



## An Overview of Emission Sources, Separation Methods and Valuable Crops Producing from CO<sub>2</sub>

Parya Amirabedi<sup>1\*</sup>, Khadijeh pourkhanali<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Assistant Professor of Chemical Engineering, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology

<sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, Faculty of Eng., University of Guilan, Rasht, Iran

Received: 7 Nov 2022 Accepted: 17 Jan 2023

### Abstract

The increase in CO<sub>2</sub> emissions is the main cause of global warming and causes adverse environmental challenges. Based on this, finding ways to convert CO<sub>2</sub> into useful products can help reduce the harmful environmental effects of this substance on the one hand, and increase the economic efficiency of the process to produce valuable products on the other hand. Thus, the sources of CO<sub>2</sub> emissions were investigated first, and then the methods of separating of CO<sub>2</sub> were described. Also, the use cases of CO<sub>2</sub> in various industries were discussed. The results showed that membrane contactors are one of the effective technologies in CO<sub>2</sub> absorption. Also, the product which currently produced in large quantities from CO<sub>2</sub> is urea. Then there are some discussions about urea. The results of studies showed that membrane contactors are one of the effective technologies in CO<sub>2</sub> absorption, so some investigations were carried out in this field.

**Keyword:** CO<sub>2</sub>, the Environment, Valuable Chemicals, Membrane Contactors

\* p.amirabedi@bkatu.ac.ir

### Please Cite This Article Using:

Amirabedi, P., pourkhanali, K., “An Overview of Emission Sources, Separation Methods and Valuable Crops Producing from CO<sub>2</sub>”, Journal of Farayandno – Vol. 17 – No. 80, pp. 39-59, In Persian, (2023).

## مروری بر منابع انتشار، روش‌های جداسازی و محصولات با ارزش قابل تولید از CO<sub>2</sub>

پریا امیرعابدی<sup>۱\*</sup>، خدیجه پورخانعلی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء (ص) بهبهان، بهبهان، ایران

<sup>۲</sup> دانشکده فنی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۱۶ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۲۷

### چکیده

افزایش انتشار CO<sub>2</sub> عامل اصلی گرمایش زمین بوده و چالش‌های زیست‌محیطی نامطلوبی را در پی دارد. بر این اساس، یافتن روش‌هایی برای تبدیل CO<sub>2</sub> به محصولات مفید می‌تواند از یک سو به کاهش اثرات مخرب زیست‌محیطی این ماده کمک کند و از سوی دیگر صرفه اقتصادی فرایند را به جهت تولید محصولات با ارزش افزایش دهد. بدین ترتیب، در این مقاله ابتدا به بررسی منابع انتشار CO<sub>2</sub> پرداخته شده و سپس روش‌های جداسازی این گاز بیان گردید. همچنین در ادامه موارد مصرف این ماده در صنایع مختلف مطرح شد. سپس مباحثی در مورد اوره که یکی از محصولاتی است که در حال حاضر به مقدار فراوان از CO<sub>2</sub> تولید می‌شود بیان شد. نتایج بدست آمده از مطالعات گوناگون نشان داد که تماس‌دهنده‌های غشایی یکی از فناوری‌های موثر در جذب CO<sub>2</sub> می‌باشند که بررسی‌هایی نیز در این زمینه انجام شد.

**کلمات کلیدی:** CO<sub>2</sub>، محیط زیست، مواد شیمیایی باارزش، تماس‌دهنده‌های غشایی

\* p.amirabedi@bkatu.ac.ir

## ۱- مقدمه

گازهای گلخانه‌ای از جمله آلودگی‌های بسیار مهم و اساسی زیست‌محیطی هستند که به صورت بحران جدی زندگی بشری را تهدید می‌کنند. گاز گلخانه‌ای به گازی گفته می‌شود که در جو یک سیاره وجود دارد و در محدوده فرسرخ به جذب و انتشار پرتوها می‌پردازد. این فرآیند عامل اصلی اثر گلخانه‌ای است. گازهای گلخانه‌ای موجود در جو زمین که به طور طبیعی در آن وجود دارند شامل بخار آب ( $H_2O$ )، کربن دی اکسید ( $CO_2$ )، متان ( $CH_4$ )، دی نیتروژن مونوکسید ( $N_2O$ ) و اوزون ( $O_3$ ) می‌باشند اما فعالیت‌های بشری، بر میزان بسیاری از این گازها افزوده است. در این میان، مهم‌ترین گاز گلخانه‌ای که نشر آن در اتمسفر به طور گسترده‌ای با فعالیت‌های انسان مرتبط است،  $CO_2$  است. افزایش انتشار  $CO_2$  عامل اصلی گرمایش زمین بوده و چالش‌های زیست‌محیطی نامطلوبی همچون تغییرات آب و هوایی و نیز اسیدی شدن آب دریاها و اقیانوس‌ها را در پی دارد [۱-۳].

همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، از سال ۱۹۷۵ تا سال ۲۰۰۲ محتوی  $CO_2$  موجود در اتمسفر تقریباً به ازای هر سال ۱/۵ ppm افزایش یافته است. این در حالی است که از سال ۲۰۰۲ تا سال ۲۰۱۰ میزان انتشار  $CO_2$  در اتمسفر به بیش از ۲/۲۵ ppm در سال افزایش یافته است [۴-۶]. شیب افزایش انتشار گاز  $CO_2$  در سال‌های بعد فراتر نیز رفته است، به طوریکه طبق آمارهای موجود، میزان انتشار این گاز، فقط در کشور ایران، در طول یک دوره ۴۰ ساله (۱۹۷۶-۲۰۱۶)، ۸/۴ برابر شده است. این در حالی است که طبق رتبه‌بندی پایگاه آمار جهانی knoema در سال ۲۰۱۶ کشور ایران رتبه هشتم میزان انتشار گازهای گلخانه‌ای را در بین کشورهای جهان داشته است [۷].

جدول ۱- سرعت انتشار  $CO_2$  در اتمسفر در طول ۱۰۰۰ سال [۵]

سال	سرعت انتشار (ppm/year)
۱۸۰۰-۱۰۰۰	۰/۰۱
۱۹۵۰-۱۸۰۰	۰/۲
۱۹۷۵-۱۹۵۸	۰/۹
۲۰۰۲-۱۹۷۵	۱/۵
۲۰۰۲-۲۰۱۰	۲/۲۵

نیروگاه‌های برق و کارخانه‌های سیمان نیز از جمله مهم‌ترین صنایع منتشرکننده  $CO_2$  محسوب می‌شوند [۸، ۹]. بخش پالایش بعد از صنعت برق و سیمان رتبه سوم را در بین تولیدکنندگان ثابت  $CO_2$  در سطح جهان دارد. در این میان کشور ایران به دلیل داشتن مراکز نیروگاهی، پتروشیمی و پالایشگاهی متعدد یکی از تولیدکنندگان اصلی گازهای گلخانه‌ای و به ویژه  $CO_2$  در جهان به شمار می‌رود. فعالیت‌های انسانی به ویژه احتراق سوخت‌های فسیلی و فرایند سوزاندن گاز در فلرها از جمله عوامل اصلی افزایش غلظت  $CO_2$  در اتمسفر است. میزان بالای سوخت‌های فسیلی، کمبود برنامه‌ریزی در رابطه با سیاست یکپارچه انرژی و همچنین بی‌توجهی به افزایش عملکرد کارخانه‌ها وضعیت آب و هوایی کشور ایران را به شدت بدتر کرده است [۱۰]. از این رو، تدوین یک برنامه جامع و اجرای پژوهش‌هایی در راستای کاهش آلاینده‌های ناشی از این گاز در کشور ایران، امری ضروری به نظر می‌رسد.

بر این اساس، یافتن روش‌هایی برای تبدیل  $CO_2$  به محصولات مفید می‌تواند از یک سو به کاهش اثرات مخرب زیست‌محیطی این ماده کمک کرده و از سوی دیگر صرفه اقتصادی فرایند را جهت تولید محصولات با ارزش اقتصادی بالا توسعه دهد. به عبارت دیگر یکی از راهکارهای اساسی در کاهش انتشار  $CO_2$ ، جداسازی و خالص‌سازی این گاز و برگشت دادن آن به فرایندهای تولید محصول مورد نظر بر اساس تقاضای بازار است.

در سال‌های اخیر، روش‌ها و فرایندهای به دام اندازی و جداسازی  $CO_2$  که با عنوان (carbon capture and storage) شناخته می‌شوند، پیشرفت چشم‌گیری داشته است اما هزینه بالای روش‌های جذب و جداسازی و افزایش نگرانی‌ها درباره ایمنی ذخیره‌سازی  $CO_2$  در زیر زمین و اقیانوس‌ها باعث شده تا بسیاری از دانشمندان به دنبال راه‌کارهای بهتری برای کاهش آلاینده‌گی ناشی از  $CO_2$  باشند [۱۱].

بر اساس مطالعات صورت گرفته، یکی از فناوری‌های نوین و پربازده جهت جداسازی  $CO_2$  از مخلوط گازها، فناوری تماس‌دهنده‌های غشایی می‌باشد که در دهه‌های اخیر پیشرفت چشمگیری داشته است. همچنین لازم به ذکر است که فرایند تصفیه گاز با استفاده از تماس‌دهنده‌های غشایی یک روش ترکیبی جهت تصفیه گاز ارائه می‌دهد که این روش، تلفیقی از روش جداسازی گاز با استفاده از غشاها و برج‌های جذب می‌باشد. بطوریکه در تماس‌دهنده‌های غشایی با ترکیب دو روش جداسازی می‌توان به مزایای هر دو روش بطور همزمان دست یافت [۱۲].

بدین ترتیب، در این مقاله، ابتدا منابع انتشار و روش‌های جداسازی  $CO_2$  و نقش تماس‌دهنده‌های غشایی در جداسازی آن بیان شده همچنین در ادامه به بررسی مواد شیمیایی با ارزش قابل تولید از این گاز پرداخته می‌شود. لازم به ذکر است که پژوهش حاضر یکی از جدیدترین کارهای مروری است که در آن به طور همزمان به منابع انتشار، روش‌های جداسازی و محصولات با ارزش قابل تولید از  $CO_2$  پرداخته شده است.

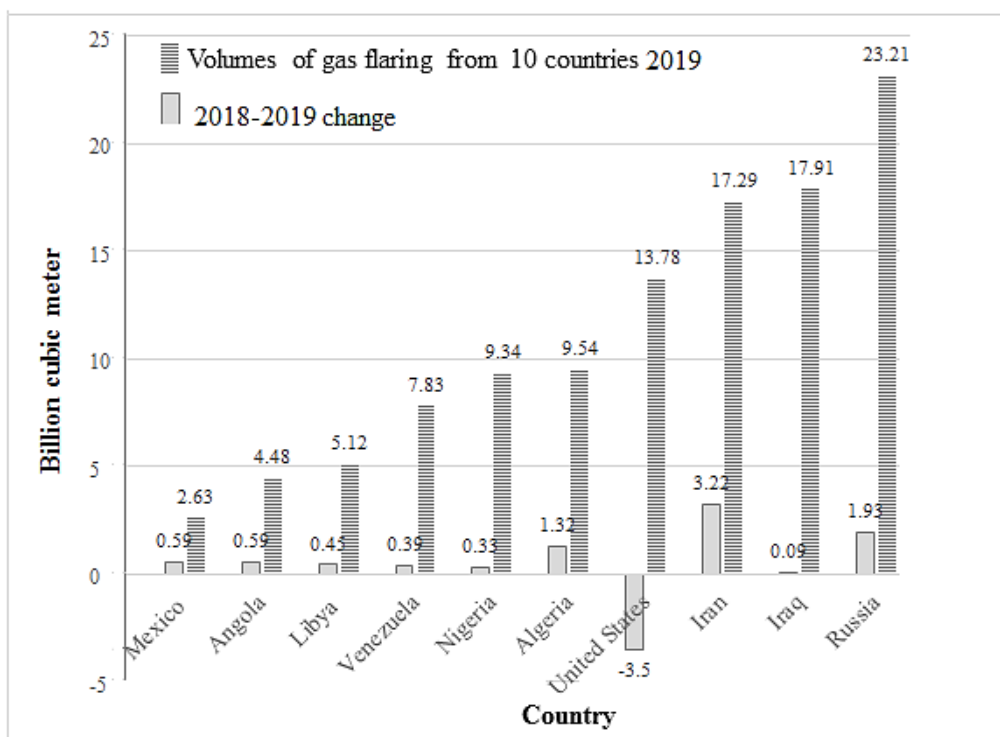
## ۲- شناسایی منابع انتشار $CO_2$

مهم‌ترین مسئله در کنترل و کاهش  $CO_2$ ، شناسایی منابع انتشار و برآورد دقیق میزان انتشار است. در حال حاضر، مطالعات زیادی بر روی اندازه‌گیری میزان انتشار گازهای گلخانه‌ای در صنایع مختلف انجام شده است که هدف آن‌ها شناسایی منابع نشر، برآورد میزان نشر و تدوین راهکارهایی برای کاهش یا حذف نشر از منابع آن بوده است [۱۵-۱۳]. به نظر می‌رسد مصرف انرژی عامل اصلی انتشار زیاد  $CO_2$  باشد [۱۶]. در این میان نیروگاه‌های برق که یکی از تولیدکنندگان اصلی انرژی در جهان به شمار می‌روند، از جمله مهم‌ترین صنایع منتشرکننده  $CO_2$  نیز محسوب می‌شوند [۱۷]. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که یک سوم سهم انتشار گاز  $CO_2$  در سال ۱۳۹۰ در کشور ایران نیروگاه‌های تولید برق با منابع سوخت فسیلی به خود اختصاص داده‌اند. بخش پالایش بعد از صنعت برق و سیمان رتبه سوم را در بین تولیدکنندگان ثابت  $CO_2$  در سطح جهان دارد. در پژوهش انجام شده توسط السالم، منابع انتشار  $CO_2$  در سه پالایشگاه نفت کویت شناسایی شده و میزان انتشار این گاز از هر یک از منابع بدست آمد. نتایج حاصل نشان داد که میزان انتشار  $CO_2$  از پالایشگاه‌های مورد مطالعه  $۲/۸۸$ ،  $۳/۲$  و  $۳/۷۸$  مگاتن در سال بود. در این میان، گرمکن‌های مشعل‌دار در واحدهای تامین انرژی<sup>۱</sup> بیشترین درصد انتشار  $CO_2$  را داشتند [۱۵]. در تحقیق دیگری که توسط کاشفی و همکارانش انجام شد منابع انتشار گازهای گلخانه‌ای شامل متان و  $CO_2$  در خطوط و تجهیزات انتقال گاز ایران شناسایی شده و میزان نشر این گاز از منابع مربوطه محاسبه شد. در این مطالعه ۶۸ ایستگاه تقویت فشار

<sup>۱</sup> Energy supply units (fired heaters)

مورد مطالعه قرار گرفته و میزان انتشار متان و کربن دی‌اکسید از تجهیزات مختلف این ایستگاه‌ها برآورد شد. نتایج بدست آمده حاکی از شناسایی ۲۵ منبع نشر در تاسیسات و عملیات انتقال گاز بود. به علاوه نتایج نشان داد که مهم‌ترین منابع نشر مربوط به شیرهای بین راهی (۳۷/۸ درصد)، نشر فرار از بلودان لانچر-رسیورها (۲۰/۷ درصد)، نشر فرار از تجهیزات روی زمینی خطوط لوله (۱۲/۲ درصد)، نشر احتراقی از ایستگاه‌ها (۱۲/۵ درصد) و نشر تخلیه از سیکل کمپرسورها (۱۰/۸ درصد) می‌باشد [۱۸].

همانطوریکه پیش‌تر نیز گفته شد، فرایندهای انجام شده در مراکز پالایشگاهی و چاه‌های نفت و گاز یکی از منابع اصلی انتشار گاز CO<sub>2</sub> است. همچنین مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که یکی از اصلی‌ترین راه‌های ائتلاف انرژی در پالایشگاه‌ها و چاه‌های نفت و گاز، سیستم فلرینگ است که عمدتاً بیشترین میزان آلاینده‌های زیست‌محیطی نیز از همین سیستم متساعد می‌شود. به عنوان مثال، در سال ۲۰۱۸، ۱۷/۳ میلیارد متر مکعب گاز فلر در ایران سوزانده شد که حاکی از زیان اقتصادی قابل توجه و انتشار مقدار زیادی از گازهای گلخانه‌ای به جو زمین بود. این میزان قابل توجه گاز فلر، ایران را به یکی از بزرگترین کشورهای متساعد کننده گاز فلر در جهان تبدیل کرده است [۱۹-۲۱]. با دقت در نمودار شکل ۱ می‌توان دریافت که کشور ایران سومین کشور بزرگ متساعد کننده گاز فلر در جهان بوده و بیشترین نرخ افزایش انتشار گازهای فلرسوز از سال ۲۰۱۸ تا سال ۲۰۱۹ مربوط به کشور ایران است [۱۵]. بانک جهانی تا سال ۲۰۳۰ کشورها را ملزم کرده است تا برای به صفر رساندن گازهای ناشی از فعالیت‌های صنعتی و آن بخش از گازهایی که از طریق سیستم فلرینگ در جو زمین منتشر می‌شود، راهکارهایی بیندیشند. به همین دلیل در بسیاری از کشورها قانون منع فلرینگ، مگر در شرایط خاص اعمال می‌شود که دلیل عمده این امر در ابتدا جلوگیری از آلودگی شدید محیط زیست و در مرحله بعد جلوگیری از ائتلاف سرمایه‌های زیاد است.



شکل ۱- نمودار میزان انتشار گازهای ارسالی به فلرها برای ۱۰ کشور بزرگ جهان

فلرینگ گاز دلایل عمده‌ای دارد که از آن جمله به موارد زیر می‌توان اشاره نمود:

- ۱) گازهای اسیدی خروجی از برج احیای پالایشگاه گاز
  - ۲) گازهای همراه نفت
  - ۳) گاز اضافی که امکان فراورش آن فراهم نیست.
  - ۴) گازهای خروجی از واحدها در زمان‌های Start up و Shut down یا کاهش فشار
  - ۵) گازهای خروجی در زمان‌های تعمیرات و نگهداری
  - ۶) سوختن چاه‌های نفتی و گازی برای تمیز شدن چاه
- همچنین باید توجه داشت که راهکارهای مختلفی برای بازیابی گاز فلر و جلوگیری از سوزانده شدن آن وجود دارد که از آن جمله می‌توان به روش‌های زیر اشاره نمود:
- ۱) تزریق گاز به درون چاه‌های نفتی برای ازدیاد برداشت نفت
  - ۲) استفاده مجدد به عنوان خوراک در فرایندهای مختلف صنعتی
  - ۳) استفاده به عنوان سوخت در کوره‌های آجرپزی، سفال‌سازی و کارخانه سیمان
  - ۴) تولید همزمان برق و گرما از طریق گازهای ارسالی به فلر
  - ۵) جداسازی CO<sub>2</sub> و تبدیل آن به محصولات باارزش برای استفاده در صنایع مختلف
- در این میان جداسازی CO<sub>2</sub> از مخلوط گازهای ارسالی به فلرها و تبدیل آن به مواد شیمیایی باارزش یکی از کاربردی‌ترین رویکردهای کاهش اثرات مخرب زیست‌محیطی CO<sub>2</sub> است. بدین منظور لازم است تا در ادامه به معرفی روش‌های جداسازی این گاز پرداخته شود.

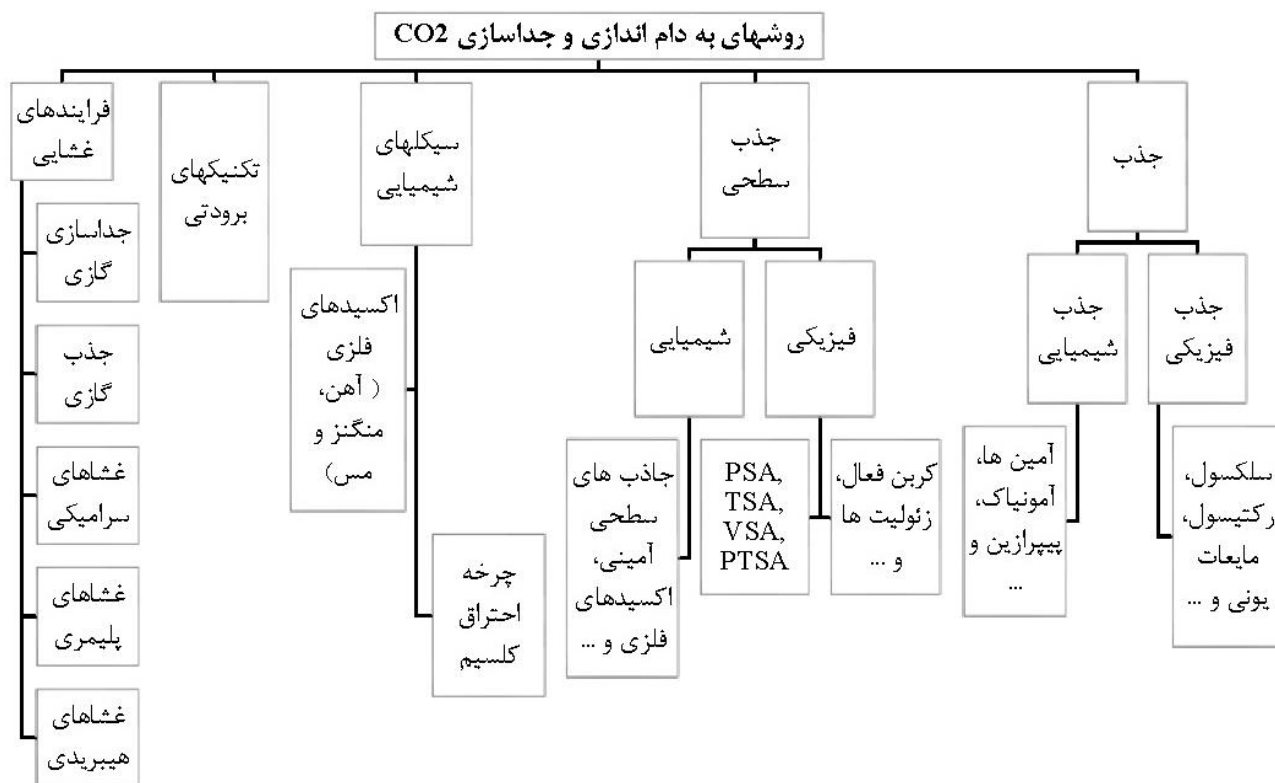
### ۳- روش‌های جداسازی CO<sub>2</sub>

جداسازی CO<sub>2</sub> از مخلوط گازهای ارسالی به فلرها به وسیله چندین فرآیند مختلف امکان‌پذیر است. در این میان عوامل زیادی در انتخاب فرآیند مناسب برای جداسازی CO<sub>2</sub> مؤثر هستند که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از:

- ۱) ترکیب گاز مورد فراورش (بخصوص میزان و نوع اجزای هیدروکربنی آن)
- ۲) دما، فشار و میزان جریان گاز مورد فراورش
- ۳) مشخصات نهایی مورد نظر برای گاز فراوری شده
- ۴) میزان هدررفت حلال و در نتیجه هزینه‌های حلال جبرانی
- ۵) تجهیزات جانبی<sup>۲</sup> مورد نیاز برای فرآیند
- ۶) توانایی فرآیند در مقابل تغییرات در میزان و ترکیب خوراک

تاکنون فرآیندهای گوناگونی برای جداسازی CO<sub>2</sub> بر مبنای عوامل مذکور ارائه گردیده است، که از مهم‌ترین این فرایندها می‌توان به جذب با حلال، جذب در بسترهای ثابت و فرآیندهای غشایی اشاره کرد [۱۸]. در شکل ۲ انواع روش‌های جداسازی CO<sub>2</sub> بیان شده است.

<sup>2</sup> Utility



شکل ۲- انواع روش های جداسازی CO<sub>2</sub> [۲۲]

در حال حاضر، مرسومترین روش صنعتی برای حذف گازهای اسیدی، دستگاههای جذب گازی مانند برجهای آکنده و سینی دار است فرآیندهای جذب در مایع به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شوند. در روش جذب فیزیکی ناخالصی‌های جریان گاز از طریق ایجاد نیروهای بین مولکولی در فاز مایع حل می‌شوند و به صورت غالب، از آب خالص یا جاذب‌های آلی مانند متانول یا دی‌متیل‌اتر به عنوان جاذب فیزیکی استفاده می‌شود و شرایط مطلوب برای جذب فیزیکی معمولاً فشار و دمای بالا است. اما در روش جذب شیمیایی واکنش شیمیایی بین مایع جاذب و اجزای گازی صورت گرفته و اجزای مورد نظر از داخل جریان گازی حذف می‌گردند. به طور عمومی از محلولهای آلکانول آمین به عنوان جاذب شیمیایی استفاده می‌شود. این مواد به دلیل ارزان بودن و نیز خاصیت جذب مناسب، در صنعت تصفیه گاز به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۳]. مونواتانول آمین (MEA)، متیل‌دی‌تانول آمین (MDEA) و پیپرازین (PZ) از پرکاربردترین حلال‌ها در این دسته هستند که به صورت وسیعی در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۲]. از میان حلال‌های نام برده شده، MEA بهترین و پرکاربردترین حلال است که در حالتی که با حلال دیگری نیز به صورت ترکیبی به کار برده شود بازده بالاتری نیز در جداسازی CO<sub>2</sub> دارد. لونگ کادی و همکاران آنالیز شبیه‌سازی را برای فرایند جداسازی CO<sub>2</sub> با MEA برای یک نیروگاه برق ۳۰۰ مگاواتی انجام دادند و مقادیر جداسازی سالانه CO<sub>2</sub> و هزینه آن را تخمین زدند، سپس با توجه به فرضیاتی که برای بازدهی جاذب در نظر گرفته شد به این نتیجه رسیدند که ۹۰٪ میزان CO<sub>2</sub> موجود در گاز دودکش نیروگاه که ۱۵٪ کل آن گاز می‌باشد

بازیابی خواهد شد [۲۴]. بررسی مشابه دیگری نیز برای یک نیروگاه سیکل ترکیبی با استفاده از جاذب PZ انجام شد [۲۵]. در بررسی دیگری محلول‌های مختلف آمینی جهت جذب و جداسازی CO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفت [۲۶]. این روش با وجود مزایایی که دارد از معایبی نیز مانند مصرف بالای انرژی جهت بازیابی و استفاده مجدد از حلال، از بین رفتن سیال در اثر تبخیر یا تخریب شیمیایی و در نتیجه بازدهی پایین‌تر در مراحل بعدی عملیات جذب و نیز هزینه بالای عملیاتی و نگهداری دارد [۲۷].

برج‌های سینی‌دار استوانه‌های عمودی هستند که در داخل آن‌ها صفحاتی به نام سینی با فواصل معین قرار گرفته‌اند و جریان‌های مایع و گاز به صورت متقاطع روی این سینی‌ها با یکدیگر در تماس قرار می‌گیرند. جریان کلی در برج، یک تماس چندمرحله‌ای متقابل است. جریان مایع به شکل افقی روی سینی حرکت کرده و توسط ناودان‌هایی به سمت پایین (سینی بعد) می‌ریزد. جریان گاز نیز از پایین و توسط منافذ روی سینی، به سمت بالا حرکت می‌کند و به شکل حباب در مایع پخش می‌شود. پس از تماس گاز و مایع روی سینی، گاز جدا شده و به سمت بالا حرکت می‌کند.

تعداد مراحل سینی‌های تئوری یک برج بستگی به سختی جداسازی مورد نظر دارد. قطر برج نیز به مقدار گاز و مایعی که درون برج در واحد زمان جاری هستند، بستگی دارد. بعد از مشخص کردن تعداد سینی‌های ایده‌آل مورد نیاز، مهم‌ترین مساله در طراحی برج انتخاب ابعاد و مشخصات قسمت‌های مختلف آن به ترتیبی است که با توجه به عوامل مختلف با اثرات گوناگون بهترین نتیجه کلی را بدهد. برای آن‌که بازده سینی افزایش یابد، زمان تماس فازها و نیز سطح تماس بین آن‌ها بایستی زیاد باشد، تا عمل نفوذ بین دو فاز به خوبی انجام گیرد. اگر بخواهیم زمان تماس طولانی داشته باشیم، عمق مایع روی هر سینی بایستی زیاد باشد، تا حباب‌های گاز برای خروج از درون مایع مدت زمان بیشتری را صرف کنند. اگر حباب‌های گاز از درون منافذ سینی به آهستگی بگذرند، حباب‌ها درشت‌تر شده و سطح تماس به ازاء واحد حجم گاز کوچک خواهد گردید. در این حالت مایع تقریباً ساکن بوده و قسمت اعظم آن ممکن است بدون تماس با گاز سینی را ترک کند. از طرف دیگر، اگر سرعت گاز به صورت نسبی زیاد باشد گاز به خوبی خواهد توانست در مایع پخش شود. در این حالت سطح تماس زیاد خواهد بود و انتقال جرم بهتری انجام می‌گیرد. بنابراین، برای بدست آوردن بازده بالا بایستی عمق مایع روی سینی زیاد بوده و سرعت گاز نیز نسبتاً زیاد باشد. در عمل شرایط ذکر شده منجر به بروز مشکلاتی در برج می‌شود که شامل پدیده ماندگی<sup>۳</sup>، طغیان<sup>۴</sup>، انسداد<sup>۵</sup>، کف‌زائی<sup>۶</sup>، مخروطی شدن<sup>۷</sup>، چکه کردن<sup>۸</sup> و شرشر کردن<sup>۹</sup> است. می‌توان گفت که به خاطر وجود مشکلاتی از این قبیل، برج‌های جذب قادر به عملکرد در دامنه محدودی از جریان‌های گاز و مایع هستند. همچنین، هزینه عملیاتی و سرمایه

<sup>3</sup> Entrainment

<sup>4</sup> Flooding

<sup>5</sup> Priming

<sup>6</sup> Foaming

<sup>7</sup> Coning

<sup>8</sup> Weeping

<sup>9</sup> Dumping



گذاری این گونه فرآیندها با افزایش غلظت دی‌اکسیدکربن به شدت افزایش می‌یابد که ضرورت بررسی و تأمل در استفاده از روش‌های جدید را به عنوان واحد جایگزین و یا واحد جانبی و کمکی ایجاب می‌کند [۲۸].

اخیراً مطالعات زیادی نیز در زمینه‌ی جداسازی CO<sub>2</sub> توسط مایعات یونی<sup>۱۰</sup> انجام گرفته است. مایعات یونی را می‌توان به مایعاتی که حاوی کاتیون و آنیون هستند تعریف کرد. آنیون معمولاً یک گونه آلی بزرگ است در حالی که کاتیون معمولاً غیرآلی و نرمال است [۲۹].

مایعات یونی به دو نوع اصلی طبقه بندی می‌شوند که نوع اول مایعات یونی دمای اتاق<sup>۱۱</sup> (RTILs)، در حالی که دومی مایعات یونی با وظیفه ویژه نامیده می‌شود<sup>۱۲</sup> (TSILs). اگرچه هر دو دسته مایع یونی هستند، اما از نظر رفتار متفاوت هستند. RTIL ها زمانی که جذب به صورت فیزیکی اتفاق می‌افتد، مطابق قانون هنری رفتار می‌کنند. در حالی که، TSIL ها دی‌اکسیدکربن را به صورت فیزیکی و شیمیایی جذب می‌کنند و در نتیجه بهره‌وری جذب کربن بالاتری دارند. با این حال، هنگامی که دی‌اکسیدکربن به صورت شیمیایی جذب می‌شود، انرژی بیشتری برای شکستن پیوندهای شیمیایی تازه تشکیل شده و بازیافت حلال مورد نیاز است [۲۹].

امروزه طیف گسترده‌ای از حلال‌های یونی در دست بررسی هستند. ودیلو و همکاران [۳۰] دریافتند که <sup>۱۳</sup>([emim][MS])، CO<sub>2</sub> را به صورت فیزیکی جذب می‌کند، در صورتیکه تغییر آنیون آن به استات ([emim][Ac]) باعث می‌شود جذب CO<sub>2</sub> به صورت شیمیایی صورت گیرد. به همین خاطر سعی می‌شود زمانی از [emim][Ac] برای جداسازی CO<sub>2</sub> استفاده شود که تنش سطحی و زاویه تماس بالا و همچنین ویسکوزیته نسبتاً پایینی در سیستم حاکم است.

یکی از مزایای بزرگ مایعات یونی، فشار بخار بسیار پایین آنها (تقریباً ۰) است که به تبع احتمال آلودگی اتمسفر توسط آنها بسیار کم است. علاوه بر این، به دلیل در دسترس بودن طیف گسترده‌ای از یون‌های قابل استفاده، ترکیبات زیادی از مایعات یونی را می‌توان توسعه داد. در این میان ویژگی‌هایی مانند قابلیت تخریب‌پذیری، سمیت و سایر عوامل را می‌توان کنترل نمود. علاوه بر این، اخیراً مطالعات منتشر شده حاکی از آن است که مایعات یونی به دلیل پایداری فیزیکی و شیمیایی که دارند یکی از گزینه‌های برگزیده در زمینه جذب CO<sub>2</sub> به شمار می‌روند [۳۱]. عیب اصلی مایعات یونی بالا بودن هزینه آنهاست، بطوری‌که قیمت آنها ده تا بیست برابر گرانتر از حلال‌های دیگر است [۲۹].

هیدروکسیدهای فلزات، به ویژه آنهایی که سدیم هستند، مدت زیادی است که برای جذب سطحی دی‌اکسیدکربن مورد استفاده قرار گرفته‌اند و مطالعات زیادی برای بررسی و بهینه‌سازی استفاده از این جاذب‌ها انجام شده است. در میان این مطالعات، جذب CO<sub>2</sub> از طریق NaOH جامد و تبدیل آن به کربنات سبز یکی از کارآمدترین سیستم‌ها برای جذب CO<sub>2</sub> است که توسط رویز و همکاران مورد بررسی قرار گرفته است [۳۲]. نتایج این بررسی نشان داد که استفاده از NaOH جامد کمترین هزینه را در مقایسه با سایر فناوری‌ها و همچنین کمترین تاثیر منفی را بر روی

<sup>10</sup> Ionic liquids

<sup>11</sup> Room temperature ionic liquids

<sup>12</sup> Task specific ionic liquids

<sup>13</sup> 1-Ethyl-3-methylimidazolium methyl sulphate

چرخه زندگی داشته است. هیدروکسیدهای فلزی همچون در فرایندهای غشایی جهت جداسازی CO<sub>2</sub> کاربرد دارند [۳۳].

در یکی از مطالعات نظری اخیر، ترکیب دو پلیمر پلی کربنات (PC) و پلی (اتیلن گلیکول) بیس (۲-اتیل هگزانات) (PEGB) در میزان جذب CO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که CO<sub>2</sub> بر روی ترکیب این دو پلیمر در مقایسه با هر یک از پلیمرها به راحتی جذب می شود. دلیل این امر افزایش پیوندهای هیدروژنی عنوان شده است. در مطالعه دیگری توانایی حلال‌های سبز در جذب و جداسازی CO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفت. محققان از یک حلال یوتکتیک عمیق طبیعی زوتریونیک (NADES) بر پایه N,N,N-تری متیل گلیسین (TMG) و کربوکسیلیک اسیدها (اگزالیک، گلیکولیک و فنیل استیک) برای این منظور استفاده کردند و شرایط دما، فشار و میزان مواد را در بیشینه کردن میزان جذب CO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار دادند. نانوذرات نیز می‌توانند در جذب و جداسازی CO<sub>2</sub> مانند حلال‌های سبز موثر باشند. الهام‌بخش و همکاران [۳۴] تاثیر تغییر پوشش دهی نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> را در جذب فیزیکی و شیمیایی CO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار دادند. نتایج این بررسی نشان داد که Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.SiO<sub>2</sub>.lysine از بیشترین میزان ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن برخوردار است. به‌طور کلی از مزایای جذب فیزیکی می‌توان به کارایی بالای آن در جذب و جداسازی CO<sub>2</sub> و همچنین سهولت ادغام آن در فرایندهای موجود اشاره نمود. از سوی دیگر، از معایب اصلی آن می‌توان به پایین بودن سطح تماس دو فاز و حساسیت آن به ترکیبات NO<sub>x</sub> و SO<sub>x</sub> اشاره نمود [۳۵].

همچنین تکنولوژی‌های طبقه بندی شده دیگری نیز در ارتباط با فرایندهای جذب و جذب سطحی وجود دارد. از میان همه فرایندهای جذب سطحی، جذب سطحی از طریق نوسانات دمایی (TSA)<sup>۱۴</sup> با استفاده از جاذب جامد یا مایع در مقایسه با جذب سطحی از طریق نوسانات فشار (PSA)<sup>۱۵</sup> و جذب سطحی از طریق نوسانات خلاء (VSA)<sup>۱۶</sup> بسیار موثرتر است، اما در زمان بازیابی مقادیر زیادی انرژی در این فرایند صرف می‌شود.

در سیستم احتراق با سیکل شیمیایی<sup>۱۷</sup> از دو راکتور هوا و سوخت استفاده می‌شود. این راکتورها معمولاً بسترهای سیالی را به گردش در می‌آورند که با حامل‌ها جفت می‌شوند. در راکتور هوا، اکسیداسیون "حامل اکسیژن" با ذرات فلزی مانند آهن، منگنز و مس اتفاق می‌افتد و در نتیجه اکسیدهای فلزی به وجود می‌آیند. این ترکیبات به راکتور دوم منتقل شده و در آنجا با سوخت واکنش می‌دهند. در طی سیستم احتراق اکسیدهای فلزی کاهش می‌شوند و تولید انرژی و گاز دودکش می‌کنند. گاز دودکش شامل CO<sub>2</sub> و بخار آب می‌باشد [۳۶، ۳۷] فرایند چرخه کلسیم<sup>۱۸</sup> یکی از انواع سیستم احتراق با سیکل شیمیایی است. این فرایند بر مبنای واکنش برگشت پذیر کربناسیون بین کلسیم اکساید و کربن دی اکسید استوار است که در راکتور اول اتفاق می‌افتد. به دنبال آن کلسیم کربنات تشکیل شده به راکتور دوم (راکتور کلسینه) منتقل شده و در آنجا واکنش برگشت پذیر اتفاق می‌افتد که در نتیجه آن CO<sub>2</sub> با درصد خلوص بالا به دست می‌آید. انرژی مورد نیاز در راکتور کلسینه بوسیله احتراق سوخت با استفاده از اکسیژن هوا تامین می‌شود. این فرایند مزایایی چون استفاده از مواد اولیه ارزان (آهک) و همچنین گاز دودکش سولفورزدایی شده دارد و می‌توان از این تکنولوژی جهت تولید نیرو نیز استفاده نمود [۳۸].

<sup>14</sup> Temperature swing adsorption

<sup>15</sup> Pressure swing adsorption

<sup>16</sup> Vacuum swing adsorption

<sup>17</sup> Chemical looping combustion (CLC)

<sup>18</sup> Calcium looping process (CLP)

تکنولوژی جدید جداسازی برودتی<sup>۱۹</sup> نیز یکی از تکنولوژیهای جدیدی است که توسط مهندسان و دانشمندان در جداسازی گاز CO<sub>2</sub> مورد توجه قرار گرفته است. این روش مبتنی بر اختلاف تبخیرشوندگی بین گاز CO<sub>2</sub> و گازهای دیگر موجود در گاز دودکش است که منجر به جداسازی گاز CO<sub>2</sub> در یک فاز متفاوت در دمای بسیار کم می‌شود [۳۹]. در واقع می‌توان گفت که این روش شامل فرایندهای محدودی از جمله تراکم، انبساط، جداسازی و سردسازی است [۲۲]. این روش مزایای محدودی نسبت به روش جداسازی از روش جذب گاز با استفاده از حلال دارد که از آن جمله می‌توان به اثرات زیست محیطی پایین‌تر، حذف حلال و به دنبال آن حذف ناخالصی در محصول نهایی اشاره نمود [۴۰]. البته باید متذکر شد که روش مذکور به دلیل هزینه عملیاتی بالا به نسبت روش‌های دیگر کمتر ترجیح داده می‌شود [۲۲]. در مطالعه‌ای بکستر و همکاران فرایندی برای جداسازی برودتی گاز CO<sub>2</sub> ارائه دادند که در آن دما به دمای ضد تصعید CO<sub>2</sub> (محدوده‌ی ۱۰۰- تا ۱۳۵-) رسیده و بنابراین CO<sub>2</sub> از حالت گاز به حالت جامد تبدیل شد. بازدهی این فرایند در حدود ۹۹٪ بود اما در این گزارش اطلاعاتی در مورد سیستم سه جزئی N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> ارائه نشده بود [۴۱]. در مطالعه دیگری مقصود و همکاران [۴۲] یک شبکه هیبریدی برودتی جهت جداسازی از مخلوط گازهای CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> ارائه دادند. شبکه مزبور شامل یک برج پکت و یک جداساز برودتی بود. این پژوهش در محدوده فازهای بخار و جامد در برج پکت و فازهای بخار و مایع در جداساز برودتی و فازهای بخار، مایع و جامد در ترکیب دو واحد صورت گرفت. نتایج نشان داد که میزان مصرف انرژی در حالتی که از ترکیب برج پکت و جداساز برودتی استفاده شد، حدوداً ۳۷٪ زمانی بود که از شبکه تقطیر برودتی رایج استفاده می‌شد. در این گزارش نیز سیستم دو جزئی CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> مورد مطالعه قرار نگرفت، همچنین مطالعات به سیستم دو جزئی CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>S و نیز سیستم سه جزئی CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S تعمیم داده نشد و به همین علت نتایج این فرایند با فرایند شیرین سازی با آمین که در صنعت رایج است قابل مقایسه نمی‌باشد. فرایند دیگری توسط توینیر و همکاران [۴۳] صورت گرفت که در آن جداسازی CO<sub>2</sub> توسط یک برج پکت برودتی صورت گرفت. این پژوهش بعدها توسط مطالعه دیگری تکمیل شد [۴۴]. این تکنولوژی جهت جداسازی CO<sub>2</sub> به روش‌های مختلف دیگری نیز مورد استفاده قرار گرفته است [۴۵، ۴۶].

از میان همه روشهای ذکر شده، با توجه به مزایای نسبی فرآیندهای غشایی، کاربرد این روش در سال‌های اخیر در جهان رو به گسترش بوده است. به طوریکه مطالعات صورت گرفته حاکی از کاربرد موفقیت‌آمیز تکنولوژی‌های غشایی مختلف در صنعت گاز به ویژه صنعت شیرین‌سازی گاز طبیعی و حذف گازهای گلخانه‌ای از گازهای دودکش است [۱۹، ۲۸، ۴۷].

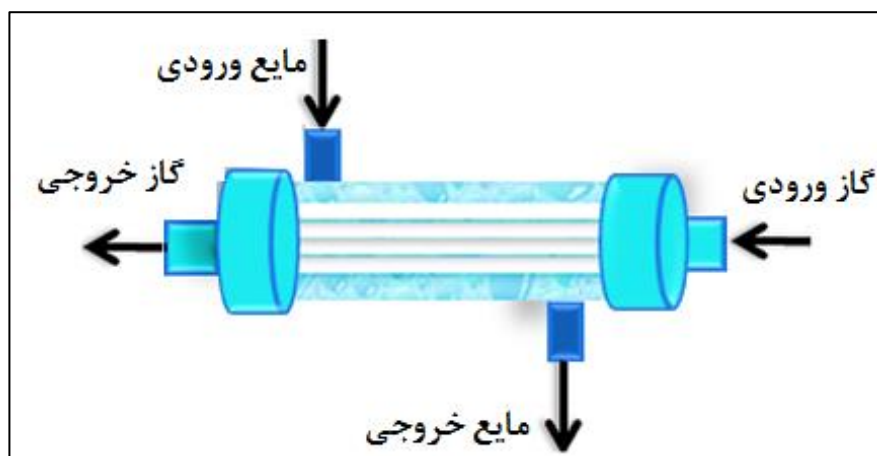
فرآیندهای غشایی مختلفی در زمینه جداسازی گازها وجود دارد که در این میان تماس‌دهنده‌های غشایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. در جدول ۲ مقایسه‌ای بین انواع فرایندهای غشایی آورده شده است که با دقت در آن می‌توان دریافت که میزان مصرف انرژی و هزینه عملیاتی در تماس‌دهنده‌های غشایی نسبت به سایر فرایندهای غشایی پایین بوده و در مقابل میزان عبوردهی در این تجهیزات بالاست [۲۸].

<sup>19</sup> Cryogenic separation technology

**جدول ۲- مقایسه‌ای بین انواع فرایندهای غشایی**

نوع غشا	هزینه	عبوردهی	مصرف انرژی (فشار و دما)
غشای نفوذ گاز	معمولی- بالا	کم - خوب	معمولی - بالا
غشاهای تسهیل یافته	معمولی	خوب	معمولی
تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی	پایین	بالا	پایین
غشاهای غیرآلی	بالا	بالا	بالا

یک تماس‌دهنده غشایی وسیله‌ای است که انتقال جرم مایع/ مایع و گاز/ مایع را بدون توزیع یک فاز در دیگری میسر می‌سازد و این امر با عبور جداگانه سیالات در دو سمت یک غشای متخلخل آبگریز صورت می‌گیرد. در این دستگاه‌ها بر خلاف دستگاه‌های متداول صنعتی، جریان‌های گاز و مایع مستقل از یکدیگرند و براحتی می‌توان به یک عملیات انعطاف‌پذیر، بدون مشکلات چکه کردن، ماندگی، طغیان و کف‌زائی دست یافت. این سامانه‌ها سطح ویژه بسیار بالا، مشخص و ثابتی دارند و جایگزین نویدبخشی برای دستگاه‌های سنتی جذب گاز و راه حلی در جهت غلبه بر معایب آن‌ها هستند [۱۲، ۴۸]. در شکل ۳ نمایی از یک سامانه تماس‌دهنده غشایی نشان داده شده است.


**شکل ۳- نمایی از یک سامانه تماس‌دهنده غشایی**

مطالعات قابل توجهی بر روی جدایش  $CO_2$  از جریان گازهای مختلف با استفاده از تماس‌دهنده‌های غشایی انجام شده است که برخی از کارهای انجام شده با این فناوری در جدول ۳ ارائه شده است. فوسی و همکاران [۴۹] غشای نانوکامپوزیتی آبگریز پلی‌ونیلیدن‌فلوئوراید/کربنات کلسیم را به روش جدایش فازی برای جذب دی‌اکسیدکربن در تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع تهیه کردند. نتایج حاصل از جذب دی‌اکسیدکربن در سامانه تماس‌دهنده غشایی نشان داد که شار جذب به دلیل مقاومت خیس شونده‌گی بالای غشای نانوکامپوزیتی در طول مدت ۲۱۰ ساعت ثابت مانده است. رهبری و همکاران [۵۰] سطح غشای پلی‌ونیلیدن‌فلوئوراید را با استفاده از ماکرومولکول‌های اصلاح‌کننده سطح<sup>۲۰</sup> اصلاح کرده و غشای تهیه شده را در فرایند دفع دی‌اکسیدکربن در سامانه تماس‌دهنده غشایی مورد مطالعه قرار دادند که نتایج بدست آمده حاکی از افزایش شار دفع دی‌اکسیدکربن برای

<sup>20</sup> Surface modifying macromolecules (SMM)

غشاهای اصلاح شده در مقایسه با غشاهای خالص بود. زانگ و همکاران [۵۰] غشای نانوکامپوزیتی پلی‌ایمید را از طریق اتصال گروه‌های سیلیکای فلئوئوردار بر روی سطح غشای پلی‌ایمید به روش سل-ژل تهیه کردند. نتایج کار ایشان نشان داد که اتصال گروه‌های غیرآلی فلئوئوردار بر روی سطح غشا، باعث افزایش مقاومت مکانیکی غشا گردید. همچنین آزمون جذب دی‌اکسیدکربن خالص در سامانه تماس‌دهنده غشایی به مدت ۳۰ روز، حاکی از افزایش پایداری شیمیایی غشاهای نانوکامپوزیتی نسبت به غشاهای خالص بود. غائی و همکاران [۵۱]، غشای نانوکامپوزیتی تهیه شده از پلی‌ونیلیدن‌فلئوئوراید و نانوذرات سیلیکایی اصلاح شده با عامل ونیل را جهت جداسازی گاز دی‌اکسیدکربن از مخلوط دی‌اکسیدکربن- نیتروژن در یک سامانه تماس‌دهنده غشایی مورد مطالعه قرار دادند. نتایج بدست آمده از کار ایشان نشان داد که به واسطه افزایش قدرت آگریزی غشاهای نانوکامپوزیتی در مقایسه با غشاهای خالص میزان جذب دی‌اکسیدکربن افزایش یافت. رضایی و همکاران [۵۲] غشای زمینه مختلط الیاف نازک توخالی پلی‌ونیلیدن-فلئوئوراید را با استفاده از Cloisite 15A و general MMT (به عنوان فیلرهای غیرآلی) تهیه کردند. نتایج بدست آمده از کار ایشان، حاکی از افزایش فلاکس جذب دی‌اکسیدکربن و افزایش پایداری خیس‌شوندگی برای غشاهای کامپوزیتی در مقایسه با غشاهای خالص بود. وو [۵۳] و همکاران غشای کامپوزیتی پلی‌ونیلیدن‌فلئوئوراید حاوی نانوشیت‌های گرافن را از طریق اندرکنش حلال- غیرحلال تهیه کردند. نتایج کار ایشان نشان داد که وجود گرافن در ساختار غشا باعث افزایش قدرت آگریزی غشا شده و مشکل خیس‌شدگی غشا را به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش داده است. همچنین نتایج حاکی از افزایش میزان شار دی‌اکسیدکربن برای عملیات بلند مدت بود.

علاوه بر مطالعات آزمایشگاهی فناوری تماس‌دهنده‌های غشایی در زمینه‌های نیمه صنعتی و صنعتی نیز توسعه زیادی یافته است. شرکت Leroux & Lots از سال ۲۰۱۱ فعالیت گسترده خود را در زمینه جداسازی گاز CO<sub>2</sub> آغاز کرده است. جنس غشاهای به کار رفته در این شرکت از نوع PTFE بوده و بازده بالای ۹۰٪ را دارا می‌باشند. همچنین یکی از پروژه‌های مهم در زمینه جذب گاز CO<sub>2</sub> پروژه سزار می‌باشد که اتحادیه اروپا آن را پشتیبانی می‌کند و از شرکت‌های صنعتی و واحدهای تحقیقاتی زیادی در مسیر رسیدن به بازده بالا بهره می‌گیرد [۵۴].

با نگاهی به کارهای انجام شده در این زمینه می‌توان دریافت که عملیات جداسازی CO<sub>2</sub> با استفاده از فناوری نوین تماس‌دهنده‌های غشایی می‌تواند یکی از کاربردی‌ترین فناوری‌ها در جهت کاهش این گاز گلخانه‌ای و مصرف آن جهت تولید محصولات بارزش افزوده بالا تلقی گردد.

#### ۴- مصرف CO<sub>2</sub>

امروزه اگرچه انتشار CO<sub>2</sub> به دلیل فعالیت‌های بشری منجر به اثرات مخرب زیست‌محیطی و گرمایش جهانی می‌شود ولی باید در نظر داشت که این ماده یک منبع حاوی کربن بوده و می‌تواند برای مصارف گوناگون به کار برده شود. برای این منظور نیاز است تا ابتدا جداسازی و خالص‌سازی مناسبی بر روی این گاز صورت گرفته و سپس محصول مورد نظر بر اساس تقاضای بازار از آن تهیه گردد.

کاربرد CO<sub>2</sub> به دو دسته اصلی طبقه‌بندی می‌شود. دسته اول کاربرد فیزیکی و بدون تبدیل این گاز را، به‌ویژه در حالت فوق‌بحرانی، به عنوان حلال فیزیکی و همچنین کاربرد در ازدیاد برداشت نفت شامل می‌شود. لازم به ذکر است که این گاز همچنین به عنوان خاموش‌کننده برای پر کردن کپسول‌های آتشنشانی به کار برده می‌شود. بعلاوه از آن در ساخت آب معدنی گازدار و نوشابه‌ها استفاده می‌گردد. در معادن نیز جهت انفجار و استخراج مواد معدنی از تبخیر

گاز CO<sub>2</sub> بهره می‌گیرند. ولی باید توجه داشت که مقیاس بازارهای آن در صنایع مذکور کوچک بوده و از این رو این صنایع اثر ناچیزی بر کاهش کلی CO<sub>2</sub> دارند.

در دسته دوم، شکست CO<sub>2</sub> و انجام واکنش‌های کاهشی و کربوکسیلاسیون و دست یافتن به سوخت و مواد شیمیایی بارزش مد نظر است. به عبارت دیگر یکی از کاربردهای اصلی CO<sub>2</sub> در صنایع شیمیایی و تولید مواد شیمیایی بارزش است که در سال‌های اخیر توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. با تولید این مواد بارزش از یک سو در جهت کاهش اثرات مخرب ناشی از انتشار CO<sub>2</sub> گام برداشته و از سویی دیگر به موادی با ارزش افزوده بالا دست می‌یابیم. در پژوهش انجام شده توسط شیرمحمدی و همکارانش بر روی صنایع پتروشیمی کرمانشاه، بیان شده است که در این واحد ۱۳۲ تن متریک بازیابی CO<sub>2</sub> در روز از دودکش اصلاح آمونیاک صورت می‌گیرد. استفاده از تکنولوژی بازیابی گاز CO<sub>2</sub> در این واحد پتروشیمی باعث صرفه‌جویی در مصرف گاز طبیعی به عنوان سوخت به میزان ۲۱٫۱ میلیون متر مکعب در سال و همچنین کاهش انتشار گاز CO<sub>2</sub> به میزان ۴۰۰۰۰ تن در سال شده است [۱۰]. بر این اساس، در ادامه به معرفی مواد تولید شده از CO<sub>2</sub> پرداخته می‌شود.

#### ۵- مواد شیمیایی تولید شده از CO<sub>2</sub>

در سال‌های اخیر، ترکیبات محتوی اکسیژن، نیتروژن، مواد غیراشباع کربن-کربن و مواد دیگر برای تولید مواد شیمیایی آلی از CO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفته‌اند که مطالعات صورت گرفته نشان می‌دهد طیف گسترده‌ای از محصولات شیمیایی را می‌توان با استفاده از CO<sub>2</sub> تولید نمود. در این میان محصولی که در حال حاضر به مقدار فراوان از CO<sub>2</sub> تولید می‌شود اوره است. در صنعت اوره عمدتاً از هیدراتاسیون سیانامید کلسیم تولید می‌شد [۱۰]، اما گسترش دسترسی به آمونیاک و کربن‌دی‌اکسید باعث شده است که امروزه اوره به صورت صنعتی از واکنش آمونیاک با کربن‌دی‌اکسید در فشار بالا (۱۳ تا ۳۰ مگاپاسکال) و دمای بالا (۱۷۰ تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد) نیز تولید شود. اوره پرکاربردترین کود شیمیایی مورد استفاده در سطح جهان است. بیشترین میزان تولید اوره در جهان با میزان تولید بیش از ۶۰ میلیون در محدوده زمانی سال‌های ۲۰۱۸-۲۰۱۳ مربوط به کشور چین است. کشور هند نیز در میان کشورهای تولیدکننده اوره در جهان، در رتبه دوم قرار دارد، بطوریکه در بازه زمانی سال‌های ۲۰۱۶-۲۰۰۰، حدود ۲۰ میلیون تن اوره در این کشور تولید شده است. خاور میانه نیز سومین جایگاه را در تولید سالانه اوره به خود اختصاص داده است که از مهمترین کشورهای تولیدکننده اوره در این منطقه از جهان می‌توان به قطر، عربستان سعودی و ایران اشاره نمود. همچنین کشورهای دیگر منطقه از جمله امارات متحده عربی، بحرین، کویت و عمان نیز روند رو به رشدی را در تولید اوره در پیش گرفته‌اند [۵۵].

از دیگر محصولات تولید شده از CO<sub>2</sub> که مورد توجه صنایع مختلف است می‌توان به کربنات‌های سایکلیک، کربنات‌های اکریلیک، کربنات‌های پلی‌الکیلن، استرهای اسید کاربامیک، اگزازولیدینون‌ها، پلی‌اورتان‌ها، اسیدهای کربوکسیلیک، استرها، لاکتون‌ها، اسید فرمیک و متانول اشاره نمود [۲].

در این میان، متانول یکی از ده محصول برتر صنعتی جهان است که مصرف سالانه آن در سال ۲۰۱۹ به ۹۳ میلیون تن رسید و کاربردهای متعددی اعم از شرکت در سنتز مواد شیمیایی و یا به عنوان حلال و سوخت دارد. به متانولی که از طریق بازیابی CO<sub>2</sub> به دست می‌آید متانول سبز گفته می‌شود که به عنوان سوخت اصلی و یا مکمل در سیستم‌های احتراق به کار می‌رود [۵۶]. باید توجه داشت که موادی مانند اسید فرمیک بیشترین پتانسیل را در کاهش انتشار

CO<sub>2</sub> دارند. محصولات دیگری نیز از هیدروژناسیون CO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفته‌اند که از نظر صنعتی به طور محدودتری مورد توجه هستند که از جمله آن‌ها می‌توان به استرهای اسید فرمیک، کربن مونوکسید، دی متیل اتر و متان اشاره نمود [۲]. در جدول ۳ مقادیر مختلف مواد شیمیایی آلی تولید شده از CO<sub>2</sub> در سراسر جهان نشان داده شده است.

جدول ۳- تولید مواد شیمیایی آلی در جهان با استفاده از CO<sub>2</sub> [۲]

تولید (تن)	ماده شیمیایی
۸۰۰۰۰	کربنات های حلقوی
۷۶۰۰۰	کربنات پلی پروپیلن
۶۰۵۰۰۰	پلی کربنات (فرایند آساهی کاسی)
۱۵۷۰۰۰۰۰۰	اوره
۱۶۰۰۰	اسید استیل سالیسیلیک
۹۰۰۰۰	اسید سالیسیلیک
۴۰۰۰	متانول

مطالعات نشان می‌دهد که هیدروژناسیون کاتالیستی CO<sub>2</sub> با H<sub>2</sub> تجدیدپذیر به عنوان یکی از کاربردی‌ترین رویکردها برای کاهش CO<sub>2</sub> و تولید مواد شیمیایی و سوخت‌های ارزشمند در نظر گرفته می‌شود. در ایسلند در سال ۲۰۱۰ میزان متانول تولید شده از هیدروژناسیون ۵۴۰۰ تن CO<sub>2</sub> در سال به واسطه انرژی الکتریسیته تولید شده از انرژی زمین‌گرمایی، ۴۰۰۰ تن در سال برآورد شد. کارخانجات متعددی در سرتاسر جهان روند ارزیابی‌های فنی را طی نموده و آماده تولید متانول از گاز CO<sub>2</sub> هستند. برای مثال یک شرکت در CNOOC Fudao چین با ظرفیت ۵۰۰۰ تن در سال، شرکت‌های میتسوبیشی با ظرفیت ۷۰۰۰ تن در سال در شهر هوکایدو ژاپن، یک شرکت عظیم در شهر آنیانگ چین با ظرفیت ۱۸۰۰۰۰ تن در سال آماده بهره‌برداری از CO<sub>2</sub> بازیابی شده جهت تولید متانول هستند [۵۷]. در سال‌های اخیر، مطالعات گسترده‌ای بر روی هیدروژناسیون کاتالیستی هتروژن CO<sub>2</sub> برای تولید محصولات حاوی دو یا تعداد بیشتری کربن (C<sup>2+</sup>) انجام شده است. محصولات C<sup>2+</sup> در مقایسه با محصولات یک کربنه دارای انرژی و ارزش افزوده بیشتری هستند که در این میان الفین‌ها و آروماتیک‌ها از مطلوبیت بالایی برخوردار هستند. الفین‌های سبک (مانند اتیلن، پروپیلن و بوتیلن) یک ماده اولیه مهم برای تولید پلاستیک‌ها، الیاف و سایر مواد شیمیایی مدرن محسوب می‌شود. آن‌ها به طور عمده از کراکینگ منابع فسیلی مانند نفتا، هیدروژن زدایی آلکن‌های سبک و یا به صورت گام به گام از تبدیل گاز طبیعی به متانول و به دنبال آن متانول به الفین (MTO) بدست می‌آیند. در حال حاضر، الفین‌های سبک پرفروش‌ترین مواد پتروشیمی در سراسر جهان هستند. بعلاوه آروماتیک‌ها نیز از جمله مواد شیمیایی مهمی هستند که به عنوان ماده اولیه در تولید مواد پتروشیمیایی، پلیمرها و داروها استفاده می‌شوند. آروماتیک‌ها معمولاً از کراکینگ حرارتی نفت و ریفرمینگ نفتا تولید می‌شوند. پیرولیز زغال سنگ و متانول به آروماتیک (MTA) نیز مسیرها بالقوه‌ای برای تولید آروماتیک‌ها هستند. در حال حاضر تقاضای جهانی برای الیاف پلی‌استر، رزین‌ها و مشتقات بنزن با سرعت رشد ۶٪ در سال در حال افزایش است. با این حال، تولید صنعتی فعلی

الفین‌ها و آروماتیک‌ها هم انرژی بر بوده و هم به شدت به منابع نفت و گاز طبیعی وابسته است. در این میان استراتژی جایگزین برای تولید الفین‌ها و آروماتیک‌ها از CO<sub>2</sub> فرصت مناسبی برای کاهش انتشار این گاز گلخانه‌ای و توسعه مسیرهای کم هزینه برای تولید مواد شیمیایی با ارزش را فراهم می‌کند. هیدروژناسیون CO<sub>2</sub> به الفین‌ها و آروماتیک‌ها عمدتاً تحت فرایند فیشر- تروپش اصلاح شده با CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-FTS) یا یک مسیر با واسطه متانول (MeOH) انجام می‌شود.

همچنین، باید توجه داشت که روش‌های مختلفی برای تبدیل CO<sub>2</sub> به مواد شیمیایی یا سوخت‌های با ارزش وجود دارد که از آن جمله می‌توان به روش‌های الکتروشیمیایی، ترموکاتالیستی، فتوکاتالیستی، فتوشیمیایی، بیوشیمیایی و روش‌های ترکیبی اشاره کرد که در ادامه به بررسی این روش‌ها پرداخته می‌شود.

در فرایندهای تبدیل CO<sub>2</sub> به محصول، انرژی ورودی مناسب، شرایط واکنش بهینه و در بیشتر موارد حضور یک کاتالیست فعال ضروری است. انرژی ورودی می‌تواند به وسیله انرژی الکتریسیته، گرمایی و یا انرژی‌های تجدیدپذیر مانند نور خورشید فراهم شود. باید توجه داشت که چالش‌هایی در کاربرد عملی هر یک از روش‌ها وجود دارد. در جدول ۴ بخشی از معایب و مزایای هر یک از روش‌های مذکور آورده شده است.

جدول ۴- بخشی از معایب و مزایای هر یک از روش‌های تبدیل CO<sub>2</sub> به محصول [۵۸]

معایب	مزایا	روش
جداسازی محصول و کاتالیزور دشوار است. گزینش پذیری محصول یک چالش است؛ طراحی فوتورآکتور پیچیده است.	پربازده؛ تغییر آسان عواملی مانند جذب نور، کاتالیزورهای همگن؛ شرایط ملایم برای ادامه واکنش لازم است. مصرف انرژی کمتر است؛ ایمن، مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست.	فتوکاتالیستی
عمر کاتالیزوری کوتاه است. هزینه عملیاتی بالا است؛ نیاز به انرژی برق دارد؛ سرعت واکنش آهسته است.	دمای اتاق برای فرآیند کافی است. محصولات تولید شده به عنوان منبع تولید برق استفاده می‌شوند؛ افزایش مقیاس آسان است.	الکتروشیمیایی
شرایط آب و هوایی یک مشکل عمده است. ظرفیت جذب و کارایی سیستم و پایین است.	انرژی مورد نیاز برای جذب کربن کمتر است. تزریق مستقیم CO <sub>2</sub> را می‌توان برای بهبود بهره‌وری انجام داد؛ استفاده از جلبک‌ها در مقایسه با روش‌های دیگر مقرون به صرفه است.	بیوشیمیایی
انرژی و دمای بالا مورد نیاز است. بی‌ثباتی کاتالیزور؛ تشکیل سوخت خطرناک است.	گاز سنتز از طریق ریفرورمینگ حرارتی تولید می‌شود که می‌تواند به سوخت مایع مناسب تبدیل شود.	ترموکاتالیستی
استفاده از CO <sub>2</sub> کمتر است. هزینه بالا در مقایسه با سایر تکنیک‌ها.	CO <sub>2</sub> به عنوان یک ماده خام برای مواد اولیه شیمیایی استفاده می‌شود. محصولاتی که در این مدت تولید می‌شوند شامل اسید کربوکسیلیک، اوره، دی‌متیل کربنات و غیره است.	شیمیایی

باید توجه داشت که موانع زیادی وجود دارد که تبدیل CO<sub>2</sub> به محصول را محدود می‌کند. این موانع عبارتند از:



۱. هزینه بالای ذخیره‌سازی، جداسازی، تصفیه و حمل و نقل آن به مراکز تبدیل

۲. نیاز به انرژی بالا برای تبدیل CO<sub>2</sub> به سوخت و مواد شیمیایی قابل مصرف

۳. عدم تعهد صنعتی برای افزایش تولیدات مواد شیمیایی بر پایه CO<sub>2</sub>

ولی با وجود چنین چالش‌هایی ذخیره‌سازی، تبدیل و بهره‌برداری از CO<sub>2</sub> همچنان ادامه دارد. در سال‌های اخیر تبدیل CO<sub>2</sub> به وسیله کاتالیست‌های الکتروشیمیایی یا کاهش الکتروشیمیایی CO<sub>2</sub> به سوخت و مواد شیمیایی قابل استفاده، با توجه به مزایای آورده شده در جدول ۴ مورد توجه قرار گرفته است. مهم‌ترین محصولات تولید شده با این روش عبارتند از: کربن مونوکسید، فرمیک اسید، فرمالدهید، اگزالیک اسید، متانول، متان، اتیلن و اتان [۵۹].

همچنین مطالعات نشان می‌دهد که به کارگیری روش‌های فتوکاتالیستی برای تبدیل CO<sub>2</sub> به محصول مورد نظر از پتانسیل خوبی برخوردار است. مزیت این روش نسبت به روش‌های دیگر این است که فرایندهای فتوکاتالیستی به دمای عملیاتی بالایی نیاز ندارند و همچنین انرژی فعال‌سازی لازم برای شکستن مولکول پایدار CO<sub>2</sub> به وسیله خورشید تامین می‌شود. به این ترتیب با این روش می‌توان از یک منبع پاک، ارزان و تجدیدپذیر مانند نور خورشید به منابع هیدروکربنی با ارزش افزوده بالا دست یافت [۶۰].

نکته‌ای که در این میان حائز اهمیت می‌باشد این است که در انتخاب روش مناسب نوع محصول مورد نظر، سازگاری داشتن روش با محیط زیست، میزان بازده فرایند و هزینه عملیاتی از جمله مهم‌ترین مواردی هستند که باید قبل از تولید محصول در نظر گرفته شوند. در این میان، چالش‌های اولیه در راه کاربرد فناوری‌های بازیابی CO<sub>2</sub> در ایران شامل محدودیت‌های اقتصادی و مشکلات ساختاری و نهادی است. ایران با غلبه بر این چالش‌ها و به‌کارگیری فناوری‌های بازیابی CO<sub>2</sub>، می‌تواند به میزان قابل توجهی از انتشار گازهای گلخانه‌ای زیست‌محیطی خود بکاهد و سود اقتصادی قابل توجهی به دست آورد.

## ۶- نتیجه‌گیری

کشور ایران به دلیل داشتن مراکز صنعتی، پالایشگاهی و پتروشیمیایی متعدد یکی از بزرگترین تولیدکنندگان گاز CO<sub>2</sub> در جهان می‌باشد. از این رو، تدوین یک برنامه جامع و اجرای پژوهش‌هایی در راستای کاهش آلاینده‌های ناشی از این گاز در کشور ایران، امری ضروری می‌باشد. بر این اساس، یافتن روش‌هایی برای تبدیل CO<sub>2</sub> به محصولات مفید می‌تواند از یک سو باعث کاهش اثرات مخرب زیست‌محیطی شده و از سوی دیگر صرفه اقتصادی فرایند را جهت تولید محصولات با ارزش افزایش دهد. به عبارت دیگر یکی از راهکارهای اساسی در کاهش انتشار CO<sub>2</sub> این است که CO<sub>2</sub> در ابتدا جداسازی و خالص‌سازی شده و سپس محصول مورد نظر براساس تقاضای بازار از آن تهیه شود. بر این اساس در این مقاله ابتدا به بررسی منابع تولید CO<sub>2</sub> پرداخته شد و سپس کاربرد این ماده در صنایع مختلف بیان گردید. نتایج بدست آمده حاکی از این بود که تماس‌دهنده‌های غشایی از پتانسیل بالایی برای جداسازی CO<sub>2</sub> برخوردار هستند. در این میان محصولی که در حال حاضر به مقدار فراوان از CO<sub>2</sub> تولید می‌شود اوره است. همچنین مطالعات انجام شده نشان داد که در انتخاب روش مناسب جهت تبدیل CO<sub>2</sub> به محصول، نوع محصول، زیست‌سازگار بودن روش، میزان بازده فرایند و هزینه عملیاتی از جمله مهم‌ترین پارامترهایی هستند که باید قبل از تولید محصول

در نظر گرفته شوند. بر این اساس روش‌های الکتروشیمیایی و فوتوکاتالیستی از جمله روش‌های مناسب در جهت تولید محصول از CO<sub>2</sub> معرفی شدند.

#### ۷- منابع

- [1] F. Russo. F. Galiano. A. Iulianelli, et al.. "Biopolymers for sustainable membranes in CO<sub>2</sub> separation: A review". *Fuel Processing Technology*. vol. 213 pp. 106643, 2021.
- [2] A. A. Olajire. "CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications—a review". *Energy*, vol. 35 (6), pp. 2610-2628, 2010.
- [3] X. Chen. G. Liu. W. Jin. "Natural gas purification by asymmetric membranes: An overview". *Green Energy & Environment.*, vol. 6 (2), pp. 176-192, 2021.
- [4] A. I. Osman. M. Hefny. M. Abdel Maksoud, et al.. "Recent advances in carbon capture storage and utilisation technologies: a review", *Environmental Chemistry Letters*. vol. 19 (2), pp. 797-849, 2021.
- [5] I. Omae., "Recent developments in carbon dioxide utilization for the production of organic chemicals". *Coordination Chemistry Reviews*. vol. 256 (13-14), pp. 1384-1405, 2012.
- [6] Z. Zhang. S.-Y. Pan. H. Li, et al.. "Recent advances in carbon dioxide utilization", *Renewable and sustainable energy reviews*. vol. 125, pp. 109799, 2020.
- [7] A. Mohaghar. M. Hosseinzadeh. H. Amoozad, et al., "Evaluating the carbon dioxide emission reduction policies of the construction industry using dynamic modeling", *Strategic Studies of Globalization Journal*, vol. 9 (30), pp. 307-328, 2019.
- [8] A. Mardani. D. Streimikiene. F. Cavallaro, et al., "Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions and economic growth: A systematic review of two decades of research from 1995 to 2017", *Science of the total environment*, vol. 649, pp. 31-49, 2019.
- [9] S. M. Rudin. Z. Muis. H. Hashim, et al., "Overview of carbon reduction, capture, utilization and storage: Development of new framework", *Chemical Engineering Transactions*, vol. 56, pp. 649-654., 2017.
- [10] R. Shirmohammadi. A. Aslani. R. Ghasempour, et al., "CO<sub>2</sub> utilization via integration of an industrial post-combustion capture process with a urea plant: Process modelling and sensitivity analysis", *Processes*. vol. 8 (9), pp. 1144, 2020.
- [11] D. Y. Leung. G. Caramanna. M. M. Maroto-Valer, "An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies", *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 39, pp. 426-443, 2014.
- [12] P. Amirabedi. A. Akbari. R. Yegani, et al., "CO<sub>2</sub> Stripping from Monoethanolamine through a Polypropylene/CH<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> Composite Hollow-Fiber Membrane Contactor", *Chemical Engineering & Technology*, vol. 45 (8), pp. 1512-1521, 2022.
- [13] T. Shires. C. Loughran., "Compendium of Greenhouse Gas Emissions Estimation Methodologies for the Oil and Gas Industry", 2009.
- [14] D. Johansson. J. Rootzén. T. Berntsson, et al., "Assessment of strategies for CO<sub>2</sub> abatement in the European petroleum refining industry", *Energy*. vol. 42 (1), pp. 375-386, 2012.
- [15] S. Al-Salem, "Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emission sources in Kuwait from the downstream industry: Critical analysis with a current and futuristic view", *Energy*. vol. 81, pp. 575-587, 2015.
- [16] M. R. Lotfalipour. M. A. Falahi. M. Ashena., "Economic growth, CO<sub>2</sub> emissions, and fossil fuels consumption in Iran", *Energy*. vol. 35 (12), pp. 5115-5120, 2010.
- [17] M. Karmellos. V. Kosmadakis. P. Dimas, et al., "A decomposition and decoupling analysis of carbon dioxide emissions from electricity generation: Evidence from the EU-27 and the UK", *Energy*, vol. 231, pp. 120861, 2021.

- [18] f. Goudarzvand. K. Kashefi, "Evaluation of Greenhouse Gases Emission Inventory in Iranian Gas Transmission Facilities and Pipeline", *Iranian Gas Engineering Journal*, vol. 5 (7), pp. 63-71, 2018.
- [19] P. Amirabedi. A. Akbari. R. Yegani, "Fabrication of hydrophobic PP/CH<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> composite hollow fiber membrane for membrane contactor application", *Separation and Purification Technology*, vol. 228, pp. 115689, 2019.
- [20] H. Gai. A. Wang. J. Fang, et al., "Clean combustion and flare minimization to reduce emissions from process industry", *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 23, pp. 38-45, 2020.
- [21] A. Barati. V. Pirozfar, "Flare gas review in oil and gas industry". *J Biochem*, 2019.
- [22] P. Madejski. K. Chmiel. N. Subramanian, et al., "Methods and techniques for CO<sub>2</sub> capture: Review of potential solutions and applications in modern energy technologies", *Energies*. vol. 15 (3) pp. 887, 2022.
- [23] E. Favre, "Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: can gas permeation membranes compete with absorption?", *Journal of Membrane Science*, vol. 294 (1-2), pp. 50-59, 2007.
- [24] T. Lungkadee. T. Onsree. S. Tangparitkul, et al., "Technical and economic analysis of retrofitting a post-combustion carbon capture system in a Thai coal-fired power plant", *Energy Reports*. vol. 7, pp. 308-313, 2021.
- [25] O. Otitoju. E. Oko. M. Wang, "Technical and economic performance assessment of post-combustion carbon capture using piperazine for large scale natural gas combined cycle power plants through process simulation", *Applied Energy*. vol. 292, pp. 116893, 2021.
- [26] N. El Hadri. D. V. Quang. E. L. Goetheer, et al., "Aqueous amine solution characterization for post-combustion CO<sub>2</sub> capture process", *Applied Energy*. vol. 185, pp. 1433-1449, 2017.
- [27] H. Ababneh. S. A. Al-Muhtaseb, "An empirical correlation-based model to predict solid-fluid phase equilibria and phase separation of the ternary system CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 94, pp. 104120, 2021.
- [28] Y. Zhang. J. Sunarso. S. Liu, et al., "Current status and development of membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: A review", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 12, pp. 84-107, 2013.
- [29] A. Allangawi. E. F. Alzaimoor. H. H. Shanaah, et al., "Carbon Capture Materials in Post-Combustion: Adsorption and Absorption-Based Processes", vol. 9 (1), pp. 17, 2023.
- [30] C. Ruiz. L. Rincón. R. R. Contreras, et al., "Sustainable and negative carbon footprint solid-based NaOH technology for CO<sub>2</sub> capture", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8 (51), pp. 19003-19012, 2020.
- [31] W. M. Budzianowski, "Single solvents, solvent blends, and advanced solvent systems in CO<sub>2</sub> capture by absorption: a review", *International Journal of Global Warming*, vol. 7 (2), pp. 184-225, 2015.
- [32] H. Ruan. S. Wu. X. Chen, et al., "Capturing CO<sub>2</sub> with NaOH solution from reject brine via an integrated technology based on bipolar membrane electrodialysis and hollow fiber membrane contactor", *Chemical Engineering Journal*, vol. 450, pp. 138095, 2022.
- [33] P. Valeh-e-Sheyda. N. F. Nafchi, "Carbon dioxide capture by the green aqueous sodium hydroxide-glycerol solution in a gas-liquid microchannel contactor", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10 (6), pp. 108666, 2022.
- [34] A. Elhambakhsh. M. R. Zaeri. M. Mehdipour, et al., "Synthesis of different modified magnetic nanoparticles for selective physical/chemical absorption of CO<sub>2</sub> in a bubble column reactor", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8 (5), pp. 104195, 2020.

- [35] A. Sattari. A. Ramazani. H. Aghahosseini, et al., "The application of polymer containing materials in CO<sub>2</sub> capturing via absorption and adsorption methods", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 48, pp. 101526, 2021.
- [36] J. Rakowski. P. Bocian. A. Celińska, et al., "Zastosowanie pętli chemicznych w energetyce". *Energetyka*, vol. (4), pp. 208--213, 2016.
- [37] S. Bhavsar. M. Najera. A. More, et al., Chemical-looping processes for fuel-flexible combustion and fuel production, In *Reactor and Process Design in Sustainable Energy Technology*, pp 233-280, Elsevier 2014.
- [38] P. Tilak. M. M. El-Halwagi, "Process integration of Calcium Looping with industrial plants for monetizing CO<sub>2</sub> into value-added products", *Carbon Resources Conversion*, vol. 1 (2), pp. 191-199, 2018.
- [39] M. Kanniche. R. Gros-Bonnivard. P. Jaud, et al.. "Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture", *Applied Thermal Engineering*, vol. 30 (1), pp. 53-62, 2010.
- [40] H. Ababneh. S. A. Al-Muhtaseb, "A review on the solid-liquid-vapor phase equilibria of acid gases in methane", *Greenhouse Gases: Science and Technology*, vol. 12 (4), pp. 566-579, 2022.
- [41] L. Baxter. A. Baxter. S. Burt In *Cryogenic CO<sub>2</sub> capture as a cost-effective CO<sub>2</sub> capture process*, International Pittsburgh Coal Conference, 2009.
- [42] K. Maqsood. A. Ali. R. Nasir, et al., "Experimental and simulation study on high-pressure VLS cryogenic hybrid network for CO<sub>2</sub> capture from highly sour natural gas", *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 150, pp. 36-50, 2021.
- [43] M. Tuinier. M. van Sint Annaland. J. Kuipers, "A novel process for cryogenic CO<sub>2</sub> capture using dynamically operated packed beds—An experimental and numerical study", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 5 (4), pp. 694-701, 2011.
- [44] M. J. Tuinier. M. van Sint Annaland, "Biogas purification using cryogenic packed-bed technology", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51 (15), pp. 5552-5558, 2012.
- [45] E. Knapik. P. Kosowski. J. Stopa, "Cryogenic liquefaction and separation of CO<sub>2</sub> using nitrogen removal unit cold energy", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 131, pp. 66-79, 2018.
- [46] C. Song. Q. Liu. S. Deng, et al., "Cryogenic-based CO<sub>2</sub> capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges". *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 101, pp. 265-278, 2019.
- [47] E. Drioli. E. Curcio. G. Di Profio. "State of the art and recent progresses in membrane contactors", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 83 (3), pp. 223-233, 2005.
- [48] S. Raveshiyan. P. Amirabedi. R. Yegani, et al., "CO<sub>2</sub> absorption through PP/fSiO<sub>2</sub> nanocomposite hollow fiber membrane contactor", *Polyolefins Journal*, vol. 9 (1), pp. 61-71, 2022.
- [49] M. Fosi-Kofal. A. Mustafa. A. F. Ismail, et al., "PVDF/CaCO<sub>3</sub> composite hollow fiber membrane for CO<sub>2</sub> absorption in gas-liquid membrane contactor", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 31, pp. 428-436, 2016.
- [50] Y. Zhang. R. Wang, "Fabrication of novel polyetherimide-fluorinated silica organic-inorganic composite hollow fiber membranes intended for membrane contactor application", *Journal of Membrane Science*, vol. 443, pp. 170-180, 2013.
- [51] A. Ghaee. A. Ghadimi. B. Sadatnia, et al., "Synthesis and characterization of poly(vinylidene fluoride) membrane containing hydrophobic silica nanoparticles for CO<sub>2</sub> absorption from CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> using membrane contactor", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 120 pp. 47-57, 2017.
- [52] M. Rezaei. A. F. Ismail. G. Bakeri, et al., "Effect of general montmorillonite and Cloisite 15A on structural parameters and performance of mixed matrix membranes contactor for CO<sub>2</sub> absorption", *Chemical Engineering Journal*, vol. 260, pp. 875-885, 2015.

- [53] X. Wu. B. Zhao. L. Wang, et al., "Superhydrophobic PVDF membrane induced by hydrophobic SiO<sub>2</sub> nanoparticles and its use for CO<sub>2</sub> absorption", *Separation and Purification Technology*. vol. 190 (Supplement C), pp. 108-116, 2018.
- [54] J. N. Knudsen. J. Andersen. J. N. Jensen, et al., "Results from test campaigns at the 1 t/h CO<sub>2</sub> post-combustion capture pilot-plant in Esbjerg under the EU FP7 CESAR project", *PCCCI Abu Dhabi*, 2011.
- [55] Z. AIDhaheri. S. A. Ajish. S. Rahman, et al., In A Novel Global Warming Solution: Use of Flue Gas to Produce Urea, MATEC Web of Conferences, EDP Sciences: 2018.
- [56] N. N. Sisakht. M. M. rouzbahani. S. Sabzalipour, "Simulation of methanol synthesis by hydrogenation of carbon dioxide recovered from combustion gases of Fluid Catalytic Cracking Unit of Abadan Refinery", *Journal of Environmental Health Engineering*, vol. 9 (1), pp. 101-124, 2021.
- [57] D. Wang. Z. Xie. M. D. Porosoff, et al., "Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to produce olefins and aromatics", *Chem*. vol. 7 (9), pp. 2277-2311, 2021.
- [58] P. Yaashikaa. P. S. Kumar. S. J. Varjani, et al., "A review on photochemical, biochemical and electrochemical transformation of CO<sub>2</sub> into value-added products", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 33, pp. 131-147, 2019.
- [59] B. Hu. C. Guild. S. L. Suib, "Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO<sub>2</sub> to fuels and value-added products", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 1, pp. 18-27, 2013.
- [60] K. Dalane. Z. Dai. G. Mogseth, et al., "Potential applications of membrane separation for subsea natural gas processing: A review", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. vol. 39, pp. 101-117, 2017.