نهمین همایش بین‌المللی
توسعه فناوری در نفت، گاز، پالایش و پتروشیمی
9th International Conference on
Technology Development in Oil, Gas, Refining and Petrochemicals
www.oil.bcnf.ir

امکان‌سنجی و طراحی مفهومی سنتز متانول سبز با بهره‌گیری از گاز H_2 جریانات پرج به‌عنوان خوراک مستقل

حسین رفیق دوست [۱]، محمد شارعی* [۲]، ام البنین حسینخانی [۳]

۱- مدیر عامل و نائب رئیس هیئت مدیره، پتروشیمی فن‌آوران، سایت ۳ منطقه ویژه اقتصادی، ماهشهر،
h.rafighdoost@fnpetro.ir

۲- اداره تحقیق و توسعه، پتروشیمی فن‌آوران، سایت ۳ منطقه ویژه اقتصادی، ماهشهر، m.sharei@fnpcc.com

۳- اداره تحقیق و توسعه، پتروشیمی فن‌آوران، سایت ۳ منطقه ویژه اقتصادی، ماهشهر، o.hoseinkhani64@yahoo.com

خلاصه

با توجه به کاربرد متانول (MeOH) به‌عنوان سوخت جایگزین و عامل کاهش CO_2، اهمیت آن در صنایع پتروشیمی افزایش یافته است. از این‌رو، محققان در حال بررسی یک رویکرد پایدار برای سنتز کارآمد MeOH هستند. در مجتمع پتروشیمی فن‌آوران، مقادیر قابل‌توجهی گاز H_2 در جریان‌های پرج وجود دارد که می‌توان از آن به‌عنوان یک جریان مستقل خوراک برای تولید MeOH بهره جست. پژوهش حاضر در قالب یک ایده نوآورانه با استفاده از یک طراحی مفهومی و تحلیل فنی، به کمک فناوری کاملا بومی، اقدام به تولید هم‌زمان MeOH و بخار فشار بالا (HPS) از این منبع گاز H_2 کرد. در این راستا، طرح پیشنهادی با در نظر گرفتن ملاحظات فنی (از جمله انتخاب مدل سینتیکی مناسب و چیدمان بهینه تجهیزات) و با استفاده از داده‌های طراحی (برای برآورد اولیه) و واقعی (برای رسیدن به شرایط معقول) مجتمع، با نرم‌افزار Aspen Plus شبیه‌سازی شد. برای بهینه‌سازی عملکردی طرح پیشنهادی، فرآیند بومی‌سازی با توسعه کاتالیست نیمه‌صنعتی و با تعیین نسبت‌های بهینه اتمی (CuO/Al_2O_3 = ۹ و CuO/ZnO = ۲.۷)، شرایط بهینه سنتز و نوع ارتقادهنده ((CZAZ-5) $CuO/ZnO/Al_2O_3/ZrO_2$-5%) همراه بود. عملکرد کاتالیست CZAZ-5 در یک واحد پایلوت در مقیاس آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفت. در وهله اول، طرح پیشنهادی به‌گونه‌ای بهینه شد تا اطمینان حاصل شود که خروجی آن با نتایج به‌دست‌آمده از پایلوت آزمایشگاهی مطابقت دارد. نتایج شبیه‌سازی براساس داده‌های طراحی واحد فن‌آوران نشان داد که طرح پیشنهادی حاضر قابلیت تولید MeOH و HPS به‌ترتیب ۱۶ تن‌برساعت و ۱۲۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت را دارا است. در وهله دوم بهینه‌سازی براساس میزان مصرف CO_2، طرح پیشنهادی با کاهش حدود ۵۰ درصدی در مصرف CO_2 تنها افت بسیار جزئی در میزان تولید MeOH و HPS را تجربه کرد که بعد اقتصادی بودن طرح حاضر را پررنگ می کند. در نتیجه، با استفاده از این فناوری بومی، امکان تولید MeOH و HPS با حداقل مصرف منبع کربن و بیشینه استفاده از آلاینده‌های جریانات پرج فراهم شده است.

نویسنده مسئول: m.sharei@fnpcc.com

کلمات کلیدی: گاز پرج، هیدروژناسیون CO_2، متانول، شبیه سازی Aspen Plus.

۱. مقدمه

اداره اطلاعات انرژی آمریکا (U.S. EIA)* (۱۹۹۵) داده‌های نگران‌کننده‌ای در مورد انتشار گازهای گلخانه‌ای از صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، به‌ویژه از جریانات گازهای فلر† و گازهای پرج منتشر کرد که باعث نگرانی‌های قابل توجه‌ای بین دوستداران محیط زیست گردید [1]. با توجه به اثرات برگشت‌ناپذیر تغییرات اقلیمی ناشی از انتشار CO_2 و اختلال در چرخه کربن (C)، باید اقدامات قابل تاملی برای کاهش انتشار بیش از حد C و افزایش جداسازی یا تثبیت آن اتخاذ گردد. پیش‌بینی می‌شود که میزان CO_2 جذب‌شده توسط فناوری‌های جذب و ذخیره کربن (CCS)‡ از تقریبا ۴۰ میلیون تن در سال در ۲۰۲۱ به حدود ۵.۶ گیگاتن (Gt) در سال در ۲۰۵۰ افزایش یابد [2]. در میان رویکردهای مختلف، هیدروژناسیون CO_2 به‌عنوان یک استراتژی امیدوارکننده برای تبدیل منبع عظیم C به منابع ارزشمند تلقی می‌شود. این فرآیند که عمدتا در حضور آب و تحت شرایط دمایی بالا پیش می‌رود باعث کاهش CO_2 حاصل از فعالیت‌های انسانی و امکان تولید مواد شیمیایی با ارزش‌افزوده مانند CO، دی‌متیل اتر (DME)، اسید فرمیک، هیدروکربن‌ها و متانول (MeOH) در حضور کاتالیست‌های همگن و ناهمگن می‌شود [3] [4]. MeOH به‌عنوان سوخت ارزشمند و خوراک اولیه برای تولید طیف گسترده‌ای از مواد شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اگرچه، چگالی انرژی MeOH (حدود ۲۰ مگاژول بر کیلوگرم) تقریبا نصف چگالی انرژی بنزین (حدود ۴۴ مگاژول بر کیلوگرم) است اما، عدد اکتان بالاتر آن (۱۰۸ در مقایسه با ۹۵ برای بنزین) موجب بهبود بازده احتراق می‌شود. این مزیت‌ها، به‌علاوه کاهش قابل توجه انتشار گازهای گلخانه‌ای، MeOH را به گزینه‌ای امیدوارکننده برای سوخت‌های جایگزین تبدیل کرده است [5]. فرآیندهای متداول تولید و پالایش MeOH اغلب انرژی‌بر بوده و اثرات زیست‌محیطی نامطلوبی به‌همراه دارند. اتخاذ یک رویکرد یکپارچه و پایدار برای تبدیل گازهای گلخانه‌ای ناشی از تخلیه زباله‌های صنعتی به سوخت‌ها و مواد شیمیایی با ارزش‌افزوده، اقدامی امیدبخش و هوشمندانه تلقی می‌شود. در این‌راستا، سنتز MeOH از جریان‌ها و پساب‌های صنعتی نظیر جریانات فلر، پرج و گازهای کوره کک§ نه‌تنها به کاهش گازهای گلخانه‌ای کمک می‌کند، بلکه امکان تولید انرژی تجدیدپذیر را نیز تسهیل می‌کند. در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، جریانات گاز پرج عمدتا حاوی H_2، CH_4 و CO می‌باشد. بهره‌گیری از جریانات گاز پرج به‌عنوان خوراک در واحدهای تولید MeOH دارای سه مزیت کلیدی است: (۱) کاهش چشمگیر انتشار گازهای صنعتی و کاهش آلودگی زیست‌محیطی؛ (۲) افزایش بازده تولید از طریق تبدیل مؤثر H_2، CH_4 و CO به محصولات شیمیایی ارزشمند؛ (۳) ارتقاء بهره‌وری منابع از طریق بازیافت گازهای زائد به محصولات سودمند [6]. در مجموع، استفاده از جریانات پرج به‌عنوان خوراک در فرآیند سنتز MeOH پتانسیل قابل‌توجهی برای افزایش بهره‌وری انرژی، کاهش ردپای C و حمایت از اقدامات کربن‌زدایی صنعتی دارد. در واحد تولید MeOH مجتمع پتروشیمی فن‌آوران، چندین جریان گاز پرج غنی از H_2 تولید می‌شود که فرصت مناسبی برای استفاده مجدد به‌عنوان خوراک مستقل در فرآیند سنتز پایدار MeOH فراهم می‌آورد. در این‌راستا، این پرسش مطرح می‌شود: "*چگونه می‌توان با طراحی بهینه فرآیند، از H_2 جریانات گازهای پرج موجود واحد سنتز متانول، برای تولید همزمان MeOH*

* U.S. Energy Information Administration
† Flare gas
‡ Carbon capture and storage (CCS)
§ Coke oven gases (COGs)

و HPS بهره جست؟ ". پژوهش حاضر با هدف توسعه یک فرآیند یکپارچه از جریانات گازهای پرج غنی از H_2 به‌جای هدایت به مشعل یا بازیافت ساده، به‌عنوان خوراک مستقل در فرآیند سنتز پایدار MeOH بهره جست. کاهش سیستماتیک مخاطرات زیست‌محیطی از طریق بهره‌گرفتن از H_2 موجود در گازهای زائد صنعتی از دیگر اهداف این طرح یکپارچه و پایدار است. همچنین، امکان بازیافت حرارتی برای تولید بخار فشاربالا (HPS)، به‌عنوان محصول جانبی قابل فروش، یکی دیگر از اهداف کلیدی این طرح محسوب می‌گردد. بدین‌منظور، یک طرح مفهومی براساس داده‌های طراحی و واقعی مجتمع پتروشیمی فن‌آوران و نتایج یک واحد پایلوت در مقیاس آزمایشگاهی – با توسعه یک کاتالیست نیمه‌صنعتی و تعیین نسبت‌های بهینه اتمی، شرایط بهینه سنتز و نوع ارتقادهنده – با استفاده از نرم‌افزار Aspen Plus شبیه‌سازی شد.

۲. روش‌شناسی

واحد تولید MeOH فن‌آوران یک جریان پرج طراحی دارد که براساس داده‌های طراحی تعیین شده است. در مقابل، این واحد از یک کاتالیست تجاری بهره می‌گیرد که منجربه تولید جریانات گاز پرج تحت عنوان "پرج واقعی" می‌شود. در وهله اول، طرح پیشنهادی حاضر با چیدمانی منحصربه‌فرد براساس جریانات پرج طراحی (برای تعیین حداکثر ظرفیت) شبیه‌سازی شد. در گام نخست بهینه‌سازی طرح، یک کاتالیست با نسبت اتمی بهینه با یک پروموتر مناسب سنتز و در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه، داده‌های ورودی در مرحله شبیه‌سازی به‌گونه‌ای تنظیم گردید که خروجی با نتایج عملکردی کاتالیست سنتزی همگام باشد. در وهله دوم، از جریانات پرج واقعی برای افزایش مقیاس طرح پیشنهادی بهره‌گرفته شد. خروجی شبیه‌سازی مرحله افزایش مقیاس نشان داد که حجم بالایی از CO_2 مورد نیاز است که طرح پیشنهادی را از نظر اقتصادی ناکارآمد می‌کند. در نتیجه، طرح وارد گام دوم بهینه‌سازی براساس خوراک CO_2 شد. CO_2 یک گاز نسبتا بی‌اثر است که برای پیشبرد واکنش و تولید ترکیبات با محتوی انرژی بالاتر به انرژی قابل‌توجهی نیاز دارد. با این‌وجود، محدودیت‌هایی در میزان CO_2 ورودی به راکتور سنتز وجود دارد زیرا، مقادیر بالاتر از درصد استوکیومتری این خوراک در واکنش‌های سنتز MeOH شرکت نمی‌کند. از آنجاییکه به‌حداکثر رساندن میزان تبدیل CO_2 (χ_{CO_2}) و کاهش درصد هدر رفت انرژی و منابع از دیگر اهداف طرح پیشنهادی بود، بهینه‌سازی براساس میزان خوراک CO_2 صورت گرفت. روند کلی به‌شرح زیر است:

سنتز و مشخصه یابی کاتالیست: کاتالیست سه‌تایی $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (CZA) به‌طور گسترده در تولیدات تجاری، ریفرمینگ بخار*، سل-ژل و همرسوبی† استفاده می‌شود. گزارش شده است که افزودن یک پروموتر مناسب به کاتالیست‌های مبتنی بر مس (Cu)، فعالیت کاتالیست‌ها را بهبود می‌بخشد. پیش‌ساز CZA اصلاح‌شده با زیرکونیوم (Zr) بالاترین پتانسیل کاربردی را در سنتز MeOH دارد. در اینجا، کاتالیست‌های $Cu/ZnO/Al_2O_3/ZrO_2$ (CZAZ) با روش همرسوبی در

* Steam reforming
† Co-precipitation

نسبت‌های عنصری مختلف پیش‌سازهای نیترات مس، روی (Zn) و آلومینیوم (Al) ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$، $Zn(NO_3)_2.6H_2O$، $Al(NO_3)_3.9H_2O$) (شرکت DAE JUNG) و پروموتر تهیه شدند. در فاز اول، محلول آبی یک مولار نمک پیش‌سازهای نیترات مس، Zn و Al که از قبل تا دمای رسوبگیری (~ ۷۵ °C) گرم شده بودند، به داخل راکتور حاوی ۵۰ mm آب دی‌یونیزه توسط پمپ پریستالتیک با دبی ثابت (۵ دقیقه بر میلی‌لیتر) پمپ شد. به‌طور هم‌زمان، محلول آبی یک مولار Na_2CO_3 (شرکت DAE JUNG) با دبی و دمای ثابت تا رسیدن به pH =۷ به راکتور پمپ شد. دمای رسوبگیری نیز بین ۷۰-۸۰ °C تنظیم گردید. پس از اتمام رسوبگیری، رسوب به‌مدت یک ساعت در محلول اصلی مورد فرآیند پیرسازی* قرار گرفت. تغییر رنگ (از آبی فیروزه‌ای به سبز) نشانه تشکیل فاز مطلوب فعال در واکنش سنتز MeOH است. سوسپانسیون‌های حاصله پس از فیلترشدن چندین بار با آب مقطر شسته شدند و حداقل ۱۲ ساعت در دمای ۹۰ °C حرارت داده شد. نمونه‌های خشک‌شده به مدت ۳ ساعت در دمای ۳۳۰ °C در هوای ساکن در کوره (با نرخ افزایش دمای ۳ °C/min) کلسینه شدند تا کاتالیست‌های نهایی به‌دست آید. برای به‌دست آوردن بهترین نسبت عنصری کاتالیست-های فلزی سه‌تایی، CuO/Al_2O_3 (CZA 1-16) در نسبت‌های ۵، ۷، ۹ و ۱۱ ثابت نگه‌داشته شد و در هر نسبت، مقدار CuO/ZnO از ۱.۸ تا ۲.۷ متغیر بود. در فاز دوم، پس از تعیین نمونه $CuO/ZnO/Al_2O_3$ با بهترین نسبت عنصری، عنصر Al به تدریج (۲.۵ درصد در هر سری) با پروموتر Zr جایگزین شد. همین مسیر برای تهیه کاتالیست‌های حاوی Zr با استفاده از $ZrO(NO_3)_2.xH_2O$ (شرکت DAE JUNG) دنبال شد. در نهایت، نسبت بهینه کاتالیست فلزی سه‌تایی حاوی پروموتر براساس مشخصات کاتالیستی و همچنین فعالیت و پایداری کاتالیست‌ها انتخاب شد. برای به‌دست آوردن اطلاعات میکروساختاری از سطح نمونه و بررسی مورفولوژی سطح کاتالیست و پایه آن، میزان، نحوه‌ی تجمع و اندازه‌ی متوسط ذرات کاتالیست، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی و توزیع عنصری (SEM-EDS, Tescan-Vega) استفاده شد. جهت آماده‌سازی نمونه، مقداری از نمونه روی یک نوار کربنی (یک پایه از Al) قرار داده شد و با یک لایه رسانای الکتریکی طلا (۱۱ mm) پوشیده شد. تصویربرداری به صورت مرطوب، در ولتاژ ۱۵ KV و با رعایت فاصله سطح نمونه تا انتهای بیم (mm ۱۱.۱۴) انجام شد. اندازه واقعی ذرات کاتالیست، شناسایی ساختار بلوری و ترکیب شیمیایی کاتالیست بوسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, JEOL-JSM-2010) در ولتاژ ۲۰۰ V تعیین شد. شناسایی فازهای موجود در نمونه‌های تهیه‌شده، آنالیز کمی غلظت هر فاز در نمونه‌های چندفازی، ارائه پارامترهای سلول واحد و آنالیز میکروساختاری مواد چندبلوری توسط پراش پرتو ایکس (XRD) (PANalytical-X'Pert-Pro) و با به‌کارگیری یک منبع تشعشع Cu-Kα و یک فیلتر Ni در گستره ۵-۹۰° = 2θ انجام شد. جهت بررسی مساحت سطح ویژه (S_{BET}) از ایزوترم‌های جذبِ فیزیکیِ N_2 روشِ BET با یک تحلیل‌گر خودکار جذب گاز (Tristar 3020, Micromeritics) و جهت بررسی توزیع اندازه حفرات از منحنی‌هایِ واجذبِ ایزوترمِ N_2 روش BJH† بهره گرفته شد. از روش احیاء برنامه‌ریزی شده دمایی (TPR) برای مطالعه رفتار کاتالیست-های سنتزی در یک اتمسفر کاهشی (هیدروژن) و مطالعه پدیده واجذب بهره‌گرفته شد؛ بدین‌گونه که ۵۰ mg کاتالیست خردشده و الک‌شده با مش ۶۰-۳۵ در یک لوله U شکل از جنس کوارتز با قطر داخلی ۱۰ mm و قطر خارجی ۱۲ mm درون کوره تحت جریان گاز احیا (H_2/Ar(۵:۹۵)) با نرخ دمایی (۱۰ °C/min) از ۵۰ °C تا ۶۰۰ افزایش دما داده شد. خروجی رآکتور پس از عبور از کندانسور و جداسازی رطوبت، وارد آشکارساز هدایت گرمایی (TCD) شد و سیگنال‌های تولیدی براساس میزان تغییر هدایت حرارتی گازها توسط کامپیوتر ثبت گردید. از آنجاییکه فرآیند تولید MeOH در حضور

* Aging
† Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

هر سه گاز H_2، CO و CO_2 می‌باشد؛ لذا، برای ارزیابی فعالیت کاتالیستی به‌جای درصد تبدیل از شاخص بازده فضا-زمان (STY) استفاده شد. در تهیه کاتالیست در مقیاس نیمه‌صنعتی، فرمولاسیون بهینه در مقیاس بنچ یا نیمه صنعتی (در حد کیلوگرم) پیاده‌سازی شد. بعد از کلسیناسیون، پودر کاتالیست به‌صورت گرانول درآمده و بعد از افزودن ۱ درصد گرافیت، به‌صورت استوانه‌های mm ۶×۴ شکل‌دهی شد.

ارزیابی راکتوری: بررسی تست پایداری و مقاومت کاتالیست‌های سنتزی در بلندمدت به فرمولاسیون نهایی کمک می‌کند. از آنجاییکه در شرایط صنعتی افت فعالیت کاتالیستی کند پیش می‌رود و شرایط تست بلندمدت در فضای آزمایشگاهی میسر نیست؛ لذا، در تهیه کاتالیست‌های سنتزی MeOH، تست پایداری در شرایط سخت (h^{-1} < GHSV ۱۸۰۰۰) انجام پذیرفت. در GHSV بالا، با افزایش سایت فعال در واحد زمان، تعداد بیشتری از مولکول‌های CO و CO_2 به MeOH تبدیل می‌شود و این افزایش در تبدیل، منجربه کاهش افت می‌شود. همچنین، تست راکتوری کاتالیست‌های سنتزی در فشار ۵۰ اتمسفر و دمای ۲۵۰ °C با یک خوراک گازی با نسبت H_2/CO_4 = ۴ انجام شد.

شبیه‌سازی: در محیط Aspen Plus یک سیستم یکپارچه تحت عنوان "تعریف‌شده توسط کاربر" طراحی شد. پس از انتخاب سیستم واحد مناسب، اجزای کلیدی فرآیند شامل H_2، CO، CO_2، N_2، H_2O، CH_3OH و CH_4 مشخص گردید. با توجه‌به دقت بالای معادله حالت Soave-Redlich-Kwong (SRK-EoS) در مدل‌سازی تعادل واکنش‌های سنتز MeOH، مدل ترمودینامیکی SRK برای محاسبات خواص و بخش واکنشی در Aspen Plus V9 به‌کار گرفته شد [7]. روند شبیه‌سازی بدین‌گونه بود: ابتدا عملکرد طرح پیشنهادی با چیدمان مفهومی براساس داده‌های طراحی و نتایج تست کاتالیستی در مقیاس آزمایشگاهی تحلیل و حداکثر ظرفیت آن تعیین شد. به‌دلیل وجود ناخالصی‌هایی نظیر N_2 و هیدروکربن‌های سبک در خوراک انحرافاتی در نتایج پیش‌بینی می‌شد. از این‌رو، یک شبیه‌سازی تکمیلی با داده‌های دقیق‌تر برای مقیاس‌گذاری واحد انجام شد. سپس، طراحی مفهومی با تنظیم نرخ CO_2 بهینه شد. در ادامه، تمامی اجزای مورد نیاز و مدل‌های خواص ادغام و پروژه به‌منظور مدل‌سازی جامع و تحلیل فرآیند به محیط شبیه‌سازی منتقل شد. برای بهینه‌سازی، از الگوریتم پیش‌فرض Wilson-Sequential Quadratic Programming (SQP) به‌صورت تکراری استفاده گردید.

تشریح طرح مفهومی پیشنهادی برای چرخه تبدیل PG به MeOH سبز: فرآیند تولید MeOH در طرح پیشنهادی، به چهار بخش اصلی ۱) ورودی و فشارافزایی ۲) واکنش و تولید ۳) جداسازی فشاربالا (شامل انبساط ناگهانی) ۴) جداسازی فشارپایین تقسیم می‌شود. نمودار جریان فرآیند (PFD) و مسیر جریان‌های مواد در پیوست A ارائه شده است. خوراک شامل یک جریان CO_2 با دبی حدود Nm^3/h ۲۰۰۰۰ و فشار bar ۲۰ و دو جریان H_2 با فشارهای bar ۳.۵ و ۷۰ و دبی‌های حجمی به‌ترتیب Nm^3/h ۱۲۰۰۰ و ۴۵۰۰۰ می‌باشد. در بخش اول، فشار جریان H_2 کم‌فشار با استفاده از کمپرسور (H2-COMP) و جریان CO_2 با استفاده از کمپرسور (CO2-COMP) تا فشار bar ۷۰ افزایش فشار پیدا می‌کند. ابتدا جریان هیدروژن پرفشار (H2-HP) (مسیر ۲) و هیدروژن کم‌فشار (H2-HP) (مسیر ۴) باهم اختلاط یافته و جریان مخلوط (H2-MIX) (مسیر ۵) را به‌وجود می‌آورد. این جریان با جریان‌های CO_2 پرفشار (جریان CO2-HP) (مسیر ۶) و همچنین جریان برگشتی (HP-REC) (مسیر ۱۵) مخلوط شده و به بخش دوم فرآیند وارد می‌شوند. شایان ذکر است که این ۳ جریان باید دارای شرایط فشاری یکسان باشند. جریان حاصل از اختلاط این جریان‌ها (FEED-LT) به‌عنوان خوراک لوپ سنتز شناخته می‌شود که دمای آن باید افزایش یابد (مسیر ۷). در بخش دوم، جریان خوراک (FEED-LT) که شامل واکنش‌گرها

و ترکیبات جریان برگشتی است وارد پیش‌گرمکن (B2) می‌شود و با حرارت گازهای داغ خروجی از راکتور تا دمای ۲۰۸ °C گرم می‌شود. خروجی پیشگرمکن (S2) (مسیر ۹) وارد یک گرمکن کوره‌ای (PREHEAT) شده و تا دمای واکنش (°C ۲۱۸) گرم می‌شود. در ادامه، خوراک (FEED-HT) (مسیر ۹) وارد راکتور پلاگ (REACTOR- Boiling Water Reactor) می‌شود و در حضور کاتالیست در دمای ثابت ۲۱۸ °C و فشار ۷۰ bar تحتِ واکنش هایِ موازیِ تولیدِ MeOH قرار می‌گیرد. در خصوص دمای انجام واکنش باید به این نکته توجه داشت که کاهش دما باعث دستیابی به غلظت بالای MeOH می‌شود و افزایش دما باعث افزایش سرعت واکنش و در عین‌حال افزایش میزان ناخالصی در محصول می‌گردد. بنابراین، انتخاب دمای عملیاتی با توجه به دو موضوع فوق تعیین شد. واکنش‌های تولید MeOH برگشت‌پذیر است؛ بنابراین، فقط قسمتی از H_2 و CO_2 پس از عبور از بستر کاتالیستی به MeOH تبدیل می‌شود و اجزای واکنش‌نیافته پس از جداسازی MeOH مایع خام به‌عنوان محصول برگشتی به راکتور برگشت داده می‌شوند. گرمای حاصل از واکنش‌ها در راکتور جهت تولید HPS بازیابی می‌شود. جریان خروجی راکتور (REAC-OUT) پس از گذر از پیش‌گرمکن (B2) با جریان مسیر ۷ تبادل حرارت می‌نماید. جریان خنک شده (S3) وارد یک خنک‌کننده (COOLER) شده و تا دمای ۶۰ °C خنک می‌شود. در ادامه، این جریان خنک‌شده (HPS-FEED) وارد بخش سوم می‌شود. MeOH خام حاوی آب، ناخالصی و گازهای محلول می‌باشد که از بخش سنتز وارد بخش جداسازی می‌شود. در این مرحله، دو بخش از جریان خروجی (شامل محصولات راکتور و خوراک واکنش نداده) در فشار بالا توسط یک جداکننده (HP-SEPAR) از هم جدا می‌شوند. بخشی از جریان برگشتی (مسیر ۱۲) برای عدم تجمع مواد در فرآیند از طریق جریان پرج خارج می‌شود. جهت جلوگیری از افزایش میزان ناخالصی‌ها در لوپ سنتز، یک جریان مداوم پرج در نظر گرفته‌شده است. چون فشار این جریان بالا می‌باشد در مسیر از یک شیرفشارشکن برای کاهش فشار استفاده شد که به یک جریان تقریبا کم‌فشار (HP-PRG) (مسیر ۲۳) ختم می‌شود. بخش دیگر جریان برگشتی (LP-REC) (مسیر ۱۴) به‌عنوان یک جریان برگشتی به ابتدای فرآیند بازگشت داده می‌شود. چون فشار این جریان کم است با کمک یک کمپرسور (REC-COMP) افزایش فشار داده می‌شود تا جریان حاصله (HP-REC) (مسیر ۱۵) بتواند با جریانات پرفشار ورودی H_2 و CO_2 ادغام شود و مورد استفاده مجدد قرار گیرد. محصولات واکنش (LPS-FEED) (مسیر ۱۶) وارد یک جداکننده فازی (LP-SEPAR) شده و ضمن کاهش شدید فشار، گازهای محلول از این جریان تخلیه می‌شود. در نهایت، گازهای غنی از CO_2 (CO2-PRG1) به مسیر پرج (مسیر ۱۸) هدایت می‌شوند. در نهایت، محصولات کم‌فشار این واحد (SEP-FEED) (مسیر ۱۷) به‌منظور خالص‌سازی MeOH وارد بخش جداسازی در بخش تقطیر شده و پس از عبور از دو برج تقطیر سری (CO2-STRI و MOH-SEP) محصول نهایی MeOH تولید خواهد شد. محصول بالای برج تقطیر اول (CO2- STRI) که شامل مقدار زیادی CO_2 می‌باشد (جریان CO2-PRG2) (مسیر ۱۹) به مسیر گاز پرج افزوده می‌شود و محصول پایین برج (RAW-METH) (مسیر ۲۰) وارد برج دوم تقطیر (MOH-SEP) می‌شود. نهایتا، آب و MeOH در برج دومِ تقطیر از هم جدا می‌شوند و MeOH با خلوص وزنی حدود ۹۸ درصد حاصل می‌شود. بدین‌گونه، با شبیه‌سازی انجام‌شده مقدار MeOH و HPS به‌عنوان محصولات با ارزش این فرآیند محاسبه می‌شود.

بهینه‌سازی: بهینه‌سازی فنی-اقتصادی برای توسعه یک فرآیند کارآمد و مقرون‌به‌صرفه بسیار مهم است. بهینه‌سازی می‌تواند سنتز MeOH را در مراحل مختلف، از جمله سینتیک شیمیایی، طراحی کاتالیست، شرایط عملیاتی، پیکربندی راکتور و مقیاس کلی فرآیند (به عنوان مثال، فناوری پینچ* و نیازهای انرژی) به‌طور چشم‌گیری کارآمد کند [8] [9]. از

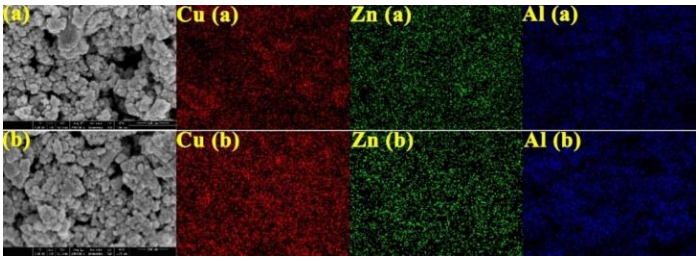
* Pinch Technology

آنجاییکه جریان H_2 ورودی حاوی انواع ناخالصی‌هایی همچون N_2 و هیدروکربن‌های سبک می‌باشد که به‌شدت بر عملکرد واحد تولیدی تاثیر می‌گذارد، بهینه‌سازی امری ضروری به‌نظر رسید. در پژوهش حاضر، شبیه‌سازی واحد براساس داده‌های طراحی بهینه شد. با توجه به قیمت نسبتا بالای CO_2، مبنای مرحله دوم بهینه‌سازی بر پایه این جریان خوراک بود تا بتوان مقدار مصرف آن را تا حد امکان کاهش داد. اگرچه، کاهش مصرف CO_2 باعث کاهش تولید محصول اصلی واحد (MeOH) خواهد شد؛ اما، اینکه تغییرات این دو پارامتر (CO_2 مصرفی و MeOH تولیدی) نسبت به‌هم چگونه است باید بررسی شود.

۳ . نتایج و بحث

۳. ۱. عملکرد کاتالیست

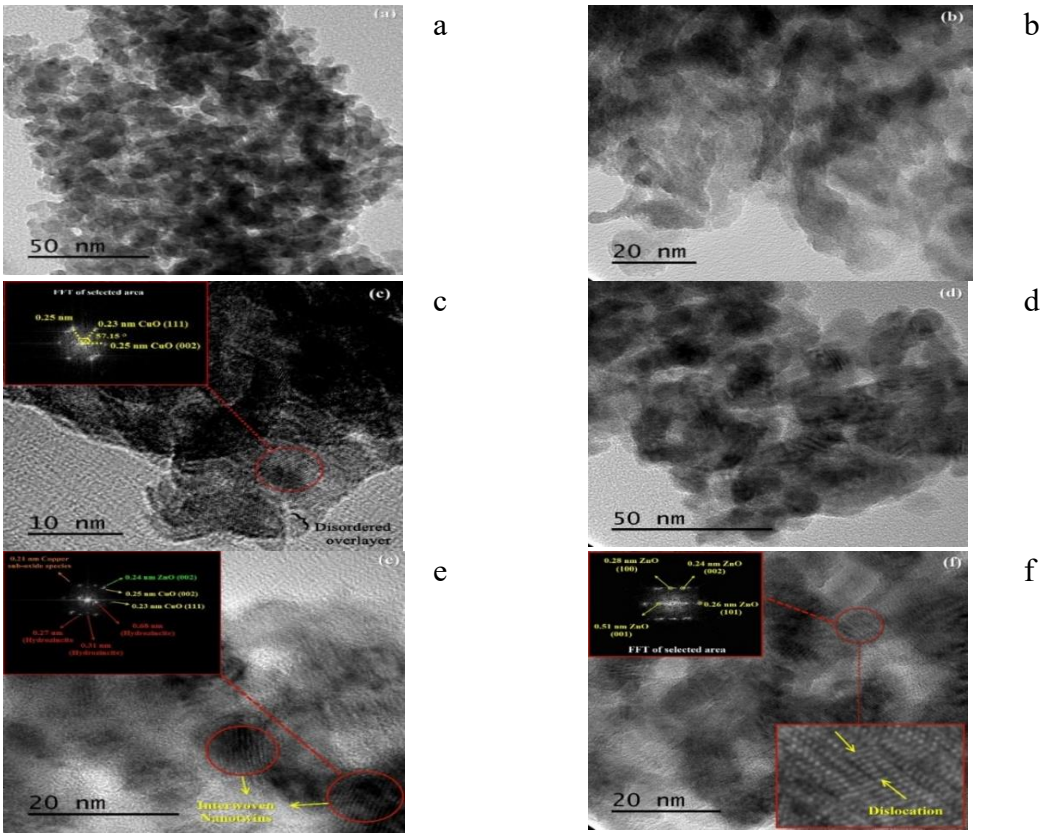
نتایج الگوهای XRD نشان می‌دهد که به‌دلیل مقادیر کم کلسیناسیون در دماهای نسبتا پایین، اثری از پیک‌های پراشی Al_2O_3 مشاهده نمی‌شود. همچنین، با افزایش میزان Al از شدت پیک‌ها کاسته‌شده است که این کاهش با اثر ارتقادهندگی ساختاری Al در ارتباط است. در واقع Al_2O_3 به‌عنوان یک فضادهنده ساختاری* عمل می‌کند و در مقادیر بالاتر Al تمایل کاتالیست‌ها به تشکیل ساختار آمورف بیشتر است. شدت پیک‌های مشاهده‌شده در CuO/ZnO = ۲.۷ و ۵۰°- ۲θ = ۴۵ که متناظر با پیک‌های CuO و ZnO می‌باشند کمتر از شدت‌های متناظر در دیگر نسبت‌های CuO/ZnO می‌باشد که این موضوع نشانگر کوچکتر بودن بلورهای CuO و ZnO در این نسبت می‌باشد. طبق ایزوترم‌های BET و منحنی‌های توزیع BJH، تمامی نمونه‌ها الگوی IV را درپیش گرفته‌اند که طبق استاندارد آیوپاک به تشکیل مزوحفره مربوط می‌شود. همچنین، نمونه‌های با درصد بالاتر Al در فشارهای نسبی (P/P^0) بالاتر جذب و واجذب N_2 را انجام می‌دهند که این موضوع حاکی از بزرگتر بودن اندازه حفرات می‌باشد. طبق نتایج BET و BJH (پیوست B)، بیشترین سطح ویژه (S_{BET}) برابر با ۱۲۰.۶ m^2/g و حجم منافذ (V_b) برابر با ۰.۶ cm^3/g به‌ترتیب برای کاتالیست‌های (CZA-12) CuO/ZnO = ۲.۷ = ۹، CuO/Al_2O_3 و (CZA-1) CuO/ZnO = ۱.۸ (CuO/Al_2O_3 = ۵) به‌دست آمد. طبق نتایج SEM-EDS (شکل ۱)، توزیع فلز فعال Cu برای نمونه (CZA-12) همگن‌تر از ((CZA-5) CuO/ZnO = ۱.۸، CuO/Al_2O_3 = ۷) می‌باشد. همگنی کمتر با فضاهای خالی زیاد در نمونه CZA-5 از نانوذرات بزرگتر Cu نشات می‌گیرد.



شکل ۱- تصاویر SEM بهمراه توزیع عنصری (EDS) برای نمونه‌های (a) CZA-5 و (b) CZA-12.

* Structural spacer

طبق نواقص شناسایی‌شده توسط تصاویر TEM (شکل ۲)–که عمدتا به نانوذرات CuO مربوط می‌شود–ساختار چروک‌مانند توام با نوارهای تاریک یا راه‌راه‌های زبر با ساختار درهم‌تنیده به‌ندرت در نمونه CZA-12 مشاهده می‌شوند. بعلاوه مشاهده می‌شود که این کاتالیست سنتزی دارای ذرات نسبتا بزرگ CuO و ZnO با بلورینگی پایین می‌باشد.



شکل ۲- (a-c) تصاویر TEM به‌همراه FFT آن برای CZA-12 و تصاویر (d-f) برای نمونه CZA-5.

طبق نتایج تکنیک تبدیل فوریه سریع (FFT) و TPR دوم جذب شیمیایی N_2O، نواقص پایدار نانو-دوقلوها در CuO در نسبت CuO/ZnO = ۲.۷ کمتر است. فاصله دسته صفحات محاسبه‌شده از نقاط پراش در FFT برابر با ۰.۲۳ nm و ۰.۲۵ nm بدست آمد که به‌ترتیب متناظر با دسته صفحات (۱۱۱) و (۰۰۲) نانوذره CuO می‌باشد. کمبود اکسیژن تشکیل‌شده در سطح بلورهای ZnO به‌عنوان مکان‌های فعالی برای جذب تفکیکی H_2 عمل می‌کند. گونه پرازنقص ZnO تفکیک H_2 را تسریع نموده که متعاقبا تولید MeOH را افزایش می‌دهد. وجود دو پیک در TPR دوم حاکی از وجود دو گونه مختلف Cu^+ در سطح کاتالیست می‌باشد (پیک اول با شدت بالاتر مرتبط به Cu^+ حل‌شده در ZnO و دومین پیک با شدت پایین‌تر مربوط به ذرات ریز پراکنده‌شده دور از ذرات ZnO می‌باشد که به‌عنوان الکترون‌دهنده ضعیف‌تر عمل می‌کنند). مکان‌های فعال‌تر در مرز مشترک Cu-Zn قرار دارند. بنابراین، اختلاف دو نمونه فعال CZA-12 و CZA-5 در همین پیک دوم می‌باشد. پیک

دوم برای نمونه CZA-5 تیزتر از CZA-12 می‌باشد. باور براین است که اختلاف به‌دلیل ساختار نانو-دوقلوهای درهم‌تنیده در CZA-5 هست. در واقع، پیک دومِ تیزتر در CZA-5 به‌معنای وجود نقص‌های ساختاری و کمبود اکسیژن بیشتر در ساختار می‌باشد که این امر در CuO/ZnO = ۱.۸ اتفاق می‌افتد. همانطور که پیش‌تر هم اشاره شد پیک دوم می‌تواند به اثر الکترون‌دهندگی مربوط باشد. با این‌اوصاف، وجود اثر الکترون‌دهندگی بیشتر در CuO/ZnO = ۱/۸ محرز می‌باشد که این امر می‌تواند اثر الکترون‌دهندگی بالاتر تفکیک و تشکیل پیوندهای اتمی را تسهیل بخشیده و سرعت تولید MeOH را افزایش دهد. همچنین در این نسبت، گونه‌های پر از نقص ZnO بوجود می‌آید که به‌نوبه خود جذب تفکیکی H_2 را سرعت می‌بخشد و هیدروژنه‌کردن گونه‌های CO و CO_2 با سرریز* اتم‌های H_2 و به‌دنبال آن تولید MeOH تسهیل می‌شود. بنابراین، دو نمونه CZA-12 و CZA-5 کاندید بهترین نمونه شده‌اند و می‌توانند به‌عنوان گزینه اصلی انتخاب شوند. اصلی‌ترین مزیت CZA-5، درصد اکسید مس پایین‌تر (۵۸.۸۸ درصد) و بالاترین فعالیت پس از CZA-12 (با ۶۷.۵ درصد اکسید مس) بهمراه خواص مطلوب ساختاری می‌باشد که این نمونه را رقیب جدی CZA-12 می‌سازد. برای بهینه‌سازی نسبت‌های عنصری پیش‌سازها، آزمایش‌های پایداری روی نمونه‌ها در طول ۱۲۰۰ دقیقه در شرایط تست راکتوری کاتالیست‌های سنتزی انجام شد. جدول ۱ عملکرد و پایداری یک کاتالیست تجاری (MK-121، Topsoe، دانمارک) و کاتالیست‌های کلسینه‌شده CZA-5 و CZA-12 را در طول ۸۰۰ دقیقه نشان می‌دهند. طبق مشاهدات، فعالیت همه کاتالیست‌ها با گذشت زمان کاهش می‌یابد اما، CZA12 بالاترین پایداری را نشان داد. علاوه براین، CZA12 کاهش کمتری در سطح ویژه مس تازه نشان داد. براساس آزمایش پایداری و ویژگی‌های ساختاری قبل و بعد از آزمایش، نمونه CZA12 بهینه‌ترین انتخاب بود.

جدول ۱- ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های تازه و مصرف‌شده CZA-5، CZA-12 و نمونه تجاری در طول ۱۲۰۰ min در جریان گاز CO_2/H_2 با نسبت ۲۰:۸۰ در فشار ۵۰ اتمسفر و دمای ۲۵۰ °C.

Sample	BET (m^2/g)		Cu crystallite size (nm) from XRD		Cu surface area (m^2_{Cu}/g_{cat}) (N_2O chemisorption)	
	fresh	spent	fresh	spent	fresh	spent
CZA-12	120.6	88.7	8.7	14.9	38.4	22.6
CZA-5	96.6	55.1	10.5	19.4	31.7	19.8
MK-121	84.2	50.8	8.8	15.8	35.6	17.4

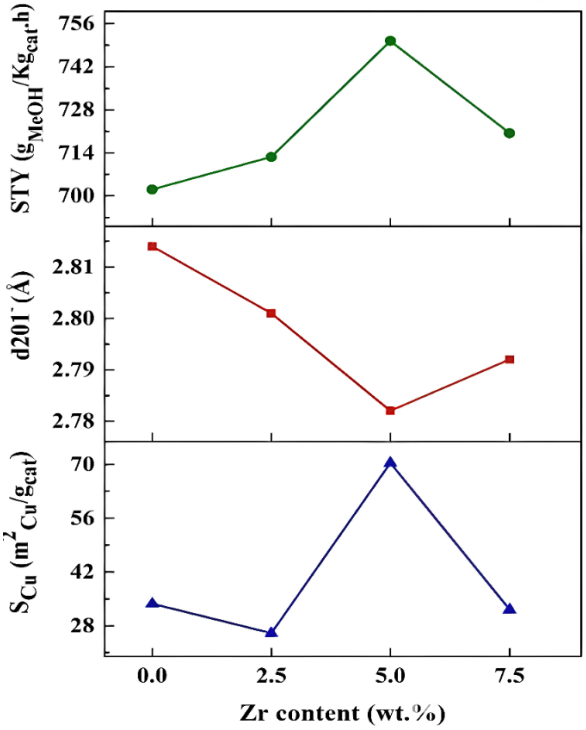
الگوهای XRD کاتالیست‌های کلسینه‌نشده و کلسینه‌شده حاوی پروموتر ZrO_2 نشان داد که این کاتالیست‌ها از بلورینگی کمتری برخوردار هستند؛ به‌طوری‌که کاتالیست CuO/ZnO/Al_2O_3/ZrO_2-5% (CZAZ-5) حاوی ۵ درصد پروموتر کمترین بلورینگی را نشان داد. براساس ایزوترم‌های BET و منحنی‌های توزیع BJH (پیوست B)، CZAZ-5 با نسبت اتمی ۶۷.۵:۲۵:۲.۵:۵ بالاترین V_b را دارد که نشان می‌دهد تخلخل و دسترسی سطحی افزایش یافته است. همچنین، فرمولاسیون CZAZ-5 بیشترین مساحت سطحی (S_{Cu}) و پراکندگی (D_{Cu} (%)) با توزیع بهتر گونه‌های Cu را نشان داد

* Spillover

که نشان‌دهنده افزایش مکان‌های فعال Cu برای فعالیت کاتالیستی و ارتقای راندمان کاتالیستی می‌باشد؛ زیرا، تولید MeOH تنها زمانی آغاز می‌شود که تمام مکان‌های Cu دردسترس به‌طور کامل احیا شوند [10]. پروفایل‌های H_2-TPR به‌صورت کیفی به سه پیک مجزا تجزیه شدند که هر کدام مربوط به انواع مختلف گونه‌های CuO با احیاپذیری متفاوت هست. بارگذاری Zr پیک کاهش دما-بالا* و احیاپذیری CuO را کاهش داده است. تغییر در عامل Al به‌طور قابل‌توجهی بر رفتار احیا تاثیر گذاشته‌است. علاوه‌براین، کاتالیست‌های بدون ZrO_2 شدیدترین پیک کاهش دما-بالا را نشان دادند. در مقابل، شدت این پیک برای نمونه‌های عاری از Al_2O_3 کمترین بود که نشان می‌دهد برهمکنش بین اتم‌های Cu و پروموتر حداقل بوده است. نتایج TPR یافته‌های الگوی XRD را تأیید کرد. طبق تست‌های پایداری و فعالیت کاتالیست‌های تازه و مصرف‌شده، فعالیت همه نمونه‌ها با گذشت زمان کاهش یافت؛ به‌طوری‌که CZAZ-5 بیشترین فعالیت را نشان داد. سطح ویژه بالای Cu در CZAZ-5 فعالیت و پایداری آن را در مقایسه با سایر کاتالیست‌ها به‌طور قابل‌توجهی افزایش داد. شکل ۳ رابطه بین STY، مساحت سطح ویژه Cu و فاصله بین صفحه‌ای (d) کاتالیست‌های ارتقایافته با Zr را نشان می‌دهد. جایگزین جزئی اتم‌های Cu با Zn در شبکه هیدروکسی‌کربنات مالاکیت منجربه ساختار فعال‌تری به‌نام Rosasite می‌شود که پس از کلسیناسیون به‌طورقابل توجهی فعال‌تر می‌شود. بنابراین، سطح بالاتری از جایگزینی Zn تشکیل Rosasite را افزایش می‌دهد که به‌نوبه‌خود فعالیت کاتالیستی را بهبود می‌بخشد. جایگزینی Zn با Cu در مالاکیت منجربه کاهش اثر Jahn-Teller و پارامترهای سلول واحد می‌شود و در نتیجه فاصله d را کاهش می‌دهد. طبق آنالیز XRD، فاصله بین صفحات برای نمونه CZAZ-5 کمترین مقدار را دارد. در نتیجه، افزایش مساحت سطح ویژه Cu، همراه با جایگزینی اتم‌های Zn با Cu در ساختار بلوری مالاکیت و تشکیل Rosasite، فعالیت و پایداری نمونه CZAZ-5 را افزایش داده است.

طبق پیوست B، CZAZ-5 بالاترین گزینش‌پذیری MeOH (S_{MeOH}) و ضریب تبدیل CO_2 (χ_{CO_2}) را نشان داد که تأیید می‌کند CZAZ-5 کاتالیست بهینه بوده است. مشخصات و فعالیت کاتالیستی نمونه CZAZ-5 در مقیاس بنچ بررسی شد (شکل ۴). نتایج XRD نمونه بنچ قبل و بعد از کلسینه الگوی کلسینه‌نشده فاز فعال Rosasite را به‌نمایش می‌گذارد و بعد از کلسیناسیون فاز تشکیل‌شده ZnO و CuO می‌باشد. طبق سه پیک تستTPR، بیشینه منحنی در دمای حدود °C ۲۷۰ قرار دارد که تفاوتی با نمونه ساخته‌شده در مقیاس آزمایشگاهی ندارد. ایزوترم‌های BET و BJH مزوحفره بودن کاتالیست‌ها با اندازه حفرات تشکیل‌شده کمتر از nm ۱۰ در مقیاس بنچ را اثبات کرد.

* High-temperature reduction peak

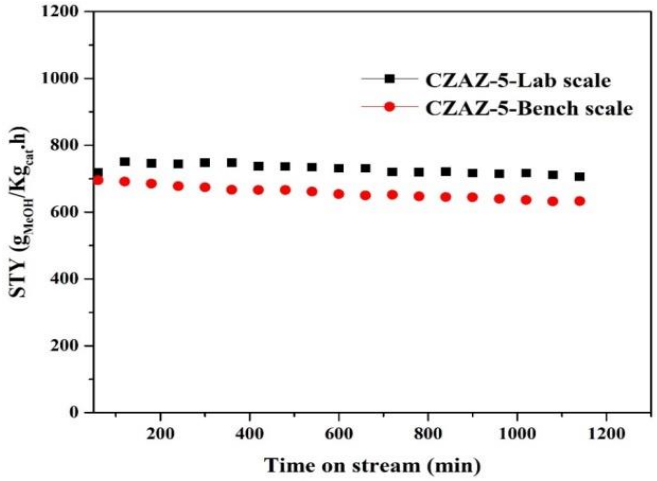


شکل ۳- ارتباط بین STY، مساحت سطح ویژه Cu و فاصله بین صفحه‌ای (d) کاتالیست‌های ارتقایافته با Zr.



شکل ۴- شماتیک چیدمان در مقیاس بنچ برای کاتالیست سنتز MeOH: (۱) راکتور رسوب‌گذاری؛ (۲-۳) مخازن برای محلول‌های نمک نیترات فلزی و کربنات سدیم؛ (۴-۵) پمپ‌های دیافراگمی برای انتقال همزمان مواد؛ (۶) مخزن شستشو؛ (۷) فیلتر پرس برای جداسازی جامد-مایع.

تست راکتوری (شکل ۵) نشان داد که نمونه سنتزشده در مقیاس آزمایشگاهی فعالیت بالاتری در مقایسه با مقیاس بنچ از خود نشان می‌دهد. البته، این مورد کاملا طبیعی هست؛ زیرا، اولا کنترل دما و pH و نحوه اختلاط و سرعت آن در مقیاس آزمایشگاهی نسبت به شرایط نیمه‌صنعتی آسان‌تر است و نکته دوم این است که کاتالیست در مقیاس نیمه‌صنعتی پس از کلسینه‌شدن توسط دستگاه قرص‌زنی به‌شکل قرص در می‌آید. فشار وارده بر پودر در حین قرص‌زنی حدود ۵ درصد از فعالیت و حدود ۱۰ درصد از سطح ویژه Cu و سطح ویژه کل را کاهش می‌دهد؛ چرا که فشرده‌سازی در فشار بالا موجب از بین رفتن حجم تعدادی از حفرات و بهم‌چسبیدن ذرات کاتالیست می‌شود که این امر به‌نوبه‌خود موجب افت مختصری در فعالیت و پارامترهای ساختاری کاتالیست‌های سنتزی می‌شود.



شکل ۵- فعالیت کاتالیستی نمونه‌های سنتز شده آزمایشگاهی و بنچ.

۳. ۲. عملکرد واحد شبیه‌سازی‌شده

در شبیه‌سازی طرح مفهومی پیشنهادی، H_2 و CO_2 به‌عنوان خوراک و MeOH و HPS به‌عنوان محصولات اصلی برآورد شدند. در هر دو سناریوی شبیه‌سازی براساس داده‌های طراحی و واقعی، دو جریان H_2 درنظر گرفته شد: الف) جریان پرج فشاربالا (H2-HP) با خلوص ۸۰-۶۰ درصد H_2 که معمولاً سوزانده می‌شود؛ ب) جریان پرج فشارپایین (H2-LP) با خلوص بیش از ۹۰ درصد H_2. برای دستیابی به نسبت استوکیومتری جریان‌های خوراک در راکتور سنتز MeOH و بهینه‌سازی عملکرد راکتور - با فرض اینکه H_2 جریانات پرج به‌طور کامل در واکنش‌های سنتز MeOH مصرف می‌شود - جریان H2-LP به‌عنوان یک منبع H_2 اضافی ادغام شد. با توجه‌به ناکافی بودن CO و CO_2 موجود در جریانات پرج برای سنتز کامل MeOH، از CO_2 خریداری‌شده به‌عنوان خوراک کمکی استفاده شد. نرخ تولید MeOH با درجه خلوص ۹۸ درصد در سناریوی طراحی بیش از ۱۶ تن‌درساعت و در سناریوی واقعی کمتر از ۱۰ تن‌درساعت بود. برای درک بهتر عملکرد فرآیند، تحلیل مقایسه‌ای جریانات ورودی راکتور (جریان ۹) و محصولات خروج راکتور (جریان ۱۰) در دو سناریوی طراحی و واقعی در جدول ۲ ارائه شده است. براساس نتایج، نرخ جرمی جریانات ورودی و خروجی در سناریوی طراحی بیش از ۲۲۰۰ تن‌برساعت بود، درحالی‌که این مقدار در سناریوی واقعی حدود ۱۳۵ تن‌برساعت ثبت شد. با وجود یکسان بودن نرخ

خوراک H_2 (تقریبا Nm^3/h ۵۷۰۰۰) در هر دو سناریو، این اختلاف عمدتا ناشی از تفاوت چشمگیر در نرخ جریان برگشتی (جریان ۱۴) بود؛ به‌طوری‌که این جریان در سناریوی طراحی بیش از ۲۲۰۰ تن‌برساعت و در سناریوی واقعی تنها حدود ۸۵ تن‌برساعت بود. در واحد شبیه‌سازی‌شده، دستیابی به بازده بالای MeOH (~ ۱۶ تن‌برساعت) مستلزم افزایش قابل‌توجه نرخ بازیافت به لوپ سنتز است که این امر، نیاز به انرژی در بخش‌های فشرده‌سازی و بازیافت را به‌طور محسوسی افزایش می‌دهد. اختلاف میان نتایج سناریوی طراحی و واقعی را می‌توان به عوامل متعددی نسبت داد. در سناریوی واقعی، حضور ناخالصی‌هایی نظیر N_2 و هیدروکربن‌های سبک در جریان H_2 چالش‌های عملیاتی قابل‌توجهی ایجاد می‌کند. این ترکیبات به دلیل ماهیت بی‌اثر در واکنش‌های سنتز مشارکت نمی‌کنند و باعث کاهش کارایی فرآیند می‌شوند. انباشت تدریجی این اجزا در حلقه سنتز می‌تواند منجربه افزایش غلظت آنها، کاهش عملکرد فرآیند و بروز هشدارهای متعدد در طول شبیه‌سازی شوند. در سناریوی واقعی، کلیه هیدروکربن‌ها (نظیر اتان و پروپان) به‌صورت متان نرمال‌سازی شدند و کسر جرمی N_2 به‌طور جداگانه لحاظ گردید. طبق مشاهدات، کسر مولی N_2 در جریان‌های H2-HP و H2-LP در سناریوی واقعی به‌ترتیب حدود ۳ و ۶ برابر بیشتر از سناریوی طراحی می‌باشد. همچنین، غلظت متان و N_2 در جریان H2-HP در سناریوی واقعی به‌طور محسوسی بالا می‌باشد که اهمیت بررسی تاثیر این ترکیبات بی‌اثر بر عملکرد فرآیند سنتز MeOH را برجسته‌تر می‌کند.

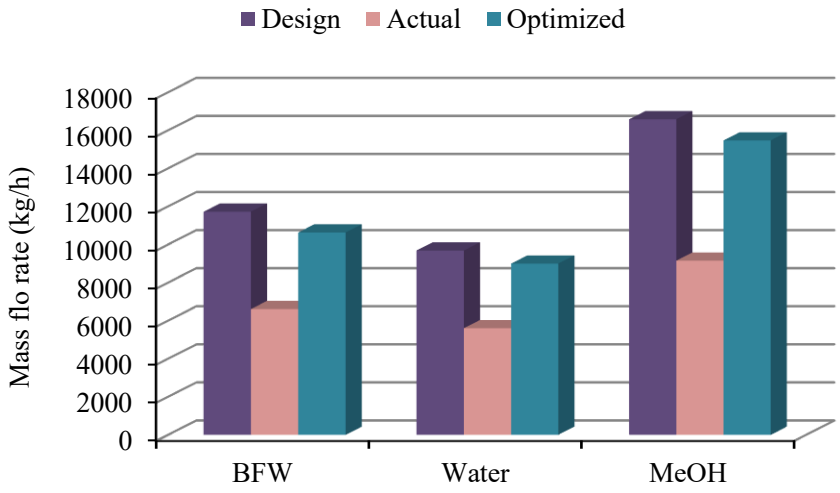
جدول ۲– مشخصات جریان‌های خوراک حلقه سنتز (جریان ۹)، خروجی راکتور (جریان ۱۰)، جریان برگشتی (جریان ۱۴) و جریان‌های پرج (جریان ۲۶) در دو سناریوی طراحی و واقعی.

	واقعی (مولی)				طراحی (مولی)			
Stream Name	**9**	**10**	**14**	**26**	**9**	**10**	**14**	**26**
H_2	0.57	0.80	0.54	0.54	0.15	0.13	0.13	0.13
N_2	0.036	0.039	0.04	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02
CO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	0.038
CO_2	0.25	0.23	0.25	0.25	0.36	0.36	0.36	0.37
CH_4	0.11	0.12	0.13	0.13	0.41	0.42	0.42	0.42
Ethane	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0	0	0
Propane	8.05E-05	8.68E-05	9.37E-05	9.41E-05	0	0	0	0
Methanol	0.007	0.047	0.011	0.011	0.014	0.020	0.015	0.017
H_2O	0.002	0.041	0.003	0.003	0.003	0.009	0.003	0.003
SVVF	191701	177691	116518	47844.4	2053450	2029520	1975210	30791.7

*Standard vapor volume flow(cum/h)

یکی دیگر از عوامل دخیل در نتایج متفاوت سناریوی‌های طراحی و واقعی، عملکرد واحد اصلی سنتز MeOH شرکت پتروشیمی فن‌آوران است. این واحد با ظرفیت اسمی یک میلیون تن MeOH در سال طراحی‌شده است اما در عمل میزان تولیدی حدود ۹۰۰۰۰۰ تن‌درسال است. در نتیجه، میزان جریان پرج دریافتی در حالت واقعی حدود ۱۴ تن‌درساعت می‌باشد. این درحالی است که این مقدار در حالت طراحی ۱۹ تن‌درساعت است که معادل استفاده ۷۳ درصد جریانات پرج می‌باشد

که مستقیما بر دسترسی به H_2 و بازده تولید MeOH تاثیرگذار است. براساس داده‌های واقعی، دو جریان H_2 از واحد فن‌آوران – فشاربالا ($45000\ Nm^3/h$ در ۷۰ بار) و فشارپایین ($12000\ Nm^3/h$ در ۳.۵ بار) – امکان تولید بیش از ۹ تن‌درساعت MeOH را فراهم می‌کند. برای بهره‌گیری کامل از این حجم از H_2، حدود ۳۵۰۰۰ کیلوگرم در ساعت CO_2 مورد نیاز است؛ در حالی‌که در حالت طراحی این رقم حدود ۴۱۰۰۰ کیلوگرم در ساعت می‌باشد. کاهش نرخ جریانات پرج در سناریوی واقعی منجربه کاهش مصرف CO_2 و در نتیجه کاهش تولید MeOH شده است. برای کنترل این کاهش، جریان CO_2 ورودی در حالت واقعی کاهش داده شد تا دبی جرمی جریان پرج (جریان ۲۶) در هر دو حالت حدود ۳۵ تن‌درساعت حفظ شود که با الزامات عملیاتی واحدهای MeOH سازگار می‌باشد. بررسی مشخصات حلقه سنتز (جدول ۲) نشان داد که درصد N_2، متان و سایر هیدروکربن‌هایِ بی‌اثر ثابت مانده است؛ در حالی‌که درصد H_2 و CO_2 کاهش و درصد آب و MeOH افزایش یافته‌اند. هرچند، این افزایش و کاهش از الگوی خاصی پیروی نکرده است. شکل ۶ مقایسه‌ای از نرخ تولید MeOH و آب، به‌همراه مصرف آب تغذیه دیگ بخار (BFW)* برای تولید HPS در دو سناریوی طراحی و واقعی ارائه می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود در سناریوی طراحی به‌دلیل مصرف بیشتر CO_2، نرخ تولید آب و مصرف BFW بالاتر بوده است. HPS، به‌عنوان محصول جانبی با ارزش فرآیند هیدروژناسیون CO_2، از طریق بازیافت گرمای حاصل از واکنش در راکتور سنتز تولید می‌شود. در سناریوی طراحی، نرخ بالاتر واکنش‌های سنتز MeOH منجربه آزادسازی انرژی کافی برای تولید حدود ۱۱.۷ تن‌درساعت بخار در فشار ۴۰ بار شد. در مقابل در سناریوی واقعی، به‌دلیل محدودیت‌های ناشی از کاهش دسترسی به H_2، نرخ تبدیل پایین‌تر CO_2 و حضور ترکیبات بی‌اثر، ظرفیت تولید HPS به حدود ۶.۶ تن‌درساعت کاهش یافت.



شکل ۶- تحلیل مقایسه‌ای تولید MeOH، نرخ تولید آب و مصرف BFW در دو سناریو.

* Boiler feed water

۳. ۳. مدل بهینه‌شده

بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی در واحد تولید MeOH معمولا شامل دما، فشار و نسبت‌های مولی/جرمی خوراک می‌باشد. در این پژوهش، متغیرهای فرآیندی فوق نیز بهینه شدند اما، با دامنه تغییرات محدود، تاثیر نهایی آنها بر عملکرد فرآیند نسبتا اندک بود. در شبیه‌سازی نیز فرض شد که H_2 به‌طور کامل در واکنش‌های سنتز مصرف می‌شود و درنتیجه، سهم آن در خوراک ثابت درنظر گرفته‌شد. در مقابل، توجه ویژه‌ای به نقش CO_2 معطوف شد زیرا، مقادیر بیش از حد CO_2 منجربه افزایش قابل‌توجه بار کمپرسورها می‌شود و راندمان کلی سیستم را کاهش می‌دهد. تمرکز اصلی بهینه‌سازی، ارتقای بازده انرژی با محوریت نقش CO_2 در سنتز MeOH می‌باشد. براساس گزارش‌ها [11]، واکنش هیدروژناسیون CO_2 بر بستر کاتالیستی $Cu/ZnO/Al_2O_3$ برای تولید MeOH در غلظت‌های بیش از ۱ درصد CO_2 تا ۲۰ برابر سریع‌تر از مسیر مبتنی بر CO عمل می‌کند. بنابراین، CO_2 به‌عنوان منبع اصلی C در این فرآیند مطرح است. بنابراین، برای بهینه‌سازی مصرف CO_2 و افزایش بهره‌وری فرآیند، مجموعه‌ای از شبیه‌سازی‌ها با نرخ‌های مختلف CO_2 انجام شد. نتایج نشان داد که کاهش نرخ جریان CO_2 از حدود ۴۲ تن‌درساعت به ۲۲ تن‌درساعت منجربه افت نسبتا کم در تولید MeOH از ۱۶.۶ به ۱۵.۸ تن‌درساعت شد. این کاهش جزئی در بازده در مقابل کاهش قابل‌توجه هزینه خوراک CO_2، از منظر اقتصادی منطقی است. نرخ‌های بهینه برای جریانات مصرف CO_2 و تولید MeOH به ترتیب ۲۴ و ۱۵.۸ تن‌درساعت برآورد شد. مصرف آب نیز تحت شرایط عملیاتی براساس داده‌های طراحی بهینه شد. در سناریوی طراحی، نرخ تولید MeOH تا حدودی از ۱۶ تن‌درساعت فراتر رفت. در شرایط بهینه، با کاهش ۵۰ درصدی مصرف CO_2، تولید MeOH به حدود ۱۵.۸ تن‌درساعت کاهش یافت. این کاهش جزئی در برابر صرفه‌جویی چشمگیر در مصرف CO_2 از منظر اقتصادی کاملا توجیه‌پذیر است. به‌طور هم‌زمان، نرخ تولید HPS نیز از ۱۱.۷ به ۱۰.۶ تن در ساعت کاهش یافت که ناشی از افت گرمای آزادشده در راکتور به‌دلیل کاهش شدت واکنش‌ها بود. در مقابل، تولید آب تقریباً ثابت و در حدود ۹ تن‌درساعت باقی ماند. برای کاهش افزایش احتمالی فشار و واکنش‌های جانبی، جریان H_2 و اجزای گازی سبک خروجی راکتور (جریان ۲۳) با سایر جریان‌ها (۱۳، ۱۸ و ۱۹) در امتداد خط جریانات پرج (جریان ۲۶) ادغام شد. همانطور که در جدول ۲ به‌تفصیل آمده است کسر مولی H_2 و متان در جریان پرج حاصل (جریان ۲۶) به‌ترتیب حدودا ۲۶ درصد و ۵۰ درصد است که نشان می‌دهد این جریان‌های غنی از H_2 و CH_4 می‌توانند به‌عنوان سوخت مورد استفاده قرار گیرند. با خوراک ورودی حدود ۱۸۰۰۰ کیلوگرم در ساعت با ۰.۶۳ درصد مولی H_2، طرح مفهومی پیشنهادی پتانسیل قابل‌توجهی را برای تبدیل جریانات پرج غنی از H_2 واحد فن‌آوران به محصولات با ارزش از جمله MeOH (۱۵ تن‌درساعت) و آب (۹ تن‌درساعت) از طریق تثبیت C (حدود ۲۴۰۰۰ کیلوگرم در ساعت) نشان می‌دهد. در عین‌حال، یک جریان ارزشمند پرج غنی‌شده با متان (۵۰ درصد) و هیدروژن (۲۶ درصد) تولید شد که می‌تواند به‌عنوان سوخت برای مشعل‌ها یا در واحدهای ریفرمینگ استفاده شود.

۴. نتیجه‌گیری

این پژوهش امکان‌سنجی، طراحی مفهومی و پایه‌ای فرآیند سنتز کاتالیستی MeOH با استفاده از گازهای پرج واحد تولید متانول شرکت پتروشیمی فن‌آوران را به‌عنوان خوراک مستقل مورد بررسی قرار داد. در این‌راستا، کاتالیست‌های

$CuO/ZnO/Al_2O_3$ تقویت‌شده با زیرکونیوم (CZAZ) با درصدهای مختلفی از این پروموتر سنتز و ارزیابی شدند. کاتالیست CZAZ-5 با ۵ درصد پروموتر، عملکرد و پایداری بهتری در سنتز MeOH از خود نشان داد. براساس نتایج آزمایشگاهی، فرآیند تبدیل گاز پرج به MeOH شبیه‌سازی شد و نتایج نشان داد که می‌توان بیش از ۱۶.۵ تن‌درساعت MeOH و ۱۲۰۰۰ کیلوگرم در ساعت بخار فشاربالا (HPS) تولید کرد. این فرآیند به ۴۵۰۰۰ Nm^3/h هیدروژن با فشار ۷۰ bar و Nm^3/h ۱۲۰۰۰ هیدروژن با فشار ۳.۵ bar نیاز دارد و در سناریوی واقعی حدود ۱۸۰۰۰ Nm^3/h CO_2 نیز وابسته است. در حالت بهینه‌شده با کاهش حدود ۵۰ درصد در مصرف CO_2، تولید MeOH به کمتر از ۱۶ تن‌درساعت کاهش یافت، اما مزایای اقتصادی قابل‌توجهی ایجاد شد. جریان نهایی گاز پرج—حاوی ۲۶ درصد هیدروژن و ۵۰ درصد متان—می‌تواند به‌عنوان سوخت پایدار برای مشعل‌ها مورد استفاده قرار گیرد. در مجموع، طراحی پیشنهادی پتانسیل قابل‌توجهی در جلوگیری از نشت کربن و کاهش آلودگی زیست‌محیطی ناشی از انتشار گاز فلر نشان داده است. با این‌حال، برای اعتبارسنجی کامل قابلیت اطمینان و کارایی این مدل، اجرای آن در مقیاس صنعتی ضروری است. بنابراین، انجام تحقیقات و توسعه گسترده برای مقیاس‌پذیری این طراحی و تأیید قابلیت اجرایی و عملکرد آن در عملیات صنعتی در مقیاس بزرگ الزامی است.

منابع

[1] Hanifa M, Agarwal R, Sharma U, Thapliyal PC, Singh LP. A review on CO_2 capture and sequestration in the construction industry: Emerging approaches and commercialised technologies. J CO_2 Util 2023;67:102292. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102292.

[2] Martin-Roberts E, Scott V, Flude S, Johnson G, Haszeldine RS, Gilfillan S. Carbon capture and storage at the end of a lost decade. One Earth 2021;4:1569–84. https://doi.org/10.1016/j.oneear.2021.10.002.

[3] Sharma P, Sebastian J, Ghosh S, Creaser D, Olsson L. Recent advances in hydrogenation of CO_2 into hydrocarbons via methanol intermediate over heterogeneous catalysts. Catal Sci Technol 2021;11:1665–97. https://doi.org/10.1039/D0CY01913E.

[4] Tawalbeh M, Javed RMN, Al-Othman A, Almomani F, Ajith S. Unlocking the potential of CO_2 hydrogenation into valuable products using noble metal catalysts: A comprehensive review. Environ Technol Innov 2023;31:103217. https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103217.

[5] Bellotti D, Rivarolo M, Magistri L, Massardo AF. Feasibility study of methanol production plant from hydrogen and captured carbon dioxide. J CO_2 Util 2017;21:132–8. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.07.001.

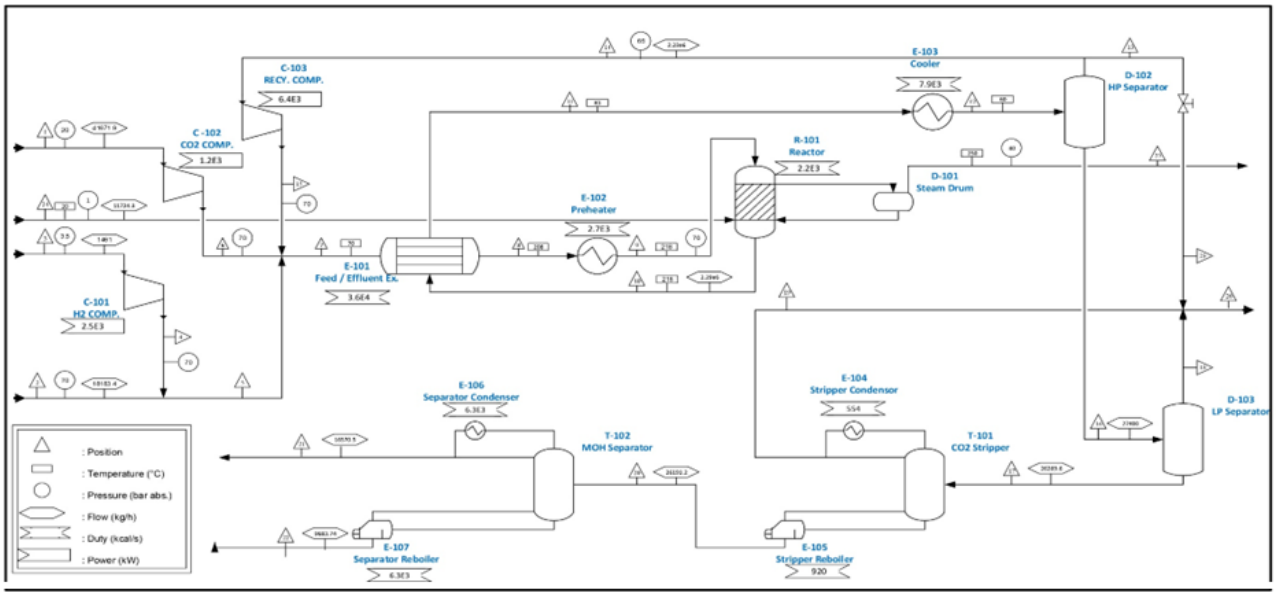
[6] Mirvakili A, Khalilpourmeymandi H, Rahimpour MR. Reduction of gas emission via optimization of purified purge gas recycle ratio for conversion of CO_2 to methanol. J Environ Chem Eng 2016;4:1348–58. https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.034.

[7] Yousuf A, Hossain MS, Paul N, Shikder MW, Kumar D, Pirozzi D, et al. Process integration approach to the methanol (MeOH) production variability from syngas and industrial waste gases. Energies 2023;16. https://doi.org/10.3390/en16186557.

[8] Bozzano G, Manenti F. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. Prog Energy Combust Sci 2016;56:71–105. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.06.001.

[9] Sollai S, Porcu A, Tola V, Ferrara F, Pettinau A. Renewable methanol production from green hydrogen and captured CO_2: A techno-economic assessment. J CO_2 Util 2023;68:102345. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102345.
[10] Kleymenov E, Sa J, Abu-Dahrieh J, Rooney D, Bokhoven A va. J, Troussard E, et al. Structure of the methanol synthesis catalyst determined by in situ HERFD XAS and EXAFS. Catal Sci Technol 2012;2:373–8. https://doi.org/10.1039/C1CY00277E.
[11] Sahibzada M, Metcalfe IS, Chadwick D. Methanol synthesis from $CO/CO_2/H_2$ over $Cu/ZnO/Al_2O_3$ at differential and finite conversions. J Catal 1998;174:111–8. https://doi.org/10.1006/jcat.1998.1964.

پیوست A


C-103
RECY. COMP.
6.4E3
C -102
CO2 COMP.
1.2E3
C-101
H2 COMP.
2.5E3
E-101
Feed / Effluent Ex.
3.6E4
E-102
Preheater
2.7E3
R-101
Reactor
2.2E3
E-103
Cooler
7.9E3
D-102
HP Separator
D-101
Steam Drum
E-104
Stripper Condensor
5.5-4
D-103
LP Separator
E-106
Separator Condenser
6.3E3
T-102
MOH Separator
T-101
CO2 Stripper
E-107
Separator Reboiler
6.3E3
E-105
Stripper Reboiler
920
: Position
: Temperature (°C)
: Pressure (bar abs.)
: Flow (kg/h)
: Duty (kcal/s)
: Power (kW)

پیوست B

ویژگی‌های بافتی و فعالیت کاتالیست‌های سنتزشده بدون پروموتر و دارای پروموتر با غلظت‌های مختلف پیش‌سازنده‌ها در خوراک CO_2/H_2 با نسبت ۲۰:۸۰ در مقیاس‌های آزمایشگاهی و نیمه‌صنعتی.

Sample	N_2 adsorption/desorption		N_2O chemisorption		XRD	STY	S_{MeOH} [c] (%)	$X^d_{CO_2}$ (%)
	S_{BET} (m^2/g)	V_b (cm^3/g)	S_{Cu} ($m^2_{Cu}/g_{cat.}$)[a]	D_{Cu}[b] (%)	d_{Cu} (nm)	($g_{MeOH}/kg_{cat}.h$)		
CZA1	106.1	0.61	37.6	5.5	10.1	1060.4	99.2	17.1
CZA2	80.7	0.39	24.1	3.5	9.8	1048.2	99.1	16.6
CZA3	101.3	0.50	25.2	3.7	10.1	980.5	99.3	14.9
CZA4	100.6	0.51	26.0	3.8	8.6	1030.9	99.6	16.3
CZA5	96.6	0.34	31.7	4.6	10.5	1065.2	99.4	17.5
CZA6	101.2	0.57	25.1	3.7	9.2	1032.6	99.3	16.5
CZA7	94.8	0.32	26.3	3.9	9.4	1028.8	99.3	16.0
CZA8	89.3	0.40	29.9	4.4	8.6	1051.2	99.6	16.8
CZA9	111.1	0.45	30.1	4.4	9.8	1062.1	99.5	17.2
CZA10	110.7	0.38	25.3	3.7	8.6	1020.4	99.6	15.8
CZA11	116.3	0.39	31.1	4.6	8.6	1058.3	99.8	16.9
CZA12	120.6	0.43	38.4	5.6	8.7	1075.6	99.8	17.8
CZA13	87.9	0.31	30.6	4.5	10.5	1062.8	99.7	17.3
CZA14	87.4	0.32	21.8	3.2	9.9	1024.3	99.2	15.9
CZA15	86.3	0.27	21.6	3.2	9.2	1010.5	99.1	15.3
CZA16	82.1	0.26	23.3	3.4	9.2	1016.2	99.5	15.6
MK-121	80.2	0.23	35.6	4.21	9.2	1066.7	94.3	16.34
CZAZ-5	122	0.80	70.42	10.41	5.4	750.37	56.07	34.80
CZAZ-7.5	121	0.67	32.19	7.71	5.6	720.04	55.79	33.39
CZAZ-5 (Bench)	110	0.35	50.23	7.38	5.9	700.63	-	28.72

پی نوشت

a: سطح ویژه مس (Cu)، نمایانگر سطح مس در معرض تماس به ازای هر گرم کاتالیست؛ b: پراکندگی مس (Cu)؛ c: گزینش‌پذیری نسبت به متانول (MeOH)؛ d: تبدیل دی‌اکسید کربن (CO_2)؛ آزمون‌های کاتالیستی برای نمونه‌های حاوی پروموتر در فشار ۵۰ اتمسفر، دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس، سرعت فضایی ساعتی گاز (GHSV) برابر با $12000\ h^{-1}$ و خوراک CO_2/H_2 با نسبت ۲۰:۸۰