



آزمایشگاه تحقیقاتی مهندسی فرآیند به کمک کامپیوتر (CAPE)

دانشگاه علم و صنعت ایران

فرآیندهای پتروشیمی

شماره ۱: گاز سنتز

آزمایشگاه تحقیقاتی مهندسی فرآیند به کمک کامپیوتر (CAPE)

دانشگاه علم و صنعت ایران

گردآوری: دکتر نوراله کثیری

عضو هیات علمی دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه علم و صنعت ایران

مدیر آزمایشگاه تحقیقاتی مهندسی فرآیند به کمک کامپیوتر

تنظیم: امین تموزی

شماره ۱

پاییز ۱۴۰۱

فهرست مطالب:

- معرفی گاز سنتز
- اهمیت و جایگاه گاز سنتز در صنعت پتروشیمی
- عمده مصارف گاز سنتز
- روش‌های تولید گاز سنتز
- اطلاعات تجاری تولید گاز سنتز

همکاران این شماره:

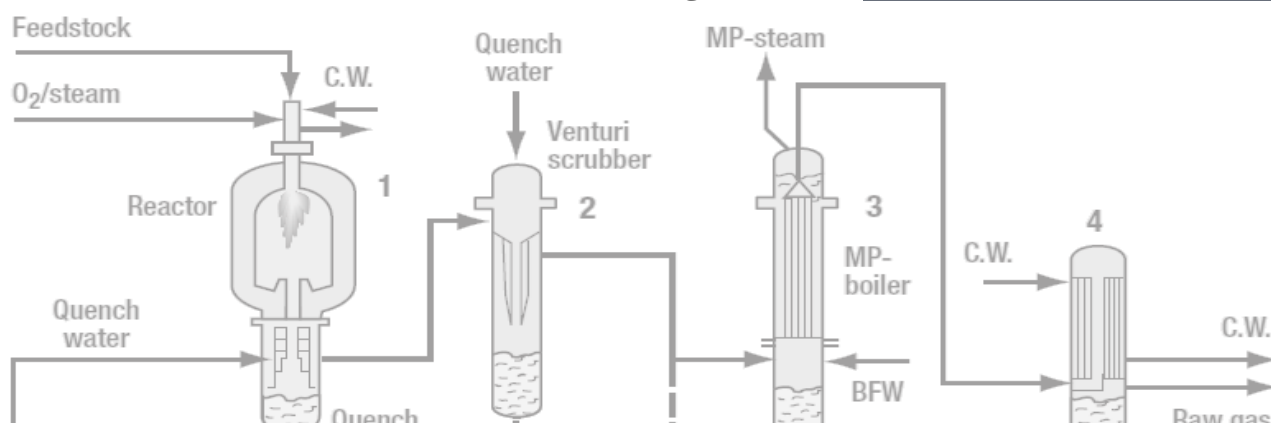
- غزل حاتمی
- سنا جمشیدی فرد
- امین تموزی

گاز سنتز به مخلوط‌های گازی اطلاق می‌شود که محتوی مونوکسیدکربن و هیدروژن به نسبت‌های مختلف باشند. از هیدروکربن‌ها، زغال‌سنگ، نفت، گاز طبیعی و پسماندهای نباتی و حیوانی برای تولید گاز سنتز استفاده می‌شود. گاز سنتز به‌عنوان یک محصول میانی در صنعت پتروشیمی برای تولید سوخت، سنتز محصولات پرارزش و بسیاری موارد دیگر استفاده می‌شود. گاز سنتز ماده اولیه بسیار با ارزشی جهت تولید مواد متنوع شیمیایی است. با استفاده از این گاز و فرایندهای مختلف، می‌توان مواد متنوع شیمیایی را تولید نمود. اکثر روش‌های استفاده از گاز طبیعی جهت تولید فراورده‌های با ارزش، مستلزم تولید گاز سنتز به‌عنوان حد وسط می‌باشند.

چین و کشورهای خاورمیانه بیشترین سهم را در تولید گاز سنتز دارند. پیش‌بینی می‌شود در سال ۲۰۲۶ چین ۵۷ درصد از تولید گاز سنتز را به خود اختصاص دهد که بیشتر این محصول از روش گازی سازی زغال‌سنگ به دست می‌آید.

تولید گاز سنتز با توجه به نوع خوراک از روش‌های مختلفی صورت می‌گیرد که شامل گازی کردن زغال‌سنگ، ریفورمینگ بخارآب، اکسیداسیون جزئی، ریفورمینگ اتوترمال و ریفورمینگ ترکیبی تبدیل حرارتی هستند.

در ایران تولید گاز سنتز به‌عنوان ماده میانی برای تولید متانول، آمونیاک و بسیاری از سایر واحدهای پتروشیمی به کمک انواع روش‌های ریفورمینگ از گاز طبیعی به دست می‌آید.



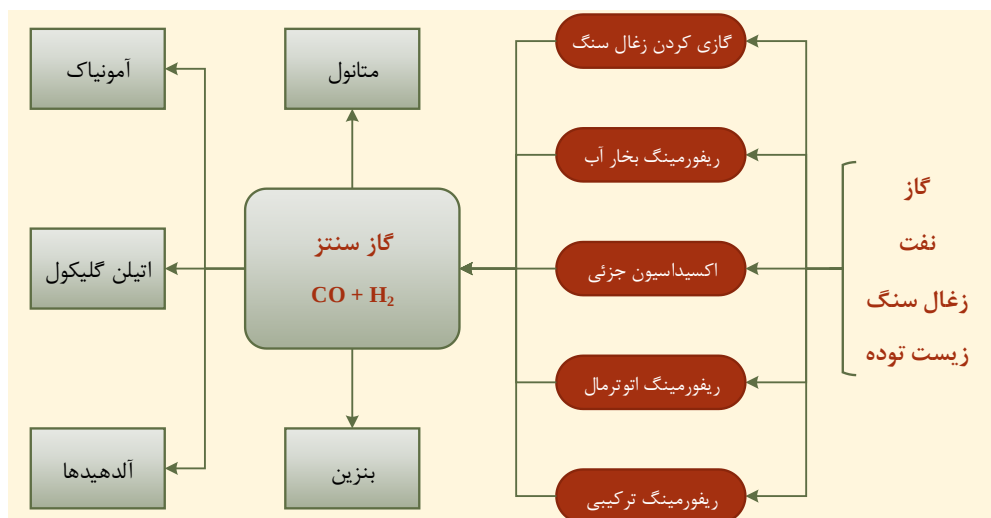
معرفی گاز سنتز

اصطلاح گاز سنتز به مخلوط‌های گازی اطلاق می‌شود که محتوی مونوکسیدکربن و هیدروژن به نسبت‌های مختلف باشند. هیدروژن و مونوکسیدکربن دو ماده مهم در صنایع شیمیایی محسوب شده و دارای مصارف و کاربردهای فراوانی می‌باشند.

از هیدروکربن‌ها، زغال‌سنگ، نفت، گاز طبیعی و پس‌مانده‌های نباتی و حیوانی برای تولید گاز سنتز استفاده می‌شود. گاز سنتز به‌عنوان یک محصول میانی در صنعت پتروشیمی برای تولید سوخت، سنتز محصولات پرازش و بسیاری موارد دیگر استفاده می‌شود. این در حالی است که خود این محصول که فرایندها و فناوری‌های رسیدن به آن متنوع و تا حدی پیچیده است، دارای مصرف مستقیم برای عرضه به بازار نیست و خود در کارخانه یا پروژه مربوطه که معمولاً هدف بالاتری دارد، مصرف می‌شود. اغلب پتروشیمی‌های تولیدکننده‌ی متانول، آمونیاک و اتیلن گلیکول تولیدکننده‌ی این گاز به‌عنوان یک محصول میانی هستند.

گاز سنتز ماده اولیه بسیار با ارزشی جهت تولید مواد متنوع شیمیایی است. با استفاده از این گاز و فرایندهای مختلف، می‌توان مواد متنوع شیمیایی را تولید نمود. بسته به روش تولید آن نسبت‌های مختلف هیدروژن به مونوکسیدکربن به دست می‌آید. همچنین در موارد مصرف در صنعت، بسته به فرایندی که گاز در آن مورد استفاده قرار می‌گیرد، نسبت‌های مختلف لازم است.

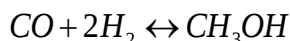
اکثر روش‌های استفاده از گاز طبیعی جهت تولید فرآورده‌های باارزش، مستلزم تولید گاز سنتز به‌عنوان حد وسط می‌باشند.



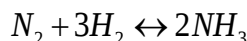
شکل ۱: معرفی گاز سنتز

مصارف عمده گاز سنتز به شرح زیر است:

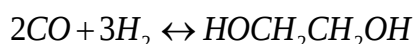
۱. تهیه متانول: از آنجایی که متانول به مقدار زیاد در سنتز استیک اسید و مواد متعدد دیگر مصرف می‌شود اهمیت فراوانی در صنعت دارد. متانول طبق واکنش زیر از گاز سنتز تهیه می‌شود:



۲. تهیه آمونیاک: آمونیاک به مقدار زیاد در تولید اوره و مواد متعدد دیگر مصرف می‌شود که اهمیت فراوانی در صنعت کشاورزی دارد.



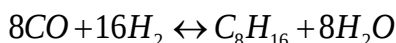
۳. تهیه اتیلن گلیکول: در این روش اتیلن گلیکول بر اثر تراکم گاز سنتز در فشار بالا و در حضور کاتالیست تولید می‌شود.



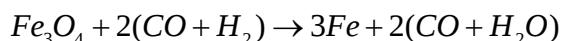
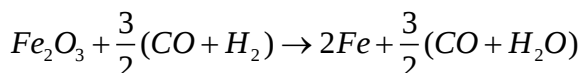
۴. واکنش‌های هیدروفرمیل‌اسیون: در این نوع فرآیند از الفین‌ها با استفاده از گاز سنتز، آلدهید تولید می‌شود. این واکنش اکسوسنتز نیز نامیده می‌شود.



۵. سنتز فیشر تروپش (Fischer – Tropsch reaction) در این فرایند گاز سنتز به مولکول‌های بنزینی در گستره C_8 تبدیل می‌شود. در اصل این واکنش اولیگومریزاسیون مونوکسید کربن به وسیله هیدروژن جهت تشکیل محصولات آلی است.



۶. احیای سنگ آهن: جهت احیای سنگ آهن به دست آمده از معادن، از گاز سنتز استفاده می‌شود. در این فرایند آهن یا پودر آن به وسیله احیای مستقیم کانی‌های آهن به دست می‌آیند.



۷. مصارف دیگر: از جمله مصارف گاز سنتز، می‌توان به تهیه الکل‌های سنگین، دی متیل اتر، استرها، کتون‌ها، هیدروکربورها و غیره اشاره کرد.

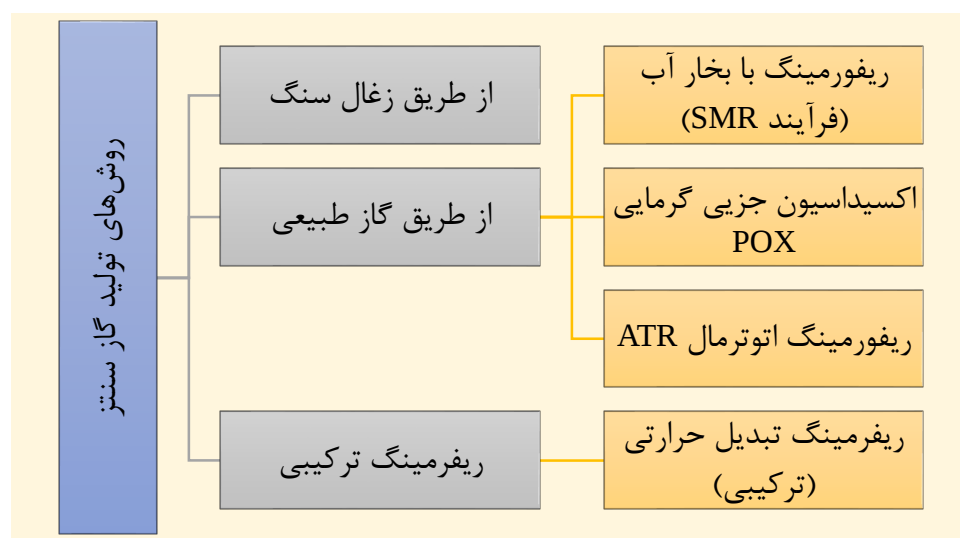
در جدول زیر بعضی از نسبت‌های مهم برای کاربردهای متنوع گاز سنتز آورده شده است.

مخلوط‌ها	استفاده اصلی
H ₂	هیدروکراکینگ و هیدروتريتینگ برای تصفیه
3H ₂ :1N ₂	خوراک واحد آمونیاک
2H ₂ :1CO	الکان‌ها (واکنش فیشر تروپس)
2H ₂ :1CO	خوراک واحد متانول
1H ₂ :1CO	آلدهیدها و الکل‌ها (واکنش‌های اکسو)
CO	اسیدها (فرمیک و استیک)

روش‌های تولید گاز سنتز

تهیه گاز سنتز از منابع هیدروکربوری امکان‌پذیر است که دسته‌بندی آن برحسب نوع خوراک به شرح زیر خلاصه می‌شود:

۱. تهیه گاز سنتز از زغال سنگ: در فرایند تهیه گاز سنتز از زغال سنگ و یا گازی کردن زغال سنگ بخار آب و اکسیژن در دمای ۸۷۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲۷ اتمسفر با زغال سنگ ترکیب می‌شود محصول حاوی ۲۲,۹ درصد هیدروژن ۴۶,۲ درصد مونواکسید کربن، ۷,۸ درصد دی‌اکسید کربن، ۲۲,۵ درصد آب و ۰,۶ درصد کربن، متان و نیتروژن است پس از جداسازی گاز دی‌اکسید کربن، محصول برای فروش از طریق خطوط لوله عرضه می‌شود.



شکل ۲: روش‌های تولید گاز سنتز

۲. تهیه گاز سنتز از مواد سنگین نفتی: مواد سنگین نفتی با اکسیژن (نه هوا) در دمای ۱۳۷۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۰۲ اتمسفر ترکیب شده و گاز سنتز تولید می‌کند.

۳. تهیه گاز سنتز از نفتا: نفتا با بخار آب در مجاورت کاتالیست نیکل در دمای

۸۸۵ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲۵ اتمسفر ترکیب و گاز سنتز حاصل می‌شود.

۴. تهیه گاز سنتز از گاز طبیعی: این روش که در جهان متداول تر است در دو مرحله کراکینگ و خالص سازی، گاز طبیعی به گاز سنتز تبدیل می گردد. در این روش از کبالت، مولیبدیم و اکسید روی به عنوان کاتالیست استفاده می شود. محصول نهایی حاوی ۸۳,۸ درصد هیدروژن، ۱۴,۸ درصد مونواکسید کربن ۰,۱ درصد دی اکسید کربن و مقداری متان، نیتروژن و بخار آب است.

تهیه ی گاز سنتز از گاز طبیعی، به چهار روش صورت می گیرد:

۱. ریفورمینگ با بخار آب SMR

۲. ریفورمینگ متان با دی اکسید کربن و بخار آب

۳. ریفورمینگ اتوترمال ATR

۴. اکسیداسیون جزئی گرمایی POX

ریفورمینگ با بخار آب متداول ترین شیوه ی تولید گاز سنتز از گاز طبیعی است که در آن هیدروکربن با بخار آب در یک راکتور لوله ای و در دمای ۷۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه ی سانتی گراد و در فشار ۵ تا ۳۵ بار واکنش می دهد. در این فرآیند، یک واکنش مربوط به شکست هیدروکربن و دیگری واکنش موسوم به شیفت آب-گاز اتفاق می افتد. مجموع این دو واکنش به شدت گرماگیر است و برای تولید محصول بیشتر به دمای بالا و فشار پایین نیاز است. با این وجود واکنش در فشار بالا انجام می شود تا اولاً حجم راکتور کاهش یابد و از طرف دیگر هزینه ی تولید فشار بالا در مراحل بعد کم شود.

تهیه گاز سنتز از زغال سنگ

از اواسط دهه ی ۵۰ در آفریقای جنوبی به دلیل وجود منابع زیاد زغال سنگ و همچنین به دلیل تحریم های اقتصادی، تصمیم گرفته شد از زغال سنگ برای تولید گاز سنتز مورد نیاز در فرایند فیشر-تروپش استفاده شود و شرکت زغال سنگ، نفت و گاز آفریقای جنوبی (ساسول) فاز اول پیشرفته ترین واحد سنتز فیشر-تروپش را بنا نهاد. در اوایل سود کمی نصیب شرکت ساسول گشت اما بعدها به دلیل افزایش قیمت جهانی نفت خام در طی بحران های نفتی خاورمیانه، این شرکت به سرعت پیشرفت نمود و این پیشرفت تا حدی بود که واحدهای بزرگ تر ساسول II و III نیز بنانهاده شد.

این روش، اولین و قدیمی ترین روش تولید گاز سنتز است که در آن گاز سنتز توسط گازی شکل کردن کک از زغال سنگ به وسیله هوا و بخار آب به دست می آید.

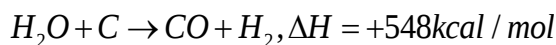


این فرایند غیر کاتالیستی بوده و نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید تولیدی توسط آن کم و در حدود ۱ است. با توجه به وجود مواد متنوع در زغال سنگ، گاز سنتز تولیدی از این روش نیازمند واکنش ها و خالص سازی هایی جهت تولید گاز سنتز با خلوص بالا است.

در این روش یک بستر از کک داغ به طور متناوب در معرض هوا و بخار آب قرار می گرفت.

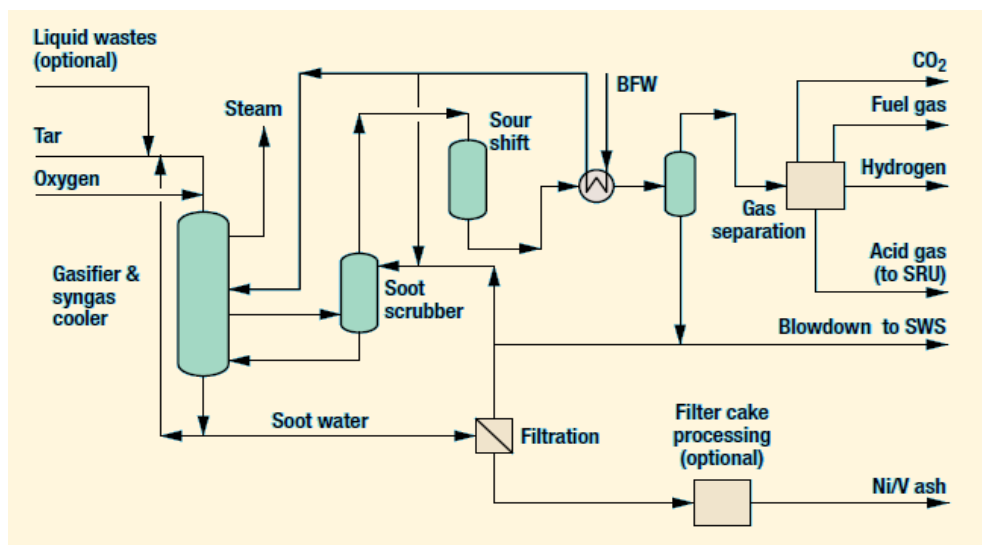
استفاده از بخار در این مرحله منجر به استفاده دوباره از روش «گاز آب» در رجوع به مخلوط مونوکسید کربن و هیدروژن تشکیل شده می شود.

مطابق واکنش زیر گاز آب تولید می شود:



لایسنس GE Energy

کاربرد این لایسنس تولید محصول بارزش گاز سنتز از کک و باقیمانده های نفتی است.



شکل ۳: لایسنس شرکت GE Energy برای تولید گاز سنتز

- خوراک نفتی سنگین با بخار آب مخلوط شده و به همراه اکسیژن به عنوان خوراک وارد گسیفایر می شود. در این مرحله فشار ۲۷ تا ۸۵ اتمسفر و دما ۱۲۰۰ تا ۱۵۰۰ سانتی گراد است تا هیدروکربن های سنگین به گاز سنتز (H_2 و CO) و مقدار کمی دوده شکسته

شود. گاز مرطوب وارد راکتور شده، مونوکسید کربن جهت تولید هیدروژن و CO_2 بیشتر با بخار واکنش می دهد. این رطوبت باعث افزایش نسبت H_2 به CO بیش از یک می شود.

- گاز سنتز خنک شده جهت حذف دوده، وارد برج دوده زدا می شود.
- گاز سنتز عاری از دوده به روش های مختلف فیزیکی و شیمیایی رطوبت زدایی و به اجزای مختلف تفکیک می شود.



ریفرمینگ بخار کاتالیستی (فرآیند SMR)

در دهه ۱۹۲۰ و ۱۹۳۰ استفاده از گاز طبیعی (متان) نسبت به کک گداخته در تولید گاز سنتز مورد توجه بیشتری قرار گرفت. واکنش کلی بین متان و بخار آب رخ می‌دهد، $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ، از یک کاتالیست معمولی استفاده شده و به شدت گرماگیر است ($\Delta H = +49 \text{ kcal}$)

فرایند معمولاً با بخار اضافی در دماهای بالاتر از 800°C عمل می‌کند و اغلب نسبت CH_4 به H_2O از نصف تا یک چهارم است. ترکیبات گاز تولید شده به‌طور کلی نزدیک به تعادل مورد نیاز است.

در یک فشار راکتور و نسبت مولی آب به متان معین در جریان ورودی گاز، مقدار CO با افزایش دما، زیاد می‌شود تا جایی که مقادیر دی‌اکسید کربن و متان کاهش می‌یابد.

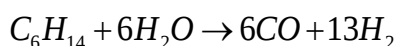
اگر فشار راکتور افزایش یابد، مقادیر متان و آب کلاً افزایش می‌یابد.

در دهه ۱۹۵۰ و ۱۹۶۰ پیشرفت قابل توجهی در استفاده از نفتا به‌عنوان خوراک سبک به وجود آمد.

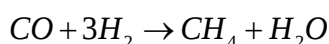
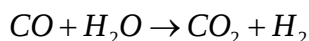
ریفرمینگ کاتالیستی بخار، برای تولید گاز شهری در فشار بالا (۳۰ تا ۴۰ اتمسفر) و دماهای عملیاتی ۳۰۰ تا ۴۰۰ سانتی‌گراد به‌کاربرده می‌شود.

با در نظر گرفتن نرمال هگزان از میان هیدروکربن‌های موجود در نفتای خام سبک، می‌توان فرایند کلی ریفرمینگ بخار را برای تولید متان شامل دو بخش بزرگ در نظر گرفت.

بخش اول تجزیه هیدروکربن‌های واکنش و تشکیل CO و H_2 به‌عنوان محصولات مقدماتی است، که یک واکنش به‌شدت گرماگیر است.

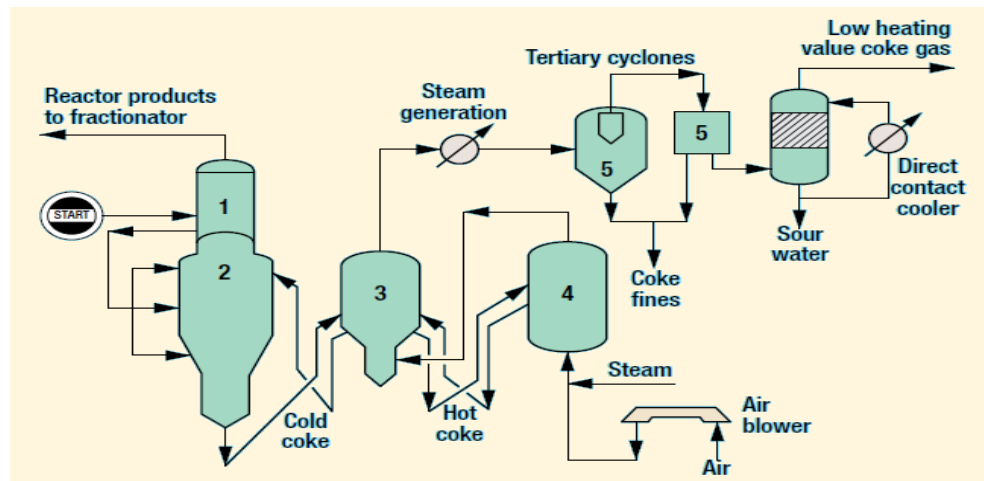


بخش دوم فرایند شامل واکنش‌های برگشت می‌شود که هر دو گرمازا هستند.



لایسنس Exxon

این لایسنس جهت تولید محصولات بارزش گاز سنتز و محصولات سبک نفتی با حداقل میزان کک از هیدروکربن‌های سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرد.



شکل ۴: لایسنس شرکت Exxon برای تولید گاز سنتز

- خوراک نفتی سنگین وارد راکتور بسترسیال (۱) و سپس وارد اسکرابر (۲) می‌شود
- سپس جهت پیش گرم شدن وارد هیتر (۳) شده
- در یک راکتور بسترسیال (۴) که حاوی کاتالیست نیکل است، در طی فرآیند

گازی شکل کردن، کک به CO و H_2 غنی تبدیل می‌شود که با نیتروژن رقیق می‌شود.

- در مراحل بعدی (۵) جریان خروجی از راکتور خنک شده و ذرات کک جدا می‌شوند.
- در مراحل نهایی بنا بر نیاز در بخش‌های بعدی ترکیبات سولفور از محصول جدا می‌شود.

اکسیداسیون جزئی (POX)

نوع دیگر فرایند تولید گاز سنتز در سال ۱۹۴۰ میلادی به وسیله شرکت‌های نفتی تگزاکو و شل ایجاد و گسترش یافت. این روش مخصوصاً برای گازی کردن خوراک‌های با کیفیت پایین، مثل پس‌مانده‌های نفتی و حتی زغال‌سنگ یا کک مورد توجه است.

واکنش در حضور اکسیژن در یک مخزن با پوشش نسوز و با نسبت تقریبی ۷/۰ اتفاق می‌افتد. معمولاً هیچ بخار اضافی وجود ندارد و راکتور با کاتالیستی پر نمی‌شود.

اکسیژن بیشتر از هوا مورد استفاده قرار می‌گیرد، زیرا می‌تواند راکتورها را بدون تشکیل کک به دماهای مورد نیاز، در حدود ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، برساند.

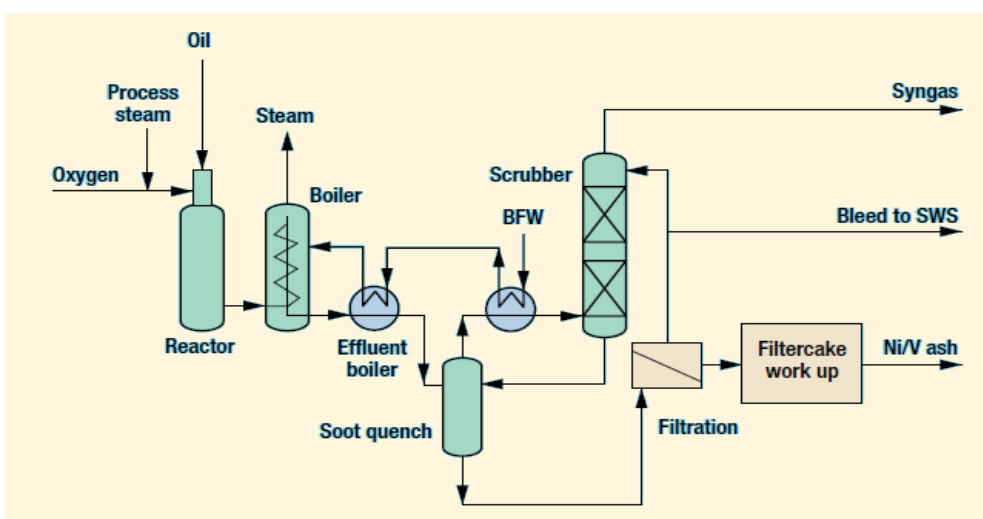
راکتورهایی که معمولاً گازی کننده یا واحدهای حرارتی POX نامیده می‌شوند در فشار بالاتر ۷۰ اتمسفر در محدوده کل دمایی ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار دارند و به‌طور کلی نسبت هیدروژن به کربن مونواکسید در محصولات کمتر از حدود ۲ است و ممکن است این نسبت از طریق فرایندی اضافی بسته به کاربرد نهایی گاز سنتز تنظیم گردد.

فناوری این کار بسیار پیشرفته است و به‌طور گسترده‌ای به‌کاربرده می‌شود.

لایسنس Shell Global

کاربرد این لایسنس تبدیل مایعات نفتی سنگین حاصل از پالایشگاه با درصد بالای ترکیبات گوگردی و فلزات سنگین به گاز سنتز و اکسیدهای فلزی قابل فروش است.

• مایع هیدروکربنی به‌عنوان خوراک وارد راکتور شده و توسط اکسیژن خالص و بخار، گازی شکل می‌شود. واکنش گرم‌زا است و محصولات اولیه واکنش هیدروژن و CO خواهد بود. بسته به نوع کاربرد گاز سنتز، فشار عملیاتی از فشار اتمسفریک تا ۶۵ بار متغیر خواهد بود.



شکل ۵: لایسنس شرکت Shell Global برای تولید گاز سنتز

- در این فناوری، راکتورها با خطوط لوله نسوز، مشعلهای گسیفایر و کولرهای خنک‌کن گاز سنتز به‌گونه‌ای طراحی شده‌اند که بخار فشار بالا (بیش از ۱۰۰ بار) تولید شود.
- دوده‌های گاز خام توسط یک برج شوینده آبی دومرحله‌ای جدا می‌شوند.
- در مرحله نهایی گاز عاری از ذرات شده و جهت تصفیه نهایی به واحد اسیدزدایی فرستاده می‌شوند. آب خالص حاصل از اسکرابر به واحد دوده زدایی فرستاده می‌شود تا دوده و کربن‌های نسوخته جدا شوند. با کنترل اکسیداسیون فیلتر، ترکیبات دوده‌ای (عمدتاً وانادیم پنتوکسید) جهت عرضه به بازار بازیابی شوند و فیلتر تمیز وارد اسکرابر می‌شود.



اکسیداسیون جزئی کاتالیستی (CPO)

در سال‌های اخیر اکسیداسیون جزئی کاتالیستی هیدروکربن‌ها از فلزات تمام عیار که با مونولیت‌های سرامیکی متخلخل پوشیده می‌شوند، بهره می‌گیرد.

فرایند CPO مستقیم از فرایند ریفرمینگ کاتالیستی بخار مشابه تقریباً ۲ برابر سریع‌تر است.

تبدیل کامل متان بیشتر از ۹۹ درصد به H_2 و CO با نسبت‌های مولی ۲ به ۱ انجام می‌گیرد که در آن دما به بالاتر از $850^{\circ}C$ می‌رسند.

ریفرمینگ حرارتی خودبه‌خود (ATR)

در ابتدا ریفرمینگ بخار یک فرایند مهم بود، ولی در ادامه پیشرفت‌هایی در کاتالیست‌ها و در اشکال مهندسی ریفرمرها رخ داد. از جمله این پیشرفت‌ها، ریفرمینگ حرارتی خود به خودی بود که به وسیله Haldor Topus در دهه ۱۹۵۰ معرفی شد.

این روش، ترکیبی از اکسیداسیون جزئی و ریفرمینگ بخار است که در آن اکسیژن و بخار آب به داخل یک راکتور ریفرمینگ وارد می‌شود. اکسیداسیون جزئی در بخش ورودی راکتور و تهیه گرما برای واکنش ریفرمینگ بخار در بخش دوم مخزن که با کاتالیست پر شده انجام می‌شود. در نتیجه، هیچ نیازی به تهیه گرمای راکتور کمتر و یا بیشتر از مقداری که از پیش گرم کردن واکنش‌ها فراهم می‌شود نیست.

این پیشرفت در فناوری ریفرمینگ بخار بازده کلی راکتور را بهبود می‌بخشد و قابلیت انعطاف فرایند را افزایش می‌دهد. نسبت مولکول‌های گاز O_2 به اتم‌های کربن در واکنش‌های هیدروکربنی معمولاً در حدود ۰٫۵ تا ۰٫۶ است که این مقدار خیلی کمتر است از آنچه که برای احتراق کامل مورد نیاز هست. بخش اکسیداسیون جزئی فرایند از نرمال هگزان موجود در خوراک مطابق واکنش زیر انجام می‌شود. فرض این است که ضریب تبدیل واکنش ۱۰۰٪ باشد واکنش به شدت گرمازا است.

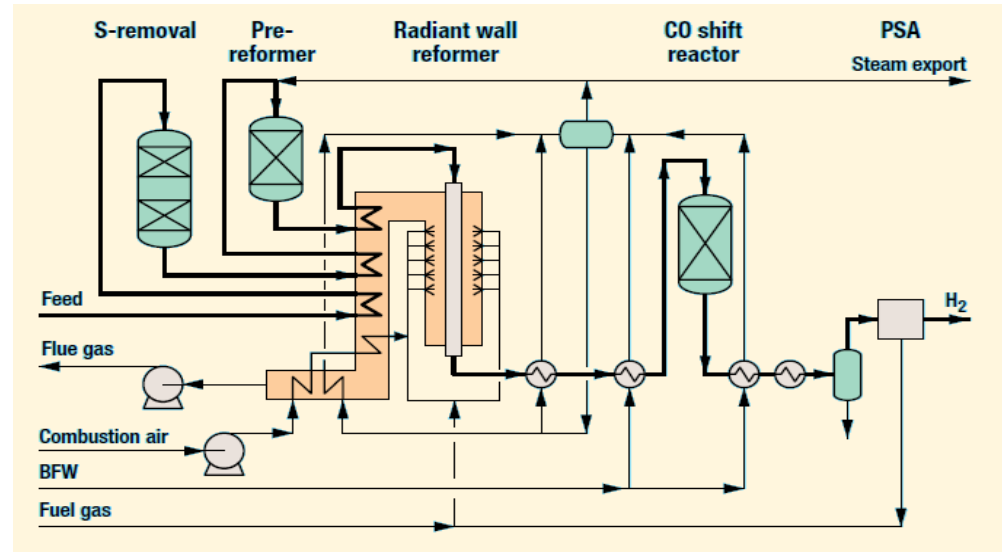


شایان توجه است که ایده اصلی در استفاده از یک واکنش گرمازا تهیه گرما برای یک واکنش گرماگیر است. ATR کاملاً یک فرایند تک‌مرحله‌ای مستقل را برای تبدیل خوراک خام به گاز سنتز عرضه می‌کند. در این فناوری طراحی مشعل‌ها بسیار حساس است.

لایسنس Haldor Topus

لایسنس شرکت از ریفرمینگ حرارتی خود به خودی برای تولید گاز سنتز استفاده میکند.

- خوراک پس از گوگردزدایی وارد پری ریفرمر می شود.
- ریفرمینگ بیشتر در بخش ریفرمینگ تشعشعی صورت می گیرد.
- گاز فرآیندی در دمای متوسط در راکتور حذف CO واکنش می دهد
- در برج PSA گاز H_2 تولیدی، تصفیه می شود. همچنین از گرمای



شکل ۶: لایسنس شرکت Haldor Topsoe برای تولید گاز سنتز

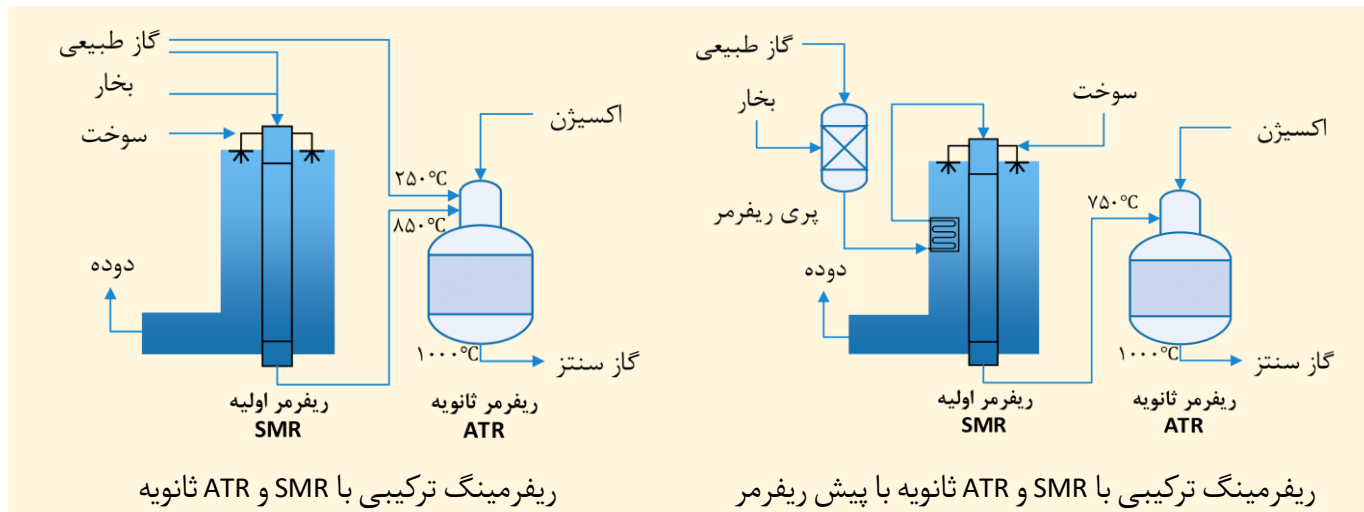
اضافی فرآیند جهت تولید بخار استفاده می شود.

روش های ترکیبی ریفرمینگ

یک فرآیند ترکیبی که در آن یک واحد ریفرمر اولیه از نوع SMR و یک واحد ریفرمر ثانویه از نوع POX و یا ATR بکار گرفته می شود وجود دارد. گاهی یک پیش ریفرمر (Pre-reformer) پیش از ریفرمر اصلی نصب می گردد. واحد پیش ریفرمر معمولاً در دماهای پایین و به شکل آدیاباتیک عمل می کند. پیش ریفرمر بخشی از وظایف ریفرمر اولیه را نیز در فرآیند تبدیل به انجام می رساند. مزیت عمده کاهش در سرمایه گذاری اولیه به واسطه صرفه جویی در تجهیزات ریفرمر بیان شده است. شرکت هایی چون Kellogg و Haldor-Topsoe و Lurgi جزء مدعیان اصلی این فرآیندهای ترکیبی محسوب می شوند. در این روش، جریان خوراک بین لوله های حاوی کاتالیست ریفرمر SMR و یک ریفرمر ثانویه از نوع ATR به ترتیب به نسبت ۲۵٪ به ۷۵٪ تقسیم می شود.

مزایای این روش نسبت به SMR منفرد عبارت از کاهش سرمایه گذاری اولیه، بهبود بازدهی حرارتی، کاهش CO_2 و NO_x کاهش هزینه نگهداری و کاهش فضای عملیاتی است.

شکل زیر طرح ریفرمرهای فرآیند ریفرمینگ ترکیبی متعلق به شرکت Lurgi را نشان می‌دهد.

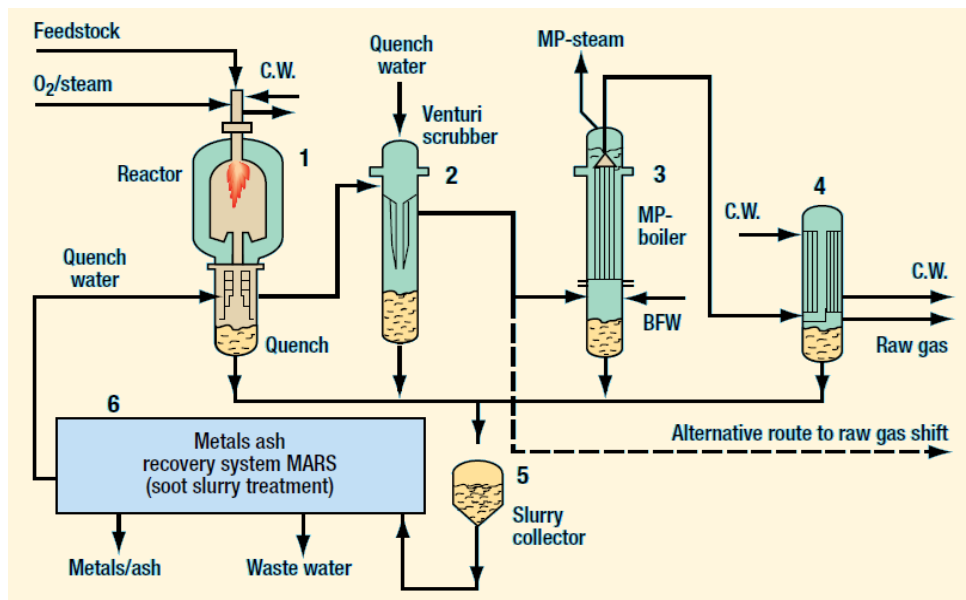


شکل ۷: فرآیند ریفرمینگ ترکیبی شرکت Lurgi

لایسنس Lurgi GmbH

این لایسنس برای تولید گاز سنتز از محدوده گسترده‌ای از ترکیبات نفتی قابل استفاده است.

- فرآیند اکسیداسیون جزئی در یک راکتور پیوسته بدون کاتالیست انجام می‌شود. خوراک هیدروکربنی با آب و CO_2 تعدیل شده به همراه جریان اکسیژن وارد راکتور (۱) می‌شود.



- گاز داغ از انتهای راکتور خارج و توسط آبی که دمای آن نزدیک به دمای اشباع است، خنک می‌شود. آب اغلب دوده و هیدروکربن‌های تبدیل نشده را جدا می‌کند.

- پاک‌سازی بیشتر در ونتوری اسکرابر (۲) صورت می‌گیرد.

- در آنجا گاز جهت بازیابی گرما از بویلر بخار با فشار متوسط (۳) عبور می‌کند و پیش از انجام سایر فرآیندها وارد کولر آخر (۴) می‌شود.

شکل ۸: لایسنس شرکت Lurgi GmbH برای تولید گاز سنتز

- در بخش تولید هیدروژن، گاز داغ و مرطوب خروجی از ونتوری مستقیماً وارد واحد تبدیل گاز خام می‌شود.
- محصول واکنش که عمدتاً شامل دوده و ترکیبات فلزی است، توسط کلکتور (۵) جمع شده و به سیستم بازیابی دوده‌های فلزی MARS (۶) فرستاده می‌شود و جریان تحت فرآیند کنترل‌شده‌ای فیلتر می‌شود. آب سرد شده جهت تبرید به سیستم برمی‌گردد. آب اضافی نیز به واحد تصفیه فرستاده می‌شود.

فرایند ریفرمینگ اتوترمال ترکیبی

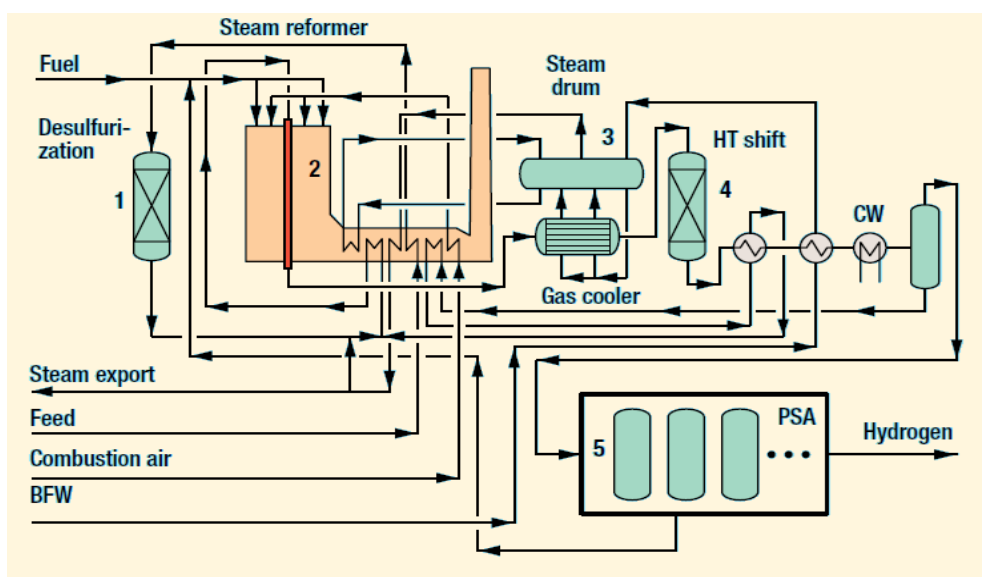
ریفرمینگ POX و SMR را در یک راکتور تحت فشار مجتمع می‌سازد. این روش در سال ۱۹۸۲ توسط شرکت Uhde GmbH معرفی شد. در سال ۱۹۸۷ یک واحد پیش‌تاز از این نوع در کشور آلمان احداث گردید. یک واحد نمونه صنعتی نیز از سال ۱۹۹۱ در پالایشگاه Strazke در اسلواکی در حال کار است.

در این روش ابتدا مخلوطی از بخار آب و خوراک اولیه با حرارت تولید شده از فرآیند POX در ریفرمر SMR تبدیل می‌یابند. فرآیند POX در بخش زیرین راکتور و مابین خوراک تبدیل نیافته و اکسیژن در دمای ۱۲۰۰ تا ۱۳۰۰ انجام می‌شود. از آنجایی که شعله خارجی وجود ندارد، هیچ‌گونه آلاینده‌ای نیز به وجود نمی‌آید.

روش CAR (Combined Autothermal Reforming) مصرف اکسیژن را تا ۳۵٪ و مصرف گاز طبیعی را تا ۱۵٪ نسبت به یک واحد با ظرفیت مشابه از نوع POX کاهش می‌دهد، ولی هزینه‌های عملیاتی ۱۰٪ بیشتر و سرمایه‌گذاری اولیه ۲۰٪ کمتر است.

لایسنس Uhde GmbH

در این واحد نفتا و میعانات گازی و LPG در ریفرمر بخار به گاز سنتز تبدیل می‌شوند که از آن برای تولید هیدروژن استفاده می‌شود. این فناوری شامل ۴ واحد فرآیندی است.



شکل ۹: لایسنس شرکت Uhde GmbH برای تولید گاز سنتز

- خوراک پس از سولفور زدایی (۱) به همراه بخار در حضور نیکل در ریفرمر بخار (۲) به گاز سنتز تبدیل می‌شود.
- با جداسازی آدیباتیک مونوکسید کربن، هیدروژن از گاز سنتز جدا می‌شود (۴)
- جهت دستیابی به هیدروژن خالص‌تر، گاز وارد واحد جذب فشاری PSA (۵) می‌شود.

ریفرمینگ تبدیل حرارتی (ترکیبی)

ریفرمینگ تبدیل حرارتی، Combined Thermal Reforming، نیز یک گزینه بهبودیافته از روش‌های ریفرمینگ پیش‌گفته است.

با ترکیب روش‌هایی چون ریفرمینگ با بخار آب، ریفرمینگ با دی‌اکسید کربن، اکسایش جزئی و ATR تاکنون فرآیندهای متنوعی برای تولید گاز سنتز پیشنهاد شده است.

هدف از ترکیب این فرآیندها به دست آوردن نسبت‌های مختلف برای H_2/CO است.

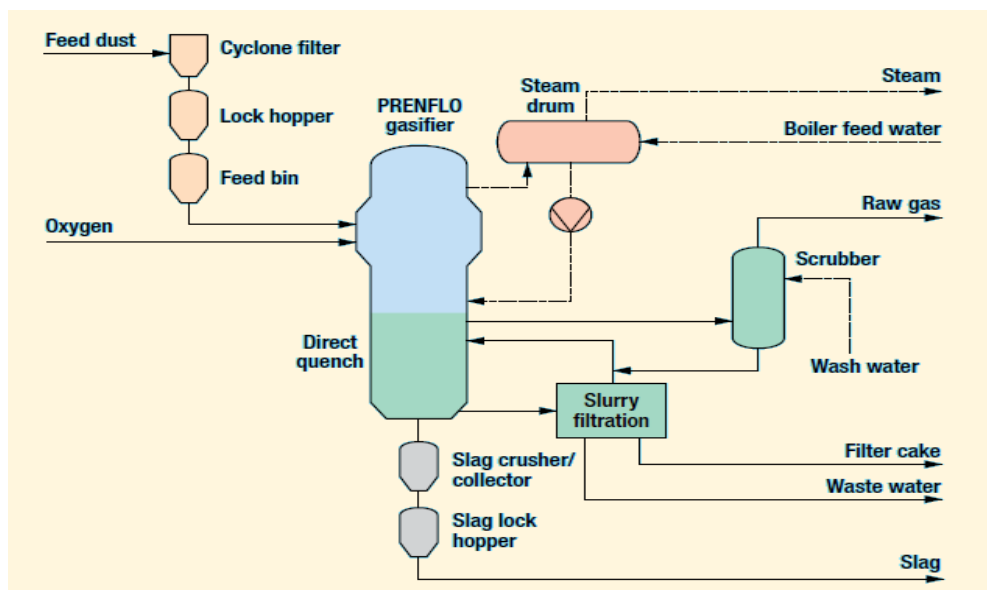
ترکیب روش‌های گوناگون می‌تواند به ترکیب درصد مطلوب برای گاز سنتز بیانجامد.

همچنین روش‌های ترکیبی به توسعه راکتورها و فرآیندهایی می‌انجامد که راندمان انرژی بالاتری داشته و از نظر ابعاد نیز متعادل‌تر و با هزینه ساخت پایین‌تر هستند.

لایسنس Uhde GmbH

این لایسنس یک طراحی بهینه از لایسنس Shell Global بوده که در آن با سردسازی مستقیم جریان ورودی، توانایی تبدیل انواع ترکیبات نفتی (پسماند جامد، کک، زغال سنگ و ترکیبات گیاهی) به ترکیبات کاربردی را دارد.





- آماده‌سازی خوراک پودری پیش از شروع واکنش صورت می‌گیرد، به‌گونه‌ای که بیش از ۸۰ درصد ذرات، دانه‌بندی کوچک‌تر از ۱/۰ میلی‌متر و رطوبت نسبی ۱ تا ۲ درصد وزنی برای زغال‌سنگ سخت و ۸ تا ۱۰ درصد برای زغال‌سنگ معمولی باشد.

شکل ۱۰: لایسنس شرکت Uhde GmbH برای تولید گاز سنتز

- خوراک وارد گازیفایر شده

و با استفاده از اکسیژن و جریان بخار به گاز تبدیل می‌شود.

- در این فرآیند دما بیش از دمای تجزیه دوده است و باعث می‌شود دوده‌ی موجود در خوراک به‌صورت خاکستر جدا شود.

- در مرحله بعد، گاز سنتز خام تولید شده توسط آب خنک شده و در اسکرابر تصفیه می‌شود.

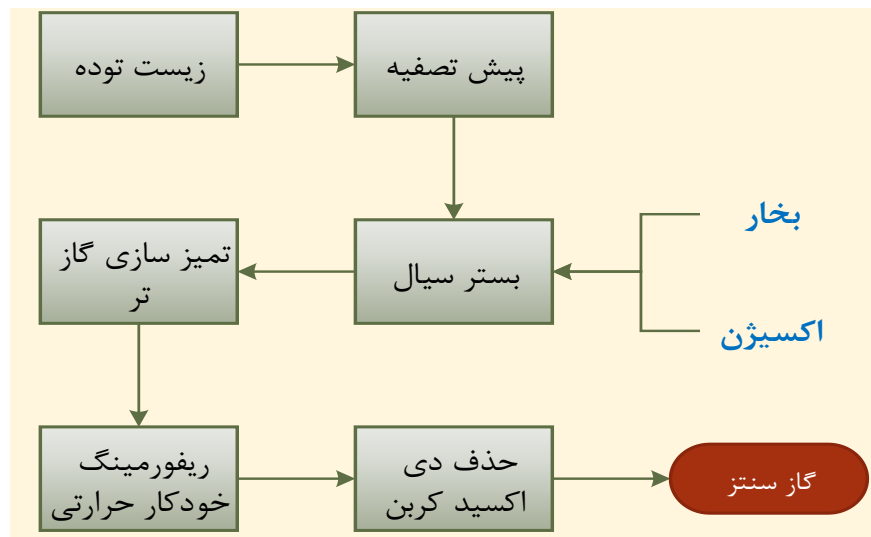
معایب	مزایا	روش
- نسبت H_2/CO اغلب بیش از مقدار موردنیاز است - هنگام تولید CO بالاترین فشار هوا	- بیشترین تجربه صنعتی - عدم نیاز به اکسیژن - کمترین دمای موردنیاز در فرآیند - بهترین نسبت H_2/CO	SMR
- دمای عملیاتی فرآیند خیلی بالاست - دمای بازیابی حرارت و تشکیل دوده بالاست که بر پیچیدگی فرآیند می‌افزاید	- عدم نیاز خوراک خام به گوگردزایی - فقدان کاتالیست اجازه می‌دهد کربن تشکیل شود، بنابراین عملیات بدون بخار به‌طور قابل توجهی حجم کربن دی‌اکسید در گاز سنتز را کاهش می‌دهد	POX
	- دو برابر سریع‌تر از SMR	CPO
- تجربه کاری محدود - همیشه اکسیژن موردنیاز است	- نسبت H_2/CO اغلب تأمین می‌شود - لغزش و افت کمتر متان	ATR



- نیاز به دمای فرآیند کمتر از POX است - اندازه و گنجایش متراکم و فشرده - تجربه تجاری پایین - در برخی واحدها باید هماهنگ با سایر فناوری‌های تولید گاز سنتز بکار رود	ریفرمینگ تبدیل حرارتی (ترکیبی) - به کار بردن انعطاف‌پذیری که روش‌های اضافی برای افزایش ظرفیت عرضه می‌کند
---	--

اکسیداسیون جزئی ترکیبات گیاهی

تبدیل ترکیبات گیاهی به گاز سنتز در حالت معمول داری بازده کمی است.



دانشگاه مینه سوتا یک کاتالیست فلزی را گسترش داده است که زمان واکنش ترکیبات گیاهی را تا حد یک‌صدم کاهش می‌دهد. این کاتالیست همچنین می‌تواند در فشار اتمسفریک به کار رود و مقادیر زغال تولیدی نیز کاهش یابد.

در شکل روبرو دیاگرام بلوکی فرآیند گازی شکل کردن ترکیبات گیاهی و تبدیل آن به گاز سنتز نشان داده شده است:

شکل ۱۱: دیاگرام بلوکی فرآیند گازی شکل کردن ترکیبات گیاهی برای تولید گاز سنتز

تابش اشعه میکرو ویو

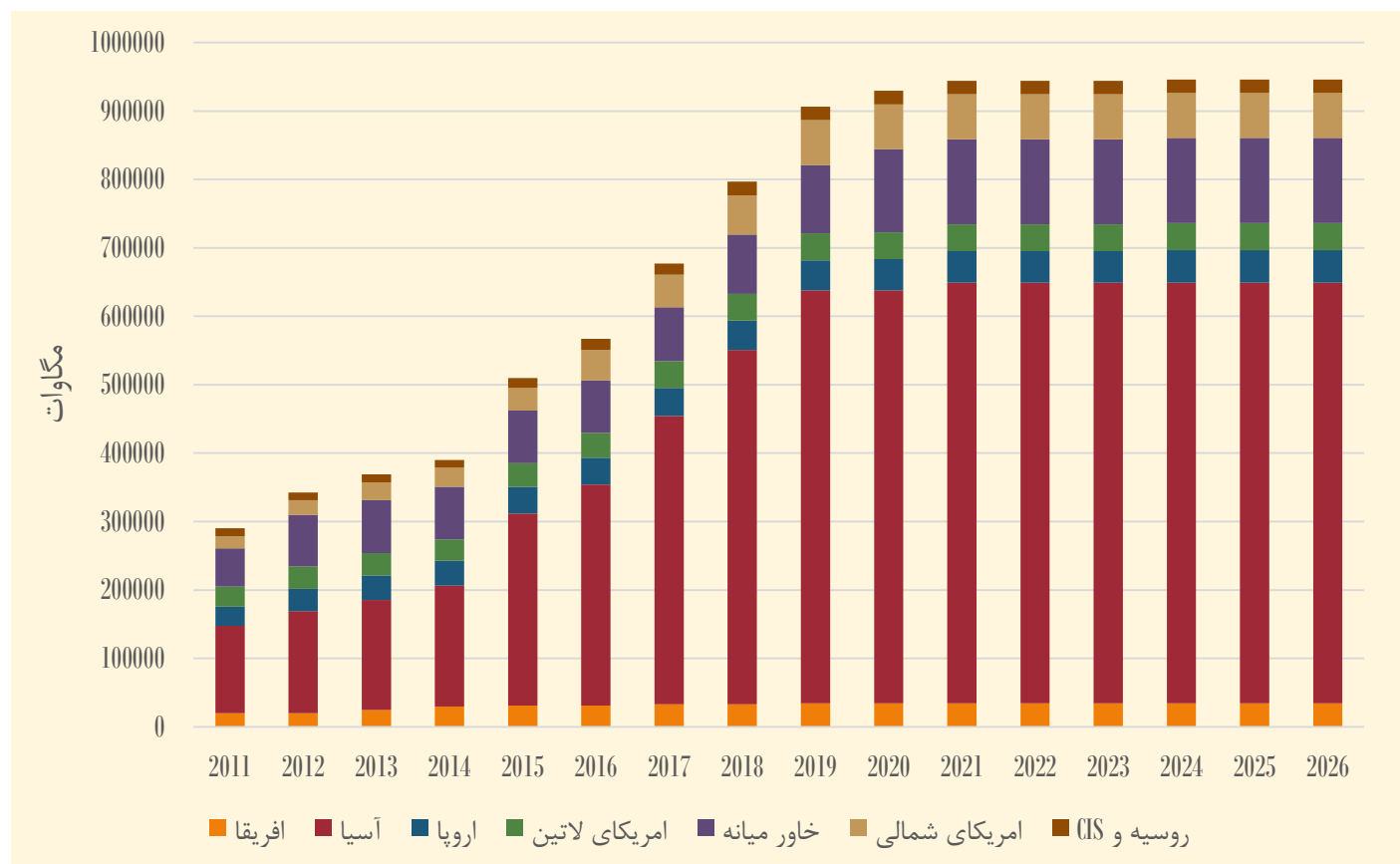
دی‌اکسید کربن را می‌توان از طریق تابش اشعه میکرو ویو به CO شکست و سپس با هیدروژن ترکیب نموده تا گاز سنتز تولید شود. این روش در پروژه سوخت‌های خورشیدی یک موسسه هلندی مورد آزمایش قرار گرفته است. این فن مبتنی بر روش‌های بکار گرفته شده در زیردریایی‌های روسی در جنگ سرد است.

انرژی خورشیدی

گرمای تولیدی به‌وسیله نیروی خورشیدی در واکنش‌های ترموشیمیایی برای شکستن کربن دی‌اکسید به مونواکسید کربن یا تولید هیدروژن به کار می‌رود.

اطلاعات تجاری تولید گاز سنتز

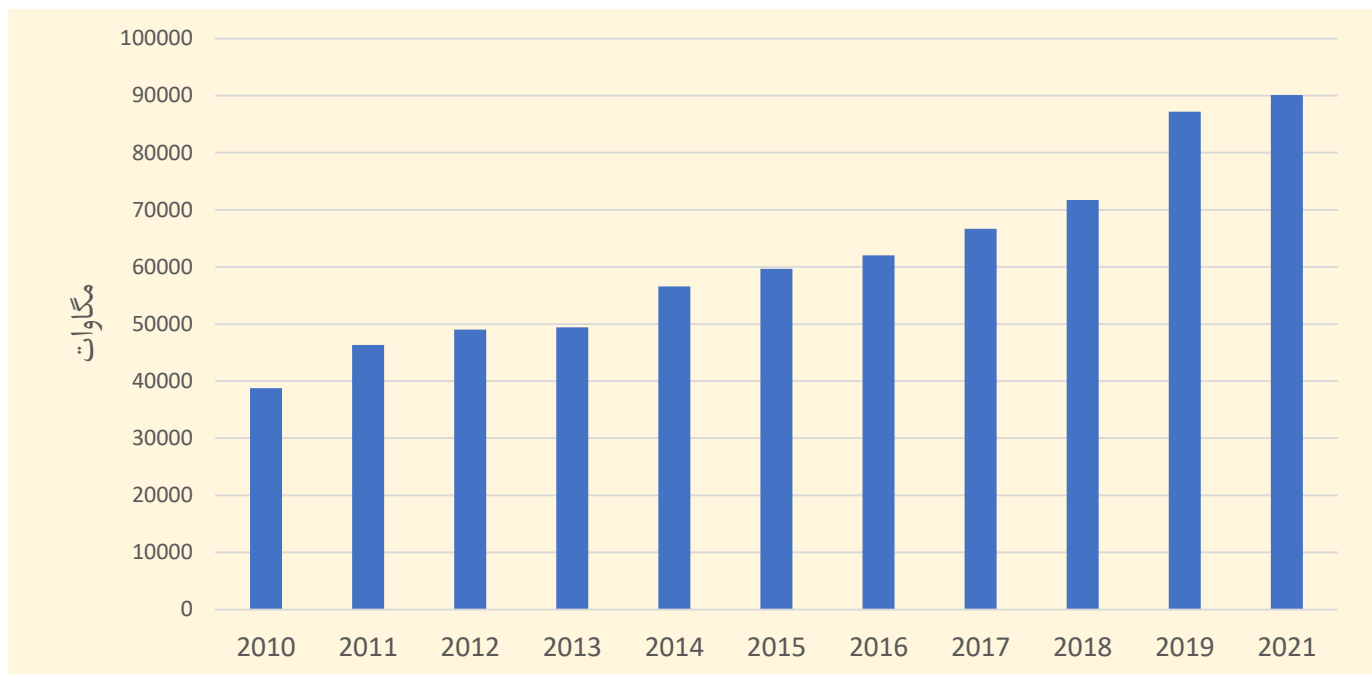
همان‌طور که ذکر شد گاز سنتز به‌عنوان ماده میانی در فرایندهای پتروشیمی و صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از این رو اطلاعات زیادی در خصوص تجارت این ماده موجود نیست. نمودار زیر ظرفیت تولید گاز سنتز در جهان را نشان می‌دهد. چین و کشورهای خاورمیانه بیشترین سهم را در تولید گاز سنتز دارند. پیش‌بینی می‌شود در سال ۲۰۲۶ چین ۵۷ درصد از تولید گاز سنتز را به خود اختصاص دهد که بیشتر این محصول از روش گازی سازی زغال‌سنگ به دست می‌آید.



شکل ۱۲: ظرفیت تولید گاز سنتز در جهان

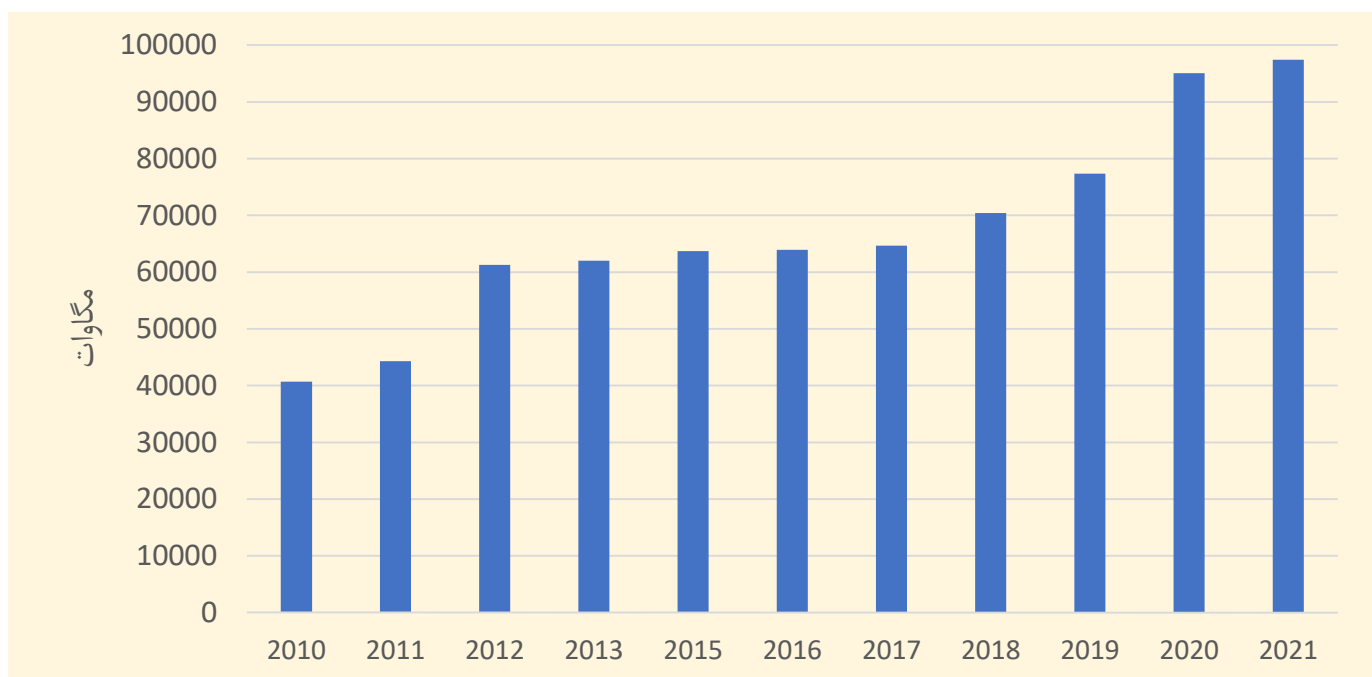


نمودار زیر رشد ظرفیت تولید گاز سنتز از گاز طبیعی در منطقه جنوب شرق آسیا طی یک دهه اخیر را نشان می‌دهد.



شکل ۱۳: ظرفیت تولید گاز سنتز از گاز طبیعی در منطقه جنوب شرق آسیا

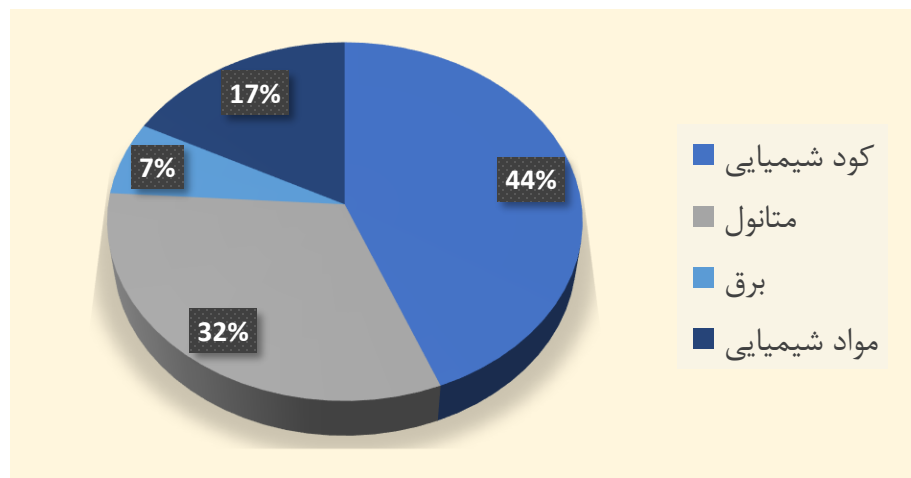
نمودار زیر رشد ظرفیت تولید گاز سنتز از گاز طبیعی در منطقه خاورمیانه تا سال ۲۰۲۱ را نشان می‌دهد.



شکل ۱۴: ظرفیت تولید گاز سنتز از گاز طبیعی در منطقه خاورمیانه



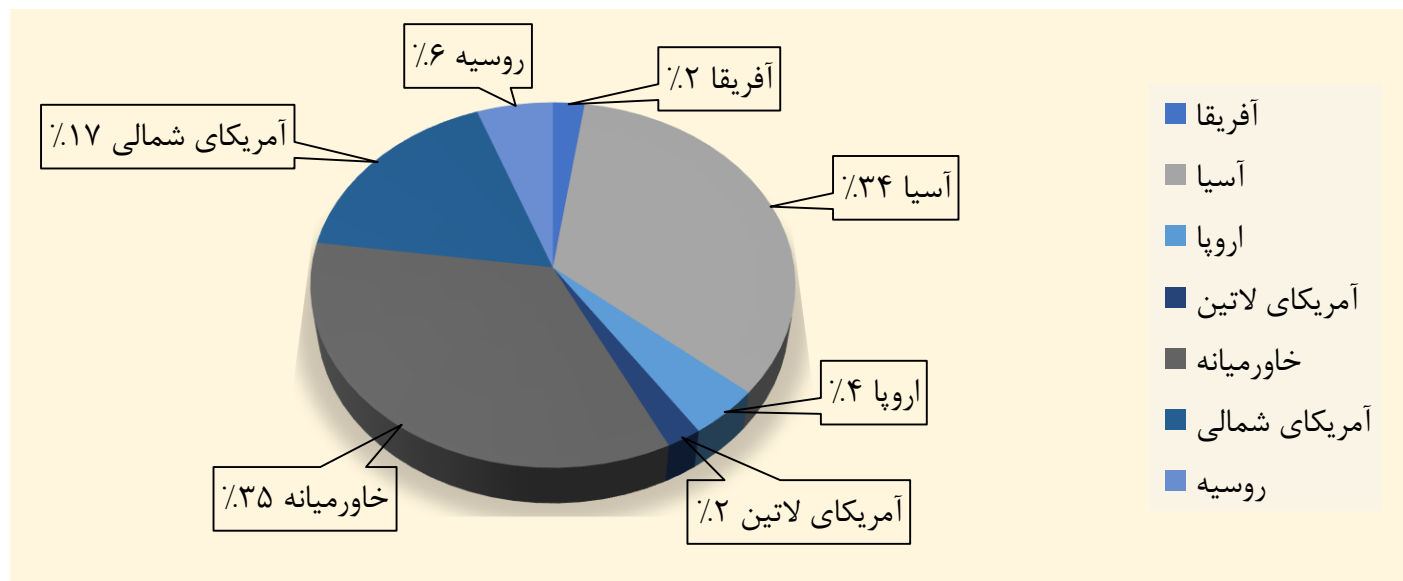
در خاورمیانه سرمایه‌گذاری صورت گرفته در پروژه‌های تولید گاز سنتز شامل ۴۳,۹۸٪ برای کودهای شیمیایی، ۳۲,۰۳٪ متانول ۶,۶۲٪ برق و ۱۷,۳۷ درصد مواد شیمیایی صنعتی بوده است که در شکل زیر قابل مشاهده است.



چندین کشور از اعضای شورای همکاری خلیج فارس فرصت‌هایی را برای جلوگیری از خام فروشی گاز طبیعی با استفاده از تبدیل آن به گاز سنتز شناسایی کرده‌اند. همچنین آمارها نشان می‌دهد که ایران برنامه‌های گسترده‌ای برای توسعه صنعت متانول و الفین دارد. این کشور در مجموع ۷۰ پروژه گاز سنتز در حال توسعه و یا عملیاتی دارد.

شکل ۱۵: سرمایه‌گذاری صورت گرفته در پروژه‌های تولید گاز سنتز در خاورمیانه

نمودار زیر میزان سرمایه‌گذاری بر روی گاز سنتز تا سال ۲۰۲۳ در جهان به‌غیر از چین را نشان می‌دهد.



شکل ۱۶: درصد سرمایه‌گذاری بر روی گاز سنتز در جهان

بیشترین سرمایه‌گذاری برای استفاده از منبع زغال‌سنگ در تولید گاز سنتز پس از چین در ژاپن، اندونزی، کره جنوبی و هند صورت می‌گیرد. همچنین بیشترین سرمایه‌گذاری برای تولید گاز سنتز از گاز طبیعی در آمریکا، چین، الجزایر، هند، اندونزی، ایران، نیجریه، ترکمنستان و ازبکستان صورت می‌گیرد.





آزمایشگاه تحقیقاتی مهندسی فرآیند به کمک کامپیوتر (CAPE)

دانشگاه علم و صنعت ایران

۰۲۱ ۷۷۴۹۰۴۱۶

۰۲۱ ۷۷۴۹۰۴۱۶

۰۹۳۵۱۵۰۶۹۴۹

labadmin@cape.iust.ac.ir

<http://caperl.iust.ac.ir>

تهران، رسالت، هنگام، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

