

تولید گاز سنتز به وسیله اکسیداسیون جزئی متان و تبدیل CO_2 به روش چرخه شیمیایی

سیدشیر موسوی، هادی ابراهیمی* و یحیی زمانی

گروه تبدیلات گازی، پژوهشگاه گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۱/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۹/۰۳

چکیده

گاز سنتز را می‌توان از گاز طبیعی (یا متان) به کمک بخار یا اکسیژن تولید کرد. فرآیندهای موجود از جمله ریفرمینگ کاتالیستی و خودگرمایی با مصرف انرژی و هزینه بسیار بالایی روبرو هستند. به‌عنوان یک فرآیند جایگزین، چرخه شیمیایی ریفرمینگ دارای ویژگی‌هایی از قبیل عدم نیاز به اکسیژن خالص، انتشار کم CO_2 و یکپارچگی بهتر فرآیند است. در کار حاضر به منظور تولید گاز سنتز برای احیای حامل‌های اکسیژن پروسکائیتی از متان در یک فرآیند چرخه شیمیایی دینامیکی استفاده شده است و پس از آن، اکسیداسیون مجدد توسط CO_2 و هوا انجام می‌شود. حامل اکسیژن پروسکائیتی به‌روش احتراقی ساخته شده و در سامانه رآکتوری بستر ثابت به‌صورت دینامیک آزموده شد. در رآکتور احیاء در مدت زمان محدود، گاز سنتز تولید گردید. میزان CO_2 تولیدی در این روش کمتر از ۵٪ است که در مقایسه با روش‌های معمول کمتر است. با ادامه واکنش احیاء، هیدروژن خالص تولید شده اما کک نیز تولید می‌گردد. بنابراین، احیای حامل اکسیژن به‌صورت ناقص انجام گردید. برای جبران اکسیژن‌های مصرف شده، در بخش اکسیداسیون، ابتدا گاز گلخانه‌ای CO_2 و پس از آن هوا به رآکتور تزریق گردید. علاوه‌بر این، سوزاندن کک‌های تشکیل شده نیز هم‌زمان انجام می‌گردد. نتایج نشان می‌دهند که تبدیل متان به حدود ۹۰٪ در مدت ۳۰ min می‌رسد. در ۱۷ min ابتدای واکنش اکسیداسیون توسط CO_2 ، بخش قابل توجه CO_2 به CO تبدیل می‌گردد. در سیکل اکسیداسیون توسط هوا، برای بازیابی اکسیژن شبکه و سوختن کک حدود ۲۰ min زمان نیاز است. نتایج نشان می‌دهد که هم CO_2 و هم هوا نه تنها قابلیت سوزاندن و حذف کک را دارند بلکه تأمین‌کننده اکسیژن‌های از دست رفته شبکه هستند.

کلمات کلیدی: گاز سنتز، اکسیداسیون جزئی متان، چرخه شیمیایی ریفرمینگ، تبدیل CO_2 ، حامل اکسیژن پرو و سکا یتی

مقدمه

می‌توان از گاز طبیعی (یا متان) و با کمک بخار آب در فرآیندهای ریفرمینگ متان (SMR)، اکسیداسیون جزئی (POX) [۱] و یا در فرآیند خودگرمایی (ATR) [۲] تولید کرد.

گاز سنتز که مخلوطی از هیدروژن و کربن مونوکسید است، در فرآیندهای تولید متانول، اوره، آمونیاک، الکل‌ها و سوخت‌های مایع به‌کار می‌رود. این گاز را

1. Steam Methane Reforming
2. Partial Oxidation
3. Autothermal

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی
ebrahimih@ripi.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2019.3665.2691)

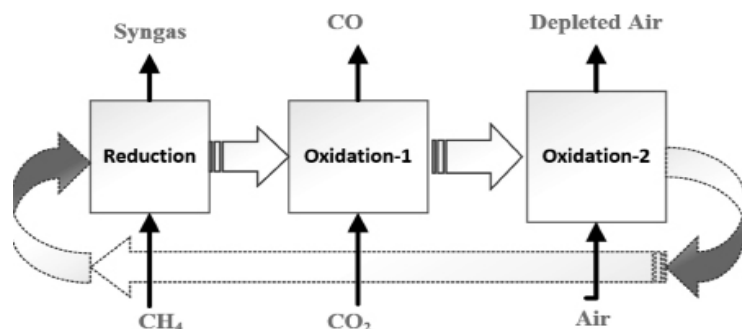
CeO_2 توسط اوتسوکا و همکاران مورد بررسی قرار گرفت [۱۱-۱۳]. آنها دریافتند که استفاده از پلاتین می‌تواند کارآیی حامل اکسیژن را افزایش دهد اما کاهش متان بیش از ۱۰٪ منجر به تولید کربن می‌شد. آنها CO_2 و بخار را برای مرحله اکسیداسیون حامل اکسیژن آزمایش کردند. با این حال، CO_2 قادر به حذف کربن تشکیل شده نبود. بنابراین، تنها بخار آب به‌عنوان اکسیدکننده عملی انتخاب شد. علاوه‌بر این، سرعت احیاء نیز بسیار کند بود. از سوی دیگر، قیمت حامل اکسیژن CeO_2 و همچنین، پلاتین بالا بوده و در نتیجه، این حامل اکسیژن برای تجاری شدن با محدودیت مواجه بود. مطالعات دیگری نیز در این زمینه در رآکتورهای بستر سیال و بستر سیال چرخشی انجام شدند [۱۴-۱۶]. اما با توجه به معایب این دو نوع رآکتور مانند مخلوط شدن مجدد خوراک و محصول، سایش ذرات، موجودی جامد کم و کنترل دشوار، محققان به رآکتورهای بستر ثابت روی آوردند [۱۶-۱۷]. در تحقیق دیگری، لو و همکاران [۱۸] فرآیند جدیدی را برای تبدیل گاز شیل^۳ به گاز سنتز تنها با خوراک متان ارائه کردند. آنها امکان‌پذیری این فرآیند را با تحلیل ترمودینامیکی ارزیابی کرده و همچنین، این فرآیند را با موفقیت در یک رآکتور بستر ثابت آزمایش کردند. نادگو و همکاران [۱۹] مخلوطی از اکسیدهای $CuFe/Al_2O_3$ را به‌عنوان حامل اکسیژن برای تولید هیدروژن و گاز سنتز در یک رآکتور بستر ثابت و یک رآکتور بستر متحرک هم مسیر بررسی کردند که در این بررسی گاز سنتز با خلوص ۱۰ تا ۳۰٪ تولید گردید و تبدیل CH_4 در حداکثر خلوص گاز سنتز ۸۸/۵٪ بود. تاکنون حامل‌های اکسیژن متعددی برای تولید گاز سنتز آزمایش شده‌اند که شامل نیکل، کروم، منگنز و مخلوط اکسیدهای پرسکایتی هستند.

در میان این فرآیندها، ریفرمینگ با بخار آب متان به‌طور گسترده‌ای برای تولید هیدروژن و گاز سنتز مورد استفاده قرار گرفته است [۲ و ۳]. اما این فرآیند با مصرف انرژی و هزینه بسیار بالا روبرو است [۳]. غیرفعال شدن کاتالیست و انتشار گاز گلخانه‌ای CO_2 دو چالش دیگر پیش روی فرآیند ریفرمینگ هستند. به‌غیر از فرآیند ریفرمینگ، دو نوع فرآیند اکسیداسیون جزئی (به‌صورت کاتالیستی [۳ و ۴] و غیرکاتالیستی یا حرارتی [۵]) در حال حاضر پیشنهاد شده است که در آنها یک اکسیدکننده (به‌عنوان مثال اکسیژن خالص) و سوخت (متان یا گاز طبیعی) مخلوط شده و در رآکتور واکنش می‌دهند [۶]. اما در هر دو مورد مقدار قابل توجهی کک تشکیل می‌شود [۷ و ۸]. همچنین، برای اجرای این فرآیندها به منبع اکسیژن خالص احتیاج است که هزینه‌های اضافی را به‌همراه دارد [۹]. فرآیند اکسیداسیون جزئی حرارتی معمولاً نیاز به یک مشعل دارد که پایدار کردن شعله در آن چالش برانگیز است. مشکلات یاد شده در رآکتورهای خودگرمایی هم رخ می‌دهد که ترکیبی از اکسیداسیون جزئی حرارتی و ریفرمینگ با بخار آب متان آدیاباتیک است. به‌عنوان یک فرآیند جایگزین، چرخه شیمیایی ریفرمینگ (CLR) می‌تواند مسائل یاد شده را حل کند. این فرآیند دارای ویژگی‌هایی از قبیل بدون نیاز به اکسیژن خالص و بخار آب، انتشار کم CO_2 و یکپارچگی فرآیند بهتر است. برخلاف چرخه شیمیایی احتراقی (CLC)^۲ که در آن CO_2 و H_2O محصولات اصلی هستند، تحقیقات کمی در مورد فرآیند چرخه شیمیایی ریفرمینگ برای تولید H_2 و CO انجام شده است. تولید گاز سنتز توسط فرآیند شیمیایی دوره‌ای به سال ۱۹۵۱ [۱۰] بر می‌گردد، فرآیندی که با حامل‌های اکسیژنی CuO یا Fe_2O_3 و با کمک Ni به‌عنوان کاتالیست صورت می‌گرفت. در تحقیق دیگری، اکسیداسیون جزئی متان به گاز سنتز به‌روش اکسیداسیون - کاهش روی حامل اکسیژن

1. Chemical Looping Reforming
2. Chemical Looping Combustion
3. Shale Gas

گاز سنتز و کک در رآکتور اول تولید شده و سپس کاهش CO_2 به CO در رآکتور دوم صورت می‌گیرد. در نهایت، برای اکسیداسیون مجدد حامل اکسیژن از اکسیژن استفاده شد. در هر دوره ۷۲ min تبدیل متان در این فرآیند به ۹۷٪ رسید. افزودن NiO به Fe_2O_3 منجر به افزایش ظرفیت و فعالیت حامل اکسیژن شد. آنها نشان دادند که در مدت ۸۴ min، ۹۰٪ CO_2 در طی اکسیداسیون حامل اکسیژن با CO_2 به CO تبدیل می‌شود. در میان حامل‌های اکسیژن مختلفی که برای چرخه شیمیایی ریفرمینگ استفاده شدند، اکسیدهای مخلوط پروسکایتی در دهه‌های گذشته با توجه به انعطاف‌پذیری مولکولی و تحرک‌پذیری بالای اکسیژن جذاب بوده‌اند. محققان دریافتند که ساختارهای پروسکایتی $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.1, 0.3, 0.5, \text{ and } 0.9$) برای تولید گاز سنتز مناسب هستند [۲۴ و ۲۵]. ذرات دیگر از جمله ترکیبات اکسیدی سریم بازدهی کمتری دارند [۲۶]. در کار حاضر، به منظور تولید گاز سنتز و احیای حامل اکسیژن پروسکایتی $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ از متان استفاده شده است و پس از آن اکسیداسیون مجدد توسط گاز CO_2 و هوا انجام می‌شود (شکل ۱). همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، در حالی که گاز سنتز در رآکتور احیاء تولید می‌شود، در رآکتور اکسیداسیون، CO_2 به CO کاهش می‌یابد، اما از آنجایی که اکسیداسیون حامل‌های اکسیژن توسط CO_2 کامل نیست، برای تکمیل اکسیداسیون از هوا استفاده شده است.

ذرات نیکل مقدار قابل توجهی از گاز سنتز تولید می‌کنند اما با تشکیل کک قابل توجهی همراه است [۱۵]. علاوه بر این، هزینه‌های بالا و مشکلات زیست محیطی نیز دو نکته منفی دیگر در مورد حامل اکسیژن‌های مبتنی بر نیکل است [۱۶]. حامل‌های اکسیژن بر پایه Fe ارزان بوده و با محیط زیست سازگار هستند اما واکنش‌پذیری کمتری برای تولید گاز سنتز دارند [۱۹]. واکنش‌پذیری CO_2 برای اکسیداسیون حامل‌های اکسیژن کمتر از هوا یا حتی H_2O است. باوسار و همکاران [۲۰] از حامل اکسیژن Fe-SiO_2 core-shell برای تولید گاز سنتز استفاده نمودند. در این فرآیند، Fe_2O_3 توسط متان در رآکتور اول احیاء شده و سپس اکسیداسیون FeO به Fe_3O_4 با کمک CO_2 انجام گرفت. از آنجا که حامل اکسیژن به‌صورت کامل اکسید نشده بود، هوا برای تکمیل فرآیند اکسیداسیون Fe_3O_4 به Fe_2O_3 مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، به‌کارگیری حامل نانو ساختاری Fe-BHA برای فرآیند مشابه با فعالیت مناسبی همراه بود. علاوه بر این، CO_2 به‌طور جزئی تبدیل شد [۲۱]. از این رو، تبدیل کم CO_2 (در رآکتور CO_2) کارایی استفاده از CO_2 را کاهش داد [۲۲]. با این وجود، در رآکتور هوا، حامل اکسیژن از فاز Fe_2SiO_4 به‌طور کامل به فاز Fe_2O_3 تبدیل شد. لیم و همکاران نشان دادند که یک فاز کریستالی واحد با فرمول NiFe_2O_4 از یک پروسکایت پیچیده متشکل از Fe_2O_3 - $\text{NiO}/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ در فرآیند دوره‌ای شیمیایی تشکیل می‌شود [۲۳]. در این فرآیند،



شکل ۱ چرخه شیمیایی ریفرمینگ خشک متان و اکسیداسیون توسط کربن دی‌اکسید و هوا

روشنی (SEM) نمونه‌ها از طریق دستگاه A63.7062 Scanning Electron Microscope Eco SEM (Opto-Edu Co., Ltd., China) بعد از تکلیس در دمای 900°C انجام گردید.

سامانه آزمون‌های رآکتوری

آزمون‌های اکسیداسیون و احیای ذرات پروسکایتی در یک سامانه بستر ثابت به‌صورت جداگانه و پشت سر هم انجام شد. شکل ۲ شمای سامانه رآکتوری را نشان می‌دهد. رآکتور شامل یک لوله استیل $1/4$ in بوده که در کوره قرار داده می‌شود. دمای کوره در 800°C تنظیم می‌گردد. مقدار ۲ g حامل اکسیژن داخل رآکتور قرار داده می‌شود. به‌دلیل توزیع مناسب و نگهداشت بهتر ذرات، مقداری کاربراندوم در پایین و بالای حامل اکسیژن قرار داده شد. جریان گاز خروجی به دستگاه آنالیز کروماتوگرافی گازی (GC) ارسال می‌شود تا ترکیب درصد آن مشخص گردد. گازهای CO_2 ، CH_4 ، و هوا به‌ترتیب به رآکتور در سه مرحله جداگانه وارد می‌گردند. بین این گازها جهت تخلیه و شستشوی مسیر، گاز N_2 تزریق گردید.

نتایج و بحث

تعیین مشخصات حامل اکسیژن

نتایج XRD کار حاضر که در شکل ۳ نشان داده شده است، نشان می‌دهد پروسکایت ساخته شده فازهای کریستالی موردنظر را دارا است که این در تطابق با نتایج کار انجام شده توسط فنگ و همکاران [۲۵] است. طبق نتایج BET، این حامل اکسیژن دارای سطح ویژه $0.12 \text{ m}^2/\text{g}$ است. سطح کم پروسکایت‌ها امری طبیعی است. درصد ترکیبات موجود در حامل اکسیژن از طریق دستگاه ICP در جدول ۱ آمده است. نتایج SEM بعد از تکلیس در شکل ۴ آمده است. این شکل نشان می‌دهد که ذرات با اندازه ذرات کوچک 0.5 تا $2 \mu\text{m}$ و ذرات بزرگ با اندازه ذرات 12 تا $29 \mu\text{m}$ هستند.

فرآیند اکسیداسیون - کاهش ذرات پروسکایتی با گازهای متان، CO_2 و هوا در یک فرآیند یکپارچه، تاکنون انجام نشده است و این مقاله به ویژگی‌های منحصر بفرد این فرآیند اشاره خواهد کرد.

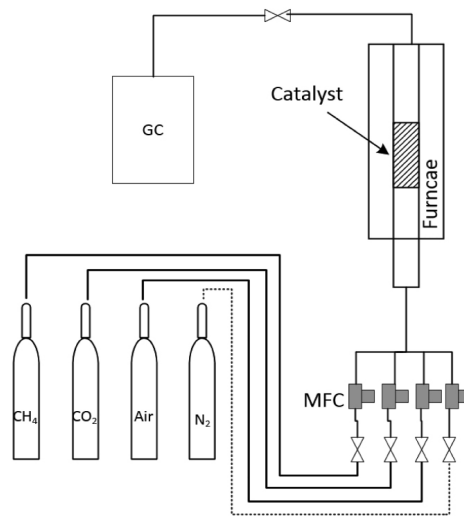
روش کار

ساخت حامل اکسیژن

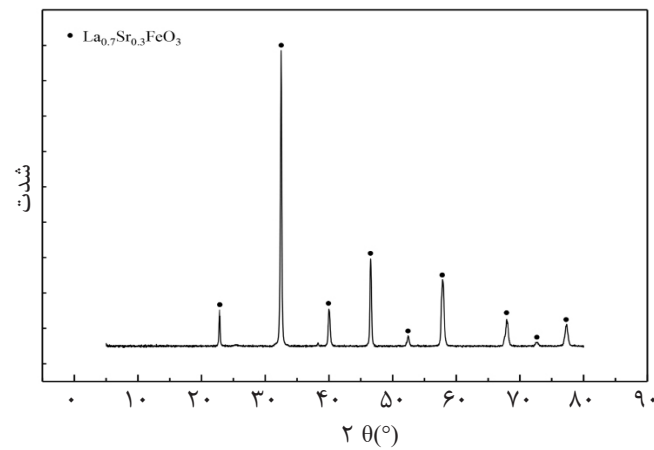
حامل اکسیژن مخلوط فلزی پروسکایتی $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ توسط روش احتراقی ساخته شد [۲۴]. براساس این روش، مقدار مشخص طبق استوکیومتری، از نمک عناصر موردنظر $(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ در یک ظرف ۵۰ mL آب دو بار تقطیر ریخته شد تا محلول اولیه آماده شد. سپس مقدار مشخص گلیسین به آن اضافه شد به‌طوری‌که نسبت مولی ۱ حاصل گردید. محلول در دمای 70°C تبخیر شده تا مایع ژله‌ای قهوه‌ای رنگ حاصل شد. سپس ژله در دمای 250°C قرار داده شد تا فرآیند احتراق انجام گردد. مرحله کلسینه شدن در دمای 900°C به‌مدت ۶ h انجام شد. در نهایت، ذرات پروسکایتی خرد شده، به‌صورت قرص درآمدند و مش‌بندی گردیدند.

تعیین مشخصات

پس از ساخت کاتالیست، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کاتالیست با استفاده از تکنیک‌های XRD، BET، ICP، SEM مورد بررسی قرار گرفت. ساختار کریستالی ذرات کلسینه شده توسط پراش اشعه ایکس XRD با دستگاه PW1729 (Philips, Netherlands) انجام شد. سطح ویژه، حجم و اندازه حفره‌های حامل اکسیژن‌های سنتزی از طریق دستگاه TriStar3020 (Micrometrics Instrument corp., USA) انجام گردید. درصد ترکیبات موجود در حامل اکسیژن از طریق دستگاه ICP OES، 5300 DV (Perkin Elmer, USA) تعیین گردید. آنالیز میکروسکوپ الکترونی



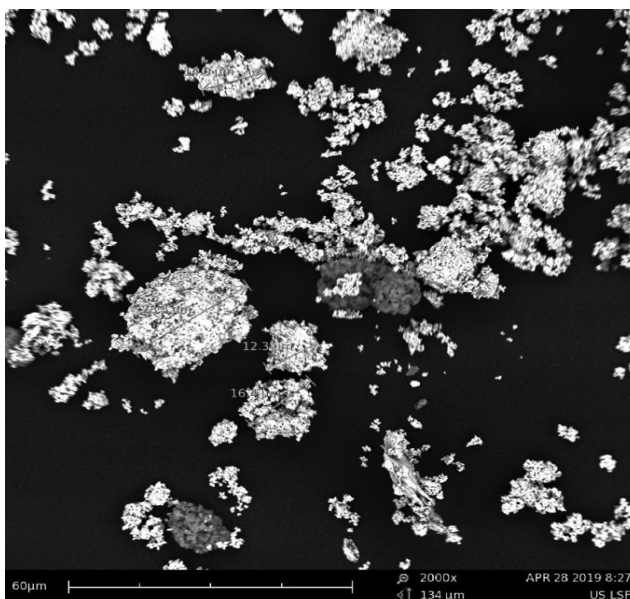
شکل ۲ سامانه بستر ثابت رآکتوری برای اکسیداسیون و احیای ذرات پروسکایتی



شکل ۳ تعیین مشخصات با پراش اشعه ایکس کار حاضر

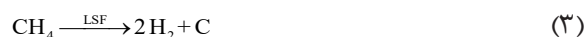
جدول ۱ درصد ترکیبات موجود در حامل اکسیژن از طریق دستگاه ICP

شماره	نام آزمون	واحد	روش آزمون	نتایج نمونه LSF
۱	Fe content	% mass	AAS	۲۲
۲	Sr content	% mass	ICP	۱۱
۳	La content	% mass	ICP	۴۴



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه سنتزی

سیکل متان (احیای ذرات) می‌تواند طبق واکنش‌های زیر صورت پذیرد:



این واکنش‌ها شامل تولید آب و CO_2 (احتراق کامل متان) و پس از آن احتراق جزئی و تولید H_2 و CO هستند. واکنش سوم شکست متان و تولید کربن و هیدروژن است. در شکل ۶ اجزای مولی محصول شامل CO ، H_2 و CO_2 و نسبت H_2/CO نشان داده شده است. مقدار هیدروژن در تمام مدت زمان در حال افزایش بوده که در ۳۰ min به حدود ۲۸٪ و در ۶۰ min به بالای ۳۰٪ می‌رسد. این نتایج که مربوط به احیا توسط متان است تطابق خوبی با کارهای قبلی دارد [۲۴ و ۲۵]. برعکس، گاز CO در ۲۰ min دبه بیشینه مقدار خود که حدود ۱۱٪ است، می‌رسد. نتایج مربوط به نسبت H_2/CO نشان می‌دهد که در محدوده ۳۰ min اول، که کک کمتری تشکیل شده است این نسبت بین ۱/۵ تا ۲/۹ تغییر می‌کند. میانگین این مقدار برای فرآیندهایی از قبیل تولید سوخت مایع با فرآیند فیشر-تراپس^۱ مناسب است.

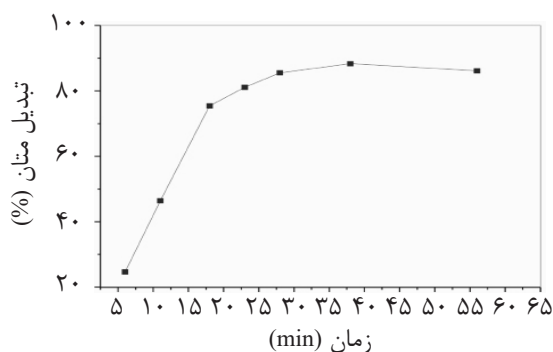
این تصویر نشان می‌دهد که ذرات پیوند شده با یکدیگر ذرات توده‌ای تشکیل می‌دهند.

سیکل احیای حامل اکسیژن

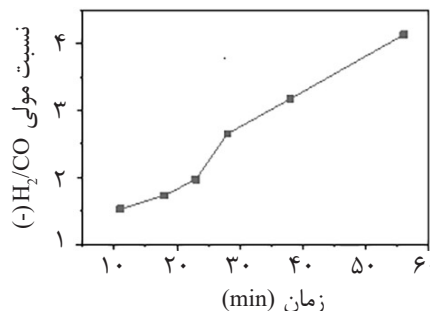
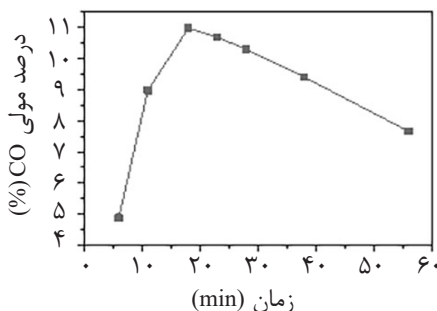
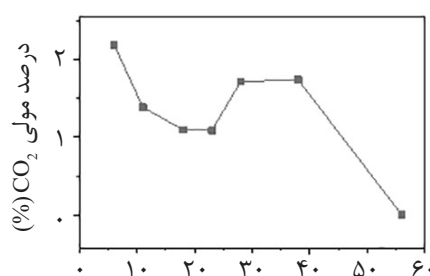
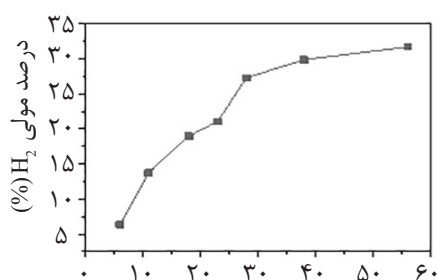
شکل ۵ تبدیل متان را در بخش احیاء توسط گاز متان نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که روند تغییرات تا ۳۰ min ابتدای واکنش احیاء، افزایشی است و پس از آن تقریباً ثابت می‌شود. حتی بعد از ۴۰ min، تبدیل متان اندکی کاهش می‌یابد. افزایش تبدیل متان در قسمت ابتدایی می‌تواند به خاطر واکنش متان با اکسیژن‌های سطحی و داخل شبکه پروسکایتی باشد. پس از ۳۰ min به دلیل کاهش میزان اکسیژن موجود، متان در این دما شکسته شده، هیدروژن و کربن جامد تشکیل می‌گردد. این پدیده از این پس به تنهایی رخ می‌دهد. بنابراین، تبدیل متان تقریباً ثابت خواهد ماند. همان‌طور که دیده می‌شود در ۳۰ min ابتدای احیاء، تبدیل متان بالای ۸۵٪ و در حدود ۹۰٪ است.

ساستره و همکاران [۲۷]، اخیراً تبدیل متان با چند حامل اکسیژن پروسکایتی را بررسی کردند که حداکثر تبدیل مربوط به $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ حدود ۹۰٪ است در حالی که حامل $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ درصد تبدیل کمتر از ۷۰٪ را از خود نشان داده است.

1. Fischer-Tropsch



شکل ۵ درصد تبدیل متان در سیکل "احیا"



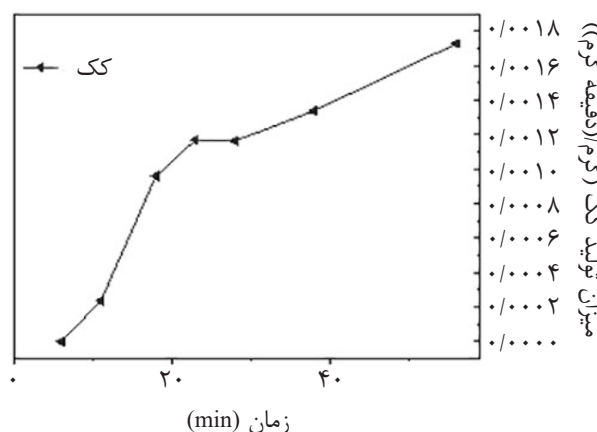
شکل ۶ درصد مولی و نسبت هیدروژن به کربن منواکسید در گازهای خروجی سیکل "احیا"

آب- گاز باشد:



که این امر با افزایش مقدار گاز CO در ۲۰ min ابتدا می‌یابد، هم‌خوانی دارد. اما در ادامه و با کاهش میزان CO تولیدی گاز CO₂ نیز مجدداً کاهش می‌یابد. افزایش گاز CO تا یک بیشینه پیش می‌رود و زمانی که اکسیژن‌های حامل اکسیژن در حال اتمام است، متان در این دما شکسته می‌شود و هیدروژن و کک تولید می‌گردد (شکل ۷). بنابراین از این به بعد تنها افزایش شدید گاز هیدروژن را خواهیم داشت. شکل ۷ کربن تشکیل شده در رآکتور در سیکل "احیا" را نشان می‌دهد.

گاز CO₂ تولیدی از حدود ۲٪ شروع شده و به صفر خواهد رسید (با فرض رقیق شدن خوراک با ۷۰٪ نیتروژن، در محصول بیشینه CO₂ حدود ۵٪ خواهد بود). این مقدار کربن دی‌اکسید در مقایسه با فرآیندهای معمول از جمله ریفرمینگ با بخار آب متان کمتر است (حدود ۲۰٪ است [۲]). میزان CO₂ در ابتدا به میزان بسیار کمی تولید شده که ناشی از احتراق کامل سوخت متان با اکسیژن‌های سطحی است. با کاهش CO₂، میزان تولید CO افزایش می‌یابد. یک نکته قابل توجه این است که گاز CO₂ در بازه ۲۵ تا ۴۰ min افزایش یافته است. علت این افزایش می‌تواند وقوع واکنش جابه‌جایی



شکل ۷ تشکیل کربن در سیکل "احیا"

همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، تا ۱۷ min اول واکنش کامل تبدیل CO_2 صورت می‌گیرد و تا حدود ۲۵ min ادامه می‌یابد. پس از این زمان، کربن دی اکسید تبدیل نشده از رآکتور خارج می‌گردد. البته تا حدود ۴۰ min نیز به‌صورت جزئی واکنش تبدیل وجود دارد ولی به‌دلیل سرعت بسیار کم آن، خوراک گاز CO_2 قطع شده و پس از تزریق ۱۰ min نیتروژن، گاز اکسیدکننده دوم (هوا) تزریق می‌گردد. طبق شکل ۸ (الف) مجموع CO و CO_2 تقریباً با خطای کم با ورودی برابر است. همچنین در ۱۵ min ابتدایی، مجموع CO و CO_2 خروجی بیشتر از میزان CO_2 تزریق شده است که نشان می‌دهد بخشی از کک در واکنش با CO_2 به‌صورت کربن منواکسید خارج شده است. از این پدیده می‌توان برای تنظیم نسبت H_2/CO در سیکل "احیا" استفاده نمود [۲۸].

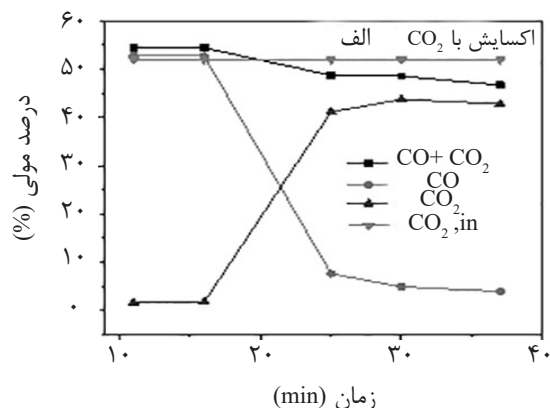
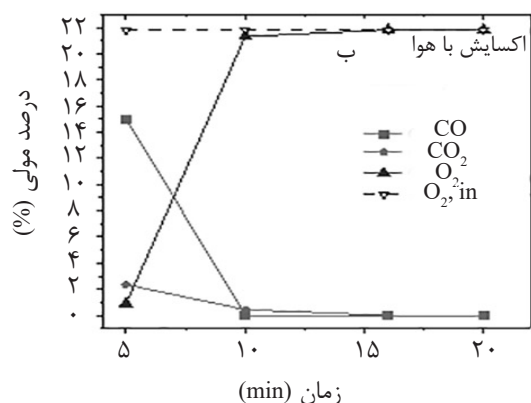
اکسیداسیون جزئی با هوا

شکل ۸ (ب) اجزای خروجی از رآکتور شامل CO ، O_2 و CO_2 به‌همراه مقدار اکسیژن ورودی را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که هنوز مقدار کمی کربن در رآکتور باقی‌مانده است که در اثر واکنش با اکسیژن از بین رفته و به CO و CO_2 تبدیل می‌شود. در ۱۰ min اول این تبدیلی رخ می‌دهد و با ادامه دادن تزریق هوا، واکنشی اتفاق نخواهد افتاد و اکسیژن ورودی کاملاً بر این مقدار در خروجی رآکتور منطبق خواهد شد

روند تشکیل کک با تولید و کاهش کربن منواکسید، تطابق دارد. همان‌طور که پس از عبور بیشینه تولید این گاز در زمان حدود ۲۰ min با کاهش تولید CO و عدم تشکیل CO_2 و یا CH_4 مواجه هستیم، کربن به‌صورت کک در روی شبکه تشکیل می‌گردد. هرچند تشکیل کک تا این زمان نیز افزایشی است، ولی مقدار آن قابل چشم‌پوشی است (حدود 0.012 g/min به ازای یک گرم حامل اکسیژن). به‌علاوه نتایج نشان می‌دهند که درحالی که در سیکل "احیا" کک تشکیل شده باعث افت فشار می‌گردد، در سیکل اکسیداسیون این مقدار کک، سوخته می‌شود. پس از حدود ۲۵ min، دوباره افزایش تشکیل کک را خواهیم داشت. پس از حدود ۱ h، کک به‌میزان حدود 0.016 g خواهد رسید.

اکسیداسیون جزئی با CO_2

پس از سیکل متان (احیای حامل اکسیژن و حذف اکسیژن‌های سطحی و شبکه پروسکایت) گاز بی‌اثر نیتروژن به رآکتور به‌مدت ۱۰ min تزریق شد. در این مدت، گازهای محصول باقی‌مانده از رآکتور و خطوط لوله پاک‌سازی می‌شوند. پس از این مرحله، گاز CO_2 جهت سوزاندن کک تشکیل شده و دمیدن اکسیژن موجود از دست رفته به رآکتور تزریق می‌شود. شکل ۸ (الف) آنالیز کربن دی اکسید ورودی و خروجی به‌همراه CO تشکیل شده را نشان می‌دهد. گاز CO_2 ، در اثر واکنش اکسیژن خود را از دست می‌دهد و به CO تبدیل می‌گردد.



شکل ۸ درصد مولی گازهای خروجی در سیکل اکسیداسیون توسط (الف) کربن دی اکسید و (ب) هوا

اما کک جامد نیز تولید گردید. نتایج نشان داد که تبدیل متان به حدود ۹۰٪ در مدت ۳۰ min می‌رسد. برای بازیابی اکسیژن و سوخت کک، حدود ۲۰ min در سیکل اکسیداسیون توسط هوا مورد نیاز است. نتایج همچنین نشان داد که پس از سیکل CO₂، هنوز مقدار کمی کربن در رآکتور باقی مانده است که در اثر واکنش با ۱۰ min اکسیژن از بین رفته و به CO و CO₂ تبدیل می‌شود. مقدار CO در ۵ min اول تزریق هوا به حدود ۱۶٪ می‌رسد. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که فرآیند چرخه شیمیایی ریفرمینگ می‌تواند گاز سنتز برای فرآیندهایی از جمله فیشر- تراپش برای تولید سوخت مایع از گاز طبیعی را با قابلیت‌های ویژه تولید نماید. در این میان، جبران اکسیژن از دست رفته در سیکل "احیا"، توسط گاز گلخانه‌ای CO₂ و هوای معمولی بدون نیاز به اکسیژن خالص انجام گردید.

مقدار CO در ۵ min اول تزریق هوا به حدود ۱۶٪ می‌رسد. در این تزریق، مقداری باقی مانده فضای اکسیژن خالی نیز تا حد ممکن پر خواهد شد.

نتیجه گیری

در این تحقیق، گاز سنتز شامل هیدروژن و کربن مونوکسید در یک فرآیند دینامیک با احیای ذرات حامل اکسیژن پروسکایتی از گاز متان تولید گردید. سیکل احیای پروسکایت با واکنش ملکول‌های متان با اکسیژن‌های سطحی و شبکه انجام گردید. پس از مدت زمان مشخص، گاز متان قطع و نیتروژن به رآکتور تزریق گردید. برای جبران اکسیژن‌های از دست رفته و سوزاندن کک تشکیل شده، ابتدا گاز CO₂ و پس از آن از هوا استفاده گردید. مقدار CO₂ تولیدی در سیکل تولید گاز سنتز (احیاء) زیر ۵٪ بود که قابل مقایسه با روش‌های موجود است. با ادامه واکنش احیا، هیدروژن خالص تولید شده

مراجع

- [1]. Sharifi M., Haghghi M., Rahemi N., and Rahmani F., "A comparative synthesis and physicochemical characterizations of Ni/Al₂O₃ nanocatalyst via sequential impregnation and Sol-Gel methods used for dry reforming of methane," J. Pet. Res., Vol. 27, No. 2-96, pp. 146-159, Aug. 2017.
- [2]. Zamaniyan A., Ebrahimi H. and Mohammadzadeh J. S. S., "A unified model for top fired methane steam reformers using three-dimensional zonal analysis," Chem. Eng. Process. Process Intensif., Vol. 47, No. 5, pp. 946-956, 2008.

- [3]. Shayegh F., Rekabdar F., Akbar Zamani Brijanian H., Khakdaman H. and Masoudi M. R., "Designing syngas production pilot plant using H_2O/CO_2 reforming process," J. Pet. Res., Vol. 17, No. 56.2, pp. 4–14, Aug. 2013.
- [4]. Rezaei M., Alavi S. M., Sahebdel S. and Zi-fang Yan, "Stable catalyst for dry reforming process," J. Pet. Res., Vol. 18, No. 58, pp. 11–23, Aug. 2013.
- [5]. Nourbakhsh H., Rahbar Shahrouzi J., Ebrahimi H., Zamaniyan A. and Jafari Nasr M. R., "Experimental and numerical study of syngas production during premixed and ultra-rich partial oxidation of methane in a porous reactor," Int. J. Hydrogen Energy, 2019.
- [6]. Ebrahimi H. and Rahmani M., "Modeling chemical looping syngas production in a microreactor using perovskite oxygen carriers," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 43, Issue 10, pp. 5231-5248 2018.
- [7]. Nourbakhsh H., Rahbar Shahrouzi J., Zamaniyan A., Ebrahimi H. and Jafari Nasr M. R., "A thermodynamic analysis of biogas partial oxidation to synthesis gas with emphasis on soot formation," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 43, No. 33, pp. 15703–15719, Aug. 2018.
- [8]. De Groote A. M. and Froment G. F., "The role of coke formation in catalytic partial oxidation for synthesis gas production," Catal. Today, Vol. 37, No. 3, pp. 309–329, 1997.
- [9]. Sharifi M., Haghighi M., Alizadeh Eslami A., Rahmani F. and Rahemi N., "Synthesis and Characterization of Ni-Cu/ Al_2O_3 - ZrO_2 Nanocatalyst via Sequential Impregnation and Sol-Gel Methods Used in CH_4/CO_2 Conversion to Syngas," J. Pet. Res., Vol. 25, No. 85–1, pp. 142–157, Jan. 2016.
- [10]. Welty J. A. B., "Apparatus for conversion of hydrocarbons," 2,550,741, 1951.
- [11]. Otsuka K., Ushiyama T. and Yamanaka I., "Partial oxidation of methane using the redox of cerium oxide," Chem. Lett., 1993.
- [12]. Otsuka K., Sunada E., Ushiyama T. and Yamanaka I., "The production of synthesis gas by the redox of cerium oxide," Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 107, pp. 531–536, Jan. 1997.
- [13]. Otsuka K., Wang Y., Sunada E. and Yamanaka I., "Direct partial oxidation of methane to synthesis gas by cerium oxide," Journal of Catalysis, Vol. 175, Issue 2, pp. 152-160 1998.
- [14]. Stenberg V., Rydén M., Mattisson T. and Lyngfelt A., "Exploring novel hydrogen production processes by integration of steam methane reforming with chemical-looping combustion (CLC-SMR) and oxygen carrier aided combustion (OCAC-SMR)," International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 74, pp. 28-39, 2018.
- [15]. Rydén M., Lyngfelt A. and Mattisson T., "Chemical-Looping combustion and chemical-looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using ni-based oxygen carriers," Energy & Fuels, Vol. 22, No. 4, pp. 2585–2597, Jul. 2008.
- [16]. Adanez J., Abad A., Garcia-Labiano F., Gayan P. and de Diego L. F., "Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies," Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 38, No. 2, pp. 215–282, Apr. 2012.
- [17]. Han L., Zhou Z. and Bollas G. M., "Heterogeneous modeling of chemical-looping combustion. Part 1: Reactor model," Chem. Eng. Sci., Vol. 104, pp. 233–249, 2013.
- [18]. Luo S., Zeng L., Xu D., Kathe M., Chung E., Deshpande N., Qin L., Majumder A., Hsieh T. L., Tong A., Suna Zh. and Fan D L., "Shale gas-to-syngas chemical looping process for stable shale gas conversion to high purity syngas with a $H_2:CO$ ratio of 2:1," Energy Environ. Sci., 2014.

- [19]. Nadgouda S. G., Guo M., Tong A. and Fan L. S., "High purity syngas and hydrogen coproduction using copper-iron oxygen carriers in chemical looping reforming process," *Appl. Energy*, Vol. 235, pp. 1415–1426, Feb. 2019.
- [20]. Bhavsar S., Najera M., Solunke R. and Vesper G., "Chemical looping: To combustion and beyond," *Catal. Today*, Vol. 228, pp. 96–105, Jun. 2014.
- [21]. Cabello A., Gayán P., García-Labiano F., de Diego L. F., Abad A., Izquierdo M. T. and Adánez J., "Relevance of the catalytic activity on the performance of a NiO/CaAl₂O₄ oxygen carrier in a CLC process," *Appl. Catal. B Environ.*, Vol. 147, pp. 980–987, Apr. 2014.
- [22]. Hu J., Galvita V. V., Poelman H. and Marin B. G., "Advanced chemical looping materials for CO₂ utilization: a review," *Materials*, Vol. 11, No. 7. 2018.
- [23]. Lim H. S., Kang D. and Lee J. W., "Phase transition of Fe₂O₃-NiO to NiFe₂O₄ in perovskite catalytic particles for enhanced methane chemical looping reforming-decomposition with CO₂ conversion," *Appl. Catal. B Environ.*, Vol. 202, pp. 175–183, Mar. 2017.
- [24]. He F., Li X., Zhao K., Huang Z., Wei G. and Li H., "The use of La_{1-x}Sr_xFeO₃ perovskite-type oxides as oxygen carriers in chemical-looping reforming of methane," *Fuel*, Vol. 108, pp. 465–473, 2013.
- [25]. Zhao K., He F., Huang Z., Zheng A., Li H. and Zhao Z., "La_{1-x}Sr_xFeO₃ perovskites as oxygen carriers for the partial oxidation of methane to syngas," *Chinese J. Catal.*, Vol. 35, No. 7, pp. 1196–1205, 2014.
- [26]. Cheng Z., Qin L., Fan J. A. and Fan L.-S., "New insight into the development of Oxygen carrier materials for chemical looping systems," *Engineering*, Vol. 4, No. 3, pp. 343–351, 2018.
- [27]. Sastre D., Serrano D. P., Pizarro P. and Coronado J. M., "Chemical insights on the activity of La_{1-x}Sr_xFeO₃ perovskites for chemical looping reforming of methane coupled with CO₂-splitting," *J. CO₂ Util.*, Vol. 31, pp. 16–26, 2019.
- [28]. Kathe M., Empfield A., Sandvik P., Fryer C., Zhang Y., Blair E. and Fan L. S., "Utilization of CO₂ as a partial substitute for methane feedstock in chemical looping methane-steam redox processes for syngas production," *Energy Environ. Sci.*, Vol. 10, No. 6, pp. 1345–1349, 2017.



Syngas Production by Partial Oxidation of Methane and CO₂ Conversion Using Chemical Looping Method

Seyed Shabbir Mousavi, Hadi Ebrahimi* and Yahya Zamani

Gas Conversion Group, Gas Research Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

ebrahimih@ripi.ir

DOI: 10.22078/pr.2019.3665.2691

Received: April/06/2019

Accepted: November/24/2019

Introduction

Syngas, a mixture of hydrogen and carbon monoxide, could be produced from natural gas (or methane) and steam by methane reforming (SMR), partial oxidation (POX) and autothermal (ATR). Among all, SMR has been widely employed for large scale hydrogen and syngas production [1]. The process deals with high-energy consumption and cost. Both catalytic and non-catalytic POX have been already investigated in which an oxidant and a fuel are mixed and reacted in the reactor. While coke formation occurs in both cases [2,3], a source of pure oxygen should be prepared which demands extra cost. As an alternative process, chemical looping reforming (CLR) could overcome the issues. Also, the process has the following features: no need for pure oxygen, Low emission of CO₂ and better integrated process. In contrast to chemical looping combustion (CLC) in which CO₂ and H₂O are the main gases products, few investigations are found for CLR in literature for the production of H₂ and CO. Moreover, several other studies were done later in fluidized-bed, circulating bed reactors [4,6].

The current work deals with reduction of perovskite oxygen carrier, i.e. La_{0.7} Sr_{0.3} FeO₃ by methane to produce syngas followed by the reoxidation by both CO₂ and Air. Oxidation is performed with CO₂ followed by Air. While syngas is produced in the reduction reactor, CO₂ is reduced to CO as well as supplying a part of surface or lattice oxygen of the oxygen carrier.

Experimental Procedure

Catalyst synthesis

The mixed oxide perovskite La_{0.7}Sr_{0.3}FeO₃ was synthesized via combustion method. Based on the stoichiometric ratio, the distinct nitrate materials of La(NO₃)₃·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O and Co(NO₃)₂·6H₂O were mixed with 50 ml deionized water to form a solution. Then, an amount of glycine was added. The solution was evaporated at 70 °C before putting in the furnace at 250 °C. The catalyst is kept in the furnace until the combustion occurs with a full attention. The open areas of the furnace could move the exhausted gases. The calcination of the crushed oxygen carrier in the powder shape was then performed at 900 °C for about 6 h.

Catalytic activity tests

Both reduction and oxidation multicycles of the LSF731 tested in a fixed-bed tubular reactor. Type and an amount of the feeds are controlled by MFC-brooks. The ¼ inch reactor tube was filled with 2 gr catalysts kept with two sided SiC carbrandum and put into a tubular furnace. An electronic controller was employed to maintain the temperature of the furnace at 800 °C.

Results and Discussion

Figure 1 shows methane conversion for the reduction cycle. According to this figure, the CH₄ conversion was ascending in the first 30 min.

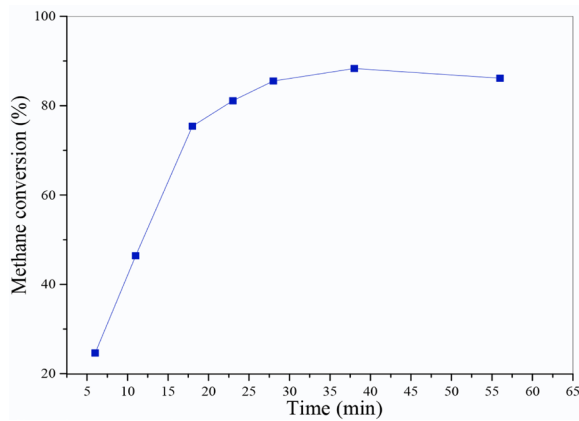


Fig 1: Methane conversion during the reduction cycle.

Figure 1. Methane conversion during the reduction cycle.

little reduced. In the first 30 min of the reduction, approximately 90% of methane is converted. **Figure 2** presents conversion of CO_2 to CO in the re-oxidation by only CO_2 . It is seen that almost all CO_2 is converted during the first 17 min while, other reactions such as oxygen filling is performed even up to 40 min.

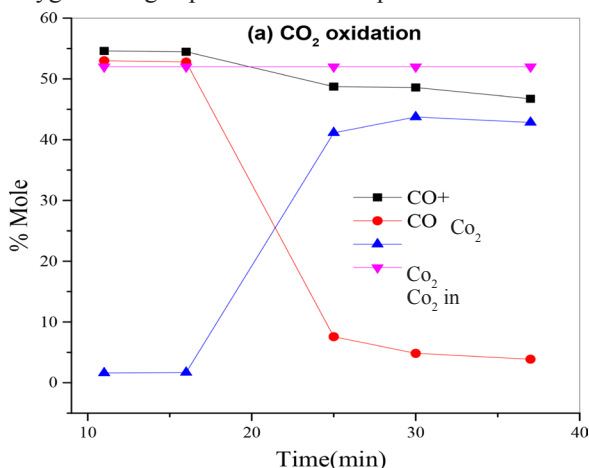


Fig 2: Products from oxidation with CO_2 .

Figure 3 shows the product distribution in the re-oxidation by Air. Amount of CO reaches about 16% in the first 5 min which indicates that no coke removal is resulted after this time.

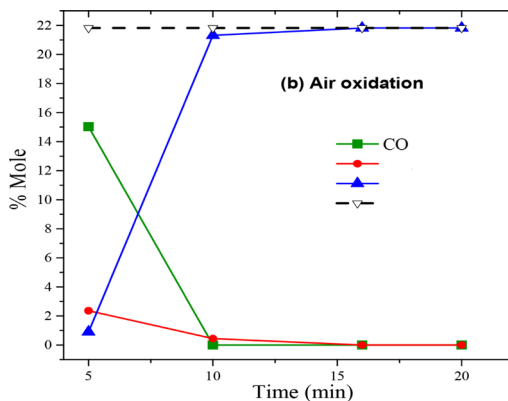


Fig 3: Products from oxidation with Air.

Conclusions

The current research was performed not only to produce syngas, but also to convert the greenhouse gas of CO_2 . A fixed-bed reactor was used to test the catalyst reduction by methane to produce syngas (with a 90% conversion in 30 min) followed by two re-oxidation steps: by CO_2 and Air. Since not all the formed cokes were removed from the lattice by CO_2 , an Air cycle was required. The oxidation steps have the main role of oxygen compensation, resulted from the reduction step. Nevertheless, the solid carbon formed during the methane conversion is removed in the re-oxidation reactors. The Air could produce 16% CO in a 5 min of the Air cycle.

References

- Zamaniyan A, Ebrahimi H, Mohammadzadeh J S S (2008) A unified model for top fired methane steam reformers using three-dimensional zonal analysis, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 47: 5.
- Nourbakhsh H, Rahbar Shahrouzi J, Zamaniyan A, Ebrahimi H, Jafari Nasr MR, A thermodynamic analysis of biogas partial oxidation to synthesis gas with emphasis on soot formation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43, 33: 15703–15719, Aug. 2018.
- De Groote A M, Froment G F (1997) The role of coke formation in catalytic partial oxidation for synthesis gas production, *Catal. Today*, 37, 3: 309–329.
- Stenberg V, Rydén M, Mattisson T, Lyngfelt A (2018) Exploring novel hydrogen production processes by integration of steam methane reforming with chemical-looping combustion (CLC-SMR) and oxygen carrier aided combustion (OCAC-SMR), *Int. J. Greenh. Gas Control*.
- Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T (2008) Chemical-Looping Combustion and Chemical-Looping Reforming in a Circulating Fluidized-Bed Reactor Using Ni-Based Oxygen Carriers, *Energy & Fuels*, 22, 4: 2585–2597.
- Adanez J, Abad A, Garcia-Labiano F, Gayan, P, de Diego L F (2012) Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 38, 2: 215–282.