

شبیه سازی سنتز متانول با هیدروژناسیون دی اکسید کربن بازیافت شده از گازهای احتراق واحد کت کراکر پالایشگاه آبادان

نادر نیک اقبالی سی سخت^۱، مریم محمدی روزبهانی^{۲*}، سیما سبزهعلیپور^۲

^۱ گروه مهندسی محیط زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

^۲ گروه محیط زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۵/۰۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۰۲

چکیده

زمینه و اهداف: پالایشگاهها حدوداً چهار درصد از انتشار جهانی دی اکسید کربن را تولید می کنند، نزدیک به یک میلیارد تن در سال. در سطح جهان، بخش پالایش پس از بخش تولید برق و صنعت سیمان رتبه سوم در بین تولیدکنندگان ثابت دی اکسید کربن را دارد. این گاز گلخانه ای عامل اصلی گرمایش جهانی و تغییر اقلیم می باشد و خطری جدی برای سلامت انسان و محیط زیست می باشد. یکی از راهکارهای کاهش این گاز گلخانه ای در اتمسفر، کاهش دی اکسید کربن از طریق برگشت پذیر کردن این گاز در چرخه سوخت می باشد. واحد کت کراکر یکی از منابع انتشار این گاز گلخانه ای در پالایشگاه آبادان می باشد که مقدار ۲۳۰ تن در ساعت گازهای احتراق تولید می کند و دارای ۱۲/۷ درصد مولی دی اکسید کربن می باشد. شناسایی منابع انتشار گاز دی اکسید کربن در پالایشگاه آبادان و شبیه سازی جذب شیمیایی این گاز گلخانه ای و تبدیل آن به سوخت متانول از اهداف این پژوهش می باشد.

روش کار: در این پژوهش میزان غلظت دی اکسید کربن خروجی از منابع انتشار پالایشگاه آبادان توسط دستگاه Testo 350-XL و کروماتوگرافی گازی اندازه گیری شده است. با توجه به اینکه مقدار غلظت دی اکسید کربن در گازهای احتراق واحد کت کراکر بیشترین مقدار را داشت، لذا با استفاده از نرم افزار Aspen Hysys شبیه سازی جذب شیمیایی دی اکسید کربن از گازهای احتراق برج احیاء واحد کت کراکر با حلال دی اتانول آمین ۳۰٪ وزنی انجام و طی یک واکنش هیدروژناسیون به متانول تبدیل شده است. در نهایت محاسبات اقتصادی طرح انجام گردید.

یافته ها: راندمان کلی جذب شیمیایی دی اکسید کربن در شبیه سازی با نرم افزار ۹۲٪ و درجه خلوص CO₂ بازیافتی ۹۴/۶٪ بدست آمده است. با این روش می توان ۱۰۰۳ تن در روز دی اکسید کربن واحد کت کراکر را جذب و بازیافت نمود و به محصول متانول تبدیل کرد. در شبیه سازی تبدیل دی اکسید کربن بازیافتی شده به سوخت متانول، مقدار ۶۸۶ تن در روز متانول با درجه خلوص ۹۹٪/۸ بدست آمد. محاسبات اقتصادی طرح نشان می دهد که هزینه کاهش انتشار هر تن دی اکسید کربن ۱۹ دلار می باشد. میزان نرخ داخلی بازگشت سرمایه این طرح ۲۲٪ و ارزش خالص فعلی طرح ۹۲ میلیون دلار می باشد. بازگشت سرمایه این طرح ۳ سال می باشد.

نتیجه گیری: دی اتانول آمین راندمان بالایی در جذب دی اکسید کربن از گازهای احتراق دارد. با روش جذب شیمیایی با آمین می توان آلایندگی دی اکسید کربن را از گازهای احتراق تولیدی در پالایشگاهها بازیافت نمود و بعنوان خوراک ارزان برای تولید سوخت متانول استفاده نمود. با این روش علاوه بر ایجاد ارزش افزوده، از انتشار این گاز گلخانه ای به محیط زیست جلوگیری می گردد.

کلمات کلیدی: جذب شیمیایی دی اکسید کربن، واحد کت کراکر، دی اتانول آمین، متانول، شبیه سازی با آسپن هایسیس

*نویسنده مسئول: گروه محیط زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

ایمیل: mmohammadiroozbahani@yahoo.com - شماره تماس: ۰۹۱۶۱۶۲۳۵۶۴

مقدمه

فن آوری های جذب دی اکسید کربن، استفاده و یا ذخیره آن به عنوان یکی از اصلی ترین راه های سودمند برای کاهش گرم شدن کره زمین می باشد و به طور فعال در سراسر جهان مورد تحقیق قرار گرفته است.^۱ امروزه تکنولوژی های کاربردی زیادی بر روی کاهش گرم شدن کره زمین متمرکز شده است. در این میان سیستم های جذب شیمیایی با آمین عملاً مورد استفاده قرار گرفته و مدام در حال توسعه می باشند.^۲ طبق داده های آژانس بین المللی انرژی غلظت دی اکسید کربن جو زمین در سال ۲۰۱۵ به مقدار ۳۹۹ ppm بوده و در نوامبر سال ۲۰۲۰ به ۴۱۲ ppm رسیده است.^۳ فرآیند جذب شیمیایی دی اکسید کربن با آمین از سال ۲۰۰۵ روند تجاری سازی آن آغاز شده است.^{۴،۶} براساس گزارش هیات بین المللی تغییر اقلیم در سال ۲۰۱۴ انتظار می رود که فن آوری های جذب و جمع آوری کربن نقش مهمی در دستیابی به کاهش غلظت دی اکسید کربن در اتمسفر و کاهش تغییرات آب و هوایی داشته باشند.^۷

فناوری جذب دی اکسید کربن پس از احتراق توسط آمین یکی از گزینه های اصلی برای کاهش انتشار گازهای گلخانه ای است.^{۸،۱۰} براساس گزارش هیات بین المللی تغییر اقلیم، منبع اصلی انتشار دی اکسید کربن مصرف سوخت های فسیلی است و پالایشگاه ها سومین تولید کننده گازهای گلخانه ای بعد از صنایع و کارخانه های سیمان می باشند.^{۱۱،۱۲} براساس گزارشی که توسط آژانس بین المللی انرژی در سال ۲۰۱۳ منتشر شده است، فرآیند جذب و مصرف دی اکسید کربن (Carbon Capture Utilization or Storage) CCUS برای کاهش این گاز گلخانه ای از واحدهای صنعتی مورد نیاز است.^{۱۳} یک راه حل مناسب برای کاهش انتشار این گاز گلخانه ای تبدیل کردن آن به محصولات با ارزش مانند سوخت یا مواد شیمیایی مانند اوره و یا تزریق به چاههای نفت جهت افزایش راندمان برداشت نفت می باشد. این فن آوری جذب و مصرف کربن نامیده می شود.^{۱۴،۱۵} مطالعات آژانس بین المللی انرژی نشان می دهد

که فناوری جذب کربن توانایی ۱۴ درصدی در کاهش انتشار جهانی دی اکسید کربن را دارا می باشد.^{۱۶}

برای کاهش هزینه های عملیاتی کارخانه های جذب و جمع آوری کربن، تلاش های زیادی صورت گرفته است تا از طریق مدل سازی، شبیه سازی فرآیند، به طراحی و بهره برداری مطلوب دست یابند.^{۱۷} در بسیاری از تحقیقات صورت گرفته در جذب شیمیایی دی اکسید کربن از گازهای احتراق از شبیه سازی فرایند با نرم افزار آسپن هایسیس (Aspen Hysys) استفاده شده است. در اکثر این مطالعات از آمین نوع اول مونو اتانول آمین (MEA) با غلظت ۳۰٪ وزنی جهت جذب شیمیایی این گاز استفاده شده است.^{۱۸،۱۹،۲۰،۲۱،۲۲،۲۳}

پتانسیل جذب و مصرف کربن در کاهش انتشار دی اکسید کربن و هزینه های تولید در مقایسه با فرایند متداول تولید متانول از گاز سنتز نشان می دهد که سرمایه مورد نیاز این واحدها از واحد های متداول تولید متانول کمتر است. فرایند جذب و مصرف کربن به عنوان یک راهکار مناسب برای کاهش تغییرات آب و هوا ارائه شده است.^{۲۴،۲۵،۴۱}

طبق نقشه راه انرژی ۲۰۵۰، سیستم جذب و ذخیره سازی کربن باید در اغلب صنایع مصرف کننده سوخت های فسیلی وجود داشته باشد. برنامه سیاست های آب، هوا و انرژی، کاهش گازهای گلخانه ای را تا سال ۲۰۳۰ نسبت به سال ۱۹۹۰ حداقل ۴۰٪ پیشنهاد کرده است.^{۲۶}

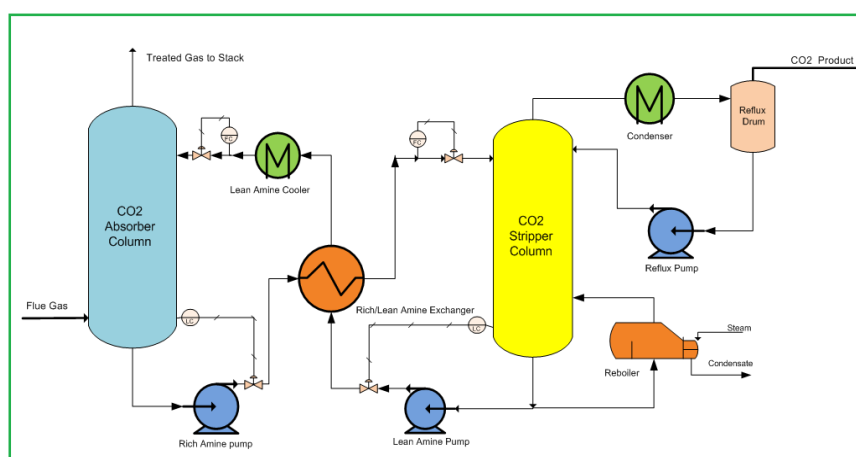
متانول یکی از ده محصول برتر صنعتی با مصرف سالانه ۵۳ میلیون تن در سال ۲۰۱۱ بوده و مقدار آن در سال ۲۰۱۹ به ۹۳ میلیون تن رسیده است.^{۲۸} حدود ۸۵٪ از متانول تولید شده برای سنتز مواد شیمیایی یا حلال در صنعت استفاده می شود و باقیمانده در بخش سوخت و انرژی استفاده می شود. متانول عمدتاً در تولید فرمالدئید (۳۵٪)، متیل ترشیو-بوتیل اتر (۲۵٪) و اسید استیک (۹٪) استفاده می شود. همچنین می توان متانول را با انواع مختلف بنزین برای اتومبیل ها و وسایل نقلیه انعطاف پذیر هیبریدی مخلوط کرد و مصرف نمود.^{۴۲}

(Methyldiethanolamine) استفاده بیشتری دارند^{۳۲،۳۱،۳۰،۲۹،۲۸}. گازهای احتراقی معمولاً در فشار اتمسفری از دودکش صنایع خارج می‌شوند، در این فشار کم، از حلال‌های مونواتانل آمین و دی اتانول آمین می‌توان جهت جذب دی اکسید کربن استفاده نمود^{۳۴،۳۳}.

فرایند استاندارد جذب شیمیایی شامل تماس گازهای احتراق با حلال مناسب در یک برج جذب و جداسازی جزء جذب شده از حلال در برج غریان ساز می‌باشد^{۲۸،۱۸،۹}. روش استاندارد جذب و دفع که برای گرفتن یک جزء از جریان گاز مورد استفاده قرار می‌گیرد در شکل ۱ آمده است.

یکی از راهکارهای کاهش گازهای گلخانه‌ای در اتمسفر، کاهش انتشار دی اکسید کربن از طریق بازگشت پذیر کردن این گاز در چرخه سوخت است. این ایده توسط آقای جرج اولاه برنده جایزه نوبل شیمی مطرح شده است و منجر به ایجاد دانش فنی تولید متانول از دی اکسید کربن شده است. به متانولی که از طریق بازیابی دی اکسید کربن به دست می‌آید متانول سبز اطلاق می‌شود که می‌تواند به عنوان سوخت اصلی و یا مکمل در سیستم‌های احتراقی به کار رود^{۴۱،۳۷،۳۶}.

برای جذب و جداسازی دی اکسید کربن از گازهای احتراق خروجی از دودکش صنایع و پالایشگاهها معمولاً از جذب شیمیایی توسط آمین استفاده می‌شود. حلالهای MEA (Monoethanolamine)، DEA (Diethanolamine) و MDEA



شکل ۱: نقشه شماتیک روش متداول جداسازی یک جزء از جریان گاز

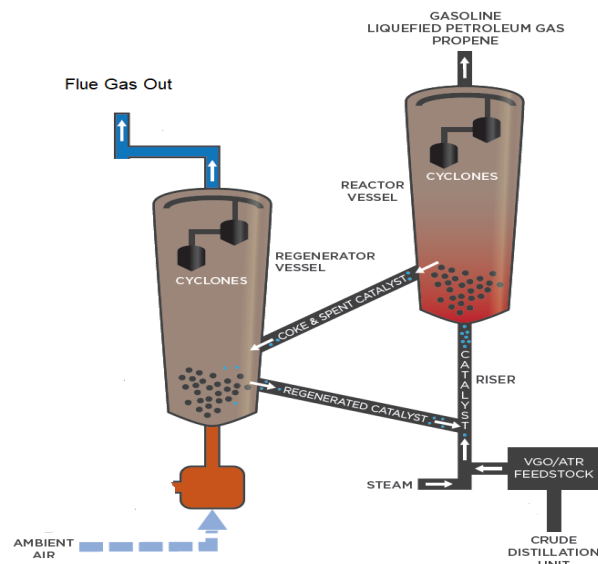
۵۲۰ °C و فشار ۲/۵ bar در راکتور شکسته شده و محصولات گاز، گاز مایع، بنزین اکتان بالا، گازوئیل سبک و نفت زلال شده تولید می‌شود. ضمن واکنش کراکینگ هیدروکربنها مقدار ۴/۲ درصد وزنی از خوراک واحد در راکتور تبدیل به کک می‌گردد. در عملیات کک سوزی و احیاء کاتالیست در برج احیاء و در دمای ۷۰۰ °C مقدار ۲۳۰ تن در ساعت گازهای احتراق تولید می‌گردد. گازهای احتراق تولیدی دارای ۱۲/۷ درصد مولی آلایند دی اکسید کربن می‌باشد^{۳۷}.

شرح کلی فرایند صنعت مورد مطالعه

واحد کت کراکر جدید پالایشگاه آبادان دارای تکنولوژی شرکت UOP (Universal Oil Products) و از مدل شکست مولکولی در رایزر می‌باشد. این واحد دارای ظرفیت ۴۵۰۰۰ بشکه در روز می‌باشد و ۵۷ درصد حجمی خوراک آن تبدیل به بنزین با اکتان ۹۳ می‌گردد. در این واحد گازوئیل سنگین واحد تقطیر در خلاء در مجاورت کاتالیست زنولیت در دمای

نهایت از طریق دودکش که دارای قطر ۱/۸ متر و ارتفاع ۵۵ متر می باشد به اتمسفر ارسال گردد^{۳۷،۲۶}. شمای کلی بخش راکتور و برج احیاء واحد کت کراکر جدید پالایشگاه آبادان در شکل ۲ آمده است.

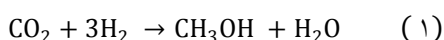
گازهای سوخته پس از کاهش دما در بویلر بازیافت حرارت با دمای °C ۲۸۸ به سمت اسکرابر گاز مرطوب ارسال می گردد تا عمل کنترل و کاهش آلاینده های گازی دی اکسید گوگرد و دی اکسید کربن توسط فرایند جذب با آمین انجام شده و در



شکل ۲: شمای کلی بخش راکتور و برج احیاء واحد جدید کت کراکر پالایشگاه آبادان

کاتالیستی هتروژن است و روش دوم یک روش دو مرحله ای برای تبدیل دی اکسید کربن به متانول می باشد^{۳۷،۲۶}. در این تحقیق هیدروژناسیون مستقیم دی اکسید کربن بازیافتی از واحد کت کراکر جهت تولید متانول سبز استفاده شده است. در این فرایند واکنش دهنده های دی اکسید کربن و هیدروژن با نسبت مولی ۱ به ۳ به راکتور سنتز متانول تزریق می شوند. کاتالیست موجود در راکتور غالباً بر پایه مس/ اکسید روی می باشد که با اکسید زیرکونیوم نیز به کار می رود. مقدار زیادی از مونوکسید کربن نیز در طی این فرایند تولید میشود اما، انتخاب پذیری واکنش نسبت به متانول بیشتر است. علاوه بر مونوکسید کربن دیگر محصولات جانبی این فرایند دی متیل اتر و متان می باشد^{۳۷،۲۶}.

واکنشهای انجام گرفته در این راکتور عبارتند از:



تولید متانول به روش هیدروژناسیون مستقیم دی اکسید کربن بازیافت شده از گازهای احتراق

متانول به طور کلی از واکنش میان CO_2 و H_2 تولید می گردد. متانول بسته به منبع تولید دی اکسید کربن و هیدروژن، بر پایه سوخته های فسیلی و یا به صورت تجدید پذیر تولید می گردد. چنانچه واکنش دهنده های هیدروژن و دی اکسید کربن از منابع دیگری غیر از روش متداول استفاده از سوخت فسیلی بدست آیند، متانول بدست آمده تجدید پذیر محسوب شده و به آن متانول سبز اطلاق می گردد^{۳۷،۲۶}.

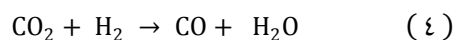
بهترین روش تولید دی اکسید کربن پاک بازیابی این گاز از دودکش نیروگاهها، پالایشگاهها، واحدهای پتروشیمی، کارخانه های فولاد و سیمان می باشد^{۴۰،۳۷،۲۶}.

برای تولید متانول دو روش اصلی وجود دارد. روش اول هیدروژناسیون مستقیم دی اکسید کربن در یک واکنش

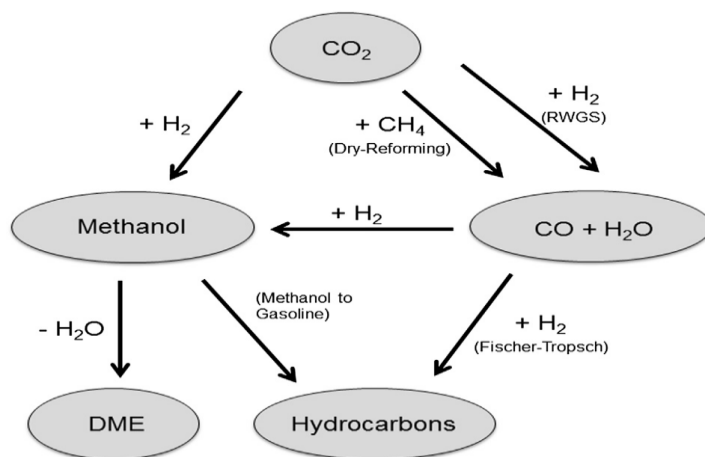
متانول و سایر محصولات جانبی جدا شده و متانول بسیار خالص با غلظت ۹۹٪ بدست می‌آید^{۳۷،۳۶}.

در فرایند تولید متانول دو کاتالیست $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ و Pd/ZnO مورد توجه بوده و کاربرد بیشتری دارند. در فرایند تولید متانول به روش سنتز گاز طبیعی معمولاً از کاتالیست مس/اکسید روی استفاده می‌شود. در تکنولوژی های جدید و در تبدیل مستقیم دی اکسید کربن به متانول از کاتالیست پالادیم/اکسید روی استفاده شده است^{۳۸}.

هیدروژناسیون دی اکسید کربن به متانول بر روی کاتالیست پالادیم/روی/اکسید آلومینیوم به دما و مقدار فلز پالادیم روی کاتالیست بستگی دارد. نتایج نشان می‌دهد که انتخابیت متانول با این کاتالیست به مقدار آلیاژ پالادیم و روی و دستورالعمل های آماده سازی و پیش تصفیه کاتالیست بستگی دارد^{۴۰،۳۹}. روشهای مصرف دی اکسید کربن و تبدیل آن به سوخت متانول و محصولات دیگر در شکل ۳ نشان داده شده است.



جریان خروجی از این راکتور شامل مواد واکنش نداده، متانول، آب و مونوکسیدکربن هستند. این جریان ابتدا سرد شده و وارد یک جداساز فلش برای تفکیک به دو فاز می شود. فاز گازی حاصل به سه جریان تقسیم می شود. جریان غالب به راکتور بازگردانده می شود در حالیکه، قسمت دوم به منظور سنتز متانول بیشتر به راکتور دوم فرستاده می شود. فاز گازی حاصل از جداکننده فلش به گونه ای تقسیم می شود تا با نسبت مناسب به راکتور دوم فرستاده شود. این جریان در واقع یک گاز سنتز است که غنی از دی اکسید کربن می باشد. کاتالیست مورد استفاده در راکتور دوم مشابه راکتور اول است. جریان خروجی از این راکتور نیز ابتدا سرد شده و سپس به همان جداکننده فلش فرستاده میشود تا فاز گازی و مایع آن جدا شوند. این مایع به برج تقطیر فرستاده می شود. در این مرحله آب از



شکل ۳: نمودار مصرف سودمند دی اکسید کربن در تبدیل به متانول^{۳۷}

یابی، بهبود عملکرد و مدیریت درآمد و هزینه استفاده می‌گردد. همچنین از این نرم افزار می‌توان در طراحی فرایند های جدید در واحدهای صنعتی، طراحی فرایند جایگزین، بهینه سازی فرایند، تخمین کارکرد و راندمان تجهیزات فرایندی استفاده

نرم افزار آسپن هایسیس یکی از پرکاربردترین نرم افزار های شبیه سازی است که با استفاده از آن می‌توان یک فرایند را در حالت پایا و پویا شبیه سازی نمود. از این نرم افزار برای طراحی و شبیه سازی واحد های فرایندی، پایش عملکرد، عیب

کرد. با توجه به اینکه در این تحقیق امکان بررسی عملکرد آمین نوع دوم دی اتانول آمین در جذب دی اکسید کربن در یک واحد صنعتی وجود نداشت، همچنین جهت کاهش هزینه های عملیاتی و رسیدن به نتایج مورد نیاز طراحی، برای استفاده از آمین جدید از این نرم افزار در شبیه سازی فرایند جذب و دفع دی اکسید کربن توسط دی اتانول آمین و تبدیل آن به متانول استفاده شده است.

هدف اصلی این تحقیق شبیه سازی جذب شیمیایی دی اکسید کربن از گازهای احتراق با استفاده از حلال دی اتانول آمین و امکان سنجی تبدیل آن به سوخت متانول بوده است. دیگر اهداف این تحقیق شناسایی وضعیت کمی و کیفی انتشار آلاینده دی اکسید کربن در پالایشگاه آبادان و کاهش این آلاینده در جهت بهبود پدیده گرمایش جهانی بوده است. همچنین محاسبات اقتصادی طرح انجام و مورد بررسی قرار گرفته شده است.

مواد و روش ها

برای رسیدن به اهداف تحقیق ابتدا منابع انتشار گاز دی اکسید کربن در پالایشگاه آبادان شناسایی گردید و از گازهای احتراق خروجی از دودکش ها نمونه برداری گردید و میزان دی اکسید کربن منابع انتشار دی اکسید کربن مشخص شد. بر اساس میزان گاز طبیعی مصرفی در کوره ها، بویلرها، نیروگاه برق و محاسبات سوخت و احتراق میزان دی اکسید کربن تولیدی در بخش های مختلف پالایشگاه محاسبه شد. میزان دی اکسید کربن در واحد کت کراکر بر اساس محاسبات سوخت و احتراق کک در برج احیاء بدست آمد. با توجه به اینکه بیشترین غلظت دی اکسید کربن مربوط به گازهای احتراق خروجی از برج احیاء واحد کت کراکر بود لذا جذب شیمیایی دی اکسید کربن گازهای احتراق این واحد توسط حلال دی اتانول آمین ۳۰٪ و تبدیل آن به سوخت متانول توسط نرم افزار آسپن

هایسیس شبیه سازی شد و در نهایت محاسبات اقتصادی برای این طرح انجام گردید .

تعداد نمونه های مورد نیاز جهت نمونه برداری از دودکش واحد کت کراکر از رابطه (۵) بدست آمده است.

$$n = \frac{Z^2 * \sigma^2}{d^2} \quad (5)$$

در این رابطه n (تعداد نمونه مورد نیاز)، d (دامنه تغییرات) و σ (انحراف معیار) می باشد. میزان انحراف معیار (Standard Deviation) از رابطه (۶) بدست آمده است.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad (6)$$

با جایگزینی مقادیر $\alpha = 0.05$, $d = 0.95$, $Z = 1.645$, $\sigma = 1.84$ در رابطه ۵ تعداد نمونه های مورد نیاز ۱۰ بدست آمده است.

جهت آنالیز گازهای احتراق واحد کت کراکر، دودکش های کوره ها و بویلرها و توربین های گازی نیروگاه ۳ پالایشگاه از دستگاه Testo 350-M/XL ساخت کشور آلمان که بر اساس استانداردهای EPA عمل می کند استفاده شده است. همچنین برای تعدادی از آنالیزها از دستگاه کروماتوگرافی گاز مدل Agilent 7890B استفاده شده است. روش آزمایش بر اساس استاندارد UOP 172 و UOP 539 بوده است.

بر اساس محاسبات سوخت و احتراق و با توجه به میزان مصرف گاز طبیعی در بخش های مختلف پالایشگاه آبادان و همچنین میزان کک سوزی در برج احیاء واحد کت کراکر هنگام احیاء کاتالیست مقدار تولید سالیانه این گاز گلخانه ای محاسبه شد. همچنین سهم هر یک از منابع انتشار در تولید گاز گلخانه ای دی اکسید کربن در پالایشگاه آبادان مشخص شده است.

با استفاده از فرمولهای ۷ تا ۱۲ و بر اساس نتایج حاصل شده از شبیه سازی فرایند، میزان دی اکسید کربن جذب شده، راندمان جذب و میزان کاهش انتشار این گاز گلخانه ای در واحد کت کراکر محاسبه گردید. همچنین میزان دی اکسید

محاسبه میزان دی اکسید کربن بازیابی شده از برج دفع :

$$\text{CO}_2 \text{ Reduction } \left(\frac{\text{Kg}}{\text{hr}} \right) = G_{\text{CO}_2} * \text{CO}_2 \text{ purity} * \text{CO}_2 \text{ MW} \quad (11)$$

محاسبه راندمان بازیابی دی اکسید کربن در برج دفع:

$$\text{CO}_2 \text{ Recovery \%} = \frac{G_{\text{CO}_2, \text{out}}}{G_{\text{CO}_2, \text{in}}} * 100 \quad (12)$$

در این فرمول‌ها تعداد مولهای دی اکسید کربن ورودی به برج جذب با $(Y_{\text{CO}_2, \text{in}})$ و تعداد مولهای دی اکسید کربن خروجی از برج جذب با $(Y_{\text{CO}_2, \text{out}})$ و مقدار دبی گاز ورودی با $(G_{\text{CO}_2, \text{in}})$ و مقدار دبی گاز خروجی با $(G_{\text{CO}_2, \text{out}})$ نشان داده شده است.

نمودار کلی جذب شیمیایی دی اکسید کربن از گازهای سوخته و تبدیل آن به سوخت پاک متانول در شکل ۴ آمده است. در این شکل مراحل اصلی فرایند جذب دی اکسید کربن و تبدیل آن به سوخت متانول نشان داده شده است. واحدهایی که عمل جذب و بازیابی دی اکسید کربن و تبدیل آن به محصول متانول را انجام می‌دهند با نام اختصاری CCUP (Carbon Capture Utilization Plant) شناخته می‌شوند.

کربن تولیدی منابع انتشار پالایشگاه آبادان مانند کوره های فرایندی، بویلرها و نیروگاه گازی شماره ۳ مشخص گردید. محاسبه میزان دی اکسید کربن خروجی از برج احیاء:

$$G_{\text{CO}_2} \left(\frac{\text{Kg}}{\text{hr}} \right) = \frac{(G_{\text{flue gas}} * Y_{\text{CO}_2}) * \text{CO}_2 \text{ MW}}{\text{Flue Gas}_{\text{MW}}} \quad (7)$$

محاسبه میزان دی اکسید کربن موجود در گاز تصفیه شده:

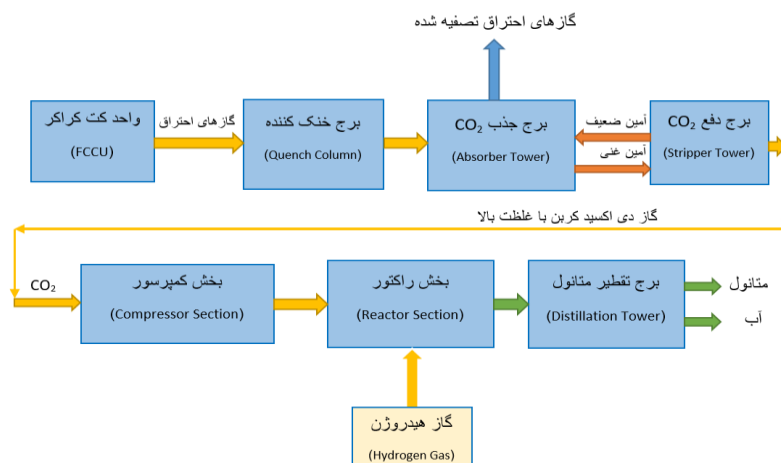
$$G_{\text{CO}_2} \left(\frac{\text{Kg}}{\text{hr}} \right) = \frac{(G_{\text{treated gas}} * Y_{\text{CO}_2}) * \text{CO}_2 \text{ MW}}{\text{Flue Gas}_{\text{MW}}} \quad (8)$$

محاسبه میزان دی اکسید کربن جذب شده:

$$G_{\text{CO}_2} \text{ Capture } \left(\frac{\text{ton}}{\text{day}} \right) = G_{\text{CO}_2, \text{in}} - G_{\text{CO}_2, \text{out}} \quad (9)$$

محاسبه راندمان برج جذب:

$$\text{CO}_2 \text{ Capture Efficiency \%} = \frac{(Y_{\text{CO}_2, \text{in}} - Y_{\text{CO}_2, \text{out}})}{Y_{\text{CO}_2, \text{in}}} * 100 \quad (10)$$



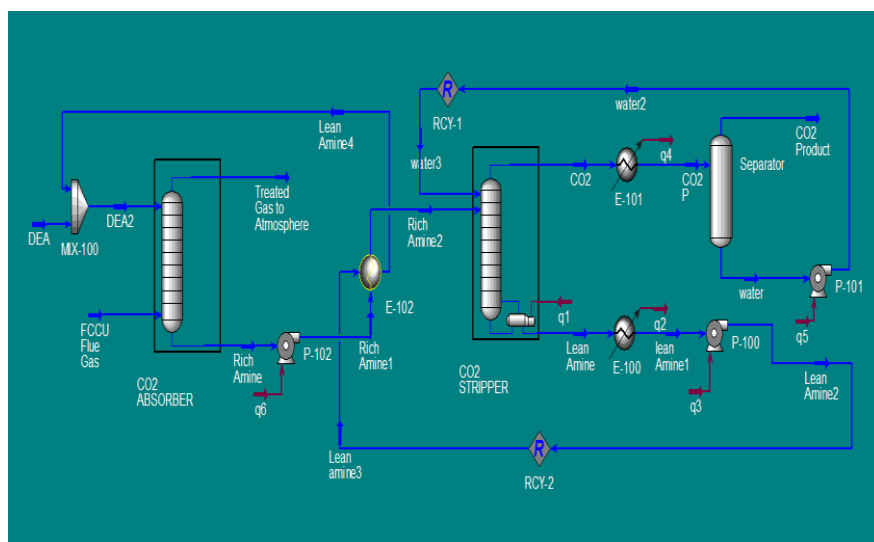
شکل ۴: نمودار جعبه ای جذب و تبدیل دی اکسید کربن به محصول متانول

صفحه اصلی فرایند سیستم جذب و دفع دی اکسید کربن توسط حلال دی اتانول آمین که توسط نرم افزار آسپن هایسیس شبیه سازی شده در شکل ۵ نشان داده شده است. شرایط فرایندی برجهای جذب و دفع که در شبیه سازی فرایند در نظر گرفته شده در جدول ۱ آمده است. شرایط عملیاتی براساس کارهای مشابه قبلی و همچنین شرایط عملیاتی واحد های تجاری شده و داده های علمی از کتابهای مرجع در نظر گرفته شده است^{۲۴،۲۳،۲۱}. در این شکل تجهیزات اصلی مورد نیاز فرایند جذب و بازیابی دی اکسید کربن مانند برج جذب، برج دفع، پمپ های آمین ضعیف و غنی، مبدل، کولر، ظرف جدا کننده و مسیرهای فرایندی ارتباطی نشان داده شده است.

شبیه سازی فرایند جذب و دفع توسط نرم

افزار آسپن هایسیس (Aspen Hysys)

شبیه سازی فرایند جذب شیمیایی دی اکسید کربن از جریان گازهای سوخته با استفاده از حلال دی اتانول آمین (DEA) ۳۰٪ انجام شده است. در این تحقیق از نسخه ۷.۶.۵ نرم افزار آسپن هایسیس که دارای بسته ترمودینامیکی مخصوصی به نام بسته آمینی (Amine Package) می باشد و تمام شرایط مورد نیاز برای شبیه سازی با حلال آمینی و واکنش های مربوطه را به صورت پیش فرض دارد استفاده شده است. از مدل ترمودینامیکی کنت-ایزنبرگ (Kent-Eisenberg) برای محلولهای آمین در این بسته آمینی استفاده شده است^{۳۶،۲۳،۲۱}.



شکل ۵: صفحه اصلی فرایند سیستم جذب و دفع دی اکسید کربن با نرم افزار Aspen Hysys

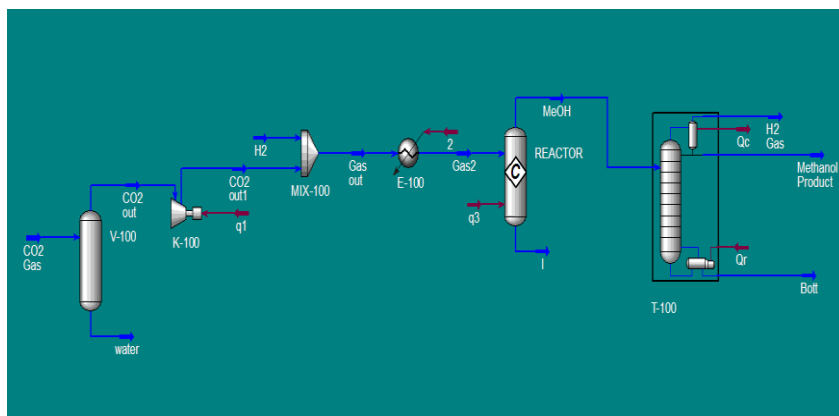
جدول ۱: شرایط فرایندی برج های جذب و دفع دی اکسید کربن در شبیه سازی با نرم افزار Aspen Hysys

مقدار	واحد	شرایط عملیاتی
<u>شرایط عملیاتی برج جذب</u>		
۱.۱	bar	فشار
۳۹	$^{\circ}\text{C}$	دمای بالای برج
۶۸	$^{\circ}\text{C}$	دمای پایین برج
۱۵	-	تعداد مراحل تعادلی
۴۰	$^{\circ}\text{C}$	دمای آمین ضعیف
۳.۵	-	نسبت مایع به گاز (L/G)
<u>شرایط عملیاتی برج دفع</u>		
۱.۹	bar	فشار
۱۲۵	$^{\circ}\text{C}$	دمای جوشاننده
۱۰۰	$^{\circ}\text{C}$	دمای آمین غنی
<u>شرایط گازهای احتراق</u>		
۲۳۰	Ton/hr	مقدار جریان جرمی
۶۰	$^{\circ}\text{C}$	دما
۲۸	Kg/kg mole	وزن مولکولی
۱۲.۷	mole	غلظت دی اکسید کربن
<u>شرایط جاذب (DEA)</u>		
۳۰	Wt%	غلظت دی اتانول آمین (DEA)

شبیه سازی فرایند تبدیل دی اکسید کربن بازیابی شده به سوخت متانول توسط نرم افزار Aspen Hysys

در این تحقیق از نسخه ۷-6.5 نرم افزار اسپن هایسیس برای شبیه سازی فرایند تبدیل دی اکسید کربن بازیابی شده گازهای احتراق به محصول متانول استفاده شده است. این نرم افزار دارای واکنش های مورد نیاز برای شبیه سازی این فرایند می باشد. گاز دی اکسید کربن که توسط جذب شیمیایی با دی اتانول آمین ۳۰٪ بدست آمده بود و به درجه خلوص ۹۵٪ رسیده بود را با نسبت مولی ۱ به ۳ با هیدروژن خالص مخلوط شده

و در دمای 270°C و فشار ۳۰ bar در راکتور به محصول متانول تبدیل شده است. پس از وارد کردن اطلاعات مورد نیاز نرم افزار، آن را اجرا کرده و با همگرا شدن آن نشان داد که شبیه سازی حل شده است. صفحه اصلی سیستم تبدیل توسط نرم افزار اسپن هایسیس در شکل ۶ نشان داده شده است. در این شکل تجهیزات اصلی مورد نیاز فرایند تبدیل مانند راکتور تبدیل دی اکسید کربن به متانول، برج تقطیر متانول، کمپرسور، مبدل، ظرف آب گیر و مسیرهای فرایندی ارتباطی نشان داده شده است. مقادیر جرمی خوراک ورودی (دی اکسید کربن و هیدروژن) و محصول متانول تولیدی در جدول ۵ آمده است.



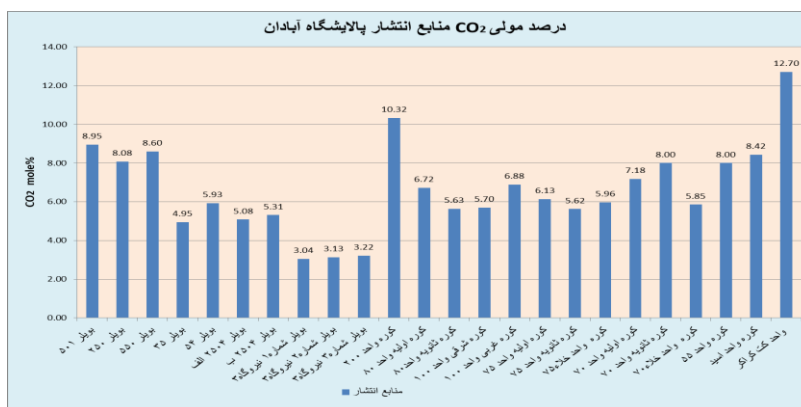
شکل ۶: صفحه اصلی شبیه سازی تبدیل دی اکسید کربن به متانول با نرم افزار Aspen Hysys

یافته‌ها

نتایج اندازه گیری غلظت گازهای احتراق کوره ها، بویلرها و نیروگاه برق پالایشگاه آبادان

جهت مشخص نمودن درصد مولی دی اکسید کربن گازهای احتراق منابع انتشار پالایشگاه آبادان اقدام به اندازه گیری و آنالیز گازهای احتراق منابع انتشار دی اکسید کربن در

این پالایشگاه گردید. میزان غلظت دی اکسید کربن در بخش های مختلف پالایشگاه آبادان در شکل ۷ نشان داده شده است. برای اندازه گیری غلظت دی اکسید کربن از دستگاه Testo350- XL (ساخت کشور آلمان) و دستگاه کروماتوگرافی گاز استفاده شد.



شکل ۷: میزان غلظت دی اکسید کربن منابع انتشار پالایشگاه آبادان

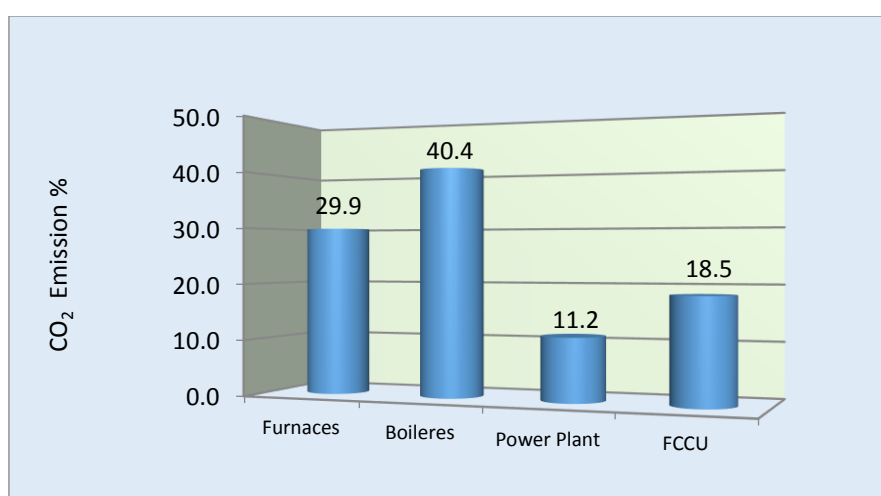
مربوط به بویلر های تولید بخار آب و کمترین سهم انتشار مربوط به نیروگاه شماره ۳ پالایشگاه آبادان می باشد. واحد جدید کت کراکر سهم انتشار ۱۸/۵ درصدی را به خود

سهم منابع انتشار دی اکسید کربن در بخش های مختلف پالایشگاه آبادان بر اساس محاسبات سوخت و احتراق محاسبه شده و در شکل ۸ نشان داده شده است. بیشترین سهم انتشار

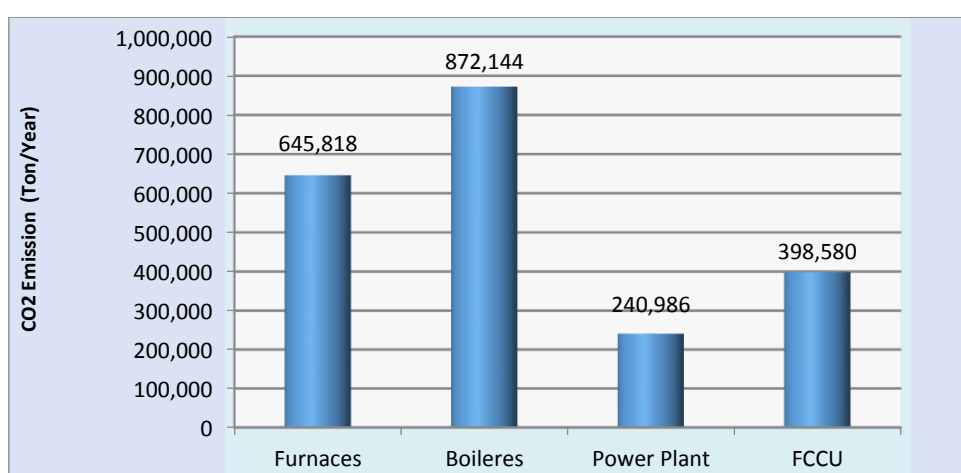
شده و در شکل ۹ آمده است. بیشترین سهم مربوط به بویلر های تولید بخار آب و کمترین سهم مربوط به نیروگاه شماره ۳ پالایشگاه آبادان می باشد. محاسبات انجام شده نشان می دهد که پالایشگاه آبادان با ظرفیت ۴۰۰ هزار بشکه در روز میزان ۲ میلیون تن در سال آلاینده دی اکسید کربن به اتمسفر منتشر می کند.

اختصاص داده است که مربوط به کک سوزی در برج احیاء این واحد می باشد. با توجه به تعداد زیاد بویلرهای تولید بخار و کوره های فرایندی در پالایشگاه سهم قابل توجهی از تولید دی اکسید کربن را این تجهیزات به خود اختصاص داده اند. بیشترین مقدار گاز طبیعی مصرفی در پالایشگاه آبادان هم به این تجهیزات اختصاص دارد.

میزان انتشار دی اکسید کربن از منابع انتشار مختلف پالایشگاه آبادان بر اساس محاسبات سوخت و احتراق محاسبه



شکل ۸: سهم انتشار دی اکسید کربن در بخش های مختلف پالایشگاه آبادان



شکل ۹: میزان انتشار گاز دی اکسید کربن در بخش های مختلف پالایشگاه آبادان

نتایج اندازه گیری گازهای احتراق برج احیاء

واحد جدید کت کراکر پالایشگاه آبادان

برای مشخص شدن میزان دی اکسید کربن و دیگر ترکیبات موجود در جریان گازهای سوخته خروجی از برج احیاء واحد جدید کت کراکر اقدام به نمونه گیری از گازهای احتراق خروجی از برج احیاء این واحد گردید و سپس آنالیز آن توسط دستگاه کروماتوگرافی گاز (GC) مدل Agilent 7890B انجام شد. نتایج بدست آمده از اندازه گیری گازهای سوخته ناشی از کک سوزی و احیاء کاتالیست در واحد جدید کت کراکر در جدول ۲ آمده است. از آنالیز گازهای خروجی از واحد کت کراکر مشخص شد که غلظت دی اکسید کربن در گازهای سوخته خروجی واحد کت کراکر در محدوده ۱۰ تا ۱۵ درصد حجمی می باشد.

با نرم افزار Aspen Hysys

پس از ایجاد صفحه نمودار جریان فرایندی برای سیستم جذب و دفع استاندارد در نرم افزار آسپن هایسیس و تکمیل داده های مورد نیاز تجهیزات استفاده شده، این نرم افزار برای ۱۰ نمونه با درصد های حجمی مختلف CO₂ از گازهای سوخته واحد جدید کت کراکر اجرا شده و همگرا و حل شده است. نتایج حاصل شده از شبیه سازی فرایند جذب دی اکسید کربن با حلال دی اتانول آمین دارای غلظت ۳۰٪ وزنی توسط نرم افزار آسپن هایسیس برای نمونه های مورد مطالعه در جدول ۳ آمده است.

جدول ۲: درصد مولی ترکیبات موجود در جریان گازهای احتراق واحد جدید کت کراکر پالایشگاه آبادان

ترکیبات شماره نمونه	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O	SO ₂
۱	۱۲/۷۰	۱/۷۰	۶۶/۲	۱۹/۲	۰/۲۰
۲	۱۱/۴۷	۰/۷۶	۶۸/۰	۱۹/۶	۰/۱۹۲
۳	۱۰/۹۵	۱/۶۸	۶۷/۶	۱۹/۶	۰/۱۸۶
۴	۱۴/۱۹	۱/۰۴	۶۵/۸	۱۸/۹	۰/۱۱۰
۵	۱۵/۲۸	۰/۹۱	۶۵/۷	۱۸/۰	۰/۱۲۵
۶	۱۱/۴۴	۰/۸۲	۶۸/۰	۱۹/۷	۰/۱۳۲
۷	۱۴/۹۰	۰/۸۰	۶۵/۷	۱۸/۶	۰/۱۳۱
۸	۱۰/۶۵	۲/۲۰	۶۷/۰	۲۰/۰	۰/۱۳۱
۹	۱۰/۵۳	۲/۴۲	۶۷/۰	۱۹/۹	۰/۱۳۶
۱۰	۱۰/۸۹	۱/۷۷	۶۸/۰	۱۹/۲	۰/۱۲۶

جدول ۳: ترکیبات گازهای احتراق واحد کت کراکر پس از جذب شیمیایی CO₂ توسط DEA

ترکیبات شماره نمونه	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O	SO ₂
۱	۰/۰۰۲۵	۰/۰۲۴۸	۰/۹۶۶۵	۰/۰۰۳۲	۰/۰۰۲۹
۲	۰/۰۰۱۸	۰/۰۱۱۰	۰/۹۸۱۳	۰/۰۰۳۲	۰/۰۰۲۸
۳	۰/۰۰۱۵	۰/۰۲۴۱	۰/۹۶۸۵	۰/۰۰۳۲	۰/۰۰۲۷
۴	۰/۰۰۴۸	۰/۰۱۵۴	۰/۹۷۴۹	۰/۰۰۳۳	۰/۰۰۱۶
۵	۰/۰۰۸۷	۰/۰۱۳۵	۰/۹۷۲۶	۰/۰۰۳۴	۰/۰۰۱۹
۶	۰/۰۰۱۸	۰/۰۱۱۸	۰/۹۸۱۳	۰/۰۰۳۴	۰/۰۰۱۹
۷	۰/۰۰۷۹	۰/۰۱۱۹	۰/۹۷۵۰	۰/۰۰۳۳	۰/۰۰۱۹
۸	۰/۰۰۱۴	۰/۰۳۶۵	۰/۹۶۱۹	۰/۰۰۳۲	۰/۰۰۱۹
۹	۰/۰۰۱۳	۰/۰۳۴۶	۰/۹۵۸۵	۰/۰۰۳۲	۰/۰۰۱۹
۱۰	۰/۰۰۱۵	۰/۰۲۵۲	۰/۹۶۸۳	۰/۰۰۳۲	۰/۰۰۱۸

جدول ۴: نتایج جذب CO₂ با حلال دی اتانول آمین بر اساس شبیه سازی با Aspen Hysys

ردیف	عنوان	واحد	مقدار
۱	میزان گازهای احتراق خروجی از برج احیاء واحد کت کراکر	تن در ساعت	۲۳۰
۲	میزان جریان گاز دی اکسید کربن خروجی از واحد کت کراکر	تن در روز	۱۰۹۲
۳	غلظت دی اکسید کربن در گازهای احتراق ورودی به برج جذب	درصد مولی	۱۲.۷
۴	غلظت دی اکسید کربن در گازهای احتراق خروجی از برج جذب	درصد مولی	۰.۶۶
۵	جریان جرمی دی اکسید کربن خروجی از برج دفع	تن در روز	۱۰۳۸
۶	جریان جرمی دی اکسید کربن ورودی به برج دفع	تن در روز	۱۰۶۱
۷	درجه خلوص دی اکسید کربن بازیافت شده	درصد	۹۴.۵۶
۸	بازده جذب دی اکسید کربن در برج جذب	درصد	۹۴.۸
۹	بازده بازیافت دی اکسید کربن در برج دفع	درصد	۹۵
۱۰	جریان جرمی دی اکسید کربن جذب شده	تن در روز	۱۰۰۳
۱۱	بازده جذب دی اکسید کربن	درصد	۹۲

بر اساس نتایج حاصل شده از شبیه سازی جذب شیمیایی دی اکسید کربن با حلال دی اتانول آمین با غلظت ۳۰٪ توسط نرم افزار آسپن هایسیس و محاسبات انجام شده میزان راندمان جذب و میزان کاهش انتشار گاز دی اکسید کربن در واحد کت کراکر محاسبه شده و در جدول ۴ آمده است.

بر اساس غلظت مولی دی اکسید کربن ورودی به برج جذب و خروجی از آن، راندمان جذب دی اکسید کربن از رابطه ۱۰ محاسبه شده و در جدول ۵ آمده است. میانگین راندمان جذب ۹۷.۵ بدست آمده است.

نتایج شبیه سازی فرایند تبدیل دی اکسید

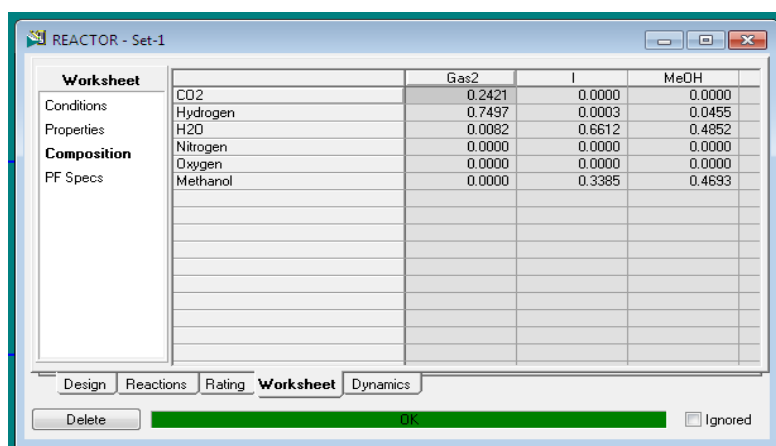
کربن به متانول توسط نرم افزار Aspen Hysys

بخشی از نتایج حاصل شده از شبیه سازی فرایند تبدیل دی اکسید کربن به متانول با نرم افزار آسپن هایسیس در شکل های

۱۰ تا ۱۲ آمده است. در شکل ۱۰ ترکیبات مولی جریان های ورودی و خروجی از راکتور آورده شده است. همانطور که دیده می شود تمام دی اکسید کربن ورودی به راکتور به متانول تبدیل شده است.

جدول ۵: راندمان جذب دی اکسید کربن در برج جذب بر اساس شبیه سازی با Aspen Hysys

شماره نمونه	CO ₂ ورودی به برج جذب	CO ₂ خروجی از برج جذب	راندمان جذب
۱	۱۲/۷۰	۰/۲۵	۹۸/۰
۲	۱۱/۴۷	۰/۱۸	۹۸/۴
۳	۱۰/۹۵	۰/۱۵	۹۸/۶
۴	۱۴/۱۹	۰/۴۸	۹۶/۶
۵	۱۵/۲۸	۰/۸۷	۹۴/۳
۶	۱۱/۴۴	۰/۱۸	۹۸/۴
۷	۱۴/۹۰	۰/۷۹	۹۴/۷
۸	۱۰/۶۵	۰/۱۴	۹۸/۷
۹	۱۰/۵۳	۰/۱۳	۹۸/۸
۱۰	۱۰/۸۹	۰/۱۵	۹۸/۶
میانگین	۱۲/۳	۰/۳	۹۷/۵
(SD) انحراف معیار	۱/۸۴	-	-



	Gas2	I	MeOH
CO2	0.2421	0.0000	0.0000
Hydrogen	0.7497	0.0003	0.0455
H2O	0.0082	0.6612	0.4852
Nitrogen	0.0000	0.0000	0.0000
Oxygen	0.0000	0.0000	0.0000
Methanol	0.0000	0.3385	0.4693

شکل ۱۰: مشخصات ترکیبات ورودی و خروجی از راکتور تبدیل در شبیه سازی با نرم افزار Aspen Hysys

Worksheet	Name	MeOH @COL1	H2 Gas @COL1	Methanol Prod.	Bott @COL1
Conditions	Vapour	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000
Properties	Temperature [C]	213.4	67.86	67.86	161.8
Properties	Pressure [bar]	27.00	6.000	6.000	8.000
Compositions	Molar Flow [kgmole/h]	1809	99.99	599.8	1109
PF Specs	Mass Flow [kg/h]	4.318e+004	746.9	1.920e+004	2.324e+004
PF Specs	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	52.41	3.093	24.14	25.18
PF Specs	Molar Enthalpy [kcal/kgmole]	-4.921e+004	-8427	-5.658e+004	-6.351e+004
PF Specs	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	151.0	118.7	32.02	81.75
PF Specs	Heat Flow [kcal/h]	-8.902e+007	-8.426e+005	-3.394e+007	-7.045e+007

شکل ۱۱: شرایط عملیاتی جریانهای ورودی و خروجی از برج تقطیر متانول با نرم افزار Aspen Hysys

Worksheet	Mole Fractions
Conditions	CO2
Properties	Hydrogen
Composition	H2O
K Value	Nitrogen
User Variables	Oxygen
Notes	Methanol
Cost Parameters	

Total: 1.00000

شکل ۱۲: مشخصات محصول متانول تولیدی با نرم افزار Aspen Hysys

روش میتوان متانول با درجه خلوص ۹۹/۸۴ درصد بدست آورد.

موازنه جرم برای واکنش تبدیل دی اکسید کربن بازیابی شده به متانول بر اساس ضرایب استوکیومتری واکنش انجام شده و نتایج در جدول ۶ آمده است. بر اساس ضرایب استوکیومتری معادله واکنش و نتایج خروجی از شبیه سازی فرایند تبدیل با نرم افزار اسپن هایسیس میزان متانول تولیدی ۶۸۶ تن در روز می باشد. در این جدول ارزش خوراک و محصول محاسبه شده و آمده است. محاسبات نشان از ارزش افزوده بالای محصول متانول تولیدی دارد.

شرایط عملیاتی جریانهای ورودی و خروجی از برج تقطیر متانول مانند دما، فشار، دبی جرمی و حجمی جریانها در شکل ۱۱ آورده شده است. این برج تقطیر دارای ۱۶ مرحله تعادلی می باشد. از معادله حالت Peng-Robinson برای شبیه سازی این برج استفاده شده است. در این برج جدا سازی آب از محصول متانول صورت می گیرد و محصول متانول به درجه خلوص مورد نظر می رسد.

مشخصات محصول متانول تولیدی از گاز دی اکسید کربن در شکل ۱۲ آمده است. همانطور که مشاهده می شود با این

جدول ۶: موازنه جرم واکنش تبدیل دی اکسید کربن به متانول و ارزش خوراک و محصول متانول

ترکیبات	میزان جریان (روز/تن)	قیمت (تن/دلار)	ارزش (سال/دلار)
خوراک			
دی اکسید کربن	۱۰۰۳	۳۰	۱۰,۹۸۲,۸۵۰
هیدروژن	۱۳۸	۴۰	۲,۱۰۴,۸۰۰
محصول			
متانول	۶۸۶	۲۰۰	۵۰,۰۷۸,۰۰۰
آب	۳۹۵	۰/۱۵	۲۱,۶۲۶

تن در روز $1051/4 = 40/6 - 1092 =$ مقدار دی اکسید کربن جذب شده

محاسبه راندمان جذب:

$$CO_2 \text{ جذب} = \frac{(CO_2 \text{ in} - CO_2 \text{ out})}{CO_2 \text{ in}} * 100$$

$$راندمان جذب = 96.3 = 100 \times 1092 \div (1092 - 40.6)$$

میزان کاهش انتشار دی اکسید کربن از واحد کت کراکر:

= میزان کاهش انتشار آلاینده دی اکسید کربن

$$1038 \text{ kg mole/hr} \times 0.9456 \text{ mole\%} \times 42.6 = 41,813$$

$$\text{تن در روز} = 1003 \text{ kg/hr}$$

راندمان بازیابی دی اکسید کربن در برج دفع:

$$CO_2 \text{ بازیابی شده} = \frac{CO_2 \text{ بازیابی شده}}{CO_2 \text{ ورودی}} * 100$$

$$= \frac{1003 \left(\frac{\text{تن}}{\text{روز}}\right)}{1051.5 \left(\frac{\text{تن}}{\text{روز}}\right)} * 100 = 95.4\%$$

محاسبات اقتصادی طرح جذب دی اکسید

کربن و تولید سوخت متانول

محاسبات اقتصادی و هزینه کاهش انتشار دی

اکسید کربن و راندمان جذب و بازیابی

بر اساس اطلاعات طراحی واحد جدید کت کراکر پالایشگاه آبادان، میزان خوراک این واحد ۲۷۴ تن در ساعت می باشد و مقدار ۴/۲ درصد وزنی از خوراک واحد در راکتور تبدیل به کک می گردد. مقدار کک تولیدی این واحد ۲۷۶ تن در روز می باشد.

$$11.5 = 274 \text{ ton/hr} \times 0.042 = \text{مقدار کک تولیدی}$$

$$\text{تن در روز} = 276 \text{ ton/hr}$$

کک تولیدی در برج احیاء واحد سوخته شده و ۲۳۰ تن در ساعت گازهای احتراق تولید می نماید.

میزان دی اکسید کربن خروجی از برج احیاء واحد کت کراکر:

$$1034 \text{ kg} = 28/25 \div 0.127 \text{ mole\%} \times 230000 \text{ kg/hr}$$

$$1092 \text{ ton/day} = 44 = 45495 \text{ kg/hr} \times \text{mole/hr}$$

میزان دی اکسید کربن موجود در گاز تصفیه شده پس از جذب با دی اتانول آمین:

$$38/47 = 28/25 \div 0.066 \text{ mole\%} \times 166778 \text{ kg/hr}$$

$$40/6 \text{ Ton/day} = 1692/8 \text{ kg/hr} \times 44 = \text{kgmole/hr}$$

میزان دی اکسید کربن جذب شده در برج جذب با آمین:

ارزیابی اقتصادی بمنظور محاسبه سود آوری سرمایه گذاری در پروژه انجام می شود. برای محاسبات اقتصادی این طرح اقدام به محاسبه قیمت خوراک و محصولات گردید. همچنین هزینه های عملیاتی شامل هزینه های مواد شیمیایی مصرفی، آب و برق و بخار، پرسنل، بیمه، استهلاک و هزینه تعمیرات محاسبه شد. سرمایه مورد نیاز طرح بر اساس پروژه های مشابه و با توجه به ظرفیت واحد در نظر گرفته شده است. در محاسبات اقتصادی عمر مفید بهره برداری از واحد جذب دی اکسید کربن و تبدیل به متانول ۲۰ سال و نرخ بهره سالانه در محاسبات میزان کاهش سرمایه ۱۰ درصد در نظر گرفته شده است.

سرمایه ثابت مورد نیاز طرح جذب دی اکسید کربن از گازهای احتراق واحد جدید کت کراکر شامل طراحی، خرید، نصب و راه اندازی، ۴۰ میلیون دلار می باشد. کل هزینه های سالانه طرح جذب و تبدیل مورد نیاز این طرح ۶.۸ میلیون دلار در سال می باشد. میزان کاهش آلاینده دی اکسید کربن از جریان گازهای احتراق واحد کت کراکر ۳۶۶ هزار تن در سال بدست آمده است. بر اساس این اطلاعات میزان هزینه هر تن کاهش آلاینده دی اکسید کربن از فرمول زیر محاسبه و در جدول ۷ آمده است.

$$100 * \frac{\text{هزینه سالانه طرح}}{\text{مقدار کاهش آلاینده در سال}} = \text{هزینه کاهش آلاینده } CO_2$$

جدول ۷: محاسبات اقتصادی هزینه تن کاهش آلاینده دی اکسید کربن از واحد کت کراکر

ردیف	عنوان	واحد	مقدار
۱	دی اکسید کربن موجود در گازهای احتراق واحد کت کراکر	تن در روز	۱۰۹۲
۲	دی اکسید کربن حذف شده از گازهای احتراق واحد کت کراکر	تن در روز	۱۰۰۳
۳	سرمایه مورد نیاز برای سیستم جذب و دفع	دلار	۴۰,۰۰۰,۰۰۰
۴	هزینه های تعمیرات	دلار در سال	۸۰۰,۰۰۰
۵	هزینه های عملیاتی	دلار در سال	۲,۰۰۰,۰۰۰
۶	کل هزینه های عملیاتی	دلار در سال	۲,۸۰۰,۰۰۰
۷	سرمایه ثابت سالانه	دلار در سال	۴,۰۰۰,۰۰۰
۸	کل سرمایه ثابت	دلار در سال	۶,۸۰۰,۰۰۰
۹	هزینه حذف هر تن دی اکسید کربن از گازهای احتراق	دلار در تن	۱۹

محاسبه زمان بازگشت سرمایه در اثر کاهش

انتشار دی اکسید کربن و تولید محصول متانول

سرمایه گذاری برای هر طرحی با اقتصادی بودن آن توجیه پذیر می باشد و اولویت بندی پروژه ها با شاخص های مالی و اقتصادی انجام می شود. تجزیه و تحلیل هزینه و سود شامل شناسایی هزینه های مختلف یک پروژه و مقایسه آن با منافع آن است. تکنیک های اصلی تجزیه و تحلیل هزینه - سود شامل شاخص های اقتصادی مانند زمان بازگشت سرمایه، نرخ داخلی

بازگشت سرمایه (IRR) (Internal Rate of Return)، ارزش خالص فعلی (NPV) (Net Present Value) طرح می باشد. محاسبات اقتصادی بودن طرح و زمان بازگشت سرمایه طرح با در نظر گرفتن عمر مفید بهره برداری از کارخانه ۲۰ سال و نرخ بهره ۱۰ درصد انجام شده است. هزینه سرمایه گذاری مورد نیاز طرح بر اساس ظرفیت واحد تولید متانول لحاظ شده است. هزینه های تعمیراتی و عملیاتی بصورت درصدی از سرمایه ثابت در نظر گرفته شده است. معیار اصلی

$$= \frac{\text{کل سرمایه طرح}}{\text{درآمد حاصل از طرح}} = \text{زمان بازگشت سرمایه}$$

$$\frac{100,000,000 \text{ دلار}}{30,078,000 \frac{\text{دلار}}{\text{سال}}} = 3 \text{ سال}$$

محاسبات اقتصادی این طرح توسط نرم افزار اکسل ۲۰۱۳ انجام شده است و نتیجه نهایی محاسبات اقتصادی هزینه جذب آلایندگی دی اکسید کربن و تبدیل به محصول متانول برای واحد کت کراکر پالایشگاه آبادان در جدول ۸ آمده است. پارامترهای مورد نیاز تجزیه و تحلیل اقتصادی طرح مانند نرخ بازده داخلی سرمایه و ارزش خالص فعلی و زمان بازگشت سرمایه که نشان دهنده سود آوری می باشد برای طرح محاسبه شده و در این جدول آمده است. در صورتیکه ارزش خالص فعلی محاسبه شده با نرخ بهره در نظر گرفته شده مثبت باشد ($NPV \geq 0$)، طرح سود آور بوده و توجیه اقتصادی دارد. اگر ($NPV \leq 0$) باشد طرح اقتصادی نمی باشد. در این تحقیق مقدار بدست آمده برای ارزش خالص فعلی و نرخ بازده داخلی سرمایه نشان از اقتصادی بودن طرح دارد.

در نظر گرفته شده در اینجا ارزش خالص فعلی می باشد. سرمایه ثابت مورد نیاز طرح جذب دی اکسید کربن و تبدیل آن به محصول متانول شامل طراحی، خرید، نصب و راه اندازی، ۱۰۰ میلیون دلار می باشد.

کاهش سرمایه + عمر مفید دستگاه + هزینه ساخت = هزینه سرمایه گذاری سالانه

هزینه سرمایه گذاری سالانه طرح

$$15,000,000 + 10,000,000 = 5,000,000 \text{ دلار}$$

$$= \text{هزینه های عملیاتی} + \text{هزینه سرمایه گذاری سالانه} = \text{کل}$$

هزینه سالانه طرح

$$20,000,000 + 5,000,000 = 15,000,000 \text{ دلار در سال}$$

(هزینه ها - فروش محصول) = درآمد خالص طرح

$$= \$20,000,000 - \$50,078,000 = \text{درآمد خالص طرح}$$

۳۰,۰۷۸,۰۰۰ دلار

جدول ۸: محاسبات اقتصادی هزینه جذب آلایندگی دی اکسید کربن و تبدیل به محصول متانول در واحد کت کراکر

ردیف	عنوان	واحد	مقدار
۱	ظرفیت واحد جذب دی اکسید کربن	تن در روز	۱۰۰۰
۲	ظرفیت واحد تبدیل دی اکسید کربن به متانول	تن در روز	۷۰۰
۳	هزینه سرمایه گذاری طرح	دلار	۱۰۰,۰۰۰,۰۰۰
۴	هزینه تعمیرات (%۲ سرمایه)	دلار در سال	۲,۰۰۰,۰۰۰
۵	هزینه مواد شیمیایی مصرفی (%۳ سرمایه)	دلار در سال	۳,۰۰۰,۰۰۰
۶	کل هزینه های عملیاتی در سال (%۵ سرمایه یا جمع موارد ۴ و ۵)	دلار در سال	۵,۰۰۰,۰۰۰
۷	هزینه سالانه واحد جذب و تبدیل (برای ۱۵ سال و نرخ بهره ۱۰٪)	دلار در سال	۱۰,۰۰۰,۰۰۰
۸	هزینه استهلاک، بیمه و مالیات (%۵ سرمایه)	دلار در سال	۵,۰۰۰,۰۰۰
۹	کل هزینه های سالانه طرح	دلار در سال	۲۰,۰۰۰,۰۰۰
۱۰	میزان دی اکسید کربن حذف شده	تن در روز	۱۰۰۳
۱۱	میزان محصول متانول تولید شده	تن در روز	۶۸۶
۱۲	هزینه تن کاهش آلایندگی دی اکسید کربن	دلار	۱۹
۱۳	قیمت متانول	دلار	۲۰۰

۱۴	میزان درآمد ناخالص	د دلار در سال	۵۰,۰۷۸,۰۰۰
۱۵	میزان درآمد خالص	د دلار در سال	۳۰,۰۷۸,۰۰۰
۱۶	نرخ بازده داخلی سرمایه (IRR)	درصد	۲۲
۱۷	ارزش خالص فعلی (NPV)	میلیون دلار	۹۲
۱۸	میزان بازگشت سرمایه	سال	۳

جدول ۹: مقایسه داده های شبیه سازی با داده های پیلوت

ردیف	پارامتر	سال تحقیق	داده شبیه سازی	داده پیلوت نیمه صنعتی	درصد خطا
۱	راندمان جذب	۱۳۹۸	۹۷.۵	۹۲.۵	۵٪
۲	راندمان جذب	۱۳۹۰	۹۷.۵	۹۵.۵	۲٪

اعتبار سنجی مدل

در این قسمت برای بررسی و صحت و دقت مدل استفاده شده، نتایج شبیه سازی با داده های پیلوت نیمه صنعتی مقایسه شده است. با توجه به اینکه متغیر های عملیاتی زیادی مانند فشار، دما، غلظت آمین، نسبت مایع به گاز (L/G) در برج جذب در راندمان جذب دی اکسید کربن دخالت دارند و جهت همسان سازی شرایط در اعتبار سنجی لذا راندمان کلی جذب برای اعتبار سنجی انتخاب گردید. میزان انحراف محاسبه شد و در جدول ۹ آمده است. همانطور که در این جدول مشاهده می شود میزان خطا ۵٪ و ۲٪ بوده و مدل ارائه شده و نتایج پایلوت مطابقت خوبی دارند.

بحث

مهمترین مسئله ای که امروزه توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده است گرم شدن کره زمین در اثر گازهای

گلخانه ای است. این مسئله جهان را در آستانه یک فاجعه بزرگ انسانی و زیست محیطی قرار داده و دانشمندان عامل اصلی آن را انتشار گاز دی اکسید کربن ناشی از مصرف سوخت های فسیلی کشورهای صنعتی می دانند. افزایش مصرف سوخت های فسیلی در صنایع و پالایشگاه های نفت باعث افزایش میزان انتشار دی اکسید کربن در جو زمین شده است و موجب نگرانی جامعه جهانی در افزایش این گاز گلخانه ای و پدیده گرمایش جهانی شده است. در حال حاضر سالانه ۲۷ میلیارد تن گاز دی اکسید کربن در جهان تولید می شود که با ادامه روند فعلی در سال ۲۰۵۰ مقدار آن به ۹۰ میلیارد تن در سال خواهد رسید. این در حالی است که کره زمین توان جذب بیش از ۱۲ میلیارد تن آن را ندارد. اگر روند تولید گازهای گلخانه ای همچنان رو به افزایش باشد طی پنجاه سال آینده شاهد افزایش دمای کره زمین به میزان ۳ الی ۵ درجه سانتیگراد خواهیم بود. پالایشگاه آبادان با ظرفیت پالایشی ۴۰۰ هزار بشکه در روز نفت خام

سهم عمده ای در تامین محصول استراتژیک بنزین کشور را بعهده دارد. این پالایشگاه از گاز طبیعی در کوره های فرایندی، بویلرهای تولید بخار و نیروگاه برق استفاده می کند که باعث تولید گاز گلخانه ای دی اکسید کربن می گردد. بخش دیگری از گاز گلخانه ای این پالایشگاه هنگام کک سوزی و احیاء کاتالیست در واحد کت کراکر تولید می شود. در این تحقیق یکی از روشهای کاهش گاز گلخانه ای دی اکسید کربن در جهت بازگشت پذیر کردن آن در چرخه سوخت از طریق جذب شیمیایی آن توسط دی اتانول آمین (DEA) و تبدیل آن به سوخت متانول طی یک واکنش هیدروژناسیون با نرم افزار آسپن هایسیس شبیه سازی شده است.

تحقیقات زیادی برای جذب دی اکسید کربن از گازهای احتراق تولیدی در کارخانه های سیمان، صنایع نفت و گاز، نیروگاه ها صورت گرفته است. در اکثر این تحقیقات شبیه سازی فرایند با نرم افزار آسپن هایسیس انجام شده و از مونو اتانول آمین (MEA) با غلظت ۳۰٪ برای جذب دی اکسید کربن استفاده شده و راندمان جذب نزدیک به ۹۰٪ گزارش شده است^{۲۱،۲۰،۱۹،۱۸}. در این تحقیق راندمان کلی جذب دی اکسید کربن با دی اتانول آمین ۹۲٪ بدست آمده است که نشان از توانایی این آمین در جذب این گاز دارد.

رحمان دوست و همکاران در سال ۱۳۹۰ تحقیقی در رابطه با جذب دی اکسید کربن در یک پیلوت جذب و دفع با استفاده از محلول ترکیبی آمین انجام داده اند و راندمان جذب گاز دی اکسید کربن به میزان ۹۵٪ بدست آمده است^۴. در مطالعه حاضر میزان متوسط جذب دی اکسید کربن توسط دی اتانول آمین در برج جذب ۹۷.۵ بدست آمد.

در این تحقیق مشخص گردید که منابع انتشار دی اکسید کربن در پالایشگاه آبادان شامل کوره های فرایندی با سهم انتشار ۲۹/۹٪، بویلرهای تولید بخار با سهم انتشار ۴۰/۴٪، نیروگاه شماره ۳ با سهم انتشار ۱۱/۲ و واحد جدید کت کراکر با سهم انتشار ۱۸/۵٪ به خود اختصاص داده اند. بر اساس

شکل ۹ بیشترین سهم انتشار دی اکسید کربن مربوط به بویلر های تولید بخار آب و کمترین سهم مربوط به نیروگاه شماره ۳ پالایشگاه آبادان می باشد. محاسبات نشان داد که پالایشگاه آبادان با ظرفیت ۴۰۰ هزار بشکه در روز میزان ۲ میلیون تن در سال آلاینده دی اکسید کربن به اتمسفر منتشر می کند.

ضریب انتشار دی اکسید کربن برای پالایشگاه آبادان ۰.۱۱ (تن دی اکسید کربن به تن خوراک) و برای واحد جدید کت کراکر ۰.۱۷ (تن دی اکسید کربن به تن خوراک) و برای نیروگاه شماره ۳ برق ۰.۶۱ (تن دی اکسید کربن به مگا وات ساعت) محاسبه شده است. در تحقیقی که در سال ۲۰۰۴ برای پالایشگاههای ایران توسط شرکت شل انجام شده مقدار ضریب انتشار پالایشگاه آبادان ۰.۱۱ (تن دی اکسید کربن به تن خوراک) اعلام شده است. میانگین ضریب انتشار برای پالایشگاهها ۰.۲ مشخص شده است. میانگین ضریب انتشار برای نیروگاهها در محدوده ۰.۴۵ تا ۰.۸ (تن دی اکسید کربن به مگا وات ساعت) می باشد. ضرایب انتشار بدست آمده در این تحقیق نشان می دهد که شرایط پالایشگاه آبادان و نیروگاه شماره ۳ در محدوده مجاز بوده و نشان از عملکرد مناسب این پالایشگاه دارد.

برای تبدیل گاز گلخانه ای دی اکسید کربن به متانول تحقیقات زیادی انجام شده است. وندال و بوالو در سال ۲۰۱۳ اقدام به شبیه سازی فرایند تولید متانول با نرم افزار آسپن پلاس نسخه ۷.۳ کرده اند. برای بخش جذب از مونو اتانول آمین ۳۰٪ استفاده شده است. با این تحقیق مشخص شد که برای تولید هر تن متانول ۱.۶ تن دی اکسید کربن مصرف می گردد^{۳۷}. در تحقیق حاضر مشخص شد که برای تولید هر تن متانول ۱.۴۶ تن دی اکسید کربن مصرف می گردد.

لاریبی و همکاران در سال ۲۰۱۹ برای مدل سازی از نرم افزار آسپن هایسیس نسخه ۱۰ استفاده کرده اند. در این تحقیق از مونو اتانول آمین برای جذب استفاده شده است و نتایج شبیه سازی با پیلوت مقایسه شده است^{۲۳}.

در واکنش تبدیل دی اکسید کربن به متانول نسبت هیدروژن به دی اکسید کربن دارای نقش بسیار مهمی می باشد. نسبت مولی بهینه این پارامتر ۳ می باشد. اگر این نسبت بیشتر از ۳ باشد منجر به تولید متان می گردد که مد نظر نمی باشد و باعث کاهش راندمان تبدیل می گردد. اگر این نسبت کمتر از ۳ باشد باعث تولید متانول اکسید کربن می شود که راندمان تبدیل را کاهش می دهد.

محاسبات انجام شده برای پارامترهای اقتصادی این طرح مانند نرخ بازده داخلی سرمایه و ارزش خالص فعلی و زمان بازگشت سرمایه، نشان دهنده سودآوری طرح می باشد و برای مدیران صنایع و سرمایه گذاران انگیزه مناسبی ایجاد می کند که برای طرح های زیست محیطی سرمایه گذاری بیشتری انجام دهند.

پیشنهادهای و راهکارها در ارتباط با نتایج این

تحقیق

از نتایج این تحقیق می توان در صنایع دیگر مانند صنایع سیمان، صنایع پتروشیمی و نیروگاههای برق استفاده نمود. استفاده از دی اکسید کربن بازیابی شده جهت تامین خوراک ارزان قیمت برای واحد های متانول در صنایع پتروشیمی به جای گاز سنتز گزینه مناسبی می باشد.

در پروژه های جدید سیستم های جذب دی اکسید کربن و تبدیل آن به محصولات جزو الزامات زیست محیطی طرح ها لحاظ گردد تا به کنترل انتشار گاز گلخانه ای دی اکسید کربن و پدیده گرمایش جهانی کمک شود.

نتیجه گیری

نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که دی اتانول آمین (DEA) با غلظت ۳۰٪ قابلیت جذب دی اکسید کربن را به میزان ۹۵٪ دارا می باشد و گزینه مناسبی برای جذب این گاز

گلخانه ای از گازهای احتراق پالایشگاه ها می باشد. دی اکسید کربن بر اثر حرارت بخوبی از این آمین جدا شده بطوریکه درجه خلوص دی اکسید کربن بازیابی شده از برج دفع ۹۴٪/۶ بدست آمد. راندمان جذب دی اکسید کربن در برج جذب ۹۷.۵ درصد و راندمان کلی سیستم جذب شیمیایی دی اکسید کربن با حلال دی اتانول آمین ۹۲٪ می باشد. با روش جذب شیمیایی می توان ۱۰۰۳ تن در روز دی اکسید کربن منتشر شده از واحد جدید کت کراکر پالایشگاه آبادان را تصفیه و بازیابی کرد و از ورود آن به اتمسفر جلوگیری نمود و سپس با واکنش هیدروژناسیون آن را به محصول متانول تبدیل نمود.

شبیه سازی تبدیل دی اکسید کربن بازیابی شده به متانول نشان داد که امکان تبدیل دی اکسید کربن به متانول وجود دارد. متانول بدست آمده از این روش پس از جدا سازی آب همراه آن در برج تقطیر به مقدار ۶۸۶ تن در روز و درجه خلوص آن ۹۹/۸ می باشد. بازده این فرایند ۶۸٪ می باشد.

محاسبات اقتصادی طرح نشان می دهد که هزینه کاهش انتشار هر تن آلاینده دی اکسید کربن ۱۹ دلار می باشد. میزان نرخ داخلی بازگشت سرمایه (IRR) این طرح ۲۲٪ و ارزش خالص فعلی (NPV) طرح ۹۲ میلیون دلار و بازگشت سرمایه این طرح ۳ سال می باشد. نتایج بدست آمده از محاسبات اقتصادی طرح نشان می دهد که این طرح توجیح اقتصادی بسیار خوبی دارد.

با این روش آلاینده دی اکسید کربن که عامل اصلی گرمایش جهانی می باشد به محصول متانول تبدیل می گردد و علاوه بر کاهش گازهای گلخانه ای، موجب ایجاد ارزش افزوده بالا می گردد. از دی اکسید کربن بازیافتی می توان بعنوان خوراک پاک و ارزان قیمت برای واحد های تولید متانول صنایع پتروشیمی استفاده نمود و از تبدیل گاز طبیعی به گاز سنتز که بعنوان خوراک واحد های تولید متانول استفاده می گردد جلوگیری نمود.

تحقیق حاضر بخشی از رساله دکتری می باشد که در دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز انجام شده است. بدینوسیله از حمایت های معنوی این دانشگاه تشکر می گردد.

سپاسگزاری

Reference

1. Lee J, Kim J, Kim H, et al. A new modeling approach for a CO₂ capture process based on a blended amine solvent. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2019; 61:206-214
2. Machida H, Ando R, Esaki T, et al. Modelling of CO₂ solubility in phase separation solvent composed of Amine/ether/water system for CO₂ capture. *Journal of Molecular Liquids* 2019; 292:111411
3. Xiao M, Liu H, Gao H, Liang Z, et al. CO₂ absorption with aqueous tertiary amine solutions: Equilibrium Solubility and thermodynamic modeling. *J. Chem. Thermodynamics* 2018; 122: 170–182
4. Moullec Y, Neveux Th, Azki A, et al. Process modifications for solvent-based post-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2014; 31: 96-112.
5. Ohashi Y, Ogawa T, Suzuki K, et al. Development of CO₂ Removal System from the Flue Gas of Coal fired power plant. *Energy Procedia* 2011; 4:29 –34
6. Nakamura Sh, Yamanaka Y, Matsuyama T, et al. IHI's Amine-based CO₂ Capture Technology for Coal fired power plant. *Energy Procedia* 2013; 37: 1897 –1903
7. Bui M, Tait P, Lucquiaud M, et al. Dynamic operation and modelling of amine-based CO₂ capture at pilot scale. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2018; 79:134-153
8. Wang M, Joel A, Ramshaw C, et al. Process intensification for post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A critical review. *Applied Energy* 2015; 158: 275-291.
9. Mazari S. A, Brahim S. A, Badrul M.J, et al. An overview of solvent management and emissions of amine-based CO₂ capture technology. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2015; 34:129-140.
10. Abdollahi F, Craig I, Neisiani M, et al. CO₂ capture from Sulphur Recovery Unit Tail Gas by Shell Cansolv technology. *Energy Procedia* 2017; 114: 6266-6271
11. Idem R, Supap T, Huancong Shi, et al. Practical experience in post-combustion CO₂ capture using reactive solvents in large pilot and demonstration plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2015; 40: 6-25
12. Van-Dal E.S, Bouallou Ch, et al. CO₂ Abatement through a Methanol Production Process. *Chemical Engineering Transactions*. 2012; 29:463-468
13. Dubois L, Thomas D. Comparison of various configurations of the absorption-regeneration process using different solvents for the post-combustion CO₂ capture applied to cement plant flue gases. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2018; 69:20-35
14. Atsonios K, Panopoulos D, Emmanuel Kakaras, et al. Thermo catalytic CO₂ hydrogenation for methanol and ethanol production: Process improvements. *International Journal Hydrogen Energy* 2015; 1 -1 5
15. Luu M, Milani D, Bahadori A, et al. A comparative study of CO₂ utilization in methanol synthesis with various syngas production technologies. *Journal of CO₂ Utilization* 2015; 12:62-76
16. Zhao X, Cui Q, Wang B, et al. Recent progress of amine modified sorbents for capturing CO₂ from flue gas. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2018; 26: 2292-2302
17. Kalatjari H.R., Haghtalab A, Nasr M.R.J, et al. Experimental, simulation and thermodynamic modeling of an acid gas Removal pilot plant for CO₂ capturing by mono-ethanol amine solution. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2019; 72: 103001
18. Erik Øi L, Brathen T, Berg Ch, et al. Optimization of configurations for amine based CO₂ absorption using Aspen Hysys. *Energy Procedia* 2014; 51: 224 –233
19. Erik Øi L. Comparison of Aspen Hysys and Aspen Plus simulation of CO₂ absorption into MEA from atmospheric gas. *Energy Procedia* 2012; 23: 360 –369
20. Brikelund E.S.CO₂ Absorption and Desorption Simulation with Aspen Hysys.M.sc thesis, University of Tromso, Norway 2013
21. Dubois L, Thomas D. Simulations of various configurations of the post-combustion CO₂ capture process applied to a cement plant flue gas: parametric study with different solvents. *Energy Procedia* 2017; 114: 1409 –1423
22. Plaza J.M., Wagener D. V, Rochelle G.T, et al. Modeling CO₂ Capture with Aqueous Mono ethanol amine. *Energy Procedia* 2009; 1171-1178

23. Laribi S, Dubois L, Weireld G. D, et.al. Study of the post-combustion CO₂ capture process by absorption regeneration using amine solvents applied to cement plant flue gases with high CO₂ contents. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2019; 90: 102799
24. Goo shin J, sang kwak .A study of the CO₂ capture pilot plant by amine absorption. *Energy* 2012; 128: 41-46
25. Perez-Fortes M, Bocin-Dumitriu A, Tzimas E, et al. CO₂ Utilization Pathways: Techno-Economic Assessment and Market Opportunities. *Energy Procedia* 2014; 63: 7968 – 7975
26. Perez-Fortes M, Schoneberger J. C, Boulamanti A, et al. Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental assessment. *Applied Energy* 2016; 161: 718–732
27. Wilson H, et al .Abadan Refinery new FCCU Operating manual book. 2008; 330
28. Kohl A. L, Nielsen R.B. Gas Purification. Fifth Edition. 1997; 1414
29. Metz B, Davidson O, Meyer L, et al. IPCC Special Report on CO₂ Capture and Storage. First Edition. 2005; 443
30. Maddox R.N .Gas conditioning and processing book. 1982; Vol. 4
31. Vega F, Cano M, Gallego L. M, et al. Evaluation of MEA 5M performance at different CO₂ concentrations of flue gas tested at a CO₂ capture lab-scale plant. *Energy Procedia* 2017; 114: 6222 – 6228
32. Vega F, Cano M, Camino S, et al. Evaluation of the absorption performance of amine-based solvents for CO₂ capture based on partial oxy-combustion approach. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2018; 73: 95 – 103
33. Xiao M, Liu H, Idem R, et.al. A study of structure–activity relationships of commercial tertiary amines for post-combustion CO₂ capture. *Applied Energy* 2016; 184: 219–229
34. Muchan P, Saiwan C, Idem R, et al. screening tests of aqueous alkanol amine solutions based on primary, secondary, and tertiary structure for blended aqueous amine solution selection in post combustion CO₂ capture. *Chemical Engineering Science* 2017; 170: 574–582
35. El Hadri N, Quang D.V, Goetheer E.L.V, et al. Aqueous amine solution characterization for post-combustion CO₂ capture process. *Applied Energy* 2017; 185: 1433-1449
36. Aspen Technology. Aspen one, Aspen Hysys software, user manual book, Version 6.5; 2006
37. Van-Dal E.S, Bouallou Ch. Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation. *Journal of Cleaner Production* 2013; 57: 38-45
38. Bahruji H, Bowker M, Hutchings G, et al .Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of Catalysis* 2016; 343: 133–146
39. Xu j, Su Xi, Liu xi, et al. Methanol Synthesis from CO₂ and H₂ over Pd/ZnO/Al₂O₃: Catalyst Structure Dependence of Methanol Selectivity. *Applied Catalysis A: General*. 2016; 514: 51-59
40. Milani. D, Khalilpour R, Zahedi Gh, et al. A model-based analysis of CO₂ utilization in methanol synthesis plant. *Journal of CO₂ Utilization* 2015; 10: 12–22
41. Saeidi S, Najari S, Fazlollahi F, et al .Mechanisms and kinetics of CO₂ hydrogenation to value-added products: A detailed review on current status and future trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017; 80: 1292–1311
42. Rahmandost E, Rozbehani B, Maddahi M.H. Experimental studies of CO₂ capturing from flue gases. *Iranian journal of oil & gas science and technology* 2014; 4: 01–15

Simulation of methanol synthesis by hydrogenation of carbon dioxide recovered from combustion gases of Fluid Catalytic Cracking Unit of Abadan Refinery

Nader Nikeghbali Sisakht¹, Maryam Mohammadi Rouzbahani^{2*}, Sima Sabzalipour²

¹Department of Environmental Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

² Department of Environment, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

*E-mail: mmohammadirozbahani@yahoo.com

Received: 23 July. 2021; Accepted: 23 November. 2021

ABSTRACT

Background: Refineries produce about four percent of the global carbon dioxide emissions, close to one billion tons per year. Globally, the refining sector is the third largest producer of carbon dioxide after the electricity generation and cement industry. This greenhouse gas is a major cause of global warming and climate change and is a serious threat to human health and the environment. One way to reduce this greenhouse gas into the atmosphere is to reduce carbon dioxide by reversing this gas in the fuel cycle. The Fluid Catalytic Cracking unit (FCCU) is one of the emissions sources of this greenhouse gas in Abadan Refinery, which produces 230 tons per hour of combustion gases, it has 12.7% mole of carbon dioxide. Identifying the sources of carbon dioxide emissions in Abadan Refinery and simulating the chemical absorption of this greenhouse gas and converting it into methanol fuel is one of the objectives of this study.

Methods: In this research, the concentration of carbon dioxide emitted from the emission sources of Abadan Refinery has been measured by Testo 350-XL and GC. Due to the fact that the concentration of carbon dioxide in the combustion gases of the FCC unit was the highest amount, so the chemical absorption of carbon dioxide from the combustion gases of this unit by 30 wt% diethanolamine solvent and converted into methanol during a hydrogenation reaction has been simulated with Aspen Hysys software. Finally, the economic calculations of the project were performed.

Results: The overall efficiency of chemical absorption of CO₂ in the simulation with software is 92% and the purity of captured CO₂ is 94.6%. With this method, 1003 ton per day of carbon dioxide in FCC unit can be absorbed and recovered and also converted into methanol product. In the simulation of the conversion of recovered carbon dioxide into methanol, the amount of 686 ton per day of methanol with a purity of 99.8% was obtained. The economic calculations of the project show that the cost of reducing emissions per ton of carbon dioxide is \$ 19. The internal rate of return on the project is 22% and the net present value of the project is \$ 92 million. The return time on investment of this project is 3 years.

Conclusion: Diethanolamine has a high efficiency in absorbing carbon dioxide from combustion gases. By chemical absorption method with this amine, carbon dioxide pollutant can be recovered from combustion gases that produced in refineries and used as an inexpensive feed to produce methanol fuel. This method, in addition to creating added value, prevented the emission of this greenhouse gas into the environment.

Keywords: CO₂ Chemical Absorption, FCCU, Diethanolamine, Methanol, Aspen Hysys Simulation