



راهنمای مدیریت
گازهای گلخانه‌ای
HSE - 471 - 01
در سیستم مدیریت
بهداشت، ایمنی و محیط زیست

سند حاضر با هدف ارائه راهنمایی و حفظ یکپارچگی در تدوین مستندات مدیریت بهداشت، ایمنی و محیط زیست شرکت ملی صنایع پتروشیمی، توسط مدیریت HSE شرکت تهیه شده و کلیه حقوق آن محفوظ و متعلق به آن شرکت می باشد.



راهنمای مدیریت گازهای گلخانه‌ای در سیستم مدیریت HSE (HSE-471- 01)

۱-مقدمه

به منظور حفظ یکپارچگی در نظام مدیریت بهداشت، ایمنی و محیط زیست، این سند به عنوان راهنمایی برای تدوین اهداف مدیریت HSE تهیه شده است. در این سند حداقل الزامات در برآورده کردن نیازمندی مربوط به پایش و کنترل گازهای گلخانه‌ای و روشها و پتانسیلهای موجود برای تعریف و اجرای پروژه‌های کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای در قالب ساز و کار توسعه پاک و یا سایر ساز و کارهای موجود بیان شده و هر یک از شرکت های پتروشیمی را در نحوه ایجاد فرآیندهای مورد نیاز کمک خواهد نمود. در ضمن، سند حاضر کاربرد فراوانی در انجام ممیزی های این نظام داشته و در آن به نکات مهم و برجسته قابل توجه در هنگام ممیزی نیز اشاره شده است.





۲- الزامات قانونی

- ۱-۲ اصل پنجاهم قانون اساسی جمهوری اسلامی ایران
- ۲-۲ قانون حفاظت و بهسازی محیط زیست
- ۳-۲ قانون نحوه جلوگیری از آلودگی هوا و آیین نامه اجرایی قانون نحوه جلوگیری از آلودگی هوا (۸۹/۶/۲۸)
- ۴-۲ کنوانسیون سازمان ملل متحد در مورد تغییرات آب و هوا (ریودونایرو- ۱۹۹۲، ۱۳۷۶ ه.ش)
- ۵-۲ پروتکل کیوتو (۱۹۹۸)
- ۶-۲ آیین نامه اجرایی کنوانسیون تغییر آب و هوا و پروتکل کیوتو (۸۸/۵/۲۴)
- ۷-۲ آیین نامه تصویب پروژه های ساز و کار توسعه پاک (CDM) در چارچوب پروتکل کیوتو توسط مرجع صلاحیت دار ملی در جمهوری اسلامی ایران (۸۸/۹/۳۰)

۳- تعاریف

- ۱-۳ اثر گلخانه ای: اثر برخی از گازهای اتمسفر در جذب و بازتابش پرتوهای فروتوهای اثر گلخانه ای نامند. کره زمین پس از گرم شدن توسط نور خورشید، امواج گرم را به صورت تابشهای فروسرخ به فضا باز می تاباند. قسمتی از این تابشهای فروسرخ از اتمسفر عبور می کند و قسمتی دیگر توسط گازهای گلخانه ای موجود در اتمسفر جذب و به سطح زمین بازتابانیده می شود که باعث گرم شدن زمین می گردد.
- ۲-۳ گازهای گلخانه ای: گازهایی که اثر گلخانه ای داشته و عبارتند از: بخار آب (H_2O)، دی اکسید کربن (CO_2)، اکسیدنیترو (N_2O)، متان (CH_4)، ازن جو پایین (O_3)، کلروفلوئوروکربنها (CFCs)، هیدروفلوئوروکربنها (HFCs) و پرفلوئوروکربنها (PFCs).

۳-۳ پتانسیل گرمایش جهانی (Global Warming Potential): شدت و میزان تاثیر هر یک از گازهای گلخانه ای بر پدیده گرمایش جهانی متفاوت است. پتانسیل گرمایش جهانی، عددی است که به هر یک از این گازها نسبت داده شده است و بیانگر این تاثیر است. به دی اکسید کربن عدد یک نسبت داده شده است و GWP هر گاز در واقع بیانگر آن است که اثر گلخانه ای این گاز چند برابر دی اکسید کربن است. GWP هر یک از گازهای گلخانه ای در ضمیمه ۱ آورده شده است.

۴-۳ معادل دی اکسید کربن (CO_2 Equivalent): معمولاً میزان انتشار گازهای گلخانه ای مختلف را بر حسب معادل دی اکسید کربن آن بیان می کنند. با ضرب کردن GWP هر گاز در جرم منتشره از آن گاز، معادل دی اکسید کربن آن گاز به دست می آید.

۵-۳ پروتکل کیوتو: توافقنامه بین المللی که کشورهای توسعه یافته را ملزم می کند تا به طور میانگین مجموع انتشار گازهای گلخانه ای خود را تا حد مشخصی کاهش دهند. طبق این پروتکل کشورها به دو گروه کشورهای ضمیمه یک (که متعهد به رعایت سقف مشخصی از انتشار گازهای گلخانه ای هستند) و کشورهای غیر ضمیمه یک (که سقف انتشار برای آنها تعیین نشده است) تقسیم می شود. ایران جزء کشورهای غیر ضمیمه یک است.

۶-۳ سبد گازهای گلخانه ای: پروتکل کیوتو از بین گازهای گلخانه ای به ۶ گاز اصلی اشاره کرده است. این گازها در یک سبد انباشته می شوند به طوریکه کاهش هر یک از این گازها به تنهایی هدف واحد را (کاهش سطح انتشار گازهای گلخانه ای) تامین می کند. فهرست گازهای گلخانه ای موجود در این سبد در پیوست ۱ موجود است.

- کلرو فلوئورو کربنها (CFCS) یک گروه بسیار بزرگ و بنیادی از سری گازهای گلخانه ای می باشند که در پروتکل به آنها اشاره ای نشده است. علت این امر تحت کنترل درآوردن میزان انتشار این گازها براساس پروتکل مونترال (موضوع راهنمای شماره ۴۷۲-HSE است).
- از آنجا که منبع تولید بخار آب عمدتاً طبیعی است، این گاز نیز در سبد گازهای گلخانه ای پروتکل کیوتو قرار نگرفته است.

۳-۷- **گواهی کاهش نشر (Certified Emission Reduction) یا CER**: کشورها می توانند جهت کاهش انتشار گازهای گلخانه ای اقدام به اجرای پروژه های مرتبط نمایند. هر تن کاهش نشر دی اکسید کربن در سال (یا معادل آن) که طی پروژه های مورد تایید هیئت اجرایی مربوطه حاصل می شود، یک گواهی کاهش نشر یا CER محسوب می شود.

۳-۸- **تجارت انتشار (Emission Trading)**: گواهی های کاهش نشر در بازارهای بین المللی قابل خرید و فروش است. خریدار این گواهی ها کشورهایی هستند که طبق پروتکل کیوتو متعهد به کاهش نشر می باشند. ساز و کاری که صدور و خرید و فروش گواهی های کاهش انتشار را ممکن کرده است ساز و کار تجارت انتشار نامیده می شود.

۳-۹- **بازار کربن**: به بازاری اطلاق می شود که گواهی کاهش نشر یا CER در آن قابل خرید و فروش است.

۳-۱۰- **ساز و کار توسعه پاک (Clean Development Mechanism)**: ساز و کار توسعه پاک یکی از ساز و کارهای مالی در پروتکل کیوتو می باشد که موجب تامین اعتبار مالی پروژه های کاهش انتشار آلاینده ها در کشورهای در حال توسعه می شود، و در آن یک کشور توسعه یافته با سرمایه گذاری در یک کشور در حال توسعه و اجرای پروژه ای که منجر به کاهش انتشار معینی گاز گلخانه ای می شود، گواهی کاهش انتشار یا CER دریافت می نماید.

۳-۱۱- **پروژه های ساز و کار توسعه پاک**: پروژه هایی که در قالب و چهارچوب ساز و کار توسعه پاک تعریف و اجرا می شوند.

۳-۱۲- **هیئت اجرایی (Executive Board)**: هیاتی است که ساز و کار توسعه پاک توسط آن سرپرستی می شود. هیئت اجرایی، مرجع نهایی برای ثبت پروژه های ساز و کار توسعه پاک و صدور گواهی کاهش انتشار برای این پروژه ها می باشد.

۳-۱۳- **نهادهای عملیاتی برگزیده (Designated Operational Entities) یا DOE**: نهادهای قانونی یا سازمانی بین المللی است که بر اساس مقررات و توسط هیئت اجرایی به رسمیت شناخته شده و برگزیده می شود. این نهادها وظایف زیر را بر عهده دارند: تایید و سپس درخواست ثبت پروژه های ساز و کار توسعه پاک پیشنهادی، بازبینی کاهش انتشارات یک پروژه ثبت شده، گواهی نمودن کاهش انتشارات مربوطه و درخواست از هیئت اجرایی برای صدور گواهی کاهش انتشار آن پروژه.

۳-۱۴- **مرجع صلاحیت دار ملی (Designated National Authority) یا DNA**: مرجع مورد تایید هیئت اجرایی در هر کشور جهت انجام امور مرتبط. در ایران این مرجع، دفتر DNA سازمان محیط زیست است.

۳-۱۵- **ساز و کار نما (Nationally Appropriate Mitigation Action)**: ساز و کار دیگری است که از سال ۲۰۰۷ مطرح شده است و هنوز (۲۰۱۲) به صورت عملی به اجرا در نیامده است.



در این ساز و کار، کشورها خصوصاً کشورهای در حال توسعه به مقتضای وضعیت خود اقدام به تعریف سیاستها و اقداماتی می کنند که منجر به کاهش گازهای گلخانه ای خواهد شد و این کاهشها باید لزوماً قابل اندازه گیری، گزارش و تایید باشد و در این راه از طرف کشورهای توسعه یافته از لحاظ مالی و تکنولوژیکی حمایت می شوند.

۳-۱۶- شرکت یا مجتمع: مقصود از شرکت یا مجتمع، کلیه شرکت های تولیدی، خدماتی یا سازمان مناطق ویژه پتروشیمی می باشد.

۴- محدوده تحت تاثیر این راهنما

مفاد این راهنما برای کلیه فرایندها و اماکن متعلق به مجتمع های پتروشیمی و مناطق ویژه کاربرد دارد.

۵- قواعد و الزامات

۵-۱- شناسایی و آگاهی از آخرین قوانین و الزامات ملی مرتبط به عهده شرکت می باشد.

۵-۲- مسوولیت پیاده سازی و حسن اجرای ملزومات این راهنما بر عهده امور HSE است و فعالیتهای مرتبط با پایش و اجرای پروژه های کاهش انتشار به عهده مدیریت شرکت است که با نظارت امور HSE صورت می پذیرد.

۵-۳- هر شرکت باید کلیه منابع نشر گازهای گلخانه ای خود را شناسایی و فهرست نماید. در صنایع پتروشیمی این گازها ممکن است از منابع زیر تولید و منتشر گردد:

۵-۳-۱- منابع احتراقی: در اثر احتراق سوخت های فسیلی گازهای گلخانه ای دی اکسید کربن، متان و اکسید نیترو تولید می گردد. بنابراین گازهای احتراق شامل گازهای گلخانه ای نیز هستند و همه دودکشهایی که گازهای احتراق را به اتمسفر ارسال می کنند و همچنین فلرها و چاله های سوخت محل نشر گازهای گلخانه ای نیز محسوب می شوند. از آنجا که صنایع پتروشیمی، صنایع انرژی بری هستند احتراق اصلی ترین منبع نشر گازهای گلخانه ای در این صنایع محسوب می شود.

۵-۳-۲- منابع فرایندی: نشت و نشر از فرایندهایی که ممکن است از گاز گلخانه ای به عنوان سیال فرایندی استفاده کند (مثل فرایندهایی که در آنها از متان یا دی اکسید کربن استفاده می شود) و یا در حین فرایند یکی از این گازها را تولید کنند (مثل فرایند تولید اسید نیتریک که در آن گاز N_2O در راکتور اکسیداسیون به صورت محصول ناخواسته تولید می گردد). از آنجا که GWP متان ۲۱ و دی اکسید نیترو ۳۱۰ است، انتشار این گازها از فرایندها حتی اگر به صورت جزئی نیز باشد حائز اهمیت است. ضمیمه ۲ شامل جزئیاتی در خصوص منابع نشر فرایندی گازهای گلخانه ای در صنعت پتروشیمی می باشد.

۵-۳-۳- سیستمهای تبرید یا تهویه مطبوعی که ممکن است از گازهای HCFC، یا HFC یا PF6 استفاده نمایند.

۵-۴- هر سازمان باید میزان نشر گازهای گلخانه ای خود را پایش و ثبت نماید. پایش این گازها می تواند به روشهای زیر انجام گیرد:

۵-۴-۱- پایش مستقیم در دودکشها: در صنایع پتروشیمی عمدتاً پایش دی اکسید کربن در گازهای دودکش به عنوان پارامتری جهت کنترل احتراق انجام می شود. اما متان و دی اکسید نیترو مورد پایش قرار نمی گیرد. پایش مستقیم این پارامترها در محل خروجی گازهای احتراق می تواند با نصب سنسورهای مربوطه، با دستگاههای پرتابلی که سنسورهای لازم را دارند انجام گیرد.

۵-۴-۲- پایش غیر مستقیم در دودکشها و فلرها: با توجه به آنکه در بیشتر دودکشها و نیز فلرها پایش مستقیم گازهای گلخانه ای صورت نمی گیرد یا امکان پذیر نیست می توان با روشهای تخمینی زیر اقدام به محاسبه میزان انتشار نمود:



- محفظه های احتراق (دودکشها): در صورتیکه در یک محفظه احتراق، سوخته های فسیلی گاز طبیعی، گازوئیل یا مازوت محترق گردند، جرم CO_2 ، CH_4 و N_2O تولید شده ناشی از احتراق این سوخته ها مطابق با روابط زیر قابل محاسبه خواهند بود:

$$\text{MCO}_2(\text{kg}) = (V \times 2.0186) + (V' \times 2862.04) + (V'' \times 3170.38)$$

$$\text{MCH}_4(\text{kg}) = (V \times 3.5982 \times 10^{-5}) + (V' \times 0.1159) + (V'' \times 0.1229)$$

$$\text{M}_{\text{N}_2\text{O}}(\text{kg}) = (V \times 3.5982 \times 10^{-6}) + (V' \times 0.0232) + (V'' \times 0.02548)$$

که: V : حجم گاز طبیعی، V' : حجم گازوئیل و V'' : حجم مازوت مصرف شده بر حسب SCM (متر مکعب استاندارد) در آن محفظ احتراق در دوره زمانی مد نظر است.

- فلرها: برای محاسبه تخمینی میزان انتشار گازهای گلخانه ای دی اکسید کربن و متان از فلرها به پیوست ۲ راهنمای پایش و الزامات فلرها به شماره ۴۷۳-HSE مراجعه شود.

۵-۵- هر سازمان باید پتانسیلهای کاهش نشر خود را شناسایی نماید. به پتانسیلهای کاهش نشر در صنایع پتروشیمی در بند ۵-۸ اشاره شده است.

۵-۶- شرکت های پتروشیمی می توانند با توجه به پتانسیلهای موجود در این صنایع اقدام به تعریف، ثبت و اجرای پروژه هایی نمایند که منجر به کاهش انتشار گازهای گلخانه ای می شود. اجرای چنین پروژه هایی ضمن دستاوردهای زیست محیطی و ارتقای سیمای زیست محیطی شرکت میتواند منجر به کسب درآمد اقتصادی قابل توجه گردد. در این راستا باید شرکتهای پتروشیمی با هماهنگی کامل مدیریت HSE شرکت ملی صنایع پتروشیمی اقدام نمایند.

۵-۷- هر سازمان باید فرصتهای شناسایی شده خود را اولویت بندی نموده و امکان سنجی انجام آن را بررسی و به مدیریت HSE شرکت ملی صنایع پتروشیمی گزارش نماید. شایان ذکر است که ثبت، تایید و اعتبار دهی به پروژه هایی که منجر به کاهش انتشار گازهای گلخانه ای می شود می تواند در قالب سه سازو کار تعریف شده در پروتکل کیوتو صورت پذیرد. ساز و کار توسعه پاک، تنها ساز و کاریست که مختص کشورهای در حال توسعه از جمله ایران می باشد. ساز و کار NAMA، ساز و کار دیگری است که می تواند مورد استفاده قرار گیرد اما همانطور که ذکر شد این ساز و کار هنوز به صورت عملی به اجرا در نیامده و جزئیات به کارگیری آن هنوز به طور کامل تبیین نشده است. یکی از اهداف تعریف این ساز و کار، حذف پیچیدگیهای ثبت پروژه های ساز و کار توسعه پاک است. احتمالاً بزودی با مشخص شدن راهکارهای اجرایی این ساز و کار، اجرا و ثبت پروژه های کاهش انتشار گازهای گلخانه ای تسهیل و تسریع خواهد شد.

۵-۸- پروژه های قابل تعریف جهت کاهش انتشار گازهای گلخانه ای در صنعت پتروشیمی رami توان در موارد زیر خلاصه نمود. جزئیات بیشتر در خصوص روشهای انجام این پروژه ها در پیوست شماره ۳ این راهنما موجود است.

۵-۸-۱- بازیابی گازهای ارسالی به فلر: سوزاندن گازها در فلر علاوه بر ایجاد مشکلات زیست محیطی مثل انتشار گازهای گلخانه ای، انتشار آلاینده های هوا، صدا و بوی نامطبوع، به نوعی هدر دادن منابع اقتصادی نیز به حساب می آید. در صورت بازیابی، این گازها بسته به ترکیبات موجود در آن می تواند به عنوان سوخت و یا خوراک در واحدهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته و علاوه بر سود اقتصادی ناشی از بازیافت گازهای با ارزش، درآمدی نیز از لحاظ کاهش انتشار گازهای گلخانه ای و دریافت CER عاید مجری طرح نمایند.



۵-۸-۲- **بهبود راندمان انرژی:** اکثر قریب به اتفاق فرآیندهای تبدیل، انتقال و مصرف انرژی به صورت ایده آل نبوده و با تلفات انرژی همراه است. هر اقدامی که در جهت افزایش راندمان این فرآیندها صورت گیرد کاهش مصرف سوخت های فسیلی و در نتیجه کاهش انتشار گازهای گلخانه ای را در پی خواهد داشت. سیستم های مختلف تولید، انتقال و مصرف برق و بخار و کوره های فرآیندی مختلف جزو سیستم های متعارف و لازم در صنعت پتروشیمی است. کاهش مصرف بخار، افزایش راندمان بویلر، افزایش راندمان در واحدهای تولید برق و بکارگیری تجهیزات کم مصرف، از جمله عناوین کلی پروژه های قابل تعریف CDM در این زمینه می باشند.

۵-۸-۳- **بازیابی حرارت تلفاتی:** فرآیندها و سیستم های مختلفی در صنعت پتروشیمی موجود است که بهره برداری از آنها با تلفات مقادیر قابل توجهی از انرژی همراه می باشد. در برخی از این موارد بازیابی انرژی کاملاً عملی و اقتصادی می باشد که از آن جمله می توان به بکارگیری گازهای خروجی از توربین های گاز تولید برق برای تولید برق و بخار یا تأمین انرژی بخش های مختلف و بازیابی حرارتی گازهای دودکش اشاره کرد.

۵-۸-۴- **بازیابی CO₂ از گازهای خروجی از فرآیندها و گازهای دودکش:** فرآیندهایی در صنعت پتروشیمی وجود دارند که در آن CO₂ بعنوان بخشی از خوراک مصرف می شود، این در حالیست که CO₂ زیادی در سایر واحدها از طریق گازهای خروجی از فرآیند و دودکش به اتمسفر تخلیه می شود. بنابراین در صورتیکه بجای تهیه CO₂ مورد نیاز از طریق احتراق سوخت اضافی، از این CO₂ بازیابی شده استفاده شود انتشار گازهای گلخانه ای به همان میزان بازیابی شده کاهش خواهد یافت. از جمله واحدهایی که دارای پتانسیل اجرای پروژه بازیابی CO₂ می باشند می توان به واحدهای تولید آمونیاک، مونوکسید کربن و واحدهای تولید اتیلن اکساید اشاره کرد.

۵-۸-۵- **تغییر سوخت و خوراک:** میزان دی اکسید کربن منتشره در اثر احتراق سوخت های فسیلی مختلف، به میزان کربن موجود در آنها بستگی دارد. از طرف دیگر میزان کربن موجود در هریک از سوخت های فسیلی یکسان نمی باشد. به عبارت دیگر سوخت های فسیلی سبک مانند گاز طبیعی دارای درصد کربن پایینی بوده و اصطلاحاً سوخت های کم کربن نامیده می شوند و سوخت های سنگینی مانند نفت کوره و زغال سنگ، درصد کربن بالاتری داشته و به عنوان سوخت های پر کربن شناخته می شوند. بنابراین یکی از روش هایی که می تواند در جهت کاهش انتشار گازهای گلخانه ای مورد استفاده قرار گیرد، استفاده از سوخت های کم کربن به جای سوخت های پر کربن می باشد. ولی با توجه به استفاده از سوخت گاز در اکثر مجتمع های پتروشیمی، امکان اجرای چنین پروژه هایی از طریق تغییر سوخت در این مجتمع ها معمولاً امکان پذیر نمی باشد. اما چنین پروژه هایی در صورت بکارگیری سوخت ها و مواد تجدید پذیر مانند زیست توده بعنوان سوخت و خوراک قابل تعریف خواهد بود.

۵-۸-۶- **کاهش انتشارات فرآیندی:** فرآیندهایی که در آنها گازهای گلخانه ای حین فرآیند به کار گرفته شده یا تولید می شود و به طریقی (ونت، نشست یا نشر گذرا) به محیط وارد می گردند قابلیت تعریف پروژه های کاهش انتشار گازهای گلخانه ای را دارند. به طور مثال واحدهای اسید نیتریک بزرگترین منابع صنعتی انتشار N₂O بحساب می آیند که کاهش نشر در این فرآیندها به راحتی امکان پذیر است.

۵-۸-۷- **انتقال و دفع پسماندها:** دفن پسماندها در لندفیل منجر به تولید گازهایی مثل متان می شود که امکان جمع آوری و استفاده از آن به عنوان سوخت وجود دارد در صورتیکه پتروشیمی ها یا مناطق ویژه دارای چنین مراکز دفنی باشند امکان تعریف پروژه CDM وجود خواهد داشت.

۵-۸-۸- **جنگل کاری و احیای جنگل:** ایجاد فضای سبز در قالب گیاهانی که مصرف کننده دی اکسید کربن هستند می تواند به عنوان پروژه کاهش انتشار گازهای گلخانه ای ثبت گردد.





۵-۹- یک پروژه کاهش انتشار، فقط در صورتی به عنوان پروژه CDM ثبت می شود که مستندات نشان دهد اجرای این پروژه بدون در نظر گرفتن مشوقهای CDM (به هر دلیلی، اقتصادی یا مدیریتی) امکان پذیر نبوده یا نمی باشد. به عنوان مثال یک پروژه بهبود راندمان انرژی یا بازیابی تلفات حرارتی ممکن است با اهداف دیگری به غیر از کاهش نشر گازهای گلخانه ای به اجرا درآید. این پروژه علاوه بر منافع اقتصادی ناشی از صرفه جویی انرژی که احتمالاً هدف اصلی اجرای پروژه بوده است، می تواند به عنوان پروژه CDM نیز ثبت شود اما به این منظور اعضای پروژه باید نشان دهند که مشوق حاصل از ثبت به عنوان پروژه CDM به طور جدی در فرآیند تصمیم گیری مربوط به شروع این پروژه و اجرای آن نقش به سزا داشته است. یکی از اقداماتی که در این خصوص می توان انجام داد این است که قبل از انجام هر کاری در خصوص پروژه، ایده اولیه پروژه را به دفتر DNA در سازمان محیط زیست به عنوان مرجع صلاحیتدار ملی ارائه داد.

۵-۱۰- شرکتهای پتروشیمی می توانند جهت اجرای پروژه های CDM از شرکتهای خارجی متعدد موجود که خواهان سرمایه گذاری در این پروژه ها هستند استفاده نمایند. این شرکتهای معمولاً در ازای سرمایه گذاری روی پروژه درصدی از CER را مطالبه می نمایند. شایان ذکر است پروژه های CDM از برخی محدودیتهای قانونی مثل قانون «حداکثر استفاده از توانمندیهای داخلی» معاف شده اند.

۵-۱۱- برای ثبت یک پروژه CDM سیکل زیر باید طی شود:

- طراحی پروژه (Project Design): می تواند توسط متخصصین صنعت و با توجه به زمینه های شرح داده شده در بند ۵-۸ انجام گیرد.
- تدوین سند طراحی پروژه: با توجه به برخی پیچیدگیهای موجود در تدوین سند، مناسب تر است از یک شرکت داخلی فعال در این زمینه مشاوره گرفته شود.
- اخذ تاییدیه از مرجع صلاحیتدار ملی: مرجع صلاحیتدار ملی تایید می کند که اجرای این پروژه در راستای توسعه پایدار است و آسیبی به محیط زیست وارد نمی کند.
- معتبرسازی پروژه (Validation): تایید پروژه توسط نهاد عملیاتی منتخب، این نهاد تایید می کند که این پروژه شرایط لازم برای ثبت به عنوان پروژه CDM را دارد.
- ثبت پروژه (Registration): بعد از تایید پروژه توسط نهاد عملیاتی منتخب، هیئت اجرایی این پروژه را به عنوان یک پروژه CDM ثبت می کند.
- پایش (Monitoring): اعضای پروژه تمام داده های لازم برای محاسبه میزان کاهش انتشار گازهای گلخانه ای حاصل از اجرای پروژه را مطابق با طرح پایش مقرر در سند طراحی پروژه، جمع آوری و بایگانی می نمایند.
- صحت گذاری و گواهی نمودن کاهش انتشار (Verification/Certification): مرحله صحت گذاری عبارت از بررسی مستقل دوره ای کاهش انتشارات گازهای گلخانه ای گزارش شده توسط نهاد عملیاتی منتخب است. گواهی کردن، تضمین کتبی نهاد عملیاتی منتخب در خصوص کاهش انتشار گازهای گلخانه ای است.
- صدور گواهی کاهش انتشار (Issuance of CERs): صدور CER معادل با مقدار کاهش انتشار گازهای گلخانه ای صحت گذاری شده توسط هیئت اجرایی انجام می شود.



۶- ضمانت اجرایی

- ۶-۱- روند اجرایی این راهنما همانند سایر بخش های HSE-MS توسط ممیزین NPC مورد ممیزی قرار خواهد گرفت و نتایج مربوطه به مدیریت عامل هر شرکت اعلام خواهد شد.
- ۶-۲- اجرای پروژه های کاهش انتشار گازهای گلخانه ای در قالب CDM یا سایر ساز و کارهای ممکن، امتیاز زیست محیطی ویژه ای برای شرکتهای پتروشیمی محسوب می شود.



پیوست ۱

سبد گازهای گلخانه‌ای پروتکل کیوتو و مشخصات آنها

Species	Chemical formula	Lifetime (years)	Global Warming Potential (Time Horizon)		
			20 years	100 years	500 years
CO ₂	CO ₂	variable §	1	1	1
Methane	CH ₄	12±3	56	21	6.5
Nitrous oxide	N ₂ O	120	280	310	170
HFC-23	CHF ₃	264	9100	11700	9800
HFC-32	CH ₂ F ₂	5.6	2100	650	200
HFC-41	CH ₃ F	3.7	490	150	45
HFC-43-10mee	C ₅ H ₂ F ₁₀	17.1	3000	1300	400
HFC-125	C ₂ HF ₅	32.6	4600	2800	920
HFC-134	C ₂ H ₂ F ₄	10.6	2900	1000	310
HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	14.6	3400	1300	420
HFC-152a	C ₂ H ₄ F ₂	1.5	460	140	42
HFC-143	C ₂ H ₃ F ₃	3.8	1000	300	94
HFC-143a	C ₂ H ₃ F ₃	48.3	5000	3800	1400
HFC-227ea	C ₃ HF ₇	36.5	4300	2900	950
HFC-236fa	C ₃ H ₂ F ₆	209	5100	6300	4700
HFC-245ca	C ₃ H ₃ F ₅	6.6	1800	560	170
Sulphur hexafluoride	SF ₆	3200	16300	23900	34900
Perfluoromethane	CF ₄	50000	4400	6500	10000
Perfluoroethane	C ₂ F ₆	10000	6200	9200	14000
Perfluoropropane	C ₃ F ₈	2600	4800	7000	10100
Perfluorobutane	C ₄ F ₁₀	2600	4800	7000	10100
Perfluorocyclobutane	c-C ₄ F ₈	3200	6000	8700	12700
Perfluoropentane	C ₅ F ₁₂	4100	5100	7500	11000
Perfluorohexane	C ₆ F ₁₄	3200	5000	7400	10700





پیوست ۲

منابع نشر گازهای گلخانه‌ای در فرایندهای پتروشیمی

در ابتدا تاکید می‌گردد انتشارات فهرست شده در ذیل، تنها منحصر به نشر و نشت در فرایندهای پتروشیمیایی است و گازهای گلخانه‌ای ناشی از احتراق را که ممکن است در بخش‌های مختلف فرایند جهت تامین نیرو، انرژی یا تامین دمای مورد نظر مورد استفاده قرار گیرد شامل نمی‌شود.

۴۹

۱- فرایندهای تولید آمونیاک

خوراک این فرآیند، گاز طبیعی و هوا است. گاز طبیعی به همراه بخار آب در ریفورمرها به گاز سنتز (حاوی CO_2 و H_2) تبدیل می‌شود. در ادامه فرآیند، CO_2 توسط حلال از جریان فرآیندی تفکیک می‌شود. در نهایت و پس از حذف و تبدیل سایر ترکیبات از جریان فرآیندی، تنها H_2 و N_2 باقی می‌ماند که در راکتور سنتز به آمونیاک تبدیل می‌شود. پتانسیل‌های نشر گازهای گلخانه‌ای این فرآیند عبارتند از:

۱-۱- نشت از بخشهای فرآیندی حاوی گاز متان تا قبل از ریفورمرها: کلیه کمپرسورها، پمپها، شیرها و فلنجهایی که حاوی گاز متان هستند پتانسیل نشر این گاز را دارا می‌باشند.

۲-۱- بسترهای سولفورزدایی: گاز طبیعی قبل از ورود به ریفورمرها سولفور زدایی می‌شود. بسترهای سولفورزدایی بعد از اشباع احیاء می‌گردند. در حین عملیات احیاء بسته به نوع بستر، احتمال نشر گازهای گلخانه‌ای مثل متان یا دی اکسید کربن که ممکن است روی بستر جذب شده باشند وجود دارد اما معمولاً مقدار آن جزئی است و با توجه به اینکه معمولاً بستر بعد از یک مدت زمان طولانی کارکرد نیاز به احیاء دارد این انتشار قابل صرف نظر کردن است.

۳-۱- برجهای استریپر حلالی که حاوی CO_2 است: دی اکسید کربنی که از این برجها دفع می‌شود تقریباً خلوصی بیش از ۹۷٪ دارد و عمدتاً به مصرف واحدهای اوره (و یا سایر واحدهای مصرف کننده دی اکسید کربن) که در مجاورت واحدهای آمونیاک ساخته میشوند می‌رسد اما در صورت عدم وجود چنین واحدهایی، عدم توانایی مصرف کامل این گاز در واحدهای مصرف کننده و یا توقف واحد مصرف کننده دی اکسید کربن، این گاز به اتمسفر ونت می‌شود که در این حالت میزان نشر قابل توجه خواهد بود.

۲- فرایندهای تولید اوره

خوراک مصرفی این فرایندها گاز CO_2 و آمونیاک می‌باشد. با افزایش فشار این دو گاز تا حد مطلوب و ایجاد واکنش بین آنها ترکیب کاربامات آمونیوم حاصل می‌شود. سپس این ترکیب در راکتور اوره به اوره و آب تجزیه می‌شود و در چند مرحله عملیات تغلیظ محلول اوره (حدود ۹۵ درصد) صورت پذیرفته و سپس محلول غلیظ اوره جهت دانه بندی به بخش گرانول سازی منتقل می‌شود. گرانولهای تشکیل شده خنک سازی شده و بسته بندی میگردد. در بخشهای مختلف این فرایند خصوصاً در بخشهای سنتز و تغلیظ محلول اوره و جریان ونت مخازن نگهداری اوره و آمونیاک انتشار مقادیر جزئی دی اکسید کربن وجود دارد که قابل اغماض است.

۳- فرایندهای تولید متانول

برای تولید متانول، گاز طبیعی حرارت دیده، سولفور زدایی می‌شود و با بخار مخلوط گشته به راکتورهای تولید گاز سنتز خورانده می‌شود. گاز سنتز سرد شده و متراکم می‌گردد تا به فشار مورد نیاز راکتورهای سنتز متانول برسد. متانول خام به بخش تقطیر فرستاده می‌شود تا خالص سازی گردد و به ویژگیهای مورد نظر برسد.

۳-۱- نشت از بخشهای فرآیندی حاوی گاز متان تا قبل از ریفورمرها: کلیه کمپرسورها، پمپها، شیرها و فلنجهایی که حاوی گاز متان هستند پتانسیل نشت این گاز را دارا می باشند.

۳-۲- بسترهای سولفور زدایی: در حین عملیات احیاء این بسترها، بسته به نوع بستر، احتمال نشت گازهای گلخانه ای مثل متان یا دی اکسید کربن که ممکن است روی بستر جذب شده باشند وجود دارد اما معمولاً مقدار آن جزئی است و با توجه به اینکه معمولاً بستر بعد از یک مدت زمان طولانی کارکرد نیاز به احیاء دارد این انتشار قابل صرف نظر کردن است.

۴- فرآیند استحصال اتان

گاز طبیعی به عنوان خوراک وارد این فرآیند می شود و ترکیبات سنگین تر از متان از این جریان جدا شده و متان به شبکه گاز برگردانده می شود. در بخشهای بعدی به ترتیب اتان، پروپان، بوتان از مخلوط جدا می گردند. گاز اتان جدا شده معمولاً حاوی برخی ناخالصی های دیگر مثل دی اکسید کربن است که لازم است از آن جدا شود و معمولاً با استفاده از محلول amDEA این کار صورت می پذیرد.

۴-۱- بازیابی حلال: محلول منو دی اتانول آمین بعد از تماس با اتان، دی اکسید کربن و سایر گازهای اسیدی را جذب کرده و سپس این حلال بازیابی می شود. دی اکسید کربن بعد از برج احیاء تقریباً به صورت خالص (معمولاً از طریق فلر گازهای اسیدی) به محیط ونت می شود و معمولاً دارای دبی قابل توجهی است.

۵- فرآیندهای الفین

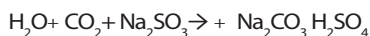
تولید الفین از طریق کراکینگ خوراک گازی (اتان، پروپان و گاهی اوقات بوتان) و یا مایع (محدوده کامل نفتا، سبک، متوسط، سنگین، محصول میعان گاز طبیعی، بوتان و گازوئیل) انجام می گیرد. کراکینگ، فرآیندی است که در آن هیدرو کربن های اشباع به گونه های غیر اشباع مورد نظر تبدیل می شود. کراکینگ در واقع یک واکنش هیدروژن زدایی است که می تواند به صورت کاتالیستی یا گرمایی انجام گیرد. در کراکینگ گرمایی معمولاً برای اینکه مولکول ها به محصولات الفین سبک مطلوب «شکسته» شود، هیدرو کربن های مناسب در حضور بخار تادماهای بسیار بالا گرم می شود. فرآیند تولید الفین را می توان به سه بخش مجزا تقسیم کرد: پیرولیز؛ جداسازی اولیه / فشرده سازی؛ و جداسازی محصولات.

۵-۱- جداسازی دی اکسید کربن از خوراک: خوراک گازی ورودی به این فرایندها باید عاری از دی اکسید کربن و گازهای اسیدی باشد به همین دلیل در بیشتر این فرایندها، قبل از خوراندن خوراک به کراکرها، دی اکسید کربن موجود در آن را از طریق یک برج جذب و به کمک یک حلال جدا کرده و سپس حلال، بازیابی شده و دی اکسید کربن آزاد شده به محیط وارد می شود.

۵-۲- عملیات کک زدایی: همه کوره های کراکینگ نیاز به کک زدایی دوره ای دارند تا کربن تشکیل شده روی کویل های تشعشعی آنها پاک شود. برای این کار کربن تشکیل شده روی دیواره را می سوزانند تا به دی اکسید کربن تبدیل شود. دوره زمانی که هر کوره نیاز به کک زدایی دارد با توجه به نوع خوراک، ماهیت کویل و شرایط عملیات بسیار متغیر است اما معمولاً چیزی در حدود ۱۴ تا ۱۰۰ روز است.



۵-۳- جداسازی دی اکسید کربن از گازهای کرک شده: گازهایی که در کوره های کراکینگ تولید می شود علاوه بر الفینها شامل سایر گازها مثل دی اکسید کربن، منوکسید کربن، هیدروژن و ... می باشد که این گازها به طریقی باید از الفینها جدا شود. دی اکسید کربن و سایر گازهای اسیدی معمولاً در یک برج جذب توسط کاستیک از سیال فرآیندی جدا می گردد. این کاستیک در مرحله بعد توسط اسید سولفوریک خنثی می شود که این خنثی سازی منجر به آزاد شدن دی اکسید کربن می گردد.



۶- اتیلن اکساید

در این واحدها، اتیلن به وسیله اکسیژن خالص یا هوا اکسید می گردد. دی اکسید کربن به عنوان یک محصول جانبی حین تولید EO به وجود می آید و باید به طریقی از محصول اصلی جداسازی گردد. معمولاً دی اکسید کربن در یک محلول کربناتی داغ حل شده و سپس در یک برج دفع از آن جدا می گردد. در فرآیندهای که از هوا برای اکسیداسیون استفاده می شود اتیلن بیشتری مصرف میگردد و دی اکسید کربن بیشتری نیز تولید میگردد. دی اکسید کربنی که در فرآیندهای مبتنی بر اکسیژن خالص تولید و جداسازی می شود تقریباً خالص است و ممکن است به فروش برسد ولی عمدتاً این گازها به اتمسفر و نت می شود.

۷- سایر فرآوردها

فرآوردهای آروماتیک، اتیل بنزن، استایرن، منومر، DEG، MEG و فرآوردهای پلیمری مثل پلی پروپیلن، پلی اتیلن، بوتن ۱، بوتادین، MD/HDPE دارای انتشارات قابل توجه گازهای گلخانه ای از ونتهای فرآیندی خود نمی باشند و انتشار گازهای گلخانه ای در این واحدها محدود به انتشارات ناشی از احتراق برای تامین انرژی و کنترل دما، فلرینگ و نیز احیاناً موارد جزئی انتشار گازهای گلخانه ای حین عملیات احیاء کاتالیستها و کک زدایی می باشد.



پیوست ۳

تکنولوژیهای کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای در صنایع پتروشیمی

با توجه به منابع انتشار گازهای گلخانه‌ای در مجتمع‌های پتروشیمی تحت مطالعه، تکنولوژیهای کاهش انتشار از این منابع به شرح زیر است.

۱- تکنولوژی کاهش انتشار N_2O از واحدهای تولید اسید نیتریک

کاهش انتشار N_2O از واحدهای تولید اسید نیتریک با توجه به GWP گاز دی اکسید نیترو و پتانسیل بالای اجرای پروژه‌های CDM در این واحدها (سهولت اجرا) از موارد اولویت دار است.

۱-۱ نحوه تولید و انتشار N_2O در واحدهای تولید اسید نیتریک

فرآیندی که در واحدهای تولید اسید نیتریک بکار گرفته می شود شامل اکسیداسیون آمونیاک و سپس واکنش محصولات اکسیداسیون با آب می باشد. این فرآیند در سه مرحله انجام می گیرد [۶]:

۱- اکسیداسیون کاتالیستی آمونیاک با اکسیژن، برای تولید منوکسید نیتروژن (رابطه ۱).



۲- اکسیداسیون منوکسید نیتروژن به دی اکسید نیتروژن یا تترا اکسید دی نیتروژن (رابطه ۲).



۳- جذب اکسیدهای نیتروژن با آب برای تولید اسید نیتریک (رابطه ۳).



واکنش اکسیداسیون کاتالیستی آمونیاک بگونه ای است که حتی با داشتن یک کاتالیست مناسب، حداکثر ۹۸٪ (معمولاً ۹۲٪ تا ۹۸٪) از آمونیاک ورودی به NO تبدیل می شود. مابقی آمونیاک ورودی از طریق واکنشهای جانبی به محصولات نامطلوبی مانند N_2O تبدیل می گردد. واکنشهای جانبی که طی اکسیداسیون آمونیاک انجام می شدند به شرح زیر می باشند:





۲-۱- روشهای کاهش انتشار N_2O از واحدهای تولید اسید نیتریک

راههای ممکن برای کاهش انتشار N_2O از واحدهای تولید اسید نیتریک را می توان به چهار دسته زیر تقسیم کرد [۱]:

- روش نوع اول: در این روش اصلاحاتی روی کاتالیست مورد استفاده انجام می شود تا از تشکیل N_2O جلوگیری شود.

- روش نوع دوم: تخریب N_2O بلافاصله پس از تولید (بین اکسیداسیون آمونیاک و برج جذب)

- روش نوع سوم: حذف N_2O موجود در گازهای خروجی، پس از برج جذب و قبل از توربین انبساط.

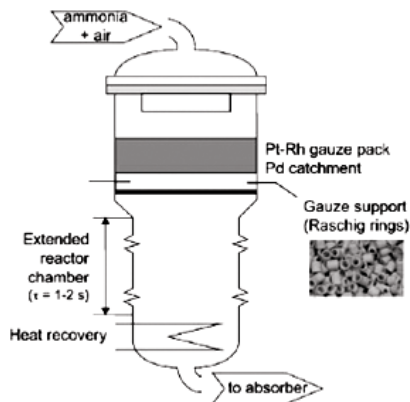
- روش نوع چهارم: حذف N_2O موجود در گازهای خروجی، پس از توربین انبساط و قبل از دودکش.

در حال حاضر روشهای نوع دوم و سوم از نظر فنی و اقتصادی قابل اجرا می باشند که به آن پرداخته می شود:

۱-۲-۱- حذف N_2O بین اکسیداسیون آمونیاک و برج جذب (روش نوع دوم)

در این روش N_2O تشکیل شده در راکتور اکسیداسیون آمونیاک، بلافاصله تجزیه می شود. این تجزیه می تواند به روش حرارتی و یا کاتالیستی صورت گیرد.

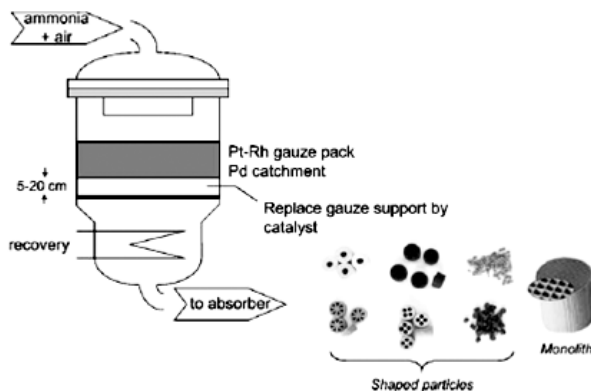
در تجزیه حرارتی N_2O ، بخش انتهایی محفظه راکتور (پس از کاتالیستهای اکسیداسیون آمونیاک) طولانی تر ساخته می شود تا زمان ماند گاز خروجی از مرحله اکسیداسیون افزایش یافته و N_2O موجود در این گاز تجزیه گردد (شکل ۱). با اعمال این تغییرات، زمان ماند گاز در محفظه راکتور به یک تا دو ثانیه می رسد. دمای گاز در این بخش برابر $1023-1223\text{ K}$ و فشار گاز برابر $1-13\text{ bar}$ می باشد. در این شرایط حدود 70% از N_2O تولید شده حذف می گردد. استفاده از این نوع راکتور موجب می شود تا هزینه سرمایه گذاری حدود $5-6\%$ افزایش یابد در حالیکه تغییری در هزینه بهره برداری ایجاد نمی شود [۱].



شکل ۱- حذف N_2O بین اکسیداسیون آمونیاک و برج جذب با روش تجزیه حرارتی

بدلیل هزینه سنگین طراحی مجدد راکتورها، امکان اجرای این طرح در واحدهای موجود تولید اسید نیتریک وجود ندارد ولی این روش می تواند در واحدهایی که در حال طراحی و ساخت می باشند مورد استفاده قرار گیرد. بجای افزایش اندازه محفظه راکتور، می توان از کاتالیستی انتخاب پذیر برای تجزیه N_2O استفاده کرد. در این روش یک لایه کاتالیستی جدید پس از کاتالیستهای اصلی (کاتالیستهای اکسیداسیون آمونیاک) قرار داده می شود (شکل ۲).

این لایه کاتالیستی سرعت واکنش تجزیه N_2O را بمقدار زیادی افزایش داده و در نتیجه فضای مورد نیاز برای حذف N_2O بمقدار زیادی کاهش می یابد (نسبت به روش تجزیه حرارتی). نصب این لایه جدید کاتالیستی با اعمال کمترین تغییرات در راکتور امکان پذیر است. این روش کم هزینه می تواند براحتی در واحدهای موجود بکار گرفته شود [۱].



شکل (۲)- حذف N_2O بین اکسیداسیون آمونیاک و برج جذب با روش تجزیه کاتالیستی

کاتالیست مورد استفاده در این روش باید از نظر فعالیت، انتخاب پذیری، پایداری شیمیایی و افت فشار در حد قابل قبولی باشد. در این میان، فاکتور انتخاب پذیری از اهمیت بسزایی برخوردار است و باید کاتالیستی انتخاب شود که تجزیه NO توسط آن حداقل باشد. در غیر این صورت تولید اسید نیتریک به مقدار قابل توجهی کاهش می یابد [۱].

تجزیه کاتالیستی N_2O در روش دوم دارای مزایای زیر است:

- ۱- در این روش نیازی به مصرف برق، بخار، سوخت یا ماده احیا کننده که همگی منبع انتشار گازهای گلخانه ای هستند نمی باشد.
- ۲- با توجه به عدم مصرف برق، بخار و سوخت، هزینه های عملیاتی ناچیز بوده و موازنه انرژی کلی واحد نیز تحت تاثیر قرار نمی گیرد.
- ۳- نصب این سیستم نسبتاً ساده بوده و نیازی به واحد جدید فرآیندی یا طراحی مجدد واحدهای موجود نمی باشد.
- ۴- عملیات نصب سیستم جدید را می توان بطور همزمان با تعویض کاتالیست های اصلی انجام داد. در نتیجه کاهش تولید اسید نیتریک محدود خواهد شد.
- ۵- این روش هزینه سرمایه گذاری کمتری را نسبت به سایر روش ها در بر دارد.





۱-۲-۲- حذف N_2O پس از برج جذب و قبل از توربین انبساط (روش نوع سوم)

در این روش گاز حاوی N_2O پس از خروج از برج جذب، قبل از اینکه به توربین انبساط برسد به یک سیستم حذف N_2O هدایت می شود. مزیت اصلی این روش عدم تاثیر سیستم حذف N_2O بر قلب واحد اسید نیتریک (راکتور اکسیداسیون آمونیاک و واحد جذب) می باشد. گاز خروجی از واحد جذب حاوی N_2O ، NO_x و H_2O بوده و قبل از ورود به توربین انبساط از چندین مرحله بازیابی حرارتی عبور می کند. در توربین انبساط نیز مقداری انرژی بازیابی شده و در نهایت گاز به اتمسفر تخلیه می شود [۱].

در روش نوع سوم فشار و بویژه دمای گاز ورودی به سیستم حذف N_2O ، پارامترهای اساسی در تعیین فرآیند بهینه برای کاهش N_2O می باشند. این پارامترها تحت تاثیر شرایط عملیاتی راکتور اکسیداسیون آمونیاک قرار دارند. علاوه بر این، دمای گاز به محل واقع شدن این سیستم نیز وابسته است. معمولاً دمای گاز ورودی به این سیستم حدود $523-773\text{ K}$ و فشار آن حدود $3-13\text{ bar}$ می باشد. در این روش، انعطاف پذیری بیشتری در مورد اندازه راکتور وجود دارد. این عامل باعث می شود که دستیابی به راندمان های بالای حذف N_2O (بیش از ۹۹٪) امکان پذیر گردد. افت فشار مجاز و محدوده مجاز دمای گاز ورودی به توربین انبساط، عوامل تعیین کننده در بکارگیری روش نوع سوم می باشند [۱].

فرآیندهایی که می توانند در روش نوع سوم بکار گرفته شوند عبارتند از:

۱- تجزیه حرارتی

۲- احیا کاتالیستی غیر انتخابی (NSCR)

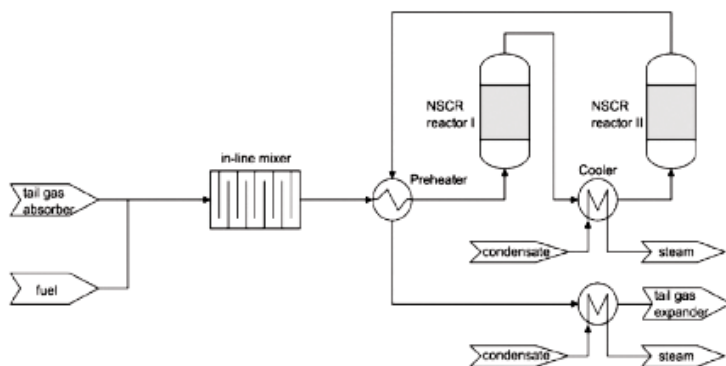
۳- احیا کاتالیستی انتخابی (SCR)

۴- تجزیه کاتالیستی

در تجزیه حرارتی، دمای گاز باید به $1273-1023\text{ K}$ افزایش یابد. انرژی حاصل از تجزیه N_2O برای تامین انرژی مورد نیاز فرآیند کافی نبوده و باید از منبع خارجی انرژی مانند تزریق سوخت (متان یا گاز طبیعی) استفاده شود. همین عامل باعث شده است که این فرآیند چندان مورد توجه قرار نگیرد [۱].

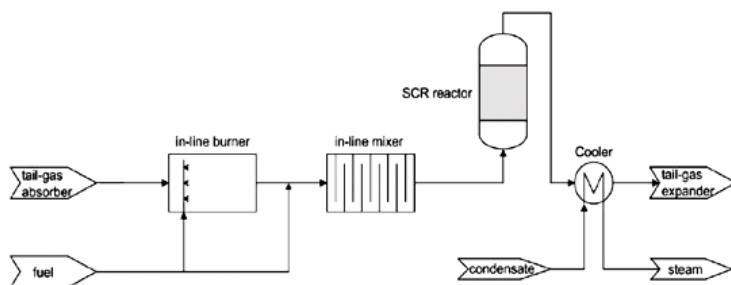
فرآیند NSCR نیز که برای حذف NO_x توسعه یافته، نشان داده است که قابلیت حذف N_2O را نیز دارا می باشد. در این فرآیند یک ماده احیا کننده مانند هیدروژن، گاز طبیعی یا نفتا به گاز ورودی به سیستم افزوده می شود. پس از اینکه تمامی O_2 موجود در گاز ورودی بمصرف رسید، اکسیژن موجود در ترکیبات NO_x و N_2O صرف اکسیداسیون ماده احیا کننده می گردد. معمولاً راندمان حذف NO_x و N_2O در این فرآیند به ترتیب برابر ۹۰٪ و ۷۰٪ می باشد. سیستم های NSCR برای حذف N_2O ، در چندین واحد در روسیه و آمریکا مورد استفاده قرار گرفته است ولی جایگزینی این سیستمها با سیستمهای SCR در حذف NO_x ، اثر منفی بر روی استفاده از آنها برای حذف N_2O داشته است. در حال حاضر سیستمهای NSCR بدلیل مصرف بالای سوخت و تولید انتشارات ثانویه، گزینه مناسبی برای حذف N_2O نمی باشند. شمایی از این فرآیند در شکل (۳) آورده شده است [۱].





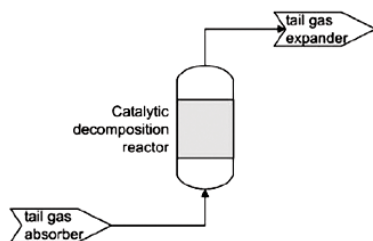
شکل (۳) - حذف N_2O پس از برج جذب و قبل از توربین انبساط با فرآیند NSCR

در فرآیند احیا کاتالیستی انتخابی (SCR)، یک ماده احیا کننده به گاز ورودی سیستم اضافه شده و اکسیژن موجود در N_2O را مصرف می نماید. در این فرآیند بر خلاف فرآیند NSCR ماده احیا کننده فقط صرف احیا N_2O می شود (شکل ۴).



شکل (۴) - حذف N_2O پس از برج جذب و قبل از توربین انبساط با فرآیند SCR

در فرآیند تجزیه کاتالیستی نیز، N_2O بطور مستقیم و بدون افزودن ماده احیا کننده به O_2 و N_2 تجزیه می شود (شکل ۵). از آنجائیکه در روش تجزیه کاتالیستی، هزینه های مربوط به مصرف ماده احیا کننده و کنترل انتشارات ثانویه به صفر می رسد، در صورت توسعه کاتالیست های مورد نیاز این روش می تواند بسیار اقتصادی باشد.



شکل (۵) - حذف N_2O پس از برج جذب و قبل از توربین انبساط با فرآیند تجزیه کاتالیستی



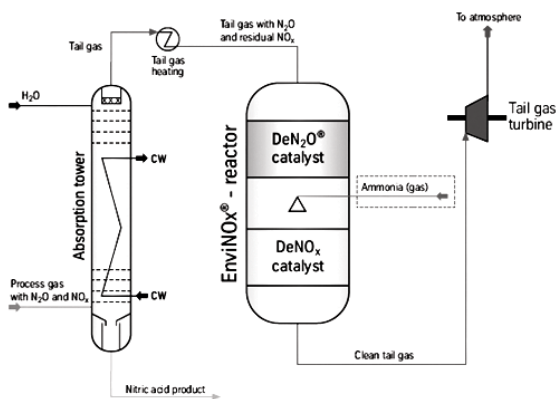
۱-۲-۳- فرآیند EnviNOx

این فرآیند که توسط شرکت Uhde آلمان توسعه یافته است از نظر تقسیم بندی روشهای حذف N_2O در دسته روش نوع سوم قرار می گیرد. بدلیل استفاده از فرآیند EnviNOx در چند پروژه تصویب شده CDM، در این قسمت به تشریح این فرآیند پرداخته می شود.

فرآیند EnviNOx برای حذف ترکیبات N_2O و NOx طراحی شده است. حذف N_2O در این فرآیند می تواند به دوروش مختلف صورت گیرد. این روشها عبارت از تجزیه کاتالیستی N_2O و احیا N_2O با یک جریان هیدروکربنی می باشد. در هر دو حالت، حذف NOx از طریق احیا با آمونیاک انجام می گیرد.

الف) تجزیه کاتالیستی N_2O

شکل (۶) شمایی از فرآیند EnviNOx را نشان می دهد که در آن از تجزیه کاتالیستی برای حذف N_2O استفاده شده است.



شکل (۶)- شمایی از فرآیند EnviNOx: تجزیه کاتالیستی N_2O و احیا NOx با آمونیاک، [۲]

همانگونه که در شکل مشاهده می شود جزء اصلی سیستم راکتوری است که بین گرمکن جریان گاز و توربین انبساط قرار گرفته و از دو بستر کاتالیستی و یک وسیله تزریق آمونیاک در بخش میانی راکتور تشکیل شده است. این دو بستر حاوی کاتالیست های ژئولیت آهن بوده و در دما و فشار یکسان بهره برداری می شوند. در بخش DeN_2O ، گاز N_2O در حضور کاتالیست به N_2 و O_2 تجزیه می شود. در بخش $DeNOx$ نیز با استفاده از آمونیاک بعنوان ماده احیا کننده، عمل احیا ترکیبات NOx انجام می گیرد. بدلیل اثر مثبت ترکیبات NOx بر روی واکنش تجزیه N_2O ، بخش $DeNOx$ بعد از بخش DeN_2O قرار داده شده است [۲].

روابط (۸) و (۹) واکنشهای شیمیایی انجام گرفته در بخش DeN_2O را نشان می دهند. رابطه (۱۰) نیز نشان دهنده واکنش کلی این بخش می باشد.



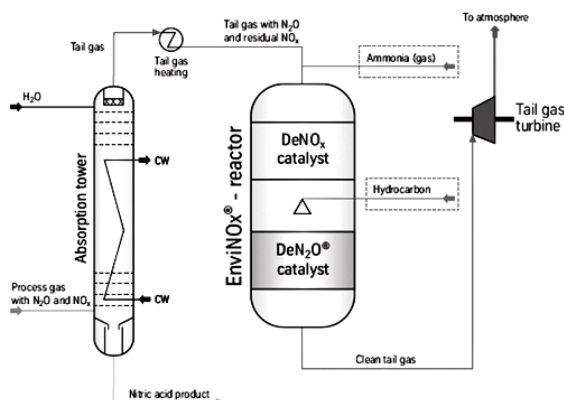
روابط (۱۱) و (۱۲) نیز مربوط به واکنشهای بخش DeNOx می باشند.



این شکل از فرآیند EnviNOx برای گازهایی با دمای حدود 425°C مناسب است. بسته به هدف مورد نظر می توان از یکی از دو بخش DeNOx و DeN₂O یا ترکیبی از هر دو بخش در واحدهای تولید اسید نیتریک استفاده کرد.

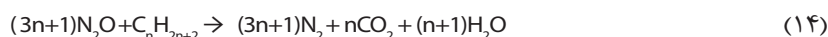
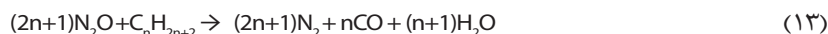
ب) احیا N₂O وسیله هیدروکربن

در این شکل از فرآیند EnviNOx حذف N₂O از طریق واکنش احیاء صورت می گیرد. در این واکنش از یک ترکیب هیدروکربنی مانند گاز طبیعی یا پروپان بعنوان ماده احیا کننده استفاده می شود شکل (۷). در این حالت بر خلاف حالت قبلی، ترکیبات NOx مانع از احیا N₂O می شوند. بنابراین لازم است که NOx موجود در گاز قبل از ورود به بخش DeN₂O کاملاً حذف شود [۲].



شکل (۷) - شمایی از فرآیند EnviNOx: احیا N₂O با هیدروکربن و احیا NOx با آمونیاک، [۲]

واکنشهای انجام گرفته در بخش DeNOx همانند واکنشهای بخش DeNOx سیستم قبلی (روابط ۱۱ و ۱۲) می باشند. در بخش DeN₂O این سیستم نیز واکنشهای زیر انجام می گیرند:



این شکل از فرآیند EnviNOx برای دماهای حدود $300-500^\circ\text{C}$ مناسب است.

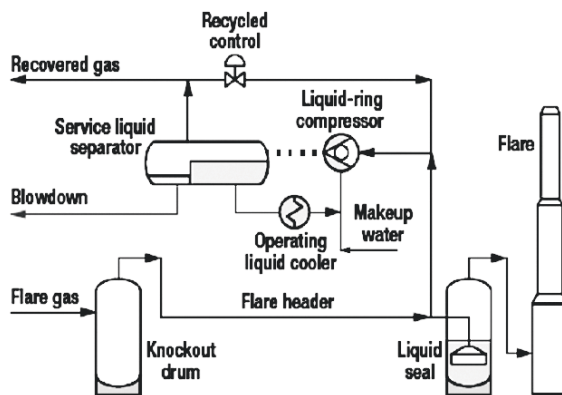




۲- تکنولوژی بازیابی گازهای ارسالی به فلر

استفاده از ارزش اقتصادی گازهای ارسالی به فلر و کاهش انتشار آلاینده های هوا از اهداف اصلی بکارگیری سیستمهای بازیابی گازهای فلر (FGR) در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی بوده است که در سالهای اخیر کاهش انتشار گازهای گلخانه ای نیز به این اهداف اضافه شده است. دستیابی به این اهداف مهم باعث شده است که این سیستمها بطور فزاینده ای بکار گرفته شوند.

سیستم FGR در کنار سیستم فلرینگ قرار گرفته و کل گازهای ارسالی به فلر و یا بخشی از آنها را بازیابی می کند. فرآیندهای اصلی مورد استفاده در سیستمهای FGR عبارت از فشرده سازی گازها و جداسازی فیزیکی می باشد. شکل (۸) شمایی از یک سیستم FGR را نشان می دهد.



شکل (۸)- شمایی از یک سیستم بازیابی گازهای ارسالی به فلر (FGR)، [۳]

مهمترین نکته در طراحی این سیستمها آنست که حضور آنها در کنار سیستم فلرینگ موجود، خدشه ای بر عملکرد اضطراری آن وارد ننماید. همانگونه که در شکل (۸) دیده می شود، سیستمهای فلرینگ معمولاً دارای تجهیزاتی مانند Knockout Drum و Liquid Seal Drum می باشند. وظیفه Knockout Drum جداسازی قطرات مایع موجود در گازهای ارسالی به فلر است تا از سیستم فلرینگ در برابر این مایعات محافظت کند. لذا وجود چنین مخزنی چه در سیستمهای معمولی فلرینگ و چه در سیستمهای مجهز به FGR ضروری می باشد. از Liquid Seal Drum نیز بمنظور حفظ فشار مثبت سیستم و جلوگیری از بازگشت شعله به درون خطوط لوله استفاده می شود. این درام باید قبل از مشعل اصلی سیستم فلرینگ نصب شود [۴].

جریان خروجی از Knockout Drum به دو شاخه تقسیم شده و قسمت عمده آن به سوی سیستم FGR هدایت می شود. مابقی گازها نیز به فلر وارد می شوند. مهمترین قسمت یک سیستم FGR کمپرسور است که بعنوان قلب سیستم عمل کرده و کارایی آنرا بطور مستقیم تحت تاثیر قرار می دهد. معمولاً در سیستمهای FGR کمپرسور خاصی بنام Liquid Ring استفاده می شود. این نوع کمپرسورها از ساختار مستحکمی برخوردار بوده و در برابر قطرات مایع و گرفتگی ناشی از ورود گازهای کثیف مقاوم می باشند. کمپرسور Liquid Ring در شرایط دو فازی عمل کرده و با ورود یک جریان مایع به درون آن که معمولاً آب است عملیات تراکم گاز در حضور فاز آبی نزدیک به ایزو ترم باقی می ماند. همچنین به کمک نیروی گریز از مرکز ایجاد شده در کمپرسور، فاز آبی نوعی آب بند در اطراف دیواره ایجاد می کند [۴].



بدلیل تشکیل مایع هیدروکربنی در اثر تراکم گاز و حضور فاز آبی در کنار گازهای فشرده شده، از یک جداکننده سه فازی برای جداسازی فازهای موجود در جریان خروجی از کمپرسور استفاده می شود. جریانهای گاز و مایع خروجی از جداکننده سه فازی، همان گازهای ارسالی به فلر هستند که با توجه به ترکیب درصد می توان از آنها بعنوان سوخت و یا خوراک واحدهای مختلف مورد استفاده کرد. جریان جدا شده نیز دوباره به داخل کمپرسور برگشت داده می شود [۴].

۳- تولید برق و بخار با استفاده از گازهای داغ خروجی از توربین گاز

امروزه توربین های گاز بطور گسترده ای برای تولید برق بکار گرفته می شوند. در این سیستمها هوا پس از فشرده شدن در کمپرسور وارد محفظه احتراق می شود. با تزریق سوخت به این محفظه و احتراق آن، دمای هوا بالا رفته و در نهایت با چرخش توربین و ژنراتور در اثر ورود هوای داغ و فشرده، برق تولید می شود. گازهای خروجی از اگزوز توربینهای گاز، جریان پیوسته ای از گازهای داغ است که دارای مقایر قابل توجهی حرارت قابل بازیافت می باشد.

با بازیافت این حرارت تلفاتی می توان بدون مصرف سوخت، اقدام به تولید برق یا بخار نمود. بنابراین بازیافت حرارت تلفاتی از گازهای خروجی از توربین های گاز با کاهش انتشار گازهای گلخانه ای همراه خواهد بود.

بویلرهای بازیافت حرارت از گازهای اگزوز توربین گاز^۱ (HRSG) را می توان جهت تولید بخار و یا آب گرم مورد استفاده قرار داد. انواع بویلرهای بازیافت حرارت عبارتند از [۵]:

۳-۱- بویلر بازیافت حرارت بدون احتراق کمکی^۲

در این نوع بویلرها با توجه به تغییراتی که در مقدار یا دمای گاز داغ خروجی از توربین رخ می دهد، میزان بخار تولیدی تغییر می کند و در شرایط کار نکردن توربین، این نوع بویلرها قادر به تولید بخار نمی باشند. برخی مواقع این نوع بویلرها را WHRB^۳ نیز می نامند.

۳-۲- بویلرهای بازیافت حرارت با احتراق کمکی^۴

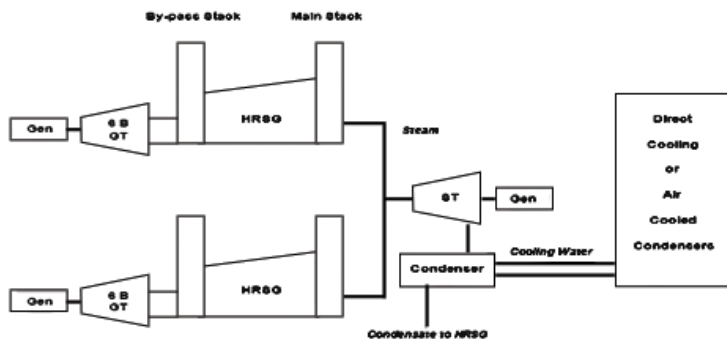
در این نوع بویلرها، بمنظور مستقل کردن تولید بخار از تغییر مقدار و یا دمای گازهای خروجی از توربین، دمای گازهای داغ ورودی به بویلر از طریق احتراق سوخت در مشعل های کمکی افزایش داده می شود. نصب مشعل های کمکی می تواند بخار تولیدی را افزایش داده و این قابلیت را بوجود آورد که با تنظیم سوخت مشعل ها بتوان تولید بخار را کنترل کرد. در شکل (۹) نحوه قرار گرفتن بویلرهای بازیاب در کنار توربین های گاز و تولید برق بوسیله بخار تولید شده در این بویلرها نشان داده شده است.

1-Heat Recovery Steam Generator

2-Unfired Heat Recovery Steam Generator

3-Waste Heat Recovery Boiler

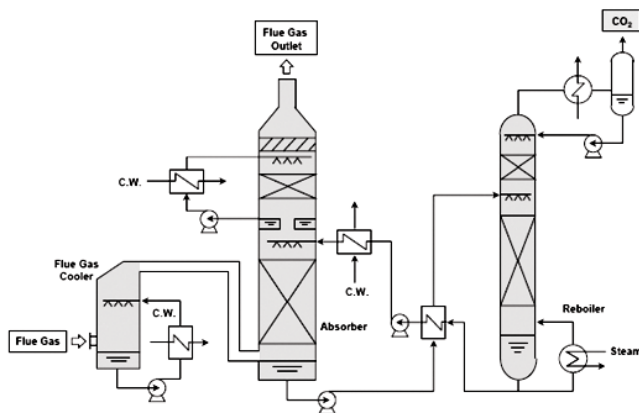
4-Supplementary Fired Heat Recovery Steam Generator



شکل (۹) - تولید برق از طریق بازیابی حرارت موجود در گازهای خروجی از توربین های گاز، [۶]

۴- بازیابی CO_2 از گازهای خروجی از فرآیندها و گاز دودکش

معمولاً برای بازیابی CO_2 از گازهای دودکش یا سایر جریانهای حاوی CO_2 ، از فرآیند جذب شیمیایی استفاده می شود. شکل (۱۰) شمایی از فرآیند جذب CO_2 از گازهای دودکش را نشان می دهد.



شکل (۱۰) - شمایی از فرآیند جذب CO_2 از گازهای دودکش، [۷]

این فرآیند شامل سه بخش اصلی می باشد [۸].

۱- خنک کردن گاز حاوی CO_2

۲- جذب CO_2

۳- احیا حلال

در این فرآیند ابتدا در بخش خنک کن، دمای گاز حاوی CO_2 تا حد بهینه مرحله جذب ($40-45^\circ\text{C}$) کاهش داده می شود. برای این منظور می توان از تماس مستقیم جریان گاز با آب استفاده کرد.

در مرحله بعد، گاز سرد شده وارد برج جذب می شود. در پایین این برج فرآیند جذب CO_2 و در بالای آن عملیات شستشوی گاز انجام می گیرد. گاز سرد حاوی CO_2 وارد قسمت پایینی برج جذب شده و از لابلای پرکن ها به سمت بالا حرکت می کند. حلال نیز از بالای بخش جذب وارد شده و به سمت پایین جریان می یابد. به این ترتیب جریان گاز در تماس مستقیم با حلال قرار گرفته و CO_2 موجود در آن توسط حلال جذب می شود. در نهایت، این گاز با عبور از بخش شستشو با آب و جدا شدن قطرات حلال از آن، از بالای برج جذب به اتمسفر تخلیه می شود.

حلال غنی از CO_2 که در پایین برج جذب جمع شده است پس از عبور از یک مبدل حرارتی و افزایش دما به برج احیا حلال هدایت می شود. در این برج، حلال از روی پرکن ها به سمت پایین جریان یافته و در تماس با جریان رو به بالای بخار، CO_2 خود را از دست می دهد. این CO_2 از بالای برج احیا خارج می شود. حلال احیا شده نیز دوباره به برج جذب برگشت داده می شود.

حلالهای مختلفی در فرآیند جذب CO_2 بکار گرفته می شود که متداول ترین آنها منو اتانول آمین (MEA) می باشد. بدلیل مصرف بالای انرژی در فرآیند جذب CO_2 با منو اتانول آمین، اخیراً حلال های جدیدی توسعه یافته اند که اطلاعات آنها بصورت پتنت در اختیار شرکت های سازنده می باشد.

تکنولوژیهای دیگری نیز علاوه بر تکنولوژی جذب برای بازیابی CO_2 وجود دارد که در آنها از عملیاتی مانند سرد کردن، فلش کردن و ... برای خالص سازی CO_2 استفاده می شود. این تکنولوژیها نیز بصورت پتنت می باشند.





[1] Perez-Ramirez, J., Kapteijn, F., Schoffeleers, K., Moulijn, J.A., Formation and control of N₂O in nitric acid production Where do we stand today?, Applied Catalysis B Environmental, Vol. 44, 2003

[2] ThyssenKrupp techforum, Uhde EnviNox process for the combined reduction of N₂O and NO_x emissions from nitric acid plants, 2005

[3] Peterson, J., Tuttle, N., Cooper, H., Baukal, C., Minimize facility Flaring, Hydrocarbon Processing, June 2007 issue

[۴] امید زاداکبر، کیانوش کریم پور، آرمین زاداکبر، «کاهش و بازیابی گازهای ارسالی به فلر بمنظور بهینه سازی مصرف انرژی و کاهش آلاینده های زیست محیطی»، اولین همایش ملی تخصصی گاز ایران، دانشگاه شیراز، آبان ۱۳۸۵

[۵] محمدرضا شاهنواز، «کاهش مصرف سوخت کارخانه آب شیرین کن چابهار با بازیافت حرارت از گازهای خروجی توربینهای گازی نیروگاه چابهار»، اولین کنفرانس بین المللی مدیریت و برنامه ریزی انرژی، تهران، ۱۳۸۵

[6] CDM Executive Board, Project Design Document: Conversion of existing open cycle gas turbine to combined cycle at the Central Termica Patagonia power station, Comodoro Rivadavia, Argentina, Version 3, 2007

[7] Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Flue gas CO₂ recovery, accessible on EIA website: www.iea.org/textbase/work/2002/stavanger/mhi1.pdf

[8] CDM Executive Board, Project Design Document: Installation of Carbon Dioxide recovery plant (CDR) at Indian Farmers Fertilizer Cooperative Ltd (IFFCO) Aonla plant, Version 3, 2006