

تبدیل مستقیم متان به استیلن و اتیلن در راکتور تخلیه الکتریکی کرونا "ارزیابی انرژی"

پژوهش‌نفت

سال بیست و سوم
شماره ۷۳
صفحه ۱۲۳-۱۱۳، ۱۳۹۲
تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۴/۱
تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۲/۱۱

محمدعلی خداقلی* و انسیه گنجی باباخانی
پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز
khodagholima@ripi.ir

چکیده

گاز متان در دما و فشار اتاق طی یک مرحله در پلاسمای غیر تعادلی ایجاد شده در میدان الکتریکی ولتاژ متناوب ۵۰ هرتز در راکتوری از جنس کوارتز با قطر خارجی ۹ mm به استیلن، اتیلن و گاز سنتز تبدیل شد. میزان تبدیل متان بیش از ۵۰٪ باگزینش پذیری بالا به محصولات هیدروکربنی C_2 و گاز سنتز بوده است. نتایج آزمایشات نشان می‌دهد که با افزایش ولتاژ اعمال شده به دو الکتروود راکتور تخلیه الکتریکی، میزان تبدیل متان و اکسیژن افزایش می‌یابد و در ولتاژهای بالاتر، محصول به سمت استیلن و گاز سنتز میل می‌کند. افزایش فشار جزئی هلیوم در خوراک ضمن بهبود میزان تبدیل متان و اکسیژن، راندمان نهایی هیدروکربن‌های C_2 را تا ۲۷٪ افزایش می‌دهد. همچنین بالاترین بازده انرژی در این آزمایشات به میزان 0.26 mmol/kJ در این شرایط بوده است. افزایش فشار جزئی متان در خوراک باعث می‌شود که ضمن کاهش میزان تبدیل متان، محصول بیشتر به سمت تولید استیلن میل کند و در فشارهای جزئی بالای متان در خوراک، بازده انرژی افزایش می‌یابد. در نهایت برهم کنش الکترون‌های پر انرژی با گونه‌های مختلف موجود در پلاسمای غیرحرارتی ایجاد شده به تفصیل مورد بحث قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: تبدیل متان، راکتور تخلیه کرونا، تخلیه الکتریکی، پلاسمای غیر حرارتی

مقدمه

در حال حاضر استفاده صنعتی از گاز طبیعی بیشتر در مصرف خانگی و سوخت نیروگاه‌های تولید برق است. احتیاج روزافزون صنعت به متانول و اتیلن توجه زیادی را به امکان تبدیل متان به هیدروکربن‌های C_2 و ترکیبات اکسیژن دار جلب کرده است. در سال‌های اخیر تحقیقات وسیعی جهت تبدیل متان به هیدروکربن‌های با ارزش‌تر طی یک مرحله در تعدادی از کشورهای صنعتی و ایران صورت گرفته است که به نام زوج شدن اکسایشی متان (OCM) معروف است. در این فرآیند متان با اکسیژن و در مجاورت یک کاتالیزور در دمای 1100 K به اتیلن، اتان، منواکسید کربن و دی اکسیدکربن تبدیل می‌شود. متان با بازده بیش از ۸۵٪ در دمای بالاتر از 2000 K و زمان تماس کمتر از 0.1 ثانیه به استیلن تبدیل می‌شود. اشکال اساسی

1. Oxidative Coupling of Methan

[۱۲] اشاره نمود که متان را در رآکتور با مانع الکتریکی کوارتز و جریان الکتریکی با تواتر ۳۰۰۰۰ هرتز مستقیماً به هیدروکربن‌های C_2 و الفین‌ها تبدیل نموده‌اند. خدافلای و همکاران با استفاده از ولتاژهای جریان متناوب ۵۰ هرتز در یک رآکتور از جنس کوارتز و تخلیه هاله، متان را به گاز اتیلن، استیلن و گاز سنتز تبدیل نمودند [۱۴-۱۳]. تاکنون استفاده از تخلیه کرونا جهت تبدیل متان با جریان‌های مستقیم و متناوب در رآکتورهایی با شکل الکترودهای میله-صفحه انجام شده است. این شکل هندسی باعث می‌شود که ناهمواری‌های سطح صفحه‌ای منجر به ناپایداری تخلیه الکتریکی گردد و ناحیه فعال پلاسمای داخل رآکتور که چسبیده و در نزدیکی‌های الکترودهای میله‌ای ولتاژ بالا است، بسیار باریک باشد. در طراحی رآکتور این تحقیق به جای الکترودهای صفحه‌ای پایینی از ۴ میله یکسان که بر روی یک قرص فلزی به صورت قرینه بر محیط یک دایره جوش داده شده، استفاده گردید. این تغییر باعث شد که علاوه بر پلاسمای پایدارتر، ناحیه فعال پلاسمای نیز ضخیم‌تر شود که این تغییر میزان تبدیل خوراک را افزایش داد. در این تحقیق، تبدیل گاز متان به محصولات با ارزش‌تر با استفاده از پلاسمای غیر تعادلی کرونا مورد مطالعه قرار گرفت. انرژی الکتریکی جهت انجام واکنش‌ها با ولتاژ متناوب ۵۰ هرتز تامین گردیده است. بررسی تاثیر ولتاژ، تغییر فشار جزئی هلیوم و متان، تغییرات شدت جریان خوراک بر میزان تبدیل متان و انتخاب پذیری محصولات و نیز بازده نهایی محصولات و راندمان انرژی از اهداف اصلی این تحقیق به شمار می‌رود.

تئوری

همواره تعدادی الکترون آزاد و یون در گازها وجود دارد. اگر این مجموعه در یک میدان الکتریکی با شدت E قرار گیرد، این ذرات، شتابی برابر با qE/m خواهند داشت که q و m به ترتیب بار و جرم ذره است. بدیهی است الکترون‌ها که جرم ناچیزی در مقایسه با یون‌ها، و یا رادیکال‌های با بار مثبت دارند، سرعت و در نتیجه انرژی سینتیک به مراتب بیشتری خواهند داشت، به طوری که دمای الکترون‌ها ممکن است تا حدود 10000 K برسد.

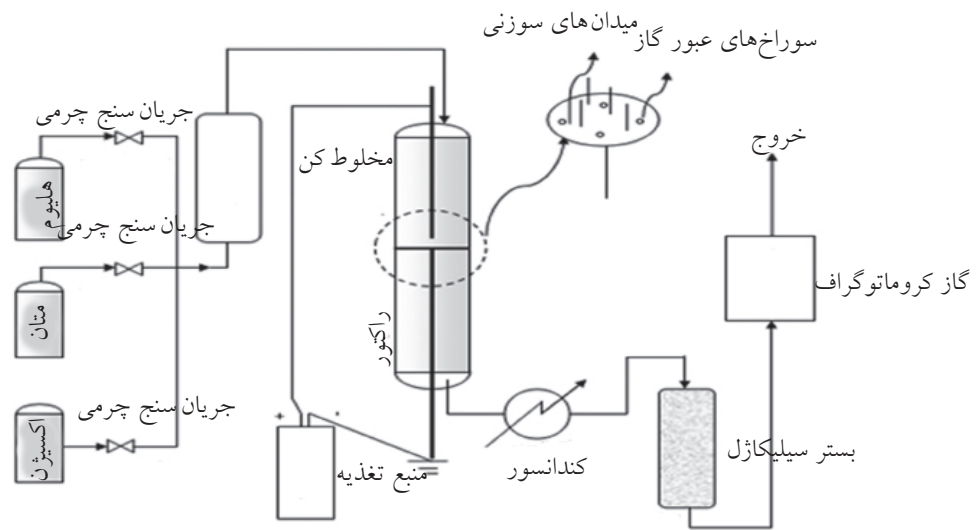
این روش‌ها این است که در دما و فشارهای بالا صورت می‌گیرند، در نتیجه بسیار پر هزینه‌اند [۱]. تبدیل متان به الفین‌ها، گاز سنتز و متانول با استفاده از تخلیه الکتریکی امکان پذیر است و به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است [۱-۱۵]. چانگ جون لیو و همکاران [۱] در سال ۱۹۹۶ با استفاده از تخلیه هاله، جریان متناوب و جریان ثابت، متان را به هیدروکربن‌های اتان و اتیلن تبدیل نمودند. بالاترین میزان تبدیل متان با جریان مستقیم در ولتاژ ۵ کیلو ولت، ۱۰٪ و با بازده نهایی ۲۵٪ بوده است. با به کارگیری ولتاژ متناوب در ۳۰ هرتز این مقدار به ۴۳٪ تبدیل متان و ۲۱٪ راندمان محصولات نهایی افزایش پیدا کرده است [۲]. این گروه نشان داده‌اند که اگر به ترکیب هیدروژن-متان، مقداری اکسیژن اضافه گردد، نتایج بهتری نسبت به ترکیب قبلی خواهد داشت. آن‌ها همچنین زئولیت‌های مختلف را در محیط پلاسمای با هم مقایسه کرده‌اند که تبدیل متان با زئولیت Y افزایش پیدا کرده است و بهترین گزینش پذیری به محصولات C_2 به میزان ۳۵٪ در دماهای $200-500\text{ C}^\circ$ است [۳]. در سال ۱۹۸۸ تانیا پایون و همکاران [۴] با به کارگیری رآکتور با مانع دی الکتریک شیشه، متان را در فشار اتمسفریک و دمای اتاق به اتان و اتیلن با بازدهی حدود ۱۰٪ تبدیل نمودند. تبدیل متان به متانول طی یک مرحله در رآکتور مانع دی الکتریک شیشه با بازدهی حدود ۲/۹٪ و در شرایط اتمسفریک توسط زو و همکاران [۵] گزارش شده است. آقامیر و همکاران [۶] و خدافلای و همکاران [۷] با کاربرد مانع دی الکتریک کوارتز، متان را با مقادیر بسیار کم اکسیژن در خوراک مستقیماً به متانول تبدیل نموده‌اند. شیلیانگ و همکاران [۸-۱۰] و همچنین قربان زاده و همکاران [۱۱] با به کارگیری موج الکتریکی ضربه‌ای با تواترهای ۷۰۰ تا ۱۰۰۰۰ ضربه در ثانیه و زمان‌های برخواست جریان و ولتاژ در محدوده نانو ثانیه، متان را به هیدروکربن‌های سنگین‌تر و با انتخاب پذیری بالا به استیلن تبدیل نموده‌اند. از جمله کارهای جدید در داخل کشور مربوط به استفاده از جریان‌های الکتریکی با فرکانس بالا که مناسب رآکتورهای با مانع دی الکتریک است، می‌توان به کار پژوهشی تاروردی و همکاران

۶ eV است [۱]. در تخلیه هاله "صفحه- نقطه" تخلیه الکتریکی در بین نوک الکتروود میله ای و صفحه مقابل صورت می گیرد در این نوع تخلیه، شدت میدان الکتریکی در نزدیکی های نوک الکتروود میله ای بسیار قوی است و ممکن است با اعمال چند کیلو ولت به دو الکتروود، شدت میدان الکتریکی حاصل بسیار قوی و قابل توجه گردد. در فاصله های نزدیک نوک الکتروود میله ای، الکترون های پر انرژی حضور دارند و با انتقال انرژی به اتم ها و مولکول های موجود در محیط، باعث ایجاد گونه های جدید و در نتیجه سنتز مواد جدید می گردند. در فاصله ۱ تا ۲ mm دورتر از نوک الکتروود سوزنی، میدان الکتریکی به شدت کاهش می یابد و در نتیجه الکترون های موجود در این ناحیه فاقد انرژی کافی جهت انجام واکنش های شیمیایی هستند. با کنترل انرژی الکترونی پلاسما که با تغییر میدان الکتریکی میسر است، می توان واکنش ها را به سمت محصولات دلخواه هدایت کرد.

انجام آزمایشات

شکل ۱، سامانه تبدیل متان به هیدروکربن های بالاتر جهت انجام آزمایشات را نشان می دهد. لوله اصلی راکتور از جنس کوارتز با ضخامت دیواره ۱/۵ mm و قطر خارجی ۹ mm است. الکتروود بالایی میله ای از جنس استیل ۳۱۶ به ضخامت ۰/۶ mm و نوک تیز است. الکتروود پایینی متشکل از ۴ میله سوزنی همانند الکتروود بالایی است که بر روی سطح داخلی یک دیسک فلزی دایره ای با قطر ۸/۵ mm و سطح مقطع ۳ mm جوش داده شده اند. فاصله الکتروودها تا مرکز دیسک ۳/۵ mm و با زاویه ۹۰ درجه نسبت به یک دیگر قرار دارند. الکتروود بالایی در فاصله ۱۰ میلیمتری از الکتروود پایینی و عمود بر دیسک پایینی در مرکز است، بر روی بدنه دیسک صفحه ای، چند سوراخ جهت عبور گاز تعبیه شده است. الکتروود پایینی در تمام آزمایشات در پتانسیل صفر (زمین) و الکتروود بالایی بنا به شرایط در پتانسیل های متفاوت قرار دارد. جریان خوراک شامل گازهای متان، هلیوم و اکسیژن با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪ به وسیله جریان سنج های جرمی (بروکس) تنظیم می گردند.

جرم بسیار کم الکترون ها باعث می شود ظرفیت گرمایی پایینی داشته باشند. در نتیجه، دمای عمومی گاز ممکن است حتی در دمای اتاق باقی بماند. در نتیجه در محیط پلاسما ایجاد شده در یک گاز، دو نوع سرعت و در نتیجه دو نوع دمای مختلف وجود دارد. دمای الکترون ها که بسیار بالا است و دمای یون ها، اتم ها، مولکول ها و رادیکال ها که بسیار پایین تر می باشد. الکترون ها با دریافت انرژی از میدان الکتریکی شتاب می گیرند و با گذشت زمان به سرعت شان افزوده می شود. الکترون های پر سرعت در برخورد با مولکول هایی نظیر اکسیژن قادرند الکترون های آزاد جدید ایجاد کنند. اگر این روند بدون هیچ کنترلی ادامه پیدا کند، پدیده آبشار الکترونی اتفاق می افتد، به طوری که مقاومت الکتریکی ناچیزی جهت عبور جریان در مدار شامل ناحیه تخلیه الکتریکی وجود خواهد داشت و ممکن است شدت جریان به ده ها آمپر برسد. در این حالت، تخلیه الکتریکی از نوع قوس الکتریکی است که دمای بسیار زیادی دارد و انرژی الکتریکی به صورت گرمای ژول در محیط آزاد می شود. در تخلیه کرونا به دلیل آن که یک ابر بار الکتریکی در اطراف الکتروود نوک تیز تشکیل می گردد، تخلیه الکتریکی به سمت ایجاد قوس و شکست کامل گاز پیش نمی رود. در نتیجه انرژی الکتریکی صرف تولید و افزایش انرژی الکترون ها می شود که در واکنش های شیمیایی نقش اصلی را دارند. به پلاسما ایجاد شده در تخلیه الکتریکی گازها به دلیل تفاوت فاحش در دمای الکترون ها و سایر گونه های موجود در محیط، پلاسما غیر تعادلی و غیر گرمایی نیز گفته می شود. یک الکترون پر انرژی ممکن است در اثر برخورد با مولکول متان، اکسیژن و یا NO_x مستقیماً باعث شکستن پیوند مولکولی گردد. همچنین ممکن است از طریق برهم کنش های دیگری مثل برانگیختگی و یا الحاق باعث شکستن مولکول و در نتیجه سنتز مواد جدید شود. یکی از ساده ترین نوع پلاسما غیر تعادلی تخلیه کرونا (هاله) است. تخلیه کرونا در فشار اتمسفریک در صورتی اتفاق می افتد که یک ولتاژ قوی به دو الکتروود با شکل های هندسی متفاوت (یکی سوزنی و دیگری صفحه ای) اعمال گردد. در تخلیه کرونا انرژی متوسط الکترونی حدود



شکل ۱- سامانه پلاسمای کرونا با قسمت های تغذیه خوراک و آنالیز

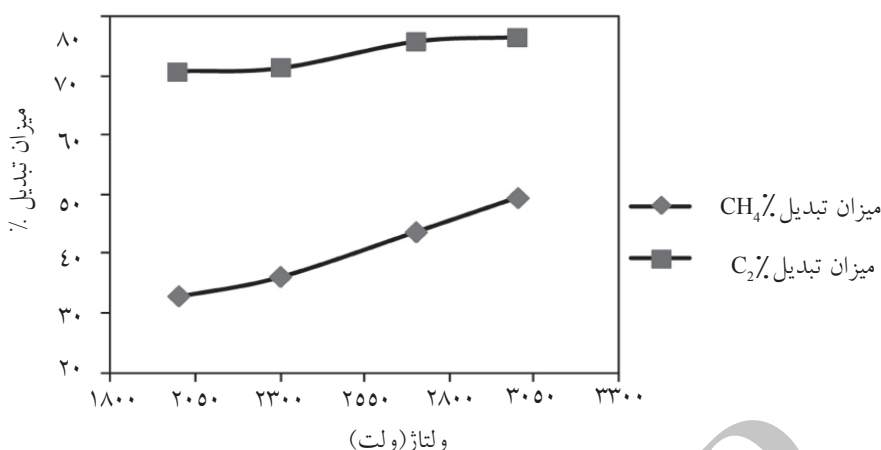
شده) $\times 2$ تقسیم بر (تعداد مول های متان مصرف شده) گزینش پذیری $C_2H_2 =$ (تعداد مول های استیلن تولید شده) $\times 2$ تقسیم بر (تعداد مول های متان مصرف شده) گزینش پذیری $C_2H_6 =$ (تعداد مول های اتان تولید شده) $\times 2$ تقسیم بر (تعداد مول های متان مصرف شده) راندمان هیدروکربن های $C_2 =$ (تعداد مول های متان مصرف شده) \times (مجموع گزینش پذیری های C_2H_4, C_2H_2, C_2H_6) بازده انرژی = انرژی وارد شده به راکتور (وات) تقسیم بر تعداد مول های تبدیل شده متان (mol/s)

مشاهدات و نتایج

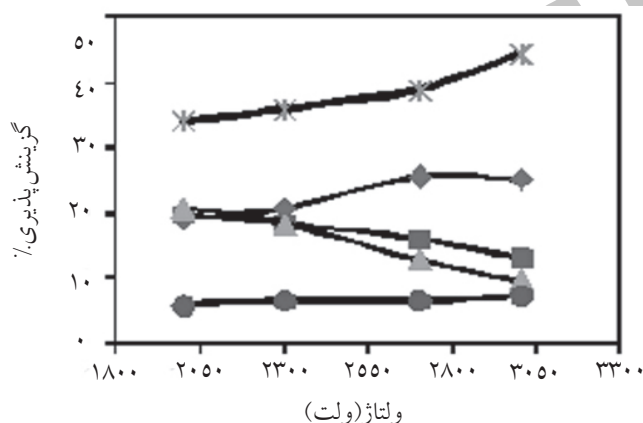
تأثیر ولتاژ بر میزان تبدیل خوراک

شکل ۲، تغییرات میزان تبدیل متان و اکسیژن با ولتاژ اعمال شده به راکتور را نشان می دهد. با افزایش ولتاژ، شدت میدان الکتریکی افزایش می یابد، در نتیجه تعداد الکترون هایی که انرژی سینتیکی برابر و یا بیشتر از انرژی یونیزاسیون گاز متان و اکسیژن دارند، بیشتر می شود. افزایش میزان تبدیل به دلیل افزایش تعداد الکترون های پر انرژی و در نتیجه افزایش احتمال برخورد موثر و واکنش زای آنها با مولکول های اکسیژن و متان می باشد. بنابراین، با افزایش ولتاژ، میزان تبدیل این دو گاز افزایش می یابد. انرژی یونیزاسیون تجزیه الحاقی اکسیژن $10/5$ eV است که پایین تر از متان با انرژی یونیزاسیون است در نتیجه میزان تبدیل اکسیژن همواره بیشتر است [۱].

گازها قبل از ورود به راکتور با عبور از مخزن اختلاط که عبارت است از یک لوله فولادی به طول 30 cm و قطر 12 mm که با گلوله های سیلیکاژل و یا براده آهن پر شده است، کاملاً مخلوط می شوند. جریان خوراک و محصول به وسیله دستگاه گاز کروماتوگراف (شیماتزو، مدل 6A) که به آشکارساز TCD و دو ستون Propack-Q و غربال مولکولی 13X مجهز است، به صورت کیفی و کمی شناسایی می شوند. منبع تغذیه جریان متناوب که توسط جهاد دانشگاهی علم و صنعت ایران ساخته شده است دارای نشانگرهای دیجیتالی ولتاژ و جریان است و توانایی تامین ولتاژهای تا 50 کیلو ولت را دارا می باشد. تمام آزمایشات در فشار اتمسفریک و دمای اتاق انجام شده است. جریان خروجی از راکتور از یک دستگاه کندانسور و سپس از یک ستون سیلیکاژل عبور داده می شود، تا بخارات احتمالی آب جذب گردند. در این آزمایشات به غیر از گرماهای تولید شده ناشی از واکنش های شیمیایی و تبدیل جزئی از انرژی الکتریکی به گرمای ژول، از هیچ وسیله خارجی دیگری جهت گرم کردن راکتور استفاده نشده است. محاسبات بر اساس تعاریف زیر انجام شده اند: میزان تبدیل $CH_4 =$ (تعداد مول های متان مصرف شده تقسیم بر تعداد مول های متان وارد شده به راکتور) $\times (100)$ میزان تبدیل $O_2 =$ (تعداد مول های اکسیژن مصرف شده تقسیم بر تعداد مول های اکسیژن وارد شده به راکتور) $\times (100)$ گزینش پذیری $C_2H_4 =$ (تعداد مول های اتیلن تولید



شکل ۲- میزان تبدیل متان و اکسیژن با تغییرات ولتاژ اعمال شده به دو الکترود (دبی حجمی خوراک ۵۰ ml/min، فشار: ۱ atm، دما: ۲۵ °C و $CH_4/O_2 = 4/1$)

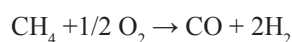


شکل ۳- تغییرات انتخاب پذیری محصولات با اختلاف ولتاژ دو سر رآکتور، (دبی حجمی خوراک ۵۰ ml/min، فشار: ۱ atm، دما: ۲۵ °C و $CH_4/O_2 = 4/1$)

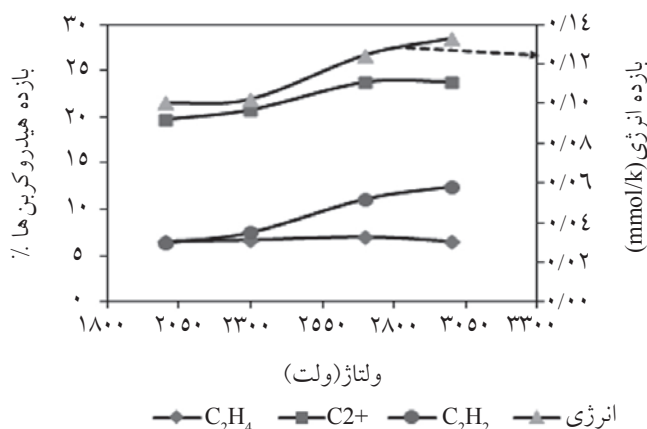
نسبی پایین تر، همواره بزرگ تر از ۱ است و با افزایش ولتاژ، این نسبت از ۱/۸۸ تا ۴ برابر می شود. میزان گاز ناخواسته CO_2 همواره پایین است، اما تولید گاز CO که یکی از اجزای گاز سنتز ($CO + H_2$) است و در تولید محصولات پتروشیمیایی توسط فرآیند فیشر- تروپش کاربرد دارد، بسیار بالاتر است.

همان گونه که در شکل ۴ مشاهده می شود، راندمان اتیلن با افزایش ولتاژ تقریباً ثابت مانده، اما تولید استیلن تا ۱۳٪ افزایش یافته است. بازده محصولات C_2 با افزایش ولتاژ و در نتیجه در میدان های الکتریکی با شدت بالاتر افزایش می یابد. راندمان انرژی نیز در ولتاژهای مورد بررسی در میدان های الکتریکی شدیدتر بهبود یافته است.

شکل ۳ چگونگی تغییرات گزینش پذیری محصولات با ولتاژ را نشان می دهد در ولتاژهای بالاتر، محصول اصلی هیدروکربنی استیلن است. میزان تولید گاز منو اکسید کربن در ولتاژهای بالا افزایش چشم گیری دارد. تولید گاز منو اکسید کربن همواره با تشکیل هیدروژن همراه است.



موازنه جرم و افزایش قابل توجه دبی گاز خروجی از رآکتور نیز تولید مقادیر بالای هیدروژن در ولتاژهای بالا را تأیید می کند. بنابراین، محصولات در ولتاژهای ۲۳۰۰ - ۲۰۰۰ ولت مخلوطی از هیدروکربن های C_2 است. با افزایش ولتاژ، محصولات به سمت گاز سنتز ($CO + H_2$) و استیلن میل می کند. نسبت انتخاب پذیری هیدروکربن های ارزشمند غیر اشباع C_2H_4 و C_2H_2 به انتخاب پذیری C_2H_6 با ارزش



شکل ۴- اثر ولتاژ بر بازده محصولات و راندمان انرژی. (دبی حجمی خوراک ۵۰ ml/min، فشار ۱ atm، دما: ۲۵ °C و $CH_4/O_2 = 4/1$)

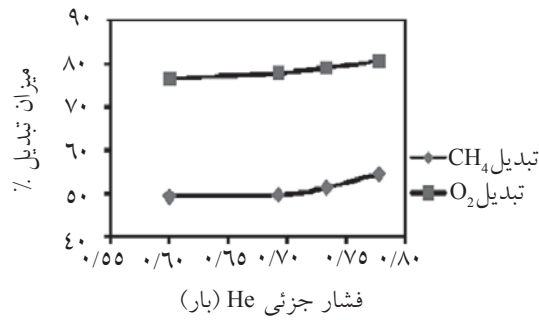
تأثیر فشار جزئی هلیوم

با ثابت نگاه داشتن سطح ولتاژ اعمال شده به دو الکتروود در سطح ۳۰۰۰ ولت و میزان متان و اکسیژن در مقادیر ۱۶ ml/min و ۴، مقدار گاز هلیوم در خوراک تغییر داده شد. همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، میزان تبدیل متان و اکسیژن در فشارهای جزئی بالای هلیوم افزایش می یابد به طوری که با افزایش فشار جزئی هلیوم در خوراک، در مقدار تبدیل متان و اکسیژن به ترتیب ۱۰٪ و ۵٪ افزایش می یابند. این موضوع نشان دهنده آن است که گاز هلیوم فقط نقش رقیق کننده خوراک و پایداری پلاسمای ایجاد شده را ندارد، بلکه در انتقال انرژی الکترون ها به مولکول های متان و هیدروژن نیز شرکت می نماید. در شکل ۶ مشخص است که تولید C_2H_2 و CO با افزایش فشار جزئی هلیوم کاهش می یابند و مقادیر C_2H_4 و C_2H_6 افزایش می یابد. قسمتی از این پدیده می تواند در نتیجه شرکت اتم های هلیوم در برهم کنش های انتقال انرژی و اندازه حرکت الکترون ها با رادیکال ها و یون ها و سایر گونه های موجود در محیط داخل راکتور باشد. از طرف دیگر گازهای استیلن و منو اکسیدکربن در دماهای بالاتر تشکیل می شوند با افزایش فشار جزئی هلیوم در خوراک، کل جریان وارد شده به راکتور نیز افزایش می یابد، که این خود باعث می شود انتقال گرمای ایجاد شده در نتیجه واکنش های شیمیایی و نیز گرمای ژول

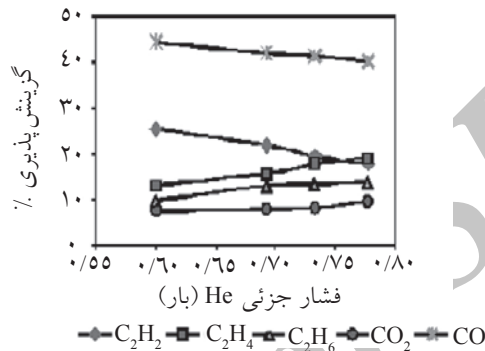
ایجاد شده در راکتور با سرعت بیشتری صورت گیرد. همان گونه که در شکل ۷ مشاهده می شود، در غلظت های بالای هلیوم در خوراک بازده سنتز استیلن کاهش و میزان تولید اتیلن افزایش می یابد. در مجموع بازده تولید هیدروکربن های C_2 با افزایش فشار جزئی هلیوم در خوراک افزایش می یابد. بازده انرژی نیز افزایش قابل توجهی دارد که نشان دهنده آن است که وجود مقادیر بالای هلیوم در خوراک ضمن کمک به پایدار نمودن بیشتر پلاسمای موجود بین دو الکتروود، در انتقال انرژی الکترونی به مولکول های متان نیز نقش موثری دارد.

تأثیر فشار جزئی متان

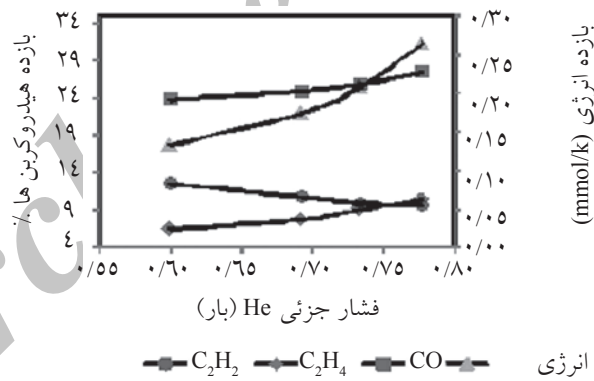
ضمن ثابت نگاه داشتن میزان کل جریان خوراک به راکتور در میزان ۵۰ ml/min و ثابت نگه داشتن ولتاژ اعمال شده به راکتور در سطح ۳۰۰۰ ولت، میزان متان در خوراک افزایش و متناسب با آن مقدار اکسیژن در خوراک نیز تغییر داده شد. به طوری که نسبت متان به اکسیژن همواره $\frac{4}{1}$ بود. شکل ۸ نشان می دهد که با افزایش فشار جزئی متان در خوراک، میزان تبدیل هر دو گاز کاهش می یابد. این موضوع می تواند به این دلیل باشد که با افزایش فشار جزئی متان تا ۲۵٪ و متناسب با آن افزایش فشار جزئی اکسیژن، تعداد مولکول های این دو گاز در فضای تخلیه الکتریکی افزایش می یابند. با افزایش تعداد مولکول های متان و اکسیژن متوسط پویس آزاد برای الکترون های آزاد در محیط کاهش می یابد.



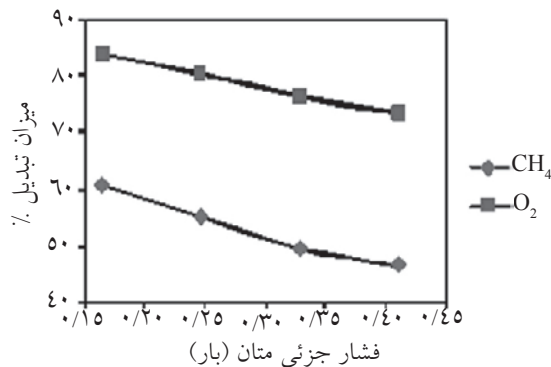
شکل ۵- میزان تبدیل متان و اکسیژن با تغییرات فشار جزئی هلیوم در خوراک، (فشار: 1 atm، دما: 25°C، ولتاژ: 3000 ولت و $CH_4/O_2 = 4/1$)



شکل ۶- تغییرات گزینش پذیری محصولات با تغییرات فشار جزئی هلیوم در خوراک، (فشار: 1 atm، دما: 25°C، ولتاژ: 3000 ولت و $CH_4/O_2 = 4/1$)



شکل ۷- تغییرات بازده محصولات هیدروکربوری و انرژی با میزان هلیوم در خوراک، (فشار: 1 atm، دما: 25°C، ولتاژ: 3000 ولت و $CH_4/O_2 = 4/1$)



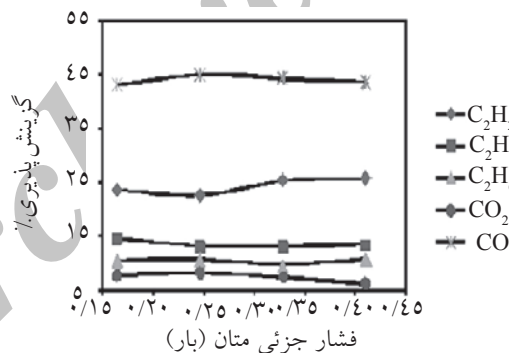
شکل ۸- میزان تبدیل متان و اکسیژن با تغییرات فشار جزئی متان در خوراک. (شدت جریان خوراک 50 ml/min، فشار 1 atm، دما 25°C، ولتاژ: 3000 ولت و $CH_4/O_2 = 4/1$)

میزان تولید نهایی اتیلن و استیلن هم روند نزولی دارد. اما با توجه به این که در تمام آزمایشات ولتاژ در سطح ۳۰۰۰ ولت ثابت بوده و ولتاژ اعمال شده معیاری از انرژی ثابت الکتریکی است که به راکتور وارد می‌شود، می‌توان انتظار داشت که با افزایش فشار جزئی متان در خوراک، بازده نهایی محصولات هیدروکربنی کاهش یابد. در این حالت بازده عمومی انرژی ضمن کاهش کلی در مقادیر بالای متان در خوراک، به صورت خطی افزایش می‌یابد.

ارزیابی انرژی

در جدول ۱ بازده انرژی در سیستم‌های متفاوت پلاسمای تولید شده جهت تبدیل گاز متان مقایسه شده است [۹]. اگر مورد ۴ که یک سامانه قدیمی تبدیل متان با قوس الکتریکی جریان مستقیم است را در نظر بگیریم، نتایج به دست آمده در این تحقیق در مواردی بالاتر از سایر سیستم‌های مورد مطالعه است.

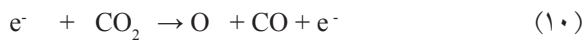
در نتیجه، میزان تبدیل متان و اکسیژن نیز کاهش می‌یابد. نکته حائز اهمیت این است که با افزایش فشار جزئی متان از ۰/۱۶ بار تا ۰/۴۱ بار که معادل افزایش ۲۵۰٪ است میزان تبدیل متان از ۶۰٪ به حدود ۴۳٪ رسیده است که معادل کاهشی برابر با ۱۸٪ است. این موضوع نشان دهنده آن است که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است که تبدیل متان در دبی‌های بالای متان در خوراک صورت گیرد. در ولتاژ ثابت با افزایش تعداد مولکول‌های متان و اکسیژن، مقدار انرژی کمتری به مولکوها تخصیص می‌یابد و در اثر برخورد الکترون‌ها به مولکول‌ها، مولکول‌ها به انرژی اکتیواسیون لازم جهت انجام واکنش نخواهند رسید. شکل ۹ نشان می‌دهد که با افزایش فشار جزئی متان در خوراک، تغییر عمده‌ای در انتخاب‌پذیری محصولات به وجود نمی‌آید فقط در مقادیر بالای متان در خوراک، تولید استیلن افزایش و مقادیر گاز ناخواسته CO_2 کاهش می‌یابد. شکل ۱۰ نشان می‌دهد که با افزایش میزان متان در خوراک، بازده هیدروکربن‌های C_2 کاهش می‌یابد. به همان ترتیب،



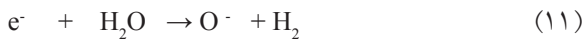
شکل ۹ - تغییرات بازده محصولات هیدروکربوری و انرژی با میزان متان در خوراک (شدت جریان خوراک ۵۰ ml/min، فشار ۱ atm، دما ۲۵۰ °C، ولتاژ ۳۰۰۰ ولت و $CH_4/O_2 = 4/1$)

جدول ۱ - بازده انرژی در سیستم‌های متفاوت پلاسمای تولید شده جهت تبدیل گاز متان

نوع پلاسمای	بازده انرژی (mmol/kJ)	گاز زمینه
ریز موج (Microwave)	۰/۲۲	CH_4
ساکت (Silent)	۰/۳۷	$CH_4 + O_2$
قوس الکتریکی جریان متناوب (AC arc)	۰/۱۵	$CH_4 + CO_2$
قوس الکتریکی جریان مستقیم (DC arc)	۳/۱	$CH_4 + O_2$
جریان پالسی ۲۴۰ پالس در ثانیه	۰/۳۶	$CH_4 + O_2$
جریان پالسی ۸۰۰۰ پالس در ثانیه	۰/۶۸	$CH_4 + CO_2$
جریان پالسی مرجع این مقاله ۸۰۰۰ پالس در ثانیه	۱/۲	CH_4
این تحقیق	۰/۲۶	$CH_4 + O_2$



و



O^- ایجاد شده در نتیجه واکنش های ۹ و ۱۱ در واکنش های ۱، ۲، ۶ و ۷ شرکت می کنند. OH^- ایجاد شده در نتیجه واکنش ۱۲ با شرکت در واکنش های ۱۳ تا ۱۵ به آب تبدیل می شود.

۵) تشکیل آب



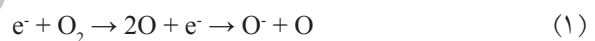
۶) تشکیل اکسیدهای کربن



نتیجه گیری

تبدیل گاز متان که قسمت عمده گاز طبیعی را تشکیل می دهد با پلاسمای کرونای متناوب مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات با جریان خوراک شامل متان، هلیوم و اکسیژن در راکتوری از جنس کوارتز با قطر خارجی ۹ mm و الکتروده متشکل از ۴ میله سوزنی که در پتانسیل صفر قرار داشت و الکتروده سوزنی دیگری در فاصله ۱۰ mm از الکتروده اول با پتانسیل متفاوت، انجام گرفت. در تمام آزمایشات تبدیل متان و اکسیژن با افزایش ولتاژ اعمال شده افزایش می یافت. با افزایش فشار جزئی هلیوم در جریان خوراک میزان تبدیل گازهای متان و اکسیژن در ولتاژ ۳۰۰۰ ولت به ترتیب ۱۱٪ و ۵٪ افزایش یافت که نشان می دهد مولکولهای هلیوم در انتقال انرژی الکترون ها به مولکولهای متان و اکسیژن نقش دارد. این تحقیق نشان داد در ولتاژ ۳۰۰۰ ولت و با سایر شرایط ثابت، تبدیل

در مورد بازده انرژی نسبتاً بالای سه سیستم پالسی مورد اشاره در این جدول، به این نکته باید توجه داشت که علاوه بر آنکه ساخت چنین سامانه هایی بسیار گران است، در محاسبات انرژی الکتریکی مصرف شده، انرژی پالس های ورودی به راکتور در نظر گرفته می شود. بدیهی است راندمان نهایی چنین سامانه هایی باید در عددی کوچکتر از ۱ ضرب شود. در این تحقیق، توان دریافت شده از منبع تغذیه مورد استناد قرار گرفت که انرژی تلف شده در مدارهای الکتریکی قبل از راکتور را نیز شامل می شود. برهم کنش ذرات در سیستم پلاسما غیر گرمایی در فضای بین دو الکتروده در تخلیه کرونا، الکترون های با انرژی متوسط ۶ eV ایجاد می گردد. این انرژی برای فعال ساختن مولکول متان که به نظر می رسد به انرژی یونیزاسیون^۱ حدود ۱۲ eV احتیاج دارد، کافی نیست [۱]. اما این انرژی برای برانگیختگی مولکولهای O_2 از طریق تجزیه الحاقی^۲ کافی می باشد. انتظار می رود که پس از فعال شدن مولکولهای متان توسط O^- واکنش های متان به شرح زیر اتفاق بیفتد.



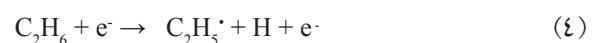
۱) تشکیل رادیکال متان



۲) تشکیل اتان



۳) تشکیل اتیلن



۴) تشکیل اتیلن با هیدروژن زدائی اتان به کمک اکسیژن

نیز ممکن است اتفاق بیفتد



بدیهی است CO_2 و H_2O نیز در نتیجه واکنش های OCM در محیط پلاسما تولید می گردند، اما این ترکیبات به طور طبیعی در حالت تحریک شده قرار دارند و با الکترون های کم انرژی طبق واکنش های زیر تجزیه می شوند.



1. Ionization Potential
2. Dissociative Attachments

سیستم‌های تولید پلاسمای غیر تعادلی و استفاده از برق در دسترس و ارزان قیمت با فرکانس ۵۰ هرتز، می‌توان انتظار داشت که تبدیل متان در رآکتور تخلیه الکتریکی با شکل هندسی انتخاب شده در این پژوهش جایگزین مناسبی برای روش‌های شکست حرارتی متان باشد. همچنین در این تحقیق، واکنش‌ها در دما و فشار اتمسفریک انجام شده که هزینه‌های فرآیند را کاهش می‌دهد. یک بررسی فنی اقتصادی لازم است تا امکان برپایی پایلوت و در نهایت تولید صنعتی با استفاده از نتایج کسب شده در این تحقیق را ارزیابی نماید. با توجه به اینکه تمام این محصولات ارزشی بالاتر از متان دارند، پلاسمای جریان متناوب کرونا می‌تواند روشی مناسب برای تبدیل متان به محصولات با ارزش بالاتر باشد. چون تجهیزات آن ساده، ارزان و در دسترس است.

تشکر و قدردانی

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

متان در فشار جزئی بالای متان از لحاظ اقتصادی بهتر است. در تمامی آزمایشات مقادیر گاز تولید شده دی‌اکسید کربن بسیار کم بود. گاز نسبتاً با ارزش منو اکسیدکربن که جزء اصلی گاز سنتز است و در متالورژی جهت احیای اکسیدهای آهن به کار برده می‌شود، با گزینش پذیری بالا تولید شد. گاز سنتز به عنوان ماده اولیه در فرآیند فیشر-تروپش که در نهایت تولید بنزین و گازوئیل بدون سرب را امکان‌پذیر می‌سازد کاربرد دارد. همچنین در تولید واکس نقش دارد که ماده بسیار ارزشمندی است که علاوه بر کاربرد در تولید طیف وسیعی از سوخت‌ها و محصولات پتروشیمی، در صنایع غذایی و آرایشی نیز کاربرد دارد. در این مطالعه مشخص شد که در بیشتر شرایط حاکم بر آزمایشات، مقادیر متناهی گاز استیلن و اتیلن با بازده سنتز بالا و راندمان انرژی قابل قبول تولید شدند. اتیلن، خوراک اصلی مجتمع‌های پتروشیمی است و استیلن علاوه بر کاربرد در صنعت جوشکاری محصول بسیار با ارزشی است، به طوری که قیمت جهانی این گاز از اتیلن بالاتر است. با توجه به بازده انرژی قابل قبول در مقایسه با سایر

مراجع

- [1]. Jun Liu C., Marafee A., Hill B., Mallinson R. and Lobban L., "oxidative coupling of methane with ac and dc Corona Discharges". Ind.Eng. Chem. Res., Vol. 35, pp. 3295-3305, 1996.
- [2]. Jun Liu C., Mallinson R., and Lobban L., "Comparative investigation on plasma catalytic methane conversion to higher hydrocarbons over zeolites", Applied Catalysis, Vol. 178(A: General), pp.17-27, 1999.
- [3]. Jun Liu C., Marafee A., Mallinson R., and Lobban, L., "Methane conversion to higher hydrocarbons in a corona discharge over metal oxide catalysts with OH groups", Applied Catalysis, Vol.164(A: General),pp.21-26,1997.
- [4]. Thanyachotpaiboon K., Chavadej S., Caldwell T. A., Lobban L. and Mallinson R. G., "Conversion of methane to higher hydrocarbons in AC non-equilibrium plasmas", AIChE Journal, Vol. 44, pp. 2252-2260, 1998.
- [5]. Zhou L. M., Xue B., Kogelschatz U., and Eliasson B., "Partial Oxidation of Methane to Methanol with Oxygen or Air in a Nonequilibrium Discharge Plasma", Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.18, NO.3, pp.375-393, 1998.
- [6]. Aghamir F. M., Seyed Matin N., Jalili A. H., Esfarayeni M. H., Khodaghohi M. A. and Ahmadi R., "Conversion of methane to methanol in an ac dielectric barrier discharge", Plasma Sources Sci. Technol., Vol.13, pp.707-712, 2004.

- [۷]. خداقلی، م.ع.، ناصر، س.م.، و جلیلی، ا.ح.، تبدیل متان به هیدروکربن های بالاتر و متانول با پلاسماهای مانع دی-الکتريک، نشریه علوم دانشگاه تربیت معلم، جلد ۷، شماره ۲، ۱۳۸۶.
- [8]. Shuiliang Y., Nakayama A. and Suzuki E., "Methane conversion using a high-frequency pulsed plasma: Important factors" *AIChE Journal*, Vol.47, No.2, pp. 413-418, 2001.
- [9]. Shuiliang Y., Nakayama A., "A novel pulsed plasma for chemical conversion", *Thin Solid Films*, Vol. 390, No. 1-2, pp. 165-169, 2001.
- [10]. Jiang T., Liu, Yang, L., Chang – jun, Gen – hui, Xu., Eliason, B. and Xue, B., "Plasma methane conversion using dielectric-barrier discharges with zeolite A", *Catalysis Today*, Vol. 72, pp. 229-235, 2002.
- [11]. Ghorbanzadeh A. M., Matin N.S., "Methane Conversion to Hydrogen and Higher Hydrocarbons by Double Pulsed Glow Discharge", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 25, No.1, pp. 19-29, 2005.
- [12]. Tarverdi H., Mortazavi M. S. and Khodadadi A. A., "Synergetic Effects of Plasma, Temperature and Diluents on Nonoxidative Conversion of Methane to C₂+ Hydrocarbons in a Dielectric Barrier Discharge Reactor.", *IJCCE*. Vol. 24, No. 4, pp. 63-68, 2004.
- [۱۳]. خداقلی، م.ع.، و ناصر، س.م.، تبدیل متان به هیدروکربن های سنگین تر در رآکتور تخلیه هاله مثبت، نشریه علوم دانشگاه تربیت معلم، جلد ۳ شماره ۲ صفحه ۲۲۸ - ۲۱۵، ۱۳۸۲.
- [۱۴]. خداقلی، م.ع.، و ناصر، س.م.، تبدیل متان به هیدروکربن های بالاتر با پلاسماهای الکتريکی، مجله علوم دانشگاه آزاد اسلامی، دوره ۱۴، شماره ۵۲، تابستان ۱۳۸۳.

Archive of SID