Tu, and A. Bogaerts, "CO₂ conversion in a gliding arc plasma: Performance improvement based on chemical reaction modeling," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 17, pp. 220-234, 2017.
- [34] E. Cleiren, S. Heijkers, M. Ramakers, and A. Bogaerts, "Dry Reforming of Methane in a Gliding Arc Plasmatron: Towards a Better Understanding of the Plasma Chemistry," *ChemSusChem*, Article vol. 10, no. 20, pp. 4025-4036, 2017.
- [35] C. S. Kalra, Y. I. Cho, A. Gutsol, A. Fridman, and T. S. Rufael, "Gliding arc in tornado using a reverse vortex flow," *Review of Scientific Instruments*, vol. 76, no. 2, p. 025110, 2005.

plasma reforming of methane and the apparent kinetic of methane dissociation to hydrogen and carbon black

Mahsa Kheirollahivash¹, Mohammad Mahdi Moshrefi¹ Fariborz Rashidi^{1*}

¹ Chemical Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

rashidi@aut.ac.ir

Hydrogen as clean fuel is the main source of green energy and methane, the major part of natural gas, is the best candidate for hydrogen production due to the high H/C atomic ratio. Huge amount of carbon dioxide and need for separation unit in common hydrogen production processes have led researchers to pay more attention to direct conversion of methane to hydrogen. Plasma technology has led to low capital and operational costs due to no need to catalyst, no sensitivity to feed impurity, compactness, rapid start up and one step process. It has the potential of replacing current technologies. In this thesis, production of hydrogen gas from methane using an arc discharge plasma reactor has been investigated in which the effects of degree of non-equilibrium state and gas velocity on the methane conversion, hydrogen selectivity, and energy efficiency has been investigated by the designed reactors which provide a new prospects from the plasma chemistry process modeling point of view. The experimental results show that the proposed plasma reactor leads to improved energy efficiency compared to previous design and is competitive with other reactors studied by researchers in recent years. Methane conversion in the reactor with disk electrodes was 80%. The gas product is mainly hydrogen with the selectivity of more than 95%. A small percentage of ethane, ethylene and acetylene hydrocarbons are produced that is negligible. Solid carbon with particle size of 30-50 nm is deposited on the electrodes and the internal wall of the reactor, which is consisted of amorphous carbon and graphite-like structures. The macroscopic interpretation of the results shows that mass transfer plays an important role in methane conversion. Accordingly, an empirical correlation is presented for apparent kinetic reaction rate constant and its relation with flow rate.

Keywords: hydrogen, carbon black, methane, plasma, apparent kinetic

Accepted Paper