

شبیه سازی و برآورد اقتصادی فرایند تولید دی متیل اتر از سنتز غیر مستقیم متانول

علیرضا باغبان^۱، علیرضا صمدی لمراسکی^۲، محمد مهدی محمود زاده^{۳*}
^۱ دانش آموخته کارشناسی مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران
^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران
^۳ مهندس بهره بردار، شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب، ایران
 دریافت: ۹۲/۱۰/۱۶ پذیرش: ۹۳/۲/۲۸

چکیده

با توجه به بحران های محیط زیستی، تولید دی متیل اتر به عنوان یک منبع انرژی سازگار با محیط زیست و همچنین دارا بودن ارزش حرارتی بالا، در صنعت کنونی اهمیت بسیاری دارد. در این بررسی فرایند تولید دی متیل اتر از سنتز غیر مستقیم متانول در حضور کاتالیزور تجاری HZMS-5، در برنامه HYSYS شبیه سازی شده است. محاسبات اقتصادی نشان می دهد که هزینه های این فرایند بیش تر مربوط به برج های تقطیر آن و در حدود ۶۲ درصد از هزینه های مربوط به تجهیزات می باشد. از این رو در این مطالعه سعی شد ضمن برآوردهای اقتصادی این فرایند و تخمین هزینه های مربوط به تجهیزات، هزینه های انرژی مورد نیاز و هزینه های عملیاتی، طراحی های جدیدی که تاکنون در خصوص کاهش این هزینه ها در برج های تقطیر صورت گرفته مورد بررسی قرار گیرد.

کلمات کلیدی: دی متیل اتر، شبیه ساز HYSYS، برآورد اقتصادی

مقدمه

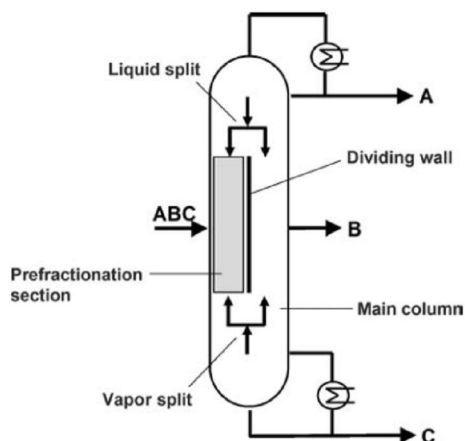
دی متیل اتر از خانواده اترها و یکی از ساده ترین آن هاست. این ماده در شرایط محیطی به صورت گاز و بی رنگ است و همچنین قابلیت اشتعال بالایی هم دارد. با توجه به فشار بخاری که در محیط دارد روشن است که به راحتی می توان آن را به صورت مایع درآورد. از جمله کاربردهای دی متیل اتر به عنوان سوخت نیروگاه ها و همچنین جایگزینی آن به جای سوخت دیزل و گاز مایع متراکم شده است. همچنین به علت

* mehdi_put85@yahoo.com

صورت می گیرد؛ بدین ترتیب یک طرف دیوار به عنوان ستون پیش جداکننده و طرف دیگر به عنوان ستون تقطیر اصلی تقسیم می شود [۲۱].

در خصوص کاهش هزینه های مربوط به سرمایه گذاری و هزینه های عملیاتی، Kiss و Suszwalak در مورد کاربرد ستون تقطیر با دیوار جداکننده نشان دادند که این هزینه ها در مقایسه با ستون تقطیر های معمولی به ترتیب ۱۲ و ۳۰ درصد کاهش می یابد [۲۲].

در این مطالعه شبیه سازی فرایند تولید دی متیل اتر از روش سنتز غیر مستقیم با کاتالیست HZSM-5 با نرم افزار شبیه ساز HYSYS صورت گرفته است. از آنجایی که تحقیقات در خصوص محاسبات و برآورد های اقتصادی در این زمینه کم بوده است در این مطالعه به بررسی برآورد های اقتصادی و هزینه های تجهیزات پرداخته و نشان داده شده است که قسمت اعظم این هزینه در بخش تقطیر صرف می گردد.



شکل ۱: شمایی از ستون تقطیر با دیوار جداکننده [۲۱]

نظری

۱- شبیه سازی واحد تولید دی متیل اتر

واحد شبیه سازی شده دی متیل اتر شامل یک راکتور بستر ثابت با کاتالیزر HZSM-5 و دو دستگاه مبدل گرمایی و همچنین دو برج تقطیر می باشد. از آنجایی که مواد موجود در فرایند قطبی می باشند، مدل ترمودینامیکی به کار رفته برای محاسبات مربوط به تعادلات فازی، مدل NRTL می باشد. همان طور که در شکل ۲ نمایی از محیط HYSYS این فرایند نشان داده شده است، متانول ورودی به عنوان خوراک واحد که به صورت جریان برگشتی متانول خروجی از برج تقطیر دوم می باشد به منظور مهیا شدن برای انجام واکنش دمای آن تا ۳۰۰ درجه سلسیوس افزایش می یابد. واکنش کاتالیستی آگیری از متانول درون راکتور گیس انجام شده و پس از آن طبق واکنش، مقداری دی متیل اتر تولید می شود. برای جداسازی دی متیل

اتر از سایر اجزا آن را وارد برج تقطیر اول کرده و به دلیل دمای جوش پایین تر آن نسبت به سایر اجزا به عنوان محصول تقطیر از بالا به دست می آید. مقادیری که برای صفر کردن درجه آزادی در برج اول به کار رفته، یکی کسر مولی دی متیل اتر خروجی با مقدار ۰/۹۹۸ و دیگری دمای ۴۵ درجه سلسیوس برای کندانسور است. تعداد مراحل تعادلی برای برج اول ۱۰ مرحله می باشد. محصول پایین برج اول که مخلوط آب و متانول است به منظور خالص سازی متانول و جداسازی آن از آب وارد برج دوم کرده و پس از جداسازی، متانول به عنوان جریان برگشتی به سمت خوراک برگردانده می شود.

۲- برآورد اقتصادی واحد تولید دی متیل اتر

برای برآورد هزینه های تجهیزات بایستی از منابع جدید استفاده شود از این رو بر اساس جدیدترین منابع در دسترس که مربوط به داگلاس می باشد این هزینه ها برآورد می گردد [۲۱،۲۳،۲۴].

۱-۲ هزینه های عملیاتی

از مقادیر مربوط به انرژی ریپویلر و همچنین با توجه به آنتالپی تبخیر که مقدار آن ۵۱۳/۰۴۱ کیلو کالری بر کیلوگرم می باشد، با فرض این که قیمت هر کیلوگرم هوای داغ ۹ سنت می باشد نتیجه می شود که میزان بخار مصرفی ۱۵۷ هزار دلار است. همچنین اگر کندانسور را به عنوان آب خنک کننده در نظر بگیریم و قیمت برق را به ازای مصرف هر اسب بخار ساعت ۵ سنت بگیریم در این صورت مصرف انرژی در این فرایند ۱۲۷ هزار دلار بوده است.

۲-۲ هزینه های تجهیزات

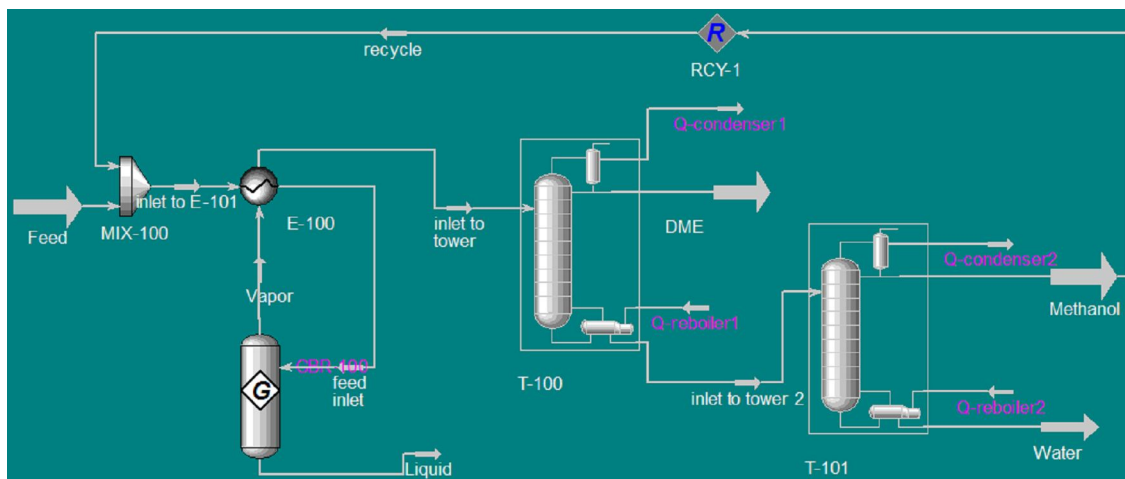
طبق روابطی که برای محاسبات اقتصادی تجهیزات وجود دارد، ارتفاع برج با استفاده از رابطه زیر به دست می آید:

$$H_t = \frac{N_t \times 2 \times 1.2}{3.281} \quad (1)$$

در این رابطه N_t همان تعداد مراحل تعادلی باشد.

برای به دست آوردن قطر برج نیز از رابطه دیگری به صورت زیر استفاده می شود:

$$D = 0.01735 \times \left(M_w \times \frac{T}{P} \right)^{0.25} V_{NT}^{0.5} \quad (2)$$



شکل ۲: شمایی از واحد تولید دی متیل اتر در محیط HYSYS

در این رابطه M_w همان جرم مولکولی بوده که بر حسب کیلوگرم بر کیلو مول می باشد و همچنین فشار بر حسب کیلو پاسکال و دما نیز بر حسب کلوین در نظر گرفته می شود. پارامتر V_{NT} هم در این رابطه همان حداکثر دبی مولی در برج تقطیر بر حسب مول بر ثانیه می باشد.

با توجه به معادله انرژی، سطح انتقال حرارت در ریبویلر به صورت زیر محاسبه می شود:

$$S_{reb} (m^2) = \frac{Q_{reb}}{(U_{reb} \times \Delta T_{reb})} \quad (3)$$

در این رابطه S_{reb} بر حسب متر مربع و همچنین Q_{reb} بر حسب وات محاسبه شده اند.

به همین ترتیب در مورد سطح انتقال حرارت در کندانسور هم چنین رابطه ای را خواهیم داشت:

$$S_{con} (m^2) = \frac{Q_{con}}{(U_{con} \times \Delta T_{con})} \quad (4)$$

که در این رابطه هم همچون سطح انتقال حرارت در ریبویلر، S_{con} نیز بر حسب متر مربع بوده و Q_{con} نیز بر حسب وات به دست می آید. در هر دو رابطه ۳ و ۴ اختلاف دما نیز بر حسب کلوین می باشد. در جدول ۱ ضرائب انتقال حرارت کلی برای سیستم های مختلف موجود می باشد.

برای محاسبه هزینه ها که بر پایه دلار آمریکا تخمین زده شده است روابط به صورت زیر می باشد:

هزینه مربوط به ستون تقطیر به صورت:

$$\text{Installed cost (\$)} = (M\&S/280)97.2D^{1.55}HF_c \quad (5)$$

جدول ۱. ضرایب انتقال جرم برای سیستم های مختلف [۲۱]

ضریب انتقال حرارت			
سیستم	$W m^2 K^{-1}$	$Kcal h^{-1} m^{-2} K^{-1}$	$Btu h^{-1} ft^{-2} F^{-1}$
گاز-گاز	۱۷۰	۱۵۰	۳۰
گاز- بخار در حال کندانس	۲۸۰	۲۴۰	۵۰
گاز- مایع در حال تبخیر	۲۸۰	۲۴۰	۵۰
مایع- مایع	۵۷۰	۴۹۰	۱۰۰
مایع- بخار در حال کندانس	۸۵۰	۷۳۰	۱۵۰
مایع- مایع در حال کندانس	۸۵۰	۷۳۰	۱۵۰

جدول ۲. مقادیر ضرایب تاثیر مواد [۲۱]

ضریب	کربن استیل	استیل ضد زنگ	آلیاژ نیکل- کیالت (مونل)	تیتانیوم
F_m (پوشش)	۱/۰۰	۲/۲۵	۳/۸۹	۴/۲۵
F_m (جامد)	۱/۰۰	۳/۶۷	۶/۳۴	۷/۸۹

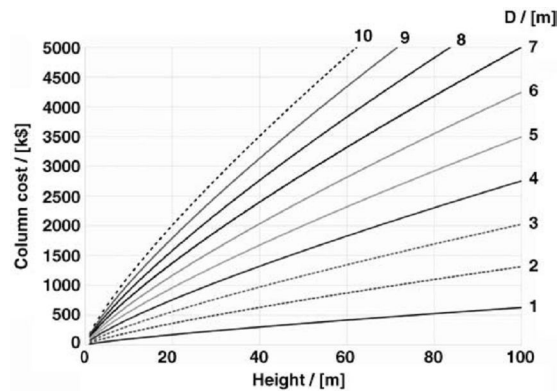
که در این رابطه مقدار F_c به صورت تابعی از F_m (ضریب تاثیر مواد) و F_p (ضریب تاثیر فشار) است. مقدار ضریب F_m در جدول ۲ داده شده است. قابل توجه است که M&S ضریب مارشال و سويفت می باشد که مقدار آن ۱۶۰۹ است.

مقادیر F_c و F_p با روابط زیر بدست می آیند:

$$F_c = F_m F_p \quad (۶)$$

$$F_p = 1 + 0.0074(P - 3.48) + 0.00023(P - 3.48)^2 \quad (۷)$$

در این رابطه فشار بر حسب بار می باشد. همچنین در شکل ۲ هزینه مربوط به ستون به صورت تابعی از قطر و ارتفاع ستون برآورد شده است.



شکل ۲: برآورد هزینه مربوط به ستون تقطیر [۲۱]

هزینه های مربوط به ریویولر و کندانسور بر حسب دلار نیز از روابط زیر تخمین زده می شود:

$$\text{Purchased cost (\$)} = (M\&S/280)(474.7A^{0.65}F_c)$$

$$\text{Installed cost (\$)} = (M\&S/280)(474.7A^{0.65})(2.29 + F_c) \quad (10)$$

مقدار F_c در این رابطه با اعمال ضرائب مربوطه که در جدول ۳ وجود دارد به دست می آید:

$$F_c = (F_d + F_p) \times F_m \quad (11)$$

جدول ۳. ضرایب ماده و طراحی و فشار برای مبدل های پوسته-لوله [۲۱]

لوله / پوسته	F_m	نوع مبدل	F_d	فشار طراحی (بار)	F_p
کربن استیل / کربن استیل	۱	کتل	۱/۳۵	۱۰ >	۰
برنج / کربن استیل	۱/۳	سر شناور	۱	۲۰	۰/۱
مونل / کربن استیل	۲/۱۵	یو شکل	۰/۸۵	۳۰	۰/۲۵
کربن استیل / استیل	۲/۸۱	صفحه ای	۰/۸	۶۰	۰/۵۲
استیل / استیل	۳/۷۵	---	---	۷۵ <	۰/۵۵
مونل / مونل	۴/۲۵	---	---	---	---
تیتانیوم / کربن استیل	۸/۹۵	---	---	---	---

با توجه به تخمین هزینه های مربوط به تجهیزات که در بالا گفته شد، هزینه سرمایه گذاری در بخش تجهیزات مجموع تک تک هزینه های مربوط به تجهیزات مختلف می باشد.

۲-۳ هزینه کاتالیست

رابطه ۱۲ هزینه کاتالیست را بر حسب دلار به این صورت می دهد:

(۱۲) (کیلوگرم/دلار) ۲۵ × بارگیری کاتالیست (کیلوگرم) = هزینه کاتالیست

در صورتی که عمر کاتالیست را یک سال در نظر بگیریم با توجه به این که بارگیری آن ۲۰۰۰ کیلوگرم می باشد بنابراین قیمت کاتالیست ۵۰ هزار دلار می شود.

نتایج و بحث

در جدول ۴ نتایجی که از شبیه سازی فرایند تولید دی متیل اتر بدست آمده، نشان داده شده است. این نتایج مربوط به جریان دی متیل اتر تولیدی و جریان خوراک ورودی به واحد و جریان متانول خروجی از برج تقطیر دوم و آب خروجی از ستون تقطیر دوم می باشد. شکل ۳ نیز نمودار دما در برج تقطیر اول در سینی های مختلف برج را نشان می دهد که همان طور که مشخص است در بالاترین سینی دما ۴۵ درجه سلسیوس می باشد. در شکل ۴ نیز دما در سینی های مختلف برج دوم رسم شده است.

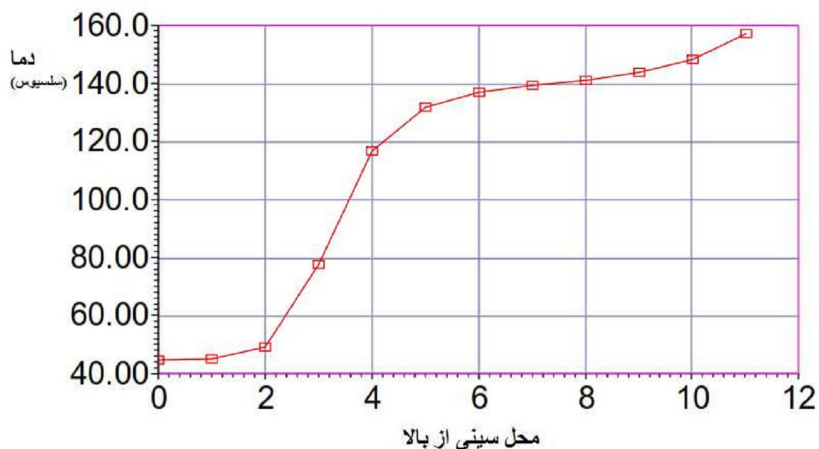
جدول ۴: خواص مواد تولیدی از برج تقطیر اول و دوم

متانول	آب	دی متیل اتر	خوراک	واحد	جریان خواص
۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱/۰۰	---	کسر بخار
۶۴/۱۳	۱۰۴/۶	۴۵	۱۶۰	°C	دما
۱۰۰	۱۲۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	KPa	فشار
۲/۳۵	۵/۰۳۵	۴/۹۵۷	۱۰	Kgmol/h	دبی مولی
۷۵/۰۴	۹۰/۷۷	۲۲۸/۴	۳۱۹/۴	Kg/h	دبی جرمی
۰/۰۹۴۲	۰/۰۹۱	۰/۳۴۰۸	۰/۴۰۱۱	m ³ /h	دبی حجمی مایع
-۰/۵۵۲۷	-۱/۴	-۰/۹۹۷۷	-۱/۹۶۱	10 ⁶ (KJ/h)	نرخ گرما

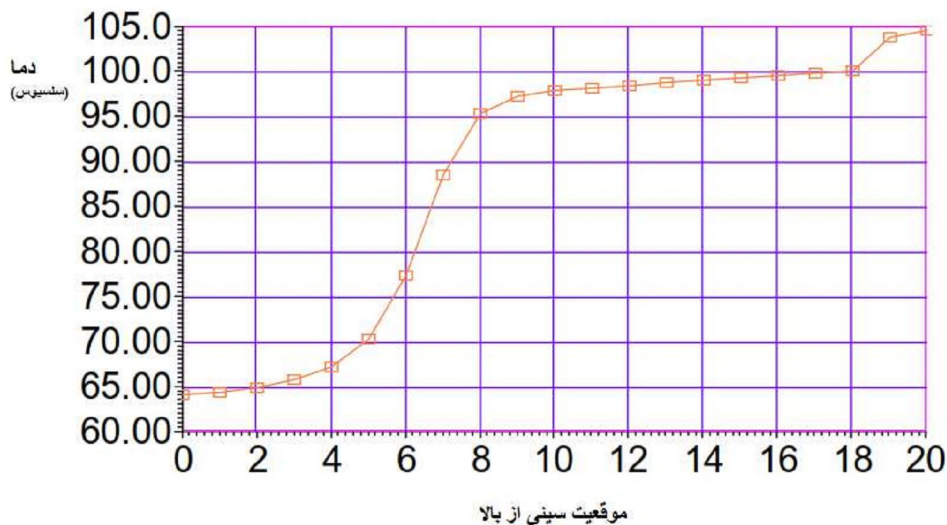
با توجه به روابطی که برای محاسبه ارتفاع و قطر برج و همچنین محاسبه بار حرارتی ریویولر و کندانسور گفته شد، نتایج حاصله در جدول ۵ برای برج تقطیر اول و دوم و همچنین راکتور به دست آمده است. این را نیز بایستی ذکر کرد که حداقل حجم راکتور نیز بر اساس دمای بهینه ۸/۹ متر مکعب به دست آمده است [۲۵].

جدول ۵: نتایج به دست آمده از تجهیزات موجود در واحد تولید دی متیل اتر

راکتور	برج دوم	برج اول	واحد	تجهیزات خواص
---	۱/۹۲	۲/۹	---	نسبت برگشت
---	۱۹	۱۰	---	تعداد سینی ها
---	۲/۳۵	۱/۵۵	M	قطر
---	۱۲/۵	۷/۸	M	طول
---	۵۲	۶۱۰	Kw	بار حرارتی کندانسور
---	۴۱	۵۲۰	Kw	بار حرارتی ریویولر
۸/۹	---	----	m ³	حداقل حجم راکتور
۴۹۱	۳۵۶	۴۱۸	K	دمای ورودی بهینه

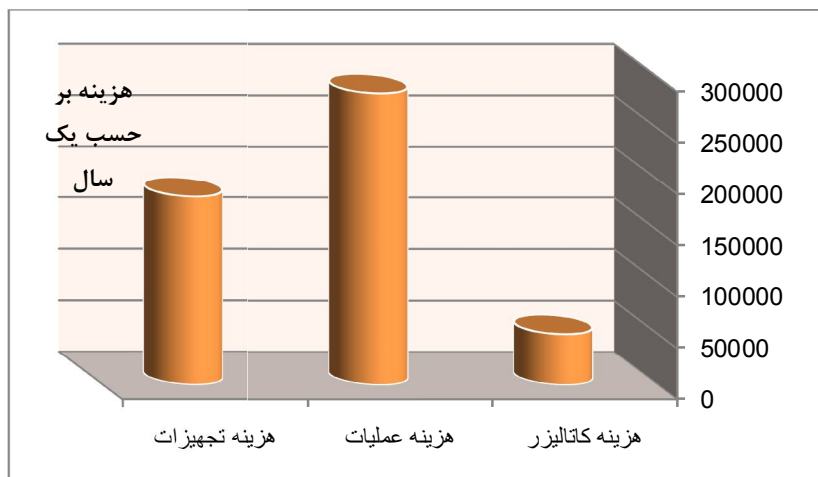


شکل ۳: دما در برج تقطیر اول در سینی های مختلف

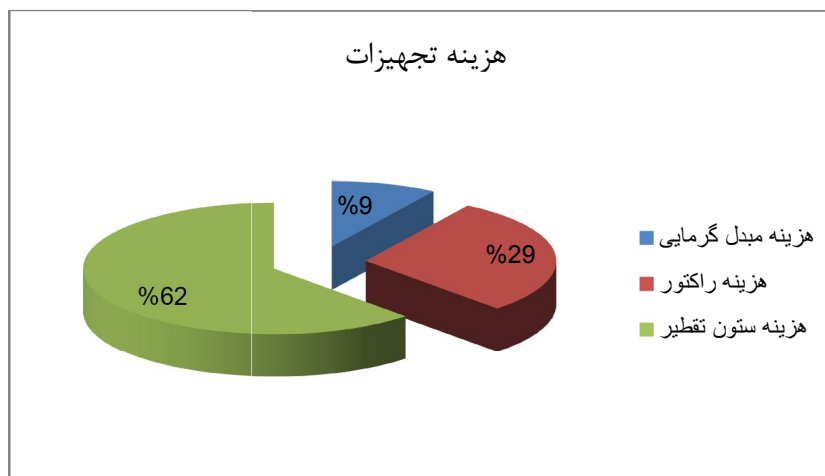


شکل ۴: دما در برج تقطیر دوم در سینی های مختلف

با توجه به تخمین هزینه ها به وسیله روابطی که از پیش ارائه شد، نتایج در شکل ۵ نشان می دهد که هزینه عملیات بیشترین سهم را در فرایند تولید دی متیل اتر به خود اختصاص داده است. در مورد هزینه های تجهیزات نیز نتایج در شکل ۶ به صورت نموداری با هم مقایسه شده است و نشان داده که هزینه مربوط به برج های تقطیر بیش ترین سهم را که ۶۲ درصد از کل هزینه تجهیزات می باشد را داشته و هزینه های راکتور و مبدل گرمایی به ترتیب ۲۹ و ۹ درصد هزینه تجهیزات است. از این رو مشخص است که هزینه واحد تولید دی متیل اتر بستگی زیادی به هزینه مربوط به برج های تقطیر دارد. بنابراین با استفاده از طراحی های جدید در خصوص ستون تقطیر، می توان هزینه ها را به مقدار قابل توجهی کاهش داد.



شکل ۵: مقایسه هزینه‌های مربوط به واحد تولیدی متیل اتر



شکل ۶: مقایسه هزینه‌های مربوط به تجهیزات مختلف در واحد تولیدی متیل اتر

نتیجه گیری

با توجه به کاربردهای فراوان دی متیل اتر و همچنین اهمیت تولید دی متیل اتر در صنعت نفت کشور، در این مطالعه سعی شد ضمن معرفی این ماده و کاربرد های آن، برآوردی اقتصادی از این واحد در صنعت نفت ارائه گردد. لازمه این امر شبیه سازی فرایند های واحد تولید دی متیل اتر بود؛ لذا با استفاده از شبیه ساز HYSYS این هدف محقق شد. نتایج به دست آمده نشان داد که هزینه مربوط به برج تقطیر تاثیر زیادی در هزینه های این واحد دارد. لذا طراحی های جدیدی که می توانست این هزینه ها را کاهش دهد نظیر ستون تقطیر کوپل شده حرارتی و ستون تقطیر با دیواره جداکننده و ستون تقطیر یکپارچه حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. از این رو امیدواریم که با مطالعات بیش تر در این زمینه و طراحی هایی مناسب تر و به صرفه تر به این مهم دست یابیم.



منابع

1. Shirtum R. P., Davison R. R., Anthony R. G. , " Conversion of coal-based methanol to gaseous fuel proposed", Oil & Gas J, 1977, 75(45), pp.106-109.
2. Troy A. Semelsberger, Rodney L. Borup, Howard L. Greene, "Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel", Journal of Power Sources, 2005.
3. A. W. Wang, S. Weigel, and G. Muraro , Topical Report "Molecular Sieves as Catalyst for Methanol Dehydration", Air Products and Chemicals Inc., 2002.
4. T.H. Fleischa, A. Basub, R.A. Sillsc, " Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond", Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2012, pp. 94-107.
5. F. Trippea, M. Fröhlinga, F. Schultmanna, R. Stahlb, E. Henrichb, A. Dalaic, " Comprehensive techno-economic assessment of dimethyl ether (DME) synthesis and Fischer–Tropsch synthesis as alternative process steps within biomass-to-liquid production", Fuel Processing Technology, 2013, pp. 577–586.
6. G. Thomasa, B. Fenga, A. Veeraragavana, M.J. Clearyb, N. Drinnanc, " Emissions from DME combustion in diesel engines and their implications on meeting future emission norms", Fuel Processing Technology, 2014, pp. 286–304.
7. A. García-Trenco, A. Martínez, Catalysis Today, " The influence of zeolite surface-aluminum species on the deactivation of CuZnAl/zeolite hybrid catalysts for the direct DME synthesis", 2014, pp. 144–153.
8. B. Saboura, M. H. Peyrovia, T. Hamoulea, M. Rashidzadehb, " Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Al-HMS catalysts", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, pp. 222–227.
9. S. Hassanpour, F. Yaripour, M. Taghizadeh , Fuel. Process. Technol., " Performance of modified H-ZSM-5 zeolite for dehydration of methanol to dimethyl ether", 2010, pp.1212-1221.
10. Y. Lee, J. Kim, J. Bae, C. Shin , K. Jun. , " Phosphorus induced hydrothermal stability and enhanced catalytic activity of ZSM-5 in methanol to DME conversion", Fuel, 2009, 88, pp.1915-1921.
11. F. Raouf, M. Taghizadeh, A. Eliassi, F. Yaripour, " Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over γ -alumina", Fuel, 2008, 87, pp. 2967-2971.
12. V. Vishwanathan, K. Jun, J. Kim , " Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts", Appl. Catal. A Gen., 2004, 276, pp. 251-255.
13. A.A. Kiss, R.M. Ignat., " Revamping Dimethyl Ether Separation to a Single-Step Process", Chem. Eng. Technol., 2013, 36, pp.1261-1267.
14. O. Yildirim, A.A. Kiss, E.Y. Kenig , " Dividing wall columns in chemical process industry: A review on current activities", Sep. Purifi. Technol., 2011, 80, pp. 403-417.
15. A.A. Kiss, D.J.P.C. Suszwalak, " Innovative dimethyl ether synthesis in a reactive dividing-wall column", Computers & Chemical Engineering, 2012, 38, pp. 74-81.
16. F.I. Gomez-Castro, M.A. Rodriguez-Angeles, J.G. Segovia-Hernandez, C. Gutiérrez-Antonio, A. Briones-Ramirez, " Innovative dimethyl ether synthesis in a reactive dividing-wall column", Chem. Eng. Technol., 2011, 34, pp. 2051-2058.
17. I. Dejanovic, L. Matijašević, Z. Olujic, " Dividing wall column—A breakthrough towards sustainable distilling", Chem. Eng. Process., 2010, 49, pp. 559–580.



- 18.N. Asprion, G. Kaibel," Dividing wall columns: Fundamentals and recent advances", Chem. Eng. Process., 2010, 49,pp. 139-146.
- 19.N. Sotudeh, B.H. Shahraki," Extension of a Method for the Design of Divided Wall Columns", Chem. Eng. Technol., 2007,30,pp. 1284-1291.
- 20.A.A. Kiss, R.M. Ignat, S.J.F. Landaeta, A.B. D Haan," Intensified process for aromatics separation powered by Kaibel and dividing-wall columns",Chem.Eng.Process., 2013,pp.39-48.
- 21.A.A.Kiss. Advanced Distillation Technologies Design, Control and Applications. 1st ed., John Wiley and Sons Ltd, 2013.
- 22.A.A. Kiss, D.J-P.C. Suszwalak," Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns', Sep. Purifi. Technol.,2012, 86, pp. 70-78
- 23.E. Diez, P. Langston, G. Ovejero, M.D. Romero," Economic feasibility of heat pumps in distillation to reduce energy use", Appl. Thermal. Eng., 2009, 29, pp.1216-1223.
- 24.R.K. Sinnott Coulson&Richardson's,"ChemicalEngineering",Vol.6,3rded.,Oxford,Elsevier, 1999.
- 25.O. Levenspiel, "Chemical reaction engineering", New York, John Wiley and Sons, 1999.