

شبیه‌سازی و بررسی تاثیر پارامترهای عملیاتی در فرایند تبدیل متانول به پروپیلن

آسیه علیجانی^۱، مسعود بهشتی^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران
^۲ عضو هیئت علمی گروه مهندسی شیمی دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

دریافت: ۹۲/۱۱/۶ پذیرش: ۹۳/۲/۲۸

چکیده

با توجه به رشد روز افزون مصرف پروپیلن به عنوان یکی از اولفین‌های پایه در تولید پلیمرهای گوناگون و خوراک اصلی صنایع پتروشیمی، روش‌های مستقیم تولید آن و از جمله تولید پروپیلن از متانول (MTP) مورد توجه قرار گرفته‌است. از میان فرایندهای تولید پروپیلن، فرایند MTP جهت بومی کردن و توسعه دانش فنی در ایران انتخاب شده‌است. به لحاظ اهمیت دو راکتور موجود در این فرایند، سینتیک‌های مختلف به منظور شبیه‌سازی و پیش‌بینی رفتار این راکتورها و تاثیر مهم‌ترین پارامترهای عملیاتی در تجهیزات اصلی این فرایند، مورد بحث و بررسی قرار گرفت. به طور کلی می‌توان با افزایش دمای خوراک ورودی به راکتور، کاهش دمای جریان‌های خوراک در برج خنک‌کننده، افزایش نسبی بار حرارتی ریبویلر در برج جداساز متانول، افزایش افت فشار و کاهش دمای سینی خوراک در برج هگزان زدا و استفاده از جریان خنک‌کننده میان مرحله‌ای راندمان فرایند را افزایش داد.

کلمات کلیدی: پروپیلن، متانول، MTP، دی‌متیل اتر، فرایند، شبیه‌سازی

مقدمه

پروپیلن با فرمول شیمیایی $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ، بی‌شک یکی از قدیمی‌ترین مواد اولیه‌ی مورد استفاده در صنایع پتروشیمی و از ابتدایی‌ترین اولفین‌های سبک به شمار می‌رود. این ماده به طور گسترده در آلکیلاسیون و یا خوراک فرایند پلیمر- بنزین، برای بهبود عدد اکتان بنزین مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین مقادیر

* masbeh@yahoo.com

زیادی از پروپیلن در صنایع پلاستیک‌سازی به صورت پلی پروپیلن و در صنایع شیمیایی از مشتقات اصلی آن یعنی اکریلونیتریل، اکسید پروپیلن، اکسوالکل‌ها، کیومن، اسیداکریلیک و ۲- پروپانول استفاده می‌گردد. موارد مصرف پروپیلن به سه دسته اصلی تقسیم می‌شود: مصارف پالایشگاهی (پروپیلن با خلوص ۷۰٪- ۵۰٪)، مصارف شیمیایی (پروپیلن با خلوص ۹۶٪-۹۲٪)، مصارف پلیمری (پروپیلن با خلوص بیش تر از ۹۵٪) [۱].

منابع تولید پروپیلن شامل دو دسته هستند. منابع اولیه که عمده‌ترین روش تولید پروپیلن و از جمله‌ی روش‌های غیر مستقیم محسوب می‌گردند عبارتند از: شکست هیدروکربن‌ها با استفاده از بخار آب^۱، شکست کاتالیستی بستر سیالی^۲. منابع ثانویه که در آن‌ها پروپیلن هدف اصلی به شمار می‌آید: هیدروژن زدایی از پروپان^۳ (PDH)، تحول اولفین‌ها (Metathesis)، تبدیل متانول به اولفین‌ها^۴ (MTO) و تبدیل متانول به پروپیلن^۵ (MTP) [۲].

در صنایع پتروشیمی، به دلیل وجود تولیدکنندگان متعدد و رقابت نزدیک کشورهای تولیدکننده مواد پایه، استفاده از تکنولوژی‌های جدید بسیار به صرفه خواهد بود. از بین روش‌های ذکر شده تنها روش‌های MTO، PDH و MTP روش تولید مستقیم پروپیلن هستند که با توجه به رشد روز افزون مصرف این ماده، استفاده از این روش‌ها مقرون به صرفه می‌باشد.

تکنولوژی تولید مستقیم اولفین‌ها با استفاده از متانول، تاکنون توسط چندین شرکت مورد بررسی و به مرحله اجرا در آمده است. در این میان فرایند تبدیل متانول به پروپیلن توسط شرکت Lurgi و تبدیل متانول به اولفین‌ها توسط شرکت UOP/Hydro به لحاظ دارا بودن فاکتورهای مطلوب اقتصادی بیش از فرایندهای دیگر مورد استقبال قرار گرفته‌اند [۲].

در سال‌های اخیر تبدیل متانول به اولفین‌های سبک با هدف افزایش پروپیلن تولیدی در صنعت، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌است. این فرایند با آب‌زدایی از متانول در فاز بخار و تبدیل آن به دی‌متیل‌اتر تحت کاتالیست گاما آلومینا، آغاز و پس از تولید مخلوط تعادلی دی‌متیل‌اتر، متانول و بخار آب، وارد یک راکتور بستر ثابت تولید پروپیلن می‌شود. با توجه به مقدار اندک کک تولید شده، یک فرایند ساده و ناپیوسته به منظور احیاء کاتالیست انجام می‌گیرد. به دلیل تعدد محصولات اولفینی تولید شده، چند مرحله جداسازی و بازگشت این محصولات به سیستم واکنش، مورد نیاز است، که در نهایت بازده پروپیلن تولید شده در حدود ۷۱٪ می‌باشد. محصولات جانبی تولید شده در فرایند Lurgi عبارت است از: LPG، گاز سوخت و بنزین با عدد اکتان بالا [۲].

روش تبدیل متانول به پروپیلن علاوه بر نو و اقتصادی بودن، دارای امتیازات ویژه‌ای برای کشورهایی است که از گاز طبیعی به عنوان خوراک پتروشیمی استفاده می‌کنند. اقتصادی بودن این پروسه به عواملی نظیر قیمت و بازار فروش اولفین‌ها، هزینه متانول خوراک، هزینه کاتالیست و پلنت بستگی دارد.

¹ Steam Cracking

² Fluid Catalytic Cracking

³ Propane Dehydration

⁴ Methanol to Olefins

⁵ Methanol to Propylene

شرح فرایند

فرایند MTP از دو قسمت مهم تشکیل شده است:

۱. بخش تبدیل متانول^۱

۲. بخش بازیابی پروپیلن^۲

در بخش تبدیل متانول، جریان خوراک - متانول خام - پس از ورود به فرایند، در سه مبدل حرارتی تبادل گرما انجام داده و به بخار فوق گرم تبدیل می‌گردد. هدف از انجام این کار فراهم آوردن شرایط مطلوب، به منظور انجام واکنش تبدیل متانول به دی‌متیل‌اتر در راکتور DME می‌باشد. جریان ورودی به راکتور DME به وسیله‌ی جریان خروجی از آن، پیش‌گرم می‌شود. در راکتور بستر ثابت DME که حاوی کاتالیست $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ است، متانول در یک واکنش تعادلی ۷۵٪ به آب و دی‌متیل‌اتر تبدیل می‌گردد. از آنجا که آب از محصولات واکنش است، افزایش بخار آب در این بخش از فرایند، تبدیل تعادلی را کاهش خواهد داد. جریان خروجی از این راکتور همراه با ترکیبات سبک از بخش بازیابی پروپیلن و همچنین متانول خروجی از برج جداساز متانول^۳، خوراک راکتور MTP را تشکیل می‌دهند. در این راکتور، ترکیبات اکسیژن‌دار تحت کاتالیست ZSM-5، به محصولات اولفینی و بعضاً پارافینی، تبدیل می‌شوند. پس از آن محصولات خروجی از راکتور به یک برج سرد کننده^۴ وارد می‌شود، که از آن برای سرد کردن بخار پروپیلن خام و همچنین بازیابی بخش عظیمی از آب و متانول، استفاده می‌گردد. متانول باقیمانده به منظور بازیابی بیش تر، به برج جداساز متانول می‌رود. بخار پروپیلن به همراه بقیه اولفین‌ها از بالای برج Quench خارج و در یک کمپرسور سه مرحله‌ای به منظور مایع کردن کلیه‌ی هیدروکربن‌ها و برای استفاده در قسمت بازیابی پروپیلن تا فشار ۳۳۳ psig فشرده می‌شود.

در بخش بازیابی پروپیلن، هر سه جریان هیدروکربنی که به عنوان فاز سبک از کمپرسورهای بخش قبل خارج شده‌است، خوراک برج اتان‌زدا^۵ را تشکیل می‌دهند. جریان خروجی از انتهای برج اتان‌زدا شامل پروپیلن و هیدروکربن‌های سنگین است. بنابراین همه هیدروکربن‌های سبک و بخار آب باقی‌مانده از بالای برج خارج و به راکتور MTP بازگردانده می‌شوند. قسمتی از جریان خروجی از بالای برج شامل $C_1\text{-}C_2$ خالص به قسمت قبل برگشت داده می‌شود. حجم زیادی از متانول و آب باقیمانده، در جریان ته ماند برج خارج می‌شوند. محصول انتهایی برج اتان‌زدا، خوراک برج پروپان‌زدا^۶، می‌باشد. جریان مقطر خروجی از بالای برج پروپان‌زدا، عمدتاً حاوی پروپیلن و به مقدار کم پروپان است. بخش اعظم محصولات انتهایی برج شامل C_4 و هیدروکربن‌های سنگین‌تر بوده و مقدار بسیار اندک آن را متانول و آب که همراه جریان خوراک به برج

¹ Methanol Conversion Section

² Propylene Recovery Section

³ Methanol Stripper

⁴ Quench Tower

⁵ De-ethanizer

⁶ Depropanizer



وارد شده است، تشکیل می‌دهند. محصول خروجی از بالای برج پروپان‌زدا، خوراک برج پروپیلن^۱ است؛ که در آن پروپیلن از بالای برج به عنوان محصول، بازیابی و در مخازن خارجی ذخیره می‌گردد. پروپیلن بازیابی شده، یک پایه پلیمری با درجه خلوص ۹۹/۷ wt% می‌باشد. محصول خروجی از انتهای برج را عمدتاً پروپان تشکیل می‌دهد. جریان محصول انتهایی برج پروپان‌زدا خوراک برج هگزان‌زدا^۲ است؛ که برای بازیابی محصول جانبی برش بنزین استفاده می‌گردد. بخار مقطر عموماً شامل هیدروکربن‌های C₄-C₆ است و همراه با جریان برگشتی هیدروکربن‌های C₁-C₂، محصول برج اتان‌زدا، به راکتور MTP بازگردانده می‌شود. بخش کوچکی از جریان هیدروکربنی C₄-C₆ به منظور تولید بیشتر هیدروکربن‌هایی همچون ایزوبوتان و ایزوپنتان در سیستم واکنشی MTP مورد استفاده قرار می‌گیرند. این بخش از جریان، متشکل از محصول مقطر مایع برج هگزان‌زدا همراه با دی‌متیل‌اتر تبدیل نشده است.

بررسی عملکرد راکتورهای تولید پروپیلن از متانول

به منظور بررسی و تشریح راکتورهای تبدیل متانول به پروپیلن و همچنین برای تعیین ثوابت و پارامترهای معادلات سینتیکی از طریق انجام آزمایشات، بی‌تردید نیاز به دانستن چگونگی انجام واکنش‌ها و بنابراین تعیین مکانیسم واکنش‌های موجود ضروری است. جزئیات مکانیسم واکنش تبدیل متانول به هیدروکربن‌ها؛ در سال ۱۹۸۳ توسط Chang ارائه شده است. مکانیسم این واکنش را می‌توان به سه مرحله اصلی تقسیم کرد: تولید دی‌متیل‌اتر، تشکیل پیوند اولیه C-C و در نهایت تبدیل محصولات اولیه به هیدروکربن‌های سنگین‌تر، که این مراحل بر اساس تشکیل یون کربونیوم (CH₂⁺) و در محیط اسیدی قابل اجرا می‌باشد [۴].

تحلیل جزئیات راکتور تولید دی‌متیل‌اتر

گرم‌زایی بالای واکنش تبدیل متانول به اولفین‌ها (حدود ۱۰ کیلو کالری بر مول اتیلن)، به طور طبیعی نیاز به استفاده از یک مرحله میانی داشته و آن تولید دی‌متیل‌اتر می‌باشد، که طی واکنشی از آگیری متانول به دست می‌آید. در فرایند MTP، متانول تبخیر شده با یک بستر کاتالیستی اکسید آلومینیم برای تولید مخلوط تعادلی دی‌متیل‌اتر، متانول و بخار آب تماس می‌یابد. راکتور DME مورد استفاده در این فرایند، یک راکتور بستر ثابت و پیوسته است که به دلیل آدیاباتیک بودن راکتور، تغییرات دمایی در طول آن کاملاً محسوس می‌باشد. قطر راکتور ۱۶ft، ارتفاع آن ۴۰ft و ارتفاع بستر کاتالیست ۳۳ft است. در طراحی این راکتور، سرعت ماند^۳ ۵۷۰ h⁻¹ فرض شده است. محدوده‌ی دمای واکنش ۳۰۰ - ۲۵۰ °C و فشار ۲۰ - ۱۰ psig می‌باشد. واکنش تعادلی تبدیل متانول به دی‌متیل‌اتر تا ۷۵٪ پیش می‌رود. تاکنون سینتیک‌های مختلفی برای تبدیل متانول به دی‌متیل‌اتر ارائه شده است. در جدول (۱) به بیان برخی از این سینتیک‌ها و همچنین شرایط تحقق آن‌ها پرداخته می‌شود.

¹ Propylene Column

² Dehexanizer

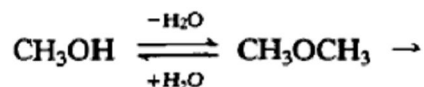
³ space velocity

تحلیل شرایط در راکتور تولید پروپیلن

مخلوط متانول و دی‌متیل‌اتر در حال تعادل، خوراک راکتور بستر ثابت MTP می‌باشند. این راکتور که از پنج بستر کاتالیستی تشکیل شده، از جمله تجهیزات اصلی و مهم در فرایند تولید پروپیلن است. واکنش‌های تبدیل متانول به اولفین‌ها تحت کاتالیست ZSM-5 در هر دو نوع از راکتورهای بستر ثابت و بستر سیال قابل انجام می‌باشد. هنگامی که تشکیل کک خیلی سریع نباشد، راکتورهای آدیاباتیک با بستر ثابت به خاطر حداقل هزینه و سادگی مقیاس ترجیح داده می‌شوند. محدوده‌ی دمای واکنش $400-500^{\circ}\text{C}$ ، فشار ۲۲-۱/۳ bar و درصد تبدیل متانول ۹۶/۲٪ می‌باشد.

معادلات سینتیکی تبدیل متانول به اولفین‌ها

طی ۲۰ سال اخیر مطالعات گسترده‌ای برای دستیابی به جزئیات و دسترسی به معادلات سینتیکی واکنش تبدیل متانول به هیدروکربن‌ها انجام شده‌است. پیچیدگی شبکه این واکنش‌ها، منجر به تلاش محققان در جهت ایجاد محصولات و مواد واکنش‌دهنده به صورت فشرده و تبدیل به تعداد گروه‌های هیدروکربنی کم تر، شده‌است. با وجود این تحقیقات، هنوز مکانیسم این واکنش‌ها در حد قابل قبول تشریح و رفع کامل ابهامات موجود انجام نشده‌است. روند کلی واکنش‌های تبدیل متانول به هیدروکربن‌های مختلف، که توسط بسیاری از محققان مورد توجه و بررسی قرار گرفته است را می‌توان به صورت زیر بیان کرد [۶]:



low molecular olefins → paraffins, aromatics

با توجه به این معادله و جزئیات بیان شده برای مکانیسم واکنش‌ها، در ادامه به بیان و بررسی پاره‌ای از معادلات سینتیکی که تاکنون ارائه شده‌است، خواهیم پرداخت.

معادلات سینتیکی حاکم در راکتور DME

گرم‌زایی بالای واکنش تبدیل متانول به اولفین‌ها (حدود ۱۰ کیلو کالری بر مول اتیلن)، به طور طبیعی نیاز به استفاده از یک مرحله‌ی میانی داشته و آن تولید دی‌متیل‌اتر می‌باشد، که طی واکنشی از آگیری متانول به دست می‌آید. در جدول (۱) به بیان برخی از این سینتیک‌ها و همچنین شرایط تحقق آن‌ها پرداخته شده‌است.



جدول ۱. خلاصه‌ای از سینتیک‌های ارائه شده در تبدیل متانول به دی‌متیل‌اتر [۵]

شماره	سینتیک	محدوده دمایی	فشار	مرجع
۱	$-r_m = \frac{kK_m^2[P_m - (P_w P_d / K_{eq})]}{[1 + 2(K_m P_m)^{1/2} + K_w P_w]^4}$	۲۵۰-۴۰۰ °C	۱۸ bar	Bercic & Levec
۲	$-r_m = \frac{k_2 P_m - (k_2 / K_{eq})(P_d P_w / P_m)}{K_m P_m + (P_w / K_w) + 1}$	۲۵۰-۴۰۰ °C	۱۸ bar	Lu et. al.
۳	$-r_m = \frac{kK_m C_m^2}{[1 + 2(K_m C_m)^{1/2} + K_w C_w]^4}$	۲۵۰-۴۰۰ °C	۱۰۴۳ kPa	Klusacek & Schneider
۴	$-r_m = \frac{k_s K_m^2 (C_m^2 - C_w C_e / K)}{[1 + 2(K_m C_m)^{1/2} + K_w C_w]^4}$	۲۵۰-۴۰۰ °C	۱۰۴۳ kPa	Bercic
۵	$-r_m = \frac{kK_m^2 C_m^2}{[1 + 2(K_m C_m)^{1/2} + K_w C_w]^4}$	۲۵۰ °C	۲/۱ atm	Bercic & Levec
۶	$-r_m = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) P_m$	۲۵۰ °C	۱۵ atm	Bondiera & Naccache

معادلات سینتیکی حاکم در راکتور MTP

در سال ۱۹۹۷ بر اساس طبیعت اتوکاتالیستی واکنش متانول تحت ژئولیت ZSM-5، Chen و Reagan مدل ساده زیر را ارائه کرده اند:



که در آن A و B و C به ترتیب عبارتند از: ترکیبات اکسیژن‌دار، اولفین‌ها و آروماتیک‌ها/پارافین‌ها. این مدل ساده، در بردارنده‌ی محدوده‌ی وسیعی از ترکیبات آلی مورد نظر در فرایند تولید اولفین‌ها است، اما از مشکلات اصلی آن، عدم دستیابی به جزئیات ترکیبات تولید شده مورد نظر می‌باشد [۷]. در سال ۱۹۸۰، Chang با اضافه کردن یک مرحله‌ی بیومولکولی و با افزایش یون CH_2 : در تولید اولفین‌های اولیه، مدل ارائه شده توسط Chen و Reagan را بهبود بخشید [۸]. جزئیات و تحلیل نسبتاً دقیق مکانیسم تبدیل متانول و تولید هیدروکربن‌های مختلف، در سال ۱۹۸۳ توسط Mihail انجام شده‌است. اولین مدل ارائه شده توسط Mihail، شامل تعدادی واکنش خطی مستقل است که از واکنش کلی تبدیل متانول به دست آمده‌است. مکانیسم واکنش بر اساس ماده‌ی واسطه‌ی تولید شده CH_2 ، در مجموعه‌ای از واکنش‌های شیمیایی، متشکل از ۲۷ واکنش و ۱۸ جزء مولکولی، می‌باشد. پارامترهای سینتیکی در این معادلات با استفاده از روش‌های بهینه‌سازی غیرخطی مشخص شده‌است، که با پیش‌بینی یک مدل، پارامترهای محاسبه شده تطابق قابل قبولی با داده‌های آزمایشگاهی و داده‌های موجود در پژوهش‌های گذشته دارند [۹]. همچنین Mihail و همکارانش در سال ۱۹۸۳، دومین مدل سینتیکی را برای تبدیل متانول به هیدروکربن‌ها تحت ژئولیت ZSM-5 با نسبت $SiO_2/Al_2O_3=20$ ارائه کرده‌اند. این مکانیسم شامل ۵۳ واکنش و ۳۲ ترکیب شیمیایی می‌باشد که در جدول (۲) قابل مشاهده می‌باشد. در این مدل فرض شده‌است که دی‌متیل‌اتر در

یک واکنش تعادلی با متانول، تولید یون CH_2 : کرده و سپس با حمله این یون به ترکیبات اکسیژن دار، ابتدا ترکیبات اولفینی سبک و پس از آن اولفین‌های سنگین تولید خواهد شد. اولفین‌ها نیز با تولید یون‌های کربونیوم، آروماتیک‌ها و پارافین‌ها را تشکیل می‌دهند [۱۰]. با توجه به این سینتیک و همچنین سینتیک-های قبل، پیچیدگی مکانیسم واکنش تولید اولفین‌ها با استفاده از متانول، کاملاً مشهود می‌باشد. در سال ۱۹۹۰، Sedran سه مدل سینتیکی متفاوت برای تبدیل متانول به هیدروکربن‌های مختلف تحت کاتالیست ZSM-5 و در محدوده دمایی $302-370^\circ\text{C}$ پیشنهاد کرده‌است. مدل‌های ارائه شده بر اساس تولید هیدروکربن‌های سبک و همچنین پیش‌بینی چگونگی غیر فعال شدن کاتالیست می‌باشد. در سه مکانیسم پیشنهادی، مخلوط متانول و دی‌متیل‌اتر به صورت یک ترکیب فشرده، در واکنش‌ها به مصرف می‌رسند. از جمله مشکلات این مدل‌ها می‌توان به محدودیت تولید هیدروکربن‌های سنگین‌تر از پروپان و پروپیلن اشاره کرد [۱۱].

Schoenfelder و همکارانش در سال ۱۹۹۴ نیز شماتیکی از این واکنش‌ها بر حسب ترکیبات فشرده که شامل هفت گروه هیدروکربنی می‌باشد، ارائه کرده‌اند که در شکل (۱) قابل مشاهده می‌باشد. این ترکیبات فشرده عبارتند از: ترکیبات اکسیژن دار (A)، اتیلن (B)، پروپیلن (C)، بوتن (D)، پارافین‌ها (E)، متان، منوکسیدکربن، هیدروژن (F) و آب (W). به دلیل ثابت تعادلی بالای واکنش تبدیل متانول به دی‌متیل‌اتر، ترکیبات اکسیژن‌دار یعنی MEOH و DME به صورت یک ترکیب فشرده و در تعادل دائمی در نظر گرفته شده‌اند. بر اساس این مدل سینتیکی که در یک راکتور بستر ثابت استاندارد و در شرایط دمایی $400-500^\circ\text{C}$ و فشار اتمسفری به دست آمده، درصد تبدیل خوراک بالغ بر ۹۸٪ و مقادیر گزینش‌پذیری اولفین‌ها بسیار بالا گزارش شده‌است. [۶]. در سال ۱۹۹۵، Bos و همکارانش یک مدل سینتیکی بر اساس کاتالیست SAPO-34 برای فرایند تبدیل متانول به اولفین‌ها ارائه کرده‌اند. شماتیک نهایی واکنش، شکل (۲)، شامل ۱۲ معادله‌ی شیمیایی است که از ۶ محصول فشرده به علاوه‌ی کک تشکیل شده‌است. واکنش‌های ۸ و ۱۲، واکنش درجه دوم هستند. بقیه‌ی واکنش‌ها نیز درجه یک فرض شده‌اند [۱۲]. Gayubo نیز در سال ۲۰۰۳، به منظور بررسی سینتیک برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر غیر فعال شدن کاتالیست ZSM-5 در فرایند MTO، از مکانیسم واکنشی با چهار ترکیب فشرده استفاده کرده‌است. مزیت این روش به بقیه‌ی روش‌ها، در نظر گرفتن برش نفتی بنزین به عنوان یکی از محصولات تولیدی در این مکانیسم می‌باشد [۱۳]. از جمله مشکلات اصلی مدل‌های فشرده، وابستگی شدید سرعت واکنش و ضرایب تعادلی به ترکیب درصد اجزای خوراک و شرایط واکنش می‌باشد. همچنین با توجه به این که در این گونه مدل‌ها جزئیات مقادیر محصولات تولید شده به طور کامل مشخص نیست، نمی‌توان از آن‌ها در آنالیز ترکیبات تولید شده در طول یک فرایند پیچیده، بهره جست [۴]. به دلیل پیچیدگی مکانیسم تبدیل فرایند تبدیل متانول به اولفین‌ها، علی‌رغم تحقیقات گسترده در این زمینه، هنوز مکانیسم قابل قبولی پیشنهاد نشده‌است.

در مکانیسم پیشنهادی توسط Park و Froment در سال ۲۰۰۱، که تحت کاتالیست HZSM-5 ارائه شده، بر اساس مراحل ابتدایی، تولید محصولات اولیه و سپس با استفاده از آن تولید محصولات سنگین‌تر و بر اساس مکانیسم تولید یون کربونیوم مدل شده‌است. با در نظر گرفتن تعداد ترکیبات اولفینی مورد نظر و



همچنین یون‌های کربونیوم تولید شده در مراحل ابتدایی، تعداد ترکیبات به عدد ۲۲۵ خواهد رسید. علاوه بر آن برای محاسبه ثوابت سرعت، نیاز به تعیین تعداد مراحل ابتدایی می‌باشد، که با لحاظ کلیه مکانیسم‌های پروتون‌دار شدن، از دست دادن پروتون، متیلاسیون، الیگومراسیون و شکست به وسیله‌ی اشعه‌ی β ، تعداد مراحل اولیه، ۷۲۶ مرحله خواهد شد [۱۴]. به دلیل زیاد بودن تعداد موجود ترکیبات در این مدل و همچنین تعداد مراحل تعریف‌شده آن، حجم محاسبات مربوطه زیاد شده و بنابراین نمی‌توان از این مکانیسم در شبیه‌سازی فرایند MTP، استفاده کرد.

منگز و همکاران تحقیقات گسترده‌ای را روی اثرات فسفات آلومینیم به عنوان یک پرکن بهینه در ساختار کاتالیست HZSM-5 در این سیستم انجام داده‌اند و مدل سینتیکی مناسبی نیز تعیین نمودند [۱۵].

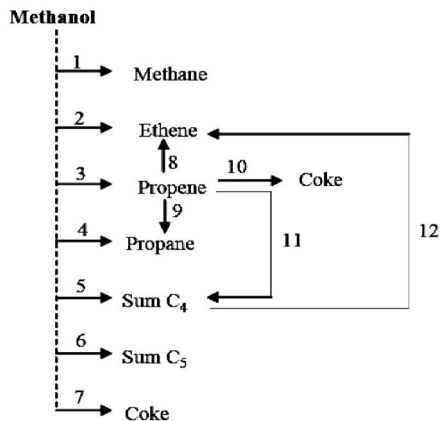
جدول ۲. مدل سینتیکی ارائه شده توسط Mihall [۱۰]

Reactions	$\ln k_0$	E (KJ/Kmol)
I). <u>Methanol reactions:</u>		
1) $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	7.01	41850.0
2) $2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	8.98	1674.0
	Inverse:	7.89
3) $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow 2\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.58	9207.0
II). <u>Light olefins formation from carbene and oxygenates:</u>		
4) $:\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	22.48	0.0
5) $:\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	23.18	0.0
6) $:\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	22.36	0.0
III). <u>Higher olefins formation from carbene and light olefins:</u>		
7) $:\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6$	23.71	0.0
8) $:\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$	24.23	0.0
9) $:\text{CH}_2 + \text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{10}$	24.38	0.0
10) $:\text{CH}_2 + \text{C}_5\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$	25.48	0.0
11) $:\text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{14}$	24.98	0.0
IV). <u>Methane formation from carbene and hydrogen:</u>		
12) $:\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	25.58	0.0
V). <u>Carbenium ions formation from olefins:</u>		
13) $\text{C}_2\text{H}_4 \leftrightarrow \text{C}_2^+\text{H}_3$	-2.90	2092.5
	Inverse:	1.30
14) $\text{C}_3\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_3^+\text{H}_5$	-0.22	1255.5
	Inverse:	1.30
15) $\text{C}_4\text{H}_8 \leftrightarrow \text{C}_4^+\text{H}_7$	0.60	836.0
	Inverse:	1.30
16) $\text{C}_5\text{H}_{10} \leftrightarrow \text{C}_5^+\text{H}_9$	0.93	836.0
	Inverse:	1.30
VI). <u>Carbenium ions attack on light olefins giving higher olefins (oligomerization):</u>		
17) $\text{C}_2^+\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$	10.88	0.0
18) $\text{C}_3^+\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{10}$	10.88	0.0
19) $\text{C}_4^+\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$	10.88	0.0
20) $\text{C}_5^+\text{H}_9 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{14}$	10.88	0.0
VII). <u>Carbenium ions attack on higher olefins giving paraffins and dienes:</u>		

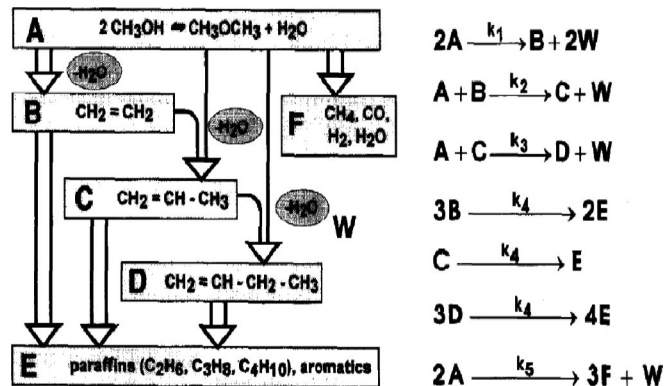


21) $C_2^+H_5 + C_6H_{12} \rightarrow C_2H_6 + C_6H_{10}$	10.88	0.0
22) $C_2^+H_5 + C_7H_{14} \rightarrow C_2H_6 + C_7H_{12}$	14.38	0.0
23) $C_3^+H_7 + C_6H_{12} \rightarrow C_3H_8 + C_6H_{10}$	12.88	0.0
24) $C_3^+H_7 + C_7H_{14} \rightarrow C_3H_8 + C_7H_{12}$	14.38	0.0
25) $C_4^+H_9 + C_6H_{12} \rightarrow C_4H_{10} + C_6H_{10}$	12.88	0.0
26) $C_4^+H_9 + C_7H_{14} \rightarrow C_4H_{10} + C_7H_{12}$	14.38	0.0
27) $C_5^+H_{11} + C_6H_{12} \rightarrow C_5H_{12} + C_6H_{10}$	12.88	0.0
28) $C_5^+H_{11} + C_7H_{14} \rightarrow C_5H_{12} + C_7H_{12}$	14.38	0.0
VIII). <u>Carbenium ions attack on dienes giving paraffins and cyclodienes:</u>		
29) $C_3^+H_7 + C_6H_{10} \rightarrow C_6H_8 + C_3H_8$	17.38	0.0
30) $C_3^+H_7 + C_7H_{12} \rightarrow C_7H_{10} + C_3H_8$	17.38	0.0
31) $C_4^+H_9 + C_6H_{10} \rightarrow C_6H_8 + C_4H_{10}$	17.38	0.0
32) $C_4^+H_9 + C_7H_{12} \rightarrow C_7H_{10} + C_4H_{10}$	17.38	0.0
33) $C_5^+H_{11} + C_6H_{10} \rightarrow C_6H_8 + C_5H_{12}$	17.38	0.0
34) $C_5^+H_{11} + C_7H_{12} \rightarrow C_7H_{10} + C_5H_{12}$	17.38	0.0
IX). <u>Carbenium ions attack cyclodienes giving paraffins and aromatics:</u>		
35) $C_3^+H_7 + C_6H_8 \rightarrow C_6H_6 + C_3H_8$	21.88	0.0
36) $C_3^+H_7 + C_7H_{10} \rightarrow C_7H_8 + C_3H_8$	21.88	0.0
37) $C_4^+H_9 + C_6H_8 \rightarrow C_6H_6 + C_4H_{10}$	21.88	0.0
38) $C_4^+H_9 + C_7H_{10} \rightarrow C_7H_8 + C_4H_{10}$	21.88	0.0
39) $C_5^+H_{11} + C_6H_8 \rightarrow C_6H_6 + C_5H_{12}$	21.88	0.0
40) $C_5^+H_{11} + C_7H_{10} \rightarrow C_7H_8 + C_5H_{12}$	21.88	0.0
X). <u>Aromatics condensation:</u>		
41) $2C_6H_6 \rightarrow C_{10}H_8 + C_2H_4$	29.75	83600.0
42) $2C_6H_6 \rightarrow C_9H_8 + C_2H_4 + C$	28.68	125550.0
XI). <u>Aromatics alkylation:</u>		
43) $CH_3OH + C_6H_6 \rightarrow C_7H_8 + H_2O$	12.13	17158.5
44) $CH_3OH + C_7H_8 \rightarrow C_8H_{10} + H_2O$	13.01	15484.5
45) $CH_3OH + C_8H_{10} \rightarrow C_9H_{12} + H_2O$	12.70	13810.5
46) $CH_3OH + C_9H_{12} \rightarrow C_{10}H_{14} + H_2O$	12.61	13392.0
47) $CH_3OH + C_{10}H_{14} \rightarrow C_{11}H_{16} + H_2O$	12.34	12973.5
48) $CH_3OH + C_{11}H_{16} \rightarrow C_{12}H_{18} + H_2O$	7.31	15484.5
49) $CH_3OH + C_{10}H_8 \rightarrow C_{11}H_{10} + H_2O$	13.01	16551.7
50) $CH_3OH + C_{11}H_{10} \rightarrow C_{12}H_{12} + H_2O$	11.63	16112.2
XII). <u>Paraffins demethanization:</u>		
51) $C_5H_{12} \rightarrow C_4H_8 + CH_4$	17.05	96255.0
52) $C_4H_{10} \rightarrow C_3H_8 + CH_4$	19.09	109647.0
53) $C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	21.71	123457.5

ادامه جدول ۲. مدل سینتیکی ارائه شده توسط Mihall [۱۰]



شکل ۲- شماتیک واکنش تبدیل متانول به ترکیبات اولفینی توسط Bos و همکاران [۱۲]



شکل ۱- شماتیک مدل سینتیکی برای واکنش MTO توسط Schoenfelder و همکاران [۶]

شبیه‌سازی فرایند

در این بخش، شبیه‌سازی فرایند MTP به وسیله نرم‌افزار AspenHYSYS(7.1) انجام شده‌است. شبیه‌سازی فرایند MTP از دو قسمت اصلی یعنی بخش تبدیل متانول و بخش بازیابی پروپیلن تشکیل شده‌است. فرضیات در نظر گرفته شده برای شبیه‌سازی به شرح زیر می‌باشد:

- معادله حالت PRSV^۱
 - حذف حلقه‌های تو در تو تبادلگرهای گرمایی
 - تعریف برش نفتی بنزین با استفاده از منحنی نقاط جوش واقعی^۲ (TBP) و خواص فیزیکی بنزین.
- در این قسمت با استفاده از معادلات سینتیکی معرفی شده در بخش قبلی، به شبیه‌سازی این تجهیزات و مقایسه‌ی نتایج حاصل از آن‌ها پرداخته شده‌است. در جدول (۳) نتایج مذکور برای راکتور DME نشان داده شده‌است. از جمله نکاتی که می‌توان در توجیه خطای موجود در بقیه معادلات ذکر کرد این است که معادلات سینتیکی تنها برای محدوده‌ای از دما و فشار در شرایط آزمایشگاهی ارائه شده و قابل بررسی می‌باشند. علاوه بر این با توجه به محدودیت نرم‌افزارهای شبیه‌ساز در تعریف نیروهای بین مولکولی و اثر مواد بر یکدیگر، خطای ظاهر شده طبیعی خواهد بود. به منظور شبیه‌سازی راکتور MTP نیز، نیاز به دانستن یک مدل سینتیکی جامع است که از میان مدل‌های ارائه شده در قبل، دو مدل ارائه شده توسط Schoenfelder و Mihall به دلایل زیر انتخاب شده‌اند:
- این مدل‌ها از لحاظ شرایط عملیاتی مانند دما، فشار، نوع راکتور، کاتالیست مورد استفاده و ... تطابق قابل قبولی با شرایط فرایند MTP دارند.
 - معادلات سینتیکی پیشنهادی بین مواد واکنش‌دهنده و محصولات، معادلات پیچیده و غیر قابل تعریف برای نرم‌افزار شبیه‌ساز نمی‌باشد.

¹ Peng Robinson Stryjek -Vera

² True Boiling Point

این دو مدل جامعیت بیش تری نسبت به بقیه‌ی مدل‌ها دارند؛ بدین معنی که ترکیبات اولفینی مهم مانند پروپیلن، اتیلن و بوتن، از جمله محصولات واکنش‌های بیان شده در این مدل‌ها می‌باشند. برای مقایسه نتایج حاصل از شبیه‌سازی با استفاده از مدل Schoenfelder با نتایج واقعی، درصد کربن تولید شده^۱ (C_i) به صورت زیر تعریف شده است:

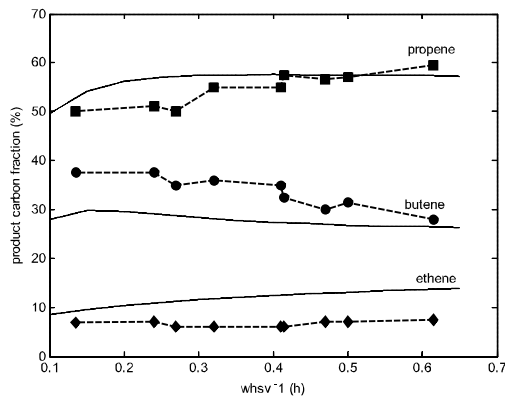
$$C_i = \frac{Y_i \cdot n_{c,i}}{\sum_{j=1}^N Y_j \cdot n_{c,j}} \quad (2)$$

که در آن، Y_i غلظت مولی ترکیبات کربن‌دار و $n_{c,i}$ عبارت از تعداد اتم‌های کربن می‌باشد. نتایج حاصل از شبیه‌سازی این راکتور در دو دمای 450°C و 500°C که در طول راکتور، ثابت می‌ماند، در شکل (۳) نشان داده شده‌است. در این نمودارها، whsv عبارت از نسبت دبی جرمی محصولات به جرم کاتالیست است که از این پارامتر به عنوان زمان ماند مواد واکنش دهنده در راکتور استفاده می‌شود. کسر کربن تولید شده نیز از رابطه‌ی ذکر شده در بالا قابل محاسبه می‌باشد. نتایج برای سه ترکیب اولفینی پروپیلن، اتیلن و بوتن که از مهم‌ترین محصولات فرایند تبدیل متانول به پروپیلن به شمار می‌روند نشان داده شده است. طبق نمودارها، پیش‌بینی نتایج حاصل از آزمایش با استفاده از شبیه‌ساز، با تقریب قابل قبولی، امکان پذیر می‌باشد. مدل Mihall که متشکل از ۵۳ واکنش و ۳۲ جزء مولکولی است، یکی از مدل‌های جامع ارائه شده برای فرایند تبدیل متانول به پروپیلن می‌باشد. کلیه‌ی واکنش‌های این مدل، در قبل نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول (۲) قابل مشاهده می‌باشد، از یون‌های CH_2 و آلکیل‌های سبک، به عنوان ماده‌ی واسطه در تبدیل و یا تولید بعضی از ترکیبات استفاده شده‌است. این آزمایش در شرایط عملیاتی 648 K و فشار اتمسفری انجام شده‌است. راکتور بستر ثابت مورد آزمایش از 10 cm^3 کاتالیست ZSM-5 با نسبت $\text{Si/Al}=20$ تشکیل شده‌است. قطر و ارتفاع راکتور نیز به ترتیب برابر با 20 و 200 میلی‌متر می‌باشد. پس از تعریف واکنش‌های مذکور در شبیه‌ساز، به ازای خوراکی معادل 0.274 kg/s متانول خام، نتایج حاصل از شبیه‌سازی با نتایج آزمایشگاهی مقایسه شده و در جدول (۴) قابل مشاهده است.

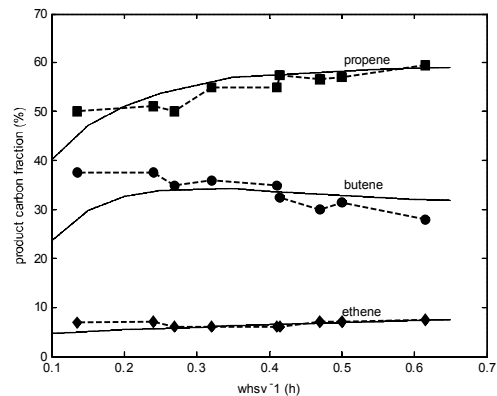
جدول ۳- نتایج حاصل از شبیه‌سازی راکتور DME با استفاده از معادلات سینتیکی مختلف

Lu et. al.		Bercic & Levec		Bondiera & Naccache		--	مدل سینتیکی
درصد خطا	نتایج شبیه‌سازی (lb/hr)	درصد خطا	نتایج شبیه‌سازی (lb/hr)	درصد خطا	نتایج شبیه‌سازی (lb/hr)	PFD های (lb/hr)	ترکیبات
۰/۶۹	۱۱۴.۰۲۱/۰۱۳	۰/۴۲۵	۱۱۴.۳۳۳/۶۲۵	۰/۴۲۰	۱۱۴.۷۷۴/۳۴۵	۱۱۴.۸۲۲	متانول
-۰/۲۵	۲۴۸.۲۱۰/۰۴۴	-۰/۱۶	۲۴۷.۹۸۵/۳۱۱	-۰/۰۲۷	۲۴۷.۶۶۸/۵۵۵	۲۴۷.۶۰۱	دی متیل اتر
-۰/۲۰	۹۷.۰۶۱/۵۵۷	-۰/۱۱	۹۶.۹۷۳/۶۷۶	-۰/۰۱۹	۹۶.۸۴۹/۸۱۰	۹۶.۸۶۸	آب
-۰/۰۰۴	۴۵۹.۲۹۲/۶۱۴	-۰/۰۰۴	۴۵۹.۲۹۲/۶۱۲	-۰/۰۰۴	۴۵۹.۲۹۲/۶۱۰	۴۵۹.۲۹۱	دبی جرمی کل
۳۷۷/۹ °C		۳۷۷/۸ °C		۳۷۲/۵ °C		۳۰۰ °C	دما
۰/۲۳۴ psig		۰/۱۶۳ psig		۱۷ psig		۱۸/۷ psig	فشار

¹ Product Carbon Fraction



(ب)



(الف)

شکل ۳- مقایسه توزیع محصولات شبیه سازی شده (خطوط) و نتایج آزمایشگاهی (علائم) در راکتور بستر سیالی در دمای (الف) ۴۵۰ °C و (ب) ۵۰۰ °C در سینتیک Schoenfelder

شماتیک شبیه‌سازی شده‌ی دو بخش اصلی این فرایند، یعنی بخش تبدیل متانول و بخش بازیابی پروپیلن، به ترتیب در شکل (۴) نشان داده شده‌است. در ادامه نتایج حاصل از شبیه‌سازی ستون‌های تقطیر و برج جذب، با داده‌های مربوط به فرایند MTP در جدول (۵) مقایسه و درصد خطای موجود، ارائه شده است. همان طور که قابل مشاهده است، نتایج، تطابق قابل قبولی با داده‌های موجود در PFD فرایند دارد.

شبیه‌سازی برج Quench

برج Quench برای بازیابی متانول واکنش نداده از جریان‌های ورودی و انتقال آن به برج جداساز به کار می‌رود. همچنین آب تولید شده در راکتورها، در این برج جدا شده و به بخش پساب هدایت می‌گردد. معضل اصلی در شبیه‌سازی این برج، غلبه بر پیوند هیدروژنی مابین مولکول‌های آب و دی‌متیل‌اتر می‌باشد.

شبیه‌سازی برج جداساز متانول

این برج، وظیفه جداسازی متانول و آب خروجی از برج Quench و بازگرداندن متانول هدر رفته به راکتور MTP را دارد. جریان ورودی به برج، حاوی متانول، آب و مقدار بسیار اندکی دی‌متیل‌اتر است.

شبیه‌سازی برج اتان زُدا

برج اتان زُدا برای جداسازی بخش اعظم گازهای غیر قابل کندانس C₁ و C₂ و هیدروکربن‌های سبک دیگر طراحی شده است. جریان‌های ورودی به این برج، اغلب ترکیبات را در بر می‌گیرد.

شبیه‌سازی برج پروپان زُدا

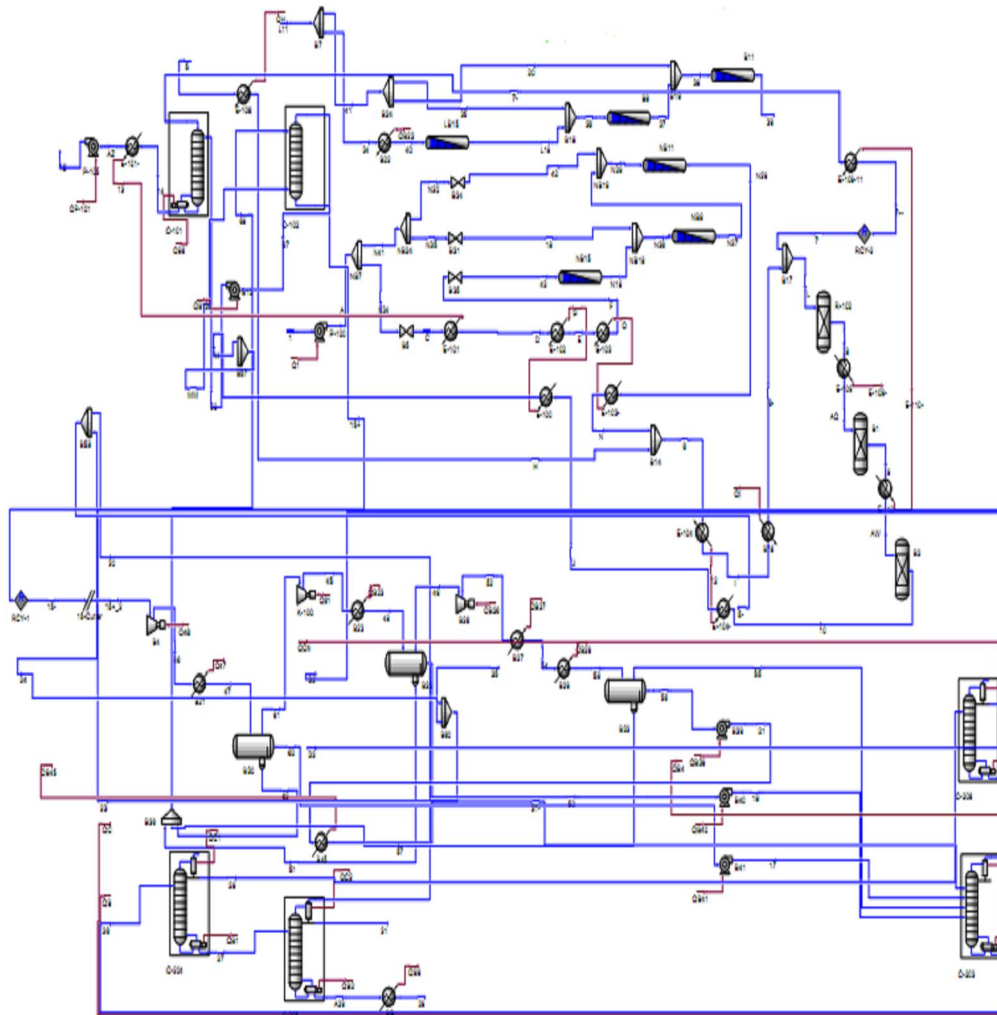
برج پروپان زُدا، به منظور جداسازی پروپیلن و پروپان از ترکیبات سنگین‌تر به کار می‌رود. بازیابی حداکثری پروپیلن از سایر ترکیبات، هدف اصلی در شبیه‌سازی این برج می‌باشد.

شبیه‌سازی برج هگزان‌زدا

در برج هگزان‌زدا محصولات طی سه جریان جدا می‌شوند. جریانی از برج که بیشترین مقدار هیدروکربن‌های محدوده C_4-C_6 را در بر می‌گیرد؛ با داشتن حداکثر میزان دی‌متیل اتر موجود در بخش جداسازی و تفکیک، از بالای برج خارج می‌گردد. برش بنزین از پایین برج به دست می‌آید. باقی‌مانده ترکیبات به صورت مقطر از بالای برج خارج می‌شود. افزایش بازیابی برش بنزین در این برج، باعث افزایش بهره‌وری و راندمان آن می‌گردد.

شبیه‌سازی برج پروپیلن

برج پروپیلن، برای بازیابی پروپیلن از سایر ترکیبات از جمله پروپان طراحی شده است. از آنجا که محدوده تعداد کربن ترکیبات در این برج نزدیک به یکدیگر است، تعداد سینی‌ها، نقش مهمی در جداسازی حداکثری محصول مطلوب را ایفا می‌کنند.



شکل ۴. شمایی از PFD شبیه‌سازی شده فرایند تبدیل متانول به پروپیلن



جدول ۴- مقایسه نتایج حاصل از شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی در مدل Mihall

شرایط عملیاتی		Run no. 1		Run no. 2		Run no. 3		Run no. 4		Run no. 5	
دبی جرمی * ۱۰ ^۵ (kg/s)		۰/۲۷۴		۰/۲۶۳		۰/۳۸۷		۰/۲۹۳		۰/۳۲۶	
ترکیب درصد خوراک (%wt) CH ₃ OH + H ₂ O		۱۰۰ + ۰		۱۰۰ + ۰		۹۰ + ۱۰		۷۵ + ۲۵		۵۰ + ۵۰	
دمای خوراک (K)		۶۴۸		۶۴۸		۶۷۸		۶۴۸		۶۴۸	
ترکیبات (%wt)	MODEL	Simulated	MODEL	Simulated	MODEL	Simulated	MODEL	Simulated	MODEL	Simulated	
H ₂	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۹	۰/۰۷	۰/۰۸	۰/۰۸	۰/۰۸	۰/۰۶	۰/۰۷	
CH ₃ OH	۳/۱۰	۳/۸۰	۲/۹۵	۳/۵۵	۵/۹۸	۶/۴۶	۴/۷۴	۴/۹۱	۶/۱۵	۶/۳۴	
CH ₃ OC H ₃	۰/۴۷	۰/۷۲	۰/۴۳	۰/۶۳	۱/۶۱	۲	۰/۸۷	۱/۰۴	۱/۲۲	۱/۵	
H ₂ O	۵۲/۰۰	۵۱/۶۴	۵۲/۰۵	۵۱/۷۸	۵۴/۳۷	۵۲/۱	۶۲/۱۶	۵۷/۸۶	۷۲/۶۲	۶۶/۰۱	
CO	۳/۶۱	۳/۳۶	۳/۶۸	۳/۴۰	۳/۴۸	۳/۶	۳/۱۵	۳/۱۹	۲/۴۵	۲/۸۴	
CH ₄	۳/۵۱	۳/۳۳	۳/۵۸	۳/۴	۳/۴۲	۳/۶۱	۳/۰۰	۳/۱۲	۲/۳۱	۲/۷۴	
C ₂ H ₆	۰/۲۳	۰/۲۲	۰/۲۳	۰/۲۳	۰/۱۴	۰/۱۴	۰/۱۴	۰/۱۷	۰/۰۷	۰/۱	
C ₃ H ₈	۲/۸۲	۲/۸۶	۲/۸۶	۲/۹۴	۱/۶۹	۱/۸۴	۱/۷۲	۲/۱۳	۰/۸۲	۱/۲۷	
C ₄ H ₁₀	۴/۰۱	۴/۲۹	۴/۰۶	۴/۴۱	۲/۳۳	۲/۷۲	۲/۳۰	۳/۰۷	۱/۰۰	۱/۷۱	
C ₅ H ₁₂	۱/۷۰	۱/۷۵	۱/۷۱	۱/۷۹	۱/۰۱	۱/۱۴	۰/۹۸	۱/۲۵	۰/۴۲	۰/۷	
C ₂ H ₄	۷/۱۴	۶/۶۸	۷/۱۴	۶/۶۳	۶/۸۱	۶/۶۸	۵/۶۵	۶/۰	۴/۰۶	۴/۸۵	
C ₃ H ₆	۵/۴۴	۵/۲۹	۵/۴۰	۵/۱۸	۵/۶۰	۵/۵۸	۴/۳۲	۴/۷۴	۲/۹۵	۳/۷۲	
C ₄ H ₈	۳/۱۷	۳/۱۸	۳/۱۰	۳/۱۰	۳/۷۰	۳/۷۴	۲/۶۴	۲/۹۳	۱/۷۸	۲/۳۲	
C ₅ H ₁₀	۰/۸۴	۰/۸۸	۰/۸۱	۰/۸۴	۱/۱۰	۱/۱۳	۰/۷۴	۰/۸۳	۰/۵۰	۰/۷	
C ₆ H ₆	۰/۱۲	۰/۰۶	۰/۱۲	۰/۰۶	۰/۱۰	۰/۰۴	۰/۱۰	۰/۰۶	۰/۰۷	۰/۰۵	
C ₆ H ₅ CH ₃	۰/۴۳	۰/۴۲	۰/۴۴	۰/۴۴	۰/۲۸	۰/۲۹	۰/۲۷	۰/۳۲	۰/۱۵	۰/۲	
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	۰/۴۵	۰/۴۴	۰/۴۵	۰/۴۵	۰/۲۹	۰/۳۱	۰/۲۸	۰/۳۴	۰/۱۶	۰/۲۲	
C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	۰/۴۷	۰/۴۶	۰/۴۸	۰/۴۷	۰/۳۱	۰/۳۲	۰/۳۰	۰/۳۶	۰/۱۷	۰/۲۳	
C ₆ H ₃ (CH ₃) ₄	۰/۵۸	۰/۵۷	۰/۵۹	۰/۵۸	۰/۳۹	۰/۴	۰/۳۸	۰/۴۴	۰/۲۰	۰/۲۹	
C ₆ H ₂ (CH ₃) ₅	۴/۸۸	۵/۶۲	۴/۹۵	۵/۸۱	۲/۶۷	۳/۳۴	۲/۷۴	۳/۹۴	۱/۰۷	۲/۱	
C ₆ (CH ₃) ₆	۰/۱۲	۰/۱۹	۰/۱۲	۰/۲۰	۰/۰۵	۰/۰۹	۰/۰۵	۰/۱۱	۱/۰۱	۰/۰۵	
C ₁₀ H ₈	۰/۰۵	۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰	۰/۰۲	۰/۰	۰/۰۰	۰/۰۰	
C ₁₁ H ₁₀	۰/۱۰	۰/۰۲	۰/۱۱	۰/۰۲	۰/۰۴	۰/۰	۰/۰۵	۰/۰۲	۱/۰۱	۰/۰۱	

جدول ۵. مقایسه نتایج حاصل از شبیه‌سازی با مقادیر واقعی فرایند MTP

برج Quench						برج جداساز متانول						نام برج
درصد خطا	(lb/hr) ۱۱		درصد خطا	(lb/hr) ۱۶		درصد خطا	(lb/hr) ۱۴		درصد خطا	(lb/hr) ۷		شماره جریان ترکیبات
	شبیه سازی	PFD		شبیه سازی	PFD		شبیه سازی	PFD		شبیه سازی	PFD	
—	۲/۶۴۵۹@۱۰ ^{-۳}	—	۰/۰	۵۴/۹۹۸	۵۵	—	۰/۰	—	—	۲/۴۷۵@۱۰ ^{-۴}	—	هیدروژن
—	۶/۶۷۲۷@۱۰ ^{-۳}	—	۰/۰	۱۳۱/۹۹	۱۳۲	—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	مونوکسیدکربن
—	۱/۶۵۵۱@۱۰ ^{-۲}	—	۰/۰	۹۱۷۳/۰	۹۱۷۳	—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	متان
—	۲/۶۲۰۸@۱۰ ^{-۲}	—	۰/۰	۸۶۲۷/۰	۸۶۲۷	—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	ایتیلن
—	۰/۰	—	۰/۰	۶۳۷/۰	۶۳۷	—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	اتان
—	۲/۰۹۰۶@۱۰ ^{-۳}	—	۰/۰	۱/۴۷۷۶@۱۰ ^۰	۱۴۷۷۶۵	—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	پروپیلن
—	۰/۰	—	۰/۰	۲۰۱۵	۲۰۱۵	—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	پروپان
—	۰/۰	—	۰/۰	۸۷۶۸۸/۰	۸۷۶۸۸	—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	بوتن
—	۰/۰	—	۰/۰	۲/۴۸۷۹@۱۰ ^۰	۲۴۸۷۸۹	—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	بوتان
—	۰/۰	—	۰/۰	۳۶۷۲۹/۰	۳۶۷۲۹	—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	پنتن
—	۰/۰	—	۰/۰	۲/۳۸۶۶@۱۰ ^۰	۲۳۸۶۵۹	—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	پنتان
—	۰/۰	—	۰/۰	۱۵۳۲/۰	۱۵۳۲	—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	هگزن
—	۰/۰	—	۰/۰	۱۰۲۱۸/۰	۱۰۲۱۸	—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	هگزان
—	۰/۰	ناچیز	۰/۰	۳۸۰۳۵/۵	۳۸۰۳۶	—	۰/۰	ناچیز	—	۰/۰	—	بنزین
۰/۰	۱/۱۸۳۸@۱۰ ^۰	۱۱۸۳۸۷	۰/۰	۱۱۰/۳/۱	۱۱۰	۰/۰	۸۸۴/۷۶	۸۸۲	۰/۰	۹۲۹۶/۰	۰/۰	متانول
۰/۰	۱/۵۲۲۱	ناچیز	۰/۰	۳۹۶۶/۵	۳۹۶۸	۰/۰	۰/۰	ناچیز	۰/۰	۰/۱۳۰۹	—	دی‌متیل‌اتر
۰/۰	۶/۰۰۹۶@۱۰ ^۰	۶۰۰۹۷۴۰	۰/۰	۲۱۷۱۱/۰	۲۱۶۶۷	۰/۰	۲/۵۷۲۲@۱۰ ^۰	۲۵۵۴۸۴	۰/۰	۲/۵۹۶۰@۱۰ ^۰	۲۵۹۰۷۱۶	آب
۰/۰	۶/۲۷۹۸۶۰۸۷	۶۱۲۸۱۲۷	۰/۰	۸۵۵۸۴۱/۸۹۳۱	۸۵۵۸۰۰	۰/۰	۲۵۸۱۰۷۷۷۷۸	۲۵۶۳۶۶	۰/۰	۲۶۸۸۹۹۰۲۵۷	۲۶۸۹۷۵	دبی جرمی کل

ادامه جدول ۵. مقایسه نتایج حاصل از شبیه‌سازی با مقادیر واقعی فرایند MTP

برج پروپان زدا						برج اتان زدا						نام برج
درصد خطا	(lb/hr) ۲۷		درصد خطا	(lb/hr) ۲۸		درصد خطا	(lb/hr) ۲۶		درصد خطا	(lb/hr) ۲۳		شماره جریان ترکیبات
	شبیه سازی	PFD		شبیه سازی	PFD		شبیه سازی	PFD		شبیه سازی	PFD	
—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	۰/۰	۵۵/۰	۵۵	هیدروژن
—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	۰/۰	۱۳۲/۰	۱۳۲	مونوکسیدکربن
—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	—	۰/۰	—	۰/۰	۹۱۷۴/۹	۹۱۷۳	متان
—	۰/۰	—	۰/۰	۷/۰	۷	۰/۰	۷/۰	۷	۰/۰	۸۶۲۰/۰	۸۶۲۰	ایتیلن
—	۰/۰	—	۰/۰	۲/۰	۲	۱۰۰	۹/۲۴۶	۲	۰/۰	۶۲۷/۷۵	۶۳۵	اتان
۰/۰	۳۰۵/۰۷	۳۰۶	۰/۰	۱/۴۳۶@۱۰ ^۰	۱۴۳۶۰۱	۰/۰	۱/۴۳۹۱@۱۰ ^۰	۱۴۳۹۰۷	۰/۰	۳۸۵۷/۳	۳۸۵۸	پروپیلن
۰/۰	۴۵/۱۴۰	۲۲	۱/۱۶	۱۹۶۲/۹	۱۹۸۶	۱/۴	۱۹۷۸/۹	۲۰۰۸	۰/۰	۳۶/۰۹۶	۷	پروپان
۰/۰	۸۷۵۷۸	۸۷۴۱۲	۱۰۰	۰/۰	۱۶۵	۱۴/۴	۹۸۸۷۴	۸۷۵۷۸	۱۰۰	۷۳/۰۰۶	۱۱۰	بوتن
۰/۰	۲/۴۸۶۶@۱۰ ^۰	۲۴۸۲۱۶	۱۰۰	۰/۰	۴۴۱	۰/۰	۲/۴۸۵۷@۱۰ ^۰	۲۴۸۶۵۷	۱۰۰	۲۱۴/۲۶	۱۳۲	بوتان
۰/۰	۳۶۷۰۷	۳۶۶۸۵	۱۰۰	۰/۰	۲۲	۰/۰	۳۶۷۲۹	۳۶۷۰۷	۱۰۰	۰/۴۸۸	۲۲	پنتن
۰/۰	۲/۳۸۵۹@۱۰ ^۰	۲۳۸۴۲۷	۱۰۰	۰/۰	۱۶۵	۰/۰	۲/۳۸۶۵@۱۰ ^۰	۲۳۸۵۹۳	۱۰۰	۴/۰۳۹	۶۶	پنتان
۰/۰	۱۵۳۲/۰	۱۵۳۲	—	۰/۰	—	۰/۰	۱۵۳۲/۰	۱۵۳۲	۰/۰	۰/۰	—	ناچیز
۰/۰	۱۰۲۱۸/۰	۱۰۲۱۸	—	۰/۰	—	۰/۰	۱۰۲۱۸/۰	۱۰۲۱۸	۰/۰	۰/۰	—	ناچیز
۰/۰	۳۸۰۳۵/۵	۳۸۰۳۶	—	۰/۰	—	۰/۰	۳۸۰۳۵/۵	۳۸۰۳۶	۰/۰	۰/۰	—	ناچیز
—	۵/۰۰۴۴	ناچیز	—	۰/۰	—	۰/۰	۰/۰	ناچیز	۰/۰	۰/۰	—	ناچیز
۰/۰	۲۹۰۲/۳	۲۹۰۲	۱/۱۴	۲۱/۷۵	۲۲	۰/۰	۳۹۵۰/۵	۳۹۲۴	۱۰۰	۱۷/۵۰۴	۴۴	دی‌متیل‌اتر
۰/۰	۰/۰	ناچیز	۰/۰	۰/۰	ناچیز	—	۰/۰	ناچیز	—	۰/۰	—	آب
۰/۰	۶۶۵۵۷۳/۴۶۱۷	۶۶۴۷۵۶	۰/۰	۱۴۵۵۹۵/۵۳۸۴	۱۴۶۴۱۲	۱/۵۵	۷۹۸۵۸۵/۳۵۶۱	۸۱۱۱۶۸	۰/۰	۸۱۲۲۲/۶۳۷۷	۸۵۵۲۲	دبی جرمی کل



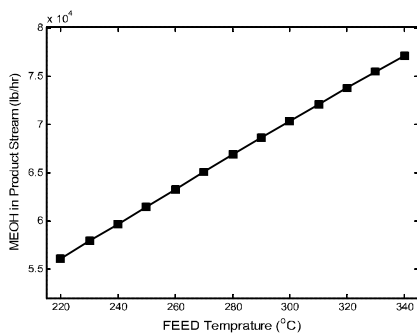
ادامه جدول ۵- مقایسه نتایج حاصل از شبیه‌سازی با مقادیر واقعی فرایند MTP

برج پروبیلن						برج هگزان‌دا						نام برج			
درصد خطا	(lb/hr) ۲۲		درصد خطا	(lb/hr) ۲۲		درصد خطا	(lb/hr) ۲۹		درصد خطا	(lb/hr) ۲۱		درصد خطا	(lb/hr) ۲۰		شماره جریان
	شبه‌سازی	PFD		شبه‌سازی	PFD		شبه‌سازی	PFD		شبه‌سازی	PFD		شبه‌سازی	PFD	
-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	هیدروژن
-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	مونوکسیدکربن
-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	متان
-	۰/۰	-	۰/۰	۷/۰	۷	-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	اتیلن
-	۰/۰	-	۰/۰	۲/۰	۲	-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	اتان
-۰/۰۱	۱۸/۰۰۲	۱۸	۰/۰	۱۴۳۵۸۳ ۱/۳۵±۱۰ ^۵	۱۴۳۵۸۳	-	۰/۰	-	۶۷	۲/۹۳۶۳	۹	-۲/۶	۳۰۵/۸۵	۲۹۸	پروبیلن
-۰/۰۱	۱۵۴۵/۲	۱۵۴۵	۰/۰۵	۴۴۰/۷۷	۴۴۱	-	۰/۰	-	۷۰	-۰/۲۸۴۷	۱	-۱۸	۲۴/۸۲۸	۲۱	پروپان
-۱/۲۳	۱۶۵/۰	۱۶۳	۰/۰	۰/۰	۲	۱۰۰	۰/۰	۱۱۰	-۰/۰۴	۲۳۵۸/۹	۲۳۵۹	-۰/۶	۸۵۲۲۹	۸۴۹۴۳	بوتن
-۰/۹۱	۴۴۱/۰	۴۳۷	۰/۰	۰/۰	۴	۱۰۰	۰/۰	۳۰۹	-۱۲	۷۵۰۷/۸	۶۷۰۲	-۰/۳	۱۰ ^۵ ۲/۴۱۲۸	۲۴۱۲۰۵	بوتان
۰/۰	۲۲/۰	۲۲	-	۰/۰	-	۱۰۰	۱۴/۶۲۰	۲۲۰	۱۰۰	۲۴۰/۱/۲	۹۸۵	۳/۲۸	۳۴۳۱۳	۳۵۴۷۹	پنتن
۰/۰	۱۶۵/۰	۱۶۵	-	۰/۰	-	۰/۰۵	۸۸۱/۵۶	۸۸۲	۱۰۰	۱۷۳۱۸	۶۴۰۹	۰/۰۵	۱۰ ^۵ ۲/۲۰۴۶	۲۳۱۱۳۷	پنتان
-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	۱۰۰	۱۵۱۷/۲	۳۸۶	۹۴	۱/۹۲۴۳	۳۱	۱۰۰	۱۲/۸۷۲	۱۱۱۶	هگزن
-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	۱۰۰	۱۰۲۰۲	۹۴۸	۱۰۰	۲/۴۶۶۶	۲۴۹	۱۰۰	۱۳/۶۲۹	۹۰۲۱	هگزان
-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	۱/۵۷	۳۱۵۷۲/۶	۳۲۰۷۷	۱۰۰	۶۶۲/۶۳	۱۶۱	-۰/۳	۵۸۰۰	۵۷۸۹	بنزین
-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	-	۱/۵۱۶۵	-	-	-۰/۳۸۴۳	-	-	۳/۷۰۳۶	-	متانول
۰/۰	۲۲/۰	۲۲	-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	۳۷	۶۵/۳۸۷	۱۰۶	-۱/۸	۳۸۶۷/۵	۳۷۹۶	دی‌متیل‌اتر
-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	-	۰/۰	-	۰/۰	۰/۰	ناچیز	۰/۰	۰/۰	-	آب
-۰/۲۶	۲۳۷۸/۲۳۴	۲۳۷۲	۰/۰۰۵	۱/۷۶ ۱۴۴۰۳۲	۱۴۴۰۴۰	-۲۶	۴۴۱۸۹/۷۱	۳۴۹۳۲	-۷۶	۱/۹۵ ۳۰۳۲۰	۱۷۰۱۱	۳/۴۹	۱/۸۵ ۵۹۱۴۲۱	۶۱۲۸۱۴	دبی جرمی کل

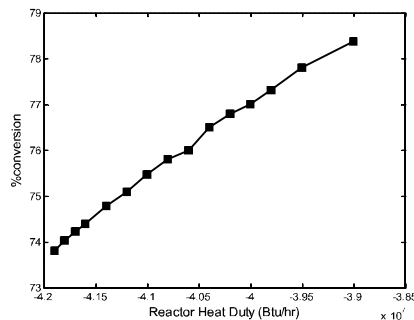
بررسی اثر پارامترهای عملیاتی

الف) راکتورهای DME و MTP

در راکتور DME متانول خام ورودی به فرایند طی واکنشی تعادلی، به آب و دی‌متیل‌اتر تبدیل می‌گردد. در بررسی پارامترهای عملیاتی در این راکتور، از مدل پیشنهادی توسط Bondiera & Naccache استفاده و اثر آن بر درصد تبدیل متانول جریان خروجی از راکتور بررسی شده است. همان‌طور که در شکل (۵) قابل مشاهده است، با افزایش مقدار بار حرارتی راکتور، مقدار بیش تری از متانول به دی‌متیل‌اتر تبدیل می‌گردد؛ که علت آن گرمایی بالای این واکنش می‌باشد. در راکتور تبدیل متانول به دلیل گرمایی بالای واکنش تعادلی، افزایش دما اثر معکوس در تبدیل متانول برجای می‌گذارد. در شکل (۶) اثر افزایش دمای جریان ورودی به راکتور بر متانول محصول نشان داده شده است. مطابق شکل با کاهش دمای خوراک راکتور، درصد تبدیل متانول افزایش می‌یابد.

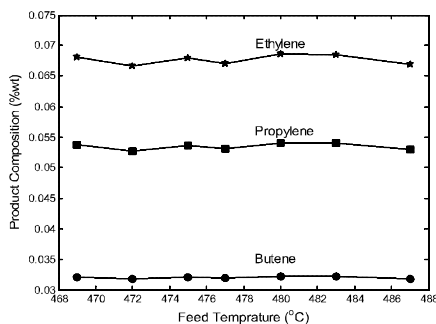


شکل ۶- اثر افزایش دمای خوراک بر تبدیل متانول در راکتور DME

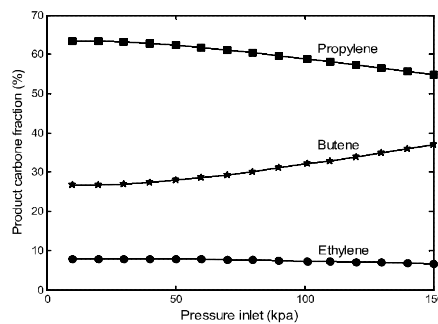


شکل ۵- اثر افزایش بار حرارتی راکتور DME بر درصد تبدیل

در راکتور MTP، هدف دستیابی به حداکثر پروپیلن تولیدی می‌باشد. با بهره‌گیری از سینتیک Schoenfelder، اثر فشار جریان ورودی به راکتور، بر درصد تولید محصولات مورد نظر در شکل (۷) مورد بررسی قرار گرفته‌است. در واکنش‌های فاز گاز، فشار تأثیر به‌سزایی در پیشرفت واکنش دارد؛ با توجه به این که سرعت مصرف پروپیلن و اتیلن در مدل ارائه شده بیش تر از سرعت تولید بوتن می‌باشد، بنابراین با افزایش فشار، پروپیلن تولید شده، مصرف و به بوتن تبدیل می‌گردد. همچنین با مصرف اتیلن و تبدیل آن به پروپیلن میزان تولید این ماده تقریباً ثابت باقی می‌ماند. همچنین با استفاده از مدل سینتیکی Mihail، به بررسی اثر افزایش دمای خوراک بر تولید اولفین‌های سبک پرداخته شده‌است که نتایج حاصل از این بررسی در شکل (۸) نشان داده شده‌است.



شکل ۸- اثر افزایش دمای خوراک در راکتور MTP بر تولید اولفین‌های سبک در مدل Mihail

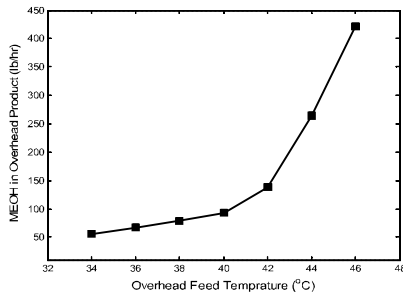


شکل ۷- اثر افزایش فشار جریان ورودی به راکتور MTP بر درصد تولید اولفین‌های سبک در مدل Schoenfelder

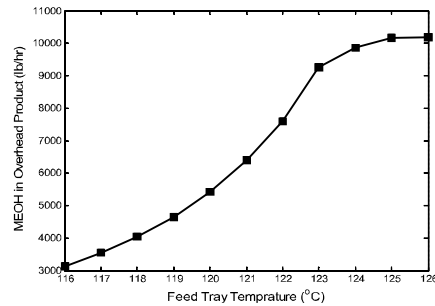
(ب) برج های جداساز

شرایط عملیاتی مناسب، از جمله نکات مهم و مورد توجه در بهینه‌سازی فرایندهای شیمیایی به شمار می‌رود و برجسته‌ترین نقش را در اقتصاد فرایند ایفا می‌کنند. در بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر فاکتورهای مهم مورد نظر، نتایج به صورت نمودارهای مختلف ارائه و مورد بررسی قرار گرفته است. برج جداساز متانول برای بازگرداندن حداکثر متانول واکنش نداده به راکتور MTP تعبیه شده است. در شکل (۹) چگونگی تغییر دبی متانول خروجی از جریان بالای برج با افزایش دمای سینی خوراک بررسی شده‌است. مطابق شکل، با افزایش دمای سینی خوراک، مقدار متانول موجود در جریان بالای برج افزایش می‌یابد.

در برج خنک کننده، با سرد کردن ترکیبات خروجی از راکتور تولید پروپیلن و با هدف خروج حداقل متانول از جریان محصول بالای برج، اثر کاهش دمای جریان خوراک بالای برج بر متانول محصول مقطر، مورد بررسی قرار گرفته است. مطابق شکل (۱۰) با کاهش دما، میزان متانول خروجی به طور چشمگیری کاهش می‌یابد. اما با کاهش بیش از 40°C ، دبی جرمی متانول به تدریج کم می‌شود. بنابراین خنک کردن بیش تر خوراک به صرفه نمی‌باشد.

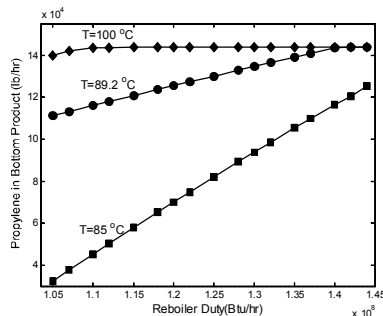


شکل ۱۰- اثر کاهش دمای جریان خوراک بالای برج Quench بر متانول در محصول مقطر

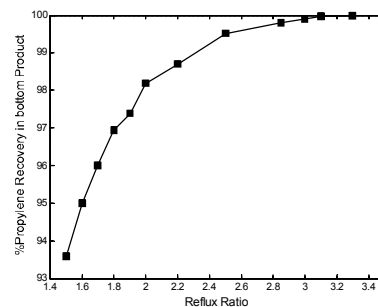


شکل ۹- اثر افزایش دمای سینی خوراک بر متانول خروجی در محصول بالای برج جداساز متانول

در شکل (۱۱)، نمودار حاصل از تغییر نسبت جریان برگشتی در برج اتان‌زدا بر درصد بازیابی پروپیلن موجود در محصول انتهایی برج، نشان داده شده است. تغییر نسبت جریان برگشتی به برج، با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترهای عملیاتی مانند بار حرارتی ریویولر و کندانسور و همچنین دما و محل سینی خوراک، صورت گرفته است. همان‌طور که در این شکل مشهود است، با افزایش رفلکس، دبی مایع برگشتی به برج زیاد می‌شود، یعنی پروپیلن بیش تری همراه با محصولات سنگین‌تر از قسمت انتهایی برج خارج می‌گردد؛ بنابراین درصد بازیابی نیز زیاد می‌شود. در برج پروپان‌زدا، آخرین مرحله از جداسازی ترکیبات سنگین‌تر مانند برش نفتی بنزین از محصول اصلی فرایند یعنی پروپیلن صورت می‌گیرد. در شکل (۱۲) اثر افزایش بار حرارتی ریویولر، بر مقدار پروپیلن موجود در محصول مقطر در دماهای مختلف از سینی خوراک، نشان داده شده است. با توجه به این که پروپیلن ترکیبی سبک است، با ثابت نگاه داشتن دبی جریان بازگشتی به برج، میزان پروپیلن نیز در محصول افزایش می‌یابد.

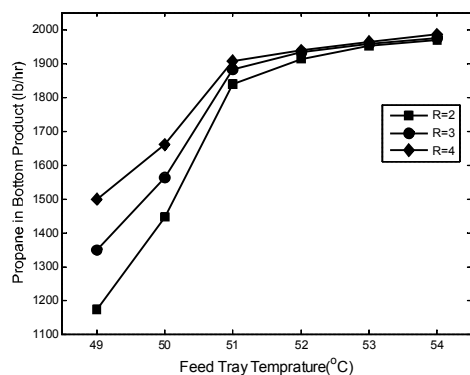


شکل ۱۲- اثر بار حرارتی ریویولر بر پروپیلن در محصول مقطر برج پروپان‌زدا در دماهای متفاوت سینی خوراک

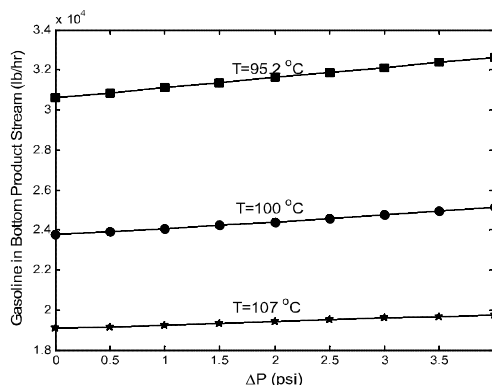


شکل ۱۱- اثر نسبت جریان برگشتی بر تولید درصد بازیابی پروپیلن در محصول انتهایی برج اتان‌زدا

برج هگزان زُدا، برای جداسازی برش نفتی بنزین به عنوان محصول جانبی فرایند طراحی شده است. نمودار شکل (۱۳) به بررسی اثر افزایش افت فشار بر بنزین تولید شده در دماهای مختلف از سینی خوراک پرداخته است. همان طور که در شکل مشهود است، با سرد کردن خوراک در بدو ورود به برج، بنزین خروجی از پایین برج زیاد می‌شود. افزایش تولید بنزین در این برج، یکی از نقاط مثبت و مورد نظر در این فرایند می‌باشد. در شکل (۱۴) نیز اثر افزایش دمای سینی خوراک در مقادیر متفاوتی از نسبت جریان برگشتی بر روی میزان پروپان تولیدی در محصول انتهایی برج، نشان داده شده است. از آن جا که پروپان به عنوان یک سوخت با ارزش (LPG) مورد استفاده قرار می‌گیرد، در این برج علاوه بر دستیابی به حداکثر پروپیلن، هدف تولید پروپان بیش تر نیز به منظور افزایش ارزش فرایند می‌باشد. بنابراین همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش دمای سینی خوراک، مقدار پروپان تولیدی افزایش می‌یابد اما با افزایش دما، افزایش نسبت جریان برپشتی، تأثیر چندانی بر تولید پروپان بیشتر نخواهد داشت.



شکل ۱۴- اثر افزایش دمای سینی خوراک در مقادیر متفاوت از نسبت جریان برگشتی بر محصول پروپان در برج پروپیلن



شکل ۱۳- اثر افزایش افت فشار بر بنزین محصول پایین برج هگزان زُدا در دماهای متفاوت سینی خوراک

بحث و نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر شبیه‌سازی فرایند تولید پروپیلن از متانول طی فرایند MTP صورت گرفته است. به لحاظ اهمیت دو راکتور تبدیل متانول به دی‌متیل‌اتر و تبدیل متانول به پروپیلن موجود در این فرایند، سینتیک‌های مختلف ارائه شده در این رابطه، به منظور انتخاب بهترین مکانیسم در پیش‌بینی رفتار راکتورهای مذکور مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از شبیه‌سازی راکتور DME، مطابقت خوبی با داده‌های آزمایشگاهی و همچنین داده‌های فرایند MTP دارد؛ بنابراین می‌توان از مدل‌های سینتیکی ارائه شده، به منظور مدل‌سازی و پیش‌بینی رفتار این راکتور استفاده کرد. اما در راکتور MTP به دلیل پیچیدگی و تولید ترکیبات زیاد، هنوز سینتیک جامعی در تخمین کلیه ترکیبات تولیدی ارائه نشده است. بنابراین به منظور شبیه‌سازی راکتور مذکور، مدل‌های سینتیکی که بیش‌ترین تطابق را با شرایط موجود در فرایند MTP داشته انتخاب و در شبیه‌سازی اعمال شده است. نتایج حاصل مطابقت خوبی را با داده‌های آزمایشگاهی از خود نشان می‌دهد. با توجه به اهمیت شرایط عملیاتی بهینه در اقتصاد کلیه فرایندهای شیمیایی، تأثیر



مهم ترین پارامترهای عملیاتی در تجهیزات اصلی این فرایند، مورد بحث و بررسی قرار گرفت. به طور کلی می توان با کاهش دمای جریان های خوراک در برج خنک کننده، افزایش نسبی بار حرارتی ریبویلر در برج جداساز متانول برای بازیابی بیش تر متانول واکنش نداده، افزایش افت فشار و کاهش دمای سینی خوراک در برج هگزان رُدا به منظور افزایش تولید محصول جانبی بنزین و استفاده از جریان خنک کننده میان مرحله ای برای افزایش پیشرفت واکنش و تولید محصولات در راکتور تبدیل متانول به پروپیلن، شرایط بهینه را به منظور انجام فرایند MTP فراهم ساخت.

علائم اختصاری

- C_i : کسر ترکیبات کربنی تولید شده در راکتور
 E_a : انرژی اکتیواسیون بر حسب (kJ/mol)
 K_{eq} : ثابت تعادلی واکنش تبدیل متانول به دی متیل اتر
 k_i : ثابت سرعت معادلات سینتیکی
 $n_{C,i}$: تعداد اتم های کربن برای جزء i
 P : فشار (psig)
 R : ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ kJ/mol.K)
 r_i : سرعت واکنش جزء i ام بر حسب (kmol/hr.kg_{cat})
 T : دما (°C)
 Y_i : غلظت مولی جزء i ام در ترکیبات کربنی بر حسب (kmol/m³)
 ε : تخلخل در راکتور

منابع

1. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology (4th ed.)", New York: John Wiley & Sons, 1993.
2. SRI Consulting, PEP Report 261, 2007.
3. Website, www.lurgi.com (16 Sep. 2008)
4. AL Wahabi, S., "Conversion of Methanol to Light Olefins on SAPO-34, Kinetic Modelling and Reactor Design", Texas, 2003.
5. Mollavali, M., Yaripour, F., Atashi, H., & Sahebdehfar, S., "Intrinsic Kinetics Study of Dimethyl Ether Synthesis from Methanol on γ -Al₂O₃ Catalysts", Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 3265- 3273.
6. Schoenfelder, H., Hinderer, J., Werther, J., & Keil, F., "Metanol to Olefins--Prediction of The Performance of a Circulating Fluidized-Bed Reactor on The Basis of Kinetic Experiments in a Fixed-Bed Reactor", Sci. Eng. Chem. 1994, 49(24B), 5377- 5390.
7. Chen, N., & Reagan, W., "Evidence of Autocatalysis in Methanol to Hydrocarbon Reactions Over Zeolite Catalysts", J. Catal. 59, 1979, 123-129.
8. Chang, C. D., "Kinetic Model for Methanol Conversion to Hydrocarbons". Chem. Eng. Sci. 1980, 35, 619.

9. Mihall, R., Straja, S., Maria, G., Musca, G., & Pop, G., "A Kinetic Model for Methanol Conversion to Olefins", *Ind. Eng. Process Des. Dev.* 1983, 22, 532- 538.
 10. Mihall, R., Straja, S., Maria, G., Musca, G., & Pop, G. , "A Kinetic Model for Methanol Conversion to Olefins", *Ind. Eng. Process Des. Dev.* 1983, 38, 1581- 1591.
 11. Sedran, U., Mahay, A., & Lasa, H., "Modelling methanol conversion to hydrocarbons: alternative kinetic models", *J. Eng. Chem.* 1990, 45, 33- 42, Printed in The Netherlands.
 12. Bos, A., Tromp, P., & Akse, H., "Conversion of Methanol to Lower Olefins. Kinetic Modeling, Reactor Simulation, and Selection", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 3808-3816.
 13. Gayubo, A., Aguayo, A., Olazar, M., Vivanco, R., & Bilbao, J., "Kinetics of the irreversible deactivation of the HZSM-5 catalyst in the MTO process", *Sci. Eng. Chem.* 2003, 58, 5239-5249.
 14. Park, T., & Froment, G., "Kinetic Modeling of the Methanol to Olefins Process. 1. Model Formulation", *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 4172- 4186.
 15. M. Menges, B. Kraushaar-Czarnetzki, Kinetics of methanol to olefins over AlPO₄-bound ZSM-5 extrudates in a two-stage unit with dimethyl ether pre-reactor, *Microporous and Mesoporous Materials* 164 (2012) 172–181.
۱۶. مرجع کامل شبیه سازی فرآیندهای پایا با HYSYS، گروه مهندسی شیمی ، دانشکده مهندسی شیمی ، دانشگاه اصفهان، ۱۳۸۵.