

تبدیل متان به هیدروکربنها توسط تخلیه دوگانه الکتريکی

عظاملك قربانزاده^۱، محمدعلی خداقلي^۲، ناصر سيدمتين^۲، صادق نوروزی^۱ و سيدمحمدتقی محمدی^۱

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف

۲. پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، شهر ری

(دریافت مقاله ۸۲/۷/۱۳ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۳/۷/۱۶)

چکیده

تبدیل متان توسط پلاسمای پالسی تابان در فشار اتمسفر مورد بررسی قرار گرفت. محصولات این فرایند که هیدروژن، اتیلن، استیلن، اتان، پروپان و محصولاتی شامل تا پنج کربن بودند، توسط گاز کروماتوگرافی آشکار شدند. بازده انرژی پلاسمای به حدود ده درصد رسید که از بازده حدود ۷٪ که بیشتر گزارش شده بود بهتر می‌باشد. نشان داده می‌شود که در صورت تصحیح روش، ممکن است بتوان به عددهای بالاتر نیز دست یافت.

واژه‌های کلیدی: تبدیل متان، پلاسمای هیدروژن، اتیلن، استیلن، پلاسمای کرنا

۱. مقدمه

می‌شود نسل آینده اتومبیلها از آن استفاده کنند، تبدیل گاز طبیعی به هیدروژن به شیوه‌ای با بازده زیاد برای این کاربردها نیز خیلی مهم خواهد بود. هیدروژن سوخت خیلی تمیزی است که حاصل احتراق آن بخار آب می‌باشد و بنابراین هیچ‌گونه آثار مخرب زیست محیطی ندارد. مطابق پیش‌بینی کارشناسان، هیدروژن سوخت تمیز قرن بیست و یکم خواهد شد.

بیشتر فرایندهایی که گاز طبیعی را تبدیل می‌کنند یا به صورت مستقیم با اکسیداسیون^۲ (OCM) متان را تبدیل به فرآورده‌هایی همچون متانول و اتیلن می‌کنند و یا اینکه در ابتدا گاز طبیعی را تبدیل به گازهای سنتز^۱ (CO, H_۲) کرده و سپس با استفاده از فرایند Fischer – Tropsch آنها را به طیف وسیعی از هیدروکربنها تبدیل می‌کنند. همه این فرایندها در فشارها و

اهمیت گاز طبیعی به خاطر استفاده آن در تولید محصولات شیمیایی که می‌توانند خوراکی برای تأسیسات مختلف پتروشیمی باشند روز به روز در حال افزایش است. قسمت عمده گاز طبیعی از متان، CH_۴، تشکیل یافته است. مولکول متان کاملاً متقارن و پایدار است و به همین دلیل شکستن آن به منظور تبدیل به هیدروکربنها کار مشکلی است. جداسازی یک هیدروژن از مولکول حدود ۴/۵ eV و لخت کردن مولکول از هیدروژن حدود ۱۷eV هزینه انرژی دارد. تبدیل گاز طبیعی به خصوص به متانول، اتیلن، استیلن و هیدروژن به دلیل استفاده اینها به عنوان مواد اولیه در کارخانه‌های مختلف شیمیایی دارای اهمیت است.

امروزه با مطرح شدن کاربردهای مختلف هیدروژن [۱] در تأسیسات ایجاد برق و همچنین در پیل‌های سوختی که پیش‌بینی

۱. Oxidative Coupling of Methane

۲. Synthetic gas

کار به صورت محاسباتی مشکل است. همان طور که می‌دانیم تقریباً کلیه متغیرهای پلاسما به پارامتر E/p بستگی دارد. بیشتر راکتورهای پلاسما گزارش شده از میدان الکتریکی غیر یکنواخت استفاده می‌کنند. سیستم کرونا طبیعتش لازم می‌دارد که غیریکنواخت باشد [۱۸]. سیستمهای DBD و پالسی گزارش شده عمدتاً از نوع سیم - استوانه بوده‌اند که میدان را غیر یکنواخت می‌سازند. وجود میدان غیریکنواخت و یا پارامتر E/p متغیر اجازه بهینه‌سازی سیستم در تمام حجم پلاسما را نمی‌دهد. بنابراین استفاده از راکتورهای یکنواخت مزیتی اساسی دارد. در کار حاضر ما برای اولین بار از یک سیستم تخلیه دوگانه الکتریکی در فشار اتمسفر برای تبدیل متان استفاده کردیم. پلاسما به صورت پالسی تولید می‌شود و برای ایجاد تخلیه یکنواخت تابان^۴ باید از پیش یونش^۵ مناسب استفاده گردد. برای ایجاد تخلیه یکنواخت و عاری از قوس، لازم است تا قبل از شروع پالس اصلی تعدادی الکترونهای اولیه در حجم تولید شوند، به این فرایند پیش یونش می‌گویند. پلاسما حاضر ضمن اینکه دارای میدان یکنواخت است حجم بزرگی می‌تواند داشته باشد و اجازه عبور جریانهای بزرگ DC را نیز از خود می‌دهد که در پلاسماهای کرونا و DBD امکان‌پذیر نیست. بنابراین انتظار می‌رود میزان تبدیل در هر پالس به مقدار قابل توجهی افزایش یابد. قبلاً^۱ سیستم پالسی با پیش یونش کرونای ناشی از یک لوله پیرکس که در آن تبدیل تا ۴۰٪ به دست آمد، گزارش شده است [۱۹، ۲۰]. در این مقاله ما از سیستمی استفاده می‌کنیم که از نوع دیگر کرونا استفاده می‌کند [۲۹]، و حجم فعال آن به مراتب کمتر است.

۲. آزمایش

راکتور مورد نظر از یک شیشه استوانه‌ای تو خالی از جنس پیرکس، به قطر ۴cm، ضخامت ۱ mm و طول ۱۵cm ساخته

درجه حرارت‌های بالا امکان‌پذیر است [۲، ۳]. به علاوه برای اینکه بازده کل فرایند رقم معقولی از کار درآید مجبورند این فرایند را در مقیاس بزرگ که تأسیسات عظیمی می‌طلبد انجام دهند. به همین دلیل گاز برخی از چاهها که هزینه انتقال بالایی دارند و تبدیل آنها به فرآورده‌های با ارزش به دلایل گفته شده در بالا در مقیاس کوچک امکان ندارد، یا به اتمسفر رها شده و یا اینکه سوزانده می‌شوند.

هم گاز CO_2 که ناشی از سوختن گاز طبیعی است و هم متان منجر به ایجاد پدیده گلخانه‌ای می‌شوند و بنابراین با توجه به اهمیت مسائل زیست محیطی باید مهار شوند. با وجود پیشرفتهای قابل ملاحظه در مهندسی شیمی هنوز گازهای به هدر رفته در چاههای نفت رقم قابل توجهی را به خود اختصاص می‌دهد.

تفکر فیزیکی استفاده از پلاسما به این دلیل مطرح شد که این شیوه امکان کاهش درجه حرارت واکنش را تا دمای اتاق فراهم می‌سازد، ضمن اینکه الکترونها داغ و دارای چند ده هزار درجه کلوین هستند که به شکستن گاز منتهی می‌گردد. در ضمن سیستمهای پلاسما می‌توانند در مقیاس کوچک و در مکانهای مختلف مورد استفاده واقع شوند. در سالهای اخیر انواع پلاسماها مورد بررسی قرار گرفته‌اند از آن جمله پلاسماهای کرونا^۲ [۴-۶]، امواج میکرو موج^۳ و امواج رادیویی (RF) [۷-۱۰] تخلیه (DBD) [۱۱-۱۵] و راکتور قوس الکتریکی [۱۶-۱۷] می‌توان نام برد. هر چند که پیشرفتهای خوبی در این زمینه انجام شده است، ولی به عقیده مؤلف به دلیل اینکه بیشتر مهندسی شیمی بر روی این موضوع کار کرده‌اند کار فیزیکی عمیقی بر روی این سیستمها به منظور این نوع کاربرد صورت نگرفته است، مثلاً هنوز به دست آوردن اطلاعات در مورد انواع برخورد‌های الکترونی در پلاسما مخلوط گاز متان و اکسیژن و یا گاز کربنیک که به صورت گسترده‌ای آزمایش شده‌اند وجود ندارد و یا خیلی کم است. به همین دلیل پیشگویی نقطه بهینه

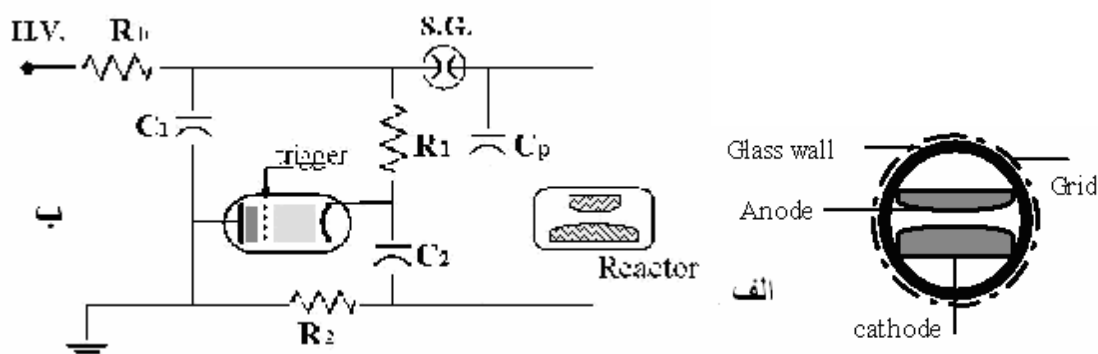
۱. Corona discharge

۲. Microwave plasma

۳. Dielectric Barrier Discharge

۴. Glow Discharge

۵. Preionization



شکل ۱. (الف) نمای راکتور و (ب) مدار پالس ساز.

کردن ولتاژ دو سر خازن بانک به حذف مقاومتها و جایگزینی آنها توسط سلف و حذف سویچ دوم (گاف جرقه) نیز می‌انجامد که هر دوی اینها از منابع اتلاف انرژی هستند. ولی مدار استفاده شده در این تحقیق ساده است و امکان بررسی پارامترهای پلازما را به صورتی ساده‌تر فراهم می‌سازد. شکل ولتاژ اعمالی و جریان پلازما توسط یک اسیلوسکوپ (Tektronix 400MHz) ثبت شدند. برای این کار از آشکارسازهای جریان (Pearson) و ولتاژ (Tektronix)، که تقریباً تغییر شکلی را در حین ثبت پالسهای سریع به وجود نمی‌آورند، استفاده گردید. انرژی اعمالی به پلازما توسط رابطه انتگرالی زیر که مستقیماً بر روی اسیلوسکوپ تعریف آن امکان‌پذیر بود، مشخص شد.

$$E = \int I(t) V(t) dt$$

این رابطه با به کار بردن انتگرال بر روی حاصلضرب دو کانال جریان و ولتاژ و توسط اعمال ریاضی اسیلوسکوپ تعریف گردید. گاز استفاده شده متان با خلوص ۹۹/۹۹۸ از کمپانی ایرپروداکتس (Air Products) بود که توسط فلومتر با دقت حدود ۰/۱ Nl/h به راکتور تزریق می‌شد. گاز خروجی از راکتور توسط شیشه‌های مخصوص مجهز به شیرهای تفلونی جمع‌آوری شده و برای آنالیز با دستگاه گاز کروماتوگراف^۴

شده است. دو الکتروود آلومینیومی که مقطع آنها به صورت روکوفسکی^۱ شکل داده شده‌اند تا میدان یکنواخت را ارائه کنند در درون استوانه قرار گرفته و از طرفین استوانه محکم شده‌اند (شکل ۱-الف). الکتروود پایینی تقریباً تخت و به عرض ۳/۵ cm و طول ۱۵ cm بود. الکتروود بالایی دارای طول محیط فعال حدود ۵mm و عرض حدود ۲cm بود فاصله بین دو الکتروود ۵mm انتخاب شد. البته فضای فعالی که توسط پلازما اشغال می‌شد از این کمتر بود و از روی تابش پلازما ابعاد آن دارای طول ۴-۴/۵ cm، و ارتفاع ۰/۵ cm به دست آمد.

سیستم تغذیه الکتریکی شامل منبع تغذیه ۳۵ kV و ۵۰۰mA و مدار پالس ساز می‌باشد (شکل ۱-ب). مدار پالس ساز یک مارکس بانک دو برابرکننده ولتاژ می‌باشد که این اجازه را می‌دهد تا ضمن استفاده از یک تاپراترون ۲۵ کیلوولتی (۲۵/۱۰۰۰ روسی) ولتاژ اعمالی به راکتور را تا ۴۰kV افزایش داد. سوئیچ کننده دوم یک گاف جرقه^۲ می‌باشد که توسط گاز نیتروژن فشرده تا فرکانسهایی حدود ۲۰۰Hz کار می‌کند. البته می‌توانستیم از مداری با خاصیت پر شدن تشدید^۳ که در مدارهای تغذیه لیزرهای همچون بخار مس استفاده می‌شود نیز بهره گرفت. مدار تشدید علاوه بر دو برابر

۱. Rogowskii

۲. Spark gap

۳. Resonance charging

۴. Gas chromatography .

انتخاب شده، نرخ تکرار پالسها، فلوی گاز و ولتاژ بستگی داشت. خازنهای بانک $C_1 = C_2 > 1nf$ به تخلیه‌ای منجر می‌شد که ترکیبی از تخلیه تابان و قوس بود، بنابراین ما خود را به خازنهای کمتر محدود کردیم. برای خازنهای خیلی بزرگتر ($4nf$) تحت هیچ شرایطی ایجاد تخلیه تابان امکان پذیر نبود که ناشی از انرژی تزریقی بالا بود. در این گزارش خازن سری معادل $220pF (C)$ انتخاب گردید. افزایش نرخ تکرار پالس نیز به خصوص در فرکانسهایی بالاتر از $200 Hz$ به تدریج به ایجاد قوس بیشتر منجر می‌گردید.

شکل شماره ۲ نمونه‌ای از رفتار پالس جریان و ولتاژ اعمال شده به پلاسما را نشان می‌دهد. همان‌طوری که دیده می‌شود پالس جریان و ولتاژ باندازه کافی سریع هستند (حدود $100 ns$). زمان بالا رفت (Rising Time) جریان چند نانو ثانیه بیشتر نیست. قله جریان در حدود $250A$ می‌باشد. جریان از دو قله تشکیل شده است که قله اول آن مربوط به پلاسما کرونا است. انرژی ورودی ثبت شده برای این پالس که در ولتاژ اعمالی $30 kV$ ، خازن بانک $220pF$ و خازن راکتور $110 pF (C_p)$ به دست آمده است، حدود $40 mJ$ می‌باشد. انرژی ذخیره شده ابتدایی در خازنها $(\frac{1}{2}CV^2)$ $99 mJ$ می‌باشد. به این ترتیب بازده انرژی مدار حدود 40% به دست می‌آید. تحت شرایط مختلف بازده مدار در محدوده $35-45\%$ اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری دقیق توان تزریقی به پلاسما از این جهت مهم است که بازده انرژی شیمیایی که تعریف خواهد شد به آن بستگی خواهد داشت.

نتایج آنالیز گاز توسط GC نشان داد که اکثراً ترکیب محصول هیدروژن می‌باشد. اتان و اتیلن نیز با درصدهایی حجمی ماکزیمم تا حدود سه درصد مشاهده شدند. ترکیبات سنگینتر که شامل بوتان ایزوبوتان و پروپان و غیره بودند در حدود هزارم و صدم درصد شناسایی شدند.

در منحنی شماره ۳ نرخ تبدیل متان بر حسب نرخ تکرار پالس در ولتاژ و فلوی گاز ثابت $V=14kV$ و $F=1/6lit/hr$ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود رابطه تبدیل با فرکانس از $50 Hz$ به بالا تقریباً به صورت خطی است و هیچگونه آثاری از اشباع در این

(GC) آماده می‌شدند. دستگاه GC استفاده شده در این تحقیق مجهز به آشکارسازهای FID و TCD متعلق به کمپانی $Shimadzu$ بود. برای اندازه‌گیری درصدهای نسبی متان و هیدروژن از ستون $Propak$ ده متری استفاده شد و برای بررسی اتیلن و اتان از ستون $Molecular Sieve$ برای تفکیک استفاده گردید.

گاز حامل در GC که در آن هیدروژن آنالیز می‌شد نیتروژن و در GC دوم که هیدروکربنها آنالیز می‌شوند هلیوم بود. در هر دو مورد از آشکارسازهای TCD استفاده شد.

برای شناسایی ترکیباتی با غلظت پایین که عمدتاً محصولات C_{2+} بودند از گاز کروماتوگرافی با ستونهای موئین از شرکت واریان فرانسه به صورتی کیفی استفاده گردید. نرخ تبدیل بر اساس رابطه:

(تعداد مولهای متان ورودی)/(تعداد مولهای متان تبدیل شده) = C و گزینش (Selectivity) مطابق رابطه:

$$S = \frac{\text{تعداد مولهای محصول در خروجی} \times (\text{تعداد کربن محصول})}{\text{تعداد مولهای متان ورودی}}$$

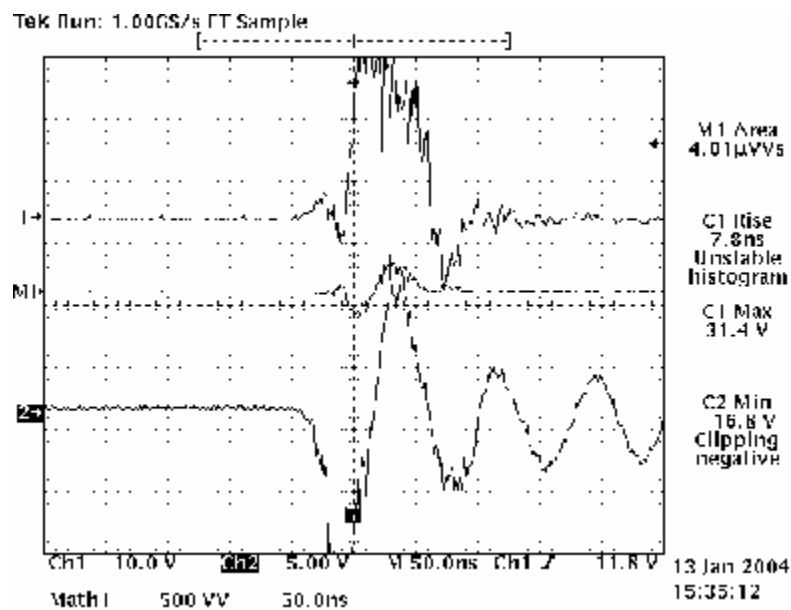
تعریف می‌شوند. در این رابطه تعداد کربنهای محصولاتی همچون اتان (C_2H_6)، اتیلن (C_2H_4) و استیلن (C_2H_2) دو می‌باشد. تعداد کربنهای هیدروژن با توجه به واکنش $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ ، $0/5$ است که به دلیل آزاد شدن یک مول کربن همراه با دو مول هیدروژن می‌باشد.

انرژی مخصوص اسمی که بنا به تعریف انرژی صرف شده برای تبدیل یک مول متان می‌باشد از رابطه:

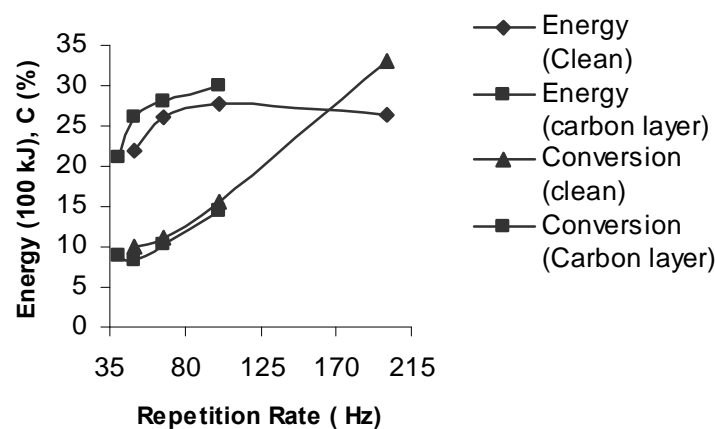
(تعداد مولهای تبدیل شده متان در ثانیه) $E = (\sqrt{2}CV^2) \times R /$ به دست می‌آید. در این تعریف C خازن سری معادل، $C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$ ، R نرخ تکرار پالس و V ولتاژ دو برابر شده می‌باشند. برای به دست آوردن انرژی تزریق شده واقعی، این رقم در بازده مدار ضرب خواهد شد.

۳. نتایج و بحث

پایداری تخلیه تا حدود زیادی به ظرفیت خازنهای بانک



شکل ۲. رفتار جریان و ولتاژ بر حسب زمان - نوسانات ولتاژ (منحنی ۲) به دلیل وجود C_p است. قله اول در جریان (منحنی ۱) به دلیل وجود پلاسمای اولیه کرونا است. حداکثر ولتاژ اعمال شده به راکتور در نیم پریود اول حدود 17 kV است و قله جریان اصلی پلاسمای حدود 250 A می باشد انرژی تزریق شده که با مساحت M_1 نمایش داده شده است حدود 40 mJ است.



شکل ۳. بستگی تبدیل و انرژی مخصوص بر حسب فرکانس تکرار، سایر شرایط آزمایشی عبارتند از: $F = 1/6 \frac{NI}{hr}$ (نرخ فلوی گاز)، $V = 28 \text{ kV}$ ، $C = 220 \text{ pF}$.

بالاتر به تدریج در تبدیلهای بزرگتر اشباع ظاهر شود (تبدیل بیش از ۱۰۰٪ نمی تواند باشد).

در منحنی شماره ۳ علاوه بر این رفتار انرژی مخصوص نیز بر حسب نرخ تکرار پالس آورده شده است. منحنی تبدیل و

نرخهای تکرار مشاهده نمی شود.

این مسئله از این جهت حائز اهمیت است که به دست آوردن تبدیلهای بالاتر به سادگی با افزایش نرخ تکرار به صورت خطی افزایش خواهد یافت، هر چند که باید در فرکانسهای

زیادی می‌کند. این پدیده شدیداً به افزایش مصرف انرژی مخصوص منجر می‌گردد. رشد نرخ شکستن دارای بستگی کندتری به انرژی متوسط الکترونی است. بنابراین باید نقطه بهینه کار پلاسما برای شکستن متان در نقطه‌ای قبل از ۱۰ eV قرار داشته باشد.

منحنی ۴ نشان می‌دهد که این نقطه بهینه در حدود $V = 33 \text{ kV}$ اتفاق می‌افتد. این نقطه در E/P معادل (V/cm-Torr) ۸۷ رخ می‌دهد که معادل انرژی الکترونی حدود $E = 6 \text{ eV}$ می‌باشد. مدل مشخصی که در شرایط اتمسفر این نقطه را به دست آورده باشد، در مراجع نمی‌توان پیدا کرد. به علاوه، بازده انرژی مدار به ولتاژ اعمال شده بستگی دارد که در جدول شماره ۱ جریئات بیشتری منعکس شده است.

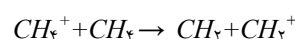
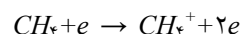
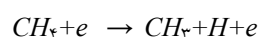
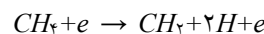
در منحنی شماره ۵ نرخ تبدیل بر حسب فلوی گاز ترسیم شده است. طبیعی است که با افزایش فلوی گاز نرخ تبدیل نیز کاهش می‌یابد. این رابطه خطی نیست و دلیل آن تغییر خصوصیات پلاسما با کاهش نرخ فلوی گاز می‌باشد. ظهور سوزنهایی از قوس در فلوهای کم مشاهده می‌شد البته هیچگاه قوس کامل رخ نمی‌داد و قسمت بزرگ حجم فعال همچنان تحت تأثیر تخلیه تابان قرار داشت.

منحنی شماره ۶ گزینه‌های محصولات مختلف را بر حسب نرخ تکرار بیان می‌کند. همان‌طور که گفته شد هیدروژن از همه محصولات بیشتر است. ولی محصولات هم چون استیلن، اتیلن و اتان علی‌رغم پایین بودن غلظت به علت دارا بودن کربن بیشتر دارای گزینه‌های قابل ملاحظه‌ای هستند. در بین این محصولات استیلن و اتیلن به دلیل کاربردهای متعدد صنعتی دارای اهمیت اقتصادی می‌باشند. با افزایش نرخ تکرار به علت زمان اقامت در معرض قرار گرفتن بیشتر ترکیب گاز در پلاسما طیف محصولات به سمت محصول هیدروژن جابه‌جا شده و از درصد محصولات C_2 (استیلن، اتیلن و اتان) کاسته می‌شود، این نکته در منحنی به خوبی پیداست. با توجه به شکل ۶ افزایش کاهش هیدروژن دقیقاً بر خلاف نرخ کاهش و یا افزایش هیدروکربنهاست. این مسئله به دلیل وجود قانون بقاء

انرژی برای دو حالت، الکترودهای تمیز و الکترودهایی که در حدود هفت ساعت کار (معادل $10^6 \times 1/3$ پالس) توسط کربن آلوده شده‌اند، نشان داده شده‌اند. همان‌طور که دیده می‌شود آلودگی کربن باعث کاهش تبدیل و افزایش انرژی مخصوص می‌گردد. این مسئله به دلیل رسانایی کمتر لایه‌های کربن قابل انتظار بود. افزایش انرژی حدود ۲۰-۱۰٪ می‌باشد. برخلاف دیگر راکتورهای گزارش شده لایه کربن خیلی باعث ناپایداری پلاسما نمی‌شود. حتی به نظر می‌رسید که به علت ایفا کردن نقش مقاومت‌های توزیع شده، زمانی که لایه نشانده شده کم است، باعث یکنواختی بیشتر پلاسما می‌گردید ولی زمانی که لایه ضخیمی تشکیل می‌گردید برخی اوقات ناپایداریهایی در پلاسما پالسی مشاهده می‌شد.

منحنی شماره ۴ رفتار تبدیل بر حسب ولتاژ را نشان می‌دهد. این منحنی نشان می‌دهد که تبدیل لزوماً متناسب با انرژی تزریق شده نیست زیرا انرژی تزریق شده متناسب با $1/2 CV^2$ می‌باشد.

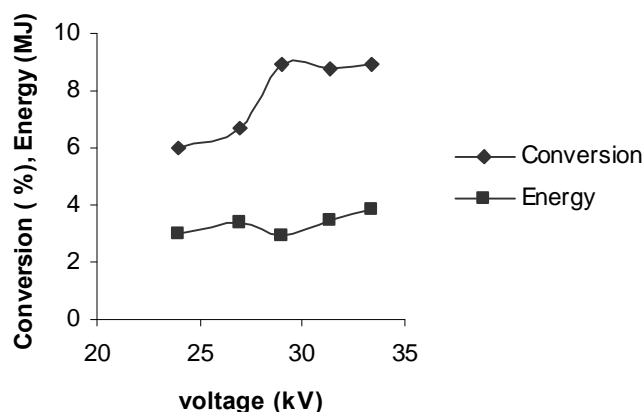
رفتار تبدیل و انرژی بر حسب ولتاژ مهم است. شکسته شدن متان از چهار کانال متفاوت برخوردار الکترونی مطابق واکنشهای زیر صورت می‌گیرد:



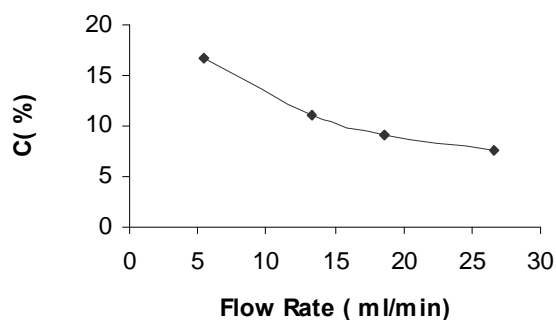
این واکنشها دارای انرژی آستانه الکترونی متفاوتی هستند که در بازه ۱۰-۱۲ eV قرار دارند [۲۱]. بنابراین انتظار می‌رود فراهم آوردن شرایطی برای پلاسما که در آن الکترونها حداقل ۱۰ eV انرژی داشته باشند به نقطه کار بهینه از نقطه نظر فیزیکی نزدیکتر است. با توجه به رابطه انرژی متوسط الکترونی E (بر حسب الکترون-ولت) و E/P که در تخلیه RF به دست آمده است [۲۲] داریم:

$$E/p (\text{V}/(\text{cm-Torr})) = 27/91 E^{3/1168} + 255/20 E^{1/42} - 489$$

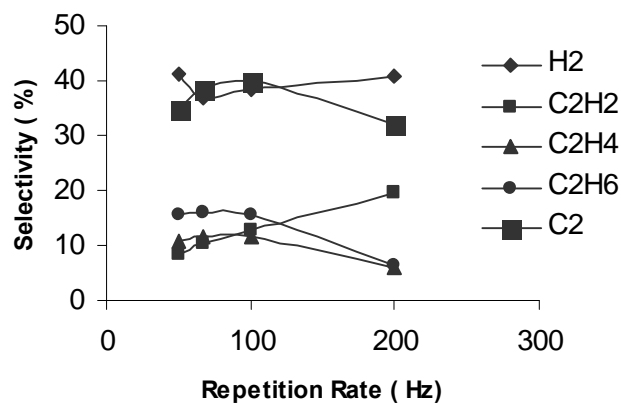
افزایش انرژی الکترونی به صورت توانی میدان الکتريکی E را افزایش می‌دهد که از آنجا دانسته تلفات اهمی $P = E \cdot J$ نیز رشد



شکل ۴. بستگی تبدیل و انرژی مخصوص بر حسب ولتاژ با شرایط آزمایشی: $F = \frac{NI}{hr}$ ، $R = 50 \text{ Hz}$ ، $R = 50 \text{ Hz}$ (نرخ تکرار پالس).



شکل ۵. ضریب تبدیل بر حسب فلوی گاز تحت شرایط آزمایشی $R = 50 \text{ Hz}$ و $V = 28 \text{ kV}$.



شکل ۶. گزینش محصولات مختلف بر حسب نرخ تکرار پالس، شرایط آزمایشی مشابه با شرایط گفته شده در منحنی شماره ۳ می باشد.

جدول ۱. بازده مدار در ولتاژهای مختلف

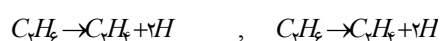
(kV) ولتاژ	۲۱	۲۴	۲۷	۳۰	۳۳	۳۶
(%) بازده		۳۴	۳۴	۴۶	۴۸	۴۱

جدول ۲. مقایسه نتایج به دست آمده با نتایج تحقیقات اخیر

مرجع	بازده انرژی شیمیایی	مصرف انرژی پلاسما مول / MJ	مصرف انرژی مدار مول / MJ	گاز ورودی	تکنیک پلاسما
۲۵		۰/۳۲		CH _۴	DC arc
۲۶		۲/۸		CH _۴ + O _۲	Pulsed (۲۴۰ Hz)
۱۶		۱,۵ (بر حسب مول گاز ورودی)		CH _۴ + CO _۲	Pulsed (۸ kHz)
۱۷		۰/۸۳		CH _۴	Pulsed (۸ kHz)
۲۷		۱/۰۴ ^۱	۱/۳	CH _۴ + air + C _۲ H _۶	Ac corona
۲۸		۱/۷۶ ^۱	۲/۲	CH _۴ + O _۲	Silent
۵	۴-۷	۶/۴-۲/۳		CH _۴ + CO _۲	Pulsed Corona
۱۱		۱/۷		CH _۴	Pulsed
۱۵			۱۵	CH _۴	DBD
کار حاضر	۹/۲	۰/۸۸	۲/۲	CH _۴	Uniform Pulsed glow (۵۰ Hz)
کار حاضر	۹	۱	۲/۶	CH _۴	Uniform Pulsed glow (۲۰۰ Hz)

بازده انتقال انرژی ترانسفورماتور استفاده شده در این کار معمولاً زیاد است و ۸۰٪ فرض شده است.

کربن و یا هیدروژن می باشد که با این آزمایشات در توافق است. نکته بسیار مهم در این منحنی این است که گزینش استیلن با افزایش نرخ تکرار افزایش پیدا می کند، یعنی از رقم حدود ۹٪ در ۵۰ Hz تا ۲۰٪ در ۲۰۰ Hz بالا می رود. بنابراین، انتظار می رود که در نرخهای تکرار خیلی بالاتر تنها استیلن تولید شود. این مسئله احتمالاً به دلیل از دست دادن هیدروژن^۱ توسط اتان و اتیلن می باشد:



۱. dehydrogenation

در ابتدا به دلیل غلظت بالای اتان این فرایند به افزایش گزینش اتیلن منجر می شود و در نرخهای تکرار بالاتر با مصرف شدن اتان فرایند دوم مهمتر می گردد که باعث کاهش گزینش اتیلن نیز می گردد. هردوی این فرایندها باعث انتقال محصولات به سمت استیلن می شوند که افزایش یکنواخت استیلن با نرخ تکرار را در پی دارد. این توجیه با اتفاقاتی که در شکل نشان داده شده است همخوانی دارد. هرچند که افزایش نرخ تکرار پالس و ولتاژ و کاهش فلوی گاز به درصدهای تبدیل بیشتری منجر می شوند ولی از نقطه نظر بازده انرژی، و یا انرژی صرف شده بر واحد مولکول متان تبدیل شده، بهترین نتیجه حتماً در

محصولات به دست آمده از هر نوع پلاسما متفاوت است، تنها مقایسه انرژی مصرف شده برای تبدیل یک مول متان برای تصمیم‌گیری در مورد بهترین نوع پلاسما کافی نیست. مثلاً تبدیل یک مول متان به استیلن که آنتالپی بالایی دارد نسبت به تبدیل به هیدروژن که آنتالپی شرایط استاندارد آن صفر است انرژی خیلی بیشتری نیاز دارد. بهترین بازده انرژی شیمیایی گزارش شده در مورد راکتورهای پلاسما غیرتعادلی حدود ۷٪ می‌باشد [۲۶].

۴. نتیجه‌گیری

پلاسما پالسی تابان که در این کار ارائه گردید بازده انرژی پلاسما غیر تعادلی را بهتر کرده است (جدول ۲). امید می‌رود با افزایش نرخ تکرار پالس نتایج بهتری حاصل گردد. این مسئله از رفتار انرژی برحسب نرخ تکرار پالس، که پس از رسیدن به ماکزیمم در فرکانسهای پایین، شروع به کاهش مجدد می‌کند (منحنی شماره ۳) و رفتار گزینش محصولات که افزایش استیلن را در نرخهای تکرار بالا پیش‌بینی می‌کند (منحنی شماره ۶) قابل پیش‌بینی است. در ضمن در کارهای آتی برای افزایش بازده کل باید کلیه مقاومتها توسط سلفهای مناسب جایگزین شوند.

قدردانی

این تحقیق با همکاری معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف و کمک پژوهشگاه صنعت نفت عملی شد. بدین وسیله از این همکاریها تشکر می‌شود.

درصدهای بالای تبدیل به دست نمی‌آید [۱۵]. برای اینکه مقایسه‌ای با بهترین کارهای منتشر شده به عمل آید در جدول شماره ۲ نتایج این کار و پلاسماهای مختلف گزارش شده، آورده شده‌اند. همان‌طور که دیده می‌شود پلاسما قوس که یک فرایند تقریباً تعادلی پلاسما است تاکنون بهترین نتیجه را ارائه کرده است. در بین پلاسماهای غیرتعادلی کارهایی توسط گروه ژاپنی [۱۶، ۱۷، ۲۳] ارائه گردیده‌اند، که بهترین نتایج را از نقطه نظر انرژی مصرف شده در واحد مول متان تاکنون ارائه کرده‌اند. سیستم پلاسماهایی که آنها گزارش کرده‌اند از نوع سیم- استوانه است که در آن هیچگونه مانعی در بین الکترودها به کار نرفته است. بنابراین پلاسما حاصل احتمالاً از نوع تابان غیریکنواخت بوده است. آنها مستقیماً انرژی تزریق شده به راکتور را اندازه‌گیری کرده‌اند. در مورد راکتور حاضر، انرژی مصرف شده توسط مدار را در جدول منعکس کرده‌ایم. کمترین مقدار این انرژی حدود ۲/۲ MJ می‌باشد. با توجه به بازده حدود ۴۰٪ مدار در این انرژی، انرژی مصرف شده توسط پلاسما حدود ۰/۸۸ MJ است. همان‌طور که در برخی کارها منعکس گردیده است [۲۳، ۲۴، ۲۵] تلفات تیراترون، بسته به طراحی مدار، بین (۳۰-۵۰٪) می‌باشد. در کار حاضر ما از دو نوع سوئیچ‌کننده استفاده کردیم، بنابراین انتظار می‌رفت که حداکثر ۵۰٪ انرژی از خازنهای بانک به راکتور منتقل گردد، که با آزمایش در توافق است. البته آن چیزی که در نهایت مهم است بازده انرژی شیمیایی است که توسط نسبت $\Delta H/E$ تعریف می‌گردد. ΔH تغییر آنتالپی واکنش در واحد مول تبدیل متان می‌باشد. با توجه با اینکه طیف

مراجع

1. L B Bromberg, et al., *Plasma reforming of methane, Energy&Fuels* **121** (1998).
2. V D Sokolovskii, et al., *Catal. Today* **42** (1998) 191-195.
3. H D Gesser, N R Hunter, *Catal. Today* **42** (1998) 183-189.
4. C J Liu, R Mallinson and L Lobban, *J. Catal.* **179** (1998) 326-334.
5. M A malik and X Z Jiang, *Plasm. Proc.* **19(4)** (1999) 505-512.
6. C liu, A Marafee, B Hill, G Xu, R Mallinson, and L Lobban, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 3295-3301.
7. M S Ioffe, S D Pollington and J K S Wan, *J. Catal.* **151** (1995) 349-355.
8. S Y Savinov, H Lee, H K Song and B K Na, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 2540-2547.
9. J Huang, S Suib, J B Harrison and F Knight, *Res. Chem. Intermed.* **27(6)** (2001) 643-658.
10. J Wan, M Tse, H Husby and M Depew, *J. Microwave Power and Electromagnetic Energy* **25(1)** (1990) 32-38.
11. T Jiang, Y Li, C J Liu, G H Xu and B Eliasson,

21. E Gogolids and H H Sawin, *J Appl.Phys.*, **72** (1992) 3988.
 22. E Gogelides, D Mary, A Rhallahi and G Turban, *Jpn, J. Appl. Phys.*, **34** (1995) 261-270.
 23. M Okumoto, B S Rajanikanth, S Katsura and A Mizuno, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **34** (1998) 949.
 24. S Kh Stoilov and O R Marazov, *Sov.J.Opt.Technol.* **51(9)** (1984) 517-518.
 25. M Nehmadi, Z Kramer, Y Vaifrah and E Miron, *Appl.Phys.* **22** (1988) 29-34.
 26. J M Cormier and I Rusu, versus chemical reactors, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** (2001) 2798-2803.
 28. K Supat, A Kruapong, S Chavadej, L L Lobban and Richard G Mallinson, *Energy & Fuels* **17** (2003) 474-481.
 28. D W Larkin, L Zhou, L L Lobban, and R G Mallinson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 5496-5506.
 29. A M Ghorbanzadeh, N S Matin, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **25** (2005) to appear.
 - Catal. Today* **72**. (2002) 229-235.
 12. David W Larkin, Lance L Lobban, and Richard G Mallinson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 1594-1601.
 13. L M Zhou, B Xue, U Kogelschatz, and B Eliassan, *plasma, Plasm. Chem. Plasm. Proc.* **18(3)** (1998) 375-393.
 14. S L Yao, et al., *Energy&Fuels* **14** (2000) 459-463.
 15. M okumoto and Akira Mizuno, *Catal. Today* **71**. (2000) 211-217.
 16. S L. Yao, etal., *Energy & Fuels* **14**. (2000) 910-914.
 17. S Yao, E Suzuki and A Nakayama, , *Thin Solid Films* **390** (2001) 165-169.
 18. Jen-shih Chang, Phill A Lawless and Toshiaki Yamamoko, , *IEEE Trans. Plasma Science* **19(6)** (1991) 1152.
 19. A M Ghorbazadeh, N S Matin, M R Parandvar and C Rasooli, *Proceeding of 4th International Conference on Plasma and Plasma Technology*, 15-19 September (2003), Minsk, Belarus, p.732.
۲۰. عطا ملك قربانزاده، سيد ناصر متين، محمد رضا پرنديوار، چاپار رسولى، محمد على خدا قلى و محمد مازوچى، مقاله نامه كنفرانس فيزيك ايران، دانشگاه تربيت معلم آذربايجان، ۳ تا ۶ شهريور (۱۳۸۲).