



ارزیابی مدل‌های سینتیکی مختلف در سنتز مستقیم دی متیل اتر

حمیدرضا باقری چاروک^۱، علی دشتی^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه شیراز
^۲ استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده

در مقاله حاضر، مدل‌سازی و شبیه‌سازی پایای سنتز مستقیم دی‌متیل‌اتر (DME) در راکتور بستر ثابت نوع پوسته-لوله بر اساس معادلات سینتیکی مختلف سرعت واکنش سنتز DME انجام شده است. با فرض یکنواختی دما و غلظت در ذرات کاتالیست، از موازنه حرارتی و جرمی برای فاز جامد صرف‌نظر شده است. نتایج حاصل از مدل‌های سینتیکی مختلف با یکدیگر مقایسه شده و تأثیر پارامترهای مهم علمياتی فرآیند شامل دما، فشار، سرعت پرشدن گاز (GHSV) و نسبت مولی هیدروژن به مونوکسیدکربن (H_2/CO) بر میزان تبدیل CO و بازدهی DME بررسی شده است. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد که از میان معادلات مختلف سینتیکی، بکارگیری همزمان معادله سینتیکی واکنش آبیگری متانول که توسط برسیس و لوک ارائه شده و معادله سینتیکی سنتز متانول که توسط بوسشه و فرومنت بیان شده‌اند، تطابق بیشتری با داده‌های تجربی در دسترس دارد.

کلمات کلیدی

ارزیابی سینتیکی، دی‌متیل‌اتر، سنتز مستقیم، مدل‌سازی و شبیه‌سازی، راکتور بستر ثابت.

نکات برجسته پژوهش

- ارزیابی مدل‌های مختلف سینتیکی سنتز متانول و سنتز DME و انتخاب مدل مناسب برای هر واکنش
- اعتبارسنجی مدل سینتیکی منتخب با داده‌های موجود آزمایشگاهی و پایلوت

* dashti@um.ac.ir



۱- مقدمه

دی متیل اتر (DME)^۱، به‌طور کلی به دو روش سنتز مستقیم طی یک مرحله و سنتز غیرمستقیم طی دو مرحله تولید می‌شود. در روش مستقیم، گاز سنتز در حضور کاتالیست‌های دو عاملی به DME تبدیل می‌شود که این روش نسبت به روش غیرمستقیم هم از جنبه ترمودینامیکی و هم جنبه اقتصادی حائز اهمیت است [۱-۶]. راکتورهای بستر ثابت از نوع پوسته-لوله به دلیل انتقال حرارت بیشتر، کنترل بهتری بر روی دما به‌عنوان متغیر عملیاتی کلیدی سنتز DME دارند. کارهای تحقیقاتی متعددی در زمینه مدل‌سازی راکتورهای تولید DME با استفاده از روابط مختلف سینتیکی صورت گرفته است که شامل معادلات سینتیکی سنتز متانول [۸ و ۴-۶، ۱] و معادلات آگیری از متانول یا همان سنتز DME [۱۰ و ۹، ۷، ۴-۱] می‌باشد. از میان معادلات سینتیکی ارائه شده، ترکیب معادله سرعت واکنش آگیری متانول که توسط برسیس و لوک [۲] و واکنش سنتز متانول که توسط بوسشه و فرومنت [۳] گزارش شده‌اند، تطابق خوبی با نتایج آزمایشگاهی و داده‌های پایلوت داشته‌اند که در این مقاله استفاده شده است.

۲- مدل‌سازی و روابط حاکم بر مدل راکتور بستر ثابت

راکتور بستر ثابت در واقع همان راکتور لوله‌ای پر شده از دانه‌های کاتالیست جامد است. بدلیل گرمای بودن واکنش‌های سنتز DME نقاط داغی در طول راکتور ایجاد می‌شود که سبب کاهش درصد تبدیل گاز سنتز، افزایش نسبت برگشتی و غیرفعال شدن کاتالیست می‌گردد. استفاده از راکتور بستر ثابت نوع پوسته-لوله می‌تواند تا حدودی به کاهش دما در طول راکتور کمک کند. داده‌های تجربی جهت اعتبار سنجی مدل بر اساس داده‌های راکتور پایلوت شامل یک پوسته و هفت لوله یکسان به قطر ۰/۰۳ متر و طول ۱/۶ متر می‌باشند. شرایط عملیاتی مورد استفاده عبارتست از: دمای خوراک 220°C ، دمای آب خنک کننده 215°C ، فشار ۱۵ bar و سرعت پر شدن گاز (GHSV) 2000 1/h [۶ و ۷].

سه واکنش اصلی سنتز مستقیم عبارتند از واکنش سنتز متانول، آگیری از متانول و واکنش شیفت آب-گاز که در حضور کاتالیست دو عاملی، سنتز متانول ($\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$) و آگیری از متانول با $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ انجام می‌شوند.

$$r_{\text{MS}} = \frac{k_1 P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} \left(1 - \frac{1}{K_{\text{eqm1}}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{MeOH}}}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}_2}}\right)}{\left(1 + K_2 \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right) + \sqrt{K_3 P_{\text{H}_2}} + K_4 P_{\text{H}_2\text{O}}\right)^3} \quad (1) \text{ معادله سرعت واکنش سنتز متانول}$$

$$r_{\text{MD}} = k_6 K_{\text{MeOH}}^2 \left(\frac{C_{\text{MeOH}}^2 - \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{DME}}}{K_{\text{eqm3}}}}{\left(1 + 2\sqrt{K_{\text{MeOH}} C_{\text{MeOH}}} + K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}}\right)^4} \right) \quad (2) \text{ معادله سرعت واکنش آگیری از متانول}$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_5 P_{\text{CO}_2} \left(1 - K_{\text{eqm2}} \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}\right)}{\left(1 + K_2 \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right) + \sqrt{K_3 P_{\text{H}_2}} + K_4 P_{\text{H}_2\text{O}}\right)} \quad (3) \text{ معادله سرعت واکنش شیفت آب-گاز}$$

۲-۱ روابط انتقال حرارت و انتقال جرم در راکتور

^۱ Dimethyl ether (DME)



بدلیل گرمازا بودن واکنش‌ها، دمای سطح کاتالیست و توده سیال متفاوت است. برای یافتن دمای سطح کاتالیست موازنه انرژی حول سطح کاتالیست نوشته می‌شود.

$$\sum_{i=1}^3 r_i \Delta H_r g_{cat} = h_p A_p (T_p - T_f) \quad (4)$$

حرارت تولید شده بطور پیوسته توسط واکنش‌های شیمیایی در سطح کاتالیست، به جریان سیال درون لوله و از آنجا به جریان سیال درون پوسته انتقال می‌یابد. تغییرات دما در طول راکتور را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{dT}{dz} = - \left[\frac{4U_o}{Du C_{pg} \rho_g} (T - T_{arg}) + \frac{\rho_g}{u C_{pg} \rho_b} \sum_{i=1}^3 r_i \Delta H_r \right] \quad (5)$$

توزیع ترکیب مولی اجزای واکنش درون راکتور بستر ثابت، از معادله دیفرانسیلی انتقال جرم بدست می‌آید.

$$\frac{dF_i}{dz} = \rho_b \frac{\pi D_{ti}^2}{4} \sum_{j=1}^3 \gamma_{i,j} r_j \quad (6)$$

برای حل معادلات همزمان موازنه جرم و حرارت از برنامه ODE23s نرم افزار MATLAB استفاده شده است.

۲-۲ داده های ورودی و خروجی مدل سازی

با فرض کروی بودن ذرات کاتالیست و عدم اتلاف حرارت، مدل سازی راکتور در شرایط پایا انجام شده است. از آنجا که شدت جریان گاز عبوری از بستر جامد به دلیل برخورد با ذرات کاهش می‌یابد و این کاهش باعث ایجاد افت فشار در طول بستر می‌شود، لذا افت فشار در طول بستر مطابق معادله ارگان محاسبه می‌شود. نتایج حاصل از مدل سازی فرآیند به صورت دو پارامتر درصد تبدیل CO و درصد بازدهی DME به عنوان دو شاخص از نحوه عملکرد راکتور قابل ارائه می‌باشند [۸ و ۷]. توزیع ترکیب خوراک ورودی به راکتور در جدول ۱ ارائه شده که کسر مولی متانول و دی‌متیل اتر در خوراک ورودی صفر است. همچنین مشخصات فیزیکی کاتالیست عبارتست از: قطر ذره ۰/۰۰۶ m، دانسیته توده کاتالیست ۱۷۸۴ kg/m³، جرم کل کاتالیست داخل راکتور ۷/۸۵ کیلوگرم، کسر تخلخل ۰/۴۶ و انحنای حفره ۱/۷^۲ می‌باشد [۷ و ۶].

جدول ۱: مشخصات خوراک ورودی [۷ و ۶].

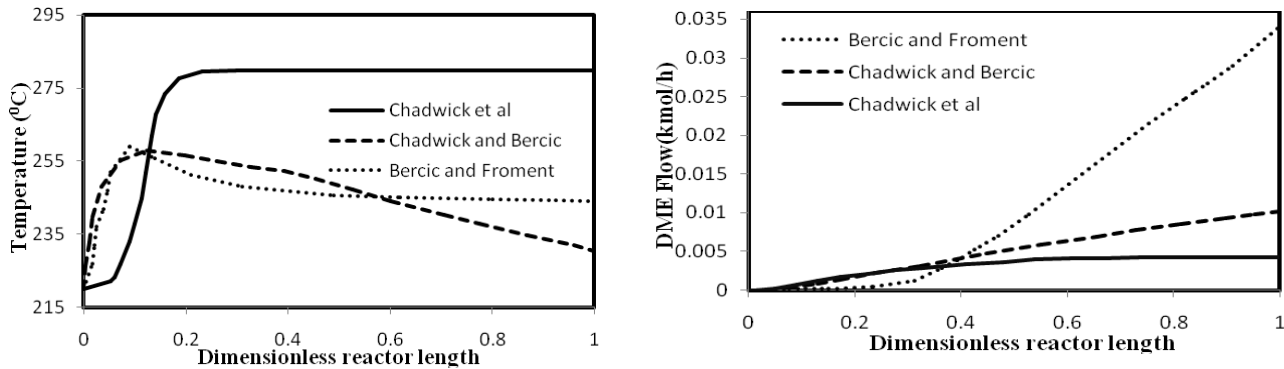
ماده	کسر مولی	ماده	کسر مولی
هیدروژن	۰/۵۸۹	منوکسید کربن	۰/۳۹۱
دی اکسید کربن	۰/۰۰۲	آب	۰/۰۱۵۵
متان	۰/۰۰۲۵		

۳- نتایج و بحث

در شکل شماره ۱، مقایسه نتایج توزیع دما در طول راکتور بر اساس مدل‌های سینتیکی مختلف نشان داده شده است. روند تغییرات دمایی مدل منتخب که بر اساس روابط سینتیکی برسیس و فرومنت [۳ و ۲] در شکل ۱ نامگذاری شده است، از تطابق بسیار خوبی با داده‌های واقعی منتشر شده مقیاس پایلوت [۷] برخوردار می‌باشد. همچنین تغییرات دبی مولی DME، به عنوان نمونه‌ای از سایر اجزای واکنش، بر اساس مدل‌های سینتیکی مختلف در شکل ۱ آورده شده است. علاوه بر تغییرات دبی DME، سایر اجزای واکنش نیز از روند تغییرات مشابه و کاملاً منطبق با داده‌های مقیاس پایلوت [۷] بر اساس مدل

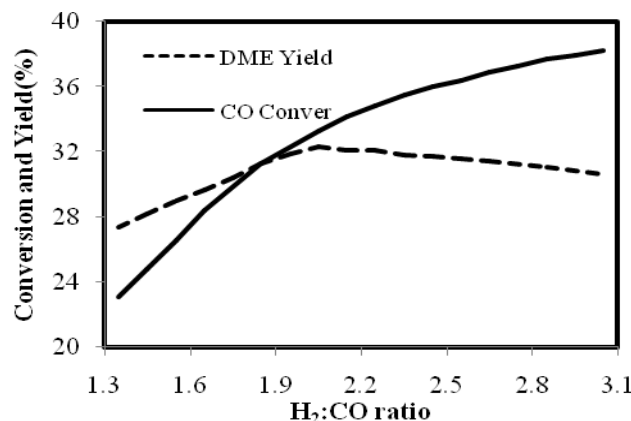
² Pore tortuosity

منتخب دلالت دارد. از دلایل عمده مناسب بودن مدل سینتیکی ترکیبی برسیس و فرومنت [۴ و ۳] شرایط عملیاتی نزدیک به داده‌های صنعتی، استفاده از کاتالیست تجاری و در نظر گرفتن اثرات همزمان انتقال جرم و حرارت و واکنش شیمیایی می باشد.



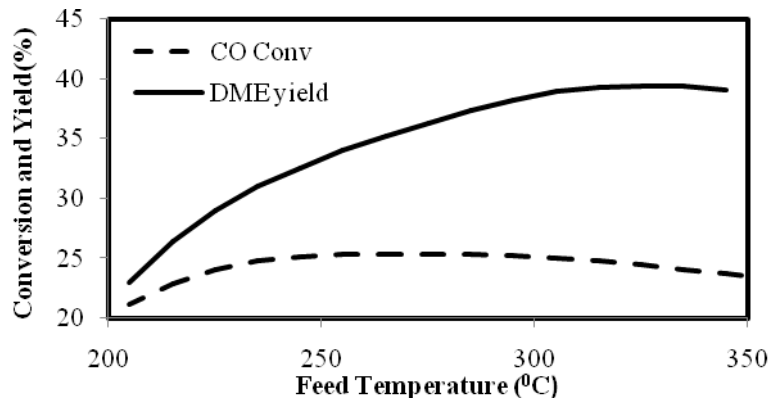
شکل ۱: مقایسه توزیع دما و دبی مولی DME در طول بستر راکتور سنتز.

علاوه بر اعتبارسنجی مدل، بررسی تأثیر تغییر پارامترهای مهم عملیاتی دما، فشار، سرعت پر شدن گاز و نسبت مولی هیدروژن به مونوکسید کربن (H_2/CO) خوراک راکتور انجام شده است. به طور نمونه شکل ۲، تأثیر تغییر نسبت H_2/CO خوراک ورودی بر بازدهی DME و میزان تبدیل CO راکتور را نشان می‌دهد. با افزایش این نسبت، به دلیل تولید آب اضافی مقدار متانول تولیدی کاهش یافته، در نتیجه میزان DME تولیدی نیز کاهش می‌یابد.



شکل ۲: تأثیر نسبت مولی H_2/CO ترکیب خوراک بر عملکرد راکتور

دما اثر قابل ملاحظه‌ای بر فرآیند هم از نظر ترمودینامیکی و هم سینتیکی دارد. تأثیر دمای خوراک در شکل ۳ نشان داده شده است. افزایش دما تا حدود $300^\circ C$ موجب افزایش میزان بازدهی DME و تبدیل CO می‌شود و پس از آن میزان تبدیل CO کاهش می‌یابد و بازدهی DME نیز تقریباً ثابت می‌شود. در عمل جهت کنترل شرایط دمایی فرآیند، دماهای پایین‌تری استفاده می‌شود. تأثیر سرعت پر شدن گاز که عکس زمان اقامت خوراک در راکتور است، نشان می‌دهد در مقادیر کم GHSV (دبی خوراک ورودی کم و زمان اقامت بالا) مطابق انتظار درصد بازدهی DME و درصد تبدیل CO زیاد است که مقدار بهینه در حدود 1500 است. با افزایش فشار راکتور، درصد تبدیل CO افزایش می‌یابد اما درصد بازدهی DME با کاهش همراه است. این واقعیت از جنبه ترمودینامیکی واکنش‌های اصلی قابل تحلیل است. در واکنش تولید متانول، تأثیر فشار به مراتب بیشتر از واکنش سنتز DME می‌باشد. در واقع اثر فشار بر بازدهی دی‌متیل‌اتر ناشی از تأثیر متقابل واکنش آگیری متانول و واکنش شیفت آب-گاز است.

شکل ۳: تاثیر دمای خوراک بر عملکرد راکتور در نسبت $H_2/CO=1/6$

۴- نتیجه گیری

روش سنتز مستقیم DME از گاز سنتز، دارای مزایای ترمودینامیکی و اقتصادی قابل توجهی نسبت به روش سنتز غیرمستقیم می باشد. از میان راکتورهای مورد استفاده در تولید DME، راکتور بستر ثابت به دلیل افت فشار کمتر، قیمت پایین نسبت به سایر راکتورهای کاتالیستی و طراحی ساده، در صنعت کاربرد بیشتری دارد [۱۰]. در این تحقیق با مدل سازی شبیه سازی معادلات حاکم بر راکتور بستر ثابت سنتز DME از معادلات سینتیکی استفاده شد و در نهایت با داده های پایلوت موجود در مقالات، اعتبارسنجی گردید. نتایج شبیه سازی نشان داد که از میان معادلات سینتیکی سرعت ارائه شده، ترکیب معادله سرعت واکنش آبیگری متانول که توسط برسیس و لوک [۲] و واکنش سنتز متانول که توسط بوشه و فرومنت [۳] گزارش شده اند، تطابق بیشتری با داده های پایلوت دارد. نتایج شبیه سازی نشان می دهد که محدوده شرایط عملیاتی بهینه جهت سنتز مستقیم DME در راکتور بستر ثابت نوع پوسته-لوله عبارتست از: دمای خوراک حدود $300-250$ °C، فشار ۶۰-۵۰ bar، GHSV در محدوده $1500-1300$ h^{-1} و نسبت مولی H_2/CO در محدوده $1/8-1/6$.

مراجع

- [1] Ng, K. L., Chadwick, D., Toseland, B.A., *Kinetics and modelling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas*, Chem. Eng. Sci., 54 (15-16), pp.3587-3592, 1999.
- [2] Bercic, G., Levec J., *Intrinsic and Global reaction rate of methanol dehydration over $\gamma-Al_2O_3$ pellets*, Ind. Eng. Chem. Res., 31(4), pp. 1035-1040, 1992.
- [3] Vanden Busshe, K. M., Froment, G. F., *A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst*, J. Catal., 161, pp.1-10, 1996.
- [4] Brown, D.M., Gottier, G.N., Upadhye, R.S., Bauer, J.V., Cilen, N.A., Markiewicz, G.S., *Modeling of methanol synthesis in the liquid phase*,. Inst. Chem. Engng Symp. Ser., 87, pp. 699-708, 1998.
- [5] Graaf, G.H., Winkelman, J.G.M., Stanhius, E.J., Beenackers, A.A.C.M., *Kinetics of the three phase methanol synthesis*, Chem. Eng. Sci., 43(8), pp. 2161-2168, 1988.
- [6] Song, D., Cho, W., Lee, G., Park, D. K., Yoon, E. S., *Numerical Analysis of a Pilot-Scale Fixed-Bed Reactor for Dimethyl Ether (DME) Synthesis*, Ind. Eng. Chem. Res., 47, pp. 4553-4559, 2008.
- [7] Hu Y, Nie Zh, Fang D., *Simulation and model design of pipe-shell reactor for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas*, J. Nat. Gas Chem., 17(2), pp. 195-200, 2008.
- [8] Shahrokhi, M., Baghmisheh, G. R., *Modeling, simulation and control of a methanol synthesis fixed-bed reactor*, Chem. Eng. Sci., 60, pp. 4275-4286, 2005.
- [9] Lee, S. B., Cho, W., Park, D. K., Yoon, E. S., *Simulation of fixed bed reactor for dimethyl ether synthesis*, Korean J. Chem. Eng., 23(4), pp. 522-530, 2006.
- [10] Farsi, M., Eslamloueyan, R., Jahanmiri, A., *Modeling, simulation and control of dimethyl ether synthesis in an industrial fixed-bed reactor*, Chemical Engineering and Processing, 50, pp. 85-94, 2011.