

Dette er den første af to artikler om delvis oxidation af naturgas i en direkte homogen proces. I denne artikel behandles koncept og perspektiver og i artikel II beskrives udviklingen af en detaljeret kinetisk model.

Delvis oxidation af naturgas i en direkte homogen proces

Hvis man kan udvikle en simpel og billig metode til at omdanne naturgas til flydende kemikalier direkte ved boringen, giver det nye og store muligheder for produktionen af kommercielle brændsler og elektricitet

Af Christian Lund Rasmussen og Peter Glarborg, Institut for Kemiteknik, DTU

Naturgas er en ren og effektiv energiressource. Som brændsel repræsenterer naturgas en reduktion i dannelsen af CO_2 , SO_2 og NO_x i forhold til andre fossile brændsler. Naturgas bruges i den kemiske industri som reaktant ved produktion af syntesegas (CO/H_2), hvis komponenter benyttes til videre syntese af f.eks. methanol og ammoniak.

Tabel 1 viser top 6 fordelingen af konventionelle naturgasreserver og den tilsvarende årlige produktion i 2002 blandt verdens lande. Ikke overraskende er listen domineret af mellemøstlige lande.

	Reserver [$\times 10^9 \text{ m}^3$]	Produktion [$\times 10^9 \text{ m}^3$]
1. Rusland	47.860	581
2. Iran	24.800	62
3. Qatar	17.930	32
4. Saudi Arabien	6860	54
5. Forenede Arab. Emirat.	5892	45
6. USA	5195	548
Verden	161.200	2578

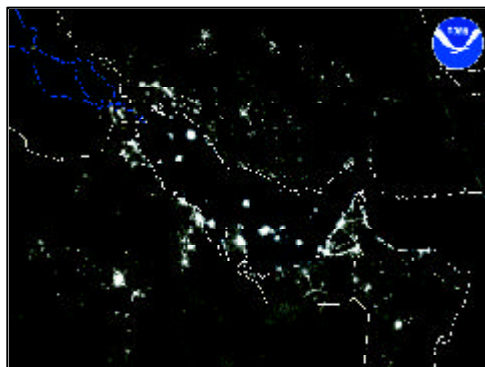
Tabel 1. Top-6 fordeling af verdens naturgasreserver fra konventionelle reservoirer i 2002 [1].

Verdens nuværende produktion af naturgas stammer udelukkende fra konventionelle reservoirer, men methan findes også naturligt som gashydrat, hvilket er en potentiel ressource, der i kvantitet langt overstiger de konventionelle naturgasreserver. Iskristallers gitterstruktur tillader oplagring af methanmolekyler i forholdet $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 6/46$. Det kræver en kombination af lav temperatur og højt tryk, der bl.a. opnås naturligt i egne med permafrost samt dybhavsregioner nær kontinentalsoklerne. Her findes methanhydrat som sedimenterede lag i klippegunden. De samlede ressourcer vurderes til 20 mio. mia. m^3 ren methan, hvilket er 124 gange mere end de konventionelle naturgasreserver (tabel 1). Kommerciel udvinding af ressourcerne er for tiden begrænset af økonomiske barrierer, men potentialet er selvsagt enormt [2].

Transportomkostninger begrænser udnyttelse

En stor del af verdens naturgasreserver er afskåret fra kommer-

ciel udnyttelse pga. store transportomkostninger til rørledninger, udslibning i trykbeholdere, etc. Konsekvensen er, at et stort energipotential ikke udnyttes, og at naturgas fra områder med rige olieforekomster nogle gange afbrændes, fordi andet ikke kan betale sig. Satellitfotoet i figur 1 viser de mest intensive lyskilder set om natten i området omkring den Persiske Golf. Det ses, at lysintensiteten fra afbrænding af naturgas svarer til lysintensiteten fra de største millionbyer. Kilder til forurening med CO_2 og uomsatte kulbrinter i den størrelsesorden er en voldsom belastning for miljøet.



Figur 1. Satellitfoto af området omkring den Persiske Golf om natten. Lyskilder stammer dels fra større byer, dels fra afbrænding af naturgas. Foto: National Oceanic and Atmospheric Administration [3].

Hvis naturgas kan omdannes til en væske i en relativ simpel og billig proces med opstilling tæt ved boringen, kan transportomkostningerne nedbringes, og man kan udnytte en del af den naturgas, der i dag er økonomisk utilgængelig.

Nedkøling af naturgas

Alle vigtige kulbrinter i naturgas udkondenserer ved $-161,5^\circ\text{C}$, methans kogepunkt. Det kræver køling med flydende nitrogen og er meget energikrævende. Økonomisk kan det kun hænge sammen, hvis der opføres storskala-anlæg. Et eksempel fra Skandinavien er Statoils igangværende »Snehvide-projekt«, hvor et flydende naturgasanlæg med en årlig produktionskapacitet på ca. 5,7 mia. m^3 flydende naturgas opføres få hundrede kilometer fra Nordkap [4].

Den mest attraktive løsning er en kemisk omdannelse af naturgas til et kemikalie, der er flydende og stabilt ved atmosfæriske betingelser og samtidig bevarer naturgassens attrakti-

AAS · ICP/MS
UV-VIS · LC/MS
GC/MS · FT-IR/NIR

Nu er vi her !
48 16 62 00 · Gydevang 17-19 · 3450 Allerød

Thermo

ve egenskaber som brændsel og som reaktant i den kemiske industri. Delvis oxidation af naturgas til methanol (CH_3OH) eller en blanding af methanol med andre oxygenerede kulbrinter, f.eks. formaldehyd (CH_2O), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) og dimethylether (CH_3OCH_3), opfylder disse krav.

Produktion af methanol

Methanol produceres traditionelt fra naturgas i en totrins proces. I første trin oxideres naturgas til syntesegas ved reforming, jvf. reaktion (1)–(3), hvilket efterfølges af katalytisk reduktion under højt tryk til det ønskede produkt via reaktion (4).



Energiforbruget til de stærkt endoterme reformingsreaktioner udgør alene over halvdelen af driftsomkostningerne i forbindelse med konventionel methanolproduktion [5]. Dertil kommer anlæggets størrelse og kompleksitet, der gør processen uegnet til brug i mindre skala. Den direkte omdannelse af naturgas til methanol via reaktion (5) er en exoterm proces. Processen er mere energieffektiv end den indirekte proces, og den er samtidig velegnet til f.eks. offshore-installationer, pga. simpliciteten i et potentielt anlæg [6].



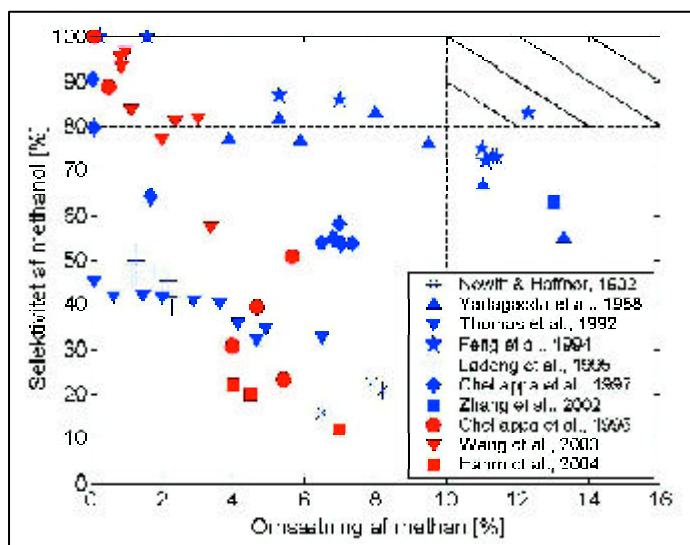
Konkurrencedygtighed

Selektiviteten af methanol, $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$, og omsætningen af naturgas, X_{NG} , ved et enkelt gennemløb af reaktoren er to nøgleparametre til sammenligning af den direkte og den indirekte proces. Definitionerne er vist i (6) og (7), hvor F angiver flowet. Multiplikation definerer desuden udbyttet.

$$X_{\text{NG}} = \frac{F_{\text{NG, ind}} - F_{\text{NG, ud}}}{F_{\text{NG, ind}}} \quad (6)$$

$$S_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{F_{\text{CH}_3\text{OH, ud}}}{F_{\text{NG, ind}} - F_{\text{NG, ud}}} \quad (7)$$

En økonomisk vurdering fra 2003 [5] konkluderer, at den direkte proces er konkurrencedygtig, hvis man kan opnå en



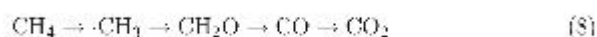
Figur 2. Selektivitet af methanol som funktion af methanomsætningen. Blå og røde symboler angiver hhv. data fra den homogene og den heterogene proces [7]. Det skråerede felt repræsenterer det kommercielle interesseområde [5].

selektivitet, der er større end 80% samtidig med en omsætning af methan på 10% pr. reaktorgennemløb. I praksis varierer tallene med efterspørgslen, men de giver en ide om de krav, der stilles til den direkte proces. Figur 2 sammenligner udvalgte resultater fra homogen og heterogen delvis oxidation af methan med det kommercielle interesseområde. Data repræsenterer de bedste resultater opnået over et bredt område af reaktionsbetingelser.

Katalytisk delvis oxidation af methan er mindre effektiv end den homogene proces [5,6]. Figur 2 afslører en generel tendens til, at methanols selektivitet falder med øget methanomsætning. Det tyder på, at reaktionsbetingelser, der øger omsætningen af methan, enten også øger omsætningen af det ønskede produkt eller favoriserer dannelsen af andre produkter. Yarlagadda et al. [8] og Feng et al. [9] har begge rapporteret resultater fra den homogene proces tæt på det kommercielt interessante område. Imidlertid er det ikke lykkedes andre forskningsgrupper at reproducere resultaterne. Det tilskrives eksperimentelle problemer affødt af utilstrækkelig detaljeret viden om reaktionsbetingelsernes indvirkning på den komplicerede fri-radikal mekanisme, der styrer oxidationen af methan.

Stabilisering af methanol

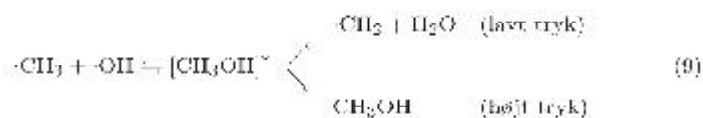
Methan er et meget stabilt molekyle med en bindingsenergi på 439 kJ/mol. Det gør nedbrydningen af den første C–H binding til det hastighedsbegrænsende trin i den kædereaktion, der fører til fuld oxidation. Derfor er det ikke muligt at stabilisere methanol ved de høje temperaturer, der er nødvendige for at omsætte methan ved atmosfærisk tryk. Ved temperaturer $>1000^\circ\text{C}$ foregår methanoxidation primært efter kædereaktionen vist i (8).



$\cdot\text{CH}_3$ angiver methylradikalet, der pga. det uparrede valensbånd ($\cdot$) er meget reaktivt. Imellem $\cdot\text{CH}_3$ og CH_2O findes en række intermediære produkter; heriblandt methanol, der stabiliseres ved lave temperaturer ($<500^\circ\text{C}$) og højt tryk (>10 atm).

Methanoxidation ved lave temperaturer

Oxidation af methan ved lave temperaturer går meget langsomt, med mindre trykket er tilstrækkelig højt. Højt tryk øger kollisionsfrekvensen og kompenserer derved for den lave hastighedskonstant. Samtidig stabiliseres exciterede intermediære komplekser af kolliderende molekyler, der kan absorbere energi, så kompleksene ikke dekomponerer. Det er illustreret i (9).



Vigtige procesparametre

De procesparametre, der giver mulighed for at styre den

aPATENT NYVANG

Jens Nyvang: Ejer, varemærke- og designkonsulent

Carsten Hedegaard: M.Sc. Org. Kemi, B.Sc. Biokemi

Stuart Warner: Ph.D Molecular Biology, B.Sc. Biochem

Tel.: +45 49191628, Fax: +45 49192620 Email: info@apatent-nyvang.dk, www.apatent-nyvang.dk

homogene oxidation af methan, er temperatur, tryk, CH_4/O_2 -forholdet i fødeblandingen, opholdstid og reaktormateriale. Desuden overvejes muligheden for at tilsætte visse gas-komponenter, der kan påvirke selektiviteten eller omsætningen i gunstig retning. Denne mulighed diskuteres i forbindelse med reaktionsmekanismen i artiklens anden del.

Temperatur og opholdstid

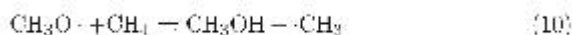
De fleste undersøgelser af den homogene proces er foretaget i temperaturområdet fra 300–500°C [5,8-10]. Omsætningen af O_2 begynder ved en karakteristisk *initieringstemperatur* og fortsætter til 100% inden for et kort temperaturinterval. Formaldehydkoncentrationen når i dette interval et karakteristisk maksimum, hvorefter størstedelen omsættes til CO og CO_2 . Methanolkoncentrationen stiger monotont indtil fuld omsætning af O_2 , hvorefter den stabiliseres med tendens til et svagt fald pga. en mindre omsætning til formaldehyd. Det betyder, at opholdstiden i reaktoren efter fuld omsætning af O_2 stort set er uden betydning for methanoludbyttet. Det bekræftes af en række rapporterede studier af opholdstidens indflydelse på processen [5,10].

Tryk

Højere tryk øger kollisionsfrekvensen og stabiliserer de intermediære produkter. Gaskompression er dyr og udgør hurtigt størstedelen af produktionsomkostningerne ved meget høje tryk. Eksperimentelle erfaringer viser, at der sker en væsentlig forøgelse af methanolkoncentrationen, når trykket gradvist øges op til ca. 100 atm, hvorefter effekten aftager for næsten at blive konstant efter 150 atm [10]. Den modsatte effekt observeres for dannelsen af formaldehyd samt de fuldt oxiderede produkter CO og CO_2 [5,6]. De optimale betingelser forventes derfor at findes i området 50–150 atm, og det er sandsynligt, at det typiske gasledningstryk fra boringen på 80–90 atm er tilstrækkeligt.

Fødesammensætning

Den homogene proces er meget følsom over for CH_4/O_2 -forholdet. En høj værdi resulterer i øget methanolselektivitet, men også lavere methanomsætning. Den øgede selektivitet tilskrives primært, at methan kan indgå som H-donor ved omdannelse af methoxy ($\text{CH}_3\text{O}\cdot$) til methanol via reaktion (10). Methoxy er et vigtigt intermediært radikal, der dannes umiddelbart før methanol i kædereaktionen. En høj methankoncentration undertrykker derved alternative reaktioner med methoxy, som kunne føre til andre produkter. Større ilttilførsel øger omsætningen af methan, men samtidig også dannelsen af CO og CO_2 . Baseret på eksperimentelle erfaringer fra litteraturen anbefales værdier i størrelsen $10 < \text{CH}_4/\text{O}_2 < 30$ [5,6,10].



Naturgas indeholder små mængder tungere kulbrinter, f.eks. 3–10% ethan, hvor bindingsenergien for $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ er 376 kJ/mol. Ethan dekomponerer derfor til reaktive methylradikaler før methan og starter derved kædereaktionen ved en lavere initieringstemperatur [10].

Reaktormateriale

Ved eksperimentelle undersøgelser i laboratorieskala er reaktorens areal/volumenforhold vigtigt. Et højt forhold betyder, at flere reaktioner kan foregå på overfladen. Det er ensbetydende med et tab af de kædebærende radikaler og dermed en sænkning af reaktionshastigheden eller en katalyseret nedbrydning af de ønskede produkter. De foretrukne reaktormaterialer til laboratorieforsøg er kvarts og aluminium,

der betragtes som inerte, selvom tidligere studier af reaktorer pakket med kvartselementer antyder en mindre reduktion i methanoludbyttet ved meget store areal/volumenforhold [11]. Problemet forventes at have lille relevans ved brug i industriel skala, hvor krav til reaktorens kapacitet automatisk dikterer et lavt areal/volumenforhold.

Forstå kinetikken

Arbejdet med at forstå reaktionsbetingelsernes påvirkning af processen har hidtil være baseret på eksperimentelle undersøgelser eller simplificerede kinetiske modeller. Det er imidlertid forfatternes overbevisning, at nøglen til at identificere de optimale betingelser ligger i en fundamental forståelse af processen på elementarreaktionsniveau. Derfor er det nødvendigt at gå i detaljer med den styrende kinetik.

Konklusion

Direkte delvis oxidation af naturgas til flydende kemikalier er en lovende industriel proces, der kan forbedre udnyttelsen af verdens naturgasreserver.

Det foreslås at gennemføre processen som en homogen gasfaseoxidation med dannelse af methanol som det primære produkt frem for de fuldt oxiderede produkter CO og CO_2 . Tidligere eksperimentelle studier har vist, at højt tryk på 50–150 atm kombineret med lave temperaturer fra 300–500°C og $10 < \text{CH}_4/\text{O}_2 < 30$ favoriserer methanols selektivitet.

E-mail-adresse:

Christian Lund Rasmussen: CLR@kt.dtu.dk

Peter Glarborg: PGL@kt.dtu.dk

Referencer

1. The Office of Public Affairs. *The World Factbook*. Central Intelligence Agency (CIA), Washington, D.C. 20505, www.cia.gov/cia/publications/factbook/index.html (January 1, 2004).
2. Collett, T.S. Methane Hydrate Issues – Resource Assessment. *DOE Methane Hydrates Interagency R&D Conference* March 20–22, 2002.
3. Ward, J., Theberge, S., eds. *Nightlights in the Persian Gulf* (26.07.2001). NOAA Environmental Visualization Program/National Oceanic and Atmospheric Administration, US Department of Commerce, Washington, DC 20230 (2004).
4. Meyn, K. Profilen – Hans hjerte banker for kemiingeniørfaget. *Dansk Kemi* 3 (2004) 10–11.
5. Zhang, Q., He, D., Zhu, Q. Recent Progress in Direct Partial Oxidation of Methane. *J. Nat. Gas Chem.* 12 (2003) 81–89.
6. Foulds, G., Gray, B. Homogeneous Gas-Phase Partial Oxidation of Methane to Methanol and Formaldehyde. *Fuel Proces. Technol.* 42 (1995) 129–150.
7. Rasmussen, C.L., Glarborg, P. Reviewing the Direct Partial Oxidation of Natural Gas from a Kinetic Perspective. *under udarbejdelse*, 2004.
8. Yarlagaadda, P.S., Morton, L.A., Hunter, N.R., Gesser, H.D. Direct Conversion of Methane to Methanol in a Flow Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 252–256.
9. Feng, W., Knopf, F.C., Dooley, K.M. Effects of Pressure, Third Bodies, and Temperature Profiling on the Noncatalytic Partial Oxidation of Methane. *Energy & Fuels* 8(4) (1994) 815–822.
10. Arutyunov, V.S., Basevich, V.Y., Vedenev, V.I. Modern State of Direct High Pressure Partial Oxidation of Natural Gas to Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 4238–4243.
11. Thomas, D.J., Willi, R., Baiker, A. Partial Oxidation of Methane: The Role of Surface Reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 2272–2278.

