

ریفرمینگ متان با کربن دی اکسید در رآکتورهای کوپل شده حرارتی: روشی برای تولید گازسنتز همراه با کاهش نشر گازهای گلخانه‌ای

سعید عباسی¹، محسن عباسی^{2*}، فیروز طبخی³

¹ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، ایران

² استادیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

³ استادیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

دریافت: 94/5/21 پذیرش: 97/7/14

چکیده

امروزه هیدروژن و گازسنتز دو ماده اولیه بسیار مهم در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی محسوب می‌شوند که نیاز به این دو ماده به طور چشم‌گیری روبه‌روز در حال افزایش است. بنابراین، تلاش برای یافتن فرآیندهای اقتصادی و دوست‌دار محیط‌زیست برای تولید این مواد، لازم و ضروری است. از مهم‌ترین روش‌های تولید گازسنتز گازی کردن زغال سنگ، تبدیل متان با بخار آب، اکسیداسیون جزئی متان، تبدیل اتوترمال متان، تبدیل متان با کربن دی اکسید و فرآیند تری ریفورمینگ متان می‌باشند. در این مقاله، تحقیقات انجام شده در زمینه تبدیل متان با کربن دی اکسید و همچنین کوپل این روش با روش‌های دیگر تولید گازسنتز ارائه شده است. نتایج تحقیقات صورت گرفته نشان می‌دهد فرآیند تبدیل متان با کربن دی اکسید به دلیل کاهش نشر گازهای گلخانه‌ای و تولید گاز سنتزی مناسب جهت فرآیندهای پایین‌دستی، می‌تواند جایگزین مناسبی برای فرآیندهای حال حاضر مانند تبدیل متان با بخار آب باشد.

کلمات کلیدی: گازسنتز، کربن دی اکسید، تبدیل متان با کربن دی اکسید، ریفورمینگ خشک متان، کوپل رآکتورها

مقدمه

گازسنتز در اصطلاح به مخلوط‌های گازی اطلاق می‌شود که محتوی کربن‌مونوکسید و هیدروژن به نسبت‌های مختلف باشند. برای تولید گازسنتز عمدتاً از فرآیند تبدیل متان با بخار آب استفاده می‌شود. این گاز می‌تواند خوراک اولیه فرآیندهایی مانند تولید متانول، اتیلن گلیکول، واکنش‌های هیدروفرمیل‌دار کردن، سنتز فیشر-تروپش، احیای سنگ آهن و تهیه الکل‌های سنگین، دی‌متیل اتر، استرها، کتون‌ها، هیدروکربن‌های سبک و...

*m.abbasi@pgu.ac.ir



باشد. علاوه بر این در سال‌های اخیر، تقاضا برای گاز هیدروژن در صنایع پتروشیمی جهت فرآیندهای هیدروتريتينگ و هیدروکراکینگ افزایش یافته است [1]. در حال حاضر، متداول‌ترین روش تولید گاز سنتز استفاده از فرآیند تبدیل متان با بخار آب است. در این روش هیدروکربن‌ها روی سطح کاتالیست (عمدتاً نیکل) واکنش می‌دهند و تولید هیدروژن و کربن‌مونوکسید می‌کنند. البته تبدیل متان با بخار آب دارای چند مشکل است: گرماگیر بودن واکنش، مشکلات خوردگی مربوط به وجود بخار در تجهیزات، نیاز به تولید بخار اضافی جهت جلوگیری و به تاخیر انداختن غیرفعال شدن کاتالیست به دلیل رسوب کربن که سبب افزایش انرژی مصرفی جهت تولید گاز سنتز می‌شود. در این راستا به عنوان نمونه، هفتاد درصد هزینه تولید متانول مربوط به تولید گاز سنتز می‌باشد [2]. علاوه بر این، فرآیند تبدیل متان با بخار آب، تولید گاز سنتز با نسبت هیدروژن به کربن‌مونوکسید حدود سه یا بیشتر می‌کند که برای فرآیندهای تولید متانول و سنتز فیشر-تروپش مناسب نیست [3]. با توجه به نقش گسترده گاز سنتز در تولید انواع مواد صنعتی، مطالعات گسترده‌ای در سال‌های اخیر برای تولید آن انجام گرفته است. همچنین با افزایش نگرانی از نشر گازهای گلخانه‌ای از جمله کربن‌دی‌اکسید، تمایل محققان برای جایگزینی و استفاده از کربن‌دی‌اکسید به جای بخار آب برای تولید گاز سنتز افزایش یافته است. فرآیند تبدیل متان با کربن‌دی‌اکسید (ریفرمینگ خشک متان) سبب تولید گاز سنتزی مناسب جهت فرآیندهای پایین‌دستی از جمله سنتز فیشر-تروپش منجر می‌شود. از دیگر مزایای فرآیند ریفرمینگ خشک متان نسبت به روش مرسوم تبدیل متان با بخار آب، می‌توان به این موارد اشاره کرد: در مناطقی که آب برای مصارف صنعتی در دسترس نباشد این روش مناسب‌تر می‌باشد، استفاده از این روش باعث کاهش نشر کربن‌دی‌اکسید می‌شود و از طرفی باعث کاهش انرژی مصرفی از طریق کاهش وابستگی به نفت خام می‌شود. ریفرمینگ خشک به طور گسترده در صنعت به عنوان ریفرمینگ ثانویه برای کاهش نسبت هیدروژن به کربن‌مونوکسید تولیدی از ریفرمینگ متان با بخار آب به کار می‌رود [4]. اما با تمام این موارد، ریفرمینگ خشک به تنهایی قادر به کاهش نشر آلودگی نمی‌باشد. ریفرمینگ خشک نیز مانند تبدیل متان با بخار آب دارای واکنش‌های گرماگیر است و در صورتی که از احتراق سوخت‌های فسیلی برای تامین گرمای مورد نیاز واکنش‌ها استفاده شود، نشر آلودگی کاهش نمی‌یابد و بلکه بیشتر نیز می‌شود. از دیگر مشکلات ریفرمینگ خشک می‌توان به تشکیل کک روی سطح کاتالیست اشاره کرد که منجر به غیرفعال شدن آن می‌شود. برای تامین گرمای مورد نیاز ریفرمینگ خشک می‌توان از کوپل این فرآیند با فرآیند اکسیداسیون جزئی متان [۵، ۱] و یا فرآیند متان ریفرمینگ سه گانه متان بهره برد.

لزوم جلوگیری از انتشار کربن‌دی‌اکسید در جو

امروزه گرم شدن زمین¹ پدیده‌ای است که سبب افزایش میانگین دمای سطح زمین و اقیانوس‌ها گردیده است. طی 100 سال گذشته، کره زمین به طور غیرطبیعی حدود 0/74 درجه سانتی‌گراد گرم‌تر شده که این موضوع دانشمندان را نگران کرده است. برخی معتقدند که دهه‌های پایانی قرن بیستم، گرم‌ترین سال‌های 400 سال اخیر بوده است. گزارش‌ها نشانگر آن است که ده مورد از گرم‌ترین سال‌های جهان تنها از سال 1990 تا سال

¹Global warming

2007 به ثبت رسیده است که این میزان در 150 سال گذشته بی سابقه بوده است. همچنین گفته می شود که گرم شدن زمین در سال 2100 میلادی باعث خشک سالی شدید، گرمای سوزان و توفان های وحشتناک خواهد شد [6]. سازمان بین دولتی تغییرات آب و هوایی¹ و آکادمی ملی علوم آمریکا²، تولید گازهای گلخانه ای³ را علت اصلی پدیده گرم شدن زمین معرفی می کنند. تحقیقات نشان می دهند که بین افزایش میزان گازهای گلخانه ای موجود در اتمسفر با گرم شدن کره زمین ارتباط مستقیمی وجود دارد. کربن دی اکسید یکی از مهم ترین گازهای گلخانه ای است که مانع از خروج تشعشعات گرمایی زمین عمدتاً در محدوده امواج فروسرخ⁴ می شود و این باعث افزایش دمای زمین می گردد. آژانس حمایت از محیط زیست⁵ در سال 2005 میلادی، تجمع کربن دی اکسید در اتمسفر را 35% بالاتر از زمان انقلاب صنعتی اعلام کرده است [7]. به دلیل برهم خوردن تعادل در تولید گازهای گلخانه ای، تلاش های بسیاری برای کاهش یا توقف انتشار کربن دی اکسید از فعالیت های صنعتی بشری بر پایه پیمان کیوتو⁶ انجام گرفته است. پیمان کیوتو دولت ها را ملزم می کند که برای جلوگیری از اثر منفی تغییرات آب و هوا، انتشار گازهای گلخانه ای به جو را کاهش دهند. با این حال همچنان سرعت انتشار گاز کربن دی اکسید در جو افزایش می یابد. نکته نگران کننده این است که براساس پیش بینی های انجام شده به وسیله آژانس بین المللی انرژی، تقاضای جهانی برای انرژی از سال 2000 تا 2030 هر سال به طور میانگین 1/7 درصد افزایش می یابد [8]. بر مبنای آخرین گزارش ملی ایران به سازمان ملل در سال 1994 میلادی، میزان انتشار گازهای گلخانه ای به وسیله ایران سالانه 350 میلیون تن اعلام شد. گفته می شود این میزان امروزه به بیش از 420 میلیون تن در سال رسیده است. براساس اعلام مسئولان و با استناد به ارقام فوق، ایران در میان کشورهای گروه دو پروتکل جهانی کیوتو که عمدتاً کشورهای در حال توسعه هستند، چهارمین کشور تولیدکننده گازهای گلخانه ای است که بیش از 75 درصد آن از مصرف بالای سوخت و انرژی در کشور ناشی می شود. براساس این اطلاعات، ایران در زمینه تولید کربن دی اکسید مقام هجدهم را در جهان دارد.

کوپل رآکتورها

امروزه کنترل های زیست محیطی و درخواست برای استفاده از انرژی با رشد بسیار سریعی در حال گسترش است و همچنین صنایع شیمیایی با چالش توسعه ی فرآیندها و تولید محصولات جدید مواجه هستند [9]. بدین منظور، مهندسين شیمی به دنبال چاره ای برای توسعه و یکی کردن فرآیندهای شیمیایی⁷ برای رسیدن به یک بازده انرژی مناسب و حداقل کردن هزینه ها و همچنین جلوگیری از انتشار مواد خطرناک به محیط زیست هستند. یکی از روش های بهبود فرآیندهای مهندسی شیمی استفاده از واکنش های فرآیندهای

¹Intergovernmental Panel on Climate Change(IPCC)

²National Academy of Sciences(NAS)

³Greenhouse gases

⁴ Infrared waves

⁵Environmental Protection Agency

⁶Kyoto Protocol to the United Nations Framework

⁷Process intensification



مختلف و کوپل¹ واکنش‌های گرماگیر² با واکنش‌های گرمازا³ است. استفاده از انرژی تولید شده توسط واکنش گرمازا در جهت تامین انرژی مورد نیاز واکنش گرماگیر توجیهی برای بهینه‌سازی انرژی در این روش می‌باشد [10-11]. عملکرد راکتورهای کوپل شده دقیقاً مشابه با عملکرد دستگاه‌های انتقال گرمایی پوسته-لوله‌ای می‌باشد. این دستگاه‌ها شامل یک سری لوله هستند که در درون یک پوسته قرار گرفته‌اند [12]. در این دستگاه‌ها از دو سیال گرم و سرد استفاده می‌شود که یکی در لوله‌ها و دیگری در پوسته قرار می‌گیرد. بسته به اینکه کدام چیدمان بازده حرارتی بالاتری را دارد، می‌توان چیدمان سیال گرم و سرد را انتخاب کرد. به طور کلی، سه روش کلی برای کوپل راکتورها به هم وجود دارد که عبارتند از [13-14]:

1- کوپل مستقیم⁴

2- کوپل احیا شونده (سیکلی)⁵

3- کوپل بهبود یافته (غیرمستقیم)⁶

در کوپل مستقیم، هر دو واکنش گرمازا و گرماگیر در یک راکتور و به طور هم‌زمان انجام می‌شوند. در این روش، میزان انتقال حرارت بسیار مناسب می‌باشد، اما از طرفی مشکل محدوده‌ی عملیاتی دما برای کاتالیست‌ها نیز وجود دارد. کوپل مستقیم خود نیز به دو طریقه قابل انجام می‌باشد. در روش اول، کاتالیست‌های واکنش‌های گرمازا و گرماگیر با هم مخلوط می‌باشند و در همه نقاط بستر هر دو واکنش گرمازا و گرماگیر انجام می‌شوند. مشکل اصلی در این دسته از راکتورها این است که بستر کاتالیستی باید بتواند هر دو واکنش گرماده و گرماگیر را با هم و در کنار هم در یک بستر انجام دهد، بدون آن‌که بستر در ضمن انجام واکنش اول دچار افت فعالیت کاتالیست گردد. روش دیگر، روش پی‌درپی است. در این روش، کاتالیست‌ها در هم مخلوط نشده و به صورت مجزا و پی‌درپی در قسمت‌های مختلف راکتور قرار می‌گیرد. در کوپل احیا شونده سیکلی، از یک یا چند بستر که از مخلوط دو کاتالیست پر شده‌اند، استفاده می‌کنند. برای اجرای این نوع کوپل، ابتدا مواد اولیه واکنش گرمازا را از روی بستر عبور می‌دهند و سپس مواد اولیه واکنش گرماگیر را وارد بستر گرم شده توسط واکنش گرمازا می‌کنند تا گرمای بستر را بگیرد و بستر دوباره برای انجام واکنش گرمازا آماده شود. در روش سوم (کوپل بهبود یافته) دو واکنش گرمازا و گرماگیر به صورت فیزیکی از هم جدا باقی می‌مانند. دیواره جدا کننده واکنش‌های گرمازا و گرماگیر از یکدیگر به دو نوع فلزی و غشایی تقسیم می‌شوند. در این کوپل، اگر از دیواره فلزی استفاده شود فقط انتقال حرارت از طریق آن صورت خواهد گرفت و در مقابل اگر دیواره غشایی به کار گرفته شود، هر دو پدیده انتقال جرم و انتقال حرارت به صورت هم‌زمان از طریق آن رخ می‌دهد. شکل‌های (1) و (2) تبدیل متان را در کوپل ریفرمینگ با بخار آب-ریفرمینگ سه‌گانه نشان می‌دهند.

¹ couple

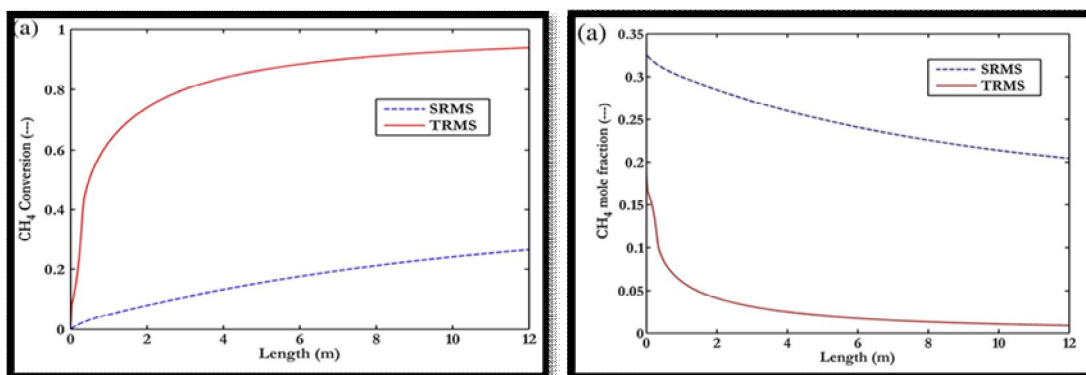
² Endothermic

³ Exothermic

⁴ Direct coupling

⁵ Regenerative coupling

⁶ Recuperative coupling



شکل شماره 1، ضریب تبدیل متان بر حسب طول راکتور تبدیل متان با بخار آب و ریفرمینگ سه گانه متان [15].

شکل شماره 2، درصد مولی متان بر حسب طول راکتور در تبدیل متان با بخار آب و ریفرمینگ سه گانه متان [15].

فرآیندهای متداول تولید گازسنتز

به طور کلی فرآیندهای تبدیل کردن به گاز¹ و تبدیل²، برای تولید هیدروژن و گاز سنتز از سوخت‌های فسیلی به کار می‌روند. فرآیندهای تبدیل کردن به گاز برای تبدیل زغال سنگ و خوراک‌های مایع سنگین نظیر سوخت‌های سنگین پالایشگاهی به گازسنتز به کار برده می‌شوند. فرآیندهای تبدیل، برای تبدیل کردن سوخت‌های سبک نظیر گاز طبیعی یا خوراک مایع سبک مثل نفتا به گاز سنتز و هیدروژن استفاده می‌شوند. با توجه به میادین عظیم گاز طبیعی در ایران، برای تولید هیدروژن و گازسنتز فرآیندهای تبدیل به صورت گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [16].

فرآیند تبدیل متان با بخار آب

از آنجا که بیشتر شبیه‌سازی‌ها و تحقیقات انجام گرفته فرآیند ریفرمینگ خشک متان در مقیاس صنعتی براساس فرآیند تبدیل متان با بخار آب می‌باشد، به صورت مختصر به معرفی این فرآیند پرداخته می‌شود. تبدیل متان با بخار آب به صورت گسترده در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد، در حال حاضر 48% هیدروژن تولیدی و 80% آمونیاک تولیدی با استفاده از این روش تولید می‌شود. فرآیند تبدیل متان با بخار آب، گازسنتزی با نسبت هیدروژن به کربن مونوکسید بالا بر اساس واکنش شیمیایی گرماگیر زیر تولید می‌کند.



در این فرآیند، گاز متان و بخار آب در مجاورت کاتالیست از نوع نیکل درون لوله‌های یک راکتور بستر ثابت قرار داده می‌شوند و در دمای بالا، متان طبق واکنش بالا تبدیل به گازسنتز می‌شود. در ادامه نیز، با استفاده از واکنش³ WGS، کربن مونوکسید تبدیل به کربن دی‌اکسید و هیدروژن در یک واکنش تعادلی گرمازا می‌شود.



¹ Gasification

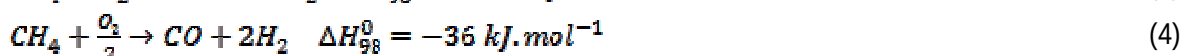
² Reforming

³ Water Gas Shift Reaction

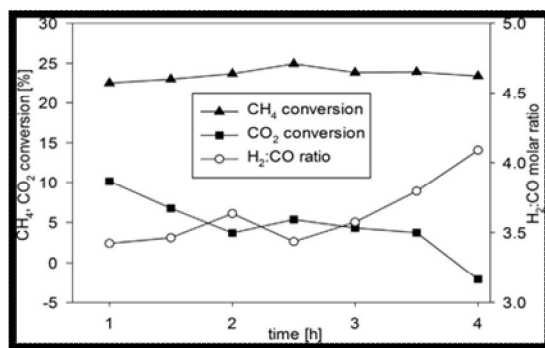
با استفاده از یک چگالنده، بخار آب در خروجی راکتور مایع شده و از مخلوط گازها جدا می‌گردد. همچنین هیدروژن با خلوص بالا به کمک فرآیند¹(PSA) جدا می‌گردد. واکنش تبدیل متان با بخار آب بسیار گرماگیر است و گرمای مورد نیاز این واکنش از احتراق گاز متان در کوره تامین می‌شود [17].

فرآیند ریفرمینگ سه گانه متان²

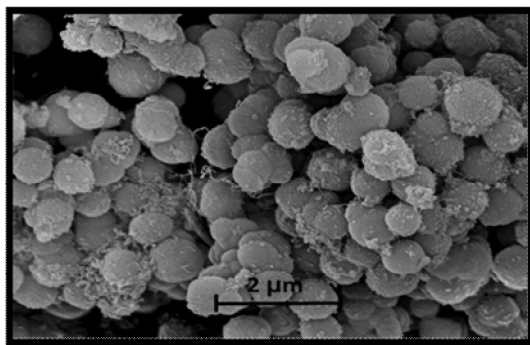
برای استفاده موثر و بازده بالا از کربن دی‌اکسید و متان که از جمله گازهای گلخانه‌ای می‌باشند راهکارهای گسترده‌ای پیشنهاد شده است. استفاده از ریفرمینگ سه گانه متان یک راهکار مناسب جهت کاهش این گازها و همچنین تولید گاز ارزشمند سنتز می‌باشد. ریفرمینگ سه گانه ترکیبی از ریفرمینگ خشک متان، اکسیداسیون جزیی متان و ریفرمینگ متان با بخار آب می‌باشد [18].



در شکل 3 کاتالیست نیکل و در شکل 4 تبدیل متان و کربن دی‌اکسید بر روی این کاتالیزور در دمای 550 درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود.



شکل شماره 3. کاتالیست نیکل در فرآیند ریفرمینگ سه گانه متان [19]



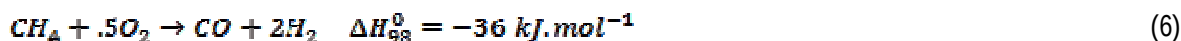
شکل شماره 4. ضریب تبدیل مواد اولیه بر حسب زمان در فرآیند ریفرمینگ سه گانه متان [19]

¹ Pressure swing adsorption

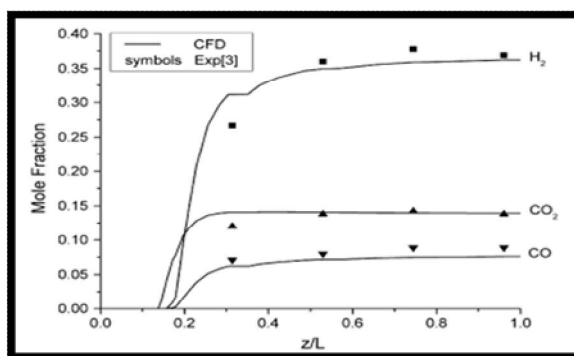
² Tri reforming

فرآیند اکسیداسیون جزئی متان

فرآیند اکسیداسیون جزئی متان از دیگر فرآیندهای موثر جهت تولید هیدروژن و گازسنتز می باشد. این فرآیند گرماگیر می باشد و برای انجام واکنش نیاز به استفاده از کاتالیست ندارد. در این روش، گازسنتز با نسبت هیدروژن به کربن مونوکسید برابر با یک تولید می شود [20].



شکل (5) تولید هیدروژن و کربن مونوکسید را بر حسب طول در یک راکتور اکسیداسیون جزئی متان نشان می دهد.



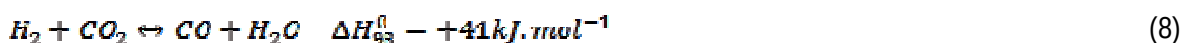
شکل شماره 5. درصد مولی محصولات بر حسب طول راکتور در فرآیند اکسیداسیون جزئی متان [21]

فرآیند تبدیل متان با کربن دی اکسید¹

در فرآیند تبدیل متان با کربن دی اکسید، گازسنتز با نسبت هیدروژن به کربن مونوکسید نزدیک به یک، در یک واکنش تعادلی بسیار گرماگیر به صورت زیر تولید می شود:



همزمان با واکنش فوق، واکنش (RWGS)² به صورت زیر روی سطح کاتالیست انجام می گیرد و سبب می شود نسبت هیدروژن به کربن مونوکسید در گازسنتز تولیدی کمتر از یک شود [22]:



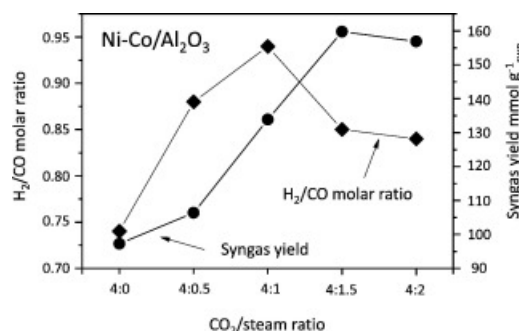
به دلیل احتمال تشکیل کک در فرآیند تبدیل متان با کربن دی اکسید، استفاده از کاتالیست های گران قیمت نظیر رودیم³ مفید می باشد. همچنین در صورت استفاده از کاتالیست های ارزان تر مانند نیکل، برای جلوگیری از تشکیل کک روی سطح کاتالیزور، باید واکنش در دماهای بالاتر از 1000 درجه سانتی گراد انجام گیرد [25-23]. باید اشاره کرد که گرمای مورد نیاز جهت انجام تبدیل متان با کربن دی اکسید بیشتر از واکنش تبدیل متان با بخار آب است، این واکنش به عنوان یک واکنش دوست دار محیط زیست مطرح می شود. علت دوست دار محیط زیست بودن فرآیند تبدیل متان با کربن دی اکسید، کاهش انتشار کربن دی اکسید در جو به منظور تولید گازسنتز و هیدروژن است. شکل (6) نسبت هیدروژن به کربن مونوکسید کمتر از یک را در محصولات تولیدی

¹ Dry reforming of methane

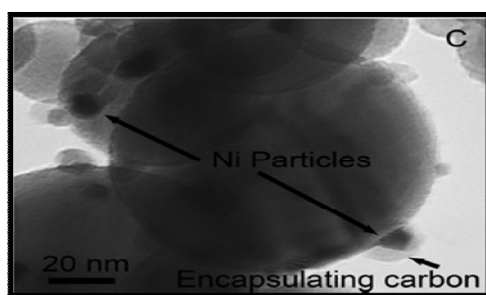
² Reverse Water Gas Shift Reaction

³ Rhodium

یک راکتور آزمایشگاهی فرآیند تبدیل متان با کربن دی اکسید نشان می دهد [26]. همچنین شکل (7) تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از کاتالیست نیکل در فرآیند ریفرمینگ خشک متان را نشان می دهد [27].



شکل شماره 6. نسبت محصولات تولیدی بر حسب طول راکتور در فرآیند ریفرمینگ خشک متان [26]



شکل شماره 7. تشکیل کربن بر روی کاتالیست نیکل در فرآیند ریفرمینگ خشک متان [27]

تحقیقات انجام شده در زمینه فرآیند تبدیل متان با کربن دی اکسید

نخستین تحقیق آزمایشگاهی در زمینه استفاده از فرآیند تبدیل متان با کربن دی اکسید برای تولید هیدروژن در سال 1928 میلادی توسط فیشر و تروپش انجام گرفت. آن ها از کاتالیست هایی نظیر نیکل، آهن، مس و کبالت بر پایه خاک رس و آلومینا استفاده کردند و بازده واکنش را با استفاده از این کاتالیست ها مقایسه کردند. نتایج آزمایشات نشان داد که نیکل بر پایه آلومینا کاتالیست مناسبی برای انجام این واکنش می باشد. در سال 1967 میلادی، بودرو و همکارانش با مکانیسمی شبیه به واکنش تبدیل متان با بخار آب، یک معادله سرعت برای واکنش تبدیل متان با کربن دی اکسید بر روی کاتالیزور نیکل پیشنهاد کردند [28]. در سال 1972 میلادی، نیلسون تحقیق گسترده ای در مورد تشکیل کک روی سطح کاتالیزور نیکل در حین انجام واکنش تبدیل متان با کربن دی اکسید انجام داد [29]. نتایج تحقیق نشان داد که واکنش های تجزیه متان¹ و تسهیم نامتناسب کربن منواکسید² در دماهای پایین از مهم ترین عوامل تشکیل کک روی سطح کاتالیزور نیکل می باشد. در سال 1991 میلادی، آزمایشات ریچاردسون نشان داد که کاتالیزور رودیم بدون تمایل به تشکیل

¹ Methane decomposition

² Carbon monoxide disproportionation

کک در دماهای متوسط با سرعت واکنش بسیار خوب می‌تواند در واکنش تبدیل متان با کربن‌دی‌اکسید مورد استفاده قرار گیرد [30]. در همین زمینه، تحقیقات نیلسون نشان داد که عملکرد کاتالیست رودیم در واکنش تبدیل متان با کربن‌دی‌اکسید بسیار بهتر از کاتالیست نیکل است، هر چند که گران بودن این کاتالیست در مقایسه با کاتالیست نیکل باید مدنظر قرار گیرد [31]. البته بردفورد در سال 1999 میلادی، تحقیقات انجام گرفته در زمینه واکنش تبدیل متان با کربن‌دی‌اکسید را در یک مقاله مروری خلاصه کرد [15]. در سال 2000 میلادی، پرابهو و همکارانش فرآیند تبدیل متان با کربن‌دی‌اکسید را با استفاده از کاتالیست رودیم در یک راکتور بستر ثابت غشایی در مقیاس آزمایشگاهی شبیه‌سازی کردند و نشان دادند که قابلیت تولید هیدروژن خالص با سرعت تولید مناسب در این راکتور غشایی وجود دارد [32]. در همین زمینه، آباشار فرآیند کوپلینگ تبدیل متان با بخار آب و کربن‌دی‌اکسید را در یک راکتور غشایی ارائه و شبیه‌سازی کرد. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که افزودن کاتالیست نیکل جهت انجام واکنش تبدیل متان با کربن‌دی‌اکسید در بستری که واکنش تبدیل متان با بخار آب انجام می‌گیرد، سبب پیشرفت واکنش تعادلی و تولید هیدروژن بیشتر می‌شود [33].

نتایج آزمایشات کوریگا و لونا¹ در سال 2007 میلادی نشان داد که افزودن فلز رودیم در کاتالیست نیکل، سبب بهبود سرعت واکنش تبدیل متان با کربن‌دی‌اکسید و کاهش تشکیل کک روی سطح کاتالیست می‌شود [34]. در زمینه تشکیل کک روی سطح کاتالیست از نظر ترمودینامیکی یک تحقیق کامل توسط نیکو و امین در سال 2011 میلادی ارائه شده است [35]. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که امکان تشکیل کک در واکنش تبدیل متان با کربن‌دی‌اکسید در دماهای بالاتر از 1400 کلوین وجود ندارد. همچنین نتایج نشان دادند که علاوه بر دما سایر پارامترها نظیر فشار و نسبت کربن‌دی‌اکسید به متان در خوراک ورودی روی مقدار کک تشکیل شده تاثیرگذار است. در زمینه انجام واکنش تبدیل متان با کربن‌دی‌اکسید در فشارهای بالا باید اشاره شود که تحقیقات کمی در این زمینه انجام گرفته است. در سال 2013 میلادی، کاهل² و همکارانش واکنش تبدیل متان با کربن‌دی‌اکسید را روی کاتالیستی از نوع پالادیم در محدوده دمای 1200-1300 کلوین و تا فشار 20 اتمسفر در مقیاس آزمایشگاهی بررسی کردند [36]. نتایج نشان داد که افزودن فشار سبب افزایش تولید کک و کاهش تولید گاز سنتز می‌شود. همچنین آن‌ها بیان کردند که افزودن هیدروژن و بخار آب در خوراک ورودی سبب کاهش تشکیل کک روی سطح کاتالیست می‌شود. در پایان باید اشاره شود که در چند سال اخیر به دلیل بحث گرمایش زمین، تحقیقات فراوانی در زمینه بهبود بازده فرآیند تبدیل متان با کربن‌دی‌اکسید با کاتالیست‌های مختلف انجام شده است [37-39].

کاربرد تبدیل متان با کربن‌دی‌اکسید در صنعت

در حال حاضر تبدیل متان با کربن‌دی‌اکسید بیشتر در مقیاس آزمایشگاهی و مدل‌سازی مورد بررسی قرار می‌گیرد. با این وجود از این فرآیند به عنوان ریفرمینگ ثانویه به صورت صنعتی استفاده شده است. دو

¹ Quiroga and Luna

² kahle



تکنولوژی که تبدیل متان با کربن دی اکسید در آنها به صورت صنعتی توسعه پیدا کرده است، عبارتند از: Calcor processes و SPARG.

از فرآیند SPARG جهت کاهش نسبت هیدروژن به کربن منواکسید تولیدی از تبدیل متان با بخار آب تا 1/8 استفاده می شود. در نتیجه، گاز سنتز تولیدی مناسب برای سنتز اسید استیک و دی متیل اتر می شود [40]. از فرآیند Calcor processes جهت افزایش خلوص کربن منواکسید استفاده می شود و نسبت هیدروژن به کربن منواکسید گاز سنتز تولیدی تا 0/42 کاهش می یابد [41].

مقایسه کوپل ریفرمینگ خشک متان با روش های دیگر تولید گاز سنتز

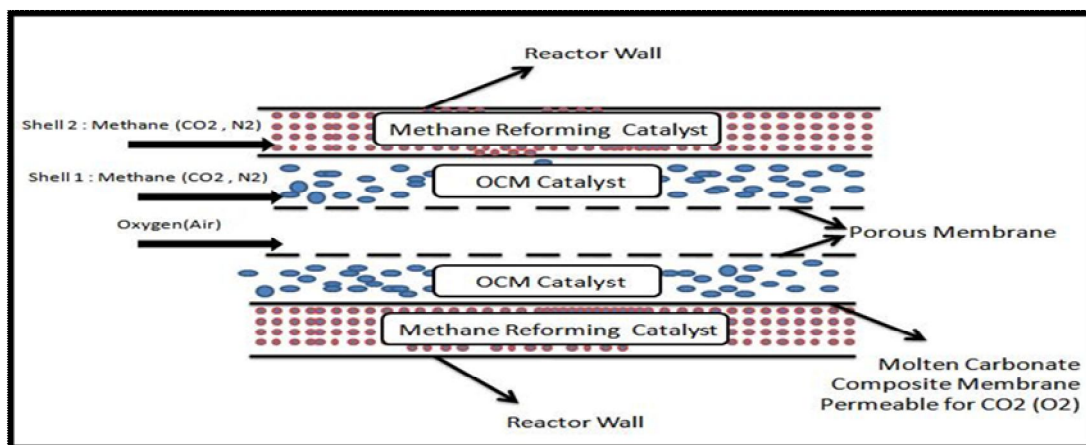
از آنجا که ریفرمینگ خشک متان یک فرآیند گرماگیر می باشد، در نتیجه برای تامین گرمای آن باید یک راهکار مناسب بکار برده شود. در صورتی که برای تامین گرما از روش های مرسوم مانند کوره استفاده شود، نه تنها آلودگی محیط زیست با استفاده از روش ریفرمینگ خشک متان کاهش نمی یابد، بلکه به دلیل استفاده از سوخت های فسیلی در کوره، نشر گازهای گلخانه ای افزایش می یابد. برای رفع این مشکل و افزایش بازده و افزایش صرفه اقتصادی می توان برای تامین گرمای مورد نیاز ریفرمینگ خشک متان از فرآیندهای گرمای ریفرمینگ سه گانه یا سوختن ناقص متان و فرآیند زوج شدن اکسایشی متان (OCM^1) بهره برد.

در فرآیند اکسیداسیون جزئی متان از سوختن ناقص متان، گاز سنتز با نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن برابر با 2 در یک واکنش گرمازا تولید می شود. در چند سال اخیر فعالیت تحقیقاتی در زمینه اکسیداسیون جزئی متان، عمدتاً به علت مزایایی که نسبت به روشهای دیگر دارد، رونق گرفته است. اولاً واکنش گرماده، تبدیل بازده بالایی دارد. بنابراین راکتور از نظر حرارتی در مقایسه با فرآیندهای گرماگیر، بسیار اقتصادی می باشد. دوماً، مزیت دیگر این است که موازنه محصولات (نسبت هیدروژن به کربن منوکسید) برای سنتز متانول بسیار ایده آل می باشد. از آنجا که این فرآیند در دما و فشار بالا انجام می گیرد، با استفاده از کاتالیست دمای عملیاتی را کاهش می دهند. با وجود مزایایی این روش، مشکلاتی هنوز باقی مانده که مانع از صنعتی شدن کامل این روش و افزایش صرفه اقتصادی آن می شود. نیاز به دستگاه های تولید اکسیژن خالص برای این فرآیند، دما و فشار بالا، تشکیل کک و دوده، احتمال انفجار به دلیل استفاده از اکسیژن خالص از جمله مشکلات این روش می باشد.

شکل شماره (8) کوپل ریفرمینگ خشک متان با فرآیند زوج شدن اکسایشی متان توسط گودینی و سانگ در یک راکتور 25 سانتی متری با استفاده از گازهایی مانند هوا، متان و کربن دی اکسید را نشان می دهد. در مورد اقتصادی و عملیاتی بودن این روش، باید ابتدا جایگاه فرآیند زوج شدن اکسایشی متان و مشکلات عملیاتی و اقتصادی بودن آن را بررسی کرد. به طور کلی، فرآیند زوج شدن اکسایشی متان که جهت تولید اتیلن با استفاده از اکسیداسیون کاتالیستی متان در حضور اکسیژن مطرح می شود همراه با مشکلات عملیاتی درصد تبدیل پایین مواد اولیه به محصولات و تشکیل مواد جانبی فراوان است. همچنین این فرآیند نیاز به دمای بالا (حدود 1100 کلوین) دارد و انجام تحقیقات در جهت بهبود عملکرد کاتالیست ها و طراحی راکتورهای بهتر

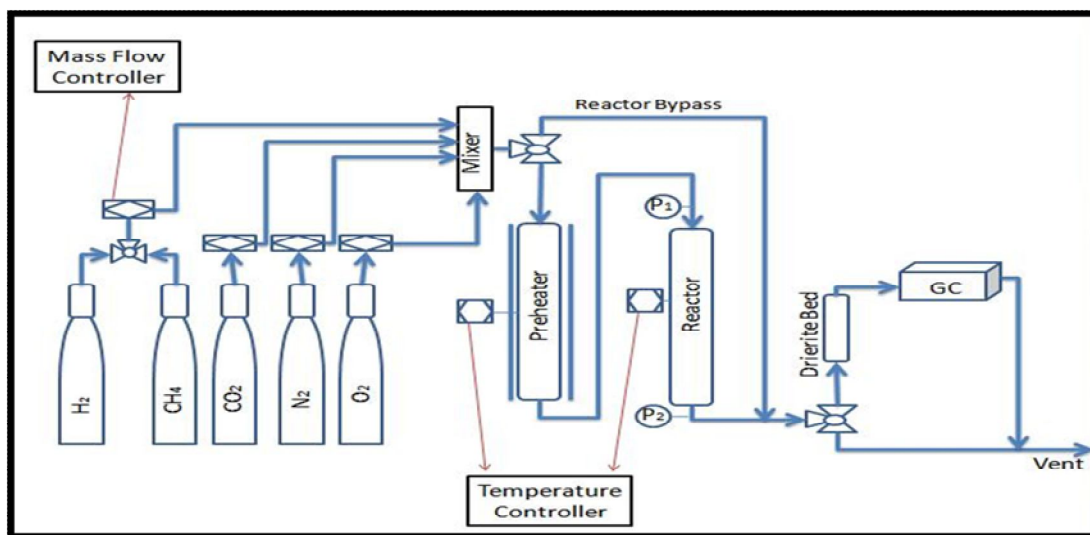
¹ Oxidative coupling of methane

نظیر راکتورهای غشایی و راکتورهای همراه با جاذب ضروری است. بنابراین با توجه به این مسائل و مشکلات ساخت غشاهای عبوردهنده کربن دی اکسید در مقیاس صنعتی، طرح پیشنهادی گودینی و سانگ در حال حاضر اقتصادی نبوده و تحقیقات بیشتر در این زمینه ضروری است.



شکل شماره 8. شماتیک راکتور استفاده شده توسط سانگ برای کوپل ریفرمینگ خشک متان و OCM [39]

در تحقیق دیگری فوو، کوپل ریفرمینگ خشک متان با اکسیداسیون جزیی را در یک واحد پایلوت مورد بررسی قرار داد. کاتالیست مورد استفاده در آزمایش نیکل و جهت آنالیز محصولات و مواد اولیه از کروماتوگرافی گازی استفاده گردید [42]. شکل (9) شماتیک این آزمایش را نشان می دهد. نتایج تحقیقات فو نشان داد که با تغییر دمای واکنش و و بهینه کردن نسبت کربن دی اکسید به متان در خوراک ورودی، آن می توان تا حد زیادی مشکل تشکیل کک را کاهش داد و بازده تولید گاز سنتز را افزایش داد.



شکل شماره 9. پایلوت آزمایشگاهی فوو برای بررسی کوپل ریفرمینگ خشک متان با اکسیداسیون جزیی متان [42].



در ادامه تحقیقات، عباسی و همکاران امکان استفاده از فرآیند ریفرمینگ سه گانه متان جهت تامین انرژی فرآیند تبدیل متان با کربن دی اکسید در یک راکتور کوپل شده حرارتی صنعتی را بررسی کردند [43]. نتایج نشان داد که درصد تبدیل متان در خروجی راکتور کوپل شده حرارتی برای فرآیند ریفرمینگ سه گانه متان و تبدیل متان با کربن دی اکسید به ترتیب 63% و 93% می باشد.

همچنین عباسی و همکاران در سال 2015 امکان استفاده از فرآیند حلقه شیمیایی احتراق¹ جهت تامین انرژی فرآیند تبدیل متان با کربن دی اکسید در راکتورهای کوپل شده حرارتی صنعتی را بررسی کردند [44] و هدف از این تحقیقات ذخیره سازی کربن دی اکسید و عدم انتشار آن در جو توسط فرآیند حلقه شیمیایی احتراق به عنوان یک فرآیند محیط زیستی در راستای کاهش گرمایش زمین و مصرف همزمان کربن دی اکسید ذخیره شده در فرآیند تبدیل متان با کربن دی اکسید بود. نتایج تحقیقات نشان دهنده امکان پذیر بودن این فرآیند با استفاده از حامل های اکسیژن بر پایه نیکل، آهن و منگنز بود.

نتیجه گیری

امروزه صنایع شیمیایی، بخش عمده ای از اقتصاد صنعتی دنیای بشر را تشکیل می دهد و تولید مواد شیمیایی یکی از بنیادی ترین ضرورت های صنایع مختلف است. در این زمینه، تولید گازسنتز به عنوان ماده اولیه بسیاری از این صنایع با استفاده روش های جدید دوست دار محیط زیست و پربازده ضروری می باشد. از طرفی مشکلات مربوط به نشر گازهای گلخانه ای مانند کربن دی اکسید در اتمسفر شده باعث افزایش نگرانی ها شده است. بنابراین با استفاده از روش های جدید تولید گازسنتز مانند ریفرمینگ خشک متان و فرآیند ریفرمینگ سه گانه متان و کوپل آنها با یکدیگر می توان گام موثری در افزایش بازده انرژی تولید گازسنتز و کاهش نشر گازهای گلخانه ای کمک کرد. به صورت خلاصه مزایای این فرآیندها عبارتند از:

- استفاده از ریفرمینگ خشک متان باعث تولید گاز سنتزی با نسبت H_2/CO نزدیک به 1 می شود که مناسب جهت فرآیندهای پایین دستی نظیر تولید الکل های سنگین مانند ایزوپروپانول می باشد.
- استفاده از ریفرمینگ سه گانه باعث تولید گاز سنتزی با نسبت H_2/CO بین 1 و 2 می شود که مناسب برای سنتز فیشر-تروپش می باشد.
- استفاده از کوپل ریفرمینگ متان با کربن دی اکسید و ریفرمینگ سه گانه باعث حذف کوره از این فرآیند و جلوگیری از انتشار کربن دی اکسید در جو می شود.

منابع

1. Peña, M.A., Gómez, J.P., and Fierro, J.L.G., New catalytic routes for syngas and hydrogen production. Applied Catalysis A: General, vol.144, 1996, pp 7-57.
2. Rostrup-Nielsen, J.R., Production of synthesis gas. Catalysis Today, vol.18, 1993, pp 305-324.

¹ Chemical Looping Combustion (CLC)

3. Tsang, S.C., Claridge, J.B., and Green, M.L.H., Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. *Catalysis Today*, vol. 23, 1995, pp 3-15.
4. Rostrup-Nielsen, J.R., *Catalytic Steam Reforming Catalysis Science and Technology*, Berlin. 1984
5. Bharadwaj, S.S. Schmidt, L.D., Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. *Fuel Processing Technology*, vol. 42, 1995, pp 109-127.
6. Climate Change 2007. Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, 2007.
7. IPCC. IPCC Special Report: Carbon Dioxide Capture and Storage, 2005.
8. Birol, f., *World Energy Outlook 2006*, International Energy Agency (IEA), 2006.
9. Moulijn, J., Stankiewicz, A., Grievink, J. G., Orak, A., Process intensification and process systems engineering: A friendly symbiosis, *Comput Chem Eng*, vol. 32, 2008, pp 3-11.
10. Ponce-Ortega, J., Al-Thubaiti, M., El-Halwagi, M., Process intensification: New Understanding and Systematic Approach, *Chem Eng Process*, vol. 53, 2012, pp 63-75.
11. Zafir, M., Gavrilidis, A., "Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor, *Chem Eng Sci*, vol. 58, 2003, pp 3947-3960.
12. Saunders, E. A., *Heat exchangers: selection, design and construction*, New York: Longman Scientific and Technical 1988.
13. Rahimpour, M. R., Dehnavi, M. R., Allahgolipour, F., Iranshahi, D. and Jokar, S. M., Assessment and comparison of different catalytic coupling exothermic endothermic reactions. *Applied energy*, vol. 99, 2012, pp 496-512.
14. Dittmeyer, R., Caro, J., Ertl, G., Knozinger, H., Schuth, F., Witkamp, J., *Handbook of heterogeneous catalysis*, 2008.
15. Farniaei, M., Rahnama, H., Abbasi, M., Rahimpour, M., R., Simultaneous production of two types of synthesis gas by steam and tri-reforming of methane using an integrated thermally coupled reactor: mathematical modeling, *International Journal of energy research*, 2014, vol. 38, pp 1260-1277
16. Aasberg-Petersen, K., Dybkjær, I., Ovesen, C.V., Schjødt, N.C., Sehested, J., Thomsen, S.G. Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 3, 2013, pp 423-459.
17. Ventura, C., Azevedo, J.L.T., Development of a numerical model for natural gas steam reforming and coupling with a furnace model. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, 2010, pp 9776-9787.
18. Song, C. Tri-reforming: A new process for reducing CO₂ emission. *Chemical Innovation*, vol. 31, 2001, pp 21-26.
19. Artur J. Majewski, Joseph Wood, Tri-reforming of methane over Ni@SiO₂ catalyst, School of Chemical Engineering, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, UK/ 2014
20. Wender, I., Reactions of synthesis gas, *Fuel Processing Technology* vol. 48, 1996, pp 189-297.
21. Liming Shi, David J. Bayless, Michael, E., Prudich A CFD model of autothermal reforming, *International Journal of Hydrogen*, vol. 34, 2009, pp 7666 – 7675.
22. Er-rbib, H., Bouallou, C., Werkoff, F., Dry Reforming of Methane – Review of Feasibility Studies, *Chemical Engineering Transactions*, vol. 29, 2012, pp 163-168.
23. Foo, S.Y., Oxidative dry reforming of methane over alumina-supported Co-Ni catalyst systems, Ph.D Thesis, the University of New South Wales, Sydney, Australia, 2012.



24. Nikoo, M.K., Amin, N.A.S., Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation, *Fuel Processing Technology*, vol.92, 2011, pp 678–691.
25. Bradford, M.C.J., Vannice, M.A., CO₂ Reforming of CH₄, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, vol.41, 1999, pp1–42.
26. Saad, J.M, Williams, P.T., Manipulating the H₂/CO ratio from dry reforming of simulated mixed waste plastics by the addition of steam, *Fuel Processing Technology*, vol.156, 2017, pp 331–338.
27. Gould, Troy D., Montemore, M., Lubers, M., Ellis, D., Weimer, W., Falconer, J., Medlin, W., Enhanced dry reforming of methane on Ni and Ni-Pt catalysts synthesized by atomic layer deposition, *General*, vol.492, 2015, pp107–116.
28. Whitmore, N.W., Greenhouse gas catalytic reforming to syngas, M.S Thesis, the Columbia University, New York, USA, 2007.
29. Rostrup-Nielsen, J.R., Equilibriums of decomposition reactions of carbon monoxide and methane over nickel catalysts, *Journal of Catalysis*, vol.27, 1972, pp343–356.
30. Richardson, J.T., Paripatyadar, S.A., Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium, *Applied Catalysis* 61, vol.61, 1990, pp 293–309.
31. Rostrup-Nielsen, J.R., Production of synthesis gas, *Catalysis Today*, vol.18, 1994, pp305–324.
32. Prabhu, A.K., Liu, A., Lovell, L.G., Oyama, S.T., Modeling of the methane reforming reaction in hydrogen selective membrane reactors, *Journal of Membrane Science*, vol.177, 2000, pp 83–95.
33. Abashar, M.E.E., Coupling of steam and dry reforming of methane in catalytic fluidized bed membrane reactors, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.29, 2004, pp799 – 808.
34. Quiroga, M.M.B., Luna, A.E.C., Kinetic Analysis of Rate Data for Dry Reforming of Methane, *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol.46, 2007, pp 5265–5270.
35. Nikoo, M.K., Amin, N.A.S., Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation, *Fuel Processing Technology*, vol.92, 2011, pp 678–691.
36. Kahle, Lea C.S., Roussière, T., Maier, L., Delgado, K.H., Wasserschaff, G., Schunk, S.A., Deutschmann, O., Methane Dry Reforming at High Temperature and Elevated Pressure: Impact of Gas-Phase Reactions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol.52, 2013, pp 11920–11930.
37. Lim, Y., Lee, C., Jeong, Y.S., Song, H., Lee, C.J., Han, C., Optimal Design and Decision for Combined Steam Reforming Process with Dry Methane Reforming to Reuse CO₂ as a Raw Material, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol.52, 2012, pp 4982–4989.
38. Liu, D., Wang, Y., Shi, D., Jia, X., Borgna, A., Lau, R., Yang, Y., Methane reforming with carbon dioxide over a Ni/ZrO₂-SiO₂ catalyst: Influence of pretreatment gas atmospheres, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.37, 2012, pp 10135–10144.
39. Godini, H.R., Xiao, S., Kim, M., Gorkio, S., Song, S., Wozny, G., Dual-membrane reactor for methane oxidative coupling and dry methane reforming: Reactor integration and process intensification, *Chemical Engineering and Processing*, vol.74, 2013, pp 153–164.
40. Udengaard, N.R., Bak Hansen, J.-H., Hanson, D.C., and Stal, J.A., Sulfur Passivated Reforming Process Lowers Syngas H₂/CO Ratio. *Oil & Gas Journal*, vol. 90, 1992, pp 62–67.
41. Teuner, S.C., Neumann, P., and Von Linde, F., CO through CO₂ Reforming: The Calcor Standard and Calcor Economy Processes, *Oil Gas European Magazine*, vol.3, 2001, pp 44–46.



42. Foo, S.Y., Cheng, C.K., Nguyen, T.-H., Adesina, A.A., Oxidative CO₂ reforming of methane on Alumina-Supported Co-Ni catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol.49, 2010, pp10450-10458.
43. Abbasi, M., Farniaei, M., Rahimpour, M.R., Shariati A., Syngas production in a novel methane dry reformer by utilizing of tri-reforming process for energy supplying: Modeling and simulation, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2014, vol. 20 pp 132-146.
44. Abbasi, M., Farniaei, M., Rahimpour, M.R., Shariati A., Abbasi, S. Synthesis Gas Production with Simultaneous CO₂ Capturing and Consuming: Application of Chemical Looping Combustion by Employing Fe₄₅-Al₂O₃ and Mn₄₀/Mg-ZrO₂ Oxygen Carriers, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 2015, vol. 93, pp 2124-2134.
45. Abbasi, M., Farniaei, M., Rahimpour, M.R., Shariati A., Simultaneous syngas production with different H₂/CO ratio in a multi-tubular methane steam and dry reformer by utilizing of CLC, *Journal of Energy Chemistry* 2015, vol. 24, pp 54-64.