



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

مقایسه روشهای ترکیبی تولید گاز سنتز

مهران رضایی^{۱*}، سید مهدی علوی^۱، عباس طائب^۱، سعید صاحب‌دلفر^۲

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

صندوق پستی: ۱۶۳-۱۶۷۶۵

۲. شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، تهران، ایران

me_rezaei@iust.ac.ir

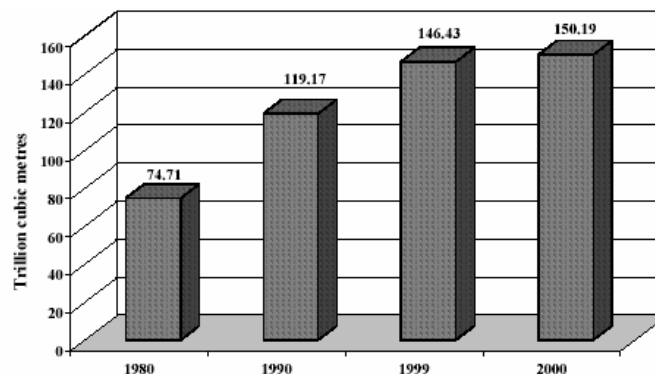
چکیده

گاز سنتز مخلوطی از هیدروژن و منواکسیدکربن بوده که در فرآیندهای شیمیایی و متالورژی متعددی مورد استفاده قرار گرفته و به عنوان خوراک خام صنایع شیمیایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. روشهای متفاوتی برای تولید گاز سنتز در دسترس بوده که می‌توان آنها را به صورت فرآیندهای پایه‌ای، ترکیبی و فرایندهای پیشرفته تقسیم بندی نمود. فرآیندهای پایه‌ای به سه فرآیند ریفرمینگ بخار، اکسیداسیون جزئی و ریفرمینگ دی‌اکسیدکربن اطلاق شده و فرایندهای پیشرفته و ترکیبی در واقع ترکیب و یا بهبود این سه روش پایه‌ای می‌باشند. در این مقاله به بررسی و مقایسه فرایندهای ترکیبی به منظور تولید گاز سنتز پرداخته شده

کلمات کلیدی: گاز سنتز، ریفرمینگ اتوترمال، ریفرمینگ ترکیبی، تکنولوژیهای ریفرمینگ

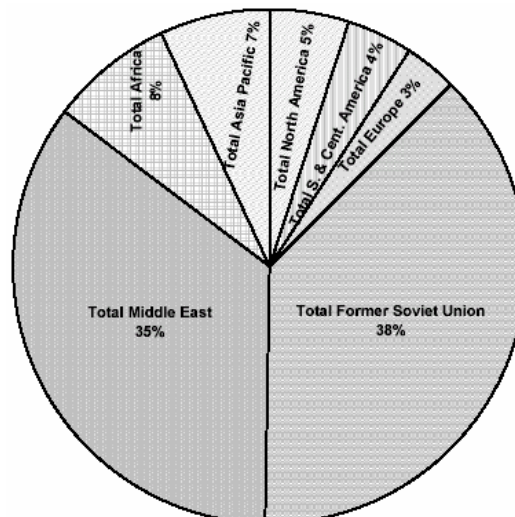
مقدمه

در طول ۲۰ سال اخیر منابع اثبات شده گاز طبیعی در حدود دو برابر افزایش یافته است، شکل (۱). لذا مقادیر بسیار زیادی از گاز طبیعی جهت استفاده در دسترس می باشد [۳-۱] اما اغلب ذخایر گاز طبیعی در مکانهایی دور از بزرگترین مصرف کننده های انرژی واقع گردیده و هزینه های فشرده سازی، حمل و نقل و ذخیره متان، این ماده را به عنوان یک منبع انرژی غیر جذاب معرفی نموده است. همچنین پراکندگی ذخایر گاز طبیعی دسترسی به آنها را نیز با مشکل مواجه نموده است، شکل (۲).



شکل ۱- میزان منابع اثبات شده گاز طبیعی در سالهای مختلف [تهیه شده از داده های مرجع شماره ۱].

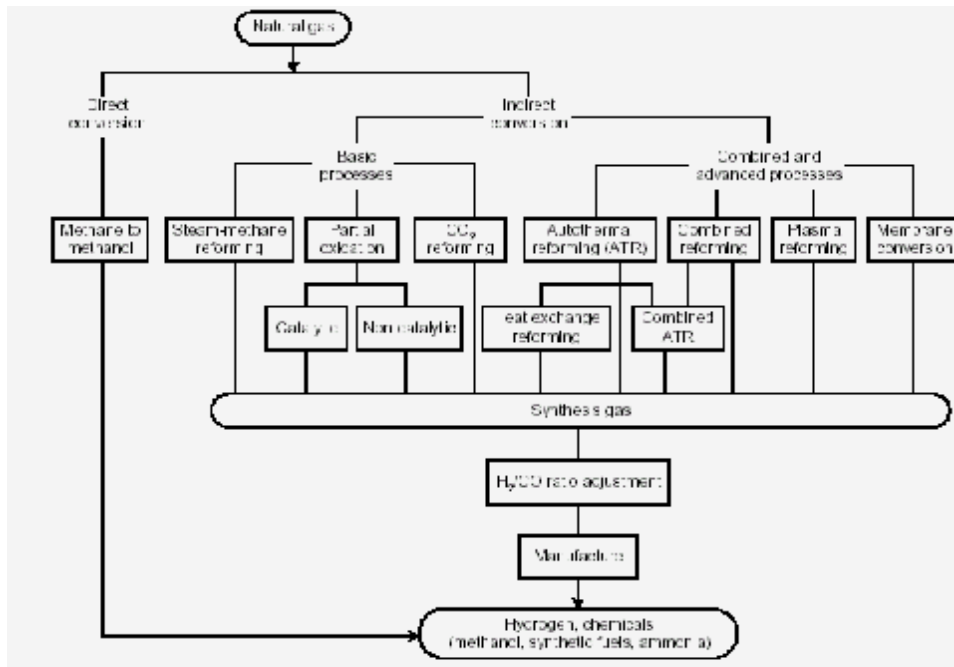
به منظور تبدیل متان به یک منبع سوختی جذاب و در دسترس، تحقیقات زیادی بر روی تبدیل متان به مایعات و یا هیدروکربورهای بزرگتر انجام گرفته است. به عنوان مثال تبدیل اکسیداسیونی مستقیم متان به متانول [۴ و ۵]، فرمالدئید [۶ و ۷]، بنزین و سایر آروماتیکها [۸ و ۹] و پروپانول [۱۰] همگی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته، اما بدلیل اینکه این فرآیندها دارای بازدهی پایین بوده و از لحاظ اقتصادی بسیار پرهزینه هستند مقرون به صرفه نیستند [۱۱]



شکل ۲- توزیع جهانی منابع اثبات شده گاز طبیعی [تهیه شده از داده های مرجع شماره ۱]

امکان دیگر تبدیل نمودن گاز طبیعی به محصولات با ارزش تر از طریق تولید گاز سنتز است. تکنولوژیهای متفاوتی برای تولید گاز سنتز در دسترس می باشد. همان طور که در شکل (۳) مشاهده می گردد، روشهای تبدیل گاز طبیعی به دو دسته مستقیم و غیرمستقیم تقسیم بندی شده است. از جمله روشهای مستقیم می توان به تبدیل مستقیم متان به متانول اشاره نمود. در روش تبدیل غیرمستقیم، در ابتدا گاز طبیعی از طریق روشهای متفاوتی تبدیل به گاز سنتز می گردد و در ادامه گاز سنتز حاصل جهت تولید محصولات مورد نظر مورد استفاده قرار می گیرد. [۱۲-۱۴].

همان طور که در شکل (۳) مشاهده می گردد، روش تبدیل غیرمستقیم گاز طبیعی از طریق دو فرآیند امکان پذیر می باشد. این فرآیندها را میتوان به صورت فرآیندهای پایه ای و فرآیندهای پیشرفته و ترکیبی در نظر گرفت. فرآیندهای پایه ای به سه فرآیند ریفرمینگ بخار، اکسیداسیون جزئی و ریفرمینگ دی اکسیدکربن تقسیم بندی می شوند. در میان فرآیندهای پایه ای ریفرمینگ متان با بخار آب در حال حاضر مرسوم ترین روش مورد استفاده در تولید گاز سنتز است. در این فرآیند مواد خام هیدروکربنی سبک و بخار در یک واکنش گرماگیر و در روی کاتالیست نیکل تبدیل به گاز سنتز می گردند. گرمای مورد نیاز واکنش در این فرآیند از طریق یک کوره تشعشعی تامین می شود [۱۵]. تکنولوژی دیگر تولید گاز سنتز که در دسته فرآیندهای پایه ای قرار دارد، اکسیداسیون جزئی متان است که به صورت گرمازا انجام می شود. این واکنش به دو صورت کاتالیستی و غیرکاتالیستی امکان پذیر است. واکنش اکسیداسیون غیرکاتالیستی امکان استفاده از گستره وسیعتری از مواد خام هیدروکربنی را فراهم می آورد [۱۶]. روش دیگر تولید گاز سنتز در این دسته، ریفرمینگ دی اکسید کربن بوده، که هنوز به صورت صنعتی در نیامده است. روشهای پیشرفته و ترکیبی در واقع ترکیب و یا بهبود این سه روش پایه ای می باشند که انواع مختلف این روشها در شکل (۳) نشان داده شده است.

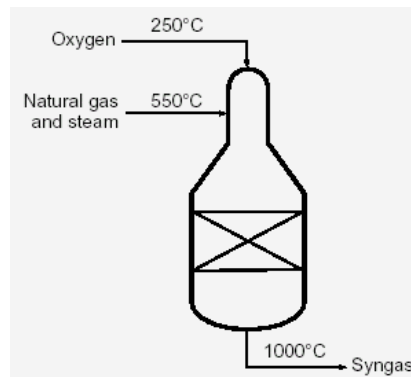


شکل ۳- روشهای مختلف تبدیل گاز طبیعی [۱۴]

ریفرمینگ اتوترمال (Autothermal Reforming)

در این روش هر دو فرایند اکسیداسیون جزئی و ریفرمینگ با بخار در یک راکتور ریفرمینگ انجام می گیرند. در این فرآیند مواد خام هیدروکربنی سبک و سنگین قابل تبدیل شدن می باشند [۱۷]. مزیت استفاده از این روش آن است که، گاز سنتز تولید شده با این روش در مقایسه با روش ریفرمینگ با بخار دارای فشار بالاتری است. یکی از معایب این فرآیند آن است که، حجم زیادی از دی اکسیدکربن در این فرآیند تولید شده و دمای محفظه های بالایی احتراق، به نزدیک ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد می رسد. [۱۲ و ۱۴] در این فرآیند مخلوط پیش گرم شده گاز طبیعی و اکسیژن از قسمت بالای راکتور به داخل راکتور خورانده می شود، شکل (۴).

در منطقه بالایی، اکسیداسیون جزئی در دمایی در حدود ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد انجام گرفته و بعد از آن مخلوط گازی از درون یک بستر کاتالیستی عبور می کند. این بستر کاتالیستی مکانی است که در آن، واکنش ریفرمینگ نهایی صورت می گیرد. در این فرآیند دمای گاز خروجی از بستر کاتالیستی بین ۸۵۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتی گراد است. مهمترین مزایای این فرآیند، نسبت هیدروژن به منواکسیدکربن بین ۱/۶ تا ۲/۶، در گاز سنتز حاصل، میزان تبدیل بالای متان و امکان بهبود ترکیب گاز سنتز بوسیله تغییر دمای واکنش می باشند. و یکی از معایب این فرآیند نیاز به منبع تهیه اکسیژن است. [۱۲ و ۱۴]



شکل ۴- راکتور ریفرمینگ اتو ترمال

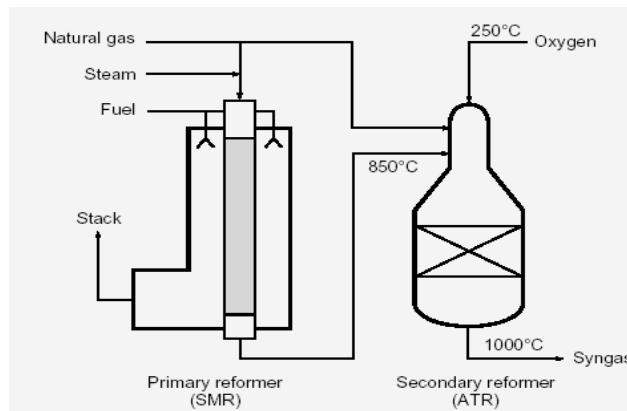
هزینه های ثابت برای ریفرمینگ اتوترمال در حدود ۲۵ درصد کمتر از واحد ریفرمینگ با بخار می باشد. هزینه های عملیاتی این فرآیند مشابه و یا حتی بالاتر از فرآیند ریفرمینگ بخار بوده، که علت آن نیاز به تولید اکسیژن برای مصرف در این فرآیند است [۱۸]. تکنولوژی ریفرمینگ اتوترمال به صورت تجاری در دسترس بوده و مهمترین جواز دهنده های این فرایند Foster wheeler, ICI, Lurgi, Haldor Topsoe می باشند. [۱۴]

ریفرمینگ ترکیبی (Combined Reforming)

فرایند ریفرمینگ ترکیبی، راکتور ریفرمینگ با بخار را با راکتور ریفرمینگ اتوترمال ترکیب می کند. صورت کلی این روش به این صورت است که واکنش ریفرمینگ با بخار و واکنش ریفرمینگ اتوترمال در تجهیزات مجزا انجام می گیرند. [۱۲ و ۱۳]

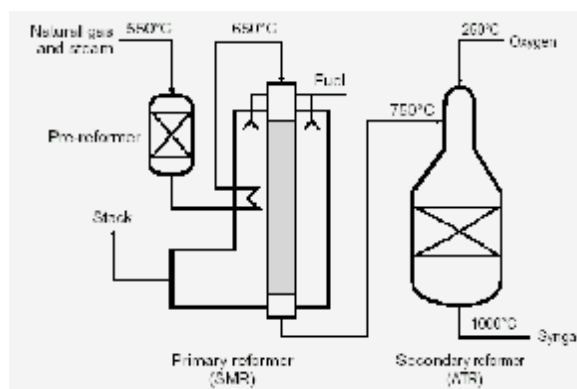
در این روش به علت آنکه کمتر از ۱۰۰٪ متان در واکنش ریفرمینگ با بخار تبدیل می گردد، از یک ریفرمر ثانویه بعد از واحد ریفرمینگ با بخار، به منظور رسیدن به تبدیل کامل متان و امکان بهبود نسبت هیدروژن به منواکسیدکربن استفاده می گردد، [۱۴]. یکی از مزایای این روش آن است که، اندازه و ابعاد واحد پرهزینه ریفرمینگ متان با بخار با انتقال قسمتی از بار آن به ریفرمر ثانویه، می تواند کاهش یابد. از مزایای دیگر این روش آن است که، گاز خروجی از مرحله ریفرمینگ با بخار که دارای فشار پایین می باشد، می تواند بوسیله ریفرمینگ اتوترمال تبدیل به گاز سنتز با فشار بالا گردیده، که سبب کاهش هزینه های کلی، به علت عدم نیاز به کمپرسور برای افزایش فشار گاز سنتز حاصل می گردد. از جمله معایب این روش وجود دو راکتور در سیستم بوده که سبب افزایش هزینه های ساختاری می شود. [۱۲ و ۱۳ و ۱۸]

مطابق با شماتیک نشان داده شده در شکل (۵)، این فرآیند شامل یک واحد ریفرمر ابتدایی از نوع ریفرمر بخار و یک ریفرمر اتوترمال ثانویه یا اکسیداسیون جزئی با منبع تهیه اکسیژن می باشد.



شکل ۵- ریفرمینگ ترکیبی

پیش ریفورمر معمولاً قبل از ریفورمر اصلی نصب می گردد، شکل (۶). پیش ریفرمینگ در دمای پایین انجام می گیرد و به صورت آدیاباتیک می باشد. استفاده از پیش ریفورمر رنج هیدروکربنهای مناسب برای ریفرمینگ را افزایش می دهد. همچنین پیش ریفورمر مقداری از بار حرارتی مورد نیاز را از ریفورمر ابتدایی تحویل می گیرد، لذا می تواند تحت شرایط راحتتر عمل نماید. این عامل موجب می گردد که بتوان از مواد با هزینه پایینتر استفاده نمود و همچنین سطح انتقال حرارت هم کوچکتر گردد که موجب کاهش هزینه های دستگاهی می گردد. یکی از معایب این روش نیاز به واحد تأمین کننده اکسیژن است. در این تکنولوژی دماهای خروجی تا ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد معمول بوده و به میزان تبدیل بالاتر از ۹۹/۶٪ برای متان می توان رسید. [۱۳-۱۵]



شکل ۶- ریفرمینگ ترکیبی با پیش ریفرمینگ

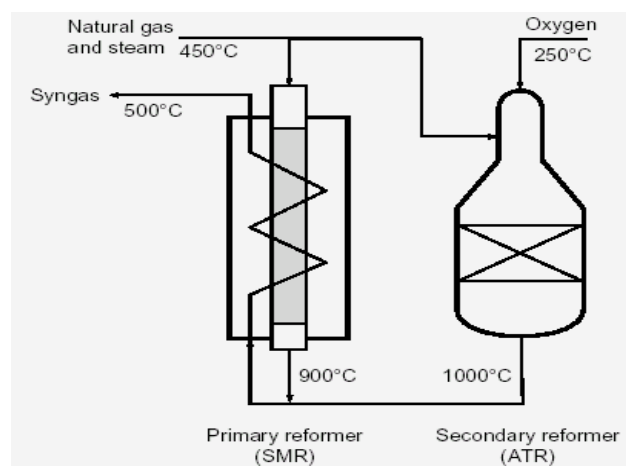
اشنایدر و لیبلانک (۱۹۹۲) گزارش نموده اند که یک واحد ریفرمینگ ترکیبی در حدود ۳ درصد انرژی کمتری نسبت به یک واحد ریفرمینگ متان با بخار مصرف می کند [۱۳]. سوگ و همکارانش (۱۹۹۴) گزارش نموده اند که این تکنولوژی موجب کاهش در حدود ۱-۶٪ در هزینه های عملیاتی می گردد. هزینه های ثابت این تکنولوژی در حدود ۷۲ تا ۷۶ درصد واحد ریفرمینگ متان با بخار می باشد، [۱۹]. تکنولوژی

ریفرمینگ ترکیبی توسط صاحبان دانش فنی در صنایع فرآیندی، از قبیل Haldor Topsoe و M.W.Kellogg و غیره ارائه گردیده است. [۱۴]

سیستم مبدل ریفرمینگ Kellogg

تنها نیمی از گرمای تولید شده بوسیله سوزاندن سوخت در یک کوره ریفرمینگ متان با بخار برای واکنش ریفرمینگ مورد استفاده قرار می گیرد و مقدار مازاد آن مجبور است که در یک سیستم بازیابی حرارت پیچیده بازیابی گردد. در صورت استفاده از یک ریفرمر مبادله کننده حرارتی مقدار بار حرارتی منتقل شده به بستر کاتالیست تا ۸۰ درصد می تواند افزایش یابد، [۱۳-۱۴]. در سال ۱۹۹۱، M.W.kellogg شمایکی را برای سیستم مبدل ریفرمینگ ارائه نمود [۱۳]. در این روش جریان خوراک بین لوله کاتالیست ریفرمر اولیه و ریفرمر ثانویه تقسیم می گردد. نسبت تقسیم به صورت ۷۵/۲۵ به ریفرمر ثانویه و مبدل ریفرمینگ می باشد. مخلوطی از متان و بخار از بالای ریفرمر وارد شده و از درون لوله های پر شده با کاتالیست عبور نموده و از انتهای لوله خارج می گردد، در ادامه گاز خارج شده از مبدل ریفرمینگ با خروجی ریفرمر اتوترمال مخلوط می گردد، شکل (۷). بعد از مخلوط شدن این دو جریان، جریان حاصل از پوسته ریفرمر عبور کرده و در واقع نقش یک واسطه انتقال حرارت را بازی نموده و از بالای مبدل ریفرمینگ خارج می گردد. مزایای مهم KRES در مقایسه با ریفرمینگ بخار عبارتند از

- ۱- هزینه ثابت پایینتر
 - ۲- بازدهی حرارتی بهبود یافته
 - ۳- کاهش آلاینده های منتشر شده دی اکسید کربن و منواکسید نیتروژن
 - ۴- فضای اشغال شده کمتر
- با وجود مزایای ذکر شده تعدادی از مشکلات ناشی از طراحی مکانیکی نیز باید در نظر گرفته شود که از جمله آنها مشکلات ناشی از انبساط حرارتی و مشکلات مربوط به دسته لوله ها می باشد.

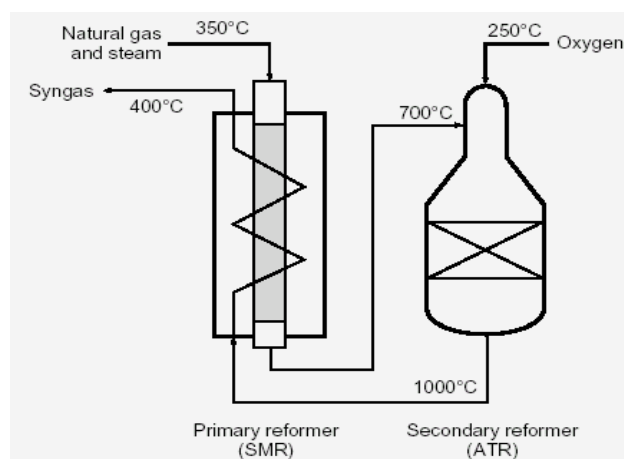


شکل ۷- سیستم مبدل ریفرمینگ Kellogg

Sogge و همکارانش (۱۹۹۴) گزارش نموده اند، که هزینه های سرمایه گذاری این فرایند در حدود ۶۴ درصد هزینه های سرمایه گذاری واحد ریفرمینگ با بخار بوده و هزینه های عملیاتی آن قابل مقایسه با فرآیند ریفرمینگ بخار متان می باشد، [۱۹]. M.W.kellogg ارائه دهنده این تکنولوژی بوده و این تکنولوژی را برای سنتز متانل و آمونیاک به کار برده است. در حال حاضر اطلاعات کاملی در مورد این تکنولوژی در دسترس نبوده و واحد تجاری که با استفاده از این تکنولوژی عمل نماید وجود ندارد. [۱۴]

ریفرمینگ گاز داغ شده (Gas Heated Reforming)

مشابه با روش KRES، مفهوم ریفرمینگ گاز داغ شده یک فرآیند غیر اشتعالی است که گرما برای واکنش گرماگیر، بوسیله سرد نمودن گاز ریفرمه شده بدست آمده از ریفرمر ثانویه تأمین می گردد. این تکنولوژی که در سالهای ۱۹۶۰ بوسیله ICI توسعه داده شد، اولین بار در سال ۱۹۸۸ در دو واحد آمونیاک در انگلستان استفاده گردید، [۱۴]. برخلاف روش KRES، خوراک در ریفرمر گاز داغ شده بین ریفرمرها تقسیم نمی گردد. اما در ابتدا از ریفرمر اولیه عبور کرده و در حدود ۲۵٪ از ریفرمینگ در روی آن صورت می گیرد. گازی که به صورت جزئی ریفرمه شده در ادامه از درون ریفرمر ثانویه عبور داده می شود، شکل (۸). حرارت موجود در گاز خروجی از ریفرمر ثانویه برای گرم نمودن خوراک در ریفرمر اولیه مورد استفاده قرار می گیرد. برای راه اندازی این سیستم از یک مشعل کمکی استفاده می گردد. حجم یک ریفرمر گاز داغ شده معمولاً ۱۵ برابر کمتر از حجم یک ریفرمر بخار یا دی اکسیدکربن برای خروجیهای مشابه می باشد [۲۱ و ۱۴، ۲۰]. گرم شدن بیش از حد بخشهای فلزی داغ و کنترل ضعیف دما می تواند منجر به مشکلاتی در زمینه کارکرد ریفرمرهای تبادل حرارتی گردد. برای غلبه بر این مشکلات، ریفرمرها معمولاً از جریانهای غیرهمسو در بخش دمای پایین با یک انتقال حرارت مؤثر و همچنین از جریانهای هم جهت در بخش داغ برای کنترل دمای بهتر استفاده می نمایند [۱۴].



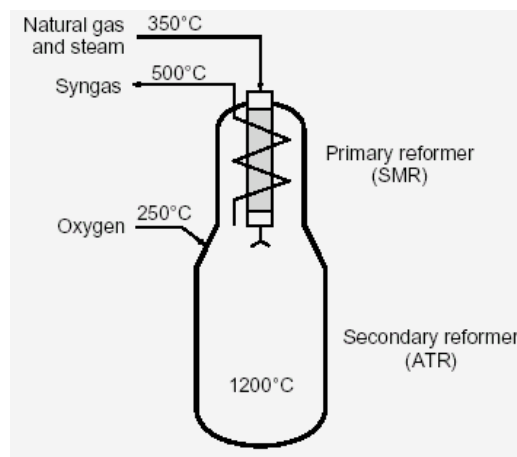
شکل ۸- ریفرمینگ گاز داغ شده.

Sogge و همکارانش (۱۹۹۴) تخمین زده اند که هزینه ساخت واحد ریفرمینگ گاز داغ شده، در مقایسه با یک واحد ریفرمینگ بخار قابل قیاس در حدود ۴۰ درصد کمتر می باشد و این در حالی است که هزینه های عملیاتی این دو واحد در حدود یکدیگر باشند، [۱۹]. مهمترین توسعه دهنده تکنولوژی ریفرمینگ گاز داغ شده، ICI می باشد. تا به امروز سه واحد تولید آمونیاک (۲ واحد در انگلستان و ۱ واحد در آمریکا) و یک واحد تولید متانول (استرالیا) با استفاده از این تکنولوژی تولید گاز سنتز ساخته شده اند. [۲۱]

ریفرمینگ اتوترمال ترکیب شده (Combined Autothermal Reforming)

سیستم ریفرمینگ اتوترمال ترکیب شده، فرآیندهای ریفرمینگ بخار و اکسیداسیون جزئی را در یک راکتور تحت فشار، مجزا با یکدیگر ترکیب می نماید. این سیستم در واقع توسعه منطقی مفهوم ریفرمینگ گاز داغ شده می باشد [۱۴ و ۲۰].

مطابق با آنچه که در شکل (۹) نشان داده شده است، مخلوطی از بخار و خوراک اولیه در ابتدا در بخش ریفرمر اولیه که از نوع ریفرمر بخار می باشد، با به کارگیری حرارت تولید شده در واکنش اکسیداسیون جزئی ریفرمه می گردد. واکنش اکسیداسیون جزئی در بخش پایین ظرف، بین ماده خام تبدیل نشده و اکسیژن در دمای ۱۳۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتیگراد صورت می گیرد. دما و درجه تبدیل بوسیله کنترل مقدار اکسیژن می تواند تنظیم گردد، [۱۴]. واحد ریفرمینگ اتوترمال ترکیب شده مصرف اکسیژن را در حدود ۳۵ درصد و مصرف گاز طبیعی را ۱۵٪ در مقایسه با یک واحد اکسیداسیون جزئی کاهش می دهد. هزینه ثابت این فرایند در حدود ۶۵-۸۵ درصد واحد ریفرمینگ بخار می باشد. [۲۲].



شکل ۹- ریفرمینگ اتوترمال ترکیب شده

نتیجه گیری

در جدول (۱) مقایسه کاملی بین انواع روشهای تولید گاز سنتز که به سه دسته روشهای پایه ، روشهای ترکیبی و روشهای پیشرفته تقسیم بندی شده صورت گرفته است. همانطور که مشاهده می گردد میزان تبدیل متان در تمام روشها بالاتر از ۹۵ درصد بوده که میزان بالایی می باشد. میزان سرمایه گذاری ثابت نسبت به روش ریفرمینگ با بخار در فرایند ریفرمینگ اتوترمال ترکیبی و ریفرمینگ اتوترمال از سایر روشها کمتر است.

جدول ۱-مقایسه بین روشهای ترکیبی تولید گاز سنتز

ATR: Autothermal Reforming, Combined: Combined Reforming, KRES: Kellogg Reforming Exchanger System, GHR: Gas Heated Reforming, CAR: Combined Autothermal Reforming

	ATR	Combined	KRES	GHR	CAR
دما (درجه سانتی گراد)	۸۵۰-۱۳۰۰	اولیه: ۸۰۰ ثانویه: ۱۲۰۰- ۱۰۰	اولیه: ۸۰۰ ثانویه: ۱۰۰۰	اولیه: ۴۵۰ ثانویه: ۱۰۰۰	۱۲۰۰-۱۳۰۰
فشار (اتموسفیر)	۲۰-۷۰	۲۰-۳۰	۲۰-۳۰	۲۰-۳۰	۲۰-۳۰
نسبت H_2/CO	۱/۶-۲/۵	۲/۵-۴	۲/۵-۴	۳/۴	۲/۴
میزان تبدیل متان (درصد)م	۹۵-۱۰۰	۹۵-۱۰۰	۹۵-۱۰۰	۹۵-۱۰۰	۹۵-۱۰۰
میزان مصرف اکسیژن	زیاد	کم	متوسط	متوسط	متوسط
میزان مصرف بخار	کم	متوسط	متوسط	متوسط	متوسط
سرمایه گذاری ثابت (درصد)	۶۵-۸۰	۷۵-۱۱۵	۹۰-۶۵	۶۰-۸۰	۶۵-۸۵
مقیاس	بزرگ	بزرگ	بزرگ	بزرگ - متوسط	بزرگ - متوسط
وضعیت توسعه	تجاری	تجاری	نیمه تجاری	تجاری	تجاری

منابع و مراجع

1. bp statistical review of world energy june 2001, www.bp.com/centres/energy2002
2. H.D.Gesser, N.R.Hunter, " A review of C-1 conversions Chemistry", Catalysis Today 42(1998)183-189.
3. Jack H.Lunferd, "Catalytic Conversion of Methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century", Catalysis Today, 63(2000)165-174.
4. H.D.Gesser, N.R. Hunter, C.P. Prakash, Chem. Rev. 85(1985) 235.
5. V.A.Durante, D.W.Walker, Refining and Marketing Company, U.S. Patent 4,918,249 (1990).
6. K.Otsuka, T.Komatsu, K.Jinno, Y.Uragami, in "Proc. 9th Int. Cong. on Catalysis" (M. J. Phillips and M. Ternan, Eds.), Vol. II, p. 915. Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988.
7. T.R.Baldwin, R.Burch, G.D.Squire, S.C.Tsang, Appl. Catal. 74 (1991) 137.
8. J.B.Claridge, M.L.H.Green, S.C.Tsang, A.P.E.York, Appl.Catal. 89 (1992) 103.
9. A.P.E.York, M.L.H.Green, J.B.Claridge, S.C.Tsang, Stud.Surf. Sci. Catal. 83 (1994) 315.
10. M.L.H.Green, S.C.Tsang, P.D.F.Vernon, A.P.E.York, Catal. Lett. 13, (1992) 341.
11. N.R.Udengaard, J.B.Hansen, Oil & Gas Journal, 62(March 1992)9.
12. Synthetic Gas Production Technology by Catalytic Partial Oxidation of Natural Gas, Copyright 1999 Petroleum Energy Center all rights reserved.
13. R.V.Schneider, "Choose Optimal syngas route", Hydrocarbon Processing, (March 1992)51.
14. M.A. Korobitsyn, F.P.F van Berkel, G.M. Christie, " Sofc as a gas separator", ECN-Fuels, Conversion & Environment, 2000.
15. Alan English, Ian A.Forbes, " Synthesis gas production- the reforming route", Nitrogen & Methanol (March-April 1999)29.
16. M.A.Goula, W.Gunert, "Methane partial oxidation to synthesis gas using nickel on calcium aluminate catalysts", Catalysis Today, 32(1996)149-156.
17. A.Chauvel, G.Lefebvre, Petrochemical Processes, Part 1: Synthesis-Gas Derivatives and Major Hydrocarbons, Editions Technip, Paris, France, 1989.
18. Dybkjaer.I., " Advanced reforming technologies for Hydrogen production", the international journal of Hydrocarbon Engineering, December-January 1997-1998.
19. Sogge et.al., " Technical and economic evaluation of natural gas based synthesis gas production technologies", SINTEF Report STF21 A93106, Norway, 1994.
20. Kitchen, D. & Mansfield, K., " ICI'S New synthesis gas technology", European Applied Research Conference on natural gas Eurogas, Norway, June 1-3, 1992.
21. Abbott, J., " GTL syngas Generation using syntex gas heated reforming technology, Syntex, 1998.
22. Babik, A. & Kurt, J., " Slovakian Refiner operating new hybrid Hydrogen-production process", Oil&Gas Journal, March 21, 1994.