

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΜΕ ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΑΜΕ

Ι. Τζώρτζη¹, Κ. Πλέλλης², Ε.Βουτσάς¹, Ν. Παπαγιαννάκος¹

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

²Ελληνικά Πετρέλαια ΑΕ, Ασπρόπυργος, Ελλάδα

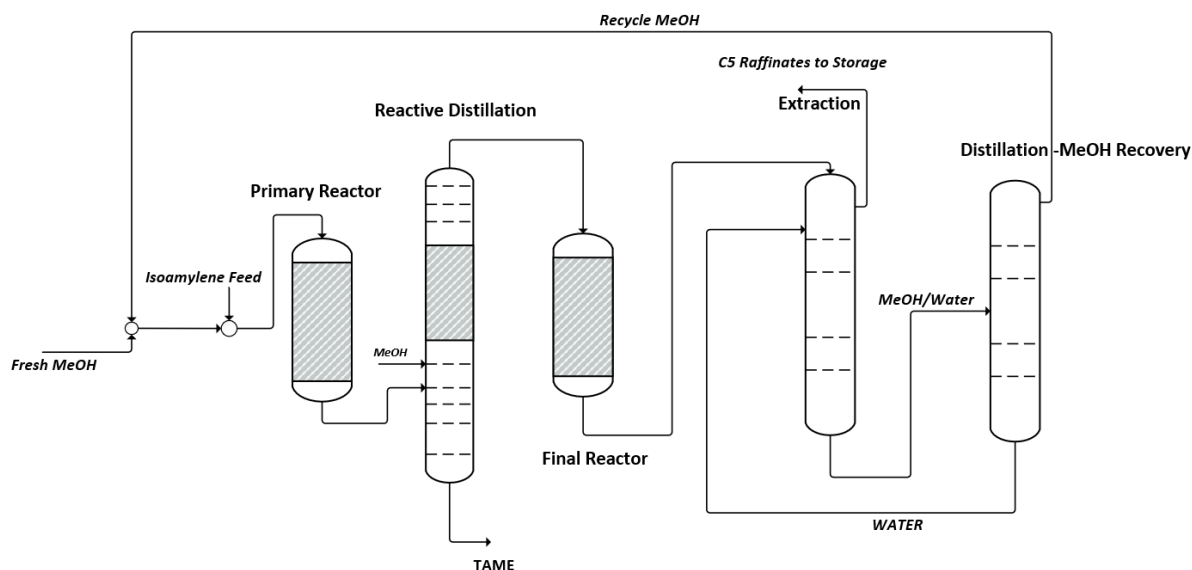
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η προσομοίωση της λειτουργίας βιομηχανικού αντιδραστήρων παραγωγής Τριτοταγούς-Άμυλο- Μέθυλ Αιθέρα (ΤΑΜΕ) με τη διεργασία της Απόσταξης με Χημική Αντίδραση (ΑΜΧΑ), με στόχο την ανάπτυξη ενός αξιόπιστου υπολογιστικού εργαλείου τόσο για το σχεδιασμό αντίστοιχων μονάδων όσο και για την παρακολούθηση της λειτουργίας υπαρχόντων σε διυλιστήρια. Το υπολογιστικό μοντέλο αναπτύχθηκε στο περιβάλλον Aspen Plus V8.8 και τα αποτελέσματά του συγκρίθηκαν με διαθέσιμα βιβλιογραφικά και βιομηχανικά δεδομένα (υπάρχοντος διυλιστηρίου).

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι σύγχρονοι υψηλής απόδοσης βενζινοκινητήρες απαιτούν καύσιμα υψηλού αριθμού οκτανίων για να διασφαλιστεί η αποδοτική και ασφαλής λειτουργία τους. Προκειμένου να επιτευχθεί ο απαραίτητος αριθμός οκτανίου, χρησιμοποιούνται οξυγονούχα πρόσθετα, όπως αλκοόλες ή αιθέρες, τα οποία αποδείχθηκαν αρκετά αποτελεσματικά και χρησιμοποιούνται πλέον σε ευρεία κλίμακα στην πετρελαϊκή βιομηχανία. Επιπρόσθετα, η παραγωγή οξυγονούχων συστατικών από το ρεύμα της καταλυτική πυρόλυσης ρευστοστερεάς κλίνης (FCC) οδηγεί σε μείωση της περιεκτικότητας των ολεφινών και επομένως της τάσης ατμών της βενζίνης. Η πετρελαϊκή βιομηχανία δείχνει περισσότερο ενδιαφέρον στους αιθέρες έναντι των αλκοολών λόγω της χαμηλότερης τάσης ατμών τους. Οι αιθέρες που χρησιμοποιούνται πιο συχνά από τη βιομηχανία είναι ο μεθυλοτριταγής βουτυλαιθέρας (MTBE), ο αιθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας (ETBE), ο τριτοταγής άμυλο μεθυλαιθέρας (ΤΑΜΕ) και τα μίγματά τους.[1] Συγκεκριμένα, ο αριθμός οκτανίου ανάμειξης του ΤΑΜΕ είναι χαμηλότερος από του MTBE και ETBE, ωστόσο η τάση ατμών κατά Reid είναι σημαντικά χαμηλότερη από του MTBE και του ETBE.[1] Βιομηχανικά το ΤΑΜΕ παράγεται από την καταλυτική αντίδραση των ισοαμυλενίων που περιέχονται στο C₅ κλάσμα του FCC με την μεθανόλη με δύο κύριες διεργασίες.[5] Η πρώτη διεργασία παραγωγής ΤΑΜΕ χρησιμοποιεί διακριτά στάδια αντίδρασης και διαχωρισμού και η δεύτερη περιλαμβάνει ταυτόχρονο διαχωρισμό και αντίδραση. Η διεργασία της ΑΜΧΑ πλεονεκτεί σε πολλά σημεία σε σχέση με την πρώτη με το κύριο πλεονέκτημα να είναι η υπέρβαση του περιορισμού της αντίδρασης λόγω χημικής ισορροπίας μέσω της ταυτόχρονης απομάκρυνσης του προϊόντος από τη ζώνη της αντίδρασης. [5], [6] Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής παραγωγής ΤΑΜΕ με τη διεργασία ΑΜΧΑ. Περαιτέρω πλεονεκτήματα αποτελούν η αύξηση της εκλεκτικότητας, η αξιοποίηση της ενθαλπίας εξώθερμων αντιδράσεων για την εξυπηρέτηση του διαχωρισμού και η υπέρβαση των αζεοτροπικών περιοχών στη λειτουργία της στήλης ΑΜΧΑ. Συνεπώς, σκοπός της παρούσας εργασίας, ήταν η προσομοίωση στο υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen Plus V8.8, της υφιστάμενης στήλης της Απόσταξης με Χημική Αντίδραση για παραγωγή ΤΑΜΕ ενός Ευρωπαϊκού

διυλιστηρίου για τρεις λειτουργικές περιόδους σε διάρκεια 11 χρόνων καθώς και η μελέτη της επίδρασης διάφορων λειτουργικών παραμέτρων με σκοπό την επεξήγηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα μέσα σε αυτή.



Σχήμα 1. Διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής TAME με ταυτόχρονη απόσταξη και χημική αντίδραση

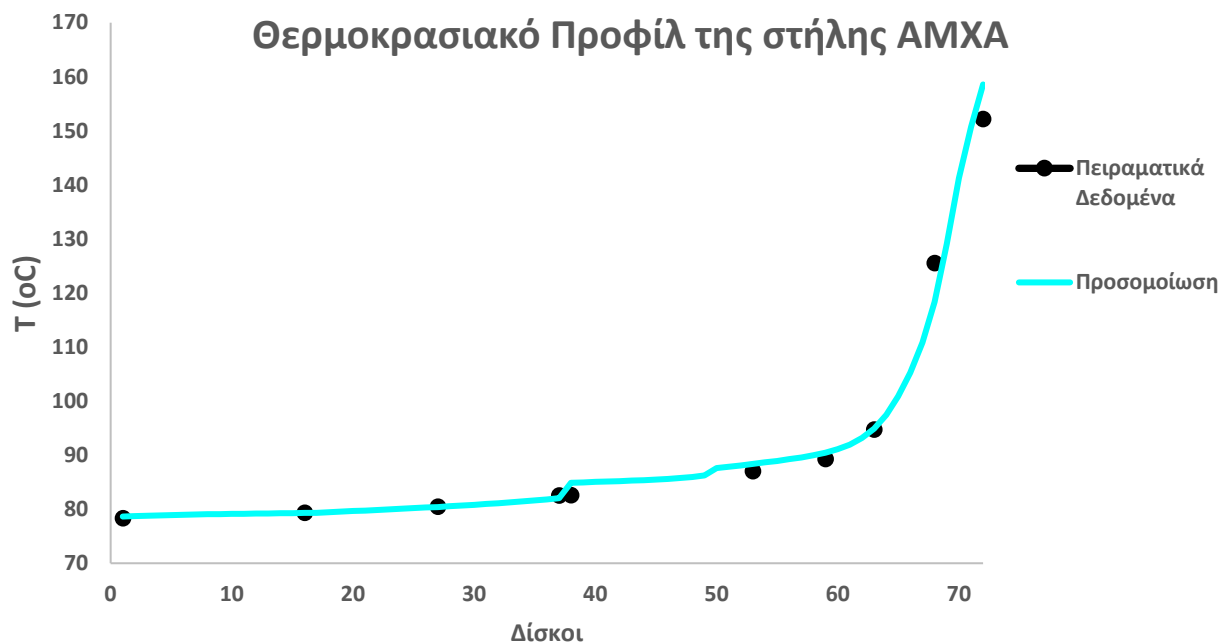
ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΡΟΣΟΜΙΩΣΗΣ

Η προσομοίωση των φαινομένων διαχωρισμού και αντίδρασης έγινε με συνδυασμό ενός θερμοδυναμικού και ενός κινητικού μοντέλου. Για την επιλογή του θερμοδυναμικού μοντέλου έγινε συγκριτική αξιολόγηση των συνδυαστικών μοντέλων Uniquac-RK και Wilson-RK σε δυαδικά πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων και καταλλήλοτερο κρίθηκε το μοντέλο Uniquac-RK. Το κινητικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει τις καταλυτικές αντιδράσεις ήταν τύπου Power-Law με τις περισσότερες τιμές των κινητικών παραμέτρων να έχουν ληφθεί από τη βιβλιογραφία[2], ενώ κάποιες από αυτές προσαρμόστηκαν σε βιομηχανικά δεδομένα ώστε να ληφθούν υπόψη τα φαινόμενα γήρανσης του καταλύτη. Η γήρανση του καταλύτη εκτιμήθηκε από δεδομένα λειτουργίας αδιαβατικού αντιδραστήρα με καταλυτικές κλίνες που τοποθετείται και τροφοδοτείται πριν τον αντιδραστήρα AMXA για το πρώτο στάδιο της μετατροπής.

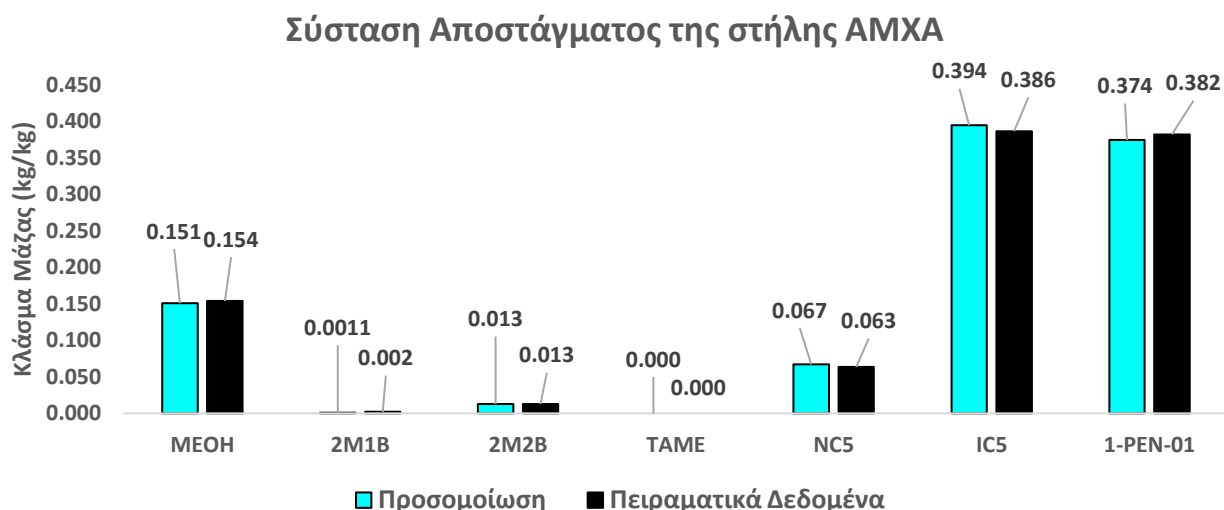
Ο σχεδιασμός της προσομοίωσης της στήλης AMXA πραγματοποιήθηκε έχοντας ως σχεδιαστικά δεδομένα τον αριθμό των δίσκων, τη διάμετρο της στήλης, το ύψος του πληρωτικού υλικού με το καταλύτη και τις ενδείξεις όλων των μετρητικών πίεσης και ροών εισόδου-εξόδου από τη στήλη ενώ η ποσότητα του καταλύτη στις καταλυτικές κλίνες της AMXA βρέθηκε με δοκιμή και σφάλμα σε σχέση με τη μετατροπή των αντιδρώντων μέσα στη στήλη. Η θερμοκρασιακή κατανομή της στήλης AMXA υπέδειξε πρώτον τη ανάγκη για διόρθωση της πίεσης λειτουργίας του μοντέλου σε σχέση με τις εγγενείς τιμές των μετρητικών και δεύτερον την επιλογή ενός συντελεστή απόδοσης των δίσκων. Η παραπάνω διαδικασία οδήγησε στη διαμόρφωση ενός Case Study το οποίο συσχέτιζε τη πίεση του μοντέλου σε σχέση με τη πειραματική κάθε διυλιστηριακής ημέρας, τη μάζα του καταλύτη και τις αποδόσεις των δίσκων.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα του μοντέλου όσον αφορά την θερμοκρασιακή κατανομή της ΑΜΧΑ, τη σύσταση του αποστάγματος και του προϊόντος πυθμένα έδειξαν να είναι σε καλή συμφωνία με τα βιομηχανικά δεδομένα του διυλιστηρίου, ενώ υποδειγματικά κάποια από αυτά στο S.O.R. παρουσιάζονται παρακάτω:

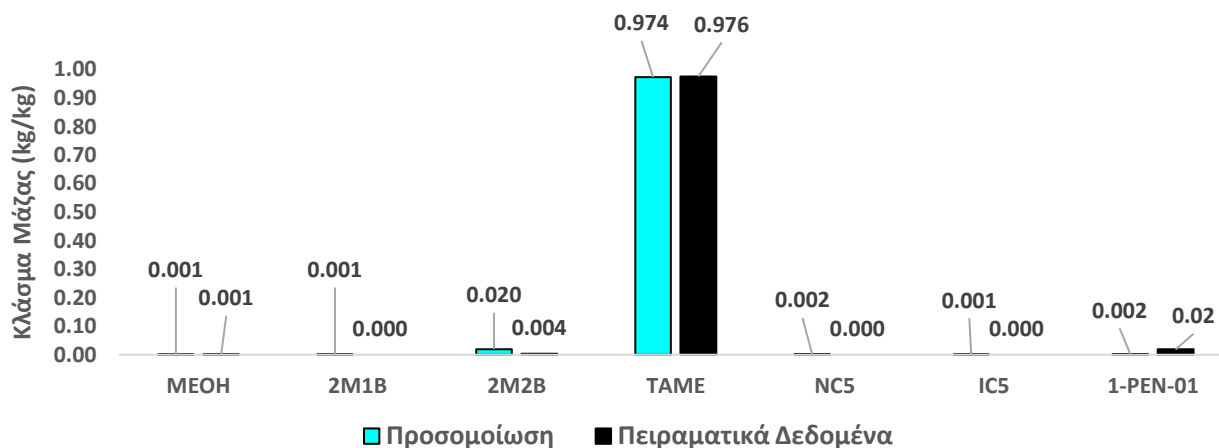


Διάγραμμα 1. Συγκριτική παρουσίαση των πειραματικών δεδομένων της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης Α.Μ.Χ.Α. σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης



Διάγραμμα 2. Συγκριτική παρουσίαση των πειραματικών δεδομένων της σύστασης του αποστάγματος της στήλης Α.Μ.Χ.Α. ως προς τα συστατικά 2Μ1Β, 2Μ2Β, ΜΕΟΗ, ΤΑΜΕ, ΝC5, IC5, 1-pen σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης

Σύσταση Προϊόντος Πυθμένα της στήλης AMXA

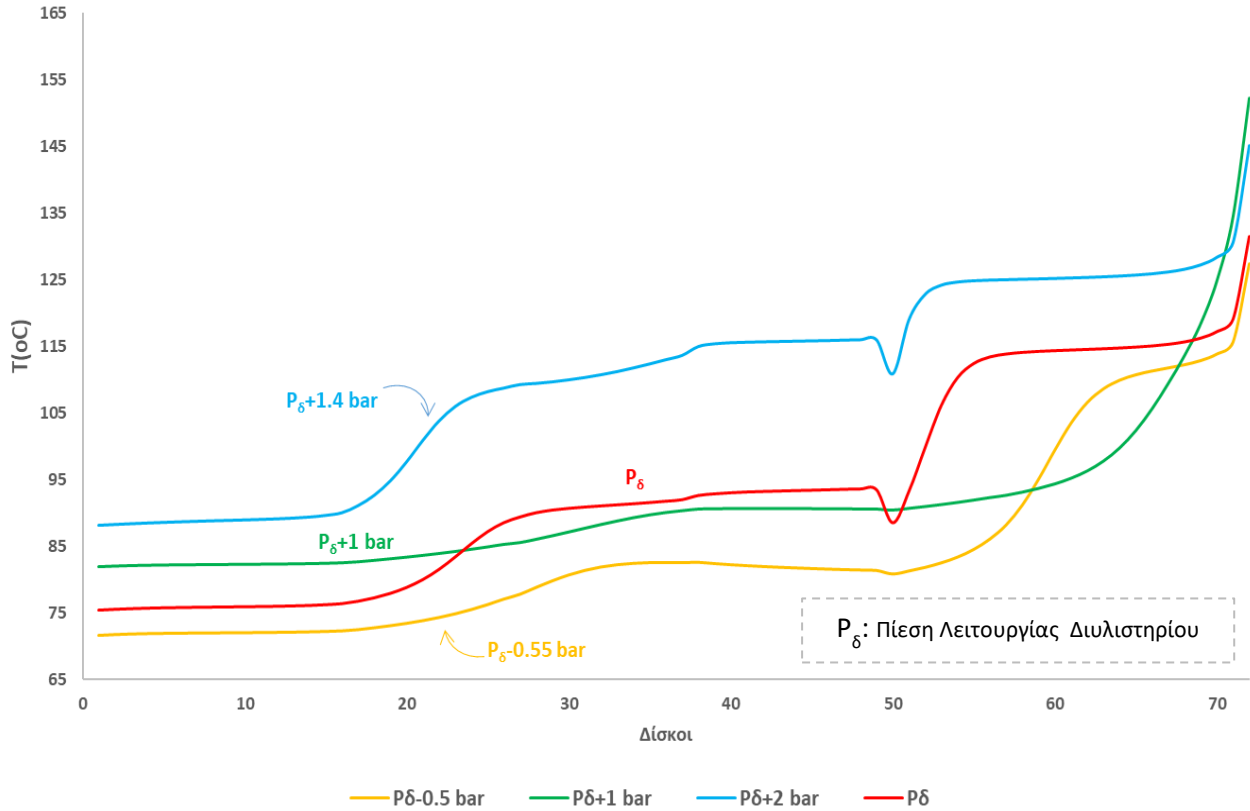


Διάγραμμα 3. Συγκριτική παρουσίαση των πειραματικών δεδομένων της σύστασης του προϊόντος πυθμένα της στήλης Α.Μ.Χ.Α. ως προς τα συστατικά 2Μ1Β, 2Μ2Β, ΜεΟΗ, ΤΑΜΕ, nC5, iC5, 1-pen σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης

Για τη λειτουργική περίοδο του Μ.Ο.Ρ. και Ε.Ο.Ρ. διερευνήθηκε η απόδοση των δίσκων αλλά και της αποδραστικοποίησης του καταλύτη σε συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση των κρίσιμων λειτουργικών παραμέτρων της Διεργασίας της ΑΜΧΑ. όπως διατυπώνεται στην βιβλιογραφία^{[1],[3]} και προέκυψαν περιοχές βέλτιστης λειτουργίας. Οι μεταβλητές που εξετάστηκαν ήταν η πίεση λειτουργίας, η θέση τροφοδοσίας της εξόδου του αδιαβατικού αντιδραστήρα, η θέση τροφοδοσίας της μεθανόλης στη στήλη και η ποσότητα του καταλύτη στις καταλυτικές κλίνες της στήλης. Από όλες τις προαναφερθείσες παραμέτρους, η πίεση λειτουργίας της στήλης ΑΜΧΑ είναι η πιο κρίσιμη καθώς επηρεάζει άμεσα τη θερμοκρασία των καταλυτικών κλινών, τη σχετική πτητικότητα και τα σχηματιζόμενα αζεότροπα.[4] Τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης επιβεβαιώνουν τη μεγάλη ευαισθησία της διεργασίας της ΑΜΧΑ. στη μεταβολή της πίεσης όπως παρουσιάζεται και στο παρακάτω Σχήμα.

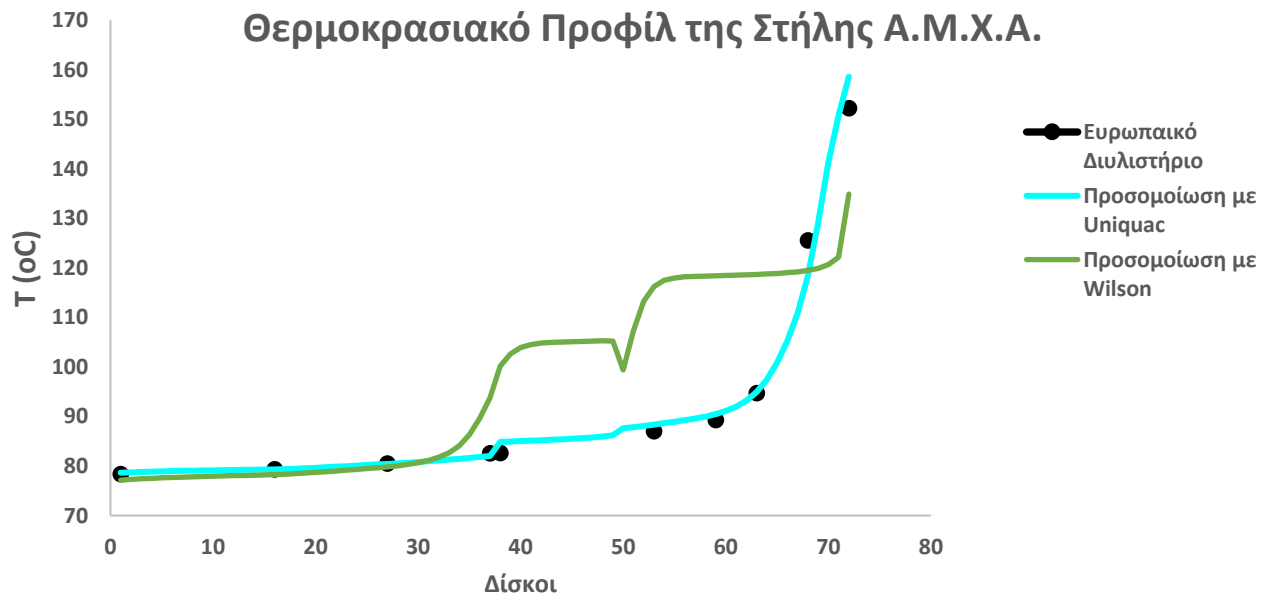
Ανάλυση Ευαισθησίας της Διεργασίας Α.Μ.Χ.Α. ως προς τη πίεση Λειτουργίας



Διάγραμμα 4. Συγκριτική παρουσίαση της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης ΑΜΧΑ, σε ένα εύρος πιέσεων σχετιζόμενο με την εγγενή τιμή της πίεσης λειτουργίας των πειραματικών δεδομένων

Τέλος , πραγματοποιήθηκε συγκριτική ανάλυση ως προς τα χρησιμοποιούμενα θερμοδυναμικά μοντέλα Uniquac και Wilson, έχοντας ως βάση αναφοράς την ίδια προσομοίωση και τα αποτελέσματα υπέδειξαν διαφορές μεταξύ των δύο μοντέλων υποδεικνύοντας έτσι τη σημασία της επιλογής κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα .

Θερμοκρασιακό Προφίλ της Στήλης Α.Μ.Χ.Α.



Διάγραμμα 5. Συγκριτική παρουσίαση των πειραματικών δεδομένων της θερμοκρασιακής κατανομής της στήλης ΑΜΧΑ σε σχέση με αυτά της προσομοίωσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο Uniquac και Wilson

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Για την προσομοίωση της διεργασίας παραγωγής TAME με AMXA, χρησιμοποιήθηκε το θερμοδυναμικό μοντέλο ισορροπίας φάσεων UNIQUAC-RK, ενώ για την κινητική μοντελοποίηση των αντιδράσεων χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο ψευδό-ομογενούς αντίδρασης εκθετικού τύπου.

Το μοντέλο UNIQUAC-RK έδωσε καλά αποτελέσματα, σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων και θερμοκρασιών για τις πιέσεις που ενδιαφέρουν την λειτουργία της μονάδας, αλλά κυρίως στα αζεοτροπικά σημεία των δυαδικών μιγμάτων.

Οι παράμετροι του κινητικού μοντέλου, προσδιορίστηκαν μέσω προσαρμογής τους στα πειραματικά δεδομένα της σύστασης εξόδου και της θερμοκρασιακής κατανομής του πρώτου καταλυτικού αντιδραστήρα της μονάδας.

Τα αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης της διεργασίας υπέδειξαν μεγάλη ευαισθησία στη πίεση λειτουργίας της στήλης AMXA, η οποία αποδίδεται στην επίδραση της πίεσης στα αζεότροπα καθώς τα τελευταία μπορεί να εμφανίζονται ή εξαφανίζονται με μια μικρή μεταβολή της πίεσης. Η ανάλυση της θέσης του δίσκου τροφοδοσίας του ρεύματος εξόδου από τον αδιαβατικό αντιδραστήρα, έδειξε ότι όσο πιο κοντά τροφοδοτείται στο πυθμένα τόσο μεγαλύτερες είναι οι απώλειες των αντιδρώντων στο απόσταγμα, ενώ όσο πιο κοντά τροφοδοτείται στην κορυφή τόσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο του αναβραστήρα. Από την άλλη η θέση τροφοδοσίας του δίσκου της μεθανόλης στο τμήμα της απόσταξης της στήλης AMXA η οποία δοκιμάστηκε σε διάφορους δίσκους κατά μήκος της στήλης, έδειξε ότι τόσο κοντά στο πυθμένα όσο και στη κορυφή δεν επέφερε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στις απώλειες των αντιδρώντων, το παραγόμενο TAME αλλά και το φορτίο του αναβραστήρα. Αναφορικά με τη ποσότητα του καταλύτη στις καταλυτικές κλίνες της στήλης AMXA διαπιστώθηκε ότι η αύξηση του οδηγεί στην αύξηση του φορτίου του αναβραστήρα δεδομένου των μεγαλύτερων λόγων αναρροής και στην αναμενόμενη μείωση των απωλειών των αντιδρώντων στο απόσταγμα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J. IGNATIUS, H. JÄRVELIN, P. LINDQVIST (1995), Use TAME and heavier ethers to improve gasoline properties, Hydrocarbon processing, 1995 – Gulf
- [2] Al-Arfaj, M., & Luyben, W. (2004). Plantwide control for TAME production using reactive distillation. AIChE Journal, 50(7):1462-1473
- [3] Luyben, W., & Yu, C.-C. (2008). Reactive Distillation Design and Control, Wiley :201-207
- [4] Subawalla, H., & Fair, J. (1999). Design Guidelines for Solid-Catalyzed Reactive Distillation Systems, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 3696-3709
- [5] Halim Hamid, Mohammed Ashraf Ali (2004), Handbook of MTBE and Other Gasoline Oxygenates, CRC Press
- [6] Kai Sundmacher, Gerd Uhde, Ulrich Hoffmann (1999), Multiple reactions in catalytic distillation processes for the production of the fuel oxygenates MTBE and TAME: Analysis by rigorous model and experimental validation, Chemical Engineering Science 54, 2839-2847