

بررسی جداسازی دی اکسید کربن در صنعت پتروشیمی با هدف کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای

مریم تخت روانچی*، سعید صاحب‌دل‌فر، فرناز تحریری زنگنه

تهران، شرکت ملی صنایع پتروشیمی، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، گروه پژوهش‌های کاتالیستی،

کد پستی ۱۴۳۵۸۸۴۷۱۱

m.ravanchi@npc-rt.ir

چکیده

افزایش دی‌اکسید کربن در اتمسفر به علت مصرف زیاد سوخت‌های فسیلی و پیامد متعاقب آن، گرم شدن زمین به علت اثر گلخانه‌ای این گاز، نگرانی‌های جهانی را برانگیخته است. جداسازی، انتقال و سپس ذخیره‌سازی یا مصرف دی‌اکسید کربن یکی از راه‌های کاهش انتشار آن است که پرهزینه‌ترین بخش آن جداسازی است. روش‌های مختلفی چون جذب با حلال، جداسازی غشایی، جذب سطحی و تشکیل هیدرات را می‌توان برای جداسازی CO₂ به کار برد. امروزه، جذب با حلال روش جداسازی صنعتی است؛ اگرچه در درازمدت جداسازی غشایی و جذب سطحی (نوع PSA) دیگر گزینه‌هایی خواهند بود که می‌توانند بازدهی جداسازی را افزایش و هزینه آن را کاهش دهند. به علت هزینه سرمایه‌گذاری بالا، فناوری‌های جداسازی کنونی تنها برای منابع با غلظت بالای CO₂ مناسب هستند. در این مقاله، فرآیندهای مختلف برای جداسازی دی‌اکسید کربن بررسی و مقایسه شده‌اند و یک نمونه واحد صنعتی موجود نیز گزارش شده است.

کلمات کلیدی: دی‌اکسید کربن، اثر گلخانه‌ای، جذب با حلال، جذب سطحی، جداسازی

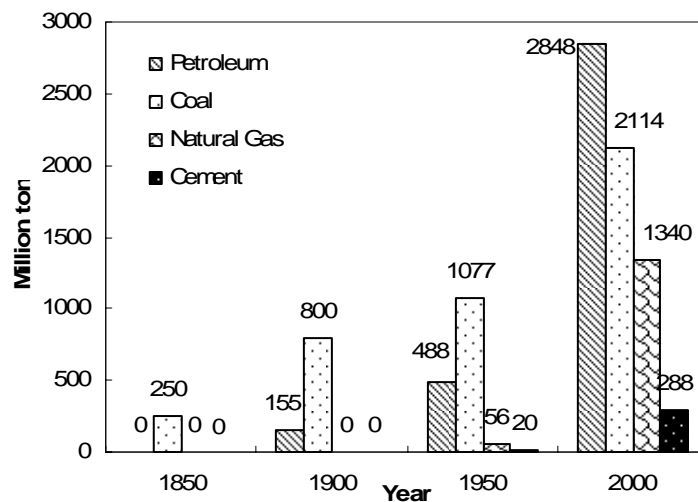
غشایی

۱- مقدمه

فعالیت‌های صنعتی آلودگی به همراه دارند. در فرآیندهای صنعتی پتروشیمیایی دقت لازم برای جلوگیری از آلودگی محیط زیست به عمل می‌آید ولی در برخی موارد، آلودگی اجتناب‌ناپذیر است. در این صورت باید حداکثر دقت را لحاظ نمود تا میزان آلاینده‌گی قابل کنترل باشد. یکی از موارد مهم، کنترل انتشار گازهای گلخانه‌ای است. بخار آب بیش‌ترین سهم را در اثر گلخانه‌ای دارد و بعد از آن CO₂، متان، ازن و کلروفلئوروکربن‌ها هستند. البته نمی‌توان به دقت سهم هر کدام از این

گازها را مشخص کرد. این آلاینده‌ها برای سیستم‌های بیولوژیکی مضر هستند، دمای اتمسفر را تغییر می‌دهند و باعث گرم شدن زمین می‌شوند. هم‌چنین می‌توانند با مواد معدنی واکنش شیمیایی برقرار کرده و خواص فیزیکی- شیمیایی آن‌ها را تغییر دهند.

CO₂ یکی از اجزای مهم در اتمسفر زمین است چون در طول موج‌های ۴/۲۶ میکرون و ۱۴/۹۹ میکرون، پرتوهای مادون قرمز را جذب و اثرات گلخانه‌ای ایجاد می‌کند [۱]. در شکل ۱، میزان CO₂ موجود در اتمسفر حاصل از منابع مختلف در بازه زمانی سال‌های ۱۸۵۰-۲۰۰۰ نشان داده شده است. پیش بینی می‌شود که تا سال ۲۰۲۵ میزان CO₂ متصاعد شده به اتمسفر به بیش از ۱۰/۰۰۰ میلیون تن برسد.



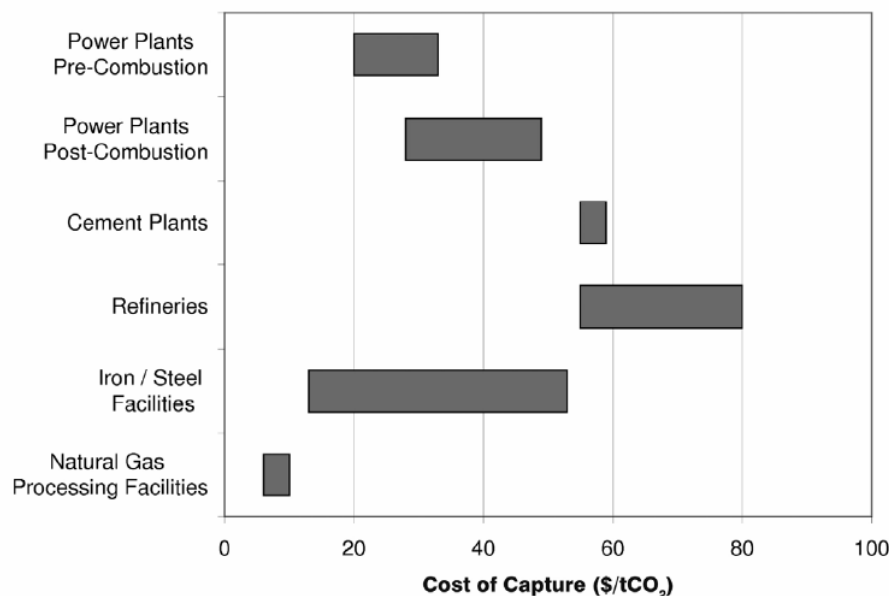
شکل ۱- میزان CO₂ موجود در اتمسفر حاصل از منابع مختلف [۱]

اقتصاد انرژی، قوانین و سیاست‌ها، حفاظت محیط زیست و تغییرات دمای جهان مهم‌ترین مساله در کنترل گازهای گلخانه‌ای است. مهم‌ترین عامل ساطع شدن گازهای گلخانه‌ای، مصرف سوخت‌های فسیلی است. کنترل CO₂ یکی از مهم‌ترین مسایل در کنترل گازهای گلخانه‌ای است. برای کاهش CO₂ خروجی به اتمسفر سه راه وجود دارد:

- کاهش مصرف انرژی: به استفاده بهینه و موثر از انرژی نیاز است.
 - کاهش غلظت کربن: لازم است که از سوخت‌های غیرفسیلی مثل هیدروژن یا انرژی‌های جدید استفاده شود.
 - افزایش میزان جداسازی CO₂: لازم است فناوری‌های جدید برای جداسازی بیش‌تر و بهتر CO₂ ارائه شود.
- بخش تولید انرژی شامل نیروگاه‌ها، گرمایش خانگی و حمل و نقل عمده‌ترین تولیدکنندگان CO₂ هستند که CO₂ تولیدی آن‌ها به دو دسته تقسیم می‌شود:
- منابع غلیظ CO₂: گازهای خروجی از برخی واحدهای صنعتی (تصفیه گاز طبیعی، تولید اتانول به روش تخمیر، تولید مواد شیمیایی مانند آمونیاک و اتیلن اکسید)، تولید سیمان.

- منابع رقیق CO_2 . گازهای خروجی از نیروگاه‌ها (به میزان ۲۵٪ کل CO_2) و از آگزوز خودروها. پیش بینی شده است که در سال ۲۰۳۰ حدود ۳۰٪ CO_2 تولیدی مربوط به گازهای خروجی از نیروگاه‌ها باشد.

هدف از جداسازی CO_2 گرفتن این گاز از منابع با غلظتی مناسب برای انتقال و مصرف است. جداسازی CO_2 از مخلوط‌های گازی از اهمیت صنعتی برخوردار است. برای مثال در فرآیند تولید آمونیاک و هیدروژن از خوراک هیدروکربنی یا زغال، جداسازی CO_2 از گاز سنتز مرحله مهمی است. یکی دیگر از استفاده‌های این تکنولوژی در فرآیند تصفیه گاز طبیعی است که در آن CO_2 و گازهای اسیدی دیگر (مانند H_2S و مرکاپتان‌ها) از گاز طبیعی جدا می‌شوند. دمای بالا، فشار پایین، غلظت کم CO_2 و حضور ناخالصی‌هایی چون اکسیژن، SO_x و NO_x هزینه جداسازی را افزایش می‌دهند. در شکل ۲ هزینه جداسازی از منابع مختلف ارائه شده است.



شکل ۲- هزینه جداسازی CO_2 تولیدی در واحدهای عملیاتی مختلف [۲]

یکی از مشکلات مهم در راهبرد کاهش انتشار CO_2 هزینه بالای مربوط به بخش جداسازی آن است. در حال حاضر جداسازی تنها برای جریان‌های غلیظ، فشار بالا و زیاد اقتصادی است در حالی که بیش تر جریان‌ها چنین نیستند. بنابراین، موضوع بهبود کارایی و کاهش هزینه‌های جداسازی برای اجرای هر چه موثرتر استفاده از CO_2 به منظور کاهش انتشار آن به اتمسفر از موضوعات پژوهشی مهم است. در کار حاضر روش‌های جداسازی CO_2 بررسی و مقایسه شده‌اند.

۲- جداسازی پیش از احتراق^۱

در روش جداسازی پیش از احتراق سوخت سوزانده نمی‌شود، بلکه در دما و فشار بالا به شکلی از گاز سنتز شامل مونوکسید کربن، دی اکسید کربن و هیدروژن تبدیل می‌شود. سپس جریان گاز با آب واکنش داده می‌شود تا مونوکسید کربن به دی اکسید کربن و هیدروژن تبدیل شود و به این ترتیب امکان جداسازی دی اکسید کربن فراهم شود. هیدروژن به عنوان سوخت سوزانده می‌شود و از آن تنها بخار آب پدید می‌آید.

۳- جداسازی پس از احتراق^۲

جداسازی دی اکسید کربن از یک واحد معمولی موجود، جداسازی پس از احتراق خوانده می‌شود که در آن گازهای کم‌فشار اگزوز از یک واحد جداسازی عبور داده می‌شوند. تجهیزات پس از احتراق را می‌توان به واحدهای موجود افزود ولی هنوز باید در مورد کاهش قابل توجه هزینه آن‌ها بررسی‌هایی انجام شود.

۴- روش‌های جداسازی CO₂

مهم‌ترین روش‌های جداسازی CO₂، جذب با حلال (فیزیکی-شیمیایی)، جداسازی غشایی، جذب سطحی و سرماسازی هستند که در ادامه بررسی می‌شوند.

۴-۱- جذب با حلال

جذب با حلال فرآیندی چرخشی است که در آن دی اکسید کربن در جریان گازی با یک حلال گرفته می‌شود. گازی که بخش عمده دی اکسید کربن آن گرفته شده به جو تخلیه می‌شود. حلال حاوی دی اکسید کربن، در یک فرآوردی بعدی، دی اکسید کربن را از دست می‌دهد و از آن بار دیگر استفاده می‌شود. این فرآیند کاربرد بسیار وسیعی دارد ولی احیای حلال نیازمند انرژی زیادی است.

۴-۱-۱- جذب شیمیایی

جذب شیمیایی برای فشار جزئی پایین تا متوسط CO₂ مناسب است. با توجه به این که CO₂ گاز اسیدی است، جذب شیمیایی آن به واکنش‌های خنثی سازی اسید-باز با استفاده از حلال‌های بازی وابسته است. فرآیند جذب به این صورت است که CO₂ با حلال شیمیایی واکنش می‌دهد، ترکیب واسطه با پیوند ضعیف تشکیل می‌شود، با استفاده از حرارت این ترکیب می‌شکند، حلال

¹ Pre-combustion

² Post-combustion

احیا و جریان CO₂ تولید می‌شود. با توجه به این که فرآیند بازیابی حلال با استفاده از دفع با بخار انجام می‌شود، در کنار میزان مصرف حلال هزینه بازیابی را نیز باید در نظر داشت. با توجه به مساله بازیابی حلال، باید از محلول‌های بازی ضعیف که واکنش آن‌ها با CO₂ به راحتی برگشت پذیر است استفاده کرد. بر این اساس آلکانول آمین‌ها و نمک‌های قلیایی دو گزینه مناسب هستند. از میان آلکانول آمین‌ها، مونواتانول آمین (MEA)، دی‌اتانول آمین (DEA)، تری‌اتانول آمین (TEA)، متیل‌دی‌اتانول آمین (MDEA)، دی‌ایزوپروپانول آمین (DIPA) و دی‌گلیکول آمین (DGA) به صورت تجاری استفاده می‌شوند [۳].

Union Carbide و Dow دو صاحب لیسانس فرآیند MEA هستند. در سال ۱۹۸۲ شرکت Dow Chemicals تکنولوژی GAS/SPEC[®]FT-1 را بر مبنای محلول MEA برای بازیابی CO₂ از جریان‌های گازی عاری از گوگرد ارائه کرد. استفاده از این فرآیند برای تصفیه جریان‌های گازی با غلظت زیاد CO و H₂ یا جریان‌های حاوی بیش از ۱ ppm از H₂S توصیه نمی‌شود. فرآیند DEA اولین بار توسط SNPA تجاری شد. فرآیند TEA در سال‌های ۱۹۶۶-۱۹۷۱ توسط BASF تجاری شده است. فرآیند جداسازی CO₂ با MDEA توسط BASF تجاری شده است. از ابتدای دهه ۱۹۶۰، شرکت Shell از DIPA در فرآیندهای Adip[®] و Sulfinol[®] استفاده کرده است. DGA برای اولین بار در سال ۱۹۶۲ توسط شرکت Jefferson Chemical به صورت تجاری تولید شد [۴].

تعدادی فرآیند جذب برای جداسازی CO₂ از مخلوط‌های گازی ارائه شده‌اند که از محلول آبی نمک باز قوی با اسید ضعیف استفاده می‌کنند. این نمک‌ها با CO₂ و H₂S و دیگر گازهای اسیدی واکنش شیمیایی می‌دهند که برای بازیابی جاذب می‌توان از حرارت دهی استفاده کرد. پتاسیم کربنات مهم‌ترین نمک تجاری است که برای این مورد استفاده می‌شود. در ابتدای دهه ۱۹۵۰ محققان این فرآیند را بهبود دادند. فرآیندهای بهبود یافته تجاری عبارتند از [۴]:

- فرآیند Benfield که تحت لیسانس شرکت Union Carbide است.
- فرآیند Catacarb[®] که تحت لیسانس شرکت Eickmeyer & Associates است.
- فرآیند Giammarco-Vetrocoke.
- فرآیند Carsol[®].

۴-۱-۲- جذب فیزیکی

حلال‌های فیزیکی، بدون واکنش شیمیایی، CO₂ و دیگر گازهای اسیدی را جذب می‌کنند. جذب فیزیکی به دما و فشار وابسته است. جذب در فشار جزئی زیاد CO₂ و دمای پایین انجام می‌شود. حلال‌هایی که در مقیاس تجاری استفاده می‌شوند، به لحاظ شیمیایی پایدار هستند. البته وجود ناخالصی‌هایی چون SO₂، NO₂، COS و CS₂ باعث تخریب حلال می‌شود. پیشنهاد می‌شود قبل از واحد جذب، واحد خالص‌سازی در نظر گرفته شود تا با حذف ناخالصی‌ها، اثر تخریب حلال کم‌تر شود. حلال‌های متعارف دی‌متیل اترهای پروپیلن گلیکول (Selexol) و متانول سرد (Rectisol) هستند.

مهم‌ترین مزیت حلال‌های فیزیکی، گرمای بازیابی پایین آن‌ها است. برای بازیابی حلال کاهش فشار کافی است. برای تصفیه گازهای با فشار جزئی بالا (بیش از ۴ bar فشار جزئی گازهای اسیدی)، حلال‌های فیزیکی اقتصادی هستند. از ویژگی‌های یک حلال خوب، حلالیت بالا برای گازهای اسیدی، حلالیت پایین برای دیگر گازها در خوراک، فشار بخار پایین حلال، پایداری شیمیایی، عدم ایجاد خوردگی برای فلزهای متداول، عدم خاصیت کف‌زایی، قیمت پایین و ویسکوزیته پایین است. تعدادی از فرآیندهای جذب با حلال فیزیکی عبارتند از [۴]:

- فرآیند Rectisol[®] تحت لیسانس Lurgi و Linde که در سال ۱۹۵۴ تجاری شد.
- فرآیند Selexol[®] تحت لیسانس Norton که در سال ۱۹۶۵ تجاری شد.
- فرآیند Fluor Solvent تحت لیسانس Fluor که در سال ۱۹۶۱ تجاری شد.
- فرآیند Purisol[®] تحت لیسانس Lurgi که در سال ۱۹۶۳ تجاری شد.
- فرآیند Sepasolv[®] MPE تحت لیسانس BASF که در سال ۱۹۷۸ تجاری شد.
- فرآیند Estasolvan[®] تحت لیسانس IFP و Uhde.
- فرآیند MCA تحت لیسانس Union Oil.

۴-۲- جداسازی غشایی

فرآیند غشایی در مقایسه با فرآیند جذب میزان مصرف انرژی و هزینه‌های نگهداری کم‌تری دارد. غشاء می‌تواند CO₂ را از جریان‌های گازی با توجه به اندازه یا به کمک واکنش شیمیایی جدا کند. غشاهایی که CO₂ را به روش شیمیایی جدا می‌کنند از مواد شیمیایی چون آمین‌ها برای این جداسازی گزینش‌پذیر استفاده می‌کنند. از مواد معدنی چون زئولیت، آلومینا، کربن و سیلیکا می‌توان به عنوان غشاء برای جداسازی گزینش‌پذیر CO₂ استفاده کرد. از غشاهای نانولوله کربنی چند دیواره^۱ نیز برای جداسازی CO₂ از جریان‌های گازی^۲ استفاده شده است. برای جداسازی CO₂ از جریان‌های گاز طبیعی می‌توان از غشاهای پلیمری (پلی‌ایمید، پلی‌دی‌متیل‌فنیلین اکسید، پلی‌سولفون و پلی‌اتر سولفون) [۵] استفاده کرد. با توجه به این‌که جریان‌های گازی دمای بسیار بالا دارند و به لحاظ شیمیایی نیز واکنش‌پذیر هستند، نمی‌توان از غشاهای پلیمری برای آن‌ها استفاده کرد. برای تغلیظ CO₂ از جریان گازی حاوی CO₂ و H₂ از غشاهای پالادیوم و غشاهای رسانای الکتریکی که توانایی جداسازی H₂ را دارند استفاده می‌شود [۶].

به طور کلی، سیستم‌های غشایی حجم کمی دارند و فضای کوچکی اشغال می‌کنند. یکی از مهم‌ترین مشکلات سیستم‌های غشایی برای جداسازی CO₂، عمر کوتاه غشاء و پدیده‌هایی چون تراکم یا گرفتگی غشاء و پلاستیکی شدن^۳ است. این فرآیند هنوز در مقیاس بزرگ به کار گرفته نشده است و چالش‌هایی در مورد ترکیب و دمای گازهای خوراک وجود دارد.

¹ Multi wall carbon nanotube

² Flue gas

³ plasticization

۴-۳- جذب سطحی

فرآیند جذب سطحی بر اساس فرآیندی چرخشی است که در آن دی اکسید کربن از جریان گازی جذب سطح یک جامد می‌شود. سپس جریان گاز که بیش‌تر CO_2 آن جذب شده به اتمسفر منتشر می‌شود. CO_2 در مراحل با استفاده از اختلاف‌های فشاری (PSA^1) و یا دمایی (TSA^2) از جذب جدا می‌شود. جذب‌های موجود (زئولیت‌ها) برای جداسازی گزینش‌پذیر CO_2 آب را نیز جذب می‌کنند. در نتیجه آب نیز باید در یک واحد پیش‌تصفیه گران دیگر جدا شود.

جذب با پایه معدنی با سطح فعال بالا که دارای گروه‌های بازی آلی، مثل آمین، است برای جداسازی CO_2 حائز اهمیت است. برهمکنش بین سطح بازی جذب و مولکول‌های اسیدی CO_2 به تشکیل آمونیوم کاربامات در شرایط بی‌آب و به شکل آمونیوم بی‌کربنات و گونه‌های کربنات در حضور آب منجر می‌شود. بهتر است از موادی چون سیلیکا به عنوان پایه استفاده شود چون اندازه حفرات آن به قدری است که مولکول‌های آمین می‌تواند در آن جای گیرد. کربن فعال، لیتیوم زیرکات (Li_2ZrO_3) و لیتیوم سیلیکات (Li_4SiO_4) دیگر جذب‌های مناسب برای جداسازی CO_2 هستند [۳]. فرآیندهای جذب سطحی برای حذف مقدار کمی از گازهای اسیدی با غلظت پایین مناسب هستند.

۴-۴- سرماسازی و تشکیل هیدرات

روش سرماسازی از دماهای پایین برای میعان، جداسازی و تخلیص CO_2 از جریان گازی استفاده می‌کند. این روش برای جریان‌های به نسبت غلیظ CO_2 کاربرد دارد و به لحاظ اقتصادی مطلوب به نظر نمی‌رسد. اگرچه در حضور مقدار کمی آب، می‌توان CO_2 را در شرایط عملیاتی بهتری مایع کرد. اگر بتوان شرایط عملیاتی را به دقت کنترل کرد، تشکیل هیدرات‌های CO_2 از میان بقیه سازندگان به صورت گزینشی ممکن است. تحقیقات اخیر نشان داده‌اند که در فرآیند گاز سنتز با فشار بالا، با استفاده از تشکیل هیدرات می‌توان هزینه‌های جداسازی را تا $8 \text{ AUSS}/\text{ton CO}_2$ کاهش داد.

۵- مقایسه روش‌های جداسازی

جدول ۱ قابلیت کاربرد روش‌های مختلف برای جداسازی CO_2 را نشان می‌دهد. جدول ۲ مزایا و معایب این روش‌ها را در جداسازی پس از احتراق نشان می‌دهد.

¹ Pressure Swing Adsorption (PSA)

² Temperature Swing Adsorption (TSA)

جدول ۱- قابلیت روش‌های مختلف برای جداسازی CO₂

| جداسازی گاز طبیعی | پیش از احتراق | پس از احتراق | |
|-------------------|---------------|--------------|-------------|
| ✓ | ✓ | ✓ | جذب با حلال |
| ✓ | ✓ | ✓ | غشاء |
| | ✓ | ✓ | جذب سطحی |
| ✓ | ✓ | | سرما سازی |

جدول ۲- مقایسه روش‌های مختلف برای جداسازی پس از احتراق [۷]

| گزینه فناوری | نیازهای سیستم | مزایا | مشکلات/کاستی‌ها |
|---------------|--------------------------------|---|---|
| جذب (شیمیایی) | - بخش‌های جذب و عاری سازی حلال | - مناسب برای جریان‌های رقیق CO ₂ مانند گازهای آگروز معمولی | - گرمای بالای احیای حلال اتلاف زیاد حلال به دلیل ناخالصی‌های خوراک |
| جذب (فیزیکی) | - بخش‌های جذب و عاری سازی حلال | - انرژی کم‌تر مورد نیاز حساسیت کم‌تر حلال به ناخالصی‌های خوراک | - نیاز به فشارهای عملیاتی بالا کارایی بهتر با گازهای دارای غلظت بالای CO ₂ |
| جذب سطحی | - بستر/بسترهای جذب | - بازیافت خیلی خوب CO ₂ | - نیاز به فشارهای عملیاتی خیلی بالا |
| غشاء | - فیلتر/فیلترهای غشایی | - فناوری امیدبخش در حال پیدایش صرفه‌جویی در فضا | - نیاز به فشارهای خیلی بالا نیاز به واحدهای چندگانه و بازچرخش به دلیل خلوص کم محصول در بسیاری از حالت‌ها بسیار هزینه‌بر |

در شکل ۳ هزینه‌های ثابت و عملیاتی برای جداسازی CO₂ به روش غشایی و جذب با MEA مقایسه شده‌اند. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود برای سیستم‌های غشایی بیش‌ترین بخش هزینه مربوط به فشرده‌سازی خوراک گازی قبل از شروع عملیات جداسازی است. در فرآیند جذب گازی بیش‌ترین هزینه ثابت مربوط به بخش جذب و بیش‌ترین هزینه عملیاتی مربوط به بخش بازیابی حلال است. Ho و همکارانش [۸] نشان دادند که غشاهای موجود کنونی دارای هزینه جداسازی کلی ۵۵-۶۱ US\$/tonne CO₂ avoided هستند. هزینه‌های کم‌تر جداسازی CO₂ را می‌توان با استفاده از یک سیستم جداسازی جذبی بر اساس آمین MEA حاصل کرد

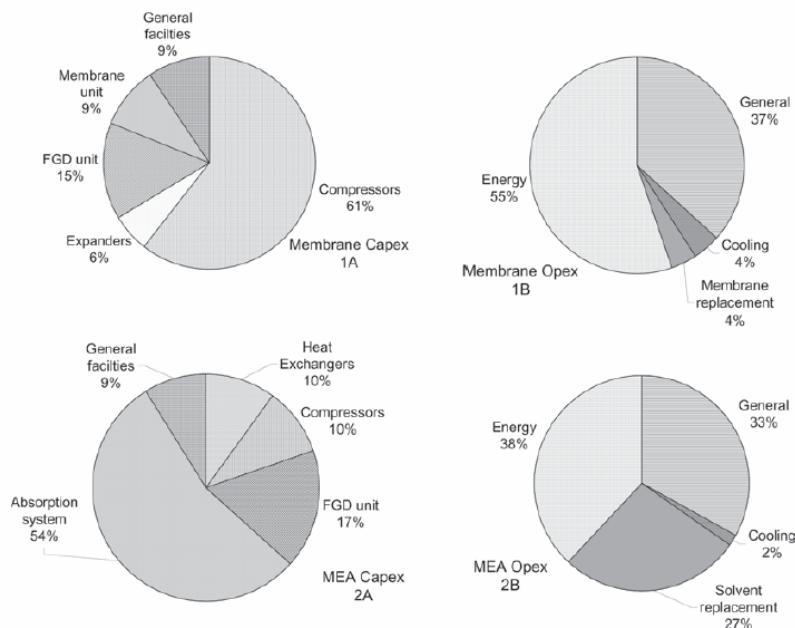
(34US\$/tonne CO₂ avoided). غشاهای جداسازی گاز نیازمند بهبود قابل توجه در ترویایی و گزینش پذیری CO₂، همراه با کاهش هزینه غشاء و تغییر آرایش فرآیندی و فشارهای عملیاتی هستند تا در مقابل سیستم‌های MEA برای دفن زمینی رقابتی شوند.

در جدول ۳ چهار فرآیند جداسازی CO₂ با حلال به لحاظ اقتصادی مقایسه شده‌اند. در این فرآیندها دو نوع خوراک و دو حلال شیمیایی (MEA و پتاسیم کربنات) بررسی شده‌اند. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود:

- در فشارهای جزئی پایین‌تر CO₂، فرآیند بر مبنای MEA دارای هزینه سرمایه‌گذاری پایین‌تر است؛ چراکه ظرفیت MEA برای جذب و جداسازی CO₂ در این شرایط بیش‌تر است.
- در فشارهای جزئی بالاتر CO₂ فرآیند بر مبنای پتاسیم کربنات دارای هزینه سرمایه‌گذاری پایین‌تر است.
- در فشارهای جزئی پایین، بار حرارتی لازم برای هر دو حلال مشابه است ولی در فشارهای جزئی بالاتر، فرآیند پتاسیم کربنات بهتر است.

۶- مثال موردی

شرکت صنایع پتروشیمیایی خلیج بحرین با همکاری شرکت تکنومنت ایتالیا و شرکت صنایع سنگین میتسوبیشی ژاپن، یک واحد بازیابی دی‌اکسید کربن را راه‌اندازی کرده است. این، اولین شرکت پتروشیمیایی در خاورمیانه است که از تکنولوژی سازگار با محیط زیست استفاده می‌کند.



شکل ۳- هزینه‌های ثابت (A) و هزینه‌های عملیاتی (B) برای سیستم جداسازی غشایی (۱) و سیستم جذب با

MEA (۲) [۸]

جدول ۳- مقایسه اقتصادی برای فرآیند جذب با حلال [۴]

| فرآیند MEA | فرآیند K ₂ CO ₃ | فرآیند MEA | فرآیند K ₂ CO ₃ | |
|-------------------------|---|--------------------------|---|--|
| جریان گازی نیروگاهها | جریان گازی نیروگاهها | گاز سنتز واحد آمونیاک | گاز سنتز واحد آمونیاک | منبع CO ₂ |
| ۹/۳ | ۹/۳ | ۱۶/۱ | ۱۶/۱ | غلظت CO ₂ در خوراک ستون جذب (٪/حجمی) |
| ۱۱۰ | ۱۱۰ | ۱۵۰ | ۲۶۵ | دمای خوراک ستون جذب (°F) |
| ۱۵/۸ | ۱۵/۸ | ۳۹۵ | ۳۹۴ | فشار خوراک ستون جذب (psia) |
| ۱/۴۷ | ۱/۴۷ | ۶۹/۹ | ۶۳/۴ | فشار جزئی خوراک ستون جذب (psi) |
| ۲۶ | ۲۱ | ۲۲ | ۲۰ | فشار CO ₂ محصول (psia) |
| ۳۰٪ وزنی MEA در آب | ۲۵٪ وزنی K ₂ CO ₃ | ۲۵٪ وزنی MEA در آب | ۳۰٪ وزنی K ₂ CO ₃ | حلال ستون جذب |
| | | | | هزینه سرمایه گذاری (میلیون دلار) |
| ۱۶/۲ | ۲۴/۹ | ۱۵/۹ | ۱۱/۳ | Battery limits |
| ۱۴/۰ | ۱۲/۹ | ۶/۱ | ۴/۶ | Off-sites |
| ۳۰/۲ | ۳۷/۸ | ۲۲/۰ | ۱۵/۹ | کل هزینه ثابت |
| ۷۱۹۰۰ | ۷۵۳۰۰ | ۴۵۷۰۰ | ۳۵۳۰۰ | انرژی حرارتی احیاء CO ₂ (BTU/lbmol) |
| ۲/۵۱ | ۲/۹۲ | ۱/۲۸ | ۱/۰۲ | قیمت محصول (¢/lb) |
| ۱/۹۰ | ۲/۲۹ | ۱/۳۹ | ۱/۰۸ | قیمت محصول بدون هزینه‌های انرژی حرارتی (¢/lb) |

در این تکنولوژی میزان انتشار دی اکسید کربن به محیط زیست کاهش داده می‌شود تا از تغییرات دمایی زمین جلوگیری شود. پیش بینی شده است که این واحد در ژانویه ۲۰۱۰ تکمیل شود. در این فرآیند، دی اکسید کربن از جریان گازی خروجی از واحد متانول جداسازی می‌شود و به عنوان خوراک در تولید اوره و متانول به واحد مربوطه فرستاده می‌شود. پیش‌بینی می‌شود که با این کار بیش از ۱۰۰/۰۰۰ تن از انتشار CO₂ کاسته شود. این واحد ۵۲ میلیون دلاری، روزانه ۴۵۰ تن CO₂ تولید می‌کند [۹].

۷- نتیجه‌گیری

گزینه‌های زیادی برای جداسازی دی اکسید کربن وجود دارند که برخی به صورت تجاری موجود هستند؛ ولی جداسازی این گاز هنوز به صورت بازدارنده‌ای هزینه‌بر است و هیچ‌کدام از گزینه‌ها در مقیاس لازم برای راهبرد کاهش CO₂ استفاده نشده‌اند. با توجه به تلاش‌های فراوان جهانی در این زمینه، هزینه به ناچار کاهش خواهد یافت. پیشرفت‌های فناوری نخست بر فناوری حلال‌ها و توسعه حلال‌های جدیدتر، پایدارتر با اتلاف کم‌تر و برج‌های موثرتر با تجهیزات داخلی

مناسب برای کاهش افت فشار و اندازه استوار خواهند بود. در دراز مدت، فناوری‌های نوظهور مانند غشاهای جداسازی گاز و فناوری جذب سطحی (نوع PSA) زمینه را برای کاهش بیش‌تر هزینه‌ها فراهم خواهند آورد. آنچه به اختصار در مورد جداسازی دی‌اکسید کربن می‌توان گفت چنین است:

- روش‌های جداسازی هنوز هزینه‌بر هستند و بخش بزرگی از هزینه گرفتن دی‌اکسید کربن را در بر می‌گیرند.
- در حالت کلی، مصرف انرژی به ترتیب برای جذب شیمیایی، جذب فیزیکی و جداسازی غشایی کاهش می‌یابد ولی برای غلظت‌های پایین دی‌اکسید کربن جذب شیمیایی مناسب‌تر است.
- روش مناسب جداسازی به ترکیب، شدت و ناخالصی‌های جریان بستگی دارد. ناخالصی‌هایی مانند بخار آب و ترکیبات اسیدی مانند ترکیبات گوگردی در خوراک ممکن است پیش عملیاتی برای جذب این مواد را پیش از جداسازی اصلی الزامی کند.
- روش‌های جدید مانند غشاهای الکتروشیمیایی باید مورد توجه قرار گیرند. به کمک مهندسی مواد در ساخت این گونه غشاها خوردگی کاهش و گذردهی افزایش می‌یابد.
- ممکن است روش جداسازی مناسب ترکیبی از دو روش باشد که در این حالت اقتصاد فرآیند به ترتیب قرار گرفتن و ظرفیت هر کدام بستگی خواهد داشت.

مراجع

1. B. K. Bhaskararao, Carbon capture in petrochemical operations, *PTQ Journal*, Q4 (2007) 109-111.
2. J.A. Edmonds, M.A. Wise, J.J. Dooley, S.H. Kim, S.J. Smith, P.J. Runci, L.E. Clarke, E.L. Malone, G.M. Stokes, Global Energy Technology Strategy, Battelle Memorial Institute, May 2007, 49.
3. A. Yamasaki, An overview of CO₂ mitigation options for global warming – Emphasizing CO₂ sequestration options. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 36(4) (2003) 361–375.
4. S. C. Nirula, M. Ashraf, CO₂ separation, PEP Report 180, Chapter 4, pp. 39-92.
5. C. E. Powell, G. G. Qiao, Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. *Journal of Membrane Science*, 279 (2006) 1-49.
6. E. J. Granite, T. O'Brien, Review of novel methods for carbon dioxide separation from flue and fuel gases, *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1423– 1434.
7. M. Höök, Carbon Capture and Storage (CCS), UHDSG, 2007-08-01.
8. M. T. Ho, G. Allinson, D. E. Wiley, Comparison of CO₂ separation options for geo-sequestration: are membranes competitive, *Desalination* 192 (2006) 288–295.
9. Bahrain: Betting on Industry, www.fordbusinessgroup.com, February 2009.

Investigating Carbon Dioxide Sequestration in Petrochemical Industry with the Aim of Reduction in Greenhouse Gases Emissions

Maryam Takht Ravanchi^{*}, Saeed Sahebdehfar, Farnaz Tahriri Zangeneh

Catalyst Research Group, Petrochemical Research and Technology Company,
National Petrochemical Company, P.O. Box 1435884711, Tehran, Iran
m.ravanchi@npc-rt.ir

Abstract

The increase of carbon dioxide in the atmosphere due to vast utilization of fossil fuels and its subsequent effect, global warming due to its greenhouse effect, resulted in worldwide concerns. Separation, transportation and utilization or storage of CO₂ is one way for reduction of its emission; in which the most costly section is separation. Different methods can be used for CO₂ separation such as absorption, membrane separation, adsorption and hydrate formation. Nowadays, absorption is the world wide industrial separation method; although membrane separation and adsorption (PSA one) are other long-term alternatives that can increase efficiency and decrease cost. Because of high investment costs, current separation technologies are suitable for high concentrated sources. In the present paper, different processes for CO₂ separation are investigated and compared with each other and an available industrial plant around the world is reported.

Keywords: Carbon Dioxide, Greenhouse Effect, Absorption, Adsorption, Membrane Separation