

بررسی واکنش کاتالیستی اکسایش متان در حضور کاتالیست NiO و CuO در راکتور پلاسمای DBD: فراورده‌ها و مصرف انرژی

محمد شارعی، علی رضا عظیمی*، امیر حسین شهبازی کوتنایی، معصومه میرزایی

گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران

چکیده: در این پژوهش تأثیر تغییر ولتاژ مولد پلاسما بر روی واکنش اکسایش جزئی متان در یک راکتور پلاسمای DBD و در سه حالت پلاسمای بدون کاتالیست، پلاسما به همراه کاتالیست نیکل اکسید و پلاسما به همراه کاتالیست مس اکسید بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که افزایش ولتاژ دستگاه از ۶ به ۱۰ کیلوولت در حضور کاتالیست نیکل باعث بیش تر شدن در صد مولی متانول از ۰/۳۷ به ۰/۷۶ درصد و برای هیدروکربن‌های C_2+ از ۰/۵۵ به ۱/۸ درصد می‌شود. در آزمایش پلاسما و کاتالیست مس تولید هیدروکربن‌های با ارزش در اثر زیاد تر شدن ولتاژ کم تر شد و درصد مولی متانول از ۰/۳ به ۰/۱۸ و درصد مولی ترکیب‌های C_2+ از ۰/۸۲ به ۰/۲۳ کاهش یافت. محاسبه مصرف انرژی در زمان افزایش ولتاژ دستگاه نشان داد که آزمایش‌ها در ولتاژ ۶ کیلوولت با راندمان انرژی بالاتر معادل ۰/۱۷ میلی مول بر کیلوژول انجام شدند. در این ولتاژ و در حضور کاتالیست نیکل اکسید انتخابگری کربن منواکسید ۳۷ درصد و هیدروژن ۵۸ درصد به دست آمد که بیشتر از دو حالت دیگر بوده و مقدار H_2/CO در گاز سنتز تولیدی به عدد ۲ نزدیک تر شد. بنابراین انتخاب کاتالیست نیکل در راکتور پلاسما DBD برای تولید هیدروکربن‌های با ارزش و یا گاز سنتز با مصرف انرژی کم تر، بهتر از کاتالیست مس و پلاسمای بدون کاتالیست می‌باشد.

واژگان کلیدی: راکتور، اکسایش متان، انرژی، پلاسمای کاتالیستی.

KEYWORDS: Reactor, Methane oxidation, Energy, Catalytic Plasma.

مقدمه

مصرف سوخت در وضعیت بهینه‌ای می‌باشند [۵-۲]. به منظور تولید گاز سنتز و هیدروکربن‌های با ارزش از گاز طبیعی روش‌های گوناگونی وجود دارد [۶]. این روش‌ها به طور کلی شامل ریفرمینگ بخار، ریفرمینگ خشک و اکسایش جزئی می‌باشند. در فرایند اکسایش جزئی و به منظور تولید گاز سنتز، از متان به عنوان خوراک فرایند استفاده

امروزه با گسترش و تنوع فناوری، مشکل‌های زیست محیطی به علت انتشار کربن دی‌اکسید در کارخانه‌هایی که با سوخت فسیلی کار می‌کنند افزایش یافته است [۱]. کاهش منابع سوخت‌های فسیلی مانند گاز طبیعی، نفت و زغال سنگ از سویی باعث شده تا توجه پژوهشگران به سوی سامانه‌هایی معطوف شود که از نظر انتشار کربن دی‌اکسید و

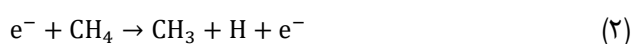
*Email: alireza_azimi550@yahoo.com

* عهده‌دار مکاتبات

۱۷/۵ درصد رسید [۲۰]. در سال ۲۰۱۹ میلادی تولید هیدروژن به وسیله اکسایش جزئی متان بررسی شد. این پژوهش در مورد تأثیر کاتالیست ترکیبی از نیکل بر اکسید آهن بود. در این پژوهش مشخص شد که این نمونه کاتالیست راندمان تولید هیدروژن را بیش تر نموده و افت فعالیت کمتری به واسطه نشست کربن دارد [۲۱]. در سال ۲۰۱۹ میلادی در یک راکتور گلایدینگ آرک فرایند اکسایش متان با هوا و تولید گاز سنتز به دست آمده از آن بررسی شد. آزمایش‌ها با نسبت اکسیژن به کربن ۱/۱ تا ۱/۵ انجام گرفت و هیدروژنی با غلظت ۲۵ تا ۲۷ درصد حجمی و کربن مونواکسید با غلظت ۱۵ تا ۱۷ درصد حجمی به دست آمد [۲۲]. در این پژوهش با استفاده از فرایند اکسایش جزئی متان در محیط پلاسما و در یک راکتور DBD شرایط مساعد برای تشکیل گاز سنتز و هیدروکربن‌های با ارزش مانند متانول، اتان و پروپان با استفاده از تغییرات توان دستگاه و کاتالیست‌های نیکل و مس بررسی شده است. همچنین تغییر انتخاب‌گری و میزان تبدیل متان با انرژی مصرفی در سه حالت بدون کاتالیست و با کاتالیست‌های مس و نیکل مقایسه شده است.

فرایند پلاسمایی اکسایش جزئی متان

پلاسما صورت چهارم از حضور ماده در طبیعت است [۲۳]. برای تولید پلاسما در شرایط آزمایشگاهی نیاز به جریانی از یک گاز خنثی می‌باشد که از میان یک میدان الکتریکی عبور می‌نماید. در آزمایش‌های راکتور پلاسما معمولاً از گازی نجیب به عنوان گاز حامل و ایجاد کننده پلاسما استفاده می‌شود [۲۴]. از بین گازهای نجیب گاز آرگون به دلیل ارزان بودن نسبت به کریپتون و زنون و نیز انرژی یونیزاسیون پایین‌تر نسبت به هلیم و نئون در فرایندهای آزمایشگاهی بیش‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۴]. گاز آرگون در فضای بین دو الکترود یونیزه شده و الکترون آزاد می‌کند [۲۵، ۲۶]. الکترون‌های آزاد شده باعث تحریک بقیه اتم‌های آرگون شده و طبق واکنش‌های زیر ایجاد ذره‌های باردار می‌نمایند. از برخورد ذره‌های باردار با اتم‌های متان و اکسیژن، رادیکال‌های آزاد طبق واکنش‌های (۱ تا ۹) ایجاد می‌شود [۲۶]:



می‌شود [۶] و از گاز سنتز فرآورده‌های با ارزشی به دست می‌آید [۷]. همچنین فرایند تبدیل مستقیم متان به فرآورده‌های با ارزش هیدروکربنی به وسیله اکسایش جزئی متان مورد توجه قرار گرفته است. از عیب‌های روش‌های سنتی تولید گاز سنتز، کار کردن در دما و فشار بالا و تولید گاز کربن دی‌اکسید زیاد به دلیل مصرف سوخت فسیلی برای بالا بردن دما در کوره می‌باشد [۸]. در این میان فرایندهای ریفرمینگ پلاسمایی به دلیل استفاده نکردن از سوخت‌های فسیلی برای بالا بردن دما و کارکرد در فشار اتمسفر به عنوان فرایندهای سازگار با محیط‌زیست مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۹-۱۵]. در سال ۲۰۰۴ میلادی در راکتور پلاسمایی و در حضور کاتالیست نیکل، آلومینا تولید گاز سنتز با استفاده از ترکیب متان و کربن دی‌اکسید بررسی شد. در این پژوهش تأثیر توان الکتریکی، نسبت ترکیب‌های خوراک و شدت جریان خوراک روی میزان تبدیل^۱ و انتخاب‌گری^۲ فرآورده‌ها بررسی شد. این پژوهش نشان داد که استفاده از کاتالیست میزان تبدیل CO₂ را ۳ درصد و انتخاب‌گری CO را ۱۱/۷۳ درصد زیادتر می‌کند و به میزان ۶۰/۹ درصد می‌رساند [۱۶]. در سال ۲۰۰۸ میلادی مطالعه در مورد اکسایش جزئی متان در حضور کاتالیست مس - روی - آلومینا انجام گرفت و مشخص شد با افزایش این نوع کاتالیست مقدار انتخاب‌گری متانول تولیدی دو برابر می‌شود. همچنین در کنار متانول ترکیب‌هایی مانند H₂O، CO₂، CO، H₂ و C₂ تولید شدند [۱۷]. در سال ۲۰۱۱ میلادی مطالعه در مورد سنتز ترکیب‌های اکسیژن‌دار آلی مانند متانول، فرمالدئید و فرمیک اسید به وسیله اکسایش جزئی متان بررسی شد و ترکیب‌های آلی اکسیژن‌دار با راندمان ۵ تا ۲۰ درصد تولید شدند [۱۸]. در سال ۲۰۱۳ میلادی مطالعه در زمینه تولید گاز سنتز به وسیله اکسایش بیوگاز^۳ (متان، کربن دی‌اکسید و اکسیژن) انجام گرفت در این پژوهش نشان داده شد که با افزایش انرژی ویژه ورودی سامانه^۴ میزان تبدیل خوراک بیشتر می‌شود [۱۹]. در سال ۲۰۱۷ میلادی با استفاده از کربن دی‌اکسید و در حضور کاتالیست نیکل منگنز بر پایه آلومینا، ریفرمینگ متان بررسی شد و مشخص شد با کاتالیست یادشده راندمان هیدروژن و CO به ترتیب ۷ و ۱۰/۵ درصد خواهد رسید [۱]. در سال ۲۰۱۸ میلادی مطالعه در مورد اکسایش جزئی متان با کاتالیست‌های Al₂O₃، TiO₂ و CeO₂ گلوله‌های شیشه‌ای^۵ بررسی شد. در این بررسی متانول و گاز سنتز تولید شد و انتخاب‌گری هیدروژن و کربن مونواکسید با گلوله‌های شیشه‌ای به ترتیب به ۴۶ درصد و

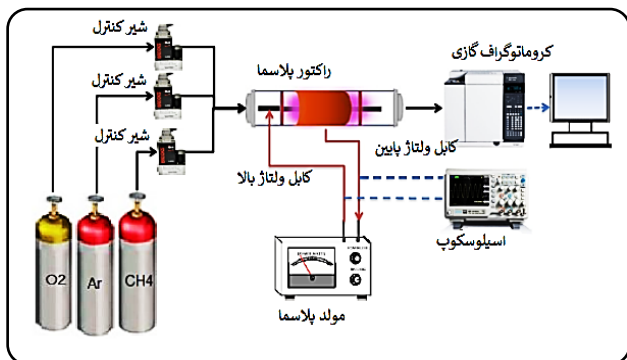
(۱) Conversion

(۳) Biogas

(۵) Glass beads

(۲) Selectivity

(۴) Specific Input Energy (SIE)

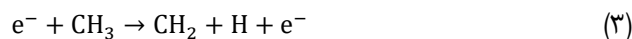


شکل ۱ - سامانه آزمایشگاهی راکتور پلاسمای DBD

انجام واکنش توسط لوله‌های ارتباطی از کپسول‌ها به سمت قسمت اختلاط هدایت می‌شوند. شدت جریان گازها توسط سه عدد کنترل‌کننده جریان که روی هر مسیر نصب شده‌اند، کنترل می‌شود. راکتور پلاسما از لوله شیشه‌ای به قطر ۱ سانتی‌متر و طول ۲۰ سانتی‌متر، الکتروود بیرونی از جنس مس که به دور لوله شیشه‌ای کشیده شده و بخش کاتد را تشکیل می‌دهد و الکتروود داخلی از جنس آلیاژ فولاد ۳۱۶ که درست در وسط لوله تنظیم می‌شود و به عنوان آند استفاده می‌شود، ساخته شده است. گاز خوراک پس از عبور از راکتور تبدیل به فراورده شده و به سمت بخش اندازه‌گیری هدایت می‌شود. بخش اندازه‌گیری از یک دستگاه کروماتوگرافی گازی^۴ به منظور اندازه‌گیری ترکیب درصد گاز خروجی و یک اسپلوسکوپ^۵ که برای مشخص نمودن مقدار جریان الکتریکی به کابل‌های کاتد و آند متصل است، تشکیل شده است. جریان الکتریکی مورد نیاز توسط یک مولد جریان AC تأمین می‌شود. این جریان به وسیله کابل‌های هادی جریان الکتریکی به الکتروودها وارد و خارج می‌شود. در شکل ۱ شمایی از سامانه آزمایشگاهی نشان داده شده است.

آزمایش‌ها

آزمایش‌های انجام گرفته در این پژوهش در سه حالت پلاسما، کاتالیست نیکل اکسید^۶ و پلاسما و کاتالیست مس اکسید و پلاسما انجام گرفت. در حالت پلاسمای تنها نخست گاز آرگون به عنوان حامل پلاسما در سامانه تزریق شد و پس از تنظیم ولتاژ جریان الکتریکی، شدت جریان آرگون روی ۲۰ میلی‌لیتر در دقیقه تنظیم شد. این عدد کمترین مقدار شدت جریان بود که تشکیل پلاسما دیده شد. به کمک شیر کنترل‌کننده جریان مقدار آرگون تنظیم شد. همچنین



از برخورد رادیکال‌های ایجاد شده ترکیب‌های جدید مانند هیدروکربن‌های سنگین، متانول و گاز سنتز ایجاد می‌شود [۲۶]. برخی از منابع سازوکارهای رادیکالی برای تولید متانول [۲۹-۲۷]، هیدروکربن‌های سنگین مانند C_2 ، C_3 [۲۸، ۲۹] و نیز ترکیب‌های گاز سنتز مانند CO، CO_2 و H_2 [۲۸] گزارش داده‌اند.

بخش تجربی

مواد

در این پژوهش از کاتالیست تجاری نیکل اکسید ساخت شرکت سودکمی^۱ با ترکیب درصد ۱۰ تا ۱۲ درصد فلز نیکل که بر پایه کلسیم آلفا آلومینا قرار گرفته، استفاده شده است. مقدار کلسیم اکسید موجود در این کاتالیست ۱۰ تا ۱۴ درصد بوده و بقیه کاتالیست از آلومینا استفاده شده است. کاتالیست مس اکسید^۲ ساخت شرکت هالدور تاپسو^۳ بوده و با ترکیب ۶۹ درصد مس اکسید، ۲۴ درصد روی اکسید و ۷ درصد آلومینا، استفاده شده است. همچنین از گاز متان (۹۹/۹۹۹٪)، گاز اکسیژن (۹۹/۹۹۹٪) و گاز آرگون (۹۹/۹۹۹٪) برای انجام واکنش و به عنوان گاز خوراک ورودی به راکتور پلاسما استفاده شد.

سامانه آزمایشگاهی

سامانه آزمایشگاهی راکتور پلاسمایی که در این آزمایش مورد استفاده قرار گرفته است شامل بخش آماده‌سازی خوراک، راکتور، تجهیزهای اندازه‌گیری و مولد جریان الکتریکی می‌باشد. بخش آماده‌سازی خوراک از سه کپسول ذخیره‌سازی گاز متان، اکسیژن و آرگون تشکیل شده است. این سه گاز به عنوان خوراک راکتور و برای

(۱) Sud Chemie

(۳) Haldor Topsoe

(۵) Oscilloscope

(۲) CuO/Al₂O₃

(۴) YL Instrument 6500 gc system

(۶) NiO/Al₂O₃

جدول ۱ - شرایط ثابت آزمایش پلاسما

| مقدار / مشخصه‌ها | واحد | ویژگی |
|------------------|--------------------|--------------------------|
| ۱۲/۵ | سانتی‌متر | طول بستر کاتالیستی |
| ۲۲/۷۳ | کیلو هرتز | فرکانس |
| فولاد زد زنگ | - | جنس الکتروود ولتاژ بالا |
| مس | - | جنس الکتروود ولتاژ پایین |
| ۶ | میلی‌لیتر بر دقیقه | شدت جریان متان |
| ۲ | میلی‌لیتر بر دقیقه | شدت جریان اکسیژن |

$$\text{Conversion Efficiency} = \frac{\text{mmol CH}_4 \text{ Converted/min}}{\text{power(w)}} \quad (۸)$$

$$P_{av} = V_e \cdot I \cdot \cos(\phi), \phi=0.1, V_e = \text{voltage(kV)}, I = \text{amper(mA)}, P_{av} = \text{power(W)} \quad (۹)$$

نتیجه‌ها و بحث

اثر افزایش ولتاژ روی پارامترهای مصرف انرژی سامانه

در نمودار (A-۱)، اثر افزایش ولتاژ روی توان دستگاه و در نتیجه انرژی ویژه ورودی سامانه نشان داده شده است. با افزایش ولتاژ دستگاه از ۶ کیلوولت تا ۱۰ کیلوولت [۲۵،۳۶]، مقدار توان مصرفی دستگاه زیادتز شده و در نتیجه انرژی ویژه ورودی سامانه زیادتز می‌شود (معادله (۷)). نمودار نشان می‌دهد که زمانی که بستر با کاتالیست نیکل اکسید پر شده است توان الکتریکی بیشتری نسبت به دو حالت دیگر در زمان افزایش ولتاژ مصرف می‌شود. بستر کاتالیست مس از نظر مقدار افزایش توان و انرژی ویژه ورودی سامانه در رده دوم و حالت پلاسما تنها در ردیف سوم قرار می‌گیرد. بنابراین وجود کاتالیست در راکتور مصرف انرژی را تغییر می‌دهد. این امر به دلیل آن است که با افزایش ولتاژ، میدان الکتریکی بین دو الکتروود غنی‌تر می‌شود. در همه حالت‌ها این روند با افزایش ولتاژ بیش‌تر خواهد شد. در واقع تعداد الکترون‌ها و دانسیته الکترونی زیادتز می‌شود [۲۵] (نمودار A-۱). زیاد شدن میدان الکتریکی و به دنبال آن قوی‌تر شدن پلاسما روی مشخصه‌های فیزیکی کاتالیست تأثیر می‌گذارد. تغییرها در مشخصه‌های فیزیکی کاتالیست شامل بالابردن جذب واکنشگرها [۳۷] و افزایش سطح کاتالیست [۳۸] می‌باشند. همچنین محیط پلاسما در تغییر کارکرد کاتالیست به دلیل وجود ولتاژ، جریان الکتریکی و یا تجمع بار الکتریکی در سطح کاتالیست [۳۹] موثر است. تجمع ذره‌های باردار و برانگیخته و نیز رادیکال‌های فعال در اطراف کاتالیست به دلیل این که زمان فعالیت

مقدار جریان خروجی راکتور توسط روتامتر که روی جریان خروجی نصب شده بود، کنترل شد. سپس گاز اکسیژن و متان با نسبت ۱ به ۳ [۲۹،۳۴،۳۵] و با شدت جریان ۲ میلی‌لیتر در دقیقه اکسیژن و ۶ میلی‌لیتر در دقیقه متان به راکتور تزریق شد. نتیجه‌های این آزمایش توسط کروماتوگراف گازی اندازه‌گیری و ثبت شد. متغیرهای گوناگونی در میزان تبدیل گاز طبیعی در حضور اکسیژن و در محیط پلاسمایی، موثر هستند. در این پژوهش اثر تغییر ولتاژ جریان، توان الکتریکی، راندمان انرژی و در نتیجه قدرت پلاسما روی میزان تبدیل مواد داخل راکتور بررسی شد. شرایط ثابت انجام آزمایش در محیط پلاسما در جدول ۱ نمایش داده شده است.

به منظور آماده‌سازی بسترهای کاتالیست، مقداری کاتالیست نیکل اکسید و مس اکسید تجاری در دو عدد بوته چینی قرارداده شد و پس از خرد کردن با مش شماره (۱۰ تا ۳۵)، الک شد. ذره‌های ایجاد شده کاتالیست بین ۰/۵ تا ۱/۴ میلی‌متر قطر داشتند و در بستری به طول ۱۲/۵ سانتی‌متر از طول راکتور ریخته شدند. وزن کاتالیست نیکل اکسید مورد استفاده برای پر نمودن کامل بستر پلاسما ۱۰/۲۳ گرم و وزن کاتالیست مورد استفاده برای پر نمودن کامل بستر مس اکسید ۱۳/۶۸ گرم ثبت شد.

روابط محاسبه‌ای

برای محاسبه مقدار درصد تبدیل متان، انتخاب‌گری فرآورده‌ها، راندمان انرژی^۱، انرژی ویژه ورودی سامانه، راندمان تبدیل^۲ و توان^۳ از معادله‌های ریاضی زیر استفاده شد

$$\text{Conversion \%} = \left(\frac{\text{mmol flow of CH}_4 \text{ input} - \text{mmol flow of CH}_4 \text{ output}}{\text{mmol flow of CH}_4 \text{ input}} \right) * 100 \quad (۱)$$

$$\text{mmol flow of CH}_4 = \left(\frac{\rho * V}{M_w} \right) \quad (۲)$$

$$\text{H}_2 \text{ selectivity \%} = \frac{\text{mmol H}_2 \text{ produced}}{2 * \text{mmol CH}_4 \text{ Converted}} * 100 \quad (۳)$$

$$\text{CO}_x \text{ Selectivity \%} = \frac{\text{mmol CO}_x \text{ produced}}{\text{mmol CH}_4 \text{ Converted}} * 100 \quad (۴)$$

$$\text{H}_2\text{O Selectivity \%} = \frac{\text{mmol H}_2\text{O produced}}{\text{mmol CH}_4 \text{ Converted}} * 100 \quad (۵)$$

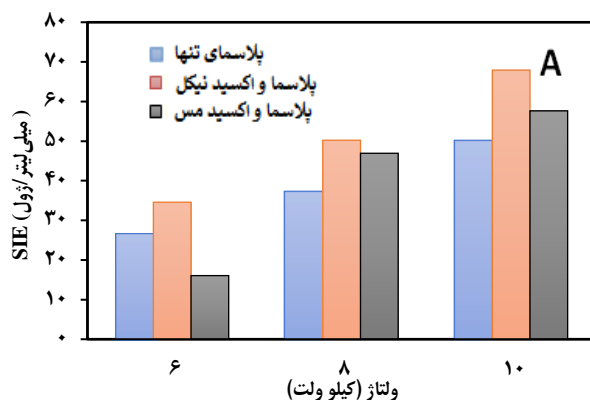
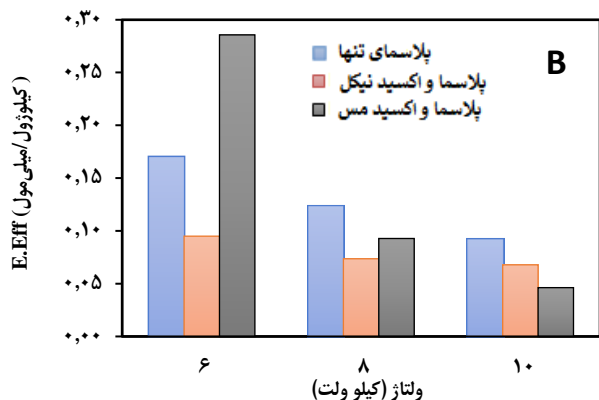
$$\text{Energy Efficiency} = \frac{\text{mmol CH}_4 \text{ Converted/min}}{\text{power(w)}} * 1000 / 60 \quad (۶)$$

$$\text{SIE} = \frac{60 * \text{POWER(W)}}{\text{Total gas flow(ml/min)}} \quad (۷)$$

(۱) Energy Efficiency (E.EFF)

(۳) Power

(۲) Conversion efficiency



نمودار ۱ - تغییر انرژی ویژه ورودی سامانه (A) و راندمان انرژی (B) با افزایش ولتاژ شدت جریان متان ۶، اکسیژن ۲ و آرگون ۵۰ میلی لیتر در دقیقه

می‌یابد. در معادله با کاتالیست مس میزان تبدیل متان بسیار کم‌تر از کاتالیست نیکل بوده (نمودار ۲) و به همین دلیل با وجود مصرف انرژی بالاتر در کاتالیست نیکل، مقدار راندمان انرژی در بستر نیکل و در ولتاژ ۱۰ کیلوولت بیشتر از زمانی است که از بستر مس استفاده می‌شود. در نمودار (A-۲) تغییرات میزان تبدیل متان در سه حالت پلاسمای تنها، بستر با کاتالیست نیکل و بستر با کاتالیست مس نمایش داده شده است.

نمودار نشان می‌دهد که در حالت پلاسمای تنها، زیاد شدن درصد تبدیل با شیب بسیار ملایمی صورت می‌گیرد. در واقع این مقدار ولتاژ صرفه نظر از تأثیر آن بر روی تنوع فرآورده‌ها برای تبدیل کامل متان کافی است. در مورد کاتالیست نیکل نمودار نشان می‌دهد که افزایش ولتاژ تأثیر مثبتی در میزان تبدیل متان دارد ولی در حالتی که کاتالیست مس وجود دارد با وجود زیادتر شدن ولتاژ و در نتیجه افزایش ابر الکترونی و ذره‌های فعال مقدار تبدیل متان کم‌تر می‌شود.

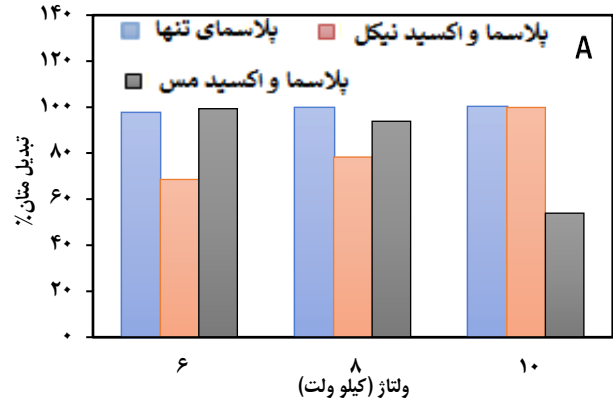
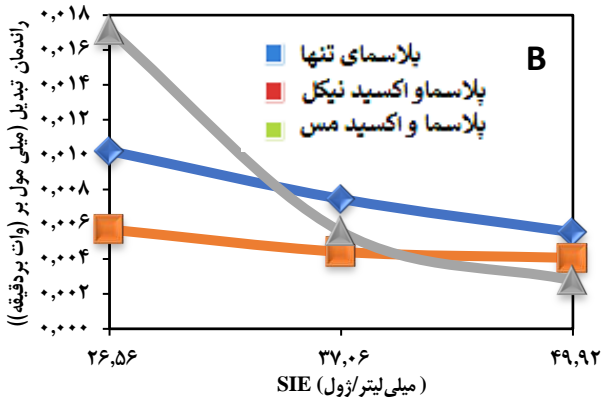
دلیل این موضوع با توجه به آزمایش اکسایش برنامه‌ریزی شده دمایی^۱ که هدف از آن تشخیص میزان نشست کربن بر روی کاتالیست می‌باشد و بر روی هر دو بستر کاتالیست و در زمان تخلیه کاتالیست از راکتور انجام گرفت، مشخص می‌شود. نتیجه‌های آزمایش اکسایش برنامه‌ریزی شده دمایی در نمودار ۳ نشان داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که بر روی کاتالیست مس نسبت به کاتالیست نیکل، مقدار کربن بیشتری نشست می‌کند و در واقع تشکیل کربن در حضور کاتالیست مس بیشتر می‌باشد.

نمودار (B-۲) نشان می‌دهد، زمانی که انرژی ویژه ورودی سامانه پایین است، راندمان تبدیل متان مقدار کم‌تری دارد. در انرژی ویژه ورودی سامانه برابر ۲۶/۶ ژول بر میلی لیتر، بستر با کاتالیست

کاتالیست را کاهش می‌دهند خود باعث جلوگیری از غیر فعال شدن زود هنگام کاتالیست می‌شوند [۴۰]. از سویی دیگر، وجود حفره‌های متخلخل روی سطح کاتالیست عامل مهمی در افزایش میدان الکتریکی پلاسمای موجود در راکتور به دلیل تشکیل ریزجریان‌هایی در روزنه‌های کاتالیست می‌شود. این موضوع خود دلیل مهمی در افزایش میانگین چگالی انرژی پلاسمای می‌باشد [۴۱]. از دیگر تأثیر های حضور کاتالیست در محیط پلاسمای افزایش زمان ماند ذره‌های فعال در راکتور می‌باشد، این موضوع خود سبب تشکیل گونه‌های فعال جدیدتر روی سطح کاتالیست می‌شود [۴۲]. تنها در زمانی که مقدار ولتاژ ۶ کیلوولت است حالت پلاسمای با کاتالیست مس در کم‌ترین مقدار مصرف انرژی قرار خواهد گرفت. در این حالت بستر نیکل دار بیش‌ترین مقدار مصرف و حالت پلاسمای تنها در ردیف دوم قرار می‌گیرد.

تغییر راندمان انرژی سامانه با افزایش ولتاژ در نمودار (B-۱) نمایش داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که افزایش ولتاژ راندمان مصرف انرژی را کاهش می‌دهد. همانند نمودار A وقتی که کاتالیست مس در ولتاژ ۶ کیلوولت استفاده شود راندمان انرژی در بیش‌ترین مقدار می‌باشد و پس از آن حالت پلاسمای تنها قرار دارد. از نتیجه‌های دیگر نمودار مقایسه راندمان انرژی در ولتاژ ۱۰ کیلوولت برای سه حالت موجود می‌باشد. در بستر با کاتالیست مس با وجود مصرف توان کم‌تر و پایین‌تر بودن انرژی ویژه ورودی سامانه، نسبت به بستر کاتالیست نیکل راندمان انرژی کم‌تری دیده می‌شود. دلیل تفاوت موجود این است که با توجه به معادله (۹) افزایش ولتاژ باعث افزایش توان خواهد شد و با در نظر داشتن میزان تبدیل متان که با افزایش ولتاژ زیادتر می‌شود [۲۵]، مقدار راندمان انرژی کاهش

(۱) Temperature-programmed oxidation (TPO)



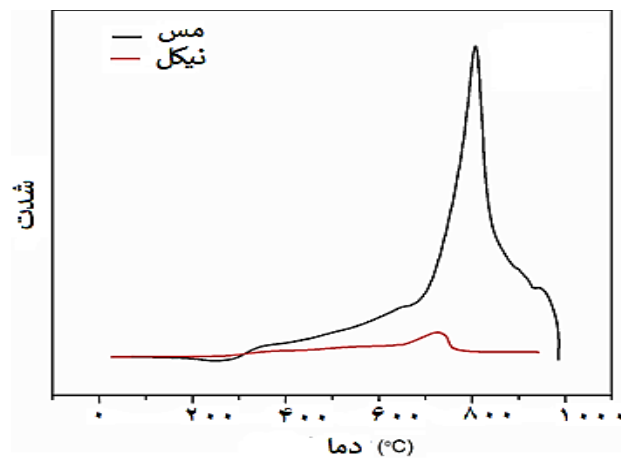
نمودار ۲ - تغییر میزان تبدیل متان با افزایش ولتاژ (A) و تغییرات راندمان انرژی تبدیل متان با انرژی ویژه ورودی سامانه (B) با شدت جریان متان ۶، اکسیژن ۲ و آرگون ۵۰ میلی لیتر در دقیقه

به فلز نیکل باعث می شود در دمای بالا نشست و تشکیل کربن روی این کاتالیست بیش تر دیده شود.

تغییر مقدار تولید فراورده ها با راندمان انرژی سامانه

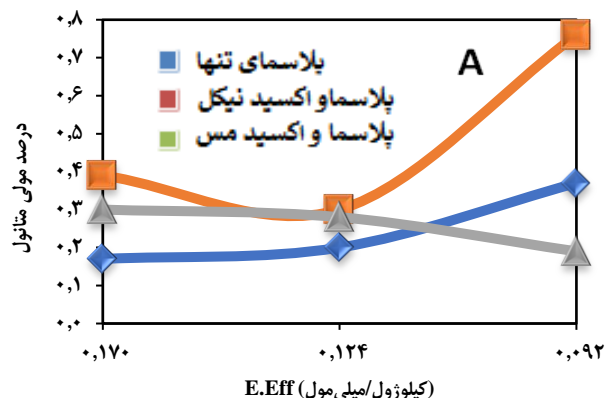
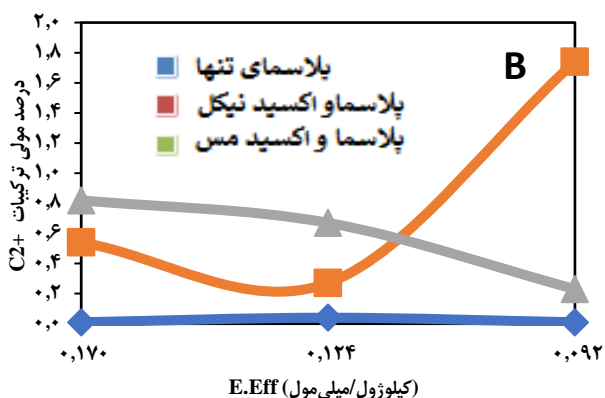
فراورده های هیدروکربنی راکتور پلاسمای در زمانی که واکنش اکسایش جزئی متان در محیط پلاسمای انجام می گیرد، شامل ترکیب های هیدروکربنی و گاز سنتز می باشند. نمودارهای (A-۴) و (B-۴) نشان می دهند که تغییرات درصد مولی متانول و C₂+ با افزایش ولتاژ و در نتیجه کاهش راندمان انرژی چگونه تغییر می کند.

در نمودار (A-۴) درصد مولی متانول در سه حالت نمایش داده شده است. نمودار مشخص می نماید که تولید متانول با درصد مولی بالاتر با راندمان انرژی پایین تری انجام می شود. بالاترین مقدار تولید متانول زمانی ایجاد می شود که راندمان انرژی در ۱۰ کیلوولت برابر ۰/۰۹۲ میلی مول بر کیلوولت است. در این میزان راندمان انرژی بستر نیکل در مقایسه با دیگر حالت ها، متانول بیش تری تولید می نماید. کاتالیست نیکل بر پایه آلومینا یکی از کاتالیست های رایج در اکسایش مستقیم متان می باشد که در مقایسه با فلزهای نجیب به علت ارزان بودن، فعالیت و انتخابگری بالا به طور گسترده ای در پژوهش ها مورد استفاده قرار می گیرد [۴۳،۴۴]. فلز نیکل برای تبدیل مستقیم متان به متانول مورد استفاده قرار گرفته و پژوهش ها نشان داده اند که متانول در حضور نیکل تولید می شود [۴۵]. یکی از مشکل های استفاده از کاتالیست نیکل نشست کربن روی ذره های فعال نیکل و افت فعالیت آن ها می باشد. در این راستا افزایش اندازه ذره های نیکل و کار کردن در دمای ترمودینامیکی ۱۲۰۰ کلین که در آن دما از نظر ترمودینامیکی تشکیل کربن بسیار کم می شود،

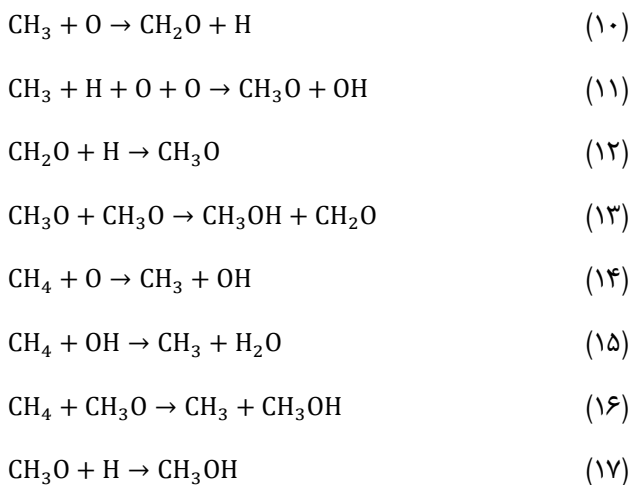


شکل ۳ - نتیجه های آزمون کربن جذب شده (TPO) روی کاتالیست نیکل و مس پس از خروج از راکتور با دما در شدت جریان متان ۶، اکسیژن ۲ و آرگون ۵۰ میلی لیتر در دقیقه

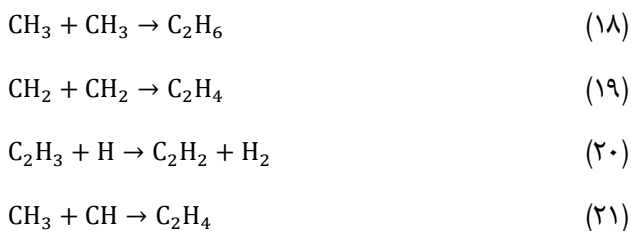
مس بیش ترین راندمان تبدیل را دارا می باشد. با افزایش انرژی ویژه ورودی سامانه تا ۴۹/۹ ژول بر میلی لیتر مقدار راندمان تبدیل متان به کم ترین مقدار در مقایسه با دو حالت پیش می رسد. معادله (۸) نشان می دهد که راندمان تبدیل با توان معادله عکس داشته و افزایش ولتاژ و توان راندمان تبدیل را کاهش می دهد. همچنین کاهش میزان ترکیب های کربنی در خروجی راکتور مقدار مول متان تبدیل شده را کمتر نموده و با در نظر داشتن معادله (۸) راندمان تبدیل متان کمتر می شود. همان گونه که توضیح داده شد دلیل کمتر شدن مقدار مول متان تبدیل شده زیاده تر شدن نشست و تشکیل کربن روی کاتالیست مس در ولتاژهای بالاتر می باشد. در ولتاژهای بالاتر مقدار رادیکال های متیل زیاده تر شده و احتمال وجود هیدروکربن های سنگین تر در محیط پلاسمای زیاده تر می شود. ماهیت فلز مس نسبت



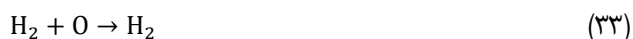
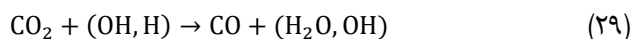
شکل ۴ - تغییر درصد مولی متانول (A) و تغییرات درصد مولی ترکیب‌های C2+ با راندمان انرژی در شدت جریان متان ۶، اکسیژن ۲ و آرگون ۵۰ میلی لیتر در دقیقه



با توجه به واکنش‌های رادیکالی (۱) تا (۹) مشخص می‌شود که در اثر برخورد ذره‌های باردار آرگون و الکترون‌های موجود در فضای پلاسما با مولکول‌های اکسیژن و متان احتمال ایجاد رادیکال‌های آزاد طبق واکنش‌های (۱۰) تا (۱۷) وجود دارد. این ذره‌ها به‌طور عمده گروه‌های CH_3 ، CH_3O ، H و O می‌باشند که در اثر پیشرفت واکنش‌های (۱۰) تا (۱۷) باعث تولید مولکول آب و متانول می‌شوند. با افزایش ولتاژ، تخریب مولکول‌های متان و اکسیژن بیش‌تر شده و امکان تولید متانول زیادتر می‌شود. ترکیب‌های C_2+ در محیط پلاسما به وسیله واکنش‌های رادیکالی زیر قابل تشکیل می‌باشند [۲۸، ۲۹]:

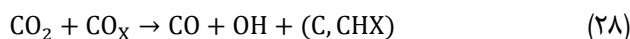
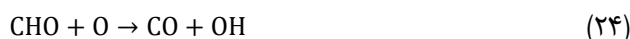
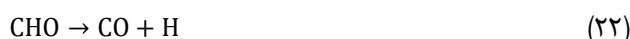


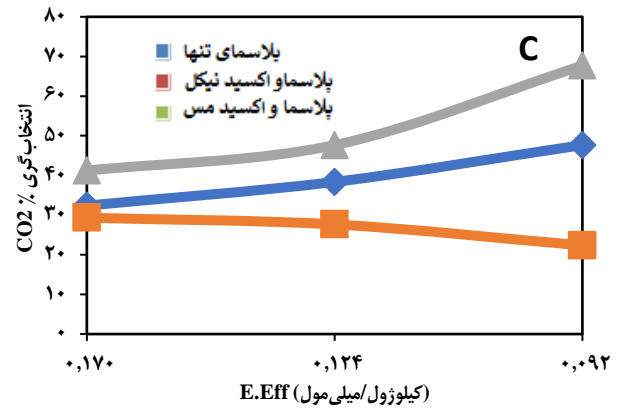
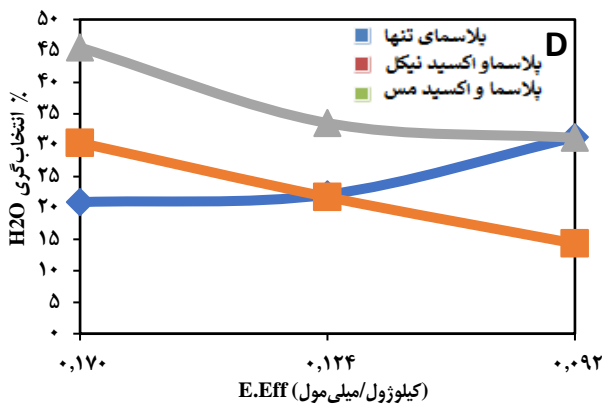
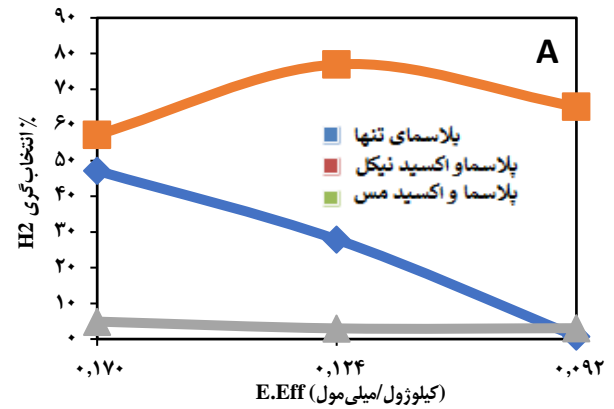
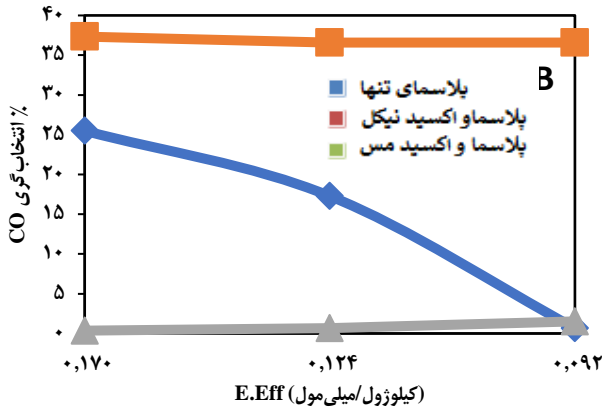
از راه کارهای عملیاتی استفاده از این کاتالیست می‌باشد [۴۶]. حضور فلزهای قلیایی خاکی مانند کلسیم در کاتالیست نیکل بر پایه آلفا آلومینا باعث می‌شود کاتالیست نیکل به نشست کربن و تشکیل آن بر روی سطح مقاوم‌تر شده و در نتیجه غیرفعال شدن سایت‌های فعال کم‌تر شود [۴۷]. در کاتالیست مس-روی، مس به عنوان مرکز فعال جذب و فعال سازی کربن منواکسید عمل می‌کند. اگر چه مطالعه‌های زیادی در مورد نقش فلز روی وجود دارد، ولی ایده‌هایی که ارائه شده است به طور گسترده‌ای متنوع است، از مرکز فعال سازی هیدروژن، پروموتور ساختاری-الکترونیکی گرفته تا به کانون فعال سطحی دوتایی مس-روی [۱۷]. پژوهش‌ها نشان داده است که در کاربردهای پژوهشی و صنایع برای هیدروژن‌دار کردن کربن منواکسید و تشکیل مولکول متانول از کاتالیست مس-روی-آلومینا استفاده می‌شود. کاتالیست مس فعالیت تولید متانول را در راکتور پلاسمایی نسبت به پلاسمای تنها افزایش می‌دهد و بررسی‌ها نشان داده که با افزایش چند درصد از فلزهایی مانند آهن، پلاتین و ایتیریم این فعالیت افزایش می‌یابد [۱۷]. زمانی که راندمان انرژی بالاتر است (۰/۱۷ میلی مول بر کیلوژول)، بالاترین میزان تولید متانول به بستر نیکل، سپس بستر مس و در پایان حالت پلاسمای تنها اختصاص می‌یابد. پژوهش‌های پیشین کم‌تر تولید شدن ترکیب‌های هیدروکربنی در محیط پلاسمایی را نسبت به محیط با بستر کاتالیستی نشان می‌دهند [۱۷، ۳۶]. از نتیجه‌هایی که از شکل ۳ به دست آمد، می‌توان تولید کم متانول را در حضور کاتالیست مس به فعالیت پایین این کاتالیست و به سبب غیرفعال شدن ذره‌های مس و در نتیجه نشست کربن روی آن‌ها دانست. واکنش‌های تولید متانول [۲۷-۲۹] در زیر نشان داده شده‌اند:



نمودار (A-5) در خصوص هیدروژن تولید شده و تغییر آن با ولتاژ و راندمان انرژی اطلاعاتی نمایش می‌دهد. با افزایش ولتاژ و در نتیجه کاهش راندمان انرژی غلظت و انتخاب‌گری هیدروژن در حالت پلاسما تنها کاهش می‌یابد تا جایی که در ولتاژ ۱۰ کیلوولت مقدار هیدروژن خروجی از راکتور بسیار کم و تا حدود صفر می‌رسد. دلیل این امر تشکیل مولکول آب در ولتاژهای بالا است. در ولتاژهای بالا میزان تبدیل متان و اکسیژن بیشتر است. الکترون‌های برانگیخته با مولکول‌های متان برخورد نموده و طبق معادله (29) هیدروژن تشکیل می‌شود. رادیکال‌های اکسیژن با پیشرفت واکنش (8) زیاده‌تر شده و در چنین شرایطی زمینه برای تشکیل مولکول‌های آب بیشتر می‌شود [54,55]. بستر کاتالیست مس به علت انتخاب‌گری پایین برای تولید هیدروژن مناسب نمی‌باشد [17] و در ولتاژهای گوناگون 6 تا 10 کیلوولت مقدار هیدروژن زیر 5 درصد است. در راندمان انرژی برابر 0/17 میلی‌مول بر کیلوژول که بالاترین راندمان انرژی در این مطالعه است کاتالیست نیکل بیشترین مقدار هیدروژن را تولید می‌نماید. به طور کلی کاتالیست نیکل نسبت به هیدروژن از انتخاب‌گری بالایی برخوردار است [45]. نمودار تغییر غلظت هیدروژن با راندمان انرژی در مورد بستر نیکل نشان می‌دهد که با افزایش ولتاژ از 6 کیلوولت تا 8 کیلوولت غلظت هیدروژن تا حدود 80 درصد افزایش می‌یابد. با زیاده‌تر شدن ولتاژ سامانه تا 10 کیلوولت به علت افزایش رادیکال‌های اکسیژن و در نتیجه افزایش تبدیل هیدروژن به مولکول آب در هیدروژن تولیدی روند کاهشی دیده می‌شود [55]. نمودار (B-5) نشان می‌دهد که در حالت پلاسما تنها با افزایش ولتاژ و در نتیجه کاهش راندمان انرژی انتخاب‌گری کربن منواکسید تولید شده کم‌تر می‌شود. تولید کربن دی‌اکسید و پیشرفت واکنش باعث می‌شود در ولتاژهای بالاتر کربن منواکسید کم‌تری تولید شود [54,55]. همچنین به علت آن که انتخاب‌گری کاتالیست مس نسبت به کاتالیست نیکل برای تولید کربن منواکسید پایین‌تر می‌باشد، بستر کاتالیست مس فعالیت مناسبی در مورد تولید کربن منواکسید

با توجه به سازوکار واکنش‌ها، زمان تشکیل این واکنش‌ها هم‌زمان با تشکیل رادیکال متیل است. از به هم پیوستن این رادیکال‌ها ترکیب‌های C₂ و C₃ به دست می‌آید. در واقع به علت کم بودن انرژی مورد نیاز گسست در پیوند CH₃-OH یا CH₃-CH₃ (368 و 372 کیلوژول بر مول) نسبت به ترکیب‌های موجود در محفظه راکتور مانند CO، CO₂، H₂O، O₂ و CH₃-H (بالاتر از 400 کیلوژول بر مول) ترکیب‌های هیدروکربنی به مقدار بسیار ناچیزی در خروجی راکتور دیده می‌شوند. بنابراین ترکیب‌های هیدروکربنی در فضای پلاسمايي که نیاز به انرژی گسست بالاتر از 400 کیلوژول بر مول برای شکست رادیکالی مولکول‌های خوراک (اکسیژن و متان) دارد، پایدار نمی‌مانند. تغییر ترکیب درصد مولی C₂⁺ با راندمان انرژی در نمودار (B-4) نشان داده شده است. از نتیجه‌های این نمودار تولید کم ترکیب‌های C₂⁺ در محیط پلاسما تنها می‌باشد. همچنین بیش‌ترین مقدار تولید این فراورده‌ها در زمانی است که ولتاژ به میزان 10 کیلوولت تنظیم می‌شود و بستر با کاتالیست نیکل پر شده است. به دلیل فعال‌تر بودن بستر با کاتالیست نیکل نسبت به بستر با کاتالیست مس و به خاطر کمتر بودن نشست کربن در بستر نیکل، در ولتاژ بالاتر خروج ترکیب‌های C₂⁺ از راکتور بیش‌تر است. با این وجود تولید ترکیب‌های C₂⁺ با میزان 1/8 درصد مولی در خروجی نسبت به حالت‌های دیگر انرژی بر بوده و با راندمان انرژی کم‌تری صورت می‌گیرد. در ولتاژ 6 کیلوولت و راندمان انرژی بالاتر (0/17) بستر مس نسبت به بستر نیکل ترکیب‌های C₂⁺ زیاده‌تری تولید می‌کند. در نتیجه در صورتی که تولید فراورده‌ها C₂⁺ مورد نظر باشد بستر با کاتالیست مس از نظر راندمان انرژی و در ولتاژهای کم‌تر انتخاب بهتری می‌باشد. ترکیب‌های گاز سنتز خروجی از راکتور و تغییر میزان انتخاب‌گری آن‌ها با راندمان انرژی در شکل (5) نشان داده شده است. این ترکیب‌ها همانند هیدروکربن‌های سنگین موجود در فراورده به وسیله سازوکارهای زیر قابل تشکیل می‌باشند [38,54]:





نمودار ۵ - تغییر انتخاب گری ترکیب‌های گازی با راندمان انرژی در شدت جریان متان ۶، اکسیژن ۲ و آرگون ۵۰ میلی لیتر در دقیقه

در واقع با افزایش ولتاژ، مولکول کربن دی‌اکسید در نزدیکی کاتالیست نیکل در خروجی راکتور کم‌تر خواهد شد. بنابراین میزان تولید بالای کربن دی‌اکسید به بستر مس تعلق داشته و بستر نیکل نسبت به حالت‌های دیگر کم‌ترین میزان کربن دی‌اکسید را تولید می‌نماید. با توجه به نمودار در حالتی که راندمان انرژی بیشترین مقدار است از نظر تولید کربن دی‌اکسید به ترتیب بستر مس، پلاسمای تنها و بستر نیکل قرار خواهند داشت. نمودار (D-۵) مقدار تولید آب را با تغییر ولتاژ دستگاه و راندمان انرژی نشان می‌دهد. بستر کاتالیست مس در محیط پلاسمایی و در ولتاژهای بین ۶ تا ۱۰ کیلو ولت بیش‌ترین مقدار آب را تولید می‌نماید. در بستر مس با افزایش ولتاژ و کاهش راندمان انرژی غلظت مولکول آب از مقدار ۴۵ درصد تا ۳۱ درصد می‌رسد. علت این امر انتخاب گری پایین بستر مس نسبت به هیدروژن، افزایش رادیکال اکسیژن در راکتور به دلیل قوی‌تر شدن میدان الکتریکی و سرانجام پیشرفت معادله (۳۲) و تشکیل بیشتر مولکول آب می‌باشد [۱۷,۵۴,۵۵]. در بستر نیکل با توجه به انتخاب گری بالای فلز نیکل نسبت به تشکیل هیدروژن و کربن منواکسید با افزایش ولتاژ و کاهش راندمان انرژی غلظت

نشان نمی‌دهد [۱۷,۴۵]. در حالتی که در محیط پلاسمای کاتالیست نیکل مورد استفاده قرار می‌گیرد انتخاب گری کربن منواکسید بالای ۳۵ درصد است و با افزایش ولتاژ این مقدار روند کاهش بسیار جزئی دارد. در نتیجه برای تولید کربن منواکسید بامصرف انرژی کم‌تر و غلظت بالاتر، کم‌ترین ولتاژ مورد استفاده در این پژوهش که ۶ کیلوولت است مناسب می‌باشد. میزان تغییر غلظت دی‌اکسید کربن در خروجی راکتور با تغییر ولتاژ و در نتیجه راندمان انرژی در نمودار (C-۵) نشان داده شده است. در این نمودار مشخص شده است که با افزایش ولتاژ در دو حالت بستر مس و پلاسمای تنها مقدار غلظت دی‌اکسید کربن زیادتر می‌شود. با زیادتر شدن ولتاژ، میدان الکتریکی قوی‌تر می‌شود و ذره‌های برانگیخته و الکترون‌های پر انرژی کمک می‌کنند تا به وسیله معادله (۸) و تشکیل رادیکال‌های اکسیژن بیش‌تر [۵۴]، معادله‌های (۲۴) و (۳۱) برای تولید در اکسید کربن پیش رود. در نتیجه تولید بیش‌تر آن در بستر مس و پلاسمای تنها نیاز به مصرف انرژی بالاتری دارد. این موضوع زمانی که از بستر نیکل در راکتور پلاسمایی استفاده می‌شود به طور وارون اتفاق می‌افتد [۵۵].

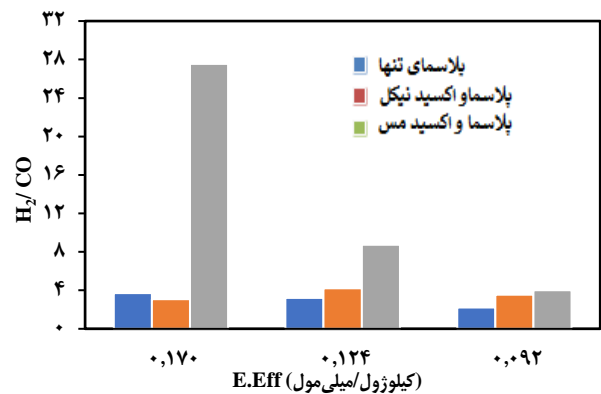
جدول ۲ - مقایسه نتیجه‌های پژوهش با پژوهش‌های مشابه

| منابع | H ₂ /CO | توان (وات) | % انتخاب‌گری کربن منواکسید | % انتخاب‌گری هیدروژن | % تبدیل متان | نوع پرکن بستر | شدت جریان متان (ml/min) | اکسید کننده | گاز | نوع پلاسما |
|-----------|--------------------|------------|----------------------------|----------------------|--------------|--|-------------------------|------------------|---------------------------------|------------|
| This Work | ۳/۵۶ | ۶۵/۷ | ۳۶/۵۹ | ۶۵/۱۲ | ۹۹/۸۷ | NiO/Al ₂ O ₃ | ۶ | O ₂ | CH ₄ ,Ar | DBD |
| [۲۰] | ۵/۲۶ | ۱/۷ | ۱۷/۵ | ۴۶ | ۱۵/۴ | Glass beads | ۲۰ | O ₂ | CH ₄ | DBD |
| [۴۸] | ۵/۴۴ | ۶ | ۱۸ | ۴۹ | ۱۰ | No pack | ۵۰ | N ₂ O | CH ₄ | DBD |
| [۴۹] | ۱۸/۰۰ | ۶ | ۵ | ۴۵ | ۲۳ | Cu-Ni/CeO ₂ | ۵۰ | N ₂ O | CH ₄ | DBD |
| [۱] | ۰/۹۸ | ۱/۶۸ | ۵۰/۴۵ | ۲۴/۷ | ۲۸/۴ | Ni-Mn/Al ₂ O ₃ | ۱۵ | CO ₂ | CH ₄ | DBD |
| [۵۰] | ۰/۳۷ | ۱۰ | ۷۳/۶ | ۱۳/۷ | ۲۱ | No pack | ۲۰ | O ₂ | CH ₄ ,N ₂ | DBD |
| [۵۲] | ۷/۷۹ | ۱۰۰ | ۱۵/۱ | ۵۸/۸ | ۸۳/۶ | NiO/γ-Al ₂ O ₃ | ۳۰ | Air | CH ₄ | DBD |
| [۱۷] | ۰/۵۹ | ۵۰ | ۳۶/۸ | ۱۰/۹ | ۲۵/۳ | CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ | ۲۴ | O ₂ | CH ₄ | DBD |
| [۴۵] | ۰/۸۶ | ۸۰ | ۴۶/۸ | ۲۰/۱ | ۳۵/۳ | YSZ | ۲۴ | O ₂ | CH ₄ ,He | DBD |
| [۵۲] | ۱/۷۱ | ۱۳۰ | ۶۰/۹ | ۵۱/۹۲ | ۵۵/۷۱ | 5%NiO/γ-Al ₂ O ₃ | ۱۵ | CO ₂ | CH ₄ | DBD |
| [۲۱] | ۱۵/۳۳ | ۷/۲ | ۱۲ | ۹۲ | ۳۹ | NiO/Fe ₂ O ₃ | ۶۳/۷۵ | O ₂ | CH ₄ ,Ar | DBD |
| [۵۳] | ۲/۰۲ | ۳۲۷ | ۲۱/۱۴ | ۲۱/۴ | ۹۶ | NiO/Al ₂ O ₃ | ۱۰/۹۱ | Air-Enriched | CH ₄ | GlidArc |

هیدروکربن‌های با ارزش تولید نمود، محاسبه پارامتر H₂/CO می‌باشد [۱۶,۳۱,۵۶]. در واکنش اکسایش جزئی متان این مقدار بین ۱/۷ تا ۲ می‌باشد [۳۲,۳۳,۵۶]. در نتیجه پس از محاسبه این پارامتر و تعیین میزان تغییر آن با راندمان انرژی سامانه در سه حالت پلاسمای تنها، کاتالیست نیکل با پلاسما و کاتالیست مس با پلاسما در شکل ۵ مشخص می‌شود که بستر کاتالیست مس گزینه مناسبی برای تولید گاز سنتز نمی‌باشد. این امر به دلیل بالاتر بودن نسبت هیدروژن به کربن منواکسید (H₂/CO) از بازه (۱/۷ تا ۲) که در نتیجه انتخاب‌گری پایین کاتالیست مس نسبت به هیدروژن می‌باشد [۱۷]، است. نسبت هیدروژن به کربن منواکسید در گاز سنتز تولید شده در محیط پلاسمای تنها، بین ۲/۲ تا ۳/۷ بوده و برای بستر کاتالیست نیکل در مجاورت پلاسما این مقدار بین ۳ تا ۳/۵ می‌باشد. در بیش‌ترین راندمان انرژی سامانه (۰/۱۷ میلی‌مول بر کیلوژول) نسبت تولید شده H₂/CO در حضور کاتالیست نیکل در مقایسه با دیگر حالت‌ها به عدد ۲ نزدیک‌تر می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش در سه حالت پلاسمای تنها، کاتالیست نیکل اکسید با پلاسما و کاتالیست مس اکسید با پلاسما، واکنش اکسایش جزئی متان در حضور اکسیژن و در یک راکتور پلاسمای DBD مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اثر تغییرات ولتاژ، توان الکتریکی و



شکل ۵ - تغییر نسبت H₂/CO با راندمان انرژی در شدت جریان متان ۶، اکسیژن ۲ و آرگون ۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه

آب کم‌تر می‌شود [۵۵]. در حالت پلاسمای تنها با افزایش ولتاژ و کاهش راندمان انرژی غلظت آب زیادتر می‌شود. با توجه به نمودار مشخص می‌شود که در بالاترین مقدار راندمان انرژی و از نظر تولید آب به ترتیب بستر کاتالیست مس، سپس بستر کاتالیست نیکل و سرانجام پلاسمای تنها قرار دارند.

تغییرهای ترکیب‌های گاز سنتز با راندمان انرژی سامانه

یکی از پارامترهای مورد توجه برای تشخیص ترکیب درصد مناسب گاز سنتز تولید شده برای کاربرد به عنوان خوراک واحدهای صنعتی که بتوان با آن ترکیب در فرایندهای صنعتی

مصرف انرژی سامانه نیز کمک خواهد نمود. در جمع بندی کلی انجام واکنش اکسایش جزئی متان در حضور کاتالیست نیکل اکسید در محیط پلاسما به دلیل تولید فراورده‌ها با شرایط مناسب‌تر و مصرف انرژی کم‌تر نسبت به دو حالت دیگر برتری داده می‌شود. بستر کاتالیست مس اکسید نتیجه‌های ضعیفی نشان داد و بستر بدون کاتالیست پلاسما در حد میانی قرار گرفت.

قدردانی

مقاله برآمده از رساله محمد شاری برای دریافت درجه دکتری مهندسی شیمی می‌باشد. با تشکر از استادان راهنما و مشاور، دکتر محمد صادقی نیا و دکتر بهزاد نعمت الهی که در انجام آزمایش‌ها کمک شایانی نمودند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۰۸

تغییرهای راندمان انرژی و انرژی ویژه ورودی سامانه که مشخص‌کننده مصرف انرژی سامانه آزمایشگاهی پلاسما می‌باشند، با غلظت و انتخاب‌گری فراورده‌ها مشخص شد. در این مطالعه نشان داده شد که تولید مستقیم هیدروکربن‌های با ارزش مانند متانول و C_2+ در راکتور پلاسما و به وسیله واکنش اکسایش جزئی متان به مقدار بسیار کم امکان پذیر است و برای این منظور بستر کاتالیست نیکل در محیط پلاسمایی منجر به تولید هیدروکربن‌های با ارزش با درصد بالاتری می‌شود. در صورتی که راندمان انرژی بالاتر سامانه مد نظر قرار گیرد، بستر مس برای تولید ترکیب‌های C_2+ ترجیح داده می‌شود. در زمینه تولید متانول بستر با کاتالیست نیکل متانول بیشتر و با راندمان انرژی بیشتری تولید می‌نماید. همچنین بستر کاتالیست مس برای تولید گاز سنتز با پارامتر بهینه H_2/CO مناسب نبوده و افزون بر انرژی بر بودن فاصله زیادی با مقدار بهینه تولید گاز سنتز به وسیله واکنش اکسایش جزئی متان دارد. به منظور تولید گاز سنتز با نسبت مناسب فرایندهای صنعتی و با نسبت H_2/CO نزدیک به عدد ۲، بستر کاتالیست نیکل افزون بر تولید گاز سنتز مناسب، به کاهش

مراجع

- [1] Ray D., Reddy P.M.K., Subrahmanyam C., [Ni-Mn/-Al₂O₃ Assisted Plasma Dry Reforming of Methane](#), *Catalysis Today*, **17**: 30486-8 (2017).
- [2] Kim S.-S., Kim J., Lee H., Na B.-K., Song H.K., [Methane Conversion over Nano Structured Pt/C-Al₂O₃ Catalysts in Dielectric-Barrier Discharge](#), *Korean J. Chem. Eng.*, **22**: 585–590, (2005).
- [3] Liu C.J., Marafee A., Hill B., Xu G., Mallinson R., Lobban L., [Oxidative Coupling of Methane with AC DC Corona Discharge](#), *Eng. Chem. Res.*, **35**: 3295–3301 (1996).
- [4] Liu C.J., Xue B., Eliasson B., He F., Li Y., Xu G.H., [Methane Conversion to Higher Hydrocarbons in the Presence of Carbon Dioxide Using Dielectricbarrier Discharge Plasma](#), *Plasma Chem. Plasma Process*, **21**: 301–310 (2001).
- [5] Nishida Y., Chiang H.-C., Chen T.-C., Cheng C.-Z., [Efficient Production of Hydrogen by DBD Type Plasma Discharges](#), *IEEE Trans. Plasma Sci*, **42**: 3765–3771 (2014).
- [6] Branco J.B., Ferreira A.C., Gonçalves A.P., Soares C.O., Almeida Gasche T., [Synthesis of Methanol using Copper-F Block Element Bimetallic Oxides as Catalysts and Greenhouse Gases \(CO₂, CH₄\) as Feedstock](#), *Journal of Catalysis*, **341**: 24 -32 (2016).
- [7] Alvarez-Galvan M.C., Mota N., Ojeda M., Rojas S., Navarro R.M., Fierro J.L.G., [Direct Methane Conversion Routes to Chemicals and Fuels](#), *Catalysis Today*, **171**: 15– 23 (2011).
- [8] Trevor D.J., Cox D.M., Kaldor A., [Methane Activation on Unsupported Platinum Clusters](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **112**: 3742-3749 (1990).

- [9] Liu C.J., Mallinson R., Lobban L., [Comparative Investigations on Plasma Catalytic Methane Conversion to Higher Hydrocarbons over Zeolites](#), *Appl. Catal. A*, **178**: 17–27 (1999).
- [10] Liu C.J., Mallinson R., Lobban L., [Nonoxidative Methane Conversion to Acetylene over Zeolite in a Low Temperature Plasma](#), *J. Catal.*, **179**: 326–34 (1998).
- [11] Malik M.A., Jiang X.Z., [The CO₂ Reforming of Natural Gas in a Pulsed Corona Discharge Reactor](#), *Plasma Chem. Plasma Process*, **19**: 505-512 (1999).
- [12] Yao S., Takemoto T., Ouyang F., Suzuki E., [Selective Oxidation of Methane using a Non-Thermal Pulsed Plasma](#), *Energy Fuels* **14**: 459-463 (2000).
- [13] Eliasson B., Liu C., Kogelschatz U., [Direct Conversion of Methane and Carbon Dioxide to Higher Hydrocarbons using Catalytic Dielectric-Barrier Discharge with Zeolites](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**: 1221-1227 (2000).
- [14] Gesser H.D., Hunter N.R., [A Review of C-1 Conversion Chemistry](#), *Catalysis Today*, **42**: 183-189 (2000).
- [15] Larkin D.W., Caldwell T.A., Lobban L.L., Mallinson R., [Oxygen Pathways and Carbon Dioxide Utilization in Methane Partial Oxidation in Ambient Temperature Electric Discharges](#), *Energy Fuels*, **12**: 740 (1998).
- [16] Song H.K., Choi J.-W., Yue S.H., Lee H., Na B.-K., [Synthesis Gas Production via Dielectric Barrier Discharge over Ni/-Al₂O₃ Catalyst](#), *Catalysis Today*, **89(1-2)**: 27–33 (2004).
- [17] Indarto A., Yang D.R., Palgunadi J., Choi J.-W., Lee H., Song H.K., [Partial Oxidation of Methane with Cu–Zn–Al Catalyst in a Dielectric Barrier Discharge](#), *Chemical Engineering and Processing*, **47**: 780–786 (2008).
- [18] Nozakia T., Agral A., Yuzawaa S., Gardeniersb J.G.E.H., Okazakia K., [A Single Step Methane Conversion Into Synthetic Fuels using Microplasma Reactor](#), *Chemical Engineering Journal*, **166**: 288–293, (2011).
- [19] Liu J.-L., Li X.-S., Zhu X., Li K., Shi C., Zhushade A.-M., *Chemical Engineering Journal*, **234**: 240–246 (2013).
- [20] Chawdhury P., Ray D., Subrahmanyam C., [Single Step Conversion of Methane to Methanol Assisted by Nonthermal Plasma](#), *Fuel Processing Technology*, **179**: 32–41 (2018).
- [21] Zheng Y., Grant R., Hu W., Marek E., Scott S.A., [H₂ production from partial oxidation of CH₄ by Fe₂O₃-Supported Ni-based Catalysts in a Plasma-Assisted Packed Bed Reactor](#), *Proceedings of the Combustion Institute*, **37**: 5481–5488 (2019).
- [22] Shenoy S.B., Rabinovich A., Alexander Fridman, Howard Pearlman, [Process Optimization of Methane Reforming to Syngas using Gliding Arc Plasmatron](#), *Plasma Process Polym.*, **16**: e1800159 (2019).
- [23] Eliezer S., Eliezer Y., “[The Fourth State of Matter an Introduction to Plasma Science](#)” Second Edition, Published by Institute of Physics Publishing, Wholly Owned by The Institute of Physics, London, (2001).

- [24] Wang S., der Gathen V.S.-V., Döbele H.F., [Discharge Comparison of Nonequilibrium Atmospheric Pressure Ar/O₂ and He/O₂ Plasma Jets](#), *Appl. Phys. Lett.*, **83**: 3272–3274 (2003).
- [25] Khalifeh O., Mosallanejad A., Taghvaei H., Rahimpour M.R., Shariati A.R., [Decomposition of Methane to Hydrogen using Nanosecond Pulsed Plasma Reactor with Different Active Volumes, Voltages and Frequencies.](#), *Applied Energy*, **169**: 585–596 (2016).
- [26] Taghvaei H., Jahanmiri A., Rahimpour M.R., Mohamadzadeh Shirazi M., Hooshmand N., [Hydrogen Production through Plasma Cracking of Hydrocarbons: Effect of Carrier Gas and Hydrocarbon Type](#), *Chemical Engineering Journal*, **226**: 384–392, (2013).
- [27] Tsang W., Hampson R., [Chemical kinetic Database for Combustion Chemistry, Methane and related compounds](#), **15(3)**: 1087-1279 (1986).
- [28] Wang Y.-F., Tsai C.-H., Shih M., Hsieh L.-T., Chang W.-C., [Direct Conversion of Methane into Methanol and Formaldehyde in an RF Plasma Environment II: Effects of Experimental Parameters](#), *Aerosol and Air Quality Research*, **5**: 211-224 (2005).
- [29] Nozaki T., Hattori A., Okazaki K., [Partial Oxidation of Methane using a Microscale Non-Equilibrium Plasma Reactor](#), *Catalysis Today*, **98**: 607–616 (2004).
- [30] T. L. Cottrell, [The Strengths of Chemical Bonds](#), 2d ed., Butterworth, London, 1958; B. deB. Darwent, National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standards, no. 31, Washington, 1970; S. W. Benson, *J. Chem. Educ.* **42**:502 (1965); and J. A. Kerr, *Chem. Rev.* **66**:465 (1966).
- [31] Chun Y.N., Kim S.C., [Production of Hydrogen-Rich Gas from Methane by Thermal PlasmaReform](#), *Journal of the Air & Waste Management Association*, **57(12)**: 1447-1451 (2007).
- [32] Aasberg-Petersen K., Nielsen Stub C., Dybkjær I., [Very Large Scale Synthesis Gas Production and Conversion to Methanol or Multiple Products](#), *Stud. Surf. Sci. Cat.*, **167**: 243 (2007).
- [33] Liu K., Song C., Subramani V., [“Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies”](#), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2010).
- [34] Khoshtinat M., Amin N.A.S., Noshadi I., [A Review of Methanol Production from Methane Oxidation via Non-Thermal Plasma Reactor](#), *Engineering and Technology International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering* **4(2)**: 181-185 (2010).
- [35] Aghamir F.M., Matin N.S., Jalili A.-H., Esfarayeni M.-A., [Methanol Production in AC Dielectric Barrier Discharge](#), *J. Plasma Fusion Res.*, **6**: 696-698 (2004).
- [36] Khalifeh O., Taghvaei H., Mosallanejad A., Rahimpour M.R., Shariati A., [Extra Pure Hydrogen Production through Methane Decomposition using Nanosecond Pulsed Plasma and Pt–Re Catalyst](#), *Chemical Engineering Journal*, **294**: 132–145 (2016).
- [37] Blin-Simiand N., Tardivaux P., Risacher A., Jorand F., Pasquier S., [Removal of 2-Heptanone by Dielectric Barrier Discharges—The Effect of a Catalyst Support](#), *Plasma Process. Polym.*, **2**: 256–262 (2005).
- [38] Hong J.P., Chu W., Chernavskii P.A., Khodakov A.Y., [Cobalt Species and Cobalt-support Interaction in Glow Discharge Plasma-Assisted Fischer-Tropsch Catalysts](#), *J. Catal.*, **273**: 9–17 (2010).

- [39] Liu C.-J., Mallison R., Lobban L., [Nonoxidative Methane Conversion to Acetylene over Zeolite in a Low Temperature Plasma](#), *J. Catal.*, **179**: 326–335 (1998).
- [40] Demidyuk V., Whitehead J.C., [Influence of Temperature on Gas-Phase Toluene Decomposition in Plasma-Catalytic System](#), *Plasma Chem. Plasma Process.*, **27(8)**: 85-94 (2007).
- [41] Bogaerts A., Zhang Q.-Z., Zhang Y.-R., Laer K.V., Wang W., [Burning Questions of Plasma Catalysis: Answers by Modeling](#), *Catalysis Today*, **357**: 3-14 (2019).
- [42] Rousseau A., Guaitella O., Röpcke J., Gatilova L.V., Tolmachev Y.A., [Combination of a Pulsed Microwave Plasma with a Catalyst for Acetylene Oxidation](#), *Appl. Phys. Lett.*, **85**: 2199–2201 (2004).
- [43] Enger B.C., Lødeng R., Holmen A., [A Review of Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas with Emphasis on Reaction Mechanisms over Transition Metal Catalysts](#), *Applied Catalysis A: General*, **346**: 1–27 (2008).
- [44] York A.P.E., Xiao T., Green M.L.H., [Brief Overview of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas](#), *Topics in Catalysis*, **22**: 3–4 (2003).
- [45] Indarto A., Lee H., Choi J.-W., Song H.K., [Partial Oxidation of Methane with Yttria-stabilized Zirconia Catalyst in a Dielectric Barrier Discharge](#), *Energy Sources*, **30**: 1628–1636 (2008).
- [46] Chen Y.-G., Ren J., [Conversion of Methane and Carbon Dioxide Into Synthesis Gas over Alumina-Supported Nickel Catalysts. Effect of Ni-Al₂O₃ Interactions](#), *Catalysis Letters*, **29**: 39–48 (1994).
- [47] Cheng D.-G., Zhu X., Ben Y., He F., Cui L., Liu C.-j., [Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni/Al₂O₃ Treated with Glow Discharge Plasma](#), *Catalysis Today*, **115**: 205–210 (2006).
- [48] Mahammadunnisa S., Reddy P.M.K., Subrahmanyam C., [Nonthermal Plasma Assisted Co-Processing of CH₄ and N₂O for Methanol Production](#), *RSC Adv.*, **4(8)**: 4034–4036 (2014).
- [49] Mahammadunnisa S., Krushnamurthy K., Subrahmanyam C., [Catalytic Nonthermal Plasma Assisted Co-Processing of Methane and Nitrous Oxide for Methanol Production](#), *Catal. Today*, **256**: 102–107 (2015).
- [50] Zhang X., Cha M.S., [Partial Oxidation of Methane in a Temperature-Controlled Dielectric Barrier Discharge Reactor](#), *Proc. Combust. Inst.*, **35(3)**: 3447-3454 (2014).
- [51] Song L., Kong Y., Li X., [Hydrogen Production from Partial Oxidation of Methane over Dielectric Barrier Discharge Plasma and NiO/g-Al₂O₃ Catalyst](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **42(31)**: 19869-19876 (2017).
- [52] Songa H.K., Choi J.-W., Yue S.H., Lee H., Na B.-K., [Synthesis Gas Production via Dielectric Barrier Discharge over Ni-Al₂O₃ Catalyst](#), *Catalysis Today*, **89**: 27–33 (2004).
- [53] Rafiq M.H., Hustad J.E., [Synthesis Gas from Methane by using a Plasma-Assisted Gliding Arc Catalytic Partial Oxidation Reactor](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**: 5428–5439 (2011).
- [54] Indarto A., Choi J.W., Lee H., Song H.K., [Kinetic Modeling of Plasma Methane Conversion using Gliding Arc Plasma](#), *J. Natur. Gas Chem.*, **14**: 13-21 (2005).

- [55] Shareef M., Taghvaei H., Azimi A., Shahbazi A., Mirzaei M., [Catalytic DBD Plasma Reactor for Low Temperature Partial Oxidation of Methane: Maximization of Synthesis Gas and Minimization of CO₂](#), *International journal of hydrogen energy*, **44**: 73-83 (2019).
- [56] Blumberg T., Morosuk T., Tsatsaronis G., [A Comparative Exergoeconomic Evaluation of the Synthesis Routes for Methanol Production from Natural Gas](#), *J. Applied Sciences*, **7(12)**: 1213 (2017).