

بازچرخش و تثبیت شیمیایی دی‌اکسید کربن در صنایع پتروشیمی

فرناز تحریری زنگنه*، سعید صاحب‌دل‌فر و مریم تخت روانچی

f.tahriri@npc-rt.ir

چکیده

افزایش دی‌اکسید کربن در اتمسفر و گرمایش زمین به دلیل اثر گلخانه‌ای آن نگرانی‌های جهانی را برانگیخته است. یکی از راه‌های کاهش انتشار این گاز جداسازی و بازچرخش آن با تثبیت در محصولات شیمیایی با استفاده از شیمی C_1 است. این رویکرد با وجود جذابیت زیاد دو مشکل جداسازی و پایداری ترمودینامیکی مولکول دی‌اکسید کربن را دارد که تمایل آن را برای واکنش کاهش می‌دهد. تا کنون دی‌اکسید کربن در واکنش‌های معدودی چون تولید اوره در صنایع پتروشیمیایی به‌کار گرفته شده است. در سنتز متانول و ریفرمینگ متان افزودن دی‌اکسید کربن به خوراک باعث مصرف CO_2 و افزایش بازده کربن محصول می‌شود. در موارد دیگر به اصلاحاتی در کاتالیست و فرایند، یا حتی به کاتالیست‌ها و فرایندهای جدید، نیاز است. برای کاهش قابل توجه انتشار CO_2 از راه تثبیت شیمیایی آن تنها واکنش‌هایی که در آنها از دی‌اکسید کربن برای تولید مواد شیمیایی توده مانند متانول استفاده می‌شود اهمیت دارند.

واژه‌های کلیدی: دی‌اکسید کربن، اثر گلخانه‌ای، جداسازی، تثبیت شیمیایی، کاتالیزگری

۱- مقدمه

CO_2

جدول ۱: کاهش انتشار گاز گلخانه‌ای برخی شرکتهای ایالات متحده [۱]

شرکت شیمیایی/نفت	درصد کاهش	بازه زمانی
	%	
	%	
	%	
	%	

CO₂

()

C₁

[]

CO₂

[]

CO₂

¹Kyoto Protocol

۲- تثبیت شیمیایی دی اکسید کربن

CO₂ .
 . [] ()

[] .

[] .

جدول ۲: کاربردهای صنعتی CO₂ (تنها محصولات یا کاربردهای در مقیاس Mtonne): بازار سالانه، مقدار CO₂ استفاده شده، خاستگاه آن و عمر محصول [۴].

b	CO ₂	CO ₂		(CO)
		(MtCO ₂)	Mt	
		>		
a				
a		/		/
a		>		
a				
a				

^a منابع طبیعی شامل چاهها و تخمیر هستند.

^b کسر CO₂ بکار گرفته شده که پس از دوره نشان داده شده به صفر افت می کند.

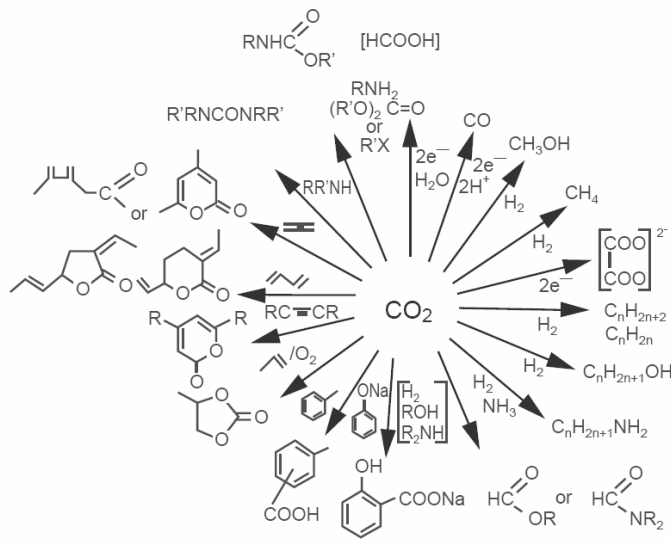
CO

CO₂

[] .

[] .

[] .



شکل ۱: مسیرهای استفاده از CO₂ در شیمی سنتزی [۸].

CO₂
CO₂

[]

CO₂.

CO₂

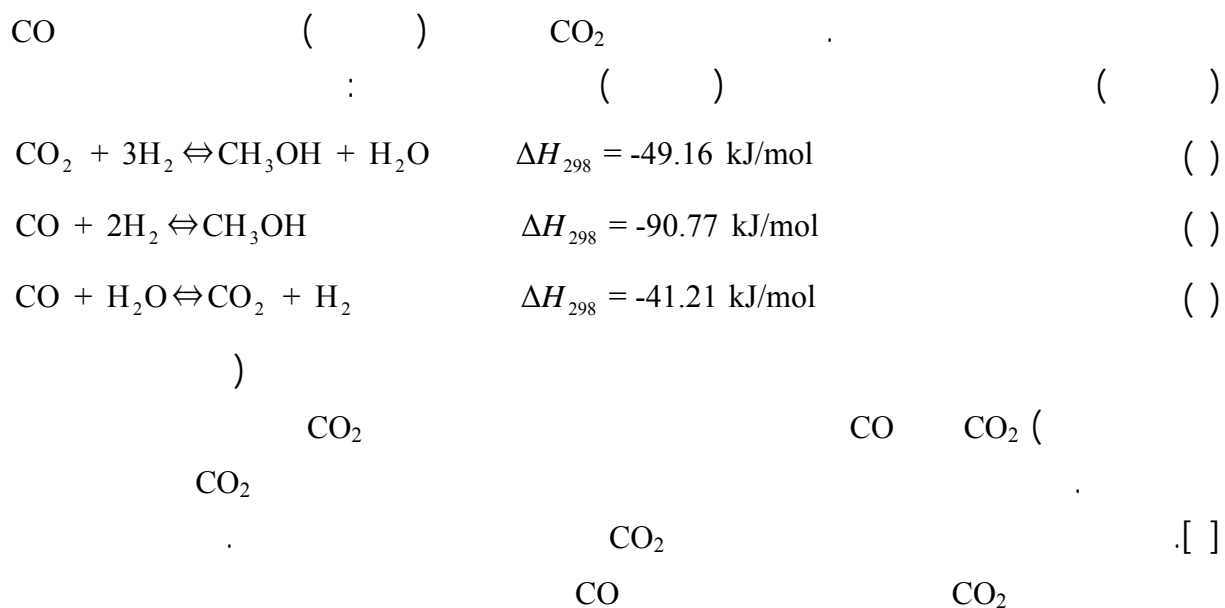
[]

۲-۱- احیای کاتالیستی

CO₂

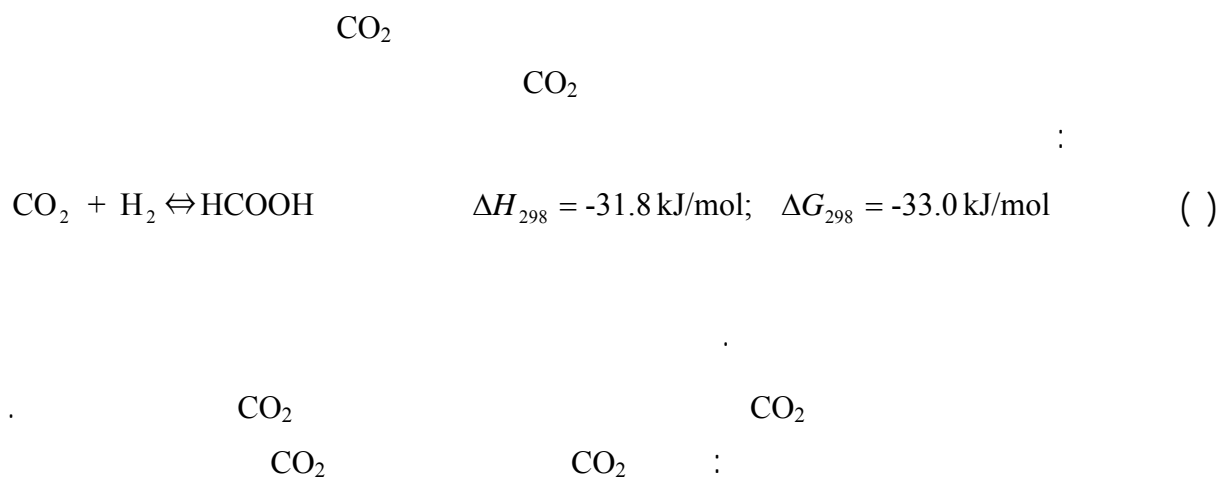
:

۲-۱-۱- هیدروژن دار کردن ناهمگن



()

۲-۱-۲- هیدروژن دار کردن همگن



CO₂

CO₂

CO₂

۲-۲- دی اکسید کربن به عنوان اکسید کننده ملایم

CO₂

:

$$O_2 [105] > H_2O[3] > CO_2[1] > H_2[0.003],$$

[]

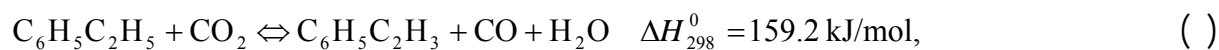
O₂

CO₂

:

۲-۲-۱- واکنش هیدروژن زدایی

:



$$\Delta G_{298}^0 = 111.8 \text{ kJ/mol}$$



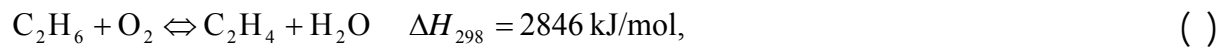
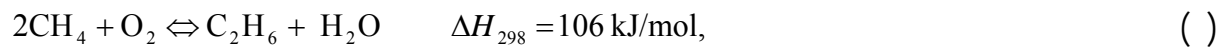
$$\Delta G_{298}^0 = 114.8 \text{ kJ/mol}$$

:

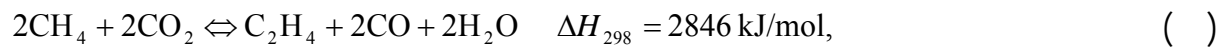
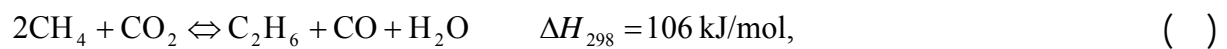
(%)

[]

۲-۲-۲- زوج شدن اکسایشی متان

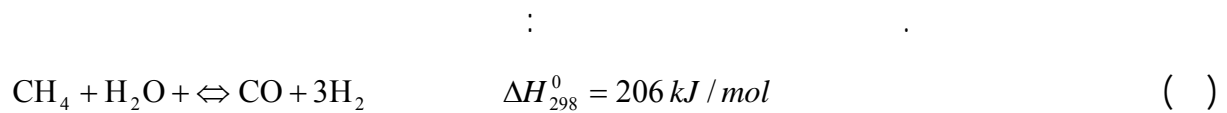


: %



[] C₂₊

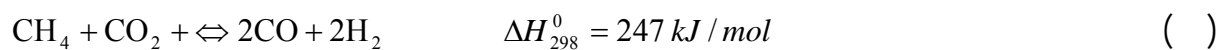
۲-۳- ریفورمینگ خشک متان



()

()

: CO₂



bar)

(

CO₂

CO₂



()

CO₂

CO₂

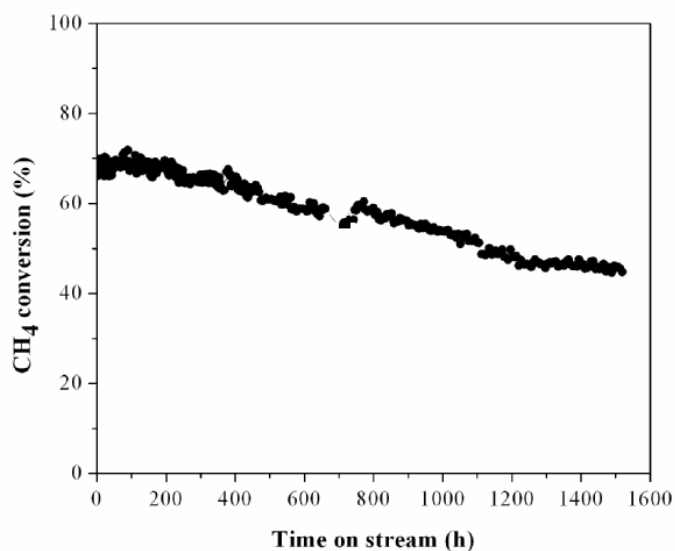
[]

MeOH

CeO₂

() []

ZrO₂



شکل ۲- پایداری نانوکاتالیست 5%Ni-3%CeO₂/ZrO₂ بر حسب زمان واکنش در دمای

GHSV=1/5×10⁴ ml/(h.g_{cat}) ، CH₄/CO₂=1 ، ۷۰۰ °C

۳- مسیرهای نوین واکنشی

)

(CH₃OCOOCH₃)

()

(

()

H₂

) CO₂

(

CO₂

.CO₂

-
-
-
-

۶- چشم انداز و کاربردهای عملی

[] Indala

CO₂

HYSYS

CO₂

NOGA

(GPIC)

(CDM)

GPIC

GPIC

CO₂

CO₂

۷- نتیجه گیری

مراجع

1. C & EN, November 12, Page 21, 2001.
2. G.A. Olah and Á. Monlár, Hydrocarbon Chemistry, 2nd ed., Wiley, Chapter 3, 2003.
3. C. Song., A. F. Gaffney and K. F. Fujimoto, CO₂ Conversion and Utilization, ACS Symposium Series 809, Chapter 1, American Chemical Society, Oxford University Press, Washington, D.C. , 2002.
4. M. Mazzotti, J.C. Abanades, R. Allam, K. S. Lackner, F. Meunier, E. Rubin, J.C. Sanchez, K. Yogo, R. Zevenhoven, Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide, in IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage
5. H. Arakawa, , et al., Catalyst Research of Relevance to Carbon Management: Progress, Challenges and Opportunities, Chem. Rev., Vol. 101, p. 953-996, 2001.
6. J. A. Moulijn, M. Makkee and A. Van Diepen, Chemical Process Technology, Wiley, New York, 2001.
7. C. Creutz and E. Fujita, Carbon Dioxide as a Feedstock, Carbon Management: Implications for R&D in the Chemical Sciences and Technology: A Workshop Report to the Chemical Sciences Roundtable, The National Academies Press, Washington, D.C. 2000.
8. M. Aresta, Perspectives of Carbon Dioxide Utilization in the Synthesis of Chemicals. Coupling Chemistry with Biotechnology,” in T. Inui, M. Anpo, K Izui, S. Yanagida, T. Yamaguchi, eds., Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide: Proceedings of the Fourth International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Kyoto, Japan, September 7–11, 1997, Vol. 114, Elsevier Science B.V. 1998.
9. X. Xiaoding and J. A. Moulijn, Mitigation of CO₂ by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products, Energy & Fuels, 10, 305-325, 1996.
10. C. H. Bartholomew, Deactivation of catalysts, Chem Eng., Nov. 12, 96 , 1984.
11. M. C. Chon, Transformation of the old process: Transformation of the old process: Ethylbenzene to Styrene with CO₂ dilution, Proceedings of CHEMRAWN XVI CONFERENCE, Ottawa, Canada, 9-12 August 2003.
12. E. Bgherzadeh, A. Hassan, A.Hassan, Preparation of catalyst and use for high yield conversion of methane to ethylene, US Patent 7291321.

13. R. Rostrup-Nielsen. Jens, New aspects of syngas production and use, *Catalysis Today* 63, 159–164, 2000.
14. M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdehfar and Zi-Feng Yan, Effects of CO₂ content on the activity and stability of nickel catalyst supported on mesoporous nanocrystalline zirconia, *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol: 17, Issue: 3, Pages: 278-282, 2008.
15. S. Indala, Development and Integration of New Processes Consuming Carbon Dioxide in Multiplant Chemical Production Complexes, B.Tech., Andhra University, India, May, 2004.

Recycling and chemical fixation of carbon dioxide in petrochemical industries

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

*Catalyst Research Group, Petrochemical Research and Technology Company,
National Petrochemical Company, P.O. Box 1435884711, Tehran, Iran*

f.tahriri@npc-rt.ir

Abstract:

The increase of carbon dioxide in the atmosphere and the global warming due to its greenhouse effect resulted in worldwide concerns. One approach to reduce carbon dioxide emissions is to capture and recycle it through transformation into chemicals using C₁ chemistry. Despite its great interest, there are difficulties in carbon dioxide capture and activation due to thermodynamic stability of its molecules rendering its chemical activity low. Carbon dioxide has been already used for production of a limited number of chemicals such as urea in petrochemical industries. In methanol synthesis and methane reforming addition of CO₂ into the feed results in its utilization and increases carbon efficiency. In other cases modifications in catalysts and/or processes, or even development new catalysts and processes, are necessary. To achieve substantial reduction of CO₂ through its chemical fixation, only reactions for production of bulk chemicals such as methanol are relevant.

Keywords: carbon dioxide, greenhouse effects, chemical fixation, catalysis