نشریه علمی پژوهشی مهندسی و مدیریت انرژی سال چهارم، شمارهٔ اول/ بهار ۱۳۹۳/ صفحه ۴۰ــ۴۷

بررسی تولید گاز سنتز در راکتور پلاسما گلایدینگ به روش اکسیداسیون جزئی متان

ساسان رستگار،' بیژن هنرور'*

^۱ کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، شاهرود، ایران sasanrst@yahoo.com ^۲ استادیار دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات فارس، ایران honarvar2@gmail.com

چکیده: گاز سنتز ترکیبی از هیدروژن و مونو اکسید کربن است که در فرایندهای شیمیایی و متالوژی متعددی مورد استفاده قرار گرفته و اصلی ترین مادهٔ میانی برای برخی ترکیبات شیمیایی از جمله متانول، آمونیاک، سوختهای مایع و حلالها به شمار می آید. روش های متفاوتی برای تولید گاز سنتز در دسترس بوده که یکی از آنها اکسیداسیون جزئی متان است. یکی از جدید ترین فناوری ها انتخاب راکتورهای پلاسما برای این منظور است که باعث تبدیل بیشتر متان به محصولات و تولید هیدروژن خالص می شود. از بین این راکتورها، راکتور پلاسمای گلایدینگ بازده بالاتری دارند. منبع تغذیهٔ تولید کننده محیط پلاسما در راکتور، ولتاژ بالای جریان مستقیم برق است. تکنولوژی پلاسما از طریق انرژی الکتریکی، باعث برانگیخته کردن مولکولها شده و بستر مناسبی را برای انجام انواع مختلف واکنش ها ایجاد می کند. در این مقاله، معادلهٔ تولید گاز سنتز در راکتور با ترکیب پلاسما در حالت هتروژن از طریق فرایند اکسیداسیون کاتالیستی متان در یک بعد، به کمک نرمافزار متلب مدل شد و نتایج به دست آمده با داده های آزمایشگاهی مقایسه گردید. نتایج مدلسازی به دست آمده نشان داد که مدل ارائه شده به خوبی بر نتیجههای آزمایشگاهی منطبق است.

واژههای کلیدی: گاز سنتز، اکسیداسیون جزئی متان، راکتور پلاسما.

* نويسندهٔ مسئول

1. مقدمه

تبدیل هیدروکربنهای سبک به گاز سنتز، یکی از مهمترین فرایندهای تبدیل شیمیایی است. گاز سنتز ترکیبی از هیدروژن و مونو اکسید کربن است که اصلی ترین مادهٔ میانی برای تولید هیدروژن و برخی ترکیبات شیمیایی از جمله متانول، آمونیاک، سوختهای مایع و حلالها به شمار می آید [1]. در سالهای اخیر، برای فراوری بیشتر گاز سنتز و کاهش سرمایه گذاری اولیه در واحدهای تبدیل (رفرمینگ¹) تلاش بسیاری صورت گرفته است. برای رسیدن به این هدف، از واکنش های اکسیداسیون جزئی کاتالیستی به عنوان یکی از روش های جایگزین فرایند رفرمینگ استفاده شده است.

$$CH_4 + 0/5O_2 \Leftrightarrow CO + 2H_2 \tag{1}$$

 $\Delta_r H_{1000k} = -21/8 \frac{K_J}{mol}$

این واکنش گرمازاست و نسبت به رفرمینگ مرط وب بسیار سریعتر است. همچنین، گاز سنتز به دست آمده از این روش، نسبت H2/CO=2 دارد که برای سنتز متانول و سنتز فیشر -تروپس² در فرایند GTL³ ایدئال است [2]. درصورتی که این واکنش در راکتور با بستر ثابت انجام شود، حرارت بالای تولیدی موجب غیرفعال شدن سریع کاتالیست و ایجاد نقاط داغشده و به تبع آن، باعث تغییر درصد تبدیل مواد اولیه و کاهش آن می شود [3]. استفاده از تکنولوژی پلاسما برای به راحتی تولید می شوند و به همین دلیل، واکنش های مختلف در پلاسما به راحتی تولید می شوند و به همین دلیل، واکنش های مختلف در پلاسما فابل انجام هستند. در این روش، مشکل دم ای بالای واکنش که در فرایندهای کاتالیستی معمولی مطرح می شوند، از بین می روند. همچنین، این تکنولوژی به طور کامل با محیط زیست سازگار است.

پلاسما به گاز یونیزه شده ای اطلاق می شود که بخشی از مولکول های آن، یک یا چند الکترون خود را از دست داده و به یون تبدیل شده اند. محیط پلاسما با برقرار نمودن اختلاف پتانسیل الکتریکی بر اثر تخلیهٔ الکتریکی در گاز به وجود می آید. انرژی الکتریکی عاملی بسیار مناسب و تکمیلی برای فعال کردن مواد شیمیایی و شروع واکنش ها محسوب می شود. با ایجاد تخلیهٔ الکتریکی در گاز، ذرات بسیار فعالی از جمله الکترون ها، یون ها، اتم ها، رادیکال ها و مولکول های برانگیخته به وجود می آیند. آن ها محیط مناسبی برای انجام واکنش ها و تولید محصولات هستند [4].

در سال 2004، پیتروشکا و همکاران به بررسی اکسیداسیون جزئی متان ترکیبشده با پلاسما برای تولید گاز سنتز در یک راکتور پلاسـما

پرداختند. تأثیر دمای گاز، فرکانس ولتاژ اعمال شده و انرژی واردشده بررسی شد. انتخاب پذیری های محصول با محاسبات تعادلی دمایی مقایسه شد. حضور کاتالیست Ni در منطقهٔ تخلیه، باعث بهبود اکسیداسیون CO به CO₂ در حرارت هایی که کاتالیست فعال می شود [5].

در سال 2007، چاوادج و همکاران به بررسی اکسیداسیون جزئی متان با هوا، برای سنتز گاز تولیدی در یک سیستم تخلیه چندمر حلهای گلايدينگ⁴ پرداختند. فرايندهاي كاتاليستي مرسوم تبديل CH₄ براي تولید گاز سنتز، به دما و فشار بالا نیاز دارند و پلاسمای غیر حرارتی یک تکنولوژی امیدبخش برای تولید گاز سنتز از متان است. در مطالعهٔ آنها یک سیستم تخلیهٔ چندمرحلهای گلایدینگ به کارگرفته شد تا بر روى تأثير تعداد مراحل، تركيب گاز خوراك، سرعت جريان خوراك، فركانس، ولتاژ اعمالشده، فاصلهٔ شكاف الكترود روى تبديل CH₄ و O2 تحقيق كند. سيستم أنها شامل 4 واحد راكتورهاي تخليه گلایدینگ بود که بهصورت سری به هم متصل بود و آن ها از هوا برای اکسیداسیون جزئی متان استفاده کردند. نتیجهٔ آنها نشان داد که افزايش تعداد مراحل، ولتاژ يا فاصله شكاف الكترود، ميـزان تبـديل CH₄/O₂ و O₂ را بهبود می بخشد. آن ها برای بررسی تأثیر CH₄/O مقدارش را درحالي كه بقية عوامل ثابت بود، تغيير دادند. كاهش CH4/O2 و افزایش تعداد مراحل راکتور پلاسما، میزان تبدیل CH4 و O₂ را بهبود می بخشد. بیشترین میران تبدیل CH₄ و O₂ در CH₄/O₂=2/1 مشاهده شد [6].

در سال 2008، چائو و همکاران تولید هیدروژن توسط اکسیداسیون جزئی متان با کاتالیست های ترکیب شده با پلاسما را بررسی کردند. کاتالیست گرانول نیکل در مناطق پلاسما استفاده شد. برای واکنش ریفورمینگ بهینهٔ متان و در شرایط خاص تولید هیدروژن 89/9 درصد، میزان تبدیل متان 2/09 درصد شد [7].

در سال 2009، لاچه و همکاران به بررسی تولید گاز سنتز از اکسیداسیون متان با استفاده از پلاسمای غیر حرارتی پرداختند و رفتار مخلوط متان-هوا در مقیاس آزمایشگاهی که در فشار اتمسفری و دمای محیط به پلاسمای غیر حرارتی تزریق شد، بهصورت تجربی و عددی، بهعنوان تابعی از غلظت و سرعت جریان جرمی متان تحقیق شد و نتایج عددی خوبی در تطابق با نتیجهٔ تجربی بهدست آمد. بیشترین کسر مولی H2 و CO در غلظت بالای متان در هوا و سرعت جریان پایین CH₄/air بهدست آمد. شبیه سازی و نتایج تجربی به دو نتیجهٔ اصلی زیر دلالت میکند: میزان بالای تبدیل متان و بیشترین

^{1.} Reformers

^{2.} Fischer-Tropsch Synthesis

^{3.} Gas to Liquids Process

^{4.} Multistage Gliding arc Discharge System

۴۱ نشریه علمی پژوهشی مهندسی و مدیریت انرژی

تولید هیدروژن در سرعت جریان پایین و غلظت اولیهٔ بـالای متـان در هوا بهدست آمد. کمترین هزینهٔ تولید هیدروژن در سرعت های جریان بالا و غلظتهای اولیه پایین متان در هوا بهدست می آید [۸].

در سال ۲۰۱۱، رفیک و همکاران به بررسی مطالعهٔ تجربی و ترمودینامیکی مدل اکسیداسیون جزئی کاتالیستی بیوگاز با استفاده از راکتور ترکیبشده با پلاسما پرداختند. کار آن ها در خصوص تأثیر شرایط فرایندی روی تولید گاز ستتز از مدل بیوگاز، از طریق اکسیداسیون جزئی روی یک کاتالیست گرانول بر پایهٔ نیکل بود و کار آنها در یک راکتور گلایدینگ ترکیبشده با پلاسمای غیر دمایی انجام شد و حالت نسبت هوای نرمال ۲۱/۷۹=O2/N2 و هوای غنی شده ۰۶/۹۰=O2/N2 مورد مطالعه قرار گرفتند.

پارامترهای دیگری مثل تبدیل CH₄، میزان تولید گاز سنتز، نسبت H₂/CO و راندمان حرارتی راکتور مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. نتایج آنها نشان داد که CO₂ را می توان به عنوان یک گاز خنثی در این فرایند استفاده کرد. یکی دیگر از پارامترها تأثیر نسبت O₂/CH₄ بود. مقدار T_{ex} با افزایش O₂/CH₄ زیاد شد. همچنین آنها تأثیر دما را نیز بررسی کردند و به طور کلی، به این نتیجه رسیدند که ریفورمرهای گلایدینگ ترکیب شده با پلاسما دارای محاسن متعددی هستند؛ از جمله: زمان شروع سریع، عملکرد پایدار در ریفورمینگ طیف وسیعی از سوختهای هیدروکربنی و مصرف کم انرژی الکتریکی (۲ تا ۵ درصد) از کل انرژی شیمیایی سیستم [۹].

هدف از انجام ایـن تحقیـق، مطالعـهای بـر شـبیهسـازی عملکـرد راکتورهای پلاسمای تولید گاز سنتز است. مـدلسـازی را در حالـت هتروژن بهعمل آوردیم و این کار را بهوسیلهٔ یک مدل یـکبعـدی بـر پایهٔ معادلات جرم و حرارت انجام دادیم.

۲. مدلسازی ریاضی

بهمنظور بررسی اثر متغیرهای گوناگون روی فرایند اکسیداسیون جزئی متان، راکتورهای پلاسما با استفاده از قانون بقای جرم، معادلات سرعت واکنش و قانون بقای انرژی، مدلسازی شده است. مدل ریاضی این سیستم منجر به معادلاتی میشود که با حل آنها میتوان تحلیل جامعی از اثر متغیرهای گوناگون بر فرایند داشت. مدلسازی در حالت یکنواخت صورت گرفته است و رفتار گاز به صورت ایدئال می باشد. شمای راکتور مورد استفاده در شکل (۱) ارائه شده است.



این راکتور از نوع گلایـدینگ اسـت کـه سـاختار دوجـداره دارد. سیلندر داخلی سرامیک سیلیکون کاربید شامل محفظهٔ واکنش و حاوی كاتاليست Ni با فعالساز Al₂O₃ است. جرقة الكتريكي كه بين دو الكترود تشكيل مي شود، توسط يك مبدل تكفاز تأمين برق مي شود. تخلیه که در نزدیکترین نقاط الکترودها تشکیل می شود، زمان تماس کوتاهی دارد و توسط گلایدینگ در لبهٔ الکترود پخش میشود. جرقه در انتهای الکترودها محو می شود و یک تخلیه جدید فوراً در جاهای اوليه شكل مي گيرد. ولتاژ بالا بهنحوي، خود باعث مي شود كه تخليههاي الكتريكي مستقيماً بـ الحرف بيو گاز و جريان هـوا برونـد. الكترودها هم سرد نمیشوند و در نتیجه، همهٔ انرژی الكتریكی مستقيماً و كاملاً به گاز فرايندشده منتقل میشود. بيوگاز، هواي غنی شده و هوای نرمال، از طریق یک لولهٔ تأمینکننده فراهم می شوند. بیوگاز و هوای غنی شده در سیلندرهای گاز وجود دارند و هوای نرمال از خط اصلی واحد کمیرسور هوا تأمین می شود. بیوگاز مستقیم از بالای محفظهٔ واکنش بدون پیش گرمایش تزریق می شود، زیرا گونه های گازی مستقیماً توسط اثر الکترون، فعال میشوند. جریان هوای غنی شده هم نخست کمی با عبور دادن آن از بین جدار داخلی سرامیکی و یوشش بیرونی استیل راکتـور یـیش گرمـایش مـیشـود و سپس با بیوگاز مخلوط میشود. حرارت هم از خارج با یک دمندهٔ هوای گرم که دارای یک کنترلکننده قابل برنامهریزی است، تامین می شود. بدین ترتیب، در شروع کار یا استارت-آب احرارت در داخل راکتور گلایدینگ با سوختن استوکیومتری کامل پروپان با هوا افزایش مىيابد. حرارت آزادشده از احتراق كامل پروپان، بسيار سريع باعث افزایش حرارت بستر کاتالیستی تا حد یک حرارت مناسب ظرف چند

1. Start-up

دقیقه میگردد و پس از آن، سرعت جریـان بیوگـاز و هـوای نرمـال و غنیشده را میتوان به دلخواه تنظیم کرد [۹].

معادلهٔ سرعت اکسیداسیون جزئی متان توسط زو و فرومنت مورد بررسی قرار گرفته است [۱۰]. آنها معادلات سرعت زیر را برای واکنشها ارائه دادهاند.

$$I = K_{1} \cdot P_{CH} \cdot P_{O} \tag{(Y)}$$

$$\boldsymbol{r}_{\gamma} = \boldsymbol{k}_{\gamma} \cdot \boldsymbol{P}_{\boldsymbol{C}\boldsymbol{H}_{\gamma}} \cdot \boldsymbol{P}_{\boldsymbol{H}_{\gamma}\boldsymbol{O}} \cdot \left(1 - \frac{\boldsymbol{P}_{\boldsymbol{C}\boldsymbol{O}} \cdot \boldsymbol{P}_{\boldsymbol{H}_{\gamma}}}{\boldsymbol{K}_{\gamma} \cdot \boldsymbol{P}_{\boldsymbol{C}\boldsymbol{H}_{\gamma}} \cdot \boldsymbol{P}_{\boldsymbol{H}_{\gamma}\boldsymbol{O}}} \right)$$
(*)

$$r_{\varphi} = k_{\varphi} P_{CH_{\varphi}} P_{CQ_{\gamma}} \left(1 - \frac{P_{CO}^{\gamma} P_{\chi}^{\gamma}}{K_{\gamma} P_{CH_{\varphi}} P_{CQ_{\gamma}}} \right)$$
(*)

$$\boldsymbol{r}_{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{k}_{\boldsymbol{y}} \boldsymbol{P}_{\boldsymbol{C}\boldsymbol{O}} \boldsymbol{P}_{\boldsymbol{H}_{\boldsymbol{y}}\boldsymbol{O}} \left(1 - \frac{\boldsymbol{P}_{\boldsymbol{C}\boldsymbol{O}_{\boldsymbol{y}}} \boldsymbol{P}_{\boldsymbol{H}_{\boldsymbol{y}}}}{\boldsymbol{K}_{\boldsymbol{y}} \boldsymbol{P}_{\boldsymbol{C}\boldsymbol{O}} \boldsymbol{P}_{\boldsymbol{H}_{\boldsymbol{y}}\boldsymbol{O}}} \right)$$
($\boldsymbol{\omega}$)

	جدول (۱): ضرائب سرعت واکنش				
	ثابت	شيال	E. (kI kmol ⁻¹)		
	سرعت	مقدار عددی	واحد	$E_A(KJ.KIIIOI)$	
	k_1	۳/۹۶×۱۰ ^{۱۱}	<i>kmobar</i> ⁻² , kg_{cat}^{-1} , h^{-1}	188×1. ^r	
	<i>k</i> ₂	1/01×1.	$kmobar^{-2}, kg_{cat}^{-1}, h^{-1}$	79×1. ^r	
	<i>k</i> ₃	$\Lambda/VI \times I \cdot^{Y}$	<i>kmobar</i> ⁻² , kg_{cat}^{-1} , h^{-1}	$\gamma \gamma $	
	k_4	4/ 39×1.°	$kmobar^{-2}, kg_{cat}^{-1}, h^{-1}$	۶۳/۱۳×۱۰ ^۲	

در جدول (۲) ضرایب ثابت سرعت واکنش ذکر گردیده است.

جدول (۲): معادلات ثابت تعادل

ثابت سرعت	معادله رياضي
K ₁	exp(-27,106/T+30.42)
K ₂	exp(-31,266/T+34.218)
K ₃	exp(4160/T-3.798)

برای مدلسازی راکتـور پلاسـمای اسـتفادهشـده در ایـن فراینـد، فرضیههای سادهکنندهٔ زیر در نظر گرفته شدهاند: • رفتار گاز بهصورت ایدئال

- و رسار کار به طور ک ایدان
- انجام عملیات در حالت پایدار

با توجه به اینکه طول راکتور از قطر راکتور خیلی بزرگتر است،
 بهطوریکه 5<L/D است، مدلسازی یکبعدی در نظر گرفته
 میشود.

1. Xu

2. Froment

مقاومتهای انتقال جرم و حرارت در خارج از کاتالیست است.
 راکتور گلایدینگ در تعادل ترمودینامیکی است.
 دمای گاز و ذرهٔ کاتالیست در هر نقطه برابر نیست، بههمین دلیل

بین آنها انتقال حرارت انجام میگیرد. غلظت هر جزء در فاز گاز و روی ذرهٔ کاتالیست در هر نقطه برابر

نیست، بههمین دلیل بین آنها انتقال جرم انجام میگیرد. علاوه بر این موارد، در این پژوهش فرض شده است کـه پلاسـما

تأثیر خود را تنها بر دمای ورودی گاز میگذارد.

همچنین، بلینوف و همکاران نشان دادند که استفاده از سینتیکهای استاندارد، بدون شامل شدن فرایندهای خاص پلاسما، برای شبیهسازی تولید گاز سنتز در منطقهٔ پلاسما کافی است [11].

همچنین، عملکرد راکتور پلاسما را با استفاده از معادلات زیـر

ارزیابی میکنیم [۱۲]:

$$X_{CH_{i}} = \frac{F_{CH_{i},in} - F_{CH_{i},out}}{F_{CH_{i},in}} \times \cdots$$
(\mathcal{F})
$$F_{H_{i},out}$$
(\mathcal{V})

$$Y_{H_{\tau}} = \frac{H_{\tau}, out}{\tau \times F_{CH_{\tau}, in}} \times \cdots$$

این مدلسازی بر پایه معادلات انتقال جرم، انرژی و مومنتوم میباشد.

موازنهٔ جرم: فاز گاز: برای فاز گاز موازنهٔ جرم در المانی از بستر برای ترکیبات اکسیژن و متان معادلهٔ دیفرانسیل زیر ارائه می شود. علامت j یک بار برای اکسیژن و یک بار برای متان در نظر گرفته می شود. برای اکسیژن و یک بار برای متان در نظر گرفته می شود. (۸) $-\int \frac{\partial W_j}{\partial Z} = \frac{1}{p_g u_z} \left(-\rho_g W_j \frac{\partial u_z}{\partial z} - W_j u_z \frac{\partial u_g}{\partial z} \right) - \frac{1}{k_{gj} a_v} \left(W_j - W_{j,z} \right)$

فاز جامد: برای المان مورد نظر در فاز جامد، معادلهٔ موازنهٔ جرم به شرح زیر ارائه میشود، بهطوریکه سهم انتقال جرم همرفتی با میزان واکنش انجامشده در حجم المان برابر است.

$$k_{gj}a_{\nu}\left(w_{j}-w_{j,z}\right)+r_{j}M_{j}\rho_{b}^{cat}=.$$
(4)

موازنهٔ انرژی: فاز گاز: برای المان مورد نظر، موازنهٔ انرژی به صورت زیر ارائه می شود. فاز گاز: برای المان مورد نظر، موازنهٔ انرژی به صورت زیر ارائه می شود. $\frac{\partial T}{\partial Z} = \frac{1}{\rho_g u_z c_p^g} \left(-h_{cat} a_v \left(T - T_s\right) \pi d \right)$ (۱۰)

فاز جامد: در فاز جامد، موازنهٔ انرژی در راکتور به معادلهٔ زیر

$$h_{cat}a_{v}(T-T_{s})+\rho_{b}^{cat}\Sigma_{j}r_{j}(-\Delta H_{j})=.$$
(11)

۴۱ نشریه علمی پژوهشی مهندسی و مدیریت انرژی

شرایط مرزی: شرایط مرزی در Z = 0 برای حالت نرمال بهصورت زیر است: شرایط مرزی در $U_{O_2} = 0/1998$ $W_{CH_4=0/1426}$ Z = 0 T = 899k

۳. بحث و بررسی

در این مطالعه، برای حل معادلات یک بعدی در جهت محور بستر، از روش روزن بروک^۱ استفاده شده است. کد کامپیوتری مربوط در محیط نرمافزار متلب^۲ نوشته و به وسیلهٔ آن، اثر متغیرهای گوناگون بررسی شده است. اعتبارسنجی مدل ارائه شده به وسیلهٔ نتیجه های آزمایشگاهی رفیک و همکاران صورت گرفته است که از راکتور پلاسما گلایدینگ در مطالعهٔ آزمایشگاهی خود استفاده کرده اند. در جدول های (۳ و ۴) شرایط عملیاتی راکتور و خصوصیات هندسی راکتور پلاسما و

جدول (۳): شرايط عملياتي			
مقدار	شرايط خوراك		
$Y/V\Delta \times 1 \cdot^{-F}$	CH ₄ (mol.s ⁻¹)		
$1/\Lambda \times 1 \cdot^{-4}$	$O_2(mol.s^{-1})$		
\mathcal{F} / VV × $\mathbf{V} \cdot \mathbf{V}^{-\mathbf{F}}$	$N_2(mol.s^{-1})$		
۳.	Pressure (bar)		
۵۲	Inlet temperature to plasma zone (°C)		

جدول (۴): خصوصیات هندسی راکتور پلاسما و مشخصات کاتالیست				
	مقدار	واحد	پارامتر	
	٣٢/٢	М	طول راكتور	
	۵/۹	М	قطر راكتور	
	٩٠٣	Kg/m ³	دانسيته بالک	
	۱.	Mm	قطر ذرات	
	•/۶٨	-	تخلخل	

۱.۳. بررسی تغییرات جزء مولی اجزاء

با توجه به نمودار درصد مولی بر حسب طول مشاهده می شود که در ابتدای راکتور غلظت متان و اکسیژن بهدلیل واکنش سریع، احتراق متان به شدت کاهش می یابد. در حالت غیر آدیاباتیک با توجه به تغییر

پیوستهٔ دما در طول راکتور، غلظت مواد بهصورت مداوم تغییر میکند. واکنش های ریفورمینگ و اکسیداسیون بهصورت همزمان اتفاق میافتد. به عنوان یک نتیجه، مقدار کافی H₂ و CO بههمراه مقدار ناچیزی CO₂ در قسمت اول راکتور مشاهده شد. در قسمت دوم راکتور، کسر مولی محاسبه شده تقریباً ثابت می شوند، زیرا به شرایط تعادل می رسند. مقدار CO₂ هم کمی کاهش می یابد، زیرا با متان باقی مانده واکنش می دهد تا با واکنش ریفورمینگ دی اکسید کربن، گاز سنتز تولید کند.



کسر مولی CO ابتدا یک روند افزایشی و سپس از طول ۱۹۶۰ یک روند کاهشی در طول راکتور نشان میدهد. این تغییر نشان میدهد که در قسمت اول راکتور واکنش ریفورمینگ با بخار آب حکمفرماست و در قسمت دوم، راکتور واکنش شیفت آب گاز معکوس حکمفرماست. کسر مولی CO2 هم افزایش پیدا میکند که این نشاندهندهٔ وجود واکنش احتراق در طول راکتور است.

همچنین، با توجه به شکل (۲) کسر مولی هیدروژن بهطور پیوسته در طول راکتور افزایش مییابد و به مقدار ۲۹/۷ میرسد. این افـزایش به این دلیل است که H₂ از واکنش ریفورمینگ با بخـار آب و شـیفت آب گاز معکوس در یک سرعت مناسب تولید میشود.

۲.۳. بررسی میزان تبدیل

در این قسمت، میزان تبدیل متان و اکسیژن و همچنین، بازده تولید هیدروژن و مونو اکسید کربن بررسی شده است. با توجه به شکل (۳) مشاهده می شود که میزان تبدیل متان در طول راکتور افزایش می یابد و در طول ۱۵ M ۱۰۰ به میزان تبدیل ۹۷/۳ می رسد و از این طول به بعد، میزان تبدیل ثابت می شود.

^{1.} Rosen Brooke

^{2.} Matlab Softwar



همچنین مشاهده می شود که بازده تولید هیدروژن در منطقهٔ احتراق، یک روند افزایشی دارد و بعد از منطقهٔ احتراق هم بهدلیل افت حرارت، در طول راکتور افزایش مییابد. بازده مونو اکسید کربن در منطقهٔ ریفورمر با افت حرارت بهدلیل واکنش شیفت آب گاز معکوس شروع به کاهش میکند.

۳.۳. تأثير دما

در این قسمت، اثر دما بررسی شده است. با توجه به شکل (۴) در قسمت اول راکتور بهدلیل سوختن سریع متان و مقدار گرمای تولید شده در واکنش اکسیداسیون متان (واکنش گرماده)، دما در طول راکتور صعود کرده تا به یک مقدار ماکزیمم برسد؛ یعنی مقدار آن به ۱۳۴۳ درجه کلوین می رسد. بعد از آن و در قسمت دوم راکتور بهدلیل غالب آمدن واکنش های ریفورمینگ متان (واکنش های گرماگیر) و همچنین بهدلیل افت حرارت، دما در طول راکتور کاهش می یابد تا به مقدار ۱۰۷۳



بررسی تولید گاز سنتز در راکتور پلاسما گلایدینگ به روش اکسیداسیون جزئی متان ۴۵

با توجه به این نمودار، دما ابتدا افزایش و سپس بهسمت تعادل کاهش می یابد. این ویژگی از خصوصیات کاتالیستهای اکسیداسیون جزئی متان غیرمستقیم است. همچنین جدولی ارائه شده است که نتایج این مطالعه را نسبت به کار آزمایشگاهی که توسط رفیک و همکاران انجام شده است، مورد مقایسه قرار می دهد [11].

جدول (۵): جدول مقایسهٔ نتایج با کار آزمایشگاهی				
پارامترها	کار آزمایشگاهی	مدل هتروژن	درصد خطا (٪)	
دمای حداکثر(k)	1777	1744	• /٣٧	
دمای خروجی(k)	1.77	1.07	١/٨٦	
('/.				
CH_4	• /۵	•/۵۴	٧/۴۰	
CO ₂	۴	٣/VV	۵.۷۵	
H ₂	YV/A	Y9 /V	Y/AV	
СО	17/1	14/91	۲/۱۴	
O ₂	•	•	•	

۴. نتیجهگیری

در مطالعهٔ حاضر، فرایند اکسیداسیون جزئی متان در راکتور پلاسما گلایدینگ مدلسازی شده است. نتایج نشان داد که با توجه به مزیتهای روش اکسیداسیون جزئی متان، نظیر عدم نیاز به بخار و عدم گوگردزدایی از خوراک و نسیت هیدروژن به مونو اکسید کربن برابر با دو (2=20))، روش مناسبی برای تولید گاز سنتز است. اثر متغیرهای گوناگون از جمله تغییرات جزء مولی اجزا در طول راکتور، میزان تبدیل متان و اکسیژن و بازده تولید آنها در طول راکتور بررسی شده است. مدل پیشنهادی با استفاده از دادههای آزمایشگاهی موجود در مراجع، ارزیابی شده است. نتیجههای مدل پیشنهادی به طور قابل قبولی، بر دادههای آزمایشگاهی موجود در مراجع منطبق است.

	\mathbf{w}_{j}	كسر جرمي گونهٔ j ام			فهرست علائم
	${\rm X}_{_{\rm CH4}}$	تبديل متان	m	a _v	سطح ويژهٔ ذرات
	$\mathbf{Y}_{\mathbf{i}}$	بازده توليد مواد		C g p	گرمای ویژهٔ مخلوط
	Z	مختصه محور راكتور	m	D&L	قطر و طول راکتو
		حروف يوناني	mol.s ⁻¹	F _{CH4} , in & out	دبی جریان ورودی و خروجی متان
	3	کسر فضای خالی	mol.s ⁻¹	F _{H2} , out	دبی جریان خروجی ہیدروژن
kg.m ⁻³	ρ	دانسيته	W.m ⁻² .K ⁻¹	Н	ضريب انتقال حرارت
	$\mathrm{H}_{i}\Delta$	أنتالپی استاندارد واکنش	m.s ⁻¹	k _i	ضریب انتقال جرم میان فازهای گاز و جامد هر جزء
		بالانویس،ها و زیرنویس،ها	kg.kmol ⁻¹	M _i	وزن مولکولی گونه j
	b	بالک	$\left(kmol.kg_{cat}^{-1}h^{-1}\right)$	r _i	سرعت واکنش برای معادله واکنش
	cat	كاتاليست	Κ	Т	دما
	g	گاز		T ^g	دمای گاز
	i	واکنش i ام	m.s ⁻¹	uz	سرعت ظاهري

- Liu C.J., Mallinson R., Lobban L., "Nonoxidative methane conversion to acetylene over zeolite in a low temperature plasma", Journal Of Catalysis, 179, pp. 326– 334, 1998.
- [2] Wilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L., "Syngas production for gas-to-liquids applications: Technologies, issues and outlook", Fuel Processing Technology, 71, pp. 139-148, 2001.
- [3] Ostroski T., Giroir-Fendler A., Mirodatos C., Mlezkob I., "Comparative study of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas in fixed-bed membrane reactors Part 1: a modeling approach", Catalysis Today Vol.40, pp. 181-190, 1998.

[۴] جهانمیری عبدالحسین، رحیم پور محمد رضا، محمد زاده شیرازی میثم، هوشمند نوید، تقوایی حامد، ۱۳۸۹، مدلسازی و بهینه سازی فرایند تولید هیدروژن توسط راکتور پلاسمای تخلیه الکتریکی با عایق دی الکتریک، چهارمین سمینار پیل سوختی ایران، آذر ۱۳۸۹، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، دانشکده علوم پایه.

- [5] Pietruszka B., Anklam K., Heintze M., "Plasma-assisted partial oxidation of methane to synthesis gas in a dielectric barrier discharge", Applied Catalysis A: General, 261, pp. 19-24, 2004.
- [6] Sreethawong T., Thakonpatthanakun P., Chavadej S., "Partial oxidation of methane with air for synthesis gas production in a multistage gliding arc discharge system", International Journal of Hydrogen Energy, 32, pp. 1067-1079, 2007.
- [7] Chao Y., Huang C., Lee H., Chang M., "Hydrogen production via partial oxidation of methane with plasmaassisted catalysis", International Journal Of Hydrogen Energy, 33, pp. 664-671, 2008.
- [8] Luche J., Aubry O., Khacef A., Cormier J., "Syngas production from methane oxidation using a non-thermal plasma: Experiments and kinetic modeling", Chemical Engineering Journal, pp. 149, 35-41, 2009.
- [9] Rafiq M.H., Hustad J.E., "Experimental and thermodynamic studies of the catalytic partial oxidation

مراجع

بررسی تولید گاز سنتز در راکتور پلاسما گلایدینگ به روش اکسیداسیون جزئی متان ۴۷

of model biogas using a plasma-assisted gliding arc reactor", Renewable Energy, 36, pp. 2878-2887, 2011.

- [10] De Groote A.M., Froment G.F., "Simulation of the catalytic partial oxiadation of methane to synthesis gas", Applied Catalysis A: General, 138, pp. 245-264, 1996.
- [11] Benilov M.S., Naidis G.V., "Modeling of hydrogen-rich gas production by plasma reforming of hydrocarbon

fuels", International Journal of Hydrogen Energy, 31, pp. 769-774, 2006.

[12] Rafiq M.H., Hustad J.E., "Experimental and thermodynamic studies of the catalytic partial oxidation of model biogas using a plasma-assisted gliding arc reactor", Renewable Energy, 36, pp. 2878-2887, 2011.