

شبیه‌سازی پایا و بهینه‌سازی رآکتور ثابت بستر تولید دی‌متیل‌اتر

محمد فارسی، عبدالحسین جهانمیری*، رضا اسلاملوئیان

شیراز، دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

پیام نگار: Jahanmir@shirazu.ac.ir

چکیده

تلاش برای یافتن سوخت‌های سبز و سازگار با محیط‌زیست، منجر به توجه محققان به دی‌متیل‌اتر به عنوان سوختی با بهسوزی بالا و سازگار با محیط‌زیست شده است. در این مقاله، فرایند سنتز دی‌متیل‌اتر به روش آب‌زدایی از متانول که شامل رآکتور ثابت بستر آدیاباتیک و تبادله گر پیش‌گرمکن خوراک می‌باشد، در حالت پایا و ناهمگن و براساس معادلات بقای جرم و انرژی شبیه‌سازی شده است. جهت بررسی صحت شبیه‌سازی، نتایج شبیه‌سازی با داده‌های طراحی مقایسه قرار شده‌اند. همچنین، به منظور بهینه‌سازی فرایند و افزایش غلظت دی‌متیل‌اتر خروجی از فرایند، دمای بهینه خوراک ورودی به رآکتور که منجر به بیشینه‌شدن غلظت دی‌متیل‌اتر در خروجی از رآکتور می‌شود، به دست آمده است.

کلمات کلیدی: رآکتور ثابت بستر، شبیه‌سازی پایا، مدل‌سازی ناهمگن، بهینه‌سازی فرایند

۱- مقدمه

با توجه به روند رو به رشد جوامع شهری و گسترش صنعت و زندگی صنعتی، مسئله محیط‌زیست و آلودگی‌های زیست‌محیطی به یکی از معضلات مهم جوامع بشری تبدیل شده است. امروزه دولت‌ها هزینه‌های هنگفتی را در زمینه کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی می‌پردازند، ولی باز هم این معضل بر سر جای خود باقی مانده است. یکی از مهمترین عناصر آلاینده محیطی، سوخت‌های فسیلی است، که به وفور در مراکز شهری و صنعتی در حال مصرف می‌باشند. لذا، در سازمان‌ها و مراکز تحقیقاتی، تحقیقات گسترده‌ای در مورد سوخت‌های پاک و سازگار با محیط‌زیست در حال انجام است. در میان گزینه‌های مطرح شده، با توجه به مشخصات مناسب بهسوزی و زیست‌محیطی دی‌متیل‌اتر، این ماده بسیار مورد توجه قرار گرفته

است. در گذشته، از دی‌متیل‌اتر بیشتر به عنوان پیش‌رانه افشانه‌ها و سرماساز جایگزین کلروفلوئوروکربن‌ها، و سنتز بعضی مواد خاص استفاده می‌شد [۱]. این ماده یکی از امید بخش‌ترین گزینه‌های مورد بررسی برای جایگزینی به جای سوخت‌های دیزلی است. دی‌متیل‌اتر می‌تواند در زمینه‌های مختلفی از قبیل سوخت مورد نیاز نیروگاه‌ها، حمل‌ونقل، گرمایش خانگی و پخت‌وپز مورد استفاده قرار گیرد [۲]. در این ماده، مقدار دی‌اکسیدنیتروژن و مشتقات گوگرد بسیار پایین است که نشانگر مزیت‌های زیست‌محیطی دی‌متیل‌اتر می‌باشد. همچنین، به خاطر عدم پیوند کربن-کربن در ساختار این ماده، تشکیل دوده از احتراق آن بسیار ناچیز است [۳]. در صورت انتشار دی‌متیل‌اتر در محیط زیست، این ماده در همان لایه‌های پایینی جو تجزیه می‌شود و مشکلی برای لایه ازن ایجاد نمی‌کند. به طور کلی،

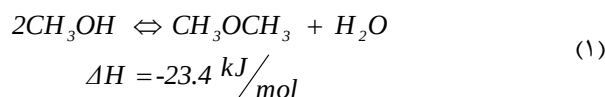
کاتالیزی و در حالت پایا شبیه سازی کردند [۷]. ناصحی و همکاران، فرایند تولید این ماده را از متانول، در یک رآکتور صنعتی ثابت بستر لوله ای و در حالت پایای همگن مدل سازی و شبیه سازی کردند [۸]. آنها نشان دادند که نتایج مدل سازی یک بعدی و دو بعدی اختلاف ناچیزی دارند. در این مقاله علاوه بر شبیه سازی تبادله گر پیش گرمکن خوراک ورودی به رآکتور، رآکتور تولید دی متیل اتر در حالت ناهمگن و بر اساس اطلاعات رآکتور پتروشیمی زاگرس شبیه سازی گردید.

همچنین با توجه به اهمیت بهینه سازی فرایندها، به دلیل کاهش هزینه های عملیاتی و افزایش سود، بهترین دما برای خوراک ورودی که منجر به بیشینه شدن غلظت دی متیل اتر در خروجی رآکتور می شود به دست آورده شده است.

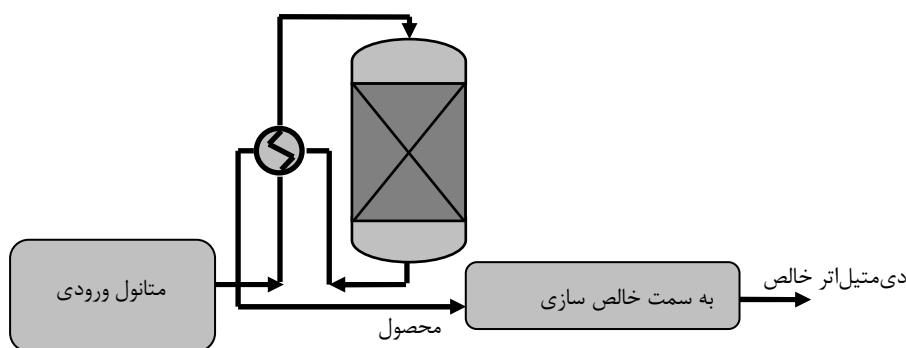
۲- معرفی فرایند

فرایند دی متیل اتر شامل یک تبادله گر حرارتی جهت پیش گرم کردن خوراک، رآکتور آدیاباتیک ثابت بستر و قسمت خالص سازی است. در این فرایند، متانول ابتدا در تبادله گر حرارتی گرم می شود و سپس به رآکتور آدیاباتیک ثابت بستر وارد می گردد. برای گرم کردن متانول سرد در تبادله گر حرارتی از گرمای محصولات خروجی از رآکتور استفاده می شود. سپس محصولات خروجی به قسمت خالص سازی فرستاده می شوند. در قسمت خالص سازی با استفاده از برج های تقطیر آب، دی متیل اتر تولید شده و متانول واکنش نداده از یکدیگر جدا می شوند. متانول واکنش نداده پس از آماده سازی دوباره با خوراک واحد، ترکیب می گردد و وارد رآکتور می شود. در شکل (۱) نمای فرایند سنتز دی متیل اتر نشان داده شده است. همچنین در جدول (۱) مشخصات خوراک ورودی به رآکتور صنعتی آورده شده است.

دی متیل اتر از دو روش آب زدایی از متانول و یا به طور مستقیم، از گاز سنتز تولید می شود. سنتز دی متیل اتر از متانول خالص شده طبق واکنش زیر انجام می گیرد:



در روش سنتز مستقیم، در یک رآکتور دوغابی کاتالیزی، گاز سنتز به صورت حباب از درون یک روغن معدنی بی اثر عبور می کند و دی متیل اتر تولید می شود [۴]. در این نوع رآکتور، خارج کردن گرمای واکنش بسیار آسان و مؤثر انجام می گیرد، اما وجود مقاومت انتقال جرم در فاز مایع موجب کاهش بازدهی سیستم می شود. در حال حاضر، در مقیاس تجاری دی متیل اتر را از آبگیری متانول و در رآکتور ثابت بستر کاتالیزی به دست می آورند [۵]. با توجه به میزان کم گرمای واکنش آب زدایی از متانول، رآکتورهای آدیاباتیک ثابت بستر به خاطر طراحی ساده و سادگی در عملیات در شرایط پایا اولین انتخاب برای تولید این ماده می باشند. اما به خاطر رفتار غیرخطی و وجود زمان مرده در فرایند، استفاده از سیستم های کنترل کننده مدرن برای قرار دادن رآکتور در شرایط پایا امری اجتناب ناپذیر است. طبق بررسی های انجام شده در مورد رآکتورهای آزمایشگاهی تولید دی متیل اتر، رآکتورهای سیال بستر به عنوان بهترین انتخاب برای تولید این ماده پیشنهاد شده اند [۶]. در این رآکتورها علاوه بر نرخ انتقال گرمای بالا، میزان افت فشار نیز ناچیز است، در مورد مدل سازی و شبیه سازی فرایند تولید دی متیل اتر از متانول تحقیقات چندانی انجام نشده است. لی و همکاران در سال ۲۰۰۶ تولید دی متیل اتر را از گاز سنتز در یک رآکتور ثابت بستر



شکل ۱- نمای فرایند سنتز دی متیل اتر

۴- مدل‌سازی فرایند

۴-۱ مدل‌سازی رآکتور

در مدل‌سازی رآکتور آدیاباتیک سنتز دی‌متیل‌اتر، از معادلات جرم و انرژی به همراه معادلات مربوط به سرعت واکنش و معادلات کمکی استفاده شده است. فرض‌های اعمال شده در شبیه‌سازی به شرح زیر می‌باشند.

- به دلیل آدیاباتیک بودن رآکتور و نمودار یکنواخت گرما در داخل رآکتور از تغییرات غلظت در جهت شعاع، صرف‌نظر شده است [۸].
- از انتقال گرمای رآکتور به محیط اطراف صرف‌نظر شده است.
- به دلیل کوچک بودن عدد بایوت (۰/۰۱۲۵) برای کاتالیزگر، دانه‌های کاتالیزگر به صورت جسم فشرده در نظر گرفته شده‌اند (نمودار دما در داخل کاتالیزگر وجود ندارد).

معادله جرم به دست آمده از مدل‌سازی برای فاز گاز به صورت زیر است:

$$\frac{d(u_s C_i)}{dz} = -k_g a_v (C_i - C_{is}^s) \quad (5)$$

معادله انرژی به دست آمده از مدل‌سازی برای فاز گاز به صورت زیر است:

$$\frac{d(u_s \rho_g c_{pg} T)}{dz} = -h_f a_v (T_s^s - T) \quad (6)$$

جدول ۲- ثابت‌های معادله سرعت

$k = A \exp^{B/RT}$		
B	A	ثابت
-۱۰۵۰۰۰	$3.7 \exp(10)$	k
۴۱۱۰۰	$0.84 \exp(-1)$	K_{H_2O}
۷۰۵۰	$7.9 \exp(-4)$	K_{CH_3OH}

جدول ۳- مشخصات فیزیکی رآکتور و کاتالیزگر

۴	قطر رآکتور (متر)
۸/۰۷	طول رآکتور (متر)
۵/۰۸	قطر کاتالیزگر (میلی متر)
۲۰۵۰	چگالی کاتالیزگر
۰/۵	تخلخل

جدول ۱- مشخصات خوراک ورودی به رآکتور

مقدار	مشخصات
۵۳۳	دما (کلوین)
۱۸/۱۸	فشار (بار)
۵۰/۸۱	شدت جریان جرمی (کیلوگرم/ثانیه)
٪۹۴	کسر مولی متانول
٪۱	کسر مولی آب
٪۵	کسر مولی دی‌متیل‌اتر

۳- سینتیک واکنش

سرعت واکنش تولید دی‌متیل‌اتر از گاز سنتز و متانول را محققان بسیاری مورد مطالعه قرار داده‌اند. جهت استفاده از این معادلات سرعت، لازم است تا کاتالیزگر رآکتور صنعتی (گاما آلومین) و کاتالیزگر مورد بررسی در آزمایشگاه، یکسان باشند. در این مقاله از معادله سرعت واکنش ارائه شده توسط برچیچ و همکاران (برای آب‌زدایی از متانول و در حضور کاتالیزگر گاما آلومین) استفاده شده است [۹]. معادله سرعت واکنش به صورت زیر است:

$$r = \frac{k \cdot K_{CH_3OH}^r \left(C_{CH_3OH} - \frac{(C_{C_2H_5O} C_{H_2O})}{K_{eq}} \right)}{\left(1 + 2(K_{CH_3OH} C_{CH_3OH})^{\Delta} + K_{H_2O} C_{H_2O} \right)^2} \quad (7)$$

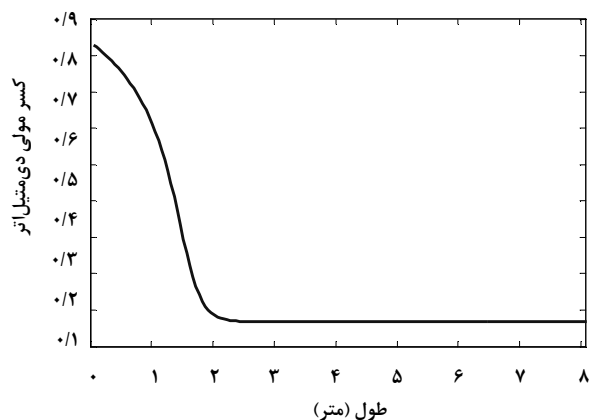
که در این رابطه

$$\ln(K_{eq}) = 0.86 \log T + \frac{3138}{T} + 1.33 \times 10^{-3} T - 1.23 \times 10^{-5} T^2 + 3.5 \times 10^{-10} T \quad (8)$$

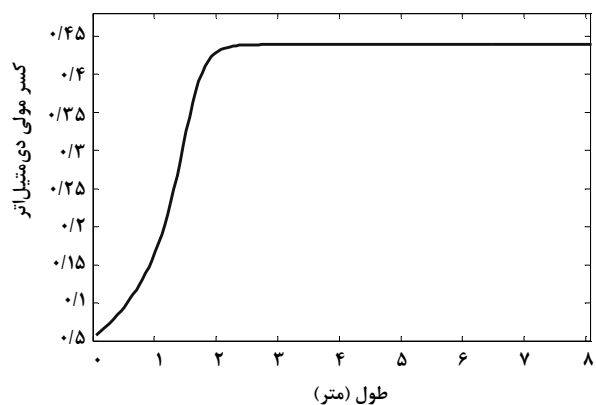
$$k = A(i) \exp^{B(i)/RT} \quad (9)$$

ثابت‌های معادله سرعت واکنش در جدول (۲) ارائه شده‌اند. همچنین مشخصات فیزیکی رآکتور و کاتالیزگر در جدول (۳) آمده‌اند.

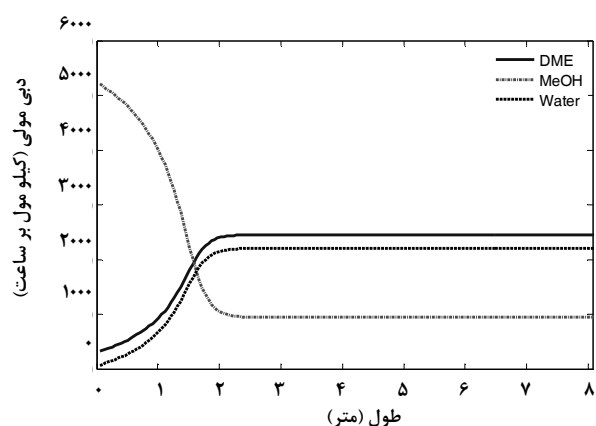
است، زیرا با کاهش فعالیت کاتالیزگر، نقطه تعادل به سمت خروجی رآکتور جابه‌جا می‌شود. در شکل (۴) نمودار شدت جریان مولی متانول، دی‌متیل‌اتر و آب در طول رآکتور آورده شده است. نمودار دما در طول رآکتور نیز در شکل (۵) نشان داده شده است.



شکل ۲- تغییرات کسر مولی متانول در طول رآکتور



شکل ۳- تغییرات کسر مولی دی‌متیل‌اتر در طول رآکتور



شکل ۴- نمودار شدت جریان مولی متانول، دی‌متیل‌اتر و آب

معادلات جرم و انرژی به دست آمده از مدلسازی برای فاز جامد نیز به ترتیب زیر می‌باشند.

$$\eta \rho_B r_i = k_g a_v (C_i - C_{is}^s) \quad (7)$$

$$\eta \rho_B r (-\Delta H) = h_f a_v (T_s^s - T) \quad (8)$$

۴-۲ مدلسازی تبادله حرارتی

تبادله حرارتی مورد استفاده از نوع پوسته و لوله و دارای ضریب انتقال گرمای کلی ۴۸۰ و سطح انتقال گرمای ۳۵ متر مربع است. از معادلات زیر برای مدلسازی تبادله استفاده شده است. لازم به ذکر است که دمای خوراک ورودی به تبادله حرارتی، ۴۴۵ کلوین است.

$$\frac{dT_{hot}}{dz} = \frac{U \pi d}{(m \cdot C_p)_{hot}} (\Delta T)_{LMTD} \quad (9)$$

$$(m \cdot C_p)_{hot} \cdot dT_{hot} = (m \cdot C_p)_{cold} \cdot dT_{cold} \quad (10)$$

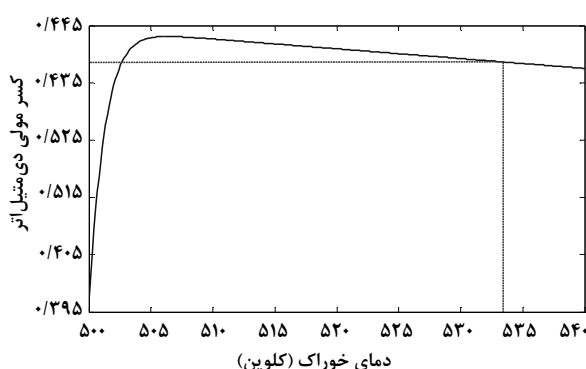
۵- نتایج

جهت حل همزمان معادلات مربوط به تبادله حرارتی و رآکتور، از سعی و خطا استفاده شده است. روش حل به این صورت است که ابتدا یک دما برای خروجی رآکتور پیش‌بینی می‌شود و سپس معادلات مربوط به تبادله حرارتی حل می‌شوند و دمای ورودی به رآکتور به دست می‌آید، سپس با در دست داشتن دمای ورودی به رآکتور، دمای خروجی محاسبه می‌شود. در صورت یکسان نبودن دمای به دست آمده و پیش‌بینی شده، محاسبات، دوباره تکرار می‌شوند تا این دو دما به هم نزدیک شوند. در شکل (۲) میزان تغییرات کسر مولی متانول در طول رآکتور آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در طول رآکتور، از میزان متانول کاسته می‌شود. در شکل (۳) میزان تغییرات غلظت دی‌متیل‌اتر در طول رآکتور نشان داده شده است.

همان‌طور که از شکل‌ها مشخص است، واکنش تقریباً در ۲/۵ متری رآکتور به پایان رسیده و تعادل در رآکتور اتفاق می‌افتد. طول اضافه در نظر گرفته شده برای رآکتور، جهت کاهش فعالیت کاتالیزگر

خوراک واحد صنعتی ۵۳۳ کلوین است. همان‌طور که از شکل، مشخص است در دماهای پایین، میزان تبدیل واکنش به شدت افت می‌کند و از تولید محصول کاسته می‌شود. در جدول (۵) مقدار دی‌متیل‌اتر و متانول خروجی از رآکتور در شرایط کار بهینه نشان داده شده است.

میزان افزایش در تولید دی‌متیل‌اتر ۴۴/۶ کیلوگرم مول بر ساعت است که این افزایش در تولید، تنها با تنظیم دمای ورودی به رآکتور میسر خواهد شد. درصد افزایش تولید در شدت جریان دی‌متیل‌اتر نیز در حالت بهینه نسبت به حالت قبل ۱/۸۳٪ خواهد بود.



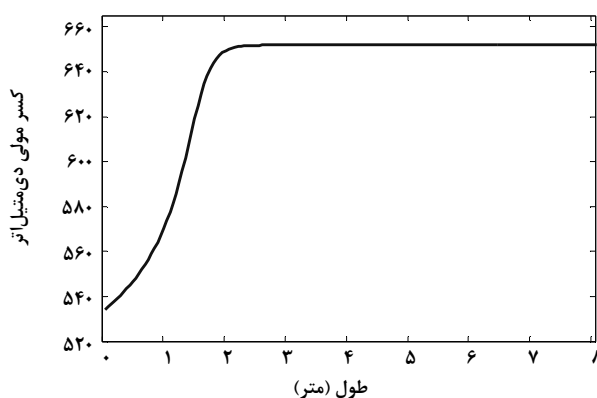
شکل ۶- تغییرات کسر مولی دی‌متیل‌اتر خروجی با تغییر دمای خوراک ورودی به رآکتور

جدول ۵- شدت جریان مولی محاسبه شده در حالت بهینه

نام ماده	شدت جریان مولی محاسبه شده (ساعت/کیلوگرم مول)
متانول	۸۹۲/۴
دی‌متیل‌اتر	۲۴۸۱/۲

۶- نتیجه‌گیری

در این مقاله، حلقه فرایند تولید دی‌متیل‌اتر از آب‌زدایی متانول که شامل رآکتور ثابت بستر کاتالیزی و تبادله‌گر پیش گرمکن خوراک می‌باشد، در حالت پایای ناهمگن مدلسازی و شبیه‌سازی شد و تغییرات دما، غلظت متانول و دی‌متیل‌اتر در طول رآکتور به دست آمد. همچنین جهت بررسی صحت مفروضات اعمال شده و دقت مدلسازی، داده‌های حاصل از شبیه‌سازی با داده‌های طراحی فرایند مورد مقایسه قرار گرفت. همان‌طور که نشان داده شد، این نتایج



شکل ۵- نمودار دما در طول رآکتور

برای بررسی دقت و صحت شبیه‌سازی یک بعدی، داده‌های شبیه‌سازی با داده‌های طراحی پتروشیمی زاگرس در جدول (۴) مقایسه شده‌اند.

جدول ۴- مقایسه شدت جریان مولی محاسبه شده

یک بعدی با داده‌های طراحی

نام ماده	شدت جریان مولی محاسبه شده (ساعت/کیلوگرم مول)	داده‌های طراحی پایه (ساعت/کیلوگرم مول)	درصد خطای نسبی
متانول	۹۴۰/۸	۹۴۳/۶۵	۰/۳٪
دی‌متیل‌اتر	۲۴۳۶/۶	۲۴۱۶/۱	۰/۸۹٪

در مورد بهینه‌سازی رآکتور، بهترین دما برای ورودی به رآکتور، که موجب تولید بیشترین مقدار دی‌متیل‌اتر در خروجی می‌شود، به دست آورده شده است. در واکنش‌های تعادلی و گرمازا، با افزایش دما میزان سرعت واکنش افزایش می‌یابد ولی در عوض، طبق اصل لوشاتلیه، واکنش ممکن است به سمت برگشت میل کند. لذا برای این گونه واکنش‌ها دمای بهینه‌ای وجود دارد که موجب بیشینه شدن مقدار محصول واکنش می‌شود. در شکل (۶) میزان تغییرات کسر مولی دی‌متیل‌اتر در خروجی رآکتور با تغییر دمای خوراک ورودی به رآکتور آورده شده است. همان‌طور که از شکل (۶) مشخص است کسر مولی دی‌متیل‌اتر در این فاصله دمایی دارای یک مقدار بیشینه است که در این دما بیشترین مقدار تولید دی‌متیل‌اتر را خواهیم داشت. چنانکه در شکل (۶) قابل مشاهده است، دمای بهینه خوراک ورودی به رآکتور ۵۰۶/۵ کلوین و میزان غلظت دی‌متیل‌اتر در خروجی رآکتور ۰/۴۳۳ است، در حالی که دمای

مراجع

- [1] Arcoumanis C., Bae C., Crookes R., Kinoshita E., "The potential of dimethyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review", Fuel, Vol. 87, pp. 1014–1030, (2008).
- [2] Semelsberger T.A., Borup R.L., Greene H.L., "Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel", Journal of Power Sources, Vol. 156(2), pp. 497–511, (2006).
- [3] Kang M.Q., Ren Z.X. "preparation and application of dimethyl ether", Synthesis Chem, Vol. 2(4), pp.320-323, (1994).
- [4] Guo, J.W., Niu, Y.Q., Zhang, B.J., "Macro kinetics study on DME synthesis from syngas in slurry reactor", Natural Gas Chemical Industry, Vol. 25, pp. 4–7, (2000).
- [5] Lu, W.Z., Teng, L.H., Xiao, W.D., "Simulation and experiment study of Dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor", Chemical Engineering Science, Vol. 59, pp. 5455–5464, (2004).
- [6] Xiao, W.D., Lu, W.Z., "A novel technology of DME synthesis from syngas", Patent No. CN1332141, China, (2002).
- [7] Lee S. B., Cho W., Park D.K., Yoon E.S., "Simulation of fixed bed reactor for dimethyl ether synthesis", Korean J. Chem. Eng., Vol. 23(4), pp. 522–530, (2006). SHORT COMMUNICATION
- [8] Nasehi S.M., Eslamlueyan R., Jahanmiri A., "Simulation of DME reactor from methanol", proceedings of The 11nd chemical engineering conference (2006).
- [9] Berčič G., Levec J., "Intrinsic and Global Reaction Rate of Methanol Dehydration over γ -Al₂O₃ Pellets", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 31, pp. 1035-1040 (1992).

توافق نسبتاً مناسبی با داده های طراحی دارند. همچنین برای بهینه سازی رآکتور، دمای بهینه خوراک ورودی به رآکتور برای بیشینه کردن غلظت خروجی از رآکتور به دست آمد و نشان داده شد که با بهینه سازی دمای خوراک ورودی، بر تولید دی‌متیل‌اتر ۱/۸٪ افزوده خواهد شد. این میزان افزایش تولید سالانه، با احتساب یک سال کاری کامل واحد، ۱۷۰۰ تن خواهد بود.

نشانه‌ها

a_v (m ² /m ³)	سطح ویژه در دسترس برای انتقال جرم و گرما
h_f (W/m ² .s)	ضریب انتقال گرما در سیال
k_{gi} (m/s)	ضریب انتقال جرم بین فاز گاز و ذرات جامد
r_i (mole/kg.hr)	سرعت واکنش برای جزء i
T (K)	دمای فاز گاز
T _s (K)	دمای کاتالیزگر
C _i (mole/m ³)	غلظت جزء i در فاز گاز
C _{is} (mole/m ³)	غلظت جزء i در فاز جامد
z (m)	محور عمودی رآکتور

نشانه‌های یونانی

ΔH (KJ/mole)	آنتالپی تشکیل
ε	کسر فضای خالی بستر کاتالیزگر
η_i (-)	ضریب کارایی
λ_{er} (W/m.K)	ضریب هدایت گاز
ρ_B (kg/m ³)	چگالی جامد
ρ_g (kg/m ³)	چگالی گاز

بالانویس‌ها

0	شرایط ورودی
f	فاز سیال
s	فاز جامد