



Znaczenie odzysku ciepła odpadowego z instalacji produkującej dimetyloeter w ochronie środowiska

Artur Wodolański

Główny Instytut Górnictwa, Katowice

1. Wstęp

Dimetyloeter (DME) nazywany również zielonym paliwem przyszłości jest nietoksyczną, wysokołatwowalną substancją o temp. wrzenia 298 K. DME w swoim składzie zawiera wagowo 34,8% tlenu i ma znacznie większą wartość opałową niż gaz ziemny. Po sprężeniu i schłodzeniu może być przechowywany jako paliwo ciekłe [6]. Dzięki wysokiej wartości liczby cetanowej (55–60) może być stosowany jako czyste ekologiczne paliwo do silników z zapłonem samoczynnym (Diesla). Podczas spalania w silniku znacząco wpływa na obniżenie emisji zanieczyszczeń do powietrza (NO_x , CO, węglowodorów, cząstek stałych) oraz hałasu w aglomeracjach miejskich [1,11,12]. DME może być łatwo mieszany z olejem napędowym czy ze skroplonym gazem ziemnym (LNG) przez co stanowi jedno z obiecujących alternatyw dla paliw kopalnych. Czynniki te sprawiają, że zainteresowanie produkcją dimetyloeteru rośnie wraz z zapewnieniem przyjaznej i zrównoważonej dla środowiska gospodarki w sektorze czystej energii.

Synteza DME odbywa się w wyniku dehydratacji metanolu produkowanego z gazu syntezowego. Gaz syntezowy można otrzymać w wyniku zgazowania węgla lub reformingu parowego metanu. DME można otrzymywać dwoma drogami: metodą bezpośrednią (jednoetapową) oraz pośrednią (dwuetapową). W metodzie pośredniej (dwuetapowej) najpierw produkowany jest metanol na katalizatorze CuO/ZnO w jednym reaktorze, a potem następuje jego dehydratacja do DME w reaktorze adiabatycznym przy użyciu kwaśnych porowatych kataliza-

torów (zeolitów, γ - Al_2O_3 , żywic jonowymiennych). W przypadku metody bezpośredniej DME produkowany jest z gazu syntezowego przy użyciu katalizatorów hybrydowych (bifunkcyjnych) w jednym reaktorze. W tym przypadku stosowany jest reaktor rurowy lub zbiornikowy przepływowy [3,7]. Do największych przemysłowych instalacji produkujących DME można zaliczyć kompanię Zagros Petrochemical Bandar w Iranie o zdolności produkcyjnej 800 tys. t/rok dimetyloeteru oraz Luthianhua Group w Chinach (Luzhou) o zdolności produkcyjnej 110 tys. t/rok znajdującej się pod licencją TOYO [10].

Rozwój współcześnie pracujących przemysłowych instalacji technologicznych związany jest z redukcją emisji zanieczyszczeń wraz z ograniczeniem zużycia energii i reagentów. Współczesne procesy przemysłowe powinny realizować politykę zrównoważonego rozwoju, pozwalając w mniejszym stopniu obciążyć środowisko, minimalizując ilość powstających produktów ubocznych przy jednoczesnej poprawie jakości produktu końcowego [5]. Istotna w procesach produkcyjnych jest analiza efektywności ograniczając wpływ zużycia zasobów na środowisko wraz ze wzrostem efektywności ekonomicznej [2]. Jednym ze sposobów ograniczenia energochłonność oraz materiałochłonność produkcji jest stosowanie obiegów technologicznych wraz z recyklem nieprzereagowanego surowca. Inne rozwiązanie stanowią technologie mikroreaktorów eliminująca wady związane z kosztami, bezpieczeństwem oraz energochłonnością procesową poprzez zapewnienie efektywnej wymiany ciepła i masy [13]. Coraz większe znaczenie w instalacjach produkcyjnych odgrywa powtórne wykorzystanie (rekuperacja) ciepła odpadowego. Jego efektywne zagospodarowanie pozwala na osiągnięcie znacznych korzyści dla środowiska. Odzysk ciepła w instalacjach technologicznych opiera się na technologiach rekuperacyjnych, a ograniczenia w zużyciu energii (zmniejszenie energochłonności procesowej) zapewnia mniejsze zużycie paliwa. Pozwala to zmniejszyć emisję spalin przyczyniając się do większej ochrony środowiska. Technologia ta rozwiązuje problemy związane z ochroną środowiska w energetyce i przemyśle chemicznym [4]. Rekuperacja ciepła odpadowego stosowana jest w wielu zakładach przemysłowych, w tym w procesach hydroodsiarczania realizowanych w przemyśle petrochemicznym, przemysłowych procesach destylacji ropy naftowej czy mieszaniny benzen-toluen [5,8,9]. Nowością są również systemy odzysku ciepła w technologiach zgazowania, które podwyższają sprawność energetyczną całego procesu.

W niniejszym artykule przeprowadzono symulacje numeryczne nad odzyskiem ciepła w kolumnie destylacyjnej i reaktorze w instalacji produkującej dimetyloeter w wyniku dehydratacji metanolu. Przeanalizowany efektywny sposób wykorzystania ciepła odpadowego poprzez technologię rekuperatorów. Rezultaty obliczeń pozwalają na wstępne oszacowanie korzyści płynących ze stosowania odzysku ciepła odpadowego znacznie przyczyniając się do materiało- i energooszczędności w produkcji, a także w ochronie środowiska. Technologie przemysłowe minimalizujące wpływ emisji na środowisko poprzez redukcję energochłonności procesowej stanowią innowacyjny rozwój realizujący filary czystej produkcji przemysłowej.

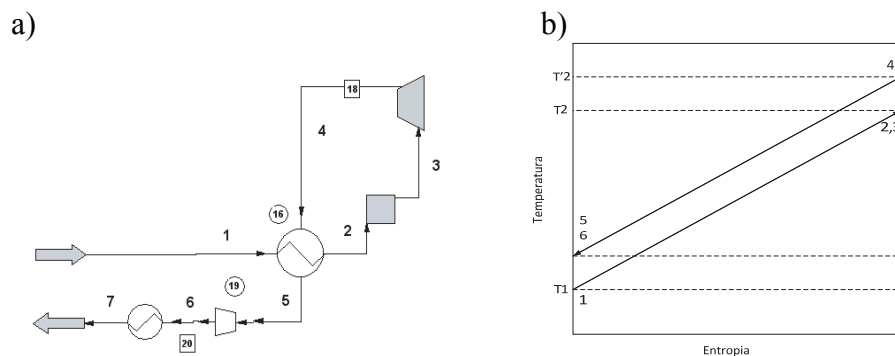
2. Rekuperacja ciepła odpadowego

Technologia rekuperacyjna polega na recyrkulacji wytworzonego ciepła (utajonego i jawnego), co doprowadza do znacznego zmniejszenia zużycia energii w całym procesie.

Polega to na zmniejszeniu obciążenia grzewczego i chłodniczego w oparciu o analizę entalpii i egzergii. Zaprojektowany układ powinien w jak największym stopniu minimalizować straty egzergii powstałe podczas przenoszenia ciepła (Kansha) [4], a także zrównoważyć obciążenie grzewcze i chłodzące w przebiegającym procesie.

Na rysunku 1 przedstawiony jest schemat działania rekuperatora ciepła. Strumień zasilający (1) jest ogrzewany w wymienniku ciepła od temperatury wejściowej T_1 do zadanej T_2 . Wytworzone ciepło następnie zużywane jest w procesie technologicznym. Strumień wychodzący z procesu technologicznego (3) następnie jest adiabatycznie sprężany w celu regeneracji ciepła w strumieniu do temperatury T_2 . Strumień (4) po wyjściu ze sprężarki jest chłodzony w wymienniku ciepła (oddając ciepło do nagrzewania strumienia wejściowego). Odzyskane ciepło przez sprężarkę jest przekazywane poprzez wymiennik ciepła na strumień zasilający. Strumień (5) po wyjściu z wymiennika ciepła jest rozprężany w ekspanderze w celu odzysku ciepła ze sprężarki. Pozwala to na znaczne podwyższenie sprawności termicznej całego procesu. Wyjściowy strumień (6) jest następnie schłodzony poprzez wymiennik ciepła. Wewnętrzny obieg ciepła realizowany przez rekuperator nie wymaga stosowania zewnętrznego obciążenia cieplnego. W niektórych przypadkach może być wymagane dodatkowe źródło ciepła w zależności od temperatury stru-

mienia zasilającego. Jednak dostarczeni dodatkowego ciepła z zewnątrz doprowadza do start egzergii w całym procesie. Czasem w celu redukcji strat egzergii stosuje się pompę ciepła. Podczas tego procesu największa część utraty egzergii występuje podczas przepływu strumienia przez wymiennik ciepła. Pomimo, że pojemność cieplna strumienia wejściowego nie jest dokładnie równa strumieniu wyjściowemu to stosowanie rekuperacji ciepła powoduje znaczny odzysk zużycia energii w całym procesie.



Rys. 1. Schemat rekuperacji ciepła w instalacji technologicznej a), wykres T-S dla strumienia gazowego b)

Fig. 1. Heat recovery in process plant a), T-S diagram for the gas stream b)

3. Symulacja procesu dehydratacji metanolu do dimetyloeteru (DME)

Reakcja syntezy dimetyloeteru w wyniku dehydratacji metanolu jest silnie egzotermiczna i przebiega zgodnie z równaniem:



Modelowanie kinetyki reakcji dehydratacji metanolu w programie Chemcad oparto na danych kinetycznych zaczerpniętych ze źródeł literaturowych [1]. Do opisu kinetyki reakcji dehydratacji metanolu do DME w reaktorze wykorzystano równanie Bercica-Leveca (2) na katalizatorze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zaczerpnięte z lit [10] z użyciem kodu w Visual Basic.

$$r_{DME} = \frac{kK_M P_M^{1/2}}{1 + K_M P_M^{1/2} K_W P_W} \quad (2)$$

Schemat procesowy instalacji dehydratacji metanolu do dimetyloeteru metodą pośrednią został przedstawiony na rysunku 2. Czysty metanol ze strumieniem recyklującym poprzez pompę wstępnie podgrzany jest w wymienniku ciepła do temperatury 124°C. Następnie podawany jest do reaktora ze złożem stałym. Strumień wyjściowy z reaktora zawierający metanol, dimetyloeter oraz wodę jest schładzany, a następnie kierowany na układ kolumn destylacyjnych. Nieprzereagowany metanol jest zawracany, następnie skraplany i kierowany do zbiornika. Poszczególne warunki symulacji instalacji syntezy dimetyloeteru zostały przedstawione w tabeli 1. Sprawność adiabatyczna sprężarki i ekspandera wynosiła 99,7%. Podczas przepływu straty strumienia ciepła nie przekraczały 10%. Minimalna różnica temperatur w wymienniku ciepła równa jest 10 K. Założono, że na każdym strumieniu doprowadzającym może nastąpić spadek ciśnienia do wartości 5 kPa, a na reaktorze do 15 kPa.

Tabela 1. Parametry procesowe syntezy dimetyloeteru w wyniku dehydratacji metanolu

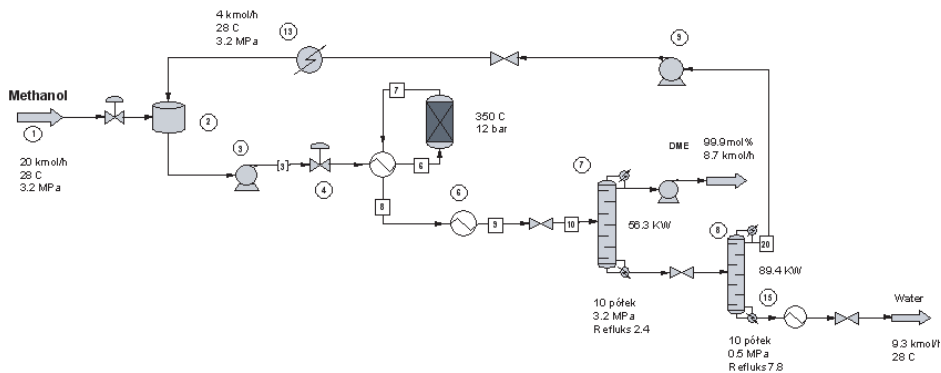
Table 1. Process parameters of dimetyloether synthesis by methanol dehydration

Parametr	Wartość
Natężenie przepływu czystego metanolu, kmol/h (28 °C i 3.2 MPa)	20
Natężenie przepływu strumienia recyklu metanolu, kmol/h (28 °C i 3.2MPa)	4
Temperatura w reaktorze, °C	350
Ciśnienie w reaktorze, bar	12
Ciśnienie w drugiej kolumnie destylacyjnej, MPa	0,5
Energia aktywacji, J/mol	67214,4
Ciepło adsorpcji metanolu, J/mol	-60614,3
Ciepło adsorpcji wody, J/mol	-40308

Aktywność reagentów wyznaczono z metody UNIFAC, natomiast równowagę fazową opisano za pomocą równania stanu Soave-Redlich-Kwonga (SRK). Przeanalizowano zużycie energetyczne reaktora oraz drugiej kolumny destylacyjnej z wykorzystaniem rekuperatora ciepła w oparciu o bilans entalpii strumienia wejściowego i wyjściowego. Podjęto analizę nad ilością zaoszczędzonej energii, która może zostać przeliczona na ilość ograniczenia emisji zanieczyszczeń do środowiska w układzie z zastosowanym rekuperatorem.

4. Dyskusja wyników

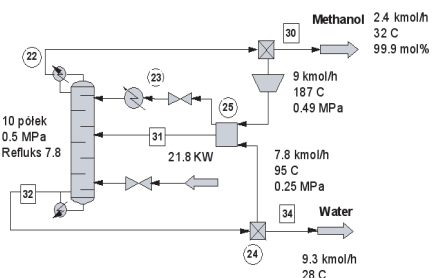
Z przeprowadzonych obliczeń uzyskano zużycie energetyczne instalacji syntezy dimetyloeteru w wyniku dehydratacji metanolu dla reaktora i kolumny destylacyjnej. Na rysunku 2 przedstawione są szczegóły parametrów procesowych strumieni przepływowych dla instalacji bez zastosowania rekuperacji ciepła. Reaktor oraz kolumna destylacyjna z układem odzysku ciepła został przedstawiony na rysunku 3. Zastosowanie odzysku ciepła w instalacji wymaga ustalenia optymalnych warunków pracy (temperatury i ciśnienia). Wraz z zastosowaniem technologii rekuperacji ilość zapotrzebowania cieplnego spadła z 89,4 KW do 21,8 KW dla wężła kolumny destylacyjnej oraz z 56,3 KW do 22,9 KW dla reaktora. Poszczególne wyniki symulacji są przedstawione w tabeli 2. Mniejsze zużycie energii ogranicza również wymaganą ilość spalanego paliwa ograniczając tym samym emisję zanieczyszczeń do środowiska. Zbieżność wyników symulacji osiągnięto przy 237 iteracjach w celu uniknięcia błędu związanego z konwergencją przeprowadzanych obliczeń. Zastosowanie rekuperatora pozwala również na osiągnięcie wyższego stopnia konwersji metanolu do dimetyloeteru poprzez zwiększenie stopnia jego recyklu z mniejszym zużyciem energii. Wskazuje to na duży potencjał w ograniczeniu zużycia energii a wraz z tym ograniczenia emisji zanieczyszczeń do środowiska działającej instalacji.



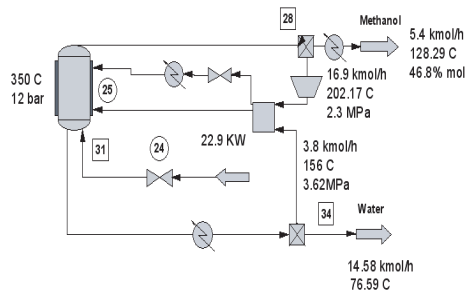
Rys. 2. Schemat procesowy syntezy dimetyloeteru w wyniku dehydratacji metanolu

Fig. 2. Flow diagram of dimethylether synthesis process by methanol dehydration

a)



b)



Rys. 3. Schemat rekuperacyjnego odzysku ciepła w przypadku a) kolumny destylacyjnej, b) reaktora

Fig. 3. Scheme of recuperative heat recovery in case a) distillation column, b) reactor

Tabela 2. Zapotrzebowanie energetyczne do procesu

Table 2. The energy requirements for the process

	Układ konwencjonalny (bez odzysku ciepła)	Układ z odzyskiem ciepła
Sekcja kolumny destylacyjnej	89,4 KW	21,8 KW
Sekcja reaktora	56,3 KW	22,9 KW

5. Podsumowanie

W artykule przeprowadzono modelowanie numeryczne nad reku-peracją ciepła w instalacji technologicznej produkującej dimetyloeter w wyniku dehydratacji metanolu metodą pośrednią. Zastosowanie tej technologii stanowi obiecujący potencjał w produkcji czystych paliw na skalę przemysłową z efektywną redukcją zapotrzebowania energii i kosztów procesowych. Zapewnia to odpowiednią ekonomię produkcji jak i ogranicza emisję zanieczyszczeń do środowiska. Instalacje realizujące odzysk i efektywne zagospodarowanie ciepła stanowią innowacyjną opcję dla projektowanych technologii, co pozwala na prognozowanie rozwoju jak i modernizację istniejących instalacji wraz ze spełnieniem zasad zrównoważonego rozwoju.

Uzyskane wyniki zostaną wykorzystane nad studium koncepcyjnym budowy instalacji otrzymywania dimetyloeteru z metanolu jako czystej bezemisyjnej technologii wraz z spełnieniem zasad innowacyjności ekologicznej. Opracowane modele procesowe mogą służyć do analiz związanych zarówno z oszczędnością energii jak i ograniczenia emisji związanych z jej wytwarzaniem. W przyszłości również zostanie przeprowadzona analiza efektywności nad całym cyklem technologii w celu znalezienia najwyższego wskaźnika ekologicznego przy najniższym wskaźniku środowiskowym.

Wykaz ważniejszych oznaczeń

- k , $\text{molg}^{-1}\text{s}^{-1}$ – stała szybkości reakcji,
- $K_{W/M}$ – stała równowagi adsorpcji wody/metanolu,
- $P_{W/M}$, MPa – ciśnienie odpowiednio dla wody/metanolu,
- ΔH_{298K} – standardowa entalpia reakcji,
- E_a , J/mol – energia aktywacji.

Literatura

1. **Alam M., Fujita O., Ito K.:** *Performance of NO_x reduction catalysts with simulated dimethyl ether diesel engine exhaust gas.* Journal of Power and Energy. 218, 89–93 (2004).
2. **Czaplicka-Kolarz K., Kruczek M., Burchard-Korol D.:** *Koncepcja efektywności w zrównoważonym zarządzaniu produkcją.* Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. 63, 59–71 (2013).
3. **Galvita V., Semin G., Belyaev V., Yuieva T., Sobyenin V.:** *Production of hydrogen from dimethyl ether.* Applied Catalysis. 216, 85–90 (2001).
4. **Kansha Y., Tsuru N., Sato K., Fushimi C., Tsutsumi A.:** *Self-heat recuperation technology for energy saving in chemical processes,* Ind. Eng. Chem. Res. 48, 7682–7686 (2009).
5. **Kansha Y., Kishimoto A., Tsutsumi A.:** *Application of the self-heat recuperation technology to crude oil distillation,* Appl. Therm. Eng. 43, 153–157(2012).
6. **Kl N., Chadwik D., Toseland B.:** *Kinetics and modelling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas.* Chemical Engineering Science. 54, 3587–3592 (1999).
7. **Lu W., Teng L., Xiao W.:** *Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor.* Chemical Engineering Science. 59, 5455–5464 (2004).
8. **Matsuda K., Kawazuishi K., Hirochi Y., Sato R., Kansha Y., Fushimi C., Shikatani Y., Kunikiyo H., Tsutsumi A.:** *Advanced energy saving in the reaction section of hydro-desulfurization process with self-heat recuperation technology,* Appl. Therm. Eng. 30, 2300–2306 (2010).
9. **Matsuda K., Kawazuishi K., Kansha Y., Fushimi C., Nagao M., Kunikiyo H., Masuda F., Tsutsumi A.:** *Advanced energy saving in distillation process with self-heat recuperation technology,* Energy. 36, 4640–4645 (2011).
10. **Mi T., Uchida M.:** *Fuel DME Plant in East Asia.* Proceedings of 15th Saudi-Japan Joint Symposium, Dhahran, Saudi Arabia, November. 27–28 (2005).
11. **Sorenson S.:** *Dimethyl ether in diesel engines: progress and perspectives.* Gas Turbines Power. 123, 652–658 (2001).
12. **Tartamella T., Lee S.:** *Development of speciality chemicals from dimethyl ether.* Fuel Process Technology. 38, 228 (1997).
13. **Wodolązski A.:** *Modelling of the methanol synthesis in plate microreactor.* Electrical Review. 1, 76–79 (2013).

14. Zh N., Liu H., Liu D., Ying W., Fang D.: *Intrinsic kinetics of dimethyl ether synthesis from syngas*. Journal of Natural Gas Chemistry. 14, 22–28 (2005).

Importance of Waste Heat Recovery from Dimethyl Ether Production Plant in Environment Protection

Abstract

The paper presents a computational simulation energy recovery of methanol dehydration to dimethyl ether (DME) in industrial process plant. Heat recovery technology from the viewpoint of energy saving in the environmental protection for the two key nodes in the system: reactor and distillation column was examined. Limited energy helps reduce emissions associated with the combustion of fuels into the atmosphere.

Currently operating technological installations should be characterized by energy- and material savings, where significantly reducing the impact of harmful emissions into the environment. These simulations are a valuable tool to support the design of installation to preliminary estimate benefits of circuit materials and energy which introduces a significant innovation in the environmental protection.

Słowa kluczowe:

Rekuperacja ciepła, synteza DME, modelowanie

Keywords:

Self-Heat Recuperation, DME synthesis, modelling