

حذف اکسید نیترو از واحدهای اسید نیتریک در صنایع پتروشیمی تحت مکانیسم توسعه پاک: تجارب دنیا و مطالعه موردی واحد اسید نیتریک پتروشیمی شیراز

محمد صادق احدی^{۱*}، محمد منصوری^۱، ندا مهرانی^۲، فرحناز حقیقت^۳

(۱) دفتر طرح ملی تغییر آب و هوا، سازمان محیط زیست

(۲) شرکت توسعه صنعت ایران افق

(۳) شرکت انرژیهای تجدیدپذیر مهر

چکیده

اکسید نیترو^۱ یکی از محصولات ناخواسته ای است که در طی فرآیند تولید اسید نیتریک در راکتور اکسیداسیون از واکنش بین آمونیاک و هوا بر روی بستر کاتالیستی تولید میگردد. این ماده کاربردی خاصی در صنایع نداشته و جزء آلاینده های هوا نیز نمی باشد، بنابراین انگیزه ای برای جمع آوری یا حذف این گاز در واحدهای اسید نیتریک وجود ندارد. لذا در فرآیند تولید اسید نیتریک بعنوان یکی از گازهایی است که همراه سایر اکسیدهای نیتروژن به اتمسفر رها میگردد. این گاز یکی از شش گاز اصلی گلخانه ای است که در پدیده گرمایش جهانی نقش دارد. این مقاله به بررسی روشهای حذف این گاز تحت فرصتهای ایجاد شده در پروتکل کیوتو می پردازد. در این مقاله ابتدا نحوه تولید اکسید نیترو در واحدهای اسید نیتریک بررسی میگردد. سپس تکنولوژیهای مختلف کاهش انتشار و مزایا و معایب هر یک از آنها از نقطه نظر فنی، اقتصادی و تاثیر بر شرایط فرآیندی مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرد. سپس با تحلیل جریان سرمایه گذاری و نرخ بازگشت داخلی سرمایه برای تکنولوژی های مختلف، تکنولوژی مناسب را پیشنهاد مینماید. نتایج بررسی ها حاکی از آن است که تکنولوژی نوع سوم بدلیل راندمان بالا در حذف اکسید نیترو (۹۰٪ تا ۹۸٪) و نیز عدم تاثیر بر شرایط عملیاتی واحد بدلیل قرار گرفتن در یک راکتور کنار گذر از نظر فنی از برتری محسوسی برخوردار است. از طرف دیگر بدلیل نصب آن در راکتور کنار گذر امکان نصب بستر کاتالیستی حذف اکسیدهای نیتروژن^۲ که یکی از معضلات زیست محیطی واحدهای اسید نیتریک است وجود دارد. لیکن بدلیل هزینه های بالای آن در مقایسه با تکنولوژی نوع دوم از سود آوری پایین تری برخوردار است.

کلمات کلیدی: حذف کاتالیستی اکسید نیترو، اکسید نیترو، گرمایش جهانی، مکانیسم توسعه پاک، پروتکل کیوتو

۱. مقدمه

پروتکل کیوتو در سال ۱۹۹۷ در کیوتوی ژاپن پایه گذاری شد و از ۱۶ فوریه سال ۲۰۰۵ تعهد به اجرای آن برای کشورهایایی که آن را پذیرفتند، اجباری شد. از اهداف اساسی پروتکل کیوتو ایجاد ساختار اجرایی مناسب برای حصول به اهداف کنوانسیون ، تقویت تعهدات کشورهای ضمیمه یک کنوانسیون در کاهش انتشار و نیز انتقال کمکهای فنی و مالی به کشورهای در حال توسعه و کشورهایایی که بشدت متأثر از آثار تغییر اقلیم هستند (ماده ۴،۸ تا ۴،۱۰ کنوانسیون) می باشد. هر یک از اعضاء ضمیمه I بطور مستقل یا مشترک توسط پروتکل کیوتو متعهد شده اند که انتشار گازهای گلخانه ای را حذف و یا کاهش دهند بطوریکه میزان انتشار شش گاز گلخانه ای کشورهای توسعه یافته در محدوده سالهای ۲۰۱۲-۲۰۰۸ به ۵/۲ درصد زیر سطح انتشار سال ۱۹۹۰ کاهش یابد. تعهدات هر یک از کشورهای توسعه یافته در ضمیمه B پروتکل آورده شده است که محدوده این تعهدات از ۸ درصد کاهش (کشورهای اتحادیه اروپا) تا ۱۰ درصد افزایش (جزایر کوچک) نسبت به سطح انتشار سال ۱۹۹۰ می باشد.

^۱ N₂O

^۲ NO_x

بسیاری از کشورهای متعهد به پروتکل توانایی کاهش انتشار گازهای گلخانه ای خود را در سطح مورد نظر ندارند یا از نظر اقتصادی پر هزینه است. بر اساس پروتکل کیوتو، اعضای متعهد می توانند با اجرای پروژه ها در سایر کشورها، سیاست های کاهش انتشار را از لحاظ اقتصادی توجیه پذیر نمایند. بدین منظور پروتکل کیوتو جهت ایجاد ساختار مبتنی بر بازار سه مکانیسم زیر را تعبیه نموده است. این مکانیسم ها عبارتند از:

- مکانیسم توسعه پاک (Clean Development Mechanism-CDM)
- اجرای مشترک (Joint Implementation-JI)
- تجارت انتشار (Emission Trading-ET)

با توجه به ساختار مکانیسم های فوق و با عنایت به شرایط کشور ما، تنها مکانیسم توسعه پاک قابلیت اجرایی شدن را در کشور دارا است. مکانیسمی که طی آن کشورهای توسعه یافته جهت تحقق تعهدات خود در کاهش انتشار و همچنین کمک به توسعه پایدار در کشورهای در حال توسعه اجرا می نمایند و به ازای کاهش انتشار، گواهی کاهش انتشار (CER³) دریافت می نمایند. یکی از پتانسیل های کاهش انتشار گازهای گلخانه ای در صنایع پتروشیمی، واحد های تولید اسید نیتریک به جهت تولید گاز اکسید نیتریک می باشند. این گاز با توجه به پتانسیل گرمایش جهانی (GWP⁴) که برابر با ۳۱۰ می باشد، از نظر سیاست های کاهش انتشار از اهمیت بالایی برخوردار است. در ادامه با نوع فرآیند عملیاتی این صنعت و چگونگی روش های کاهش انتشار گاز گلخانه ای ناشی از آن، همچنین تجارب کشورهای مختلف دنیا در این زمینه و تحلیل اقتصادی تکنولوژیهای حذف اکسید نیتریک در واحد تولید اسید نیتریک پتروشیمی شیرازی پردازیم.

۲- واحد اسید نیتریک

۲-۱. آشنایی با فرآیند [۱]

بطور معمول فرآیند تولید اسید نیتریک شامل دو مرحله می باشد. مرحله اول اسید نیتریک ضعیف طی مراحل اکسیداسیون، سرد سازی و جذب تولید می گردد. اسید نیتریک ضعیف دارای غلظت هایی در محدوده ۳۰ تا ۷۰ درصد اسید نیتریک است. مرحله دوم شامل آب گیری، رنگ زدایی، تراکم سازی، و جذب برای تولید اسید نیتریک قوی تر از اسید نیتریک ضعیف می باشد. اسید نیتریک قوی بطور کلی حاوی بیش از ۹۰ درصد اسید نیتریک می باشد.

واکنش کلی که در واحد اسید نیتریک سازی انجام می شود و واکنش مطلوب می باشد به قرار زیر می باشد:



مجموع واکنش ها و مراحل مختلف تولید اسید نیتریک در ادامه به طور مختصر شرح داده شده است.

۲-۱-۱. فرآیند تولید اسید نیتریک ضعیف

بطور معمول اسید نیتریک توسط اکسیداسیون کاتالیستی دما بالای آمونیاک تولید می شود. فرآیند تولید بطور شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است. این فرآیند معمولاً شامل ۳ مرحله اکسیداسیون آمونیاک، سردسازی و اکسیداسیون اکسید نیتریک و در نهایت جذب می باشد که در هر مرحله یک واکنش شیمیایی جداگانه صورت می گیرد.

▪ اکسیداسیون آمونیاک

ابتدا، یک مخلوط آمونیاک و هوا به نسبت یک به نه در یک بازه دمایی ۱۳۸۰ تا ۱۴۷۰ درجه فارنهایت در حین عبور از یک مبدل کاتالیستی بر طبق واکنش زیر اکسیده می شود:

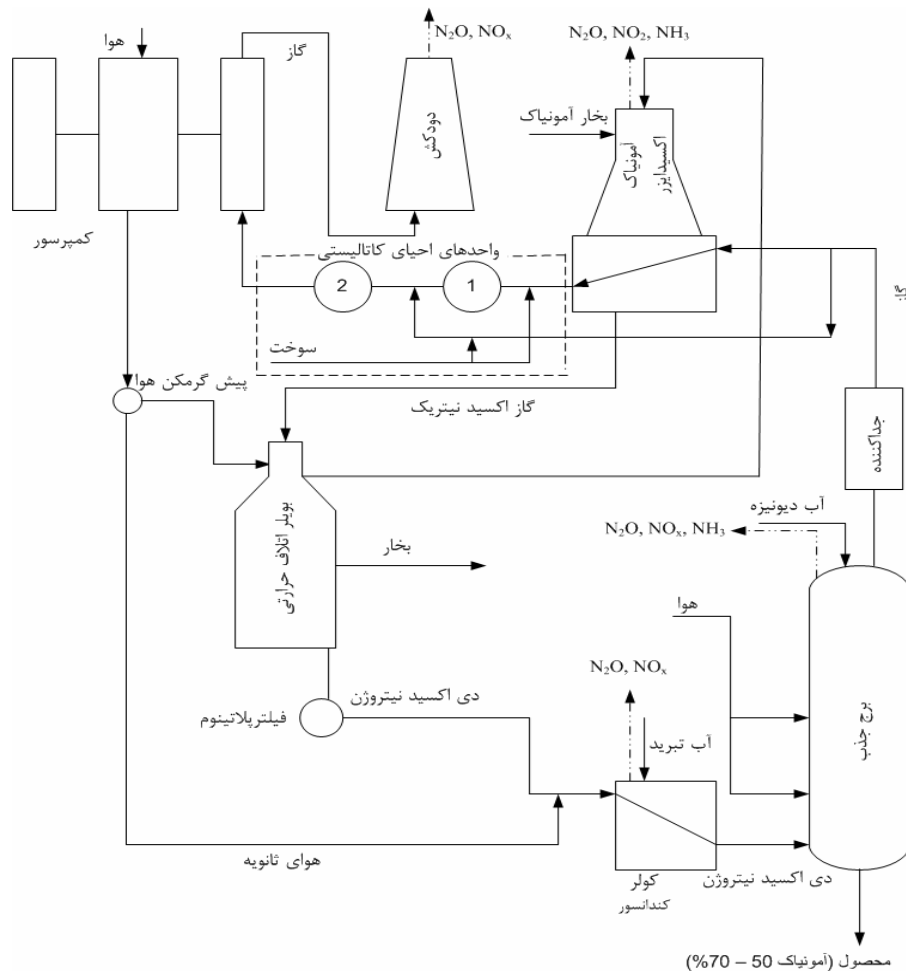


کاتالیست مرسوم مورد استفاده شامل ۹۰ درصد پلاتینیوم و ۱۰ درصد رادیوم می باشد. تحت این شرایط اکسیداسیون آمونیاک و تبدیل آن به اکسید نیتریک (NO) طی یک واکنش گرماده با بازده در محدوده ۹۳ تا ۹۸ درصد انجام می شود. دماهای اکسیداسیون از ۱۳۸۰ تا ۱۶۵۰ درجه فارنهایت می تواند تغییر نماید. دماهای بالا انتخاب پذیری واکنش کاتالیستی را نسبت

³ Certified Emission Reduction

⁴ Global Warming Potential

به تولید NO افزایش می دهد. دماهای پایین تر تمایل به انتخاب پذیری بیشتر نسبت به محصولات ناخواسته نظیر نیتروژن (N₂) و اکسید نیترو (N₂O) را افزایش می دهد. اکسید نیتریک به عنوان یک آلوده کننده مهم و اکسید نیترو به عنوان گاز گلخانه ای شناخته شده است. سپس مخلوط دی اکسید نیتروژن/ دوجزئی از میان یک بویلر اتلاف حرارتی و یک فیلتر پلاتینوم عبور می کند.



شکل ۱: فرآیند تولید اسید نیتریک ضعیف (انتشار آلاینده ها با نقطه چین مشخص شده اند)

▪ اکسیداسیون اکسید نیتریک

اکسید نیتریک تشکیل شده طی اکسیداسیون آمونیاک باید اکسید شود. جریان فرآیند از میان یک کولر/کندانسور عبور می کند و تا به فشار حدوداً ۷۹۹ kPa و دمای ۱۰۰ درجه فارنهایت یا کمتر سرد می شود. اکسید نیتریک بطور غیر کاتالیستی با اکسیژن باقیمانده واکنش داده و دی اکسید نیتروژن و دو جزئی های مایع آن، تترااکسید نیتروژن را تشکیل می دهد:



این واکنش آرام و همگن به شدت تابع دما و فشار می باشد. عملیات در دماهای پایین و فشارهای بالا ماکزیمم تولید NO₂ را در مینیمم زمان انجام واکنش بهبود می بخشد.

▪ جذب

مخلوط دی اکسید نیتروژن/ دوجزئی از انتهای برج جذب به درون برج انتقال داده می شود، درحالی که تترا اکسید دی نیتروژن مایع به بالاترین نقطه برج اضافه شده و آب دیونیزه از بالای برج وارد می شود. هر دو مایع بصورت غیر هم جهت با

مخلوط گاز دی اکسید نیتروژن/ دو جزئی در جریان هستند. اکسیداسیون در فضای آزاد بین سینی ها رخ می دهد، در حالیکه جذب بر روی سینی ها اتفاق می افتد. واکنش گرماده بصورت زیر اتفاق می افتد:



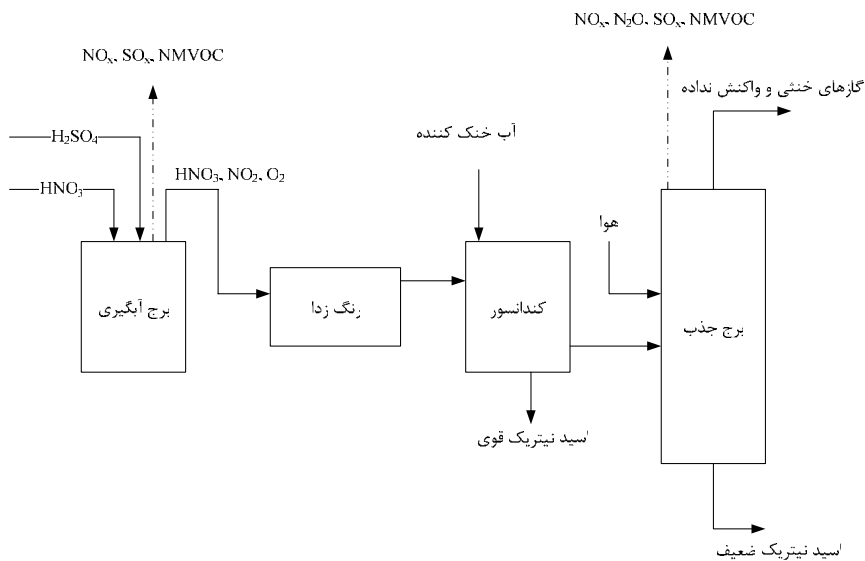
یک جریان هوای ثانویه برای اکسیداسیون مجدد NO که در واکنش فوق تشکیل شده است به درون برج وارد می شود. این جریان هوای ثانویه NO₂ را نیز از محصول اسید جدا می کند. یک محلول آبی حاوی ۵۵ تا ۶۵ درصد اسید نیتریک از پایین برج گرفته می شود. غلظت اسید می تواند در محدوده ۳۰ تا ۷۰ درصد متغیر باشد. غلظت اسید بستگی به دما، فشار، تعداد مراحل جذب، و غلظت اکسیدهای نیتروژن ورودی به جاذب دارد. دو نوع سیستم برای تولید اسید نیتریک ضعیف وجود دارد:

- فرآیند تک مرحله ای تحت فشار،
- فرآیند دو مرحله ای تحت فشار.

امروزه فرآیند دو مرحله ای تحت فشار برای تولید اسید نیتریک نسبت به فرآیند تک مرحله ای ترجیح داده می شود. در این روش واکنش ۱ با فشار پایین و واکنش ۲ و ۳ با فشارهای بالاتر ترجیح داده می شود و برای این منظور در سیستم های جدید بین برج اکسید کننده آمونیاک و کندانسور یک کمپرسور قرار داده شده است. واکنش اکسیداسیون در فشارهای نسبتاً پایین در حدوداً ۳۹۹kPa و واکنش جذب در محدوده فشارهای ۷۹۹ تا ۱۳۹۹ kPa انجام می شود.

۲-۱-۲. فرآیند تولید اسید نیتریک قوی

اسید نیتریک با غلظت بالا (۹۸ تا ۹۹ درصد غلظت) می تواند از طریق تغلیظ اسید نیتریک ضعیف و با استفاده از تقطیر بدست آید. اسید نیتریک ضعیف نمی تواند توسط تقطیر جزئی ساده تغلیظ شود. تقطیر باید در حضور یک عامل آب گیری انجام شود. اسید سولفوریک غلیظ (شامل ۶۰ درصد اسید سولفوریک) معمولاً برای این مقصود بکار می رود. فرآیند تغلیظسازی اسید نیتریک شامل ورود اسید سولفوریک غلیظ و اسید نیتریک ۵۵ تا ۶۵ درصدی به بالای یک برج آبگیری در فشار نسبی اتمسفریک می باشد. مخلوط این دو اسید به طرف پایین برج و در خلاف جهت جریان بخارهای بالارونده است، بطوریکه اسید نیتریک تغلیظ شده از بالای برج به صورت بخار ۹۹ درصد، با احتساب یک مقدار جزئی NO₂ و اکسیژن ناشی از شکستن اسید نیتریک، خارج می شود. بخارات اسید تغلیظ شده برج را ترک کرده و به یک رنگ زدا و سیستم کندانسور با جریان مخالف می رود تا جداسازی محصولات جانبی، اکسیژن و اکسیدهای نیتروژن، انجام شود. این محصولات جانبی سپس به یک برج جذب که مخلوط های اکسید نیتریک با هوای کمکی برای تشکیل NO₂، که به عنوان اسید نیتریک ضعیف بازیافت می شود، جریان می یابد. گازهای خنثی و واکنش نداده از بالای برج جذب به اتمسفر تخلیه می شوند. شکل ۲ فرآیند تولید اسید نیتریک قوی را نشان می دهد.



شکل ۲: فرآیند تولید اسید نیتریک قوی (انتشار آلاینده ها با نقطه چین مشخص شده اند)

۲.۲. آلاینده های انتشاری از فرآیند تولید اسید نیتریک و منابع انتشار آن ها [۲]

آلاینده های انتشاری حاصل از فرآیند تولید اسید نیتریک شامل اکسیدهای نیتروژن و اکسید نیترو می باشد. آمونیاک و ترکیبات آلی فرار غیر متان (NMVOC) نیز به میزان کم انتشار می یابند. واکنش های ابتدایی تولید اسید نیتریک، بر طبق فرآیند استوالد^۵ شامل اکسیداسیون آمونیاک با هوا بوده است (واکنش های ۲ تا ۴)، احتمال تشکیل N₂O فقط در مرحله ۱ وجود دارد. با استفاده از کاتالیست های مناسب، تا حدود ۹۳ - ۹۸ درصد آمونیاک به NO تبدیل می شود. مابقی آمونیاک به خصوص در واکنش های ثانویه به نیتروژن تبدیل می شود، ولی همچنان اکسید نیترو بعنوان یک محصول جانبی تولید می گردد.



بر اساس شواهد می توان فرض کرد که در حدود ۱/۵٪ آمونیاک به N₂O تبدیل خواهد شد. آلاینده های خروجی از دودکش عموماً شامل مخلوطی از اکسیدهای نیتروژن می باشد. بطور کلی، میزان انتشار NO_x مستقیماً مربوط به سینتیک واکنش تشکیل اسید نیتریک و طراحی تجهیزات است. در این فرآیند آلاینده های انتشاری NO_x شامل مونوکسید نیتروژن، تری اکسید دی نیتریک، دی اکسید نیتروژن و تترا اکسید دی نیتریک می باشد.

۳. فن آوری های کاهش اکسید نیترو [3]

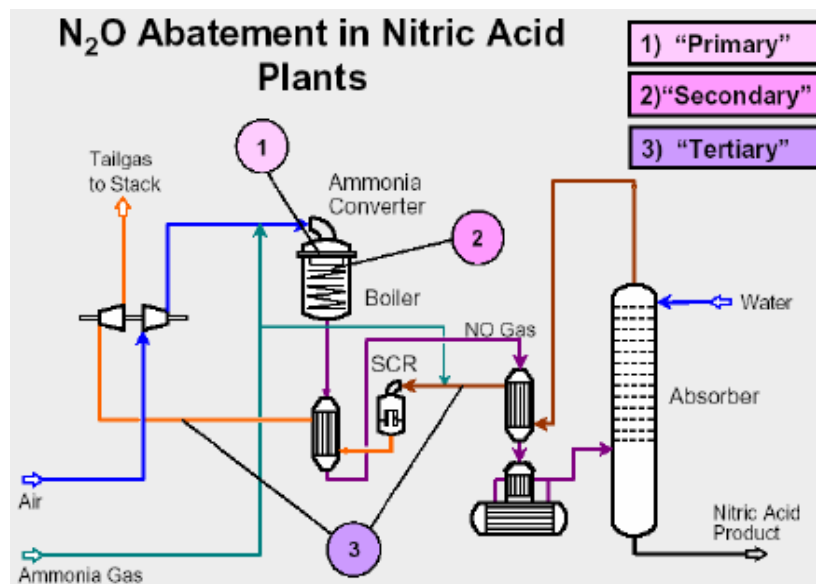
چنانکه پیشتر بیان گردید اکسید نیترو هیچ کاربردی در صنایع نداشته و بدلیل پیوند های موجود در آن پایدار بوده و از طول عمر بالایی در جو نسبت به سایر گازهای گلخانه برخوردار است. لذا تنها روش جلوگیری از انتشار آن احیاء کاتالیستی آن است. واکنش کلی که منجر به حذف اکسید نیترو می شود به صورت زیر است:



فن آوری هایی که برای کاهش انتشار اکسید نیترو در واحدهای اسید نیتریک سازی استفاده می شوند، بر طبق محل قرارگیری در فرآیند طبقه بندی می شوند:

⁵ Ostwald

- روش نوع اول^۶: در این روش با استفاده از کاتالیست با قابلیت انتخاب پذیری^۷ از شکل گیری اکسید نیترو در مرحله اکسیداسیون آمونیاک جلوگیری می شود. برای رسیدن به این هدف باید اصلاحاتی در فرآیند اکسیداسیون کاتالیستی آمونیاک که توسط فلزات گران بها همچون پلاتینیوم انجام می شود، صورت گیرد.
 - روش نوع دوم^۸: در این روش حذف اکسید نیترو با نصب کاتالیست احیاء اکسید نیترو در محلی میان خروجی راکتور اکسیداسیون آمونیاک و ورودی برج جذب، انجام شود. به نظر می رسد بهترین محل نصب کاتالیست، بلافاصله پس از بستر کاتالیستی اکسیداسیون آمونیاک می باشد. از معایب این روش ساز گاری کاتالیست دوم از نظر ماندگاری و طول عمر با کاتالیست اول، افت فشار فرآیندی، تعطیلی فرآیند در زمان تعویض کاتالیست دوم و نیز راندمان پائین آن در مقایسه با تکنولوژی نوع سوم (۰.۸۰٪ تا ۰.۹۰٪) می باشد. از مزایای آن هزینه پایین عملیاتی آن، سهولت نصب و راه اندازی که تنها یک تغییر کوچک در پایه های نگه دارنده کاتالیست اول و در نهایت هزینه کلی پایین و قابل ملاحظه نسبت به انواع دیگر روشهای حذف نام برد.
- روش نوع سوم^۹: در این روش اکسید نیترو توسط تخریب یا تجزیه کاتالیستی در جریان گازهای ارسالی به دودکش^{۱۰}، پس از برج جذب حذف می شود. اغلب مکان بهینه برای حذف در داغ ترین جای جریان ارسالی به دودکش می باشد. از معایب این روش هزینه بالا به دلیل نصب یک راکتور کنارگذر جدید می باشد و از مزایای آن درصد بالای کاهش N_2O (۹۵ تا ۹۸٪)، عدم نیاز به تعطیلی واحد در زمان نصب، راه اندازی و تعویض کاتالیست، امکان نصب کاتالیست سوم برای از بین بردن اکسیدهای ازت تا سطح ۵ ppmv و رعایت استاندارد آبی زیست محیطی کشور، عدم تأثیر بر بازده تولید اسید نیتریک، کارایی بیش از ۴ سال کاتالیست مورد استفاده در این روش و امکان دفع کاتالیست آن به خاکچال محلی می باشد. شکل ۳ تا ۵ روش های مختلف حذف اکسید نیترو را نشان می دهند.



شکل ۳: فن آوری های مختلف کاهش اکسید نیترو در واحد اسید نیتریک سازی

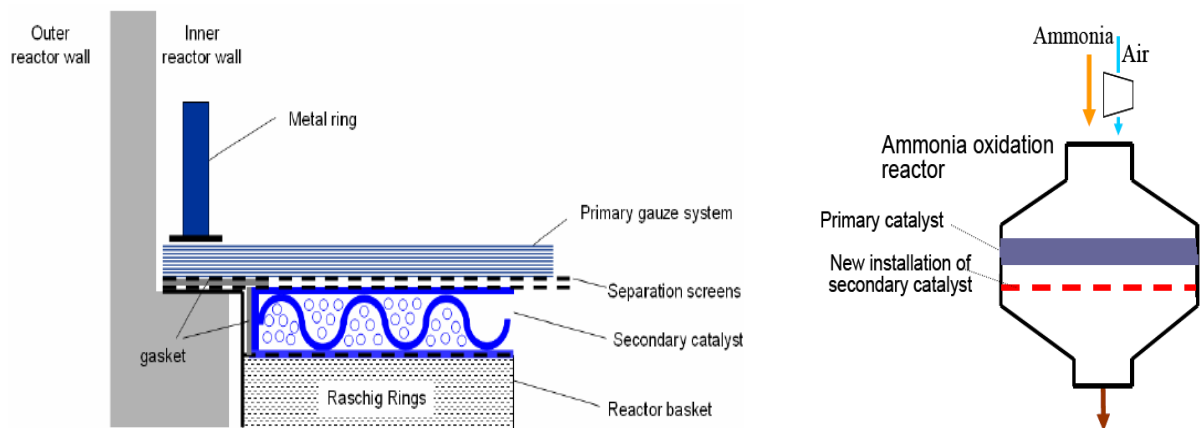
⁶ Primary

⁷ Selective Catalytic Reduction

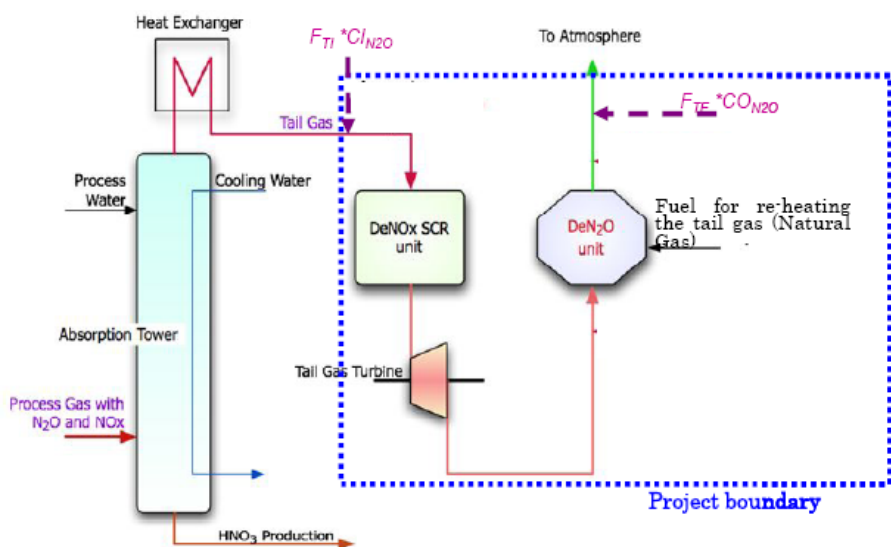
⁸ Secondary

⁹ Tertiary

¹⁰ Tail Gas



شکل ۴: روش نوع دوم در کاهش اکسید نیترو- استفاده از کاتالیست ثانویه



شکل ۵: روش سوم در کاهش اکسید نیترو در محل گازهای ارسالی به دودکش

۴. متدولوژیهای تصویب شده برای حذف اکسید نیترو [4,5]

چنانکه مستحضرید لزوم صدور گواهی کاهش انتشار، پایش میزان انتشار واحد فرآیندی در قبل و بعد از اجرای پروژه براساس یک متدولوژی پایش تصویب شده توسط هیئت اجرایی (EB)¹¹ بوده تا از تفاضل آن میزان کاهش نشر ناشی از پروژه مکانیسم توسعه پاک بدست آید. تا کنون ۳ متدولوژی توسط صاحبان پروژه به منظور پایش و صحت گذاری کاهش انتشار ناشی از فرآیندهای مربوط به فن آوری های حذف اکسید نیترو توسعه داده شده و به تصویب هیئت اجرایی رسیده است. این متدولوژی ها عبارت از AM0028، AM0034 و AM0051 می باشند. همه این متدولوژی ها مربوط به پروژه هایی می باشند که کاهش یا تجزیه اکسید نیترو در حوزه عملیات آنها می باشد. در ادامه به طور مختصر شرایط و قابلیت بکار گیری مربوط به هر یک از این متدولوژیها، معایب و مزایای آنها و کشورهایی که در پروژه های خود از آنها استفاده کرده اند، شرح داده می شود.

کاربرد AM0028 در مورد پروژه هایی است که کاهش و تخریب اکسید نیترو از طریق تجزیه یا کاهش کاتالیستی در گازهای ارسالی به دودکش واحد اسید نیتریک یا در واحدهای تولیدی کاپرولاکتام¹² (مانند تخریب نوع سوم) صورت می گیرد. این متدولوژی وقتی کاربردپذیر است که واحد تولید اسید نیتریک یا کاپرولاکتام قبل از ۳۱ دسامبر سال ۲۰۰۵ میلادی به بهره برداری تجاری رسیده باشد. ضمناً راکتور اکسیداسیون آمونیاک باید از قبل از پروژه کاهش انتشار در خط تولید باشد و نباید به

¹¹ Executive Board

¹² واحدهای تولیدی کاپرولاکتام (Caprolactam) شامل راکتورهایی که در آن آمونیاک اکسید می شود و اکسید نیترو تولید می شود، می باشد.

آن افزوره شود. واحد کاپرولاکتام موجود باید فقط آمونیاک را به عنوان خوراک داشته باشد و منبع ورودی دیگری از ترکیبات نیتروژن دار نداشته باشد. پروژه کاهش انتشار کنونی نباید منجر به تعطیلی واحدهای حذف اکسید نیترو موجود در واحد اسید نیتریک یا واحدهای تولید کاپرولاکتام گردد. پروژه کاهش انتشار کنونی نباید منجر به کاهش تولید یا تأثیری در ظرفیت واحد اسید نیتریک یا واحدهای تولید کاپرولاکتام داشته باشد. در صورت وجود واحد کاهش اکسیدهای نیتروژن^{۱۳} از قبل، کاتالیست آن گزینشی باشد. پروژه کاهش انتشار نباید منجر به افزایش انتشار اکسیدهای نیتروژن شود. باید میزان غلظت اکسید نیترو در ورودی و خروجی تأسیسات کاهش انتشار قابل اندازه گیری باشد.

کاربرد AM0034 در مورد پروژه هایی در واحدهای اسید نیتریک است که کاتالیست حذف اکسید نیترو در راکتور اکسیداسیون آمونیاک بلافاصله پس از کاتالیست اول نصب شده است، به کار می رود (روش نوع دوم). شرایط کاربرد این متدولوژی نیز نظیر متدولوژی AM0028 می باشد. تنها برخی شروط اضافی در صورت وجود واحدهای حذف اکسیدهای نیتروژن و اندازه گیری گازهای دودکش جهت پایش پروژه دارد. این موارد عبارتند از:

- در حین راه اندازی پروژه کاهش انتشار نباید قانون اجباری یا تشویقی جهت کاهش انتشار اکسید نیترو در واحدهای اسید نیتریک سازی در کشور میزبان وجود داشته باشد.
- نباید تجهیزات کاهش انتشار در واحد قبل از پروژه، نصب شده باشد. ضمناً در صورت وجود واحد کاهش اکسیدهای نیتروژن از قبل، نباید کاتالیست آن غیر گزینشی^{۱۴} باشد.
- نصب کاتالیست کاهش انتشار اکسید نیترو که در پروژه صورت می گیرد منجر به تولید گاز گلخانه ای مستقیم یا غیر مستقیم نشود.
- غلظت اکسید نیترو و کل دبی گاز خروجی دودکش قبل از نصب کاتالیست ثانویه کاهش و پس از آن به طور مداوم برحسب زمان اندازه گیری شود.

متدولوژی AM0051 نظیر متدولوژی AM0034 در خصوص تکنولوژی نوع دوم بوده و شرایط حاکم بر آن دقیقاً عین همان متدولوژی است. تنها تفاوت اساسی آن با متدولوژی AM0034 در خصوص مدت زمان اندازه گیری جهت توسعه ضریب انتشار سناریو پایه می باشد.

از بین متدولوژیهای مذکور، میزان گواهی حاصله از متدولوژی AM0028 بدلیل اندازه گیری مستقیم دبی و غلظت اکسید نیترو در جریان گاز ارسالی به دودکش در تمام شرایط عملیاتی امکان تولید گواهی را داراست. لیکن متدولوژی AM0034 از شرایط سختی برای پایش برخوردار است بطوریکه قبل از نصب کاتالیست دوم حداقل بمدت یک دوره طول عمر کاتالیست اول (۱۸۰ روز) غلظت اکسید نیترو در خروجی دودکش جهت توسعه ضریب انتشار پایه و بطور مداوم بعد از نصب تجهیزات حذف اکسید نیترو اندازه گیری شود. ضمناً در صورت تغییر بیش از ۲۰٪ در شرایط عملیاتی واحد، گواهی ناشی از آن احتساب نشده و اگر این تغییرات در طول یکدوره عمر کاتالیست بیش از سه ماه اتفاق افتد گواهی آن دوره لغو میگردد. برای برطرف نمودن این مشکلات متخصصان این صنعت متدولوژی AM0051 را توسعه دادند.

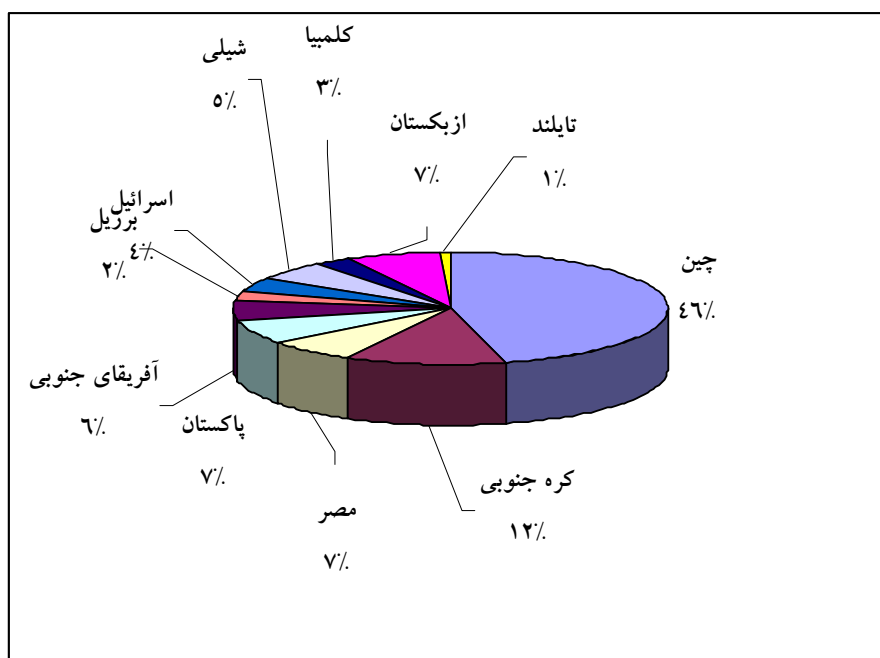
در جدول (۱) و شکل (۶) پروژه های ثبت شده حذف اکسید نیترو در واحدهای اسید نیتریک در دنیا بر حسب کشور میزبان و میزان گواهی کاهش نشر سالانه پروژه آمده است. چنانکه از جدول و شکل پیداست چین با ۲۴ بیش از نیمی از پروژه های ثبت شده و ازبکستان با ۶ پروژه در مقام دوم پروژه های حذف اکسید نیترو می باشند. همچنین شکل (۶) نشان میدهد از کل ۱۵ میلیارد گواهی کاهش انتشار سالیانه ناشی از ۴۸ پروژه ثبت شده چین با ۴۶ درصد در مقام اول و کره جنوبی و ازبکستان و پاکستان بترتیب با ۱۲ و ۷ درصد در رتبه های بعدی قرار دارند. در حالیکه کشور ما اگرچه فرآیند توسعه پروژه پتروشیمی شیراز بطور همزمان با پروژه کره جنوبی و مصر آغاز گردید، لیکن بدلیل ساختارهای موجود در کشور هنوز جایگاهی در بین توسعه دهندگان پروژه ندارد.

¹³ DeNOx

¹⁴ Non Selective Catalyst

جدول ۱: پروژه های ثبت شده حذف اکسید نیترو تحت مکانیسم توسعه پاک در کشورهای مختلف تا اوت ۲۰۰۹

نام کشور	تعداد پروژه	میزان کاهش انتشار پروژه
چین	۲۴	6,991,799
کره جنوبی	۳	1,790,233
مصر	۱	1,065,881
پاکستان	۱	1,050,000
آفریقای جنوبی	۳	855,577
برزیل	۳	361,595
اسرائیل	۳	650,515
شیلی	۱	822,842
کلمبیا	۲	461,738
ازبکستان	۶	1,020,478
تایلند	۱	142,402
جمع	۴۸	15,213,060



شکل ۶: سهم کشورهای مختلف در گواهی حاصل از پروژه های ثبت شده در حذف اکسید نیترو تحت مکانیسم توسعه پاک تا اوت ۲۰۰۹ (%)

جدول ۲: طبقه بندی پروژه های ثبت شده حذف اکسید نیترو در کشور های مختلف تا اوت ۲۰۰۹ بر حسب

متدولوژیهای بکار رفته

متدولوژی	تعداد پروژه	میزان کاهش انتشار پروژه
AM0028	9	6,355,617
AM0034	39	7,807,747
AM0028 & AM0034	6	1,049,696
AM0051	0	0
جمع		15,213,060

Source: UNFCCC-CDM website

جدول (۲) طبقه بندی پروژه های ثبت شده حذف اکسید نیترو در کشور های مختلف تا اوت ۲۰۰۹ بر حسب متدولوژیهای بکار رفته را نشان میدهد. چنانکه پیداست از ۴۹ پروژه ثبت شده در حدود ۹ پروژه از متدولوژی AM0028، ۳۹ پروژه از متدولوژی AM0034 و ۶ پروژه بطور مشترک از هر دو متدولوژی استفاده کرده اند در حالیکه تاکنون پروژه ای با متدولوژی AM0051 توسعه داده نشده است. از نکات حائز اهمیت مقایسه میزان گواهی انتشار سالیانه با تعداد پروژه های ثبت شده از متدولوژیهای مختلف می باشد، بطوریکه متدولوژی AM0028 با ۹ پروژه ثبت شده در حدود نصف گواهی ها را شامل میگردد. دلایل این موضوع عبارتند از:

- راندمان بالای تکنولوژی نوع سوم در مقایسه با نوع دوم
- سهولت متدولوژی پایش بکار رفته در AM0028 و عدم حذف گواهی در صورت تغییر در شرایط عملیاتی
- دوره صدور گواهی بیشتر پروژه های استفاده شده از تکنولوژی نوع سوم (بدلیل هزینه های بیشتر تکنولوژی نوع سوم، اکثر پروژه های ثبت شده قبل از ۲۰۰۸ از این تکنولوژی استفاده نموده اند در صورتیکه پروژه های اخیر عمدتاً از تکنولوژی نوع دوم استفاده میکنند).

۵- بررسی اقتصادی پروژه حذف اکسید نیترو در واحد اسید نیتریک پتروشیمی شیراز [6]

در بررسی اقتصادی طرح فرض شده است که فرآیند مداکراتی، قراردادی، خرید و نصب ماشین آلات تا نیمه اول ۲۰۱۰ باتمام رسیده و واحد در اول ژوئن ۲۰۱۰ راه اندازی می شود. ضمناً فرآیند توسعه سند پروژه و ثبت آن نیز به موازات خرید و نصب ماشین آلات صورت گرفته، بطوریکه تا نیمه اول ۲۰۱۰ میلادی پروژه در هیئت اجرایی به ثبت رسیده باشد. در این صورت دوره صدور گواهی در دوره اول تعهدات ۲/۵ سال خواهد بود.

ضمناً فرص شده است که هزینه های سرمایه گذاری شامل هزینه ماشین آلات و چرخه مکانیسم توسعه پاک (بجز هزینه های اداری و انطباق که در زمان صدور گواهی پرداخت/کسر خواهد شد)، از سیستم بانکی با نرخ بهره ۲۰٪ و دوره بازپرداخت سه ساله تامین گردیده است.

نتایج بررسی اقتصادی در جدول ۳ آمده است. چنانچه از جدول پیداست میزان درآمد کل دوره ناشی از فروش گواهی برای تکنولوژی نوع دوم و سوم بترتیب ۱۴/۸ و ۱۶/۷ میلیون دلار است. در صورتیکه درآمد خالص دوره برای تکنولوژی نوع دوم و سوم بترتیب ۱۰/۷ و ۹/۶ میلیون دلار می باشد، که نشان می دهد علیرغم یالا یودن درآمد ناشی از تکنولوژی نوع سوم، درآمد خالص آن بدلیل هزینه بالای تکنولوژی آن از در آمد خالص تکنولوژی نوع دوم کمتر است.

بررسی سود خالص سالیانه نشان میدهد که سود ناشی از تکنولوژی نوع دوم ۳/۹ میلیون دلار است در صورتیکه سود سالیانه تکنولوژی نوع سوم ۳/۵ میلیون دلار است. نسبت سود خالص سالیانه بر کل سرمایه گذاری برای تکنولوژی

نوع دوم و سوم بترتیب برابر با ۹۳٪ و ۵۰٪ درصد میباشد این پارامتر نشان میدهد که تکنولوژی نوع دوم از سال اول و تکنولوژی نوع سوم از سال دوم به سود آوری میرسد. از طرف دیگر نرخ بازگشت سرمایه برای هر یک از تکنولوژی های نوع دوم و سوم بترتیب برابر با ۱۴۳٪ و ۹۵٪ می باشد، این بدان معنی است که کل سرمایه گذاری پروژه در تکنولوژی نوع دوم در مدت ۸/۴ ماه و در تکنولوژی نوع سوم در مدت یکسال برگشت داده میشود. لذا نتایج بررسی اقتصادی حاکی از آن است که در حال حاضر تا دوره اول تعهدات (تا سال ۲۰۱۲)، استفاده از تکنولوژی نوع دوم از توجیه بالاتری برخوردار است.

جدول ۳: بررسی اقتصادی پروژه حذف اکسید نیترو در واحد اسید نیتریک پتروشیمی شیراز تحت مکانیسم توسعه پاک

اطلاعات فرآیندی / هزینه ها و در آمد ها	تکنولوژی نوع دوم	تکنولوژی نوع سوم
متوسط ظرفیت تولید سه سال گذشته (تن در سال- اسید نیتریک (۱۰۰٪)	191,719	191,719
میزان انتشار اکسید نیترو (تن CO2 eq)	416,030	416,030
راندمان حذف اکسید نیترو (٪)	85%	95%
میزان گواهی کاهش نشر (CER)	353,626	395,229
هزینه ها (دلار)	4,160,018	6,981,196
هزینه چرخه مکانیسم توسعه پاک	930,904	1,021,599
هزینه تجهیزات اندازه گیری، تکنولوژی	2,200,000	4,100,000
هزینه راهبری واحد در کل دوره	250,000	500,000
هزینه های مالی با نرخ بهره ۲۰٪ (فرض میشود که هزینه های خرید تجهیزات و چرخه مکانیسم توسعه پاک تا قبل از صدور گواهی از منابع بانکی تامین شده و در طول ۳ سال باز پرداخت میشود)	779,114	1,359,598
درآمدها (دلار)		
درآمد ناشی از فروش گواهی	14,852,279	16,599,606
شاخص های سرمایه گذاری		
درآمد خالص در طول دوره (دلار)	10,692,262	9,618,410
سود خالص در طول دوره (دلار)	9,623,035	8,656,569
سود خالص خالص سالیانه (دلار)	3,849,214	3,462,628
نرخ بازگشت سرمایه (٪)	143	95
مدت زمان بازگشت سرمایه (سال)	0.70	1.05
نسبت سود خالص سالیانه به کل سرمایه گذاری (٪)	93	50

Source: BASF, Heraeus and UHDE proposals for SPC Project

البته یکی از محاسن تکنولوژی نوع سوم آن است که با نصب یک راکتور کنار گذر امکان نصب کاتالیست جهت حذف اکسیدهای نیتروژن محیاء می گردد. هزینه های مذکور در جدول (۳) برای تکنولوژی نوع سوم شامل هزینه های کاتالیست حذف اکسیدهای نیتروژن نیز می باشد، لذا با احتساب هزینه های اقتصادی-اجتماعی ناشی از نشر اکسیدهای نیتروژن و نیز جرایم زیست محیطی که پتروشیمی شیراز در مواقع راه اندازی و تعطیلی واحد به سازمان

حفاظت محیط زیست می پردازد، ممکن است بکارگیری تکنولوژی نوع سوم در مقابل نوع دوم را از نظر اقتصادی توجیه پذیر سازد.

۶- بحث و نتیجه گیری

اگر چه بررسی اقتصادی طرح حاکی از توجیه اقتصادی بالای تکنولوژی نوع دوم نسبت به تکنولوژی نوع سوم است ولی چنانکه در بالا ذکر گردید اگر هزینه های اقتصادی - اجتماعی ناشی از حذف آلاینده های هوا و نیز جرایم زیست محیطی که پتروشیمی شیراز در مواقع راه اندازی و تعطیلی واحد به سازمان حفاظت محیط زیست می پردازد از یکسو و ارزش سرمایه ای تکنولوژی ناشی از پروژه که در تکنولوژی نوع سوم نصیب شیراز میشود از سوی دیگر، احتساب شود، در آنصورت بکارگیری تکنولوژی نوع سوم در مقابل نوع دوم از نظر اقتصادی توجیه پیدا خواهد نمود.

از طرف دیگر با توجه به اینکه راندمان حذف اکسید نیترو تکنولوژی نوع سوم در حدود ۱۵٪ بالاتر از تکنولوژی نوع دوم است لذا در بلند مدت استفاده از این تکنولوژی از توجیه بالاتری برخوردار است، بطوریکه عمده پروژه های ثبت شده مکانیسم توسعه پاک در سالهای ۲۰۰۶ و ۲۰۰۷ از نوع سوم بوده است. لذا پیشنهاد میگردد:

- در صورتیکه مراحل قراردادی این پروژه تا ماه نوامبر ۲۰۰۹ که مصادف با پانزدهمین اجلاس کنوانسیون و پنجمین جلسه پروتکل (COP15/MOP5) است، طول بکشد و در این اجلاس تصمیماتی در خصوص رژیم حقوقی بعد از کیوتو اتخاذ گردد، بهتر است در آنصورت پتروشیمی شیراز از تکنولوژی نوع سوم استفاده نماید.
- در صورت عدم مشخص شدن رژیم حقوقی بعد از کیوتو، بهتر است پتروشیمی شیراز از تکنولوژی نوع دوم استفاده کرده و پس از بازگشت سرمایه از محل درآمدهای CDM اقدام بخريد تکنولوژی حذف اکسیدهای نیتروژن نماید.
- با توجه به شرایط سیاسی و ریسک بالای سرمایه گذاری در کشور، پیشنهاد میگردد شرکت ملی صنایع پتروشیمی از محل بودجه های خود، در این طرح که هم توجیه اقتصادی داشته و هم منافع زیست محیطی ملی و بین المللی دارد سرمایه گذاری نماید.
- پیشنهاد می گردد سازمان حفاظت محیط زیست و وزارت امور خارجه بعنوان متولیان موضوع بانک های داخلی را متقاعد به پرداخت وام به شرکتهای داخلی توسعه دهنده پروژه های CDM نماید، تا منافع ملی و بین المللی ناشی از پروژه هایی نظیر پروژه پتروشیمی شیراز که بیش از سه سال است در مرحله مذاکره با شرکتهای خارجی است، با تامین مالی از منابع داخلی بیش از این از دست نرود.

منابع

1. Clearinghouse for Inventories & Emission Factors (CHIEF), Compilation of Air Pollutant Emission Factors (AP-42), Stationary and Area Sources, Fifth Edition, U.S. EPA, 2004.
۲. فرحناز حقیقت، توسعه ضرایب انتشار و آلاینده های هوا در صنایع فلزی، کانی غیر فلزی و شیمیایی، شرکت انرژیهای تجدید پذیر مهر، کار فرما سازمان حفاظت محیط زیست، مهرماه ۱۳۸۷.
3. Envi-NOx: An Environmental Friendly Technology for N₂O-NO_x Decomposition in Nitric Acid Plant, Technical Paper, UHDE GmbH, Hanover, 2004, Germany.
4. Approved Baseline Methodology for "Catalytic N₂O destruction in the tail gas of Nitric Acid or Caprolactam Production Plants", AM0028/version 4.2, <http://cdm.unfccc.int/methodologies/index.html>
5. Approved Baseline and Monitoring Methodology for "Catalytic reduction of N₂O inside the ammonia burner of nitric acid plants", AM0034/version 3.3 and AM0051/version 1, <http://cdm.unfccc.int/methodologies/index.html>
۶. محمد صادق احدی، توحید نودل، شناسایی پتانسیل پروژه های مکانیسم توسعه پاک در صنایع پتروشیمی: فاز اول منطقه ویژه اقتصادی پتروشیمی - ماهشهر، شرکت ملی صنایع پتروشیمی، اسفند ماه ۱۳۸۷.
7. Website of the United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), <http://cdm.unfccc.int>