

ارزیابی فناوری‌های نوین و توسعه یافته گاز سنتز برای مصارف GTL

غلامحسین صدیفیان

پست الکترونیکی: E-mail:Sodeifian@kashanu.ac.ir

چکیده

آماده سازی گاز سنتز یکی از بخش های پرهزینه فرآیند گاز به مایع (GTL) محسوب می شود. از اینرو در طی چندین ساله گذشته عمده تلاش محققان و پژوهشگران بر فناوری های تولید گاز سنتز با کارایی و بازدهی زیاد برای فرآیند فیشر تروپس معطوف بوده است. این مقاله بر پتانسیل فناوری های نوین و یا اصلاح شده برای تولید گاز سنتز در واحدها و کارخانه های بزرگ (GTL) تأکید و تمرکز دارد و سعی دارد تا به این سوال اساسی جواب دهد که در مقیاس وسیع صنعتی طی چند ساله آینده کدام فناوری می تواند به لحاظ اقتصادی و نیز رعایت جنبه های فنی با دیگر فناوری های تولید گاز سنتز رقابت کند.

واژگان کلیدی: گاز سنتز؛ رفرمینگ اتوترمال؛ رفرمینگ گاز داغ شده اکسیداسیون جزئی کاتالیستی؛ رفرمینگ غشاء سرامیکی

مقدمه

فرآیند تبدیل گاز به مایع (GTL)، عبارت است از تبدیل گاز طبیعی به سوخت های مایع که به طور عمده شامل سوخت های نوع دیزلی می باشد. اما جنبه های مطرح شده در این مقاله برای محصول دیگر GTL یعنی متانول نیز مورد استفاده قرار می گیرد. در راستای گسترش و توسعه انرژی که موضوع مهمی در جهان صنعتی امروز به شمار می رود، فرآیند GTL توجه روزافزونی را به خود جلب کرده است. در حال حاضر پروژه های متعدد و بزرگی در مراحل پیشرفته برای تولید سوخت های دیزلی یا متانول در حال انجام است.

آماده سازی گاز سنتز یکی از بخش های پرهزینه فرآیند GTL محسوب می شود. این مرحله شاید ۴۰ درصد از هزینه کل سرمایه گذاری (شامل واحد جداسازی هوا) را در مجموعه فرآیند مذکور، به خود اختصاص می دهد. از این رو انگیزه مضاعفی برای بهینه سازی و همچنین توسعه هر چه بیشتر فناوری های تولید گاز سنتز به منظور کاهش هزینه ها وجود دارد. فرآیندهای موجود برای تبدیل گاز سنتز در کارخانه های GTL، بر

اساس رفرمینگ با بخار، اکسیداسیون جزئی یا ترکیبی از این دو می باشد. امروزه جذاب ترین و اقتصادی ترین فناوری که مورد توجه قرار گرفته [۱-۲]. روش اتوترمال رفرمینگ^۱ با دمش اکسیژن می باشد، که توسط هالدور تاپسو^۲ با نسبت بخار به کربن (S/C) ۶ درصد به شکل تجاری در آمده است. کارخانه ای در اروپا بیش از سه سال است که به صورت تجاری در حال عملیات می باشد؛ همچنین کارخانه ای دیگر در آفریقای جنوبی با ظرفیت تولید ۱۷۰۰۰ بشکه در روز در جولای ۲۰۰۴ با رکورد فوق العاده بالایی در حال بهره برداری است. واحدهای دیگر در کشورهای هم چون قطر و نیجریه در مراحل شروع به کار، یا مراحل پیشرفته مهندسی و یا مراحل ساخت قرار دارند.

این مقاله بر پتانسیل فناوریهای نوین و یا اصلاح شده برای تولید گاز سنتز در واحدها و کارخانه های بزرگ GTL تأکید و تمرکز دارد که موارد زیر

1-Autothermal Reforming
2-Haldor Topsoe

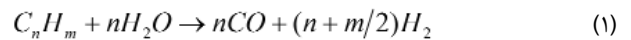
را شامل می‌شود:

- نسل جدید رفرمینگ اتوترمال^۱
- اتوترمال رفرمینگ در تلفیق با رفرمینگ گاز داغ شده^۲
- اکسیداسیون جزئی کاتالیستی^۳
- رفرمینگ غشاء سرامیکی^۴

وضعیت فناوری

فرآیند تولید گاز سنتز با استفاده از روش اتوترمال رفرمینگ در شکل ۱ نشان داده می‌شود. مراحل کلیدی و اصلی در این فرآیند شامل گوگردزدایی، پیش رفرمینگ آدیاباتیک (بی دررو)، اتوترمال رفرمینگ (ATR) و بازیابی حرارت می‌باشد [۳].

پیش رفرم آدیاباتیک، هیدروکربن‌های بزرگ‌تر را از طریق رفرمینگ بخار به مخلوطی از متان، بخار، هیدروژن و اکسیدهای کربن تبدیل می‌کند [۴-۶].



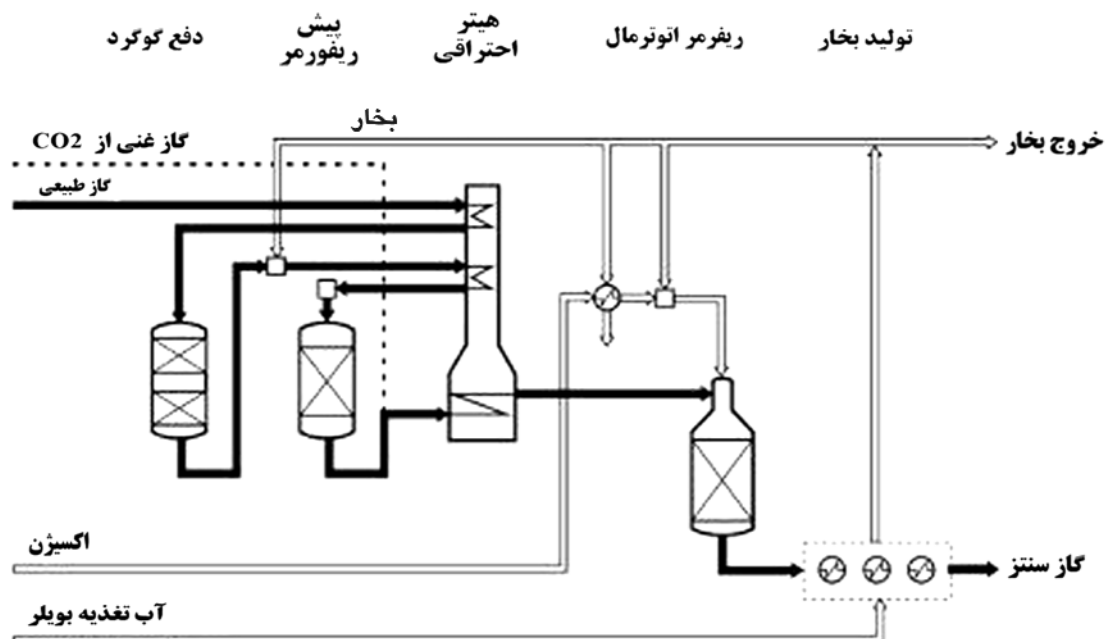
تبدیل هیدروکربن‌های بزرگ‌تر موجب دمای پیش گرم بیشتری برای فرآیند رفرمینگ اتوترمال گشته و در نتیجه اکسیژن بیشتری محفوظ می‌ماند. پیش رفرم با کاتالیست نیکل (درجه فعالیت زیاد) همراه با پایه

سرامیکی $MgAl_2O_4$ ، عمل می‌نماید. رفرم اتوترمال بخش کلیدی واحد گاز سنتز در یک کارخانه GTL محسوب می‌شود. راکتور (واکنشگاه) رفرمینگ اتوترمال، دارای طراحی فشرده‌ای است و حاوی مشعل، محفظه احتراق و بسترکاتالیستی است که در ظرف فولادی با پوشش نسوز قرار دارد. گاز طبیعی پیش رفرم شده با اکسیژن و بخار، در شرایط احتراق زیر حد استوکیومتری واکنش می‌دهد. مشعل، مخلوطی مناسب از جریان‌های خوراک را برای یک شعله نفوذی با رژیم جریان آشفته فراهم می‌سازد. در این حالت تمام اکسیژن موجود مصرف می‌شود.

در بسترکاتالیستی، گاز متان به طور مساوی در مقایسه با واکنش‌های رفرمینگ متان (معکوس ۲) و شیفت (واکنش ۲) آزاد می‌شود. کاتالیست موجود سبب تخریب دوده حاصل از هیدروکربن‌هایی هم چون اتیلن و استیلن در محفظه احتراق می‌شود. گاز سنتز تولیدی کاملاً عاری از دوده و اکسیژن است.

ترکیب مطلوب گاز سنتز برای فرآیند فیشر تروپس^۵ بر پایه تولید سوخت دیزل اغلب دارای شاخص (نسبت) هیدروژن به منوکسید کربن (H_2/CO) به میزان حدود دو می‌باشد. این نسبت به تنهایی بر اساس فرآیند رفرمینگ اتوترمال به دست نمی‌آید، به جز این‌که در نسبت‌های خیلی پایین بخار به کربن و نیز با تنظیم درجه حرارت‌های پیش گرم و دماهای خروج رفرمینگ اتوترمال، عملیات انجام شود. در عوض CO_2 یا هر گاز دیگر غنی از کربن قابل بازگشت خواهد بود؛ مثلاً از بخش سنتز فیشر تروپس کارخانه، می‌توان این گاز برگشتی را مهیا نمود تا نسبت هیدروژن به منوکسید کربن (H_2/CO) به میزان مطلوبی برسد.

- | | |
|-------------------------------|------------------------------|
| 1-ATR | 2- Gas Heated Reforming |
| 3-Catalytic Partial Oxidation | 4-Ceramic Membrane Reforming |



شکل ۱- نمودار جریان فرآیندی برای تولید گاز سنتز

فرآیند رفرمینگ اتوترمال در نسبت پایین تر بخار به کربن

فناوری رفرمینگ اتوترمال دارای پتانسیل قابل ملاحظه‌ای به ویژه برای کاهش نسبت بخار به کربن می‌باشد [۱۷]. نسبت بخار به کربن پایین‌تر، ترکیب گاز سنتز را بهبود بخشیده و بازگشت CO_2 را کاهش می‌دهد. از این رو، میزان سرمایه‌گذاری به ازای هر بشکه از محصول، کاهش یافته و امکان سرمایه‌گذاری برای خط لوله‌ای با ظرفیت بالاتر افزایش می‌یابد.

هم‌چنین کاهش نسبت بخار به کربن، میزان تشکیل کربن در پیش‌رفرم و تشکیل دوده در فرآیند رفرمینگ اتوترمال را کاهش می‌دهد. بهره‌برداری در یک بازه زمانی طولانی برای $S/C < 0.4$ در واحد آزمایشی تاپسو^۱ در هاستون واقع در تگزاس انجام گرفت تا داده‌های ضروری برای طراحی کارخانه‌ای با شرایط مطرح شده در بالا را با اطمینان زیاد در اختیار قرار دهد. در جدول ۱، جریان‌های شاخص برای پارامترهای کلیدی مختلف نشان داده شده است تا به این ترتیب تأثیر آن بر ظرفیت واحد هنگام کاهش نسبت S/C از ۰/۶ به ۰/۴ مشخص شود. بهینه‌سازی طراحی مکانیکی راکتور رفرمینگ اتوترمال شامل مشعل، دیواره نسوز، کاتالیست و تجهیزات مهم دیگر به موازات پیشرفت در راستای نسبت پایین تر بخار به کربن S/C ، انجام شده است. طراحی بهینه به همراه کاهش نسبت پایین بخار به کربن در طی چند سال آینده ظرفیت تولید را تا میزان ۱۵ درصد افزایش خواهد داد. انتظار می‌رود فناوری رفرمینگ اتوترمال با نسبت بخار به کربن $S/C=0.4$ در آینده‌ای نزدیک به شکل تجاری عرضه شود.

جدول ۱- جریان شاخص به عنوان تابعی از نسبت بخار به کربن

[۱۷S/C]

نسبت بخار به کربن S/C		
۰/۴	۰/۶	
۱۰۱	۱۰۰	خوراک گاز طبیعی + سوخت، خروجی (تن بر بشکه)
۹۸	۱۰۰	اکسیژن (۵۲)، خروجی (تن بر بشکه)
۵۶	۱۰۰	دی اکسید کربن بازگشتی، خروجی (تن بر بشکه)
۱۰۰	۱۰۰	گاز سنتز، خروجی (تن بر بشکه)
۹۳	۱۰۰	رفرمینگ اتوترمال خروجی (تن بر بشکه)

ترکیب فرآیند رفرمینگ اتوترمال و گاز داغ شده

از جمله قسمت‌های پرخرج مجموعه GTL، واحد جداسازی هوا^۲

است. واحد جداسازی هوا، نیازمند هزینه سرمایه‌گذاری زیادی است و اندازه فیزیکی تجهیزات اصلی محدودیتی برای ظرفیت واحد محسوب می‌شود. از این رو کاهش مصرف اکسیژن تأثیرات زیادی در برخواهد داشت. دمای بالای ورودی و دمای پایین خروجی، تنها در واحدهای رفرمینگ اتوترمال موجب کاهش اکسیژن مورد نیاز خواهد شد. دمای پایین خروجی منجر به افزایش نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن (H_2/CO) گشته و در نتیجه دی اکسید کربن (CO_2) برگشتی بیشتری مورد نیاز است. گرچه این موضوع بازده کربن فرآیند را افزایش می‌دهد اما عیب آن کارمقدار زیاد دی اکسید کربن و متان در گاز سنتز است که هر دو در فرآیند دمای پایین فیشرتروپس، بی‌اثرند [۱۰-۸].

از طریق تبدیل رفرمر تاپسو نوع سری- موازی^۳، قسمتی از حرارت جریان خروجی فرآیند رفرمینگ اتوترمال برای رفرمینگ بخار و نیز پیش گرم کردن خوراک در مبدل حرارتی رفرمر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

میزان بالای رفرمینگ بخار (در مقایسه با تنها پیش رفرمینگ آدیاباتیک) و مصرف کمتر اکسیژن، خود منجر به افزایش نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن می‌شود. این افزایش موجب می‌شود تا بازده کلی کربن در کارخانه افزایش یابد. دو طرح کاملاً متفاوت برای تلفیق دو فرآیند رفرمینگ گاز داغ و رفرمینگ اتوترمال وجود دارد: یکی چیدمان موازی و دیگری چیدمان سری که در شکل ۲ نشان داده شده است. در چیدمان سری هر دو رفرمر به طور مستقل تغذیه شده و امکان بهینه نمودن نسبت بخار به کربن به طور جداگانه فراهم می‌شود. اما رفرمر نوع سری^۴ به منظور اطمینان از نشتی کمتر متان باید در درجه حرارت‌های بالاتری نسبت به چیدمان سری عمل کند. در چیدمان سری همه‌گاز از میان رفرمر نوع سری عبور کرده و سپس وارد واحد رفرمینگ اتوترمال می‌گردد. این به این معنی است که کاتالیست رفرمینگ بخار قادر است نسبت بخار به کربن را در حد پایین تری تنظیم نماید. مشکل عمده در چیدمان سری و موازی خطر خوردگی دانه‌ای فلز است. طراحی مکانیکی، شامل نوع مواد از اهمیت زیادی برخوردار است. رفرمر با چیدمان موازی^۵ که به وسیله تاپسو با رفرمینگ اتوترمال طراحی شده است؛ به طور نسبی در نسبت بخار به کربن پایین، به همراه امکانات شرکت ساسل در سکاندا، افریقای جنوبی، از سال ۲۰۰۳ به طور موفقیت آمیزی مشغول عملیات بوده است.

نتایج مطالعات تطبیقی در جدول ۲ آورده شده است و حاکی از آن است که به خاطر شناخت بهتر پارامترهای عملیاتی و نیز فناوری نوین، واحدی منفرد با ظرفیت به مراتب بالاتر مورد انتظار است. کاهش هزینه در مقایسه با وضعیت کنونی فناوری رفرمینگ اتوترمال قابل توجه است. شایان ذکر است که فناوری رفرمینگ اتوترمال با نسبت پایین بخار به کربن هنوز قابل رقابت با فناوری‌های رفرمینگ نوین است. با مقایسه بازده‌های کلی مشخص می‌شود که فناوری رفرمر با چیدمان‌های سری و موازی به ویژه

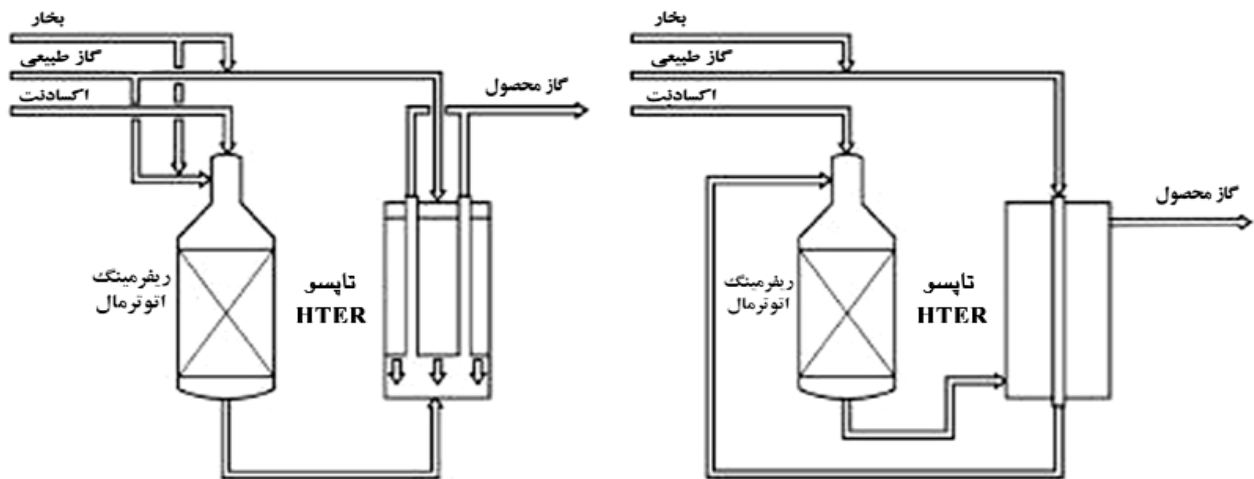
3- HTER-p/s

4- HTER-s

5- HTER-p

1-Topsoe

2- Air Separation Unit



شکل ۲- نمودار رفرمینگ گاز داغ در تلفیق با فرآیند رفرمینگ اتوترمال

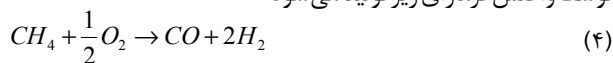
جدول ۲- نتایج حاصل از مطالعه تطبیقی [۱۷]

وضعیت	اتوترمال رفرمینگ	اتوترمال رفرمینگ در نسبت‌های پایین تر S/C	اتوترمال رفرمینگ با مبدل رفرمر موازی	اتوترمال رفرمینگ با مبدل رفرمر سری
نسبت بخار به کربن S/C	۰/۶	۰/۴	(۰/۴) / (۱/۱)	(۰/۴) / (۰/۵۵)
مصرف اکسیژن، تن بر بشکه	۱۰۰	۹۲	۸۲	۸۱
شاخص بازده کل (LHV)	۱۰۰	۱۰۵	۱۰۸	۱۰۹
SGU سرمایه‌گذاری به ازای شاخص بشکه بر روز	۱۰۰	۶۹	۸۱	۷۶
سرمایه‌گذاری AGU به ازای شاخص بشکه بر روز	۱۰۰	۸۳	۷۶	۷۴
سرمایه‌گذاری AGU + SGU به ازای شاخص بشکه بر روز	۱۰۰	۷۶	۷۹	۷۵

برای هنگامی که قیمت انرژی زیاد است، جذاب خواهد بود.

اکسیداسیون جزئی کاتالیستی و رفرمینگ غشاء سرامیکی

چهار چوب کلی فرآیند مجموعه GTL، بر اساس فرآیند رفرمینگ غشاء سرامیکی^۱ یا رفرمینگ اتوترمال یکسان است. تفاوت آن است که در فرآیند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی، مشعلی وجود نداشته [۱۱ و ۱۲] و تمام واکنش‌ها در بستری کاتالیستی یا یک راکتور یکپارچه انجام می‌شود. به طور کلی، گاز سنتز در یک فرآیند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی مستقیماً توسط واکنش گرم‌آزای زیر تولید می‌شود:



این واکنش به استوکیومتری مطلوب منجر شده و قادر است در دمای پایین انجام شود. گرچه مطالعات اساسی نشان می‌دهد که واکنش (۴) در

1- Ceramic Membrane Reforming

دماهای بالا می‌تواند انجام شود اما در عمل این واکنش همراه با رفرمینگ بخار و واکنش شیفت (معکوس) و احتراق واکنش دهنده‌ها و محصولات همراه است. بنابراین ترکیب گاز به دست آمده از طریق ملاحظات ترمودینامیکی و با فرض این که پارامترهای طراحی دارای مقادیر یکسانی با رفرمینگ اتوترمال هستند قابل پیش‌بینی می‌باشد. پیش‌گرم کردن خوراک برای فرآیند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی به اندازه رفرمینگ اتوترمال امکان‌پذیر نیست و این به دلیل وجود مخلوط شدیداً آتش‌زاد در جریان بالادستی کاتالیست‌ها می‌باشد. دمای خوداشتعالی این مخلوط بسته به خواص گاز حدود ۲۵۰°C می‌باشد. این مشکلی جدی برای پتانسیل فرآیندهای اکسیداسیون جزئی کاتالیستی در کارخانه‌های GTL محسوب می‌شود.

جدول ۳ مصرف گاز طبیعی و اکسیژن راکه از محدودیت دمای گاز ورودی ناشی می‌شود را نشان می‌دهد. با توجه به این نکته که

سرمایه‌گذاری مربوط به واحد جداسازی هوا بخش بزرگی از هزینه مجموعه GTL را به خود اختصاص می‌دهد، بنابراین روش اکسیداسیون جزئی کاتالیستی، اقتصادی به نظر نمی‌رسد [۱۳].

هوا در حدود فشار محیط باشد با توجه به اصول فناوری به نظر می‌رسد که انجام این پروژه در مقیاس کوچک صنعتی قابل انجام باشد؛ اما اجرای قطعی آن باید به اثبات رسد [۱۸-۱۷]. بررسی این موضوع که استفاده از روش رفرمینگ غشاء سرامیکی در کارخانه‌های بزرگ دارای قابلیت رقابت است یا خیر، کار مشکلی است زیرا سطح غشاء با ظرفیت آن مستقیماً ارتباط داشته و این برخلاف واحد جداسازی هوا است که به لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه‌تر است.

نتیجه‌گیری

این مقاله نشان می‌دهد که فناوری رفرمینگ اتوترمال از پیشرفت‌های مهم و بیشتری خبر می‌دهد که هم به عنوان یک روش و فناوری مجزا و نیز روشی تلفیقی، با مبدل رفرمر با چیدمان سری عمل می‌کند. این فناوری‌ها برای ۵ تا ۱۰ سال آینده حاکم خواهند بود. از آن جایی که فناوری غشایی از بسیاری جهات از جمله هزینه‌ها و بازدهی مطلوب دارای مزایایی فراوانی است و به طور جدی در بسیاری از زمینه‌های جداسازی در حال گسترش و توسعه می‌باشد از این روش رفرمینگ غشاء سرامیکی نتایج امیدوارکننده‌ای را نشان می‌دهد. با این همه، با توجه به این‌که هنوز باید موضوعات اساسی حل شوند، بنابراین روش رفرمینگ غشاء سرامیکی طی ده سال آینده روشی قابل رقابت با رفرمینگ اتوترمال یا ترکیبی از رفرمینگ اتوترمال و مبدل رفرمر محسوب نمی‌شود.

جدول ۳- مصرف‌گاز طبیعی و اکسیژن برای فرآیندهای اکسیداسیون جزئی کاتالیستی و رفرمینگ اتوترمال در کارخانه‌های GTL در نسبت بخار به کربن = ۳/۰ S/C [۱۷]

راکتور	دمای خوراک، ورودی راکتور	مصرف اکسیژن { تن بر بشکه }	مصرف گاز طبیعی { تن بر بشکه }
رفرمینگ اتوترمال	۶۵۰°C	۱۰۰	۱۰۰
اکسیداسیون جزئی کاتالیستی	۲۰۰°C	۱۱۸	۱۰۷

با رفرمینگ غشاء سرامیکی نیازی به واحد جداسازی هوا نیست. هوا از یک سمت غشاء وارد آن شده و از طریق آن اکسیژن باگزینش کامل (۱۰۰٪) به سمت دیگر انتقال یافته و با هیدروکربن‌ها به منظور تولید گاز سنتز واکنش می‌دهد [۶-۱۴].

در توسعه رفرمینگ غشاء سرامیکی، صحت مکانیکی و پایداری غشاء موضوعات مهمی و قابل بحثی به شمار می‌روند. اگر قرار باشد هوا تا فشار فرآیندی فشرده شود این روش اقتصادی به نظر نمی‌رسد. اگر فشار

مراجع

- gas heated reforming technology, Syntex, (1998).
- [11] Ter Har L.W., Vogel J.E., Proceedings of the Sixth World Petr. Congr., Vol. 4, Frankfurt, 383-389 (1969).
- [12] Ernst S.W., Venables S.C., Christensen P.S. and Berthelsen A.C., Hydrocarb. Process. 29, 100-108, (2000).
- [13] Bodke L. and Schmidt, L.D., J. Catal. 179-185 (1998).
- [14] Rostrup-Nielsen J.R., Catal. Today 21, 257-263 (1994).
- [15] Dyer P.N. and Chen C.M., US DOE H2 Program Review, "Engineering Development of Ceramic Membrane Reactor Systems for Converting Natural Gas to Hydrogen and Synthesis Gas for Liquid Transportation Fuels." San Ramon CA, May (2000).
- [16] Dyer P.N. and Chen C.M., US DOE H2 Program Review, Baltimore MD, April 2001, "Engineering Development of Ceramic Membrane Reactor Systems for Converting Natural Gas to Hydrogen and Synthesis Gas for Liquid Transportation Fuels." Baltimore MD, April (2001)
- [17] Bakkerud Per K. Update on synthesis gas production for GTL, Catal. Today, 23-31, (2005).
- [18] Udovich C.A., Stud. Surf. Sci. Catal. 119, 4282-4289, (1997).
- [1] Rostrup-Nielsen J.R., "Syngas in perspective", Catalyst Today, 71, 243-247, (2002).
- [2] Rostrup-Nielsen J.R. and Dybkjaer K., Aasberg-Petersen, Prepr. ACS Petr. Chem. Div. 45 (2), 186-192 (2000).
- [3] Alan English, Ian A. Forbes, "Synthesis gas production- the reforming route", Nitrogen & Methanol 29, 18-25 (1999).
- [4] Rostrup-Nielsen J.R., Catalytic steam reforming, in: J.R. Andersen, M. Boudart (Eds.), Catalysis, Science and Technology, Vol. 5, Springer, Berlin, 1984 (Chapter 1).
- [5] Gard N.R., Nitrogen 39, 25-31 (1966).
- [6] Rostrup-Nielsen J.R. Phys. Chem. Chem. Phys. 3, 283-298 (2001).
- [7] English A. and Forbes Ian A., "Synthesis gas production- the reforming route", Nitrogen & Methanol 29, 43-49 (1999).
- [8] Korobitsyn M.A., van Berkel F.P.F, Christie G.M., "Soft as a gas separator", ECN-Fuels, Conversion & Environment, (2000).
- [9] Kitchen, D. & Mansfield, K., "ICI'S New synthesis gas technology", European Applied Research Conference on natural gas Eurogas, Norway, June 1-3, (1992).
- [10] Abbott, J., "GTL syngas Generation using syntex