

## بررسی تجمع فرآیندهای متانیشن و دی‌متیل‌اتر در جهت کاهش دی‌اکسید کربن

نجمه شجری<sup>۱</sup>، الهام یساری<sup>۲\*</sup>، مهدی پناهی<sup>۳</sup>

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

1- ایمیل نویسنده ارائه کننده: [n.shajari@mail.um.ac.ir](mailto:n.shajari@mail.um.ac.ir)

2- مسئول مکاتبات: [\\*elhamyasari@ferdowsi.um.ac.ir](mailto:elhamyasari@ferdowsi.um.ac.ir)

3- [mehdi.panahi@um.ac.ir](mailto:mehdi.panahi@um.ac.ir)

### چکیده

با توجه به اهمیت دو فرآیند متانیشن<sup>۴</sup> و دی‌متیل‌اتر<sup>۵</sup> در کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای، در این مطالعه به بررسی تاثیر تجمع دو فرآیند متانیشن و دی‌متیل‌اتر به عنوان یکی از فرآیندهای CCU<sup>۶</sup> پرداخته شد. در این پژوهش، دبی مولی گاز طبیعی به عنوان خوراک اصلی فرآیند دی‌متیل‌اتر، 4100 kmol/hr است. جریان‌های حاوی CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub> خروجی از بخش‌های مختلف فرآیند DME<sup>۷</sup>، به عنوان خوراک واحد متانیشن استفاده می‌شوند. یک جریان هیدروژن نیز خوراک فرآیند متانیشن است که میزان کمبود هیدروژن ورودی از دی‌متیل‌اتر برای رسیدن به درصد تبدیل مطلوب در فرآیند متانیشن را جبران می‌کند. تامین جریان هیدروژن مذکور از طریق الکترولیز آب توسط انرژی‌های تجدیدپذیر در نظر گرفته شد. شبیه‌سازی دو فرآیند در نرم افزار اسپن پلاس<sup>۷</sup> صورت گرفت. انرژی تولید شده در فرآیند تجمع شده، قادر به تامین همه انرژی مورد نیاز نمی‌باشد. با فرض تامین کسری انرژی فرآیند تجمع شده توسط انرژی‌های تجدیدپذیر، راندمان کربن واحد تجمع شده از 0/74 به 0/98 ارتقا یافته و از انتشار 650 kmol/hr کربن دی‌اکسید جلوگیری شد.

**واژه‌های کلیدی:** راندمان کربن، کربن دی‌اکسید، CCU، متانیشن، دی‌متیل‌اتر، انرژی‌های تجدیدپذیر

1- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

2- استادیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

3- دانشیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>4</sup> Methanation

<sup>5</sup> Dimethyl ether

<sup>6</sup> Carbon capture and utilization

<sup>7</sup> Aspen plus

## 1- مقدمه

تامین انرژی یکی از اصلی‌ترین نیازهای بشر است و با توجه به استفاده فراگیر از سوخت‌های فسیلی نسبت به سایر منابع، روز به روز بر انتشار گازهای گلخانه‌ای ناشی از آن افزوده می‌شود. در سال‌های اخیر، تلاش برای کاهش انتشار کربن دی‌اکسید ( $CO_2$ ) به عنوان مهم‌ترین منبع گازهای گلخانه‌ای، موضوع بسیاری از مطالعات و سیاست‌گذاری‌ها قرار گرفته است. جذب و استفاده از کربن در تبدیل به محصولات با ارزش افزوده (CCU) به عنوان یکی از راهکارهای کاهش انتشار کربن دی‌اکسید مورد توجه است. در این روش‌ها، کربن دی‌اکسید منتشر شده از فرآیندهای مختلف می‌تواند به سوخت و محصولات شیمیایی با ارزش افزوده تبدیل شود [1].

فرآیندهای رایج CCU که تاکنون مطالعه شده و از  $CO_2$  برای تولید آن‌ها استفاده شده است شامل متانیشن، متانول، دی‌متیل‌اتر و ... است [2-6]. دی‌متیل‌اتر یک سوخت و واسطه برای تولید مواد شیمیایی مانند الفین‌های سبک، دی‌متیل سولفات و متیل استات است که به دلیل عدم تولید آلاینده‌هایی نظیر هیدروکربن‌ها،  $CO$  و  $NO_x$  در زمان احتراق، یک سوخت پاک محسوب می‌شود. رواج استفاده از سوخت‌های پاک‌تر نظیر دی‌متیل‌اتر می‌تواند به کاهش آلودگی هوا کمک کند [2, 7, 8]. با این حال در فرآیند رایج تولید دی‌متیل‌اتر، ناگزیر مقادیری از کربن دی‌اکسید منتشر می‌شود که باعث کاهش بازدهی (راندمان کربن) فرآیند نیز می‌شود.

فرآیند متانیشن به عنوان یکی از فرآیندهای مصرف‌کننده  $CO_2$  در فرآیندهای CCU مطرح است. در این واکنش  $CO$  و  $CO_2$  طی واکنش‌های زیر می‌توانند به متان تبدیل شوند [5].



با توجه به اهمیت دو فرآیند متانیشن و دی‌متیل‌اتر در کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای، و امکان استفاده از  $CO_2$  تولید شده در فرآیند تولید دی‌متیل‌اتر، در این مطالعه به بررسی تجمیع آن‌ها جهت افزایش راندمان کربن فرآیند تجمیع شده پرداخته شد.  $CO_2$  منتشر شده از فرآیند تولید دی‌متیل‌اتر به عنوان ماده اولیه فرآیند متانیشن مصرف می‌شود و به دلیل گرمازا بودن واکنش‌های متانیشن، امکان استفاده از انرژی این فرآیند در فرآیند دیگر نیز وجود دارد. توجه به این نکته ضروری است که هر چند روش‌های CCU به عنوان یک راه حل مطرح است؛ اما تضمینی برای کاهش انتشار  $CO_2$  و یا به صرفه بودن اقتصادی روش‌های ارائه شده وجود ندارد و هر یک می‌بایست بصورت مجزا بررسی گردد، چرا که ممکن است در فرآیند جدید، انرژی کلی مورد نیاز افزایش یابد و یا به منابع انتشار  $CO_2$  افزوده شود.

## 2- شرح فرآیند

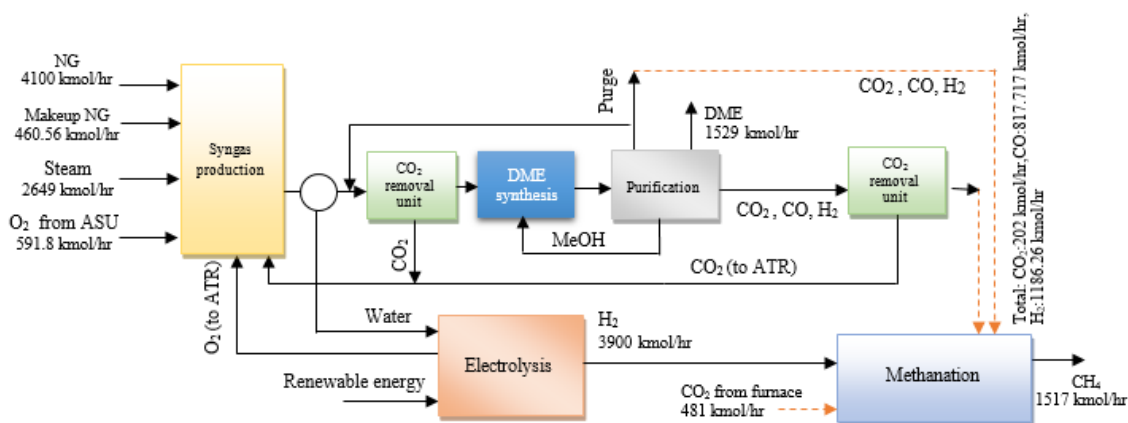
نمودار کلی تجمع دو فرآیند متانیشن و دی‌متیل‌اتر در شکل 1 نشان داده شده است. در ادامه توضیح

مختصری

درباره بخش‌های مختلف فرآیند ارائه می‌شود.

### 2-1- شرح فرآیند دی‌متیل‌اتر

فرآیند دی‌متیل‌اتر شامل سه مرحله اصلی: تولید گاز سنتز<sup>1</sup>، سنتز دی‌متیل‌اتر و جداسازی است. برای شبیه‌سازی مراحل تولید گاز سنتز و دی‌متیل‌اتر از داده‌های مرجع [9] استفاده شد و در ادامه، مراحل جداسازی بعد از راکتور نیز شبیه‌سازی گردید.



شکل 1- دیاگرام کلی تجمع دو فرآیند متانیشن و دی‌متیل‌اتر

در مرحله تولید گاز سنتز، ابتدا گاز طبیعی به عنوان خوراک فرآیند جهت شکستن هیدروکربن‌های سنگین‌تر از متان و جلوگیری از کراکینگ وارد پیش‌ریفرمر می‌شود. گاز خروجی پیش‌ریفرمر به همراه جریانی از  $\text{CO}_2$  و  $\text{O}_2$  وارد راکتور  $\text{ATR}^2$  شده تا گاز سنتز تولید و نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  تنظیم شود [10]. اکسیژن مورد نیاز واحد  $\text{ATR}$  در فرآیند رایج دی‌متیل‌اتر معمولاً از طریق واحد جداسازی هوا (ASU) تامین می‌شود. اما در تجمع دو فرآیند همان‌طور که در شکل 1 نیز نشان داده شده است، بخشی از آن به عنوان محصول جانبی از الکترولیز آب به دست آمده است. برای تامین نیازهای حرارتی این مرحله، از کوره (Fired heater) موجود در بخش تولید گاز سنتز استفاده می‌شود. سوخت کوره در فرآیند تجمع شده، تماماً از طریق جریان گاز طبیعی جبرانی<sup>3</sup> تامین می‌شود. احتراق متان در کوره به صورت احتراق کامل در نظر گرفته شده و  $\text{CO}_2$  خروجی از کوره یکی از جریان‌های خوراک متانیشن است. گاز سنتز در دما و فشار 523/15 K و 8200 kPa وارد راکتور شده و دی‌متیل‌اتر با

<sup>1</sup> Syngas

<sup>2</sup> Autothermal reforming (ATR)

<sup>3</sup> Make up NG

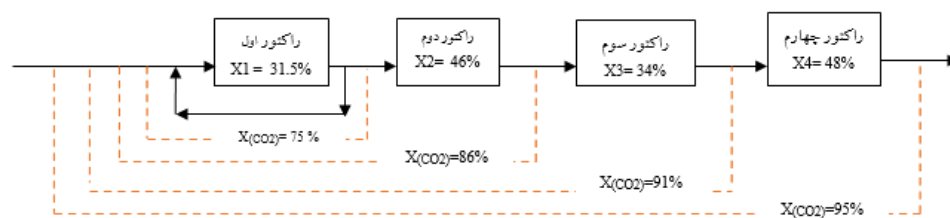
روش سنتز مستقیم تولید می‌شود [9]. سینتیک مورد استفاده برای واکنش‌های سنتز دی‌متیل‌اتر، روابط ارائه شده توسط Bercic و Graaf [11, 12] می‌باشد. محصول دی‌متیل‌اتر در نهایت در مرحله جداسازی به دست می‌آید. برای شبیه‌سازی واحد جداسازی از ساختاری مشابه ساختار موجود در مرجع [13] استفاده شد که در اینجا متناسب با جریان ورودی به این مرحله، طراحی برج‌ها برای رسیدن به خلوص مطلوب محصولات، مجدداً انجام شد.

## 2-2- شرح فرآیند متانیشن

در این فرآیند مطابق واکنش‌های (1-1) تا (1-3) با مصرف CO و CO<sub>2</sub>، متان تولید می‌شود. برای شبیه‌سازی واحد متانیشن از مرجع [14] به عنوان مبنای شبیه‌سازی استفاده شد. که با توجه به تغییر خوراک، برای افزایش درصد تبدیل، ابعاد راکتورها تغییر داده شد. فرآیند شامل 4 راکتور سری پلاگ و آدیاباتیک است که با روابط سینتیکی Xu و Froment شبیه‌سازی شدند [15]. محدوده دما و فشار ورودی راکتورها بین 603/15 K تا 623/15 K و 3400 kPa تا 4000 kPa است. جریان CO<sub>2</sub> خروجی از کوره و سایر جریان‌های خروجی واحد دی‌متیل‌اتر که شامل CO، H<sub>2</sub> و CO<sub>2</sub> هستند، پس از جدا کردن مقدار CO<sub>2</sub> مورد نیاز ATR، خوراک واحد متانیشن قرار می‌گیرد. علاوه بر آن یک جریان هیدروژن خالص نیز به عنوان خوراک فرآیند در نظر گرفته شد که میزان کمبود هیدروژن جریان‌های ورودی از دی‌متیل‌اتر را برای رسیدن به درصد تبدیل مطلوب جبران می‌کند. تامین این جریان هیدروژن از طریق الکترولیز آب توسط انرژی‌های تجدیدپذیر در نظر گرفته می‌شود.

## 3- نتایج

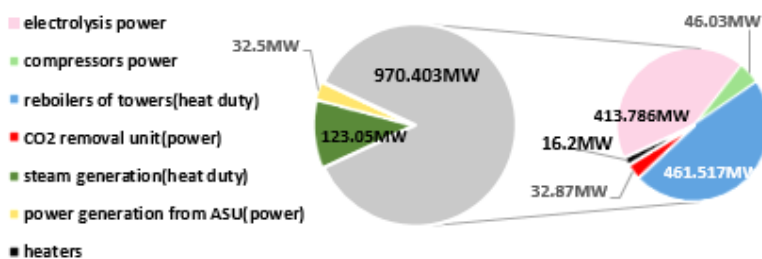
خوراک ورودی فرآیند دی‌متیل‌اتر 4100 kmol/hr گاز طبیعی و 460/56 kmol/hr گاز طبیعی به عنوان سوخت است که در فرآیند تولید دی‌متیل‌اتر منجر به تولید 1529/85 kmol/hr دی‌متیل‌اتر با خلوص 99/99 درصد وزنی می‌شود.



شکل 2- میزان تبدیل CO<sub>2</sub> در مراحل مختلف فرآیند متانیشن

جریان هیدروژن خالص در نظر گرفته شده برای متانیشن حدود 3900 kmol/hr است و 1950 kmol/hr اکسیژن نیز در فرآیند الکترولیز تولید می‌شود. با این میزان هیدروژن درصد تبدیل CO<sub>2</sub> در راکتورهای متانیشن مطابق شکل 2 است. مجموع CO<sub>2</sub> ورودی به فرآیند متانیشن حدود 683 kmol/hr است که مطابق شکل 2، 95

درصد از آن در مجموعه راکتورها تبدیل می‌شود و از انتشار آن به محیط جلوگیری می‌شود. محصول فرآیند متانیشن حدود  $1517 \text{ kmol/hr}$  متان با خلوص 94 درصد مولی است. بازدهی کربن به صورت تعداد مول کربن محصولات تولید شده تقسیم بر مجموع تعداد مول کربن موجود در گاز طبیعی خوراک فرآیند و گاز طبیعی جبرانی تعریف می‌شود. بازدهی کربن پس از تجمیع دو فرایند، 98 درصد است که نسبت به فرآیند مرجع دی-متیل اتر 24 درصد افزایش یافته است. مجموع انرژی مورد نیاز و انرژی تولید شده در دو فرآیند مطابق شکل 3 است. جزئیات انرژی مورد نیاز در نمودار سمت راست تفکیک شده است. از جریان‌های خروجی راکتورهای متانیشن حدود  $120000 \text{ kmol/hr}$  بخار اشباع در فشار 22 bar به دست آمد. گاز سنتز خروجی از ATR و جریان خروجی از راکتور DME برای جداسازی آب و مایعات، خنک شده و از فلاش عبور داده می‌شود. بخشی از خنک سازی مورد نیاز برای این دو جریان در دو بویلر جداگانه انجام شده و  $30000 \text{ kmol/hr}$  بخار اشباع bar 22 تولید می‌شود. گرمای تولید شده از راکتور DME،  $107/54 \text{ MW}$  است و آب جوش در دمای  $540/65 \text{ K}$  به عنوان خنک کننده آن استفاده می‌شود. حدود 33 مگاوات از این انرژی صرف پیش گرمایش گاز سنتز و بقیه منجر به تولید  $96000 \text{ kmol/hr}$  بخار اشباع در فشار 50/8 bar و دمای  $540/65 \text{ K}$  می‌شود. مجموع بخارهای تولیدی مذکور، حدود 123 مگاوات از انرژی حرارتی مورد نیاز ریویولر برج‌ها را می‌تواند تامین کند. همان طور که در شکل 3 مشخص شده است، توربین واحد ASU که در فرایندهای متداول تولید DME برای جداسازی هوا و تولید اکسیژن استفاده می‌شود،  $32/5 \text{ MW}$  برق تولید می‌کند. با توجه به فرض تامین اکسیژن توسط واحد الکترولیز، پس از تجمیع دو فرآیند،  $7/5 \text{ MW}$  آن همچنان برای ASU و برای تولید اکسیژن نیاز است و مازاد آن می‌تواند صرف تامین سایر نیازهای فرآیند شود. انرژی مورد نیاز بخش تولید گاز سنتز توسط کوره با سوخت گاز طبیعی جبرانی تامین می‌شود که در شکل لحاظ نشده است.



شکل 3- مجموع انرژی مورد نیاز و انرژی تولیدی در تجمیع دی‌ام‌ای و متانیشن



تجمع دو فرآیند دی‌متیل‌اتر و متانیشن با فرض تامین کمبود انرژی فرآیند تجمع شده توسط انرژی‌های برگشت‌پذیر منجر به 24 درصد افزایش راندمان کربن شد. تصمیم درباره به‌صرفه بودن این تجمع، نیازمند برآورد اقتصادی دقیق شامل درآمد حاصل از فروش محصولات، مالیات رهاسازی CO<sub>2</sub>، در نظر گرفتن هزینه فرآیندهای تجدیدپذیر و ... می‌باشد. این فرآیندها با افزایش مالیات رهاسازی CO<sub>2</sub> و در بلندمدت توجیه اقتصادی بیشتری می‌یابند. برآورد اقتصادی در مطالعات آینده بررسی خواهد شد.

## مراجع

- [1] Pérez-Fortes, M., et al., Methanol synthesis using captured CO<sub>2</sub> as raw material: Techno-economic and environmental assessment. *Applied Energy*, 2016. **161**: p. 718-732.
- [2] Zhang, Y., S. Zhang, and T. Benson, A conceptual design by integrating dimethyl ether (DME) production with tri-reforming process for CO<sub>2</sub> emission reduction. *Fuel Processing Technology*, 2015. **131**: p. 7-13.
- [3] Koysoumpa, E.I. and S. Karellas, Equilibrium and kinetic aspects for catalytic methanation focusing on CO<sub>2</sub> derived Substitute Natural Gas (SNG). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018. **94**: p. 536-550.
- [4] Olah, G.A., A. Goepfert, and G.S. Prakash, Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. *The Journal of organic chemistry*, 2009. **74**(2): p. 487-498.
- [5] Gruber, M., et al., Power-to-Gas through thermal integration of high-temperature steam electrolysis and carbon dioxide methanation - Experimental results. *Fuel Processing Technology*, 2018. **181**: p. 61-74.
- [6] Zhang, C., et al., Direct conversion of carbon dioxide to liquid fuels and synthetic natural gas using renewable power: Techno-economic analysis. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2019. **34**: p. 293-302.
- [7] Yasari, E., A green industrial scale di-methyl ether reactor with aiming to CO<sub>2</sub> reduction: staging and multi-objective optimization approach. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017. **81**: p. 110-118.
- [8] Rahman, F.A., et al., Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017. **71**: p. 112-126.
- [9] Yasari, E, Panahi, M, Rafiee, A. Multi-objective optimization and techno-economic analysis of CO<sub>2</sub> utilization through direct synthesis of di-methyl ether plant. *Int J Energy Res*. 2021; 1– 18.
- [10] Panahi, M., et al., A Natural Gas to Liquids Process Model for Optimal Operation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011. **51**(1): p. 425-433.
- [11] Graaf, G., et al., Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, 1990. **45**(4): p. 773-783.
- [12] Bercic, G. and J. Levec, Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether. Kinetic investigation and reactor simulation. *Industrial & engineering chemistry research*, 1993. **32**(11): p. 2478-2484.
- [13] Meawala, C., Y. Jiang, and D. Bhattacharyya, Plant-wide modeling and analysis of the shale gas to dimethyl ether (DME) process via direct and indirect synthesis routes. *Applied Energy*, 2017. **204**: p. 163-180.
- [14] Kao, Y.-L., et al., Design, control and comparison of fixed-bed methanation reactor systems for the production of substitute natural gas. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014. **45**(5): p. 2346-2357.
- [15] Xu, J. and G.F. Froment, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE journal*, 1989. **35**(1): p. 88-96.



## Investigation of Integration of Methanation and Dimethyl ether Process to Decrease Carbon Di-oxide

Najmeh Shajari<sup>1</sup>, Elham Yasari<sup>\*2</sup>, Mehdi Panahi<sup>3</sup>

1- Presenter E-mail: [n.shajari@mail.um.ac.ir](mailto:n.shajari@mail.um.ac.ir)

2- Corresponding Author E-mail: [elhamyasari@ferdowsi.um.ac.ir](mailto:elhamyasari@ferdowsi.um.ac.ir)

3- [mehdi.panahi@um.ac.ir](mailto:mehdi.panahi@um.ac.ir)

### Abstract

Due to the importance of methanation and dimethyl ether processes in reducing greenhouse gas emissions, in this study, the effect of integration of methanation and dimethyl ether processes as one of the CCU processes was investigated. In this study, the molar flow rate of natural gas as the main feed of the dimethyl ether process is 4100 kmol / hr. Outlet streams from different parts of the DME process containing, CO, H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, are used as the feedstock for methanation unit. A hydrogen stream is also used as the feed for methanation unit that compensates the lack of hydrogen to achieve the desired conversion percentage in the methanation process. Supply of mentioned hydrogen stream was considered through electrolysis of water by renewable energies. The two processes were simulated in Aspen Plus software. The energy produced in the integrated process is not able to compensate all the required energy. By Assuming that the energy deficit of the integrated process is supply by renewable energies, the carbon efficiency of the integrated unit was increased from 0.74 to 0.98 and the emission of 650 kmol/hr of carbon dioxide was prevented.

**Keywords:** carbon efficiency, carbon dioxide, CCU, methanation, dimethyl ether, renewable energies

تمایل دارم این مقاله را در بخش ■ پوستر □ شفاهی ارائه نمایم.