



Harnessing Renewable Carbon Dioxide and Hydrogen: A Path to Sustainable Methanol Production

Parisa Akbarian¹, Maryam Ranjbar^{*1}, Mehdi Khairmand², Niloufar Naseri Jahromi¹, Arya Abdollahi³

1. Iranian Research Organization for Science and Technology (CIROST), Tehran, Iran

2. Department of Chemistry, College of Sciences, Yasouj University, Yasouj, Iran

3. Department of Chemical Technologies, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran Iran

marandjbar@irost.ir

DOI: 10.22078/pr.2025.5642.3501

Received: March 07, 2025

Accepted: May 10, 2025

Introduction

Because of its potential to lower greenhouse gas emissions, using carbon dioxide (CO₂) as a raw material for fuel and chemical production has attracted much research attention [1]. The goal of carbon capture and utilization (CCU) is to turn waste CO₂ into practical, cost-effective inputs for various processes, either directly or by conversion into other products. In addition to adding value, this approach can accelerate the shift to a low-carbon economy [2]. For example, large-scale Carbon Capture, Utilization, and Storage (CCUS) operations may receive additional revenue from selling CO₂-derived goods [3]. The increasing need to reduce CO₂ emissions has prompted governments and researchers to develop effective methods for capturing and utilizing CO₂. Notably, China contributes to 30% of global greenhouse gas emissions, a substantial percentage compared to other nations [4]. CO₂-Fischer-Tropsch (FT) synthesis and hydrogenation processes are the main methods to convert CO₂ into useful compounds [5,6]. These procedures provide an eco-friendly choice for the long-term use of CCU technologies, which use H₂ as a reactant [7]. Notwithstanding this potential, several obstacles need to be addressed, such as the price of CO₂ collection, the costs of producing hydrogen, the carbon emissions connected to hydrogen generation, and the requirement for more technological development and scalability of these conversion processes [8]. Transforming CO₂ into useful products requires significant energy input and involves intricate reactions due to CO₂'s inherent stability. Feasibility studies of these conversion processes frequently

assume that CO₂ is obtained from the combustion of fossil fuels, such as power plants and energy-intensive sectors, and that H₂ is generated by water electrolysis utilizing renewable energy sources, resulting in zero direct emissions [9,10]. These studies, however, usually ignore the sources of H₂ and CO₂ and restrict their focus to the conversion process itself. Although this method helps assess the conversion's viability, it is essential to take into consideration variables like the quantity, price, carbon footprint, and dependability of these sources of raw materials, all of which can differ significantly depending on where they come from. There is great potential for efficiently processing vast amounts of CO₂ straight from the air through the catalytic conversion of CO₂ into valuable compounds such as methanol (CH₃OH), formic acid (HCOOH), and methane (CH₄) [11,12]. However, there are several difficulties in turning CO₂ into CH₃OH. It needs temperatures between 230 and 300°C, highly pressures between 50 and 100 bar, and three times as much H₂ as CO₂ (3:1 molar ratio). The chemically inert CO bonds of CO₂, which have a dissociation energy of about 750 kJ/mol, are activated and broken down to start the conversion of CO₂ into CH₃OH during the process, at the same time H₂ molecules dissociate to form hydrogen adatoms (H_{ad}atoms) [13–15]. H₂ must also be produced cheaply for the process to be competitive in the market. Currently, hydrogen is primarily obtained from coal gasification, partial oxidation of methane, and steam reforming of fossil fuels, all of which contribute to pollution and high operating costs [16]. Combining CO₂ conversion with water splitting

through photosynthesis in mild environments is a cost-effective alternative, as H_2O supplies protons (H^+) and Hadatoms, which improve the conversion of CO_2 to CH_3OH [17].

Materials and Methods

In this research work, a hydrogen generator was used to produce hydrogen. The SPH-300 hydrogen generator, with a production capacity of 200 mL/min, an output pressure between 4 to 6 bar, hydrogen purity of 99.99%, and a power supply of $220 \pm 15\%$ volts, 50–60 Hz, was utilized. For supplying carbon dioxide gas, a CO_2 gas cylinder with a purity of 99.999% (grade 4.5 or 5), a volume of 5 liters, a charging pressure up to 70 bar, and made of aluminum, was used. A shaped $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$ catalyst, produced by the Petrochemical Research and Technology Company, was employed. A 750 mL high-pressure reactor from Büchi, Germany, was used. The catalyst was placed inside a stainless steel mesh specifically designed for this purpose and inserted into the reactor. A gas chromatograph made by Tayf Goştar Company was used to identify the outlet gases.

Methanol formation began after 30 minutes of reaction between 0.009 mol or 9 mmol/min of hydrogen gas (with a flow rate of 200 mL/min) and 0.003 mol or 3 mmol/min of carbon dioxide gas (67 mL/min) inside the high-pressure reactor at 50 bar and a temperature of 250°C . A yield of 13 mL of methanol per minute was obtained. Prior to use, the catalyst was also reduced by hydrogen. The outlet gases were identified using gas chromatography. The main product among the outlet gases was methanol, while the amounts of carbon monoxide and methane were very low and negligible.

Results and Discussion

Methanol synthesis through CO_2 hydrogenation involves reacting CO_2 and H_2 under high-pressure conditions using $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$ catalysts. The reaction mechanism follows: $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. Key findings indicate that high-pressure synthesis conditions enhance methanol yield and reactor efficiency. Furthermore, hydrogen availability and catalyst stability remain significant challenges. Moreover, the conversion efficiency reaches 20%, while methanol production efficiency stands at 70%. In addition, the most sustainable sources of CO_2 are derived from methane reforming, steel production, and ethylene oxide processing, while hydrogen sourced from solar or wind-powered electrolysis and industrial by-product streams offers a cost-effective alternative. Also, experimental conditions for methanol production were carefully optimized, utilizing high-purity hydrogen generators and CO_2 cylinders, a $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$ catalyst, and a pressurized reactor equipped for methanol synthesis. Moreover, reaction parameters included a temperature of 250°C , pressure of 50

bar, and a reaction time of 30 minutes. Furthermore, methanol yield reached 13 mL per minute, with negligible formation of CO and CH_4 by-products. In addition, analysis confirms that high-pressure reaction conditions significantly improve methanol yield. Also, gas chromatography verified that methanol was the primary product, while by-products such as CO and CH_4 were minimal. In addition, the study further highlights that industrial CO_2 sources provide greater sustainability compared to direct air capture methods. Furthermore, hydrogen produced through electrolysis remains costly, yet solar energy integration presents a feasible long-term solution. Membrane-based CO_2 separation technologies demonstrate promising potential for future scalability.

Conclusions

In conclusion, CO_2 hydrogenation presents a promising and sustainable approach to methanol production, effectively transforming captured industrial CO_2 and renewable hydrogen sources into valuable chemical feedstock. This process not only mitigates greenhouse gas emissions but also contributes to the global transition toward cleaner energy alternatives. By repurposing CO_2 from industrial processes and pairing it with hydrogen generated through renewable methods such as electrolysis powered by solar and wind energy, methanol synthesis becomes a viable pathway for reducing reliance on fossil fuels. The continued advancement of catalyst design, particularly in enhancing selectivity, stability, and conversion efficiency, remains a critical area of research to improve the feasibility of CO_2 hydrogenation. Innovations in CO_2 capture technologies, including membrane-based separation, adsorption techniques, and chemical absorption, will play an integral role in making this process more economically competitive and scalable. Furthermore, integrating hydrogen production with low-carbon energy sources is essential for increasing the sustainability of methanol synthesis. Green methanol serves not only as a fundamental feedstock in the chemical industry but also as a versatile energy carrier, offering potential applications in fuel cell technologies, sustainable transportation, and hydrogen storage. As industries and governments worldwide aim to achieve carbon neutrality, the demand for green methanol is expected to rise, necessitating more efficient production methods and robust supply chains. Future research should prioritize refining reaction conditions to maximize yield and minimize by-product formation, reducing operational costs, and enhancing reactor design to accommodate large-scale production. Additionally, exploring synergistic technologies—such as direct air capture for CO_2 sourcing and advanced electrolysis methods for hydrogen generation—will further solidify the role of green methanol in the global energy transition. Ultimately, by addressing

these challenges, CO₂ hydrogenation can emerge as a cornerstone of sustainable fuel and chemical manufacturing, paving the way toward a cleaner and more resource-efficient future.

References

- Alper, E., & Orhan, O. Y. (2017). CO₂ utilization: Developments in conversion processes. *Petroleum*, 3(1), 109-126. doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.003.
- Greig, C., & Uden, S. (2021). The value of CCUS in transitions to net-zero emissions. *The Electricity Journal*, 34(7), 107004. doi.org/10.1016/j.tej.2021.107004.
- Niu, J., Liu, H., Jin, Y., Fan, B., Qi, W., & Ran, J. (2022). Comprehensive review of Cu-based CO₂ hydrogenation to CH₃OH: Insights from experimental work and theoretical analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(15), 9183-9200. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.021.
- Ye, R. P., Ding, J., Gong, W., Argyle, M. D., Zhong, Q., Wang, Y., Russell, C.K., Xu, Z., Russell, A.G., Li, Q. & Yao, Y. G. (2019). CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. *Nature communications*, 10(1), 5698. doi.org/10.1038/s41467-019-13638-9.
- Saeidi, S., Najari, S., Fazlollahi, F., Nikoo, M. K., Sefidkon, F., Klemeš, J. J., & Baxter, L. L. (2017). Mechanisms and kinetics of CO₂ hydrogenation to value-added products: A detailed review on current status and future trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 1292-1311. doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.204.
- Wang, H., Liu, Y., Laaksonen, A., Krook-Riekkola, A., Yang, Z., Lu, X., & Ji, X. (2020). Carbon recycling—An immense resource and key to a smart climate engineering: A survey of technologies, cost and impurity impact. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 131, 110010. doi.org/10.1016/j.rser.2020.110010.
- Saravanan, A., Vo, D. V. N., Jeevanantham, S., Bhuvaneswari, V., Narayanan, V. A., Yaashikaa, P. R., Swetha, S. & Reshma, B. (2021). A comprehensive review on different approaches for CO₂ utilization and conversion pathways. *Chemical Engineering Science*, 236, 116515. https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116515.
- Atsonios, K., Panopoulos, K. D., & Kakaras, E. (2016). Investigation of technical and economic aspects for methanol production through CO₂ hydrogenation. *International Journal of hydrogen energy*, 41(4), 2202-2214. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.074.
- Acar, C., & Dincer, I. (2019). Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. *Journal of cleaner production*, 218, 835-849. doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.046.
- Meunier, N., Chauvy, R., Mouhoubi, S., Thomas, D., & De Weireld, G. (2020). Alternative production of methanol from industrial CO₂. *Renewable energy*, 146, 1192-1203. doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.010.
- Moret, S., Dyson, P. J., & Laurenczy, G. (2014). Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media. *Nature communications*, 5(1), 4017. doi.org/10.1038/ncomms5017.
- Okoye-Chine, C. G., Otun, K., Shiba, N., Rashama, C., Ugwu, S. N., Onyeaka, H., & Okeke, C. T. (2022). Conversion of carbon dioxide into fuels—A review. *Journal of CO₂ Utilization*, 62, 102099. doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102099.
- Al-Rowaili, F. N., Zahid, U., Onaizi, S., Khaled, M., Jamal, A., & AL-Mutairi, E. M. (2021). A review for Metal-Organic Frameworks (MOFs) utilization in capture and conversion of carbon dioxide into valuable products. *Journal of CO₂ Utilization*, 53, 101715. doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101715.
- Xie, S., Wang, Y., Zhang, Q., Deng, W., & Wang, Y. (2014). MgO-and Pt-promoted TiO₂ as an efficient photocatalyst for the preferential reduction of carbon dioxide in the presence of water. *Acs Catalysis*, 4(10), 3644-3653. doi.org/10.1021/cs500648p.
- Tsiotsias, A. I., Charisiou, N. D., AlKhoori, A., Gaber, S., Sebastian, V., Hinder, S. J., Baker, M.A., Polychronopoulou, K. & Goula, M. A. (2022). Towards maximizing conversion of ethane and carbon dioxide into synthesis gas using highly stable Ni-perovskite catalysts. *Journal of CO₂ utilization*, 61, 102046. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102046.
- Fu, Z., Yang, Q., Liu, Z., Chen, F., Yao, F., Xie, T., Zhong, Y., Wang, D., Li, J., Li, X. & Zeng, G. (2019). Photocatalytic conversion of carbon dioxide: From products to design the catalysts. *Journal of CO₂ Utilization*, 34, 63-73. doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.032.

ویژه نامه توسعه زنجیره فناوری های هیدروژنی

بهره برداری از دی اکسید کربن و هیدروژن تجدیدپذیر: مسیر تولید پایدار متانول

پریسا اکبریان^۱، مریم رنجبر^{۱*}، مهدی خیرمند^۲، نیلوفر ناصری جهرمی^۱ و آریا عبداللهی^۳

۱- سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

۲- دانشکده علوم پایه، آزمایشگاه هیدروژن و پیل سوختی، دانشگاه یاسوج، ایران

۳- دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۲۰

چکیده

مصرف دی اکسید کربن حاصل از کارخانجات تولید سیمان، و یا دی اکسید کربن متصاعد شده از فرآیندهای پتروشیمی باعث بروز مشکلات زیست محیطی مانند تغییرات اقلیمی، اثر گلخانه ای و وقوع پدیده های شدید آب و هوایی شده است که خطرات جدی برای زندگی انسان به همراه دارند. استفاده از فن آوری های جذب، خالص سازی، ذخیره سازی و استفاده از کربن (CCSU) یکی از رویکردهای امیدوارکننده در این زمینه به شمار می رود. در این کار تحقیقاتی مناسب ترین منابع برای بهره برداری یکپارچه از گاز دی اکسید کربن متصاعد شده و هیدروژن تولید شده با استفاده از الکترولیز آب با برق تجدیدپذیر مانند انرژی خورشیدی معرفی شده است. هیدروژناسیون گاز در اکسید کربن یکی از پیشرفته ترین فن آوری ها برای مصرف دی اکسید کربن محسوب می شود. ارزیابی پایداری این فرآیند، مستلزم تحلیل جامع منابع اولیه مواد، به ویژه H_2 و CO_2 می باشد. در این مقاله، یک چارچوب چند معیاره را برای شناسایی مناسب ترین منابع H_2 و CO_2 جهت فرآیندهای تبدیل ارائه شده است. منابع مختلف CO_2 ، از نیروگاه ها تا تخمیر اتانول، و H_2 ، از تولید اختصاصی تا هیدروژن به دست آمده به عنوان محصول جانبی، براساس معیارهای زیست محیطی، اقتصادی و فنی مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس با استفاده از کاتالیزور متداول تولید متانول، $Cu/Zn/Al_2O_3$ متانول سبز تولید شد. از واکنش سه مول گاز هیدروژن و ۱ مول گاز دی اکسید کربن در دمای $250^\circ C$ و فشار ۷۰ بار متانول سبز تولید شد. نتایج نشان داد که CO_2 حاصل از ریفرمینگ بخار متان، صنایع آهن و فولاد، تولید اتیلن اکسید و سایر منابع نقطه ای با غلظت بالا از نظر پایداری بهترین گزینه ها برای تامین دی اکسید کربن مورد نیاز این واکنش می باشند. همچنین، مشخص شد که H_2 زمانی پایداری بیشتری دارد که به عنوان محصول جانبی فرآیندهای مختلف به دست آید یا از طریق الکترولیز آب با برق حاصل از انرژی خورشیدی و یا انرژی بادی به طور کم هزینه تولید شود. راندمان تولید متانول در این واکنش ۷۰٪ و تبدیل گاز هیدروژن و دی اکسید کربن به متانول ۲۰٪ اندازه گیری شد.

کلمات کلیدی: کربن کپچرینگ، هیدروژناسیون دی اکسید کربن، هیدروژن سبز، متانول سبز، کاتالیست

*مسئول مکاتبات

marandjbar@irost.ir

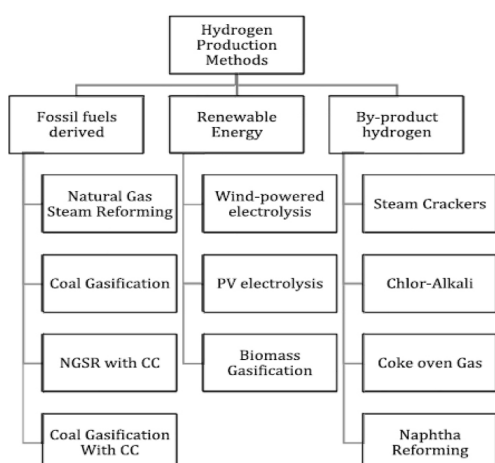
آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2025.5642.3501)

مقدمه

با توجه به پتانسیل کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای، استفاده از دی‌اکسید کربن (CO_2) به عنوان ماده خام برای تولید سوخت و مواد شیمیایی، توجه زیادی از سوی پژوهش‌گران به خود جلب کرده است [۱]. هدف از فن‌آوری جذب و استفاده از کربن (CCU) تبدیل CO_2 زائد به ورودی‌های کاربردی و مقرون به صرفه برای فرآیندهای مختلف است؛ این کار یا به صورت مستقیم انجام می‌شود یا از طریق تبدیل CO_2 به سایر محصولات. این رویکرد علاوه بر ایجاد ارزش افزوده، می‌تواند به تسریع گذار به یک اقتصاد کم‌کربن کمک کند [۲]. به عنوان مثال، پروژه‌های بزرگ مقیاس جذب، استفاده و ذخیره‌سازی کربن (CCUS) ممکن است از فروش محصولات مشتق شده از CO_2 درآمد اضافی کسب کنند [۳]. نیاز روزافزون به کاهش انتشار CO_2 باعث شده است تا دولت‌ها و پژوهش‌گران به دنبال روش‌های مؤثر برای جذب و استفاده از CO_2 باشند. به ویژه، چین مسئول ۳۰٪ از انتشار گازهای گلخانه‌ای جهان است که در مقایسه با سایر کشورها سهم قابل توجهی محسوب می‌شود [۴]. سنتز فیشر-تروپش (FT) از CO_2 و فرآیندهای هیدروژناسیون از جمله روش‌های اصلی برای تبدیل CO_2 به ترکیبات مفید هستند [۵ و ۶]. این فرآیندها گزینه‌ای سازگار با محیط زیست برای استفاده بلندمدت از فن‌آوری‌های CCU محسوب می‌شوند، که در آن‌ها H_2 به عنوان واکنش‌دهنده به کار می‌رود [۷]. با وجود این پتانسیل، موانع زیادی باید برطرف شوند، از جمله هزینه جمع‌آوری CO_2 ، هزینه‌های تولید هیدروژن، انتشار کربن مرتبط با تولید هیدروژن، و نیاز به توسعه فن‌آوری و مقیاس‌پذیری بیشتر این فرآیندهای تبدیل [۸]. تبدیل CO_2 به محصولات مفید نیازمند صرف انرژی زیاد است و به دلیل پایداری ذاتی CO_2 ، شامل واکنش‌های پیچیده‌ای می‌شود. مطالعات امکان‌سنجی این فرآیندهای تبدیل، اغلب فرض می‌کنند که CO_2

از احتراق سوخت‌های فسیلی مانند نیروگاه‌ها و صنایع انرژی‌بر به دست می‌آید و H_2 نیز از طریق الکترولیز آب با استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر تولید می‌شود، که در نتیجه آن انتشار مستقیم صفر خواهد بود [۹، ۱۰]. با این حال، این مطالعات معمولاً به منابع H_2 و CO_2 توجهی ندارند و تمرکز خود را فقط بر روی فرآیند تبدیل معطوف می‌کنند. اگرچه این رویکرد به ارزیابی امکان‌پذیری تبدیل کمک می‌کند، اما لازم است عواملی همچون میزان، هزینه، ردپای کربن و قابلیت اطمینان منابع این مواد اولیه نیز در نظر گرفته شود؛ عواملی که بسته به محل تأمین می‌توانند تفاوت‌های زیادی داشته باشند. پتانسیل زیادی برای پردازش کارآمد مقادیر عظیمی از CO_2 مستقیماً از هوا از طریق تبدیل کاتالیستی CO_2 به ترکیبات ارزشمندی مانند متانول (CH_3OH)، اسید فرمیک (HCOOH) و متان (CH_4) وجود دارد [۱۱ و ۱۲]. با این حال، تبدیل CO_2 به CH_3OH با چالش‌های متعددی روبه‌رو است. این فرآیند نیاز به دمایی بین ۲۳۰ تا ۳۰۰ °C فشار بسیار بالا در بازه ۵۰ تا ۱۰۰ بار، و نسبت مولی سه‌برابری H_2 به CO_2 (نسبت ۳:۱) دارد. در طی این فرآیند، پیوندهای شیمیایی پایدار CO در CO_2 که دارای انرژی تفکیک حدود ۷۵۰ kJ/mol هستند، فعال شده و شکسته می‌شوند تا تبدیل CO_2 به CH_3OH آغاز گردد و به طور هم‌زمان، مولکول‌های H_2 نیز تفکیک شده و اتم‌های جذب‌شده هیدروژن را تشکیل می‌دهند [۱۳-۱۵]. همچنین، برای رقابت‌پذیری این فرآیند در بازار، H_2 باید با هزینه پایین تولید شود. در حال حاضر، هیدروژن عمدتاً از طریق گازی‌سازی زغال سنگ، اکسیداسیون جزئی متان و ریفرمینگ بخار سوخت‌های فسیلی تولید می‌شود که همگی موجب آلودگی و هزینه‌های عملیاتی بالا هستند [۱۶]. ترکیب فرآیند تبدیل CO_2 با تجزیه آب از طریق فتوسنتز در شرایط ملایم، جایگزینی مقرون به صرفه محسوب می‌شود؛ زیرا H_2O تأمین‌کننده پروتون‌ها (H_2) است که موجب بهبود تبدیل CO_2 به CH_3OH می‌گردد [۱۷].



شکل ۱ این شکل منابع مختلف هیدروژن را نمایش می‌دهد [۱۹]

تولید هیدروژن تجدیدپذیر

اصلاح بخار متان، گازی‌سازی زغال‌سنگ و اکسیداسیون جزئی باقی‌مانده‌های نفت سبک، از اصلی‌ترین روش‌های تولید هیدروژن در صنایع امروزی هستند که منجر به کاهش منابع سوخت‌های فسیلی و افزایش انتشار CO_2 می‌شوند [۲۰، ۲۱]. برای تولید متانول از هیدروژن و CO_2 به‌صورت تجدیدپذیر، مقدار CO_2 مصرف‌شده در این فرآیند باید بیشتر از مقدار CO_2 تولیدشده در طول فرآیند تولید هیدروژن باشد؛ به این معنا که هیدروژن مورد استفاده باید از مسیرهای تولید سبز تأمین شود. یکی از روش‌های امیدوارکننده، الکترولیز آب با استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر مانند انرژی خورشیدی، بادی و اقیانوسی است [۲۲]. در حال حاضر، الکترولیز آب قلیایی پرکاربردترین فن‌آوری الکترولیز است. این روش شامل دو الکترود است که در محلول الکترولیت قلیایی مایع غوطه‌ور شده‌اند و در آن یون‌های هیدروکسید (OH^-) از کاتد به آنود منتقل می‌شوند و در کاتد هیدروژن تولید می‌شود. اگرچه سامانه‌های قلیایی از قدیمی‌ترین فن‌آوری‌های الکترولیز با کمترین هزینه سرمایه‌گذاری اولیه هستند، اما پایین‌ترین بازده را دارند که منجر به بیشترین هزینه مصرف انرژی الکتریکی می‌شود [۲۳].

مهم‌ترین دست‌آوردهای این تحقیق در این زمینه عبارت‌اند از:

(i) تحلیل طیف گسترده‌ای از منابع احتمالی CO_2 ، از نیروگاه‌ها تا تخمیر اتانول، و منابع H_2 ، از واحدهای تولید تخصصی تا هیدروژن تولیدشده به‌عنوان محصول جانبی؛ (ii) ارائه مجموعه‌ای جامع از شاخص‌های پایداری که جنبه‌های قابلیت اطمینان، اقتصادی بودن و مسائل زیست‌محیطی هر منبع را در نظر می‌گیرند؛ (iii) تولید متانول با استفاده از CO_2 و H_2 با استفاده از کاتالیست $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$ تولیدی شرکت پژوهش و فن‌آوری

پتروشیمی

منابع گاز هیدروژن

اصلاح و تولید هیدروژن از گاز طبیعی از طریق اصلاح بخار (NGSR) رایج‌ترین روش مبتنی بر هیدروکربن است که بعد از آن تولید از منابع نفتی و گازی‌سازی از زغال‌سنگ (CG) قرار دارند. علاوه‌براین، هیدروژن می‌تواند از منابع تجدیدپذیر مانند الکترولیز آب با استفاده از انرژی خورشیدی و بادی و بیومس تولید شود [۱۸]. صنعت جهانی هیدروژن عمدتاً به سوخت‌های فسیلی وابسته است که ۹۶٪ از تولید کل را شامل می‌شود، درحالی‌که الکترولیز آب ۴٪ باقی‌مانده را تأمین می‌کند. در بلندمدت، تولید هیدروژن به مقیاس بزرگ از طریق الکترولیز آب تأمین‌شده توسط انرژی‌های تجدیدپذیر، محیط‌زیست‌پسندترین رویکرد خواهد بود. با این حال، با توجه به رشد و در عین حال محدودیت عرضه انرژی‌های تجدیدپذیر، لازم است گزینه‌های جایگزین مورد بررسی قرار گیرند. این مطالعه منابع هیدروژن را به سه دسته تقسیم کرده است: انرژی تجدیدپذیر، سوخت‌های فسیلی (شامل ذخیره کربن یا CC)، و هیدروژن محصول جانبی کمتر شناخته‌شده. خلاصه‌ای از هر گروه در ادامه آورده شده است (شکل ۱) [۱۹].

شدن دارد. مانند NGSR، فرآیندهای تبدیل بیومس معمولاً سطح بالایی از SO_2 را منتشر می‌کنند (بیش از ۱۰ گرم در کیلوگرم هیدروژن) [۲۶].

هیدروژن حاصل از سوخت‌های فسیلی

نفت، زغال‌سنگ و گاز طبیعی تنها برخی از سوخت‌های فسیلی هستند که می‌توانند به هیدروژن تبدیل شوند. در این جا یک خلاصه سریع از روش‌های مختلف آورده شده است: اصلاح بخار گاز طبیعی (NGSR) رایج‌ترین روش تولید هیدروژن است. واکنش‌های دما بالا بین گاز طبیعی و بخار باعث تولید هیدروژن، مونوکسید کربن و مقدار کمی دی‌اکسید کربن می‌شود. با وجود کارایی آن، این روش به دلیل تولید مقدار قابل توجهی CO_2 همچنان باعث انتشار آلودگی‌های زیست‌محیطی می‌شود [۲۶]. گازی‌سازی زغال‌سنگ: این فرآیند از دماهای بالا برای ترکیب زغال‌سنگ با اکسیژن و بخار استفاده می‌کند تا گاز سنتز، که مخلوطی از هیدروژن، مونوکسید کربن و دی‌اکسید کربن است، تولید کند. هیدروژن سپس از گاز سنتز استخراج می‌شود. این روش می‌تواند از منابع زغال‌سنگ فراوان استفاده کند، اگرچه از نظر کارایی کمتر مؤثر و مضرتر از NGSR است [۲۷]. اکسیداسیون جزئی هیدروکربن‌ها: متان و نفت سنگین نمونه‌هایی از هیدروکربن‌ها هستند که در این روش با اکسیژن به اکسیداسیون جزئی می‌پردازند تا مونوکسید کربن و هیدروژن تولید کنند. اگرچه این روش گران‌تر و کمتر مؤثر از NGSR است، اما زمانی که دسترسی به گاز طبیعی آسان نباشد، قابل استفاده است [۲۸]. فن‌آوری جذب و ذخیره‌سازی کربن (CCS): فن‌آوری CCS می‌تواند انتشار CO_2 را جذب و ذخیره کند تا اثرات زیست‌محیطی تولید هیدروژن از سوخت‌های فسیلی کاهش یابد. اگرچه این فن‌آوری هزینه و پیچیدگی فرآیند را افزایش می‌دهد، اما تولید هیدروژن را از نظر زیست‌محیطی بهبود می‌بخشد. این روش‌ها نشان می‌دهند که با وجود اینکه سوخت‌های فسیلی همچنان یک منبع مهم

سایر فن‌آوری‌های سبز الکترولیز آب با استفاده از الکترولایزرهای قلیایی، غشای تبادل پروتونی (PEM) و الکترولایزرهای اکسید جامد (SOEC)، فن‌آوری‌های نوظهوری هستند [۲۴]. الکترولایزرهای PEM کارایی بیشتری دارند و دچار مشکلات خوردگی و آب‌بندی نمی‌شوند، اما نسبت به سامانه‌های قلیایی هزینه بالاتری دارند. فن‌آوری SOEC پتانسیل بالایی برای کاربردهای صنعتی دارد و قادر است هیدروژن را با بازده فارادایی ۱۰۰٪ تولید کند. با این حال، این فن‌آوری با مشکلاتی مانند مهاجرت کروم، خوردگی، آب‌بندی و چرخه‌های حرارتی روبه‌رو است [۲۵]. با این وجود، بهبودهای فناورانه چشمگیری در روش‌های تولید و ذخیره‌سازی موردنیاز است. الکترولیز آب با استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر به افزایش مقیاس تولید هیدروژن کمک خواهد کرد. با این حال، هزینه هیدروژن تولیدشده از الکترولیز هنوز بیشتر از هیدروژن تولیدشده از سوخت‌های فسیلی است که این مسئله عمدتاً به هزینه انرژی برمی‌گردد. با استفاده از نیروگاه‌های فتوولتائیک برای تولید برق موردنیاز جهت شکافت آب، می‌توان الکترولیز آب را بدون انتشار مستقیم کربن انجام داد [۲۲]. یکی دیگر از منابع تجدیدپذیر هیدروژن، بیومس است. مواد آلی یا کربنی با ارزش پایین از طریق گازی‌سازی بیومس به سوخت‌های حمل‌ونقل و برق تبدیل می‌شوند که هیدروکربن‌های سبک، تار، زغال، خاکستر، مونوکسید کربن (CO)، دی‌اکسید کربن (CO_2)، متان (CH_4) و آلودگی‌های جزئی را تولید می‌کند [۲۴]. گاز سنتز، که عمدتاً شامل هیدروژن و مونوکسید کربن است، محصول جانبی اصلی گازی‌سازی بیومس می‌باشد. برای افزایش محتوای هیدروژن گاز سنتز، باید به معماری رآکتور، ماده اولیه و شرایط واکنش بهبودهایی اعمال شود. اما در مقایسه با NGSR یا CG، هزینه‌های تبدیل بیومس تقریباً دو برابر بیشتر است. به دلیل هم‌انتشاری دی‌اکسید گوگرد (SO_2) و احتمالاً محتوای معدنی یا خاکستر، این فرآیند پتانسیل بالایی برای اسیدی

منیزیم یا هیدروکسید منیزیم در محلول‌های اسید آلی است که نرخ هیدرولیز سریعی را نشان داده و بازده هیدروژن آن به نزدیک ۱۰۰٪ می‌رسد [۳۱]. این تکنیک برای وسایل نقلیه با پیل سوختی روی برد یا ایستگاه‌های سوخت‌گیری، مشکلات تنظیم انتشار H_2 و جلوگیری از فرار گرمایی را حل می‌کند. یافته‌ها و توسعه‌های کلیدی در تحقیق بر روی کمپرسورها برای متمرکز کردن H_2 شامل روش‌ها و چالش‌های نوآورانه مختلف است. شاستر، دومن و همکاران چالش‌های فشرده‌سازی هیدروژن برای حمل‌ونقل در لوله‌ها با استفاده از کمپرسورهای سانتریفیوژ را برجسته کرده و بر نیاز به سرعت‌های چرخشی بالا یا روتورهای چرخان مخالف برای دستیابی به نسبت فشار مطلوب تأکید دارند. آن‌ها همچنین پیشنهاد می‌کنند که مواد پیشرفته برای دستیابی به سرعت‌های محیطی مؤثر ضروری است [۳۲]. مولر، بروکس و همکاران استفاده از حامل‌های هیدروژن و حامل‌های هیدروژن مایع (LPHCs) را به‌عنوان جایگزینی برای فشرده‌سازی فیزیکی مورد بحث قرار می‌دهند که می‌تواند تعداد کمپرسورها در ایستگاه‌های سوخت‌گیری هیدروژن را کاهش دهد. این رویکرد از خواص ترمودینامیکی موادی مانند اسید فرمیک برای ارائه هیدروژن با چگالی بالاتر و فشارهای بالا استفاده می‌کند [۳۳]. هوانگ، جیانگ و همکاران یک روش جداسازی غشایی جدید برای H_2/CO_2 ارائه می‌دهند که غلظت H_2 را در عملیات هیدروژناسیون گازوئیل افزایش می‌دهد در حالی که مصرف انرژی و هزینه‌های سرمایه‌گذاری را کاهش می‌دهد. این روش دستگاه‌های معمولی جذب متناوب فشار را جایگزین کرده و دوام طولانی مدت عملیات را با جلوگیری از انباشت آلودگی‌ها تضمین می‌کند [۳۴]. چالش‌های قابل توجه در کمپرسورها برای تمرکز هیدروژن شامل دستیابی به نسبت‌های فشار بالا در کمپرسورهای یک‌مرحله‌ای، مدیریت سهم افزایش یافته هیدروژن در خطوط لوله گاز طبیعی، و نیاز به مواد پیشرفته برای دستیابی به سرعت‌های محیطی مورد نیاز است [۳۲].

هیدروژن به شمار می‌روند، تلاش‌هایی برای کاهش اثرات زیست‌محیطی آن‌ها از طریق روش‌های پایدار و فن‌آوری‌های پیشرفته در حال انجام است [۲۹].

هیدروژن به‌عنوان محصول فرعی سایر فرآیندها

هیدروژن یک محصول جانبی از چندین فعالیت صنعتی است. تولید آهن و فولاد (به‌ویژه کک)، اتیلن و اولفین‌ها (از طریق واحدهای کراکر بخار)، صنعت کلر-آلکالی و چندین فرآیند پالایش نفت (مانند واحدهای کراکینگ کاتالیزوری و واحدهای اصلاح کاتالیزوری) از منابع قابل توجه آن هستند. بسته به تأسیسات خاص، این هیدروژن محصول جانبی ممکن است به روش‌های مختلفی مورد استفاده قرار گیرد یا حتی در برخی شرایط به‌عنوان زباله دور ریخته شود [۱۹]. کلر (Cl_2)، سدیم هیدروکسید ($NaOH$) و تقریباً هیدروژن خالص از طریق واکنش‌های کلر-آلکالی به‌صورت الکتروشیمیایی تولید می‌شوند. بسته به تکنیک و نیازهای پایین‌دست، هیدروژن تولید شده ممکن است به فروش برسد، اگر مورد نیاز نباشد سوخته شود، یا به‌عنوان حرارت فرآیندی استفاده گردد. گاز طبیعی (NG) می‌تواند هیدروژن خالص بیشتری تولید کند زمانی که جایگزین هیدروژن برای حرارت فرآیندی می‌شود. به همین دلیل، هیدروژن، کلر و سدیم هیدروکسید به‌عنوان محصولات جانبی فرآیند C-A در نظر گرفته می‌شوند و انتشارات بین آن‌ها طبق جرم توزیع می‌شود. عوامل تخصیص برای کلر، سدیم هیدروکسید و هیدروژن به ترتیب ۴۶٪، ۵۲٪ و ۱/۳٪ هستند که براساس میزان تولید جرم آن‌ها محاسبه می‌شود [۳۰].

کمپرسورها برای غلیظ‌سازی هیدروژن

پیشرفت‌های اخیر در کمپرسورها برای متمرکز کردن H_2 بر تکنیک‌ها و توسعه‌های نوآورانه مختلف تمرکز کرده است. یکی از پیشرفت‌های قابل توجه، تولید کنترل‌شده H_2 فشرده از طریق هیدرولیز

استفاده مجدد از کربن (CCU) شناخته می‌شوند زیرا مقادیر زیادی CO₂ را در مقادیر بالایی منتشر می‌کنند. غلظت دی‌اکسید کربن در گاز دودکش هنگام استفاده از سوخت‌هایی مانند زغال‌سنگ، گاز طبیعی یا نفت بین ۳٪ تا ۱۵٪ متغیر است [۳۵]. بنابراین، ضروری است که CO₂ capture و تفکیک شود. برای این منظور، تکنیک‌های فیزیکی و شیمیایی متعددی از جمله جذب، جداسازی با غشا، جذب و فرآیندهای کرایوژنیک قابل استفاده هستند. رایج‌ترین فن‌آوری که به‌طور گسترده‌ای در مقیاس تجاری اثبات شده است، جذب با حلال‌های آمینی است. انرژی مورد نیاز برای تجدید حلال آمینی عامل اصلی تأثیرگذار بر قیمت این سیستم‌ها است که معمولاً ۸۵-۹۰٪ از CO₂ را جذب می‌کند [۱۹]. میزان ٪ وزنی گازهای خروجی از نیروگاه‌ها با فرض احتراق کامل برابر است با ۷۴٪ نیتروژن، ۱۶٪ اکسیژن، ۴٪ در اکسید کربن، و ۴٪ بخار آب است. این در شرایط نسبت جریان ۸۹ Kg/s و راندمان ۳۵/۹٪ در نیروگاه‌های ۲۵ مگاواتی است. دمای گازهای خروجی ۴۷۲ °C است. در این نیروگاه‌ها برای مثال ۵۲۱۹ Kg/h معادل ۱/۴۵ Kg/s گاز متان مصرف می‌شود.

دی‌اکسید کربن از فرآیندهای صنعتی

انتشار CO₂ از فرآیندهای صنعتی به‌طور قابل توجهی کمتر از انتشار آن از احتراق است. با این حال، برخی صنایع جریان‌های CO₂ با غلظت بالا (> ۹۵٪) منتشر می‌کنند که جداکردن آن‌ها را تسهیل کرده و هزینه هر تن CO₂ را کاهش می‌دهد، به‌طوری‌که این منابع برای جذب ایده‌آل هستند. به‌طور کلی، غلظت بالاتر CO₂ در یک جریان گازی منجر به کاهش هزینه‌های بازیابی می‌شود. علاوه‌براین، مزیت مقیاس به این معناست که بازیابی CO₂ زمانی که با منابع بزرگ مواجه هستیم، مقرون به‌صرفه‌تر خواهد بود. برخی از فرآیندهای صنعتی شامل تخمیر اتانول هستند که CO₂ یک محصول جانبی از فرآیند تخمیر تولید اتانول است.

سوالات باز پیرامون پیاده‌سازی اقتصادی این فن‌آوری‌ها و ادغام حامل‌های جایگزین هیدروژن برای کاهش تعداد کمپرسورهای مورد نیاز در ایستگاه‌های سوخت‌گیری هیدروژن می‌چرخند [۳۳]. فرصت‌ها در این حوزه شامل نوآوری مواد، توسعه مواد پیشرفته‌ای که قادر به تحمل سرعت‌ها و فشارهای بالا مورد نیاز کمپرسورهای سانتریفیوژ هستند که برای فشرده‌سازی و حمل‌ونقل کارآمد هیدروژن ضروری است [۳۲]، حامل‌های جایگزین، استفاده از حامل‌های هیدروژن مایع که می‌توانند هیدروژن را در فشارهای بالا آزاد کنند و احتمالاً نیاز به چندین مرحله فشرده‌سازی در ایستگاه‌های سوخت‌گیری هیدروژن را از بین ببرند [۳۳]، فن‌آوری غشا، پیاده‌سازی فن‌آوری‌های غشایی نوین برای تصفیه هیدروژن که می‌تواند عملیات را ساده‌تر کرده، هزینه‌ها را کاهش دهد و عملکرد فرآیندهای تولید هیدروژن را بهبود بخشد [۳۴]، روش‌های هیدرولیز، بررسی هیدرولیز فلزات سبک و هیدریدها به‌عنوان روشی برای تولید و فشرده‌سازی هیدروژن در محل برای خودروهای پیل سوختی که ممکن است نیاز به کمپرسورهای سنتی را از بین ببرد [۳۱] و کمپرسورهای VPSA (فشار خلاء نوسان جذبی)، که در فرآیندهای تصفیه هیدروژن استفاده می‌شوند و هیدروژن را تا حدود ۱۵ MPa برای ذخیره‌سازی یا پردازش بیشتر فشرده می‌کنند [۳۴].

منابع دی‌اکسید کربن

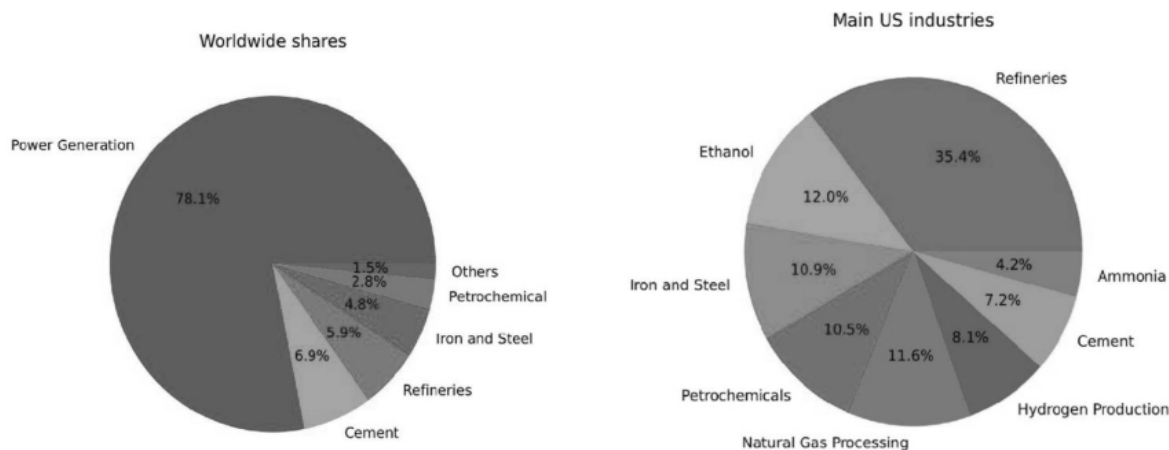
ترکیب، نرخ جریان و فشار جریان منتشر شده همه تأثیر قابل توجهی بر قابلیت استفاده از یک منبع CO₂ برای ذخیره‌سازی و استفاده کربن (CCU) دارند. هزینه هر تن CO₂ جذب‌شده با جداسازی‌های اقتصادی‌تر که به وسیله غلظت‌های بالاتر CO₂ ممکن می‌شود، کاهش می‌یابد [۱۹].

دی‌اکسید کربن حاصل از نیروگاه‌ها

یکی از منابع اصلی انتشار CO₂، نیروگاه‌های سوختی گاز طبیعی و زغال‌سنگ هستند. این تأسیسات به‌عنوان کاندیداهای مناسبی برای ذخیره‌سازی و

داده شده است. سه روش اصلی برای جذب CO_2 از نیروگاه‌های مبتنی بر سوخت‌های فسیلی—جذب با اکسی‌فویل، پیش‌احتراق و پس‌احتراق—به‌عنوان موفق‌ترین روش‌ها شناخته می‌شوند. فرآیند جذب پس‌احتراق شامل استخراج CO_2 از جریان گاز دودکش است. نیروگاه‌های موجود می‌توانند این تکنیک را به راحتی وارد کنند. با گازی‌سازی سوخت فسیلی در دماها و فشارهای خاص، روش جذب پیش‌احتراق کربن را قبل از احتراق حذف می‌کند. فشار جزئی بالای CO_2 در این جریان جداسازی را با حلال‌های مختلف تسهیل می‌کند. جذب با اکسی‌فویل پس از احتراق با اکسیژن خالص گاز دودکش عمدتاً شامل CO_2 و بخار آب تولید می‌کند. سپس فرآیند میعان ساده‌ای می‌تواند CO_2 را بازیابی کند [۴۱]. ایجاد مواد جدید که بتوانند CO_2 را به‌طور مؤثر جذب کرده و در عین حال انرژی مورد نیاز را کاهش دهند، بزرگ‌ترین مانع برای پیاده‌سازی جذب CO_2 در نیروگاه‌ها است. محققان به‌طور فعال به دنبال موادی با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مورد نیاز برای این کار هستند. به‌دلیل سرعت واکنش سریع و هزینه پایین، محلول‌های آمینی استاندارد مانند مونواتانول‌آمین (MEA)، دی‌تانول‌آمین (DEA) و متیل دی‌تانول‌آمین (MDEA) به‌طور ویژه برای گازهای اسیدی انتخابی هستند و معمولاً در جذب CO_2 پس‌احتراق استفاده می‌شوند.

و این CO_2 می‌تواند به‌طور مؤثری گرفته شده و استفاده شود زیرا نسبتاً خالص است [۳۶]. صنعت آهن و فولاد، فرآیندهای مورد استفاده در تولید آهن و فولاد منجر به انتشار قابل توجهی از CO_2 می‌شود. تأثیر کربنی این صنعت می‌تواند با گرفتن CO_2 از منابع مختلف کاهش یابد [۳۷]. تولید سیمان، CO_2 در مرحله کلسینه شدن تولید سیمان آزاد می‌شود. اگرچه سایر گازها می‌توانند گرفتن این CO_2 را دشوار کنند، اما همچنان یک منبع امیدوارکننده است [۳۸]. پالایشگاه‌ها، در طی چندین فرآیند، از جمله کراکینگ کاتالیزوری سیال و اصلاح کاتالیزوری، پالایشگاه‌های نفتی دی‌اکسید کربن آزاد می‌کنند. یک تأمین مستمر از CO_2 برای استفاده می‌تواند از چندین منبع به‌دست آید [۳۹]. تولید شیمیایی، CO_2 یک محصول جانبی از چندین فرآیند تولید شیمیایی است. امکان گنجانیدن جذب CO_2 از این تکنیک‌ها در برنامه تولید کلی وجود دارد [۱۹]. پردازش گاز طبیعی، حذف CO_2 یک گام رایج در پردازش گاز طبیعی است. به‌جای تخلیه این CO_2 ، ممکن است آن را گیر انداخت و استفاده کرد [۴۰]. گازی‌سازی بیومس، این روش گاز سنتز تولید می‌کند که حاوی CO_2 از بیومس است. ابتکارات CCU پایدار ممکن است از جذب CO_2 از گازی‌سازی بیومس بهره‌مند شوند [۱۹]. در شکل ۲ سهم تخمینی انتشار CO_2 براساس منابع نمایش



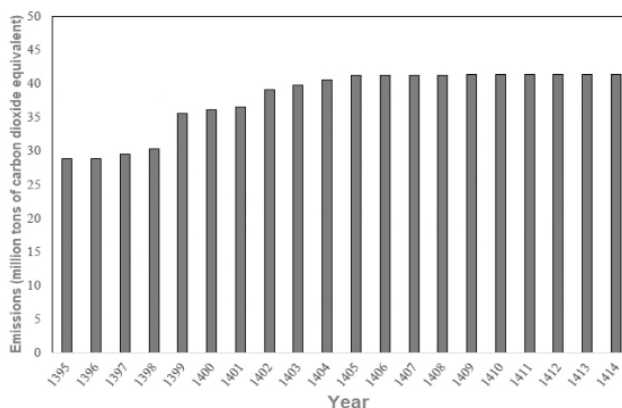
شکل ۲ سهم تخمینی انتشار CO_2 براساس منابع [۱۹]

سیاست‌ها می‌توانند شامل مجاز ساختن تأمین مالی معاف از مالیات برای تجهیزات سرمایه‌ای مورد استفاده در جمع‌آوری CO₂ یا گنجاندن هزینه‌های جذب CO₂ در صورت حساب‌های برق باشند. اجرای این اقدامات می‌تواند موجب تسریع در اثرات و پیاده‌سازی پروژه‌های کاهش CO₂ شود.

جذب دی اکسید کربن از صنایع پتروشیمی در ایران

با تبدیل انتشار CO₂ از منابع صنعتی به کالاهای باارزش مانند مواد شیمیایی و سوخت‌ها، کربن کپچرینگ و به‌کارگیری آن، به‌عنوان یک استراتژی بالقوه برای مقابله با تغییرات اقلیمی شناخته می‌شود [۴۳]. در ایران به‌طور میانگین سالانه ۸۲۸ میلیون تن CO₂ منتشر می‌شود که ۱۴۸/۲۵ میلیون تن آن از صنعت نفت و ۳۸ میلیون تن آن از صنعت پتروشیمی است. شکل ۳ میزان انتشار دی اکسید کربن از منابع پتروشیمی را در طول بیست سال تخمین می‌زند. قابلیت‌های عملی مؤثر با شبیه‌سازی و تأیید موفقیت‌آمیز بزرگترین تأسیسات صنعتی حذف CO₂ ایران که از تکنولوژی مبتنی بر موناتانول آمین استفاده می‌کند، در مقایسه با داده‌های عملکرد واقعی از شرکت پتروشیمی کرمانشاه (KPIC) نشان داده شده است. KPIC از کوره اصلاح آمونیاک روزانه ۱۳۲ تن متریک CO₂ (MT-PD) جذب می‌کند. با بهره‌وری جذب ۹۵/۴٪ برای جداسازی و فشرده‌سازی CO₂ به ۴/۳۶۰ کیلوژول بر کیلوگرم CO₂ نیاز است.

با این حال، از آنجایی که برای جدا کردن CO₂ از این مایعات انرژی زیادی لازم است، محققان به دنبال جایگزین‌هایی با ظرفیت گرمایی کمتر هستند. مایعات یونی و حلال‌های مبتنی بر آمونیاک به دلیل پایداری حرارتی خوب و حلالیت بالای CO₂ در حال بررسی هستند. به دلیل ظرفیت جذب عالی و انتخاب‌پذیری، جاذب‌های جامدی مانند زئولیت‌ها، جاذب‌های مبتنی بر کربن، هیدروکسیدهای دوتایی لایه‌ای (LDHs) و چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) نیز امیدوارکننده هستند. هزینه‌های سنتز آنها هنوز یک مشکل است، اما [۱۹ و ۴۱]. سیستم‌های غشایی در یک تکنیک جدید برای جداسازی CO₂ استفاده می‌شوند. فن‌آوری‌های غشایی فضای کمی نیاز دارند و سادگی و انعطاف‌پذیری را فراهم می‌کنند. علاوه بر این، آنها به دلیل پتانسیل مصرف انرژی کم برای کاربردهای حذف CO₂ جذاب هستند. علاوه بر غشاهای پایه پلیمری، غشاهای ماتریس مخلوط می‌توانند با افزودن جاذب‌های جامد غیرآلی به‌عنوان پرکننده‌های غیرآلی ساخته شوند. هنگامی که این غشاهای ماتریس مخلوط برای جذب CO₂ استفاده می‌شوند، نشان داده شده است که انتخاب‌پذیری و نفوذپذیری را نسبت به پلیمری پایه بهبود می‌بخشند [۴۲]. سودآوری آینده فن‌آوری جمع‌آوری CO₂ به دلیل نیازهای بالای انرژی آن مشکوک است. با این حال، مقررات دولتی ممکن است پیشرفت پروژه جذب CO₂ را تسریع کند.



شکل ۳ برآورد انتشار دی اکسید کربن از منابع پتروشیمی در طول بیست سال [۷۰]

پروژه بازیابی CO_2 در KPIC از انتشار بیش از ۴۰/۰۰۰ تن CO_2 در سال جلوگیری کرده و مصرف گاز طبیعی را ۲۱/۱ میلیون مترمکعب در سال کاهش داده است [۴۳]. روش‌های کارآمدی برای تبدیل CO_2 به متانول و دی‌متیل‌اتر (DME) توسعه یافته است که به‌عنوان سوخت‌های باارزش عمل کرده و به‌عنوان مواد اولیه برای هیدروکربن‌های مصنوعی به‌کار می‌روند، بنابراین راهی برای بازیافت CO_2 به منابع کربن تجدیدپذیر ارائه می‌دهند [۴۴]. فتوسنتز مصنوعی توسط استفاده از انرژی خورشیدی برای تبدیل CO_2 به متانول بسیار امید بخش است که هر دو بحران انرژی و گرمایش جهانی را حل می‌کند [۴۵]. اخیراً صنایع شیمیایی، از جمله پتروشیمی، برای کاهش انتشار CO_2 از تکنیک‌هایی مانند شدت بخشیدن به فرآیندهای جداسازی آمینی استفاده شده است که مصرف انرژی و انتشار گازهای گلخانه‌ای را کاهش می‌دهد [۴۶]. علاوه‌براین، انواع مختلفی از جاذب‌ها از جمله محلول‌های آمینی برای کارآیی، هزینه و پایداری آنها در جذب CO_2 مورد بررسی قرار گرفته‌اند که مونواتانول‌آمین (MEA) به‌طور معمول استفاده می‌شود به‌دلیل [۴۷، ۴۸]. حلال‌های جایگزین مانند گلیسرول و پلی‌اتیلن گلیکول‌ها نیز برای توانایی جذب CO_2 از گازهای دودکش مورد تحقیق قرار گرفته‌اند که پتانسیل فرآیندهای جذب CO_2 با سمیت کمتر و کارآمدتر را ارائه می‌دهند [۴۹]. استفاده گسترده‌تر از CO_2 به‌عنوان منبع کربن در فرآیندهای شیمیایی، مانند تولید اوره و مواد شیمیایی دیگر، از قرن ۱۹ شناخته شده است و همچنان یک حوزه وسیع و حیاتی از تحقیق و کاربرد را به خود اختصاص داده است [۵۰]. یافته‌های کلیدی اخیر نشان می‌دهد که افزایش غلظت دی‌اکسید کربن (CO_2) و کاهش ناخالصی‌هایی مانند هیدروژن سولفید (H_2S) می‌تواند کارآیی ذخیره‌سازی را بهبود بخشد. حضور H_2S در جریان‌های CO_2 باعث افزایش مولکول‌های دی‌اکسید گوگرد (SO_2) در محصولات جانبی و کاهش مقدار

آستانه‌ای H_2S در بخش پایین‌دست می‌شود. این تغییرات به افزایش محیط اکسیدکننده در حوضچه واکنش نسبت داده می‌شود. [۵۱]. علاوه‌براین، حضور H_2S در گاز ورودی می‌تواند کاتالیزوری را که برای فرآیند متاناسیون CO_2 ضروری است غیرفعال کرده و نرخ تبدیل CO_2 را تا ۷٪ کاهش دهد [۵۲]. چندین روش برای حذف H_2S در واحدهای پتروشیمی ارائه شده است استفاده از روش جذب سطحی، مانند به‌کار بردن کربن فعال یا الک‌های مولکولی برای جذب H_2S است. همچنین، روش جذب شیمیایی مانند استفاده از حلال‌هایی مانند آمین‌ها یا نمک‌های آهنی برای انجام واکنش شیمیایی و حذف H_2S از گاز است. روش جداسازی غشایی نیز روشی است که در آن از غشاهایی استفاده می‌شود که به‌طور انتخابی اجازه می‌دهند H_2S عبور کند و سایر گازها را مسدود می‌کنند. جداسازی کرایوژنیک با سرد کردن مخلوط گاز به دماهای بسیار پایین برای میعان و جداسازی H_2S انجام می‌شود. در نهایت، درمان بیولوژیکی با استفاده از میکروارگانیسم‌ها در بیوراکتورها برای تبدیل H_2S به مواد کم‌ضررتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵۳]. علاوه‌براین، از نظر ذخیره‌سازی، تزریق CO_2 به آبخوان‌های نمکی عمیق نشان داده است که ناخالصی‌هایی مانند متان و H_2S می‌توانند به‌طور قابل توجهی بر ویژگی‌های فیزیکی مانند چگالی و ویسکوزیته مخزن تأثیر بگذارند که به نوبه خود بر کارآیی ذخیره‌سازی CO_2 تأثیر می‌گذارد [۵۴]. گاز H_2S تأثیر زیادی بر ویسکوزیته ندارد و تأثیر کمی بر کارآیی ذخیره‌سازی CO_2 دارد، که نشان می‌دهد حذف گوگرد ممکن است در پروژه‌های جذب و ذخیره‌سازی کربن هنگامی که H_2S به‌عنوان ناخالصی حضور دارد، ضروری نباشد [۵۴]. علاوه‌براین، حلالیت گوگرد عنصری در فاز گازی با افزایش غلظت H_2S به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد که می‌تواند بر فرآیند کلی حل‌شدن شیمیایی تأثیر بگذارد [۵۵]. تکنیک‌های جذب با

کمپرسور برای تغلیظ دی اکسید کربن

پیشرفت‌های اخیر در کمپرسورهای متمرکزکننده CO_2 نشان‌دهنده پیشرفت‌های قابل توجهی در فن‌آوری و کاربرد است. نخستین واحد نمایشی اروپایی در مقیاس مگاوات از CO_2 فوق بحرانی (sCO_2) که به‌طور خاص برای کاربردهای توان خورشیدی متمرکز (CSP) طراحی شده بود، به‌لطف پروژه SOLARSCO₂OL که آغاز شد، ساخته شد. برای بررسی اثرات عملیات با بار جزئی در محدوده ۵۰ تا ۱۰۵٪ بار اسمی بر شرایط عملیاتی کمپرسور و توربین، این تحقیق اولین مطالعه خارج از طراحی را برای یک چرخه sCO_2 بازیابی‌شده انجام داد [۵۸]. در توسعه دیگری، تحلیل آئروپنایمی با فیدلیتی بالا بر روی یک کمپرسور sCO_2 طراحی‌شده برای یک نیروگاه CSP ۱۰ مگاواتی انجام شد. با استفاده از نرم‌افزار CRUNCH CFD، این تحلیل بینش‌هایی در مورد تلفات عملکردی در شرایط نزدیک به بحرانی به‌دلیل پدیده‌هایی مانند متراکم شدن در دهانه ورودی فراهم کرد، اثرات سیال واقعی نزدیک به بحرانی را در sCO_2 مدل‌سازی کرد و برآورد پیش از آزمایش را برای راندمان متوسط تأیید کرد. علاوه‌براین، این مطالعه اثرات دینامیکی نامتعادل در کمپرسور را در شرایط خارج از طراحی شناسایی و کمی کرد [۵۹]. علاوه‌براین، پروژه DeSolination یک چرخه توان نوآورانه را برای یک سیستم نمک‌زدایی با استفاده از مخلوط‌های CO_2 فوق بحرانی به‌عنوان سیال کار پیشنهاد می‌کند. این پروژه با هدف توسعه چرخه‌ای کارآمد و دوستدار محیط زیست، با تمرکز بر بهینه‌سازی ادغام چرخه توان در نیروگاه نم‌زدایی است. انتخاب سیال کار براساس سازگاری مواد، تأثیرات زیست‌محیطی و کارایی چرخه در نظر گرفته شد. این پروژه همچنین به بررسی کاربرد دوپانت‌ها برای تنظیم دمای بحرانی CO_2 پرداخت که امکان استفاده از یک پمپ به‌جای کمپرسور را فراهم می‌کند و این امر تبادل حرارت را در دماهای سازگار با منبع داغ تسهیل می‌کند [۶۰].

استفاده از کربن فعال نیز برای جداسازی H_2S و CO_2 از مخلوط‌های حاوی متان مورد بررسی قرار گرفته‌اند که بسته به غلظت و دما، کارایی‌های مختلفی را نشان می‌دهند [۵۶]. توسعه‌های اخیر در افزایش غلظت CO_2 و کاهش ناخالصی‌هایی مانند H_2S در پتروشیمی‌ها شامل تکنیک‌ها و یافته‌های نوآورانه مختلف است [۵۴]. کیم و کو تأثیر ناخالصی‌ها بر تزریق CO_2 به آبخوان‌های نمکی عمیق را بررسی کردند و نشان دادند که متان به‌طور قابل توجهی کارایی تزریق و چگالی را کاهش می‌دهد، درحالی‌که H_2S تأثیر کمی بر این ویژگی‌ها دارد، که نشان می‌دهد ممکن است در پروژه‌های CCS نیازی به حذف گوگرد نباشد. این می‌تواند هزینه‌های عملیاتی در برنامه‌های CCS را در زمانی‌که H_2S حضور دارد کاهش دهد. Magomnang Varela و همکاران [۵۳] استفاده از میکروآرگانیسم‌های مؤثر (EM) برای تصفیه بیوگاز را مورد بررسی قرار دادند و به‌ویژه بر حذف CO_2 و H_2S متمرکز شدند. مطالعه آنها نشان داد که غلظت‌های بالاتر محلول‌های EM به‌طور قابل توجهی کارایی حذف این گازها را افزایش می‌دهد، که نشان‌دهنده رویکرد امیدوارکننده‌ای برای تصفیه بیوگاز است. Putra Kalsum و همکاران [۵۷] دریافتند که افزایش غلظت مونواتانول‌آمین (MEA) در فرآیند تصفیه بیوگاز به‌طور مؤثری غلظت‌های CO_2 و H_2S را کاهش داده و غلظت متان بالایی در بیوگاز تصفیه‌شده به‌دست می‌آورد. این نشان می‌دهد که بهینه‌سازی غلظت MEA می‌تواند برای بهبود کارایی تصفیه بیوگاز مهم باشد. برای جلوگیری از رسوب گوگرد در لوله‌ها، Liu، Hao و همکاران [۵۵] بر اهمیت غلظت H_2S در حل شدن گوگرد عنصری در منابع انرژی با محتوای بالای گوگرد تأکید کردند. این کشف اهمیت زیادی برای برنامه‌ریزی و عملکرد شبکه‌های حمل و نقل گاز در بخش‌هایی که گازهای با محتوای گوگرد بالا را مدیریت می‌کنند دارد.

استفاده از CO_2 متمرکز برای تولید مواد ارزشمندی مانند اوره و اتانول، یک استراتژی مؤثر برای کاهش تأثیرات زیست‌محیطی آن و بهینه‌سازی استفاده از آن است. کارآیی کمپرسورهای CO_2 به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر شرایط ورودی، به‌ویژه دما و فشار قرار دارد. با افزایش دما در ورودی، نسبت فشار و توان کمپرسور کاهش می‌یابد، به‌طوری‌که افزایش 2°C در دما منجر به کاهش ۷ تا ۲۴٪ در نسبت فشار و کاهش ۱ تا ۹٪ در توان می‌شود. فشارهای ورودی بالاتر منجر به افزایش توان کمپرسور و کارآیی آدیاباتیک حداکثر می‌شود، زیرا شرایط ورودی از نقطه بحرانی CO_2 دور می‌شود و این امر احتمال متراکم شدن در گذرگاه پره را کاهش می‌دهد [۶۱]. طراحی و عملکرد کمپرسورهای CO_2 به‌دلیل ویژگی‌های ترمودینامیکی CO_2 که از قانون گاز ایده‌آل انحراف دارند، پیچیده‌تر می‌شود. تغییرات فشار ورودی بر عدد ماخ جریان و عملکرد تأثیر می‌گذارد که ناشی از تغییرات در سرعت صوت است [۶۲]. عملکرد مناسب و کنترل کمپرسورهای CO_2 برای کاربرد آنها در چرخه‌های توان برتون بازبازبایی حلقه بسته بسیار مهم است، با چالش‌هایی که از نیاز به ابزار دقیق و کنترل منابع حرارتی ناشی می‌شود [۶۳]. حضور ناخالصی‌ها در جریان‌های CO_2 می‌تواند به‌طور قابل توجهی بر نیازهای توان فشرده‌گی تأثیر بگذارد، به‌طوری‌که ناخالصی‌ها توان فشرده‌گی را بین ۷ تا ۱۹٪ افزایش می‌دهند و تقاضای توان بین‌سرماکن تا ۳۲٪ را افزایش می‌دهند [۶۴]. علاوه‌براین، می‌توان از انواع مختلف کمپرسورها براساس نیازها و شرایط خاص برای متمرکز کردن CO_2 استفاده کرد، که در زیر به آن اشاره شده است: الف) کمپرسورهای چندمرحله‌ای با گیربکس یکپارچه: این کمپرسورها در کاربردهای CO_2 با فشار بالا استفاده می‌شوند. آنها از بین‌سرما بین مراحل استفاده می‌کنند و معمولاً نسبت فشار حدود دو دارند. این کمپرسورها کارآمد هستند، اما گرما مفیدی تولید نمی‌کنند که معمولاً دور ریخته می‌شود. ب) کمپرسورهای

کمک‌گرمایی جذب: این روش از گرما تولید شده در طول فشرده‌سازی برای کار کردن یک فرآیند جذب خنک‌کننده استفاده می‌کند که یک خونریزی CO_2 را قبل از مرحله نهایی فشرده‌سازی خنک می‌کند. بازدهی این کمپرسورها به مقدار گرما مفید تولید شده و کارآیی فرآیند جذب خنک‌کننده بستگی دارد [۶۵]. ج) کمپرسورهای مبتنی بر غشا: این کمپرسورها از غشاهای پلیمری یا حامل حلال انتخابی CO_2 استفاده می‌کنند. آنها به‌طور اصلی کار فشرده‌سازی را برای غلبه بر افت فشار در واحد غشایی نیاز دارند، که منجر به مصرف انرژی نسبتاً پایین می‌شود [۶۶]. د) کمپرسورهای اسکرو: این کمپرسورها در سیستم‌های خنک‌کننده با CO_2 به‌عنوان مبرد استفاده می‌شوند. عملکرد آنها با استفاده از مدل‌های نظری هندسی ارزیابی می‌شود تا کارآیی را ارتقا دهند، با تمرکز بر عوامل مانند پیش‌فشرده‌سازی مکش و عدم تقارن تخلیه [۶۷]. ه) جذب و جداسازی نوسانی خلاء دما (TVSA): این روش CO_2 را از اتمسفر با استفاده از یک چرخه فشرده‌گی، جذب، تخلیه و جداسازی متمرکز می‌کند. این روش می‌تواند غلظت‌های بالای CO_2 را با مصرف انرژی نسبتاً پایین به دست آورد [۶۸]. و) کمپرسورهای موج شوک: این فن‌آوری نوظهور مزایایی از جمله هزینه‌های سرمایه‌گذاری کمتر، تأثیرات زیست‌محیطی کمتر و تأثیر کمتری بر گیاهان انگلی را ادعا می‌کند. آنها برای بازبایی کارآمد گرما تلف‌شده طراحی شده‌اند [۶۹]. ز) کمپرسورهای چرخه فشرده‌سازی مجدد: این کمپرسورها در چرخه‌های توان CO_2 فوق بحرانی استفاده می‌شوند و بخشی از یک چرخه فشرده‌سازی مجدد هستند که شامل یک گرم‌کن اولیه، گرم‌کن مجدد و توربین‌ها می‌باشد. آنها برای کارآیی و عملکرد بهینه تحت شرایط مختلف تنظیم شده‌اند. [۷۰]. در شکل ۳ برآورد انتشار دی‌اکسید کربن از منابع پتروشیمی در طول بیست سال نشان داده شده است.

روش‌های تعیین مقدار هیدروژن

ارزیابی آزاد شدن محتوای هیدروژن از ترکیبات جامد از روش‌های تجربی مختلفی استفاده می‌کند، از جمله آنالیز دفع حرارتی، کروماتوگرافی گازی، اندازه‌گیری جذب ایزوترمال، مطالعات سینتیکی و کالریمتری اسکن دیفرانسیل. هر روش اطلاعاتی ارزشمند در مورد سینتیک، ترمودینامیک و رفتار کلی هیدروژن در این مواد ارائه می‌دهد که به توسعه سیستم‌های ذخیره‌سازی هیدروژن کارآمد کمک می‌کند. در زمینه ایمنی و تشخیص هیدروژن، پیشرفت‌ها شامل ادغام آشکارسازهای آلودگی هیدروژن (HCD) در ایستگاه‌های سوخت‌رسانی برای اطمینان از مطابقت با الزامات خلوص است. این آشکارسازها در پس‌زمینه ۱۰۰٪ H_2 کار می‌کنند و می‌توانند چندین آلودگی در سطوح پایین را تشخیص دهند. علاوه‌براین، بر توسعه روش‌های تشخیص قوی که بتوانند به انواع آلودگی‌ها و شرایط محیطی پاسخ دهند، تأکید شده است. برای این منظور، حسگرهای دما و رطوبت به سیستم‌های تشخیصی ادغام می‌شوند تا دقت و صحت آشکارسازها افزایش یابد [۷۱]. در تحقیق ما، کروماتوگرافی گازی برای نظارت بر آزاد شدن هیدروژن استفاده شد. دستگاه GC با ستون Propak Q پک شده تجهیز شده بود. برای این آنالیز، دستگاهی طراحی شد که شامل یک محفظه کوچک برای قرار دادن ماده حامل هیدروژن جامد بود. خروجی به‌سمت ورودی کروماتوگرافی گازی هدایت می‌شد و کل محفظه در کوره‌ای با دمای قابل کنترل با حداکثر دمای $600^\circ C$ قرار داشت. گاز آزاد شده در دماهای بالا توسط GC برای هیدروژن و دی‌اکسید کربن آنالیز شد. هیدروژن تولید شده توسط ژنراتور هیدروژن با گاز N_2 خالص با استفاده از کنترل‌کننده جریان جرمی ترکیب شد تا مخلوط‌های استاندارد هیدروژن با غلظت‌های مختلف تهیه شود. همچنین، این روش برای تهیه استانداردهای با محتوای CO_2 مختلف استفاده شد. منحنی‌های کالیبراسیون برای هیدروژن و دی‌اکسید کربن با استفاده از مخلوط‌های

استاندارد تهیه شده انجام شد. درصد هیدروژن و دی‌اکسید کربن در گاز آزاد شده با استفاده از این منحنی‌های کالیبراسیون آنالیز شد.

مکانیزم سنتز متانول سبز

پیشرفت قابل توجهی در مطالعه کاتالیزورهای هیدروژن‌دار برای سنتز متانول از H_2 و CO_2 ، به‌ویژه سیستم $Cu/ZnO/Al_2O_3$ که ظهور کرد، صورت گرفته است. این کاتالیزور همچنان نقطه تمرکز است و برتری کاتالیزورهای ناهمگن بر کاتالیزورهای همگن را به‌دلیل دوام بالا، سهولت استفاده و انعطاف‌پذیری که برای تولید در مقیاس بزرگ با قیمت کاهش‌یافته مفید است، نشان می‌دهد. در طول سال‌ها، کار زیادی برای ایجاد کاتالیزورهای ناهمگن پایدار و فعال برای هیدروژناسیون CO_2 به متانول انجام شده است [۴۱]. مکانیسم هیدروژناسیون CO_2 موضوع تحقیقات زیادی بوده است، به‌دلیل توجه و علاقه روزافزون به روش‌های سنتز متانول. بررسی سینتیک و ترمودینامیک سیستم کاتالیزوری برای درک کامل عملکرد کاتالیزوری فرآیند متانول ضروری است. اگرچه اطلاعاتی در این زمینه وجود دارد، اما مهم است که به یاد داشته باشیم که بیشتر تحقیقات مکانیستی در مورد سنتز متانول از CO_2 و H_2 با سیستم‌های مبتنی بر مس انجام شده است. از آنجایی که هیدروژناسیون CO_2 به متانول کمتر از کاتالیزورهای دو فلزی دیگر شناخته شده است، مکانیسم‌های حاصل از این کاتالیزورهای مبتنی بر مس اغلب برای توضیح مسیرهای واکنش و میانی‌های مختلف سیستم‌های دو فلزی استفاده می‌شود [۷۲]. دو فرآیند رقابتی حیاتی در هیدروژناسیون مستقیم CO_2 به متانول درگیر هستند. ایجاد متانول از CO_2 و هیدروژن واکنش اصلی است: $CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$ با تغییر آنتالپی استاندارد $\Delta H_{298}^\circ = -49.5 \text{ kJ/mol}$ واکنش تغییر گاز آب معکوس (RWGS)، که منجر به تولید کربن مونوکسید می‌شود، واکنش ثانویه است:

هیدروژن استفاده شد. ژنراتور هیدروژن مدل SPH-300 با ظرفیت تولید ۲۰۰ میلی لیتر در دقیقه، فشار خروجی بین ۴ تا ۶ بار، خلوص هیدروژن برابر ۹۹/۹۹٪، منبع تغذیه ۲۲۰±۱۵٪ ولت، ۵۰-۶۰ هرتز مورد استفاده قرار گرفت. برای تامین گاز دی اکسید کربن از یک سیلندر گاز دی اکسید کربن با خلوص ۹۹/۹۹٪ (گرید ۴/۵ یا ۵)، با حجم ۵ لیتر، فشار شارژ تا ۷۰ بار، جنس سیلندره‌ای آلومینیومی استفاده شد. کاتالیست شکل دهی شده $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$ محصول شرکت پژوهش و فن‌آوری پتروشیمی استفاده شد. از راکتور تحت فشار شرکت بوشی آلمان با حجم ۷۵۰ میلی لیتر استفاده شد. کاتالیست درون توری استیل که برای اینکار تعبیه شده است درون راکتور قرار گرفت. از کروماتوگرافی گازی ساخته شده توسط شرکت طیف گستر برای شناسایی گازهای خروجی استفاده شد.

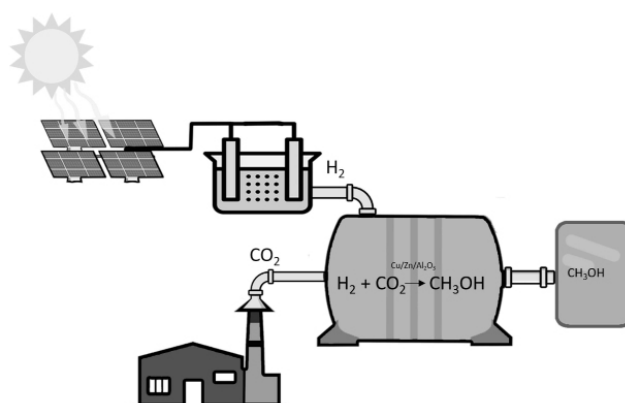
تهیه متانول سبز

از واکنش 0.009 mole یا 9 mmole/min گاز هیدروژن (با دبی 200 mL/min) و 0.003 mole یا 3 mmole گاز دی اکسید کربن (67 mL/min) در راکتور تحت فشار ۵۰ بار در دمای 250°C ، پس از ۳۰ min کتانول شروع به تشکیل شد. 13 mL/min متانول به دست آمد. کاتالیست قبل از استفاده نیز توسط هیدروژن احیا شد. گازهای خروجی با کروماتوگرافی گازی شناسایی شد. گازهای خروجی عمدتاً متانول بود و مقدار گازه منو اکسید کربن و متان بسیار کم و قابل صرف‌نظر کردن اندازه‌گیری شد. براساس تصویر نشان داده شده در شکل ۴ فرآیند تولید سوخت سبز (مانند متانول یا هیدروژن) با استفاده از انرژی خورشیدی را نشان می‌دهد. سپس گاز هیدروژن و دی اکسید کربن وارد راکتور می‌شوند و در دمای بین 200°C تا 300°C و فشار بین ۳۰ تا ۵۰ اتمسفر، تحت تأثیر کاتالیست‌هایی مانند Cu/ZnO (Al_2O_3)، واکنش داده و سوخت سبز (مانند متانول) تولید می‌کنند.

$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ با تغییر آنتالپی استاندارد معادل $\Delta H_{298}^\circ K = 41/2 \text{ kJ/mol}$ فرآیند RWGS می‌تواند برای تولید متانول از CO به صورت غیرمستقیم استفاده شود: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ با تغییر آنتالپی استاندارد $\Delta H_{298}^\circ K = -90/6 \text{ kJ/mol}$. اصل لوشاتلیه بیان می‌کند که کاهش دما و افزایش فشار باعث می‌شود که واکنش از تولید CO از واکنش RWGS به تولید متانول منتقل شود. علاوه بر این، با در نظر گرفتن تعادل هر دو فرآیند، نسبت مولی H_2/CO_2 بالا از نظر ترمودینامیکی و سینتیکی برای تولید متانول سودمند است. سنتز متانول از گاز سنتز همراه با CO_2 به فشار بسیار بالا نیاز دارد، براساس تحقیقات اولیه. با این حال، با کشف کاتالیزورهای فعال مبتنی بر Cu-Zn، فشار مورد نیاز به ۵ تا ۱۰ مگاپاسکال کاهش یافته است، که منجر به انتخاب پذیری متانول ۵۰٪ شده است که رضایت‌بخش است و نسبت به کاتالیزورهای قبلی بهبود یافته است. شرایط فشار بالا هنوز برای هیدروژناسیون CO_2 به متانول سودمند هستند، علیرغم این پیشرفت‌ها، زیرا تولید متانول را افزایش می‌دهند، تضمین می‌کنند که هیدروژن به صورت ایمن اداره شود، حجم راکتور و مساحت کارخانه را به حداقل می‌رسانند و در نتیجه هزینه‌های سرمایه‌ای را صرفه‌جویی می‌کنند. یک مطالعه در حال انجام است که بر سنتز متانول در فشار بالا با استفاده از کاتالیزورهای مبتنی بر مس تمرکز دارد [۴۱]. تاکتیک‌های زیادی برای حل مشکلات مرتبط با انتشار CO_2 پیشنهاد شده است. یک استراتژی امیدبخش برای دستیابی به خنثی‌سازی کربن و رشد پایدار، سنتز متانول سبز است که شامل ایجاد هیدروژن تجدیدپذیر و جذب یا بازیافت CO_2 می‌شود. جمع‌آوری و استفاده از کربن، تولید هیدروژن سبز، و سنتز متانول از هیدروژناسیون CO_2 با استفاده از مواد دو فلزی پیشرفته در سال‌های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

در این کار تحقیقاتی از ژنراتور هیدروژن برای تولید



شکل ۴ فرآیند تولید سوخت سبز (مانند متانول یا هیدروژن) با استفاده از انرژی خورشیدی

جدول ۱ محاسبه مقادیر تعادلی واکنش گاز هیدروژن و دی اکسید کربن

گونه	مقدار اولیه (mol)	تغییر (mol)	مقدار تعادلی (mol)
CO ₂	a	x-	a - x
H ₂	b	-3x	b - 3x
CH ₃ OH	0	x+	x
H ₂ O	0	x+	x

رابطه ثابت تعادل براساس فشار جزئی گازها به صورت زیر است:

$$K_p = (P_{CH_3OH})(P_{H_2O}) / (P_{CO_2})(P_{H_2})^3 \quad (۴)$$

برای محاسبه فشار جزئی هر گونه، از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$P_i = n_i \times P_{total} / n_{total} \quad (۵)$$

که در آن n_i تعداد مول‌های گونه i و n_{total} مجموع مول‌های تعادلی است. با جایگزینی مقادیر در معادله تعادل و حل آن نسبت به x می‌توان ترکیب تعادلی مخلوط را در این شرایط به دست آورد. برای تعیین مقادیر واقعی K_p و داده‌های ترمودینامیکی ΔH° و ΔS° نیاز به مراجعه به جداول استاندارد ترمودینامیکی است. از نظر آزمایشگاهی، برای اندازه‌گیری محصولات این واکنش در شرایط ذکر شده، بهترین روش استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) است. برای این منظور واکنش در یک راکتور کاتالیستی (مانند راکتور لوله‌ای با بستر کاتالیست انجام شده و نمونه‌گیری از جریان خروجی گاز در زمان‌های مشخص صورت می‌گیرد.

در نهایت محصول تولیدشده در مخازن مخصوص ذخیره می‌شود. هدف این فرآیند، تولید سوخت‌های پاک و تجدیدپذیر با استفاده از انرژی خورشیدی، کاهش انتشار دی‌اکسید کربن و ذخیره‌سازی انرژی در قالب سوخت‌های پایدار و قابل حمل است. برای محاسبه ترکیب تعادلی واکنش بین هیدروژن و دی‌اکسیدکربن تحت شرایط دمایی $250^\circ C$ و فشار 50 اتمسفر و حضور کاتالیست، ابتدا واکنش ۱ در نظر گرفته می‌شود.



برای تعیین ترکیب تعادلی، ابتدا لازم است مقدار ثابت تعادل K_p در دمای $250^\circ C$ (معادل 523 کلوین) محاسبه شود. این کار با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی واکنش انجام می‌شود. ابتدا باید انرژی آزاد گیبس استاندارد را در این دما محاسبه کنیم که طبق رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S \quad (۲)$$

سپس با داشتن ΔG° ، مقدار ثابت تعادل از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$K_p = e^{-\Delta G^\circ / (RT)} \quad (۳)$$

که در آن R برابر $8/314$ ژول بر مول کلوین و T برابر 523 کلوین است.

محاسبه مقادیر تعادلی، در جدول ۱ نشان داده شده است. فرض بر این است که واکنش با a مول دی‌اکسیدکربن و b مول هیدروژن آغاز می‌شود. مقدار تغییر واکنش x در نظر گرفته می‌شود.

منجر به تبدیل ناقص CO_2 می‌شود، است [۷۳، ۷۴]. روش دوم استفاده از کاتالیست‌های دمای پایین مانند $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ یا $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ است که می‌توانند در دمای پایین‌تر ($150-250^\circ\text{C}$) و فشارهای متوسط ($20-50$ اتمسفر) عمل کنند. این سیستم‌ها با افزایش جذب و فعال‌سازی CO_2 ، بازدهی متانول را بهبود می‌بخشند. از مزایای این روش می‌توان به دمای پایین‌تر که باعث کاهش هزینه‌های انرژی می‌شود، تبدیل بالاتر CO_2 در هر چرخه تحت شرایط ملایم، و پایداری بهبود یافته کاتالیست و مقاومت در برابر مهار آب اشاره کرد. معایب این روش شامل تحقیق و توسعه بودن آن و کاربرد صنعتی محدود، پیچیدگی و هزینه بالای سنتز کاتالیست، چالش‌های پایداری بلندمدت و مقیاس‌پذیری است [۷۵، ۷۶]. در جدول ۲ مقایسه شرایط واکنش تولید متانول از واکنش گازهای هیدروژن و دی اکسید کربن نشان داده شده است. در تحقیق صورت گرفته در این کار تحقیقاتی، از کاتالیست تجاری $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ تولیدی شرکت پژوهش و فن‌آوری پتروشیمی استفاده شده و نتیجه با انتخاب‌پذیری 20% و راندمان کلی 70% ، واکنش تولید متانول با موفقیت انجام گرفت. از کاتالیست تجاری $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ تولیدی شرکت پژوهش و فن‌آوری پتروشیمی استفاده شده و نتیجه با انتخاب‌پذیری 20% و راندمان کلی 70% ، واکنش تولید متانول با موفقیت انجام گرفت.

سپس نمونه وارد دستگاه GC مجهز به دتکتور مناسب FID یا TCD شد و براساس مقایسه با استانداردهای غلظت شناخته‌شده برای متانول، آب، دی‌اکسید کربن و هیدروژن، درصد محصولات به‌طور دقیق اندازه‌گیری شد. در صورت نیاز، برای تأیید محصولات مایع (مانند متانول) از آنالیزهای تکمیلی مانند طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) استفاده شد. محصولات قابل تولید از واکنش H_2 و CO_2 در دمای 250°C و فشار 50 اتمسفر با کاتالیست $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ در شرایط معمول، محصولات اصلی واکنش عبارت‌اند از متانول، آب، منو اکسید کربن و مقادیر ناچیزی متان خواهد بود. دو روش اصلی برای تولید متانول از واکنش هیدروژن (H_2) و دی‌اکسید کربن (CO_2) تحت کاتالیست در منابع مطرح شده است. روش اول هیدروژناسیون کاتالیستی تحت فشار بالا است که شامل هیدروژناسیون کاتالیستی CO_2 در دمای بالا ($200-300^\circ\text{C}$) و فشار بالا ($50-100$ اتمسفر) با استفاده از کاتالیست $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ است. واکنش به‌صورت زیر انجام می‌شود: $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. از مزایای این روش می‌توان به انتخاب‌پذیری بالای متانول تحت شرایط بهینه، فن‌آوری صنعتی بالغ و سیستم کاتالیستی با پایداری نسبی و رفتار شناخته‌شده اشاره کرد. معایب این روش شامل مصرف بالای انرژی به‌دلیل دمای بالا و فشار زیاد، غیر فعال شدن کاتالیست در طول زمان به‌دلیل سینترینگ و تشکیل آب، و محدودیت‌های ترمودینامیکی که

جدول ۲ مقایسه شرایط واکنش تولید متانول از واکنش گازهای هیدروژن و دی اکسید کربن

ویژگی	$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ تحت فشار بالا	In_2O_3 براساس کاتالیست دمای پایین
دما ($^\circ\text{C}$)	$200-300$	$150-250$
فشار (اتمسفر)	$50-100$	$20-50$
هزینه کاتالیست	پایین	متوسط تا بالا
بلوغ صنعتی	بالا	پایین
تبدیل CO_2	متوسط	بالاتر (تحت شرایط ملایم)
مصرف انرژی	بالا	پایین
حساسیت به آب	بالا	پایین

نتیجه گیری

فرآیند هیدروژناسیون CO_2 برای تولید متانول یک مسیر امیدوارکننده به سمت تولید سوخت‌های پایدار و کربن-بی‌اثر ارائه می‌دهد. با استفاده از CO_2 جمع‌آوری شده و هیدروژن تجدیدپذیر، این روش نه تنها به کاهش گازهای گلخانه‌ای کمک می‌کند، بلکه با تبدیل جمع‌آوری، خالص‌سازی و تغلیظ گاز CO_2 متصاعد شده از فرآیندهای متفاوت صنعتی، یک ماده اولیه شیمیایی ارزشمند با ارزش افزوده نیز ایجاد می‌کند. پیشرفت‌ها در توسعه کاتالیست‌ها، به‌ویژه با استفاده از سیستم‌های مبتنی بر Cu و دو فلزی، به‌طور قابل توجهی کارایی و امکان‌پذیری این فن‌آوری را بهبود بخشیده است. برای حل موانع باقی‌مانده، مانند بهبود شرایط واکنش و کاهش

نیازهای انرژی، نیاز به تحقیقات و توسعه بیشتر وجود دارد. تبدیل CO_2 به متانول برای انتقال به آینده‌ای پایدارتر در زمینه‌گذار انرژی، ضروری است. متانول یک محصول استراتژیک است که میبایست مورد توجه بیشتری قرار گیرد زیرا به‌عنوان یک حامل مایع هیدروژن و ذخیره‌سازی انرژی نقش مهمی را در آینده‌ای بدون کربن ایفا خواهد کرد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران برای حمایت از این تحقیق برای استفاده از گرت پژوهشی قرار داد شماره ۰۳۴۵۹۸ و همچنین از حمایت بنیاد علم برای استفاده از گرت شماره ۴۰۳۰۴۷۰ تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- [1]. Alper, E., & Orhan, O. Y. (2017). CO_2 utilization: Developments in conversion processes. *Petroleum*, 3(1), 109-126. doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.003.
- [2]. Greig, C., & Uden, S. (2021). The value of CCUS in transitions to net-zero emissions. *The Electricity Journal*, 34(7), 107004. doi.org/10.1016/j.tej.2021.107004.
- [3]. Niu, J., Liu, H., Jin, Y., Fan, B., Qi, W., & Ran, J. (2022). Comprehensive review of Cu-based CO_2 hydrogenation to CH_3OH : Insights from experimental work and theoretical analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(15), 9183-9200. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.021.
- [4]. Ye, R. P., Ding, J., Gong, W., Argyle, M. D., Zhong, Q., Wang, Y., Russell, C.K., Xu, Z., Russell, A.G., Li, Q. & Yao, Y. G. (2019). CO_2 hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. *Nature Communications*, 10(1), 5698. doi.org/10.1038/s41467-019-13638-9.
- [5]. Saeidi, S., Najari, S., Fazlollahi, F., Nikoo, M. K., Sefidkon, F., Klemeš, J. J., & Baxter, L. L. (2017). Mechanisms and kinetics of CO_2 hydrogenation to value-added products: A detailed review on current status and future trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 1292-1311. doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.204.
- [6]. Wang, H., Liu, Y., Laaksonen, A., Krook-Riekkola, A., Yang, Z., Lu, X., & Ji, X. (2020). Carbon recycling—An immense resource and key to a smart climate engineering: A survey of technologies, cost and impurity impact. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 131, 110010. doi.org/10.1016/j.rser.2020.110010.
- [7]. Saravanan, A., Vo, D. V. N., Jeevanantham, S., Bhuvaneswari, V., Narayanan, V. A., Yaashikaa, P. R., Swetha, S. & Reshma, B. (2021). A comprehensive review on different approaches for CO_2 utilization and conversion pathways. *Chemical Engineering Science*, 236, 116515. https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116515.
- [8]. Atsonios, K., Panopoulos, K. D., & Kakaras, E. (2016). Investigation of technical and economic aspects for methanol production through CO_2 hydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(4), 2202-2214. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.074.
- [9]. Acar, C., & Dincer, I. (2019). Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. *Journal of Cleaner Production*, 218, 835-849. doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.046.
- [10]. Meunier, N., Chauvy, R., Mouhoubi, S., Thomas, D., & De Weireld, G. (2020). Alternative production of methanol from industrial CO_2 . *Renewable energy*, 146, 1192-1203. doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.010.
- [11]. Moret, S., Dyson, P. J., & Laurenczy, G. (2014). Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media. *Nature Communications*, 5(1), 4017. doi.org/10.1038/ncomms5017.
- [12]. Okoye-Chine, C. G., Otun, K., Shiba, N., Rashama, C., Ugwu, S. N., Onyeaka, H., & Okeke, C. T. (2022). Conversion of carbon dioxide into fuels—A review. *Journal of CO_2 Utilization*, 62, 102099. doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102099.

- [13]. Al-Rowaili, F. N., Zahid, U., Onaizi, S., Khaled, M., Jamal, A., & AL-Mutairi, E. M. (2021). A review for Metal-Organic Frameworks (MOFs) utilization in capture and conversion of carbon dioxide into valuable products. *Journal of CO₂ Utilization*, 53, 101715. doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101715.
- [14]. Xie, S., Wang, Y., Zhang, Q., Deng, W., & Wang, Y. (2014). MgO-and Pt-promoted TiO₂ as an efficient photocatalyst for the preferential reduction of carbon dioxide in the presence of water. *Acs Catalysis*, 4(10), 3644-3653. doi.org/10.1021/cs500648p.
- [15]. Tsiotsias, A. I., Charisiou, N. D., AlKhoori, A., Gaber, S., Sebastian, V., Hinder, S. J., Baker, M.A., Polychronopoulou, K. & Goula, M. A. (2022). Towards maximizing conversion of ethane and carbon dioxide into synthesis gas using highly stable Ni-perovskite catalysts. *Journal of CO₂ utilization*, 61, 102046. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102046.
- [16]. Fu, Z., Yang, Q., Liu, Z., Chen, F., Yao, F., Xie, T., Zhong, Y., Wang, D., Li, J., Li, X. & Zeng, G. (2019). Photocatalytic conversion of carbon dioxide: From products to design the catalysts. *Journal of CO₂ Utilization*, 34, 63-73. doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.032.
- [17]. Qyyum, M. A., Dickson, R., Shah, S. F. A., Niaz, H., Khan, A., Liu, J. J., & Lee, M. (2021). Availability, versatility, and viability of feedstocks for hydrogen production: Product space perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 145, 110843. doi.org/10.1016/j.rser.2021.110843.
- [18]. Lopes, J. V. M., Bresciani, A. E., Carvalho, K. D. M., Kulay, L. A., & Alves, R. M. D. B. (2021). Multi-criteria decision approach to select carbon dioxide and hydrogen sources as potential raw materials for the production of chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 151, 111542. doi.org/10.1016/j.rser.2021.111542.
- [19]. Lopes, J. V. M., Bresciani, A. E., Carvalho, K. D. M., Kulay, L. A., & Alves, R. M. D. B. (2021). Multi-criteria decision approach to select carbon dioxide and hydrogen sources as potential raw materials for the production of chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 151, 111542. doi.org/10.1016/j.rser.2021.111542.
- [20]. Zare, A., Khanipour, M., Sarverstani, H. K., Kakavandi, I. A., Shokroo, E. J., Farniaei, M., & Baghbani, M. (2019). Hydrogen and carbon dioxide recovery from the petrochemical flare gas to methanol production using adsorption and absorption combined high-efficient method. *Applied Petrochemical Research*, 9, 127-145. doi.org/10.1007/s13203-019-0232-2.
- [21]. Zakkour, P., & Cook, G. (2010). CCS Roadmap for Industry: High-purity CO₂ sources. Carbon Counts Company Ltd: UK.
- [22]. Li, M. M. J., & Tsang, S. C. E. (2018). Bimetallic catalysts for green methanol production via CO₂ and renewable hydrogen: a mini-review and prospects. *Catalysis Science & Technology*, 8(14), 3450-3464. doi.org/10.1039/C8CY00304A.
- [23]. Kalamaras, C. M., & Efsthathiou, A. M. (2013). Hydrogen production technologies: current state and future developments. In *Conference papers in science*, 2013, 1: (690627). Hindawi Publishing Corporation. doi.org/10.1155/2013/690627.
- [24]. Ranjbar M. Green hydrogen production from renewable methanol. 12th Fuel Cell Conference Iran; 2023.
- [25]. Lu, C., Bai, H., Wu, B., Su, F., & Hwang, J. F. (2008). Comparative study of CO₂ capture by carbon nanotubes, activated carbons, and zeolites. *Energy & Fuels*, 22(5), 3050-3056. https://doi.org/10.1021/ef8000086.
- [26]. Zeng, K., & Zhang, D. (2010). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 307-326. doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002.
- [27]. Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., & Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139(4), 244-260. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039.
- [28]. Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., & Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139(4), 244-260. doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039.
- [29]. Alvarez, A., Bansode, A., Urakawa, A., Bavykina, A. V., Wezendonk, T. A., Makkee, M., Gascon, J. & Kapteijn, F. (2017). Challenges in the greener production of formates/formic acid, methanol, and DME by heterogeneously catalyzed CO₂ hydrogenation processes. *Chemical Reviews*, 117(14): 9804-9838. doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00816.
- [30]. Midilli, A., Kucuk, H., Topal, M. E., Akbulut, U., & Dincer, I. (2021). A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and Opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(50), 25385-25412. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.088.
- [31]. Barona, M., & Snurr, R. Q. (2020). Exploring the tunability of trimetallic MOF nodes for partial oxidation of methane to methanol. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(25): 28217-28231. doi.org/10.1021/acsaami.0c06241.
- [32]. Shaw, R., & Mukherjee, S. (2022). The development of carbon capture and storage (CCS) in India: A critical review. *Carbon Capture Science & Technology*, 2, 100036. https://doi.org/10.1016/j.ccsst.2022.100036.
- [33]. Elgowainy, A., Frank, E. D., Vyawahare, P., Ng, C., Bafana, A., Burnham, A., Sun, P., Cai, H., Lee, U., Reddi, K. & Wang, M. (2022). Hydrogen life-cycle analysis in support of clean hydrogen production (No. ANL/ESIA-22/2). Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States).
- [34]. Lototsky, M. V., Davids, M. W., Sekgobela, T. K., Arbuzov, A. A., Mozhzhukhin, S. A., Zhu, Y., Tang, R. &

- Tara sov, B. P. (2023). Tailoring of hydrogen generation by hydrolysis of magnesium hydride in organic acids solutions and development of generator of the pressurised H₂ based on this process. *Inorganics*, 11(8), 319. doi.org/10.3390/inorganics11080319.
- [35]. Schuster, S., Dohmen, H. J., & Brillert, D. (2020). Challenges of compressing hydrogen for pipeline transportation with centrifugal compressors. *Proceedings of Global Power and Propulsion Society, GPPS Chania20*, Sept, 7-9. dx.doi.org/10.33737/gpps20-tc-45
- [36]. Müller, K., Brooks, K., & Autrey, T. (2018). Releasing hydrogen at high pressures from liquid carriers: aspects for the H₂ delivery to fueling stations. *Energy & Fuels*, 32(9), 10008-10015. doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01724.
- [37]. Huang, W., Jiang, X., He, G., Ruan, X., Chen, B., Nizamani, A. K., Li, X., Wu, X. & Xiao, W. (2020). A novel process of H₂/CO₂ membrane separation of shifted syngas coupled with gasoil hydrogenation. *Processes*, 8(5), 590. https://doi.org/10.3390/pr8050590.
- [38]. Reiter, G., & Lindorfer, J. (2015). Evaluating CO₂ sources for power-to-gas applications—A case study for Austria. *Journal of CO₂ Utilization*, 10, 40-49. doi.org/10.1016/j.jcou.2015.03.003.
- [39]. de Assis Filho, R. B., Danielski, L., de Carvalho, F. R., & Stragevitch, L. (2013). Recovery of carbon dioxide from sugarcane fermentation broth in the ethanol industry. *Food and Bioproducts Processing*, 91(3), 287-291. doi.org/10.1016/j.fbp.2012.09.009.
- [40]. Gielen, D. (2003). CO₂ removal in the iron and steel industry. *Energy Conversion and Management*, 44(7), 1027-1037. doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00111-5.
- [41]. Patil, T., Naji, A., Mondal, U., Pandey, I., Unnarkat, A., & Dharaskar, S. (2024). Sustainable methanol production from carbon dioxide: advances, challenges, and future prospects. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(32), 44608-44648. doi.org/10.1007/s11356-024-34139-3.
- [42]. Khalilpour, R., Mumford, K., Zhai, H., Abbas, A., Stevens, G., & Rubin, E. S. (2015). Membrane-based carbon capture from flue gas: a review. *Journal of Cleaner Production*, 103, 286-300. doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.050.
- [43]. Shirmohammadi, R., Aslani, A., Ghasempour, R., & Romeo, L. M. (2020). CO₂ utilization via integration of an industrial post-combustion capture process with a urea plant: Process modelling and sensitivity analysis. *Processes*, 8(9), 1144. doi.org/10.3390/pr8091144.
- [44]. Olah, G. A., Goepfert, A., & Prakash, G. S. (2009). Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. *The Journal of organic chemistry*, 74(2), 487-498. doi.org/10.1021/jo801260f.
- [45]. Ganesh, I. (2011). Conversion of carbon dioxide to methanol using solar energy-a brief review. *Materials Sciences and Applications*, 2(10), 1407-1415.
- [46]. Jantes-Jaramillo, D., Segovia-Hernández, J. G., & Hernandez, S. (2008). Reduction of energy consumption and greenhouse gas emissions in a plant for the separation of amines. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 31(10), 1462-1469. doi.org/10.1002/ceat.200800100.
- [47]. Greer, T., Bedelbayev, A., Igreja, J. M., Gomes, J. F., & Lie, B. (2010). A simulation study on the abatement of CO₂ emissions by de-absorption with monoethanolamine. *Environmental Technology*, 31(1), 107-115. doi.org/10.1080/09593330903373764.
- [48]. Hasan, S., Abbas, A. J., & Nasr, G. G. (2020). Improving the carbon capture efficiency for gas power plants through amine-based absorbents. *Sustainability*, 13(1), 72. doi.org/10.3390/su13010072.
- [49]. Aschenbrenner, O., & Styring, P. (2010). Comparative study of solvent properties for carbon dioxide absorption. *Energy & Environmental Science*, 3(8), 1106-1113. doi.org/10.1039/C002915G.
- [50]. Aresta, M. (2006). Carbon dioxide reduction and uses as a chemical feedstock. *Activation of small molecules: Organometallic and Bioinorganic Perspectives*, 1-41. 10.1002/3527609350.
- [51]. Selim, H., Gupta, A., & Al Shoaibi, A. (2012). Effect of carbon dioxide and nitrogen addition on hydrogen sulfide combustion. In *50th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition* (p. 1000). https://doi.org/10.2514/6.2012-1000.
- [52]. Lee, Y. H., & Kim, S. S. (2020). A Study on the Reaction Characteristics of Carbon Dioxide Methanation Catalyst for Full-Scale Process Application. *Applied Chemistry for Engineering*, 31(3), 323-327. doi.org/10.14478/ace.2020.1036.
- [53]. Magomnang, A. A. S. M., Varela, R. J., Asañero, D. M. M., Gemina, M. L. M. P., Albina, D. O., Pacana, C. D. C., Pallo, V.A., Perez, J.H. & Cubio, G. M. (2024). Enhancing Biogas Purification Efficiency Through Microbial Intervention: A Comparative Analysis of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide Removal in Anaerobic Digestion Systems. In *2024 International Conference on Sustainable Energy: Energy Transition and Net-Zero Climate Future (ICUE)* (pp. 1-8). IEEE. 10.1109/ICUE63019.2024.10795527.

- [54]. Ko, S., Kim, S. M., & Jang, H. (2023). A Simulation Study on Evaluating the Influence of Impurities on Hydrogen Production in Geological Carbon Dioxide Storage. *Sustainability*, 15(18), 13620. doi.org/10.3390/su151813620
- [55]. Liu, G., Hao, M., Fan, S., & Li, C. (2023). A study on elemental sulfur equilibrium content in mixtures of methane, carbon dioxide, and hydrogen sulfide under conditions of natural gas pipeline transmission. *Energies*, 16(5), 2466. doi.org/10.3390/en16052466
- [56]. De Oliveira, L. H., Meneguín, J. G., Pereira, M. V., Do Nascimento, J. F., & Arroyo, P. A. (2019). Adsorption of hydrogen sulfide, carbon dioxide, methane, and their mixtures on activated carbon. *Chemical Engineering Communications*, 206(11), 1533-1553. doi.org/10.1080/00986445.2019.1601627
- [57]. Putra, A. A., Kalsum, L., & Hasan, A. (2023). CO₂ and H₂S Absorption in Tofu Liquid Waste Biogas using Packed Bed Scrubber with Variation of MEA Concentration and Flow Rate. *International Journal of Research in Vocational Studies (IJRVOCAS)*, 3(2), 23-28. doi.org/10.53893/ijrvocas.v3i2.204
- [58]. Gini, L., Maccarini, S., Traverso, A., Pesatori, E., Milani, A., Bisio, V., Valente, R., Barberis, S. & Guede, R. (2022, June). Part-Load Behaviour and Control Philosophy of a Recuperated Supercritical CO₂ Cycle. In *Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air* (Vol. 86083, p. V009T28A019). American Society of Mechanical Engineers. doi.org/10.1115/GT2022-83021.
- [59]. Hosangadi, A., Weathers, T., Liu, J., Pelton, R., Wygant, K., & Wilkes, J. (2022). Numerical predictions of mean performance and dynamic behavior of a 10 MWe SCO₂ compressor with test data validation. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 144(12), 121019. doi.org/10.1115/1.4055532.
- [60]. Terracciano, O. A., Francesco, F. D., Brizzi, R., Annese, F., Doninelli, M., Putelli, L., & Gelfi, M. (2023, October). An advanced desalination system with an innovative CO₂ power cycle integrated with renewable energy sources. In *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference* (p. D011S017R002). SPE. doi.org/10.2118/215993-MS.
- [61]. Jiang, P., Wang, B., Tian, Y., Xu, X., & Zhao, L. (2021). Design of a supercritical CO₂ compressor for use in a 1 MWe power cycle. *ACS Omega*, 6(49), 33769-33778. doi.org/10.1021/acsomega.1c05023.
- [62]. Kang, J., Vorobiev, A., Cameron, J. D., Morris, S. C., Turner, M. G., Sedlacko, K., Miller, J.D. & Held, T. J. (2025). Experimental study of the real gas effects of CO₂ on the aerodynamic performance characteristics of a 1.5-stage axial compressor. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 147(8). doi.org/10.1115/1.4067267
- [63]. Neveu, J. D., Cich, S. D., Moore, J. J., & Mortzheim, J. (2021, June). Operation and Control of a Supercritical CO₂ Compressor. In *Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air* (Vol. 85048, p. V010T30A017). American Society of Mechanical Engineers. doi.org/10.1115/GT2021-59359.
- [64]. Daud, N. K., Martynov, S., Mahgerefteh, H., & Nasuha, N. (2019, November). Compression power requirements for Oxy-fuel CO₂ streams in CCS. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 702, No. 1, p. 012059). IOP Publishing. 10.1088/1757-899X/702/1/012059.
- [65]. Jackson, S., & Brodal, E. (2018, July). A comparison of the energy consumption for CO₂ compression process alternatives. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 167, p. 012031). IOP Publishing. 10.1088/1755-1315/167/1/012031.
- [66]. Herraiz, L., Palfi, E., Sánchez Fernández, E., & Lucquiaud, M. (2020). Rotary Adsorption: Selective recycling of CO₂ in combined cycle gas turbine power plants. *Frontiers in Energy Research*, 8, 482708. doi.org/10.3389/fenrg.2020.482708.
- [67]. Song, P., Wu, D., Lu, Z., Zheng, S., Wei, M., Zhuge, W., & Zhang, Y. (2023). An Improved Geometric Theoretical Model and Throughflow Prediction Method for a CO₂ Scroll Compressor of Automotive Air Conditioning System. *International Journal of Energy Research*, 2023(1), 9382690. doi.org/10.1155/2023/9382690.
- [68]. Wilson, S. M., & Tezel, F. H. (2020). Direct dry air capture of CO₂ using VTSA with faujasite zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(18), 8783-8794. doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04803.
- [69]. Jackson, S., & Brodal, E. (2018, July). A comparison of the energy consumption for CO₂ compression process alternatives. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 167, p. 012031). IOP Publishing. 10.1088/1755-1315/167/1/012031.
- [70]. Yu, A., Su, W., Zhao, L., Lin, X., & Zhou, N. (2020). New knowledge on the performance of supercritical Brayton cycle with CO₂-based mixtures. *Energies*, 13(7), 1741. doi.org/10.3390/en13071741.
- [71]. Peaslee, D., Buttner, W., Stewart, J., Palin, I., Gifford, J., Shah, M., ... & Hartmann, K. (2024, August). Hydrogen Detection Strategies to Support H₂@ Scale--the NREL Sensor Laboratory. In *Electrochemical Society Meeting Abstracts* 245 (No. 51, pp. 2754-2754). The Electrochemical Society, Inc. 10.1149/MA2024-01512754mt-gabs.
- [72]. Wambach, J., Baiker, A., & Wokaun, A. (1999). CO₂ hydrogenation over metal/zirconia catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(22), 5071-5080. doi.org/10.1039/A904923A.
- [73]. Olah GA, Goepfert A, Prakash GKS. Beyond oil and gas: The methanol economy. 2nd ed. Weinheim:

Wiley-VCH; 2009.

[74]. Mondal, U., & Yadav, G. D. (2021). Methanol economy and net zero emissions: critical analysis of catalytic processes, reactors and technologies. *Green Chemistry*, 23(21), 8361-8405. doi.org/10.1039/D1GC02078A.

[75]. Martin, O., Martín, A. J., Mondelli, C., Mitchell, S., Segawa, T. F., Hauert, R., Drouilly, C., Curulla-Ferré, D. & Pérez-Ramírez, J. (2016). Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation. *Angewandte Chemie*, 128(21), 6369-6373. https://doi.org/10.1002/ange.201600943.

[76]. Wang, W., Wang, S., Ma, X., & Gong, J. (2011). Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3703-3727. doi.org/10.1039/C1CS15008A.