

فرآیند زوج شدن اکسایشی متان: گذشته، حال و آینده

مهتاب غریبی^۱، مریم تخت روانچی^{۲*}، سعید صاحب‌دل فر^۳، ایرج ناظران^۴، مسعود آقاجانی^۵
شرکت ملی صنایع پتروشیمی، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، خیابان ملاصدرا، خیابان شیراز جنوبی، کوچه سرو پلاک ۱۲
* m.ravanchi@npc-rt.ir

چکیده

به دلیل مصرف زیاد انرژی در مرحله تولید گاز سنتز در تبدیل‌های غیرمستقیم گاز طبیعی، توجه به تبدیل مستقیم گاز طبیعی به مواد اکسیژن‌دار و هیدروکربن‌های با ارزش‌تر به ویژه اتیلن افزایش یافته است. یکی از فرآیندهای مورد توجه برای این تبدیل، فرآیند به شدت گرم‌زای زوج شدن اکسایشی متان (OCM) تحت شرایط دمایی $650-800^{\circ}\text{C}$ می‌باشد. در سالهای اخیر اهم تحقیقات معطوف به بهینه‌سازی ساختار کاتالیست و استفاده از راکتورهای فرآیندی و جداسازی محصولات جانبی (CO_2 و CO) از محصولات مفید بوده است. آنچه که نتایج تحقیقات تاکنون نشان داده است به بازدهی مورد انتظار (بیش از ۳۰ درصد) برای تجاری شدن فرآیند دست نیافته‌اند که از مهم‌ترین مشکلات آن می‌توان به گرمایی شدید واکنش، واکنش پذیری بالای محصولات مفید با خوراک اکسیژن نسبت به خوراک اولیه متان، تولید محصولات جانبی و عدم هماهنگی بین انتخاب کاتالیست بهینه با توجه به شرایط عملیاتی و نوع راکتور مورد استفاده اشاره نمود. مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی نشان داده‌اند که دستیابی به بازدهی فوق در سامانه واکنشی ساده مورد استفاده و راکتورهای بستر ثابت ممکن نیست. بنابراین پژوهش باید به اصلاح سامانه واکنشی و راکتوری متمرکز شود. در کار حاضر مروری بر مطالعات انجام شده در خصوص معرفی انواع کاتالیست‌های به کار رفته در فرآیند OCM، انواع راکتورهای مناسب فرآیندی، نوع مکانیزم و سینتیک فرآیند و دیگر فرآیندهای تبدیل گاز طبیعی به محصولات با ارزش پتروشیمیایی ارائه شده است. چالش‌های موجود و راهکاری پیشنهادی در راستای تجاری سازی و افزایش مقیاس فرآیند مورد بحث قرار خواهد گرفت.

واژه‌های کلیدی: زوج شدن اکسایشی متان، راکتور، کاتالیست، سینتیک

۱- مقدمه

- ۱- کارشناسی ارشد شیمی فیزیک
- ۲- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی
- ۳- دکترای مهندسی شیمی
- ۴- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی
- ۵- دکترای مهندسی شیمی

(OCM)

(°C)

C₊

۲- تحقیقات در زمینه واکنش زوج شدن اکسایشی متان

OCM

%

%

OCM

۱-۲- کاتالیست

OCM

C₊

°C

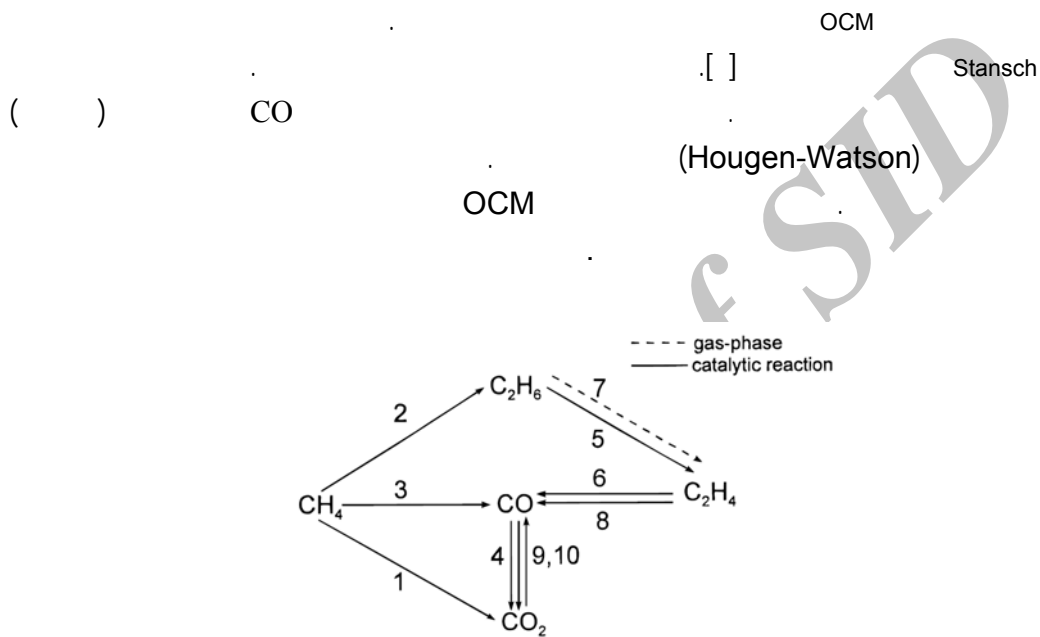
OCM

جدول ۱- برخی از کاتالیست‌های استفاده شده در فرآیند OCM [۱]

محصولات C _r		درصد تبدیل		دما (°C)	نسبت مولی متان به اکسیژن	کاتالیست
بازدهی (%)	گزینش پذیری (%)	اکسیژن (%)	متان (%)			
/	/	-	/		/	Li/MgO
	/	-	/			
/	/	-	/		/	
/		-				Na WO - Mn/SiO

/	/		/			La/MgO
/					/	Li/Sm O
			/		/	Li O/TiO
/	/				/	
/	/		/		/	

۲-۲- سینتیک و مکانیسم

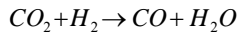


شکل ۱- طرحی از مدل غیرهمگن OCM بر اساس مدل پیشنهادی Stansch و همکاران [۲]

- $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ ()
- $2CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2O$ ()
- $CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2O + H_2$ ()
- $CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$ ()
- $C_2H_6 + 0.5O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ ()
- $C_2H_4 + 2O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$ ()
- $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ ()
- $C_2H_4 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$ ()
- $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ ()



اولین کنفرانس پتروشیمی ایران



()

OCM
Santamaria . OCM
OCM OCM
[] []
[] Chaouki [] Santamaria [] Stansch [] Zanthoff
۲-۳- راکتور

Archive of SID

[]

C₊

[]

C

()

C₊

C₊

[]

C

OCM

C

C

°C

[]

OCM

OCM

جدول ۲- نتایج انجام واکنش OCM در راکتورهای مختلف [۸-۱۰]

نتایج	کاتالیست	راکتور
:	BYS (Bi, Y, Sm, O)	
:/ :	Zr/La/Sr (diluted feed)	
:/ :	Zr/La/Sr (undiluted feed)	
:	Porous SiO-Al O (:) with PbO-K O-coated dense layer	
:/ :	YSZ with a porous Ag electrode layer, coated with wt% Sr/La O	
:	BYS (Bi, Y, Sm, O)	

۳- جداسازی محصولات واکنش زوج شدن اکسایشی متان

OCM

[]

[] Tonkovich OCM
Na⁺/CaO

جدول ۳- عملکرد سیستم راکتوری در حالت با و بدون جذب سطحی [۱۱]

سیستم بدون جذب سطحی	سیستم فقط با جذب سطحی	سیستم با جذب سطحی و جریان برگشتی	
/			متان درصد تبدیل
/			
			متان گزینش پذیری
			میزان اتیلن تولید شده

۴- واکنش‌های ترکیبی برای تبدیل متان به محصولات با ارزش

OCM

۴-۱- واکنش زوج شدن اکسایشی متان به همراه دهیدروژناسیون

OCM



OCM

(/)

OCM

(/)
(/)

CO CO

۴-۲- واکنش زوج شدن اکسایشی متان و رفرمینگ متان

) C (°C
%
(H₂O, H₂, CO, CO) OCM []

C C

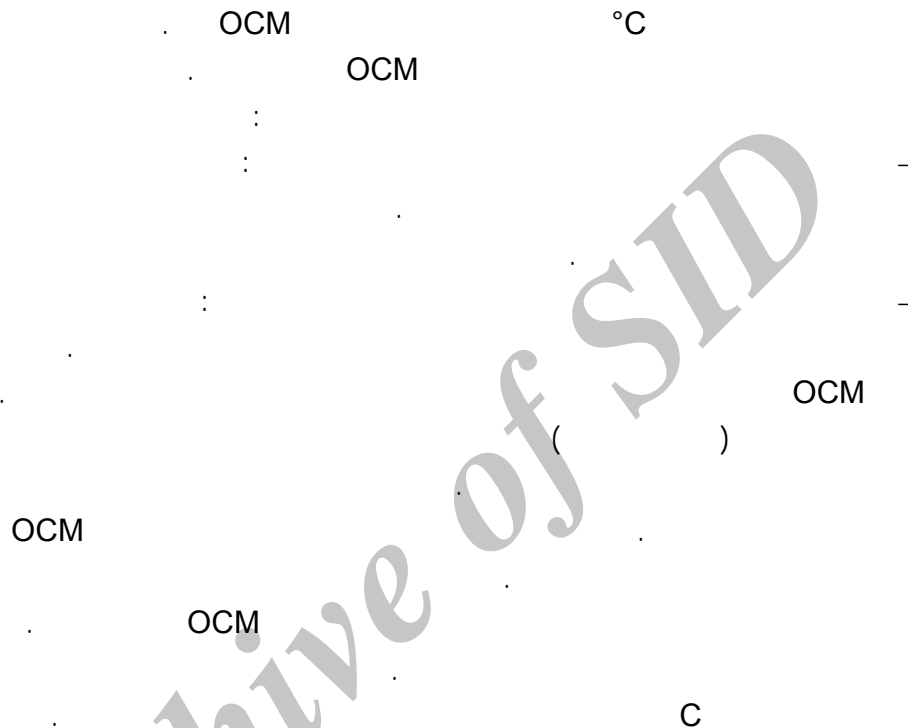
OCM

۴-۳- فرآیند تبدیل متان به آروماتیک‌ها

) [] (Amin
[]
OCM La/MgO
HZSM
HZSM [] OCM La/MgO
[] C °C
(/) (/) (/)

۵- نتیجه گیری

() (%)



مراجع

- Wolf, E. E. (۱۹۹۲) Methane conversion by oxidative processes: fundamental and engineering aspects -VNR Catalysis series.
- Stansch Z., Mleczko L. and Baerns M., (۱۹۹۷) Ind. Eng. Chem., ۳۶, ۲۵۶۸-۲۵۷۹.
- Santamaria J. M., Eduardo E. M. and Wolf E. E., (۱۹۹۱) Ind. Eng. Chem. Res., ۳۰, ۱۱۵۷-۱۱۶۵.
- Chaouki J., Gonzalez A., Guy Ch. and Kivana D., (۱۹۹۹) Chem. Eng. Sci., ۵۴, ۲۰۳۹-۲۰۴۵.
- Zanthoff H., Baerns, M., (۱۹۹۰) Ind. Eng. Chem. Res., ۲۹, ۲-۱۰.
- Zarrinpashne, S., Sadeghzade Ahari, J., Ahmadi, R., Development of a process for ethylene production from methane by OCM reactions and its commercialization challenges, Technical report, RIPI.
- Akin, F.T., Lin, Y.S. (۲۰۰۲) Journal of Membrane Science ۲۰۹, ۴۵۷.
- Zeng, Y., Akin, F. T., Lin, Y. S., (۲۰۰۱) Applied Catalysis A: General, ۲۱۳, ۳۳.
- Mleczko, L., Pannek, U., Niemi, V. M., Hiltunen, J., (۱۹۹۶) Ind. Eng. Chem. Res. ۳۵, ۵۴.
- Akin, F. T., Lin, Y. S., Zeng, Y. (۲۰۰۱) Ind. Eng. Chem. Res. ۴۰, ۵۹۰۸.
- Tonkovich, A. L., Carr, R.W., Aris, R. (۱۹۹۳) Science, ۲۶۲, ۲۲۱.
- Machocki, A. (۱۹۹۳) Stud. Surf. Sci. Catal., ۷۵, ۲۲۷۳.
- Jiang, Y. , Yentekakis, IV., Vayenas, C.G., (۱۹۹۴) Science, ۲۶۴, ۱۵۶۳.



اولین کنفرانس پتروشیمی ایران



- Lunsford, C.G., (۲۰۰۰) Catalysis Today ۶۳, ۱۶۵.
- Edwards, J. H., Do, K. T., Tyler, R. J., () Catalysis Today , .
- Tonkovich, A. L. Y., Jimenez, D. M., Zilka, J. L., Roberts, G. L., () Chemical Engineering Science , .
- Qiu, P., Lunsford, J. H., Rosynek, M. P., () Catalysis Letters , .
- Kus, S., Otremba, M., Taniewski, M., () Fuel, , .
- Baba, T., Abe, Y., () Appl Catal A, , .

Archive of SID