

REKONSTRUKCIJA ENERGETSKO-KEMIJSKIH PROCESOV

Jernej HOSNAR, Anita KOVAČ-KRALJ

POVZETEK

Nizka učinkovitost, negativni vplivi na okolje in nedobičkonosno obratovanje so glavne pomanjkljivosti zastarelih energetsko-kemijskih obratov. Za zagotavljanje fleksibilne proizvodnje in optimalnega obratovanja ni dovolj iskati le prihrankov na strani pogonskih sredstev (PS), temveč je procese smiselno razvijati v smeri učinkovitega trajnostnega razvoja in tržno zanimivih kemijskih produktov. Obetajoče alternativno gorivo je dimetil-eter (DME). V prispevku je na kratko predstavljena konceptualna rekonstrukcijska metoda, kot dobro orodje, ki omogoča posodobitev neracionalnih procesnih sistemov in celovitih obratov. Tehnika je predstavljena na študijskem primeru obstoječega metanolnega (MeOH) obrata. Ta je neracionalen in posledično ne obratuje. Z rekonstrukcijsko tehniko lahko omenjeni proces preusmerimo v novo-produktivni. Glavni cilji rekonstrukcijske tehnike so: i.) v večji meri ohraniti obstoječe procesne enote, ii.) omogočiti potencial za iskanje novih procesnih alternativ in tehnoloških rešitev, iii.) zagotoviti utečeno delovanje vseh podsistemov in celovitih sistemov ter iv.) se zavzemati za okoljsko in družbeno sprejemljivost. Pri procesu transformacije enega energenta v druge (npr. zemeljski plin – ZP v npr. DME ali MeOH), ki so kemijsko, tehnološko, okoljsko in ekonomsko primernejši, igra pomembno vlogo cena surovin ter cena produktov. V prispevku so bili potrjeni nižji obratovalni stroški neposredne sinteze, v primerjavi s posredno sintezo DME iz ZP.

ABSTRACT

Low efficiency, negative impacts on the environment and non-profitable operation is the main shortcomings of outdated energy-chemical plants. In order to ensure flexible production and optimum operation, it is not enough just to look for savings in utility costs (UC), but it also makes sense to adapt processes. The reconstruction direction would be effective with the sustainable development and interesting market chemical products. Promising alternative fuel is also dimethyl-ether (DME). The examined study of this paper focuses on the development of the reconstruction technique for update irrational process systems or complete plants. Reconstruction method can be implemented in the case study of the existing MeOH plant. This is unprofitable and consequently not operating. The conceptual model developed in the direction of new-product production, is a good tool for reconstruction of energy-chemical processes. The objectives of the set method are: i.) Maintain the existing process units and chemical processes to a greater extent, ii.) Enable the potential for finding new process alternatives and technology solutions, iii.) Provide a streamlined operation of all subsystems

and systems, and iv.) Promote environmental and social acceptability. In the paper they were validated lower operating costs one-step, compared with the two-step synthesis of DME from NG.

1. UVOD

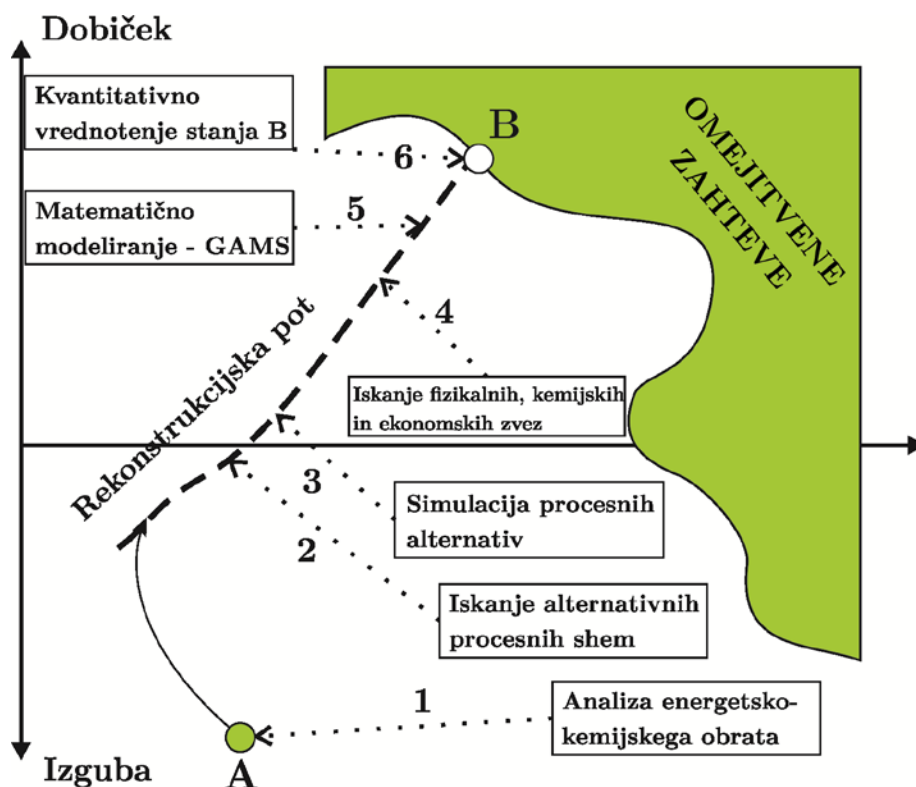
Nizka učinkovitost, negativni vplivi na okolje in nedobičkonosno obratovanje so glavne pomanjkljivosti zastarelih energetske-kemijskih obratov. Te je v manjši meri mogoče odpraviti z retrofiti na posameznih procesnih enotah, ali z varčevanjem energije oz. pogonskih sredstev (PS). Obstoječi kemijski obrati se lahko rekonstruirajo v primernejše oblike. V te namene so bile razvite številne tehnike, tehnološki pristopi in matematični modeli. Predvsem so v ospredju sistemske rešitve za prenovo omrežja toplotnih prenosnikov, avtorjev [1-3] ter modeli za rekonstrukcije neracionalnih kemijskih procesov [4]. Za zagotavljanje fleksibilne proizvodnje in optimalnega obratovanja ni dovolj iskati le prihrankov na strani PS, temveč je procese smiselno razvijati v smeri učinkovitega trajnostnega razvoja in tržno zanimivih kemijskih produktov. V zadnjem času so bile na področju sinteze alternativnih in »okolju prijaznih« goriv narejene številne znanstvene raziskave. Obetajoče alternativno gorivo je dimetil-eter (DME). Znanstveniki in tehnični strokovnjaki mu predpisujejo odlične kemijske, fizikalne in »okolju prijazne« lastnosti [5]. Energent se lahko sintetizira iz različnih surovin, ki vsebujejo visoke vsebnosti C, O in H. Proizvodna goriva najpogosteje poteka s tradicionalno tehniko dehidracije metanola (MeOH) [6 - 8]. V procesu nastajanja DME sta v uporabi dva sintezna pristopa. Prvi, ali komercialno bolje poznan, posredni [8] ter drugi, neposredni sintezni postopek [9]. Načrtovanje proizvodnje in rekonstrukcija energetske-kemijskih obratov v smeri sinteze alternativnih goriv dobi dodatni smisel, če obstoječi kemijski obrati tehnološko, ekonomsko in okoljsko niso upravičljivi.

V prispevku je na kratko predstavljena konceptualna rekonstrukcijska metoda, kot dobro orodje, ki omogoča posodobitev neracionalnih procesnih sistemov in celovitih obratov. Tehnika je predstavljena na študijskem primeru obstoječega MeOH obrata. Ta je neracionalen in posledično ne obratuje. Z rekonstrukcijsko tehniko lahko omenjeni proces preusmerimo v novo-produktivni. Glavni cilji rekonstrukcijske tehnike so: *i.)* v večji meri ohraniti obstoječe procesne enote, *ii.)* omogočiti potencial za iskanje novih procesnih alternativ in tehnoloških rešitev, *iii.)* zagotoviti utečeno delovanje vseh podsistemov in celovitih sistemov ter *iv.)* se zavzemati za okoljsko in družbeno sprejemljivost.

2. REKONSTRUKCIJSKA TEHNIKA ENERGETSKO-KEMIJSKIH OBRATOV

Rekonstrukcija obstoječih kemijskih procesov lahko poteka v 3 glavnih smereh: *i.)* sprememba produktivnosti (novi produkti, več produktov, itd.), *ii.)* sprememba v načinu pridobivanja produkta/-ov (novi procesi) ter *iii.)* modifikacija na strani surovin (različne vhodne surovine). Preučena rekonstrukcijska tehnika temelji na: analizi stanja obstoječega

kemijskega obrata, iskanju procesnih alternativ in primernih tehnologij ter na računalniški simulaciji potencialnih procesov. Na sliki 1 je predstavljeno obstoječe stanje energetske-kemijskega obrata (točka A) ter osnovana rekonstrukcijska pot izboljšave, ob zahtevanih omejitvah, ter želeno stanje kemijskega obrata (točka B). Proces rekonstrukcije je v praksi dodatno omejen s: tehnološkimi, okoljskimi, ekonomskimi, varnostnimi, in/ali socialnimi zahtevami.



Sl. 1: Obstoječi energetske-kemijski obrat (A) ter potencialna rekonstrukcijska pot.

Po predpostavki so obstoječi energetske-kemijski procesi že zadovoljivo optimirani, a kljub vsemu ne prinašajo ekonomskega dobička. Za izboljšanje so na razpolago različne rekonstrukcijske poti in scenariji. Rekonstrukcijske poti lahko predstavljajo iz tehničnega vidika preproste, vendar manj učinkovite izboljšave. Te so: zamenjava obstoječih surovin z novimi, kombinacijo vtoka fosilnih in obnovljivih energentov, spreminjanje procesnih parametrov ter proizvodnja novih produktov. Ali dogradnjo obstoječih procesov, kjer so trenutno proizvedeni produkti surovina dograjenega dela procesa. Nekatere rekonstrukcijske poti lahko predstavljajo topološke spremembe na že obstoječih procesnih enotah; zamenjave reaktorjev z novimi, ali zamenjave obstoječih katalizatorjev ter spremembo produktivnosti.

Celovita rekonstrukcijska tehnika, na sliki 1, zajema:

1. analizo obstoječega energetske-kemijskega obrata,
2. iskanje alternativnih možnosti proizvodnje novih produktov (enega ali več),
3. simulacijo potencialnih procesnih alternativ z računalniško podprto programsko opremo (npr. Aspen Plus [10]),

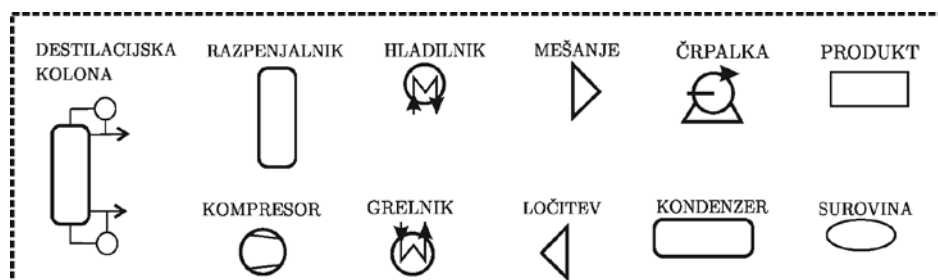
4. iskanje matematičnih zvez med kemijskimi in fizikalnimi veličinami,
5. matematično modeliranje problema (npr. GAMS [11]) ter
6. kvantitativno vrednotenje dobljenih rezultatov.

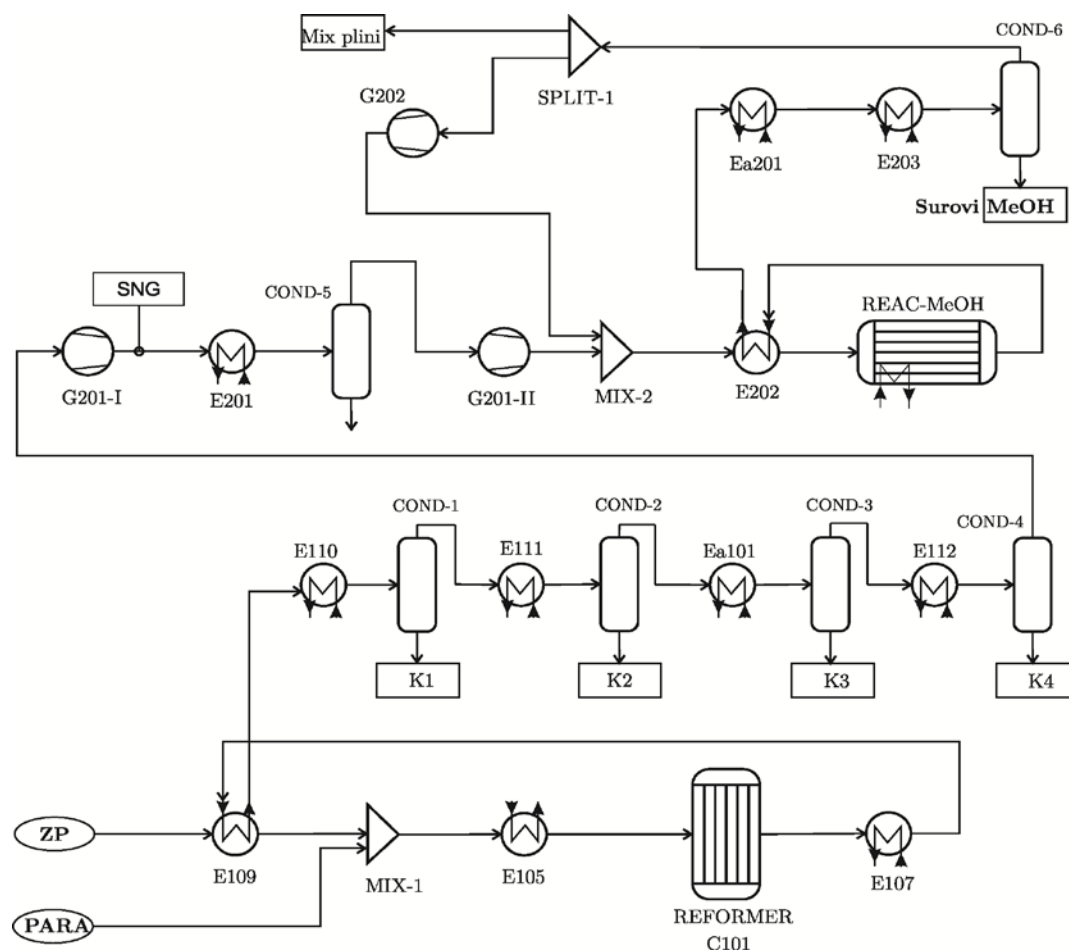
Eksperimentalno določene in zbrane fizikalne, kemijske in ekonomske veličine je smiselno vključiti v celovite matematične modele, ali super-strukture. Te predstavljajo dobro tehnološko orodje pri sistematičnem odločanju. Pravilno osnovan matematični model omogoča, na podlagi generičnih algoritmov, ustrezno iskanje globalnih rešitev velikih procesnih sistemov. Osnovni »mešano celo-številski nelinearni problem« (MINLP) zveznih in diskretnih spremenljivk, ki se rešuje simultano (npr. s programom GAMS), je bil prvič uporabljen s strani avtorjev [12]. Glede toplotne analize sta *Duran* in *Grossmann* [13] pokazala, da omogočata simultana optimizacija in toplotna integracija (TI) procesnih tokov velike energetske in stroškovne prihranke v kemijskih in energetsko-kemijskih procesih.

2.1 Obstoječi MeOH obrat

Obstoječi energetsko-kemijski obrat za sintezo MeOH iz zemeljskega plina (ZP) ima kapaciteto 150.000 t/a in je bil podrobneje analiziran s strani avtorjev [14]. Proces je prikazan na sliki 2. V proces sinteze MeOH vstopata: *i.*) ZP pri temperaturi 0 °C in tlaku 24,5 bar, s kapaciteto 10.500 kg/h ter *ii.*) srednje-tlačna (ST) para pri temperaturi 427 °C in tlaku 22,2 bar, s kapaciteto 33.000 kg/h.

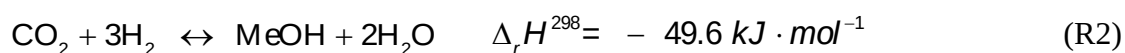
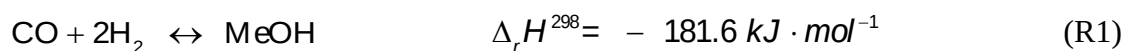
Legenda procesnih enot:





Sl. 2: Obstoječi MeOH obrat.

Prva faza sinteze MeOH je razžveplanje ZP na ZnO katalizatorju, ki poteka pri 400 °C. Druga faza sinteze je parni reforming, kjer ob dodatku vodne pare poteka katalitično cepljenje ogljiko-vodikov ter tvorba sinteznega plina (SNG) na katalizatorju NiO. Za ustrezno uravnavanje molskega razmerja CO/H₂, je potrebno v reformer dodatno uvajati CO₂. Tvorba SNG je endotermna reakcija, potrebna energija se dovaja z zunanjim gretjem preko cevi reformerja. Nastali SNG se vodi preko sistema toplotnih izmenjevalcev in hladilnikov, kjer se toplotna energija koristno izrablja za pripravo visoko-tlačne (VT) pare. Plini se ohladijo iz 865 °C na 40 °C, pri čemer odvečna para kondenzira v H₂O. Tlak SNG plina znaša 13,5 bar in se ga v 2-stopenskem kompresorju stisne na 51,5 bar. Ohlajeni plini se vodijo v cevni reaktor, kjer poteče katalitična sinteza MeOH na Cu katalizatorju. Reakciji potekata pri 50 bar in 250 °C in sta predstavljeni z ravnotežnima reakcijama (R1 in R2).



Molska presnova SNG v MeOH je nizka (50 % glede na CO), kar se izboljšuje z obtoki ne-zreagiranih reaktantov nazaj v reaktor. Surovi MeOH vsebuje H₂O, višje alkohole in druge lahko-hlapne komponente. Za čiščenje je v uporabi niz 3-destilacijskih kolon.

2.2 Posredna sinteza DME

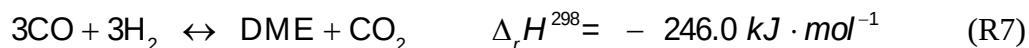
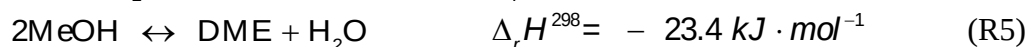
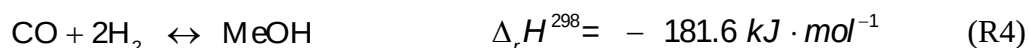
Pri posredni poti sinteze se DME sintetizira iz ZP v 3-stopnjah. Sprva nastaja v reformerju SNG. V prvem reaktorju nastaja surovi MeOH, v drugem reaktorju pa poteka eksotermna reakcija dehidracije MeOH v DME in je predstavljena z enačbo (R3).



Osnovne procesne operacije tvorbe DME so: i.) predgrevanje surovega MeOH, ii.) reakcija dehidracije do DME, iii.) separacija in čiščenje produktov ter iv.) vračanje ne-zreagiranih reaktantov nazaj v reaktor. Pretvorba MeOH v produkt poteka na katalizirani površini amorfnega Al s 10,2 % Si (Al₂SiO₂), in znaša glede na množino MeOH okoli 80 % [8]. Deaktivacija katalizatorja poteka pri temperaturah višjih od 400 °C. Reakcija dehidracije je močno eksotermen proces, zato temperatura vtoka reaktantov v DME reaktor ne sme presegati 250 °C.

2.3 Neposredna sinteza DME

Pri neposredni sintezi nastaja DME s katalizirano reakcijo dehidracije neposredno iz SNG. Bi-funkcionalni katalizator, v enem reaktorju, omogoča z 2-aktivnima mestoma hkratno formacijo ter dehidracijo MeOH do nastalega produkta [15]. Tvorbo produkta DME iz SNG predstavljajo reakcije (R4-R7).



2.4 Vhodni podatki za ekonomsko vrednotenje alternativ

Osnovni fizikalni in kemijski podatki zgrajenega matematičnega modela so bili prevzeti iz procesnega simulatorja *Aspen Plus*. Ekonomski podatki in ekonomske zveze so bile zbrane s pomočjo literature [16] in so predstavljene v preglednici 1.

Preg. 1: Vhodni podatki rekonstruiranega MeOH obrata.

Količina	Enota	Vrednost	Količina	Enota	Vrednost
qm^{ZP}	$[kg \cdot h^{-1}]$	10.525	C_{ZP}	$[EUR \cdot kg^{-1}]$	0,786
qm^{PARA}	$[kg \cdot h^{-1}]$	33.000	C_{DME}	$[EUR \cdot kg^{-1}]$	0,654
M_{DME}	$[kg \cdot (kmol)^{-1}]$	46,00	C_{MeOH}	$[EUR \cdot kg^{-1}]$	0,390
M_{MeOH}	$[kg \cdot (kmol)^{-1}]$	32,00	$C_{ST, PARE}$	$[EUR \cdot (GJ)^{-1}]$	2,620
M_{H_2O}	$[kg \cdot (kmol)^{-1}]$	18,00	$C_{H_2O, 15^\circ C}$	$[EUR \cdot (GJ)^{-1}]$	0,490
$\Delta_r H^{DME}$	$[kJ \cdot (kmol)^{-1}]$	- 23.400	$C_{extreme, -45^\circ C}$	$[EUR \cdot (GJ)^{-1}]$	4,240
ρ^{MIX}	$[kg \cdot m^{-3}]$	800,0	ddv	$[\%]$	20,00
R_m	$[kJ \cdot (kmol \cdot K)^{-1}]$	8,314	C_{var}^{REAC}	$[kEUR \cdot m^{-3}]$	500,0
τ	$[s]$	3.000	C_{fix}^{REAC}	$[kEUR]$	20.000,0
$\Delta_r H^{DME}$	$[kJ \cdot (kmol)^{-1}]$	- 23.400	C_{taxeCO_2}	$[kEUR \cdot (kgCO_2)^{-1}]$	$15 \cdot 10^{-6}$
ρ^{MIX}	$[kg \cdot m^{-3}]$	800,0	t_{oper}	$[h]$	8.760
τ	$[s]$	3.000	t_{amort}	$[a]$	10
T_{REAC}^{ref}	$[^\circ C]$	270 ; 240			
p_{REAC}^{ref}	$[bar]$	15 ; 68			

3. REZULTATI

Rekonstrukcijska metoda je bila testirana na obstoječem MeOH obratu. Narejena je bila analiza trenutnega stanja energetsko-kemijskega obrata, izvedene so bile simulacije 2-potencialnih procesnih alternativ, poiskane so bile matematične zveze med kemijskimi in fizikalnimi veličinami, ter kvantitativno ovrednoteni rezultati pri rekonstrukciji.

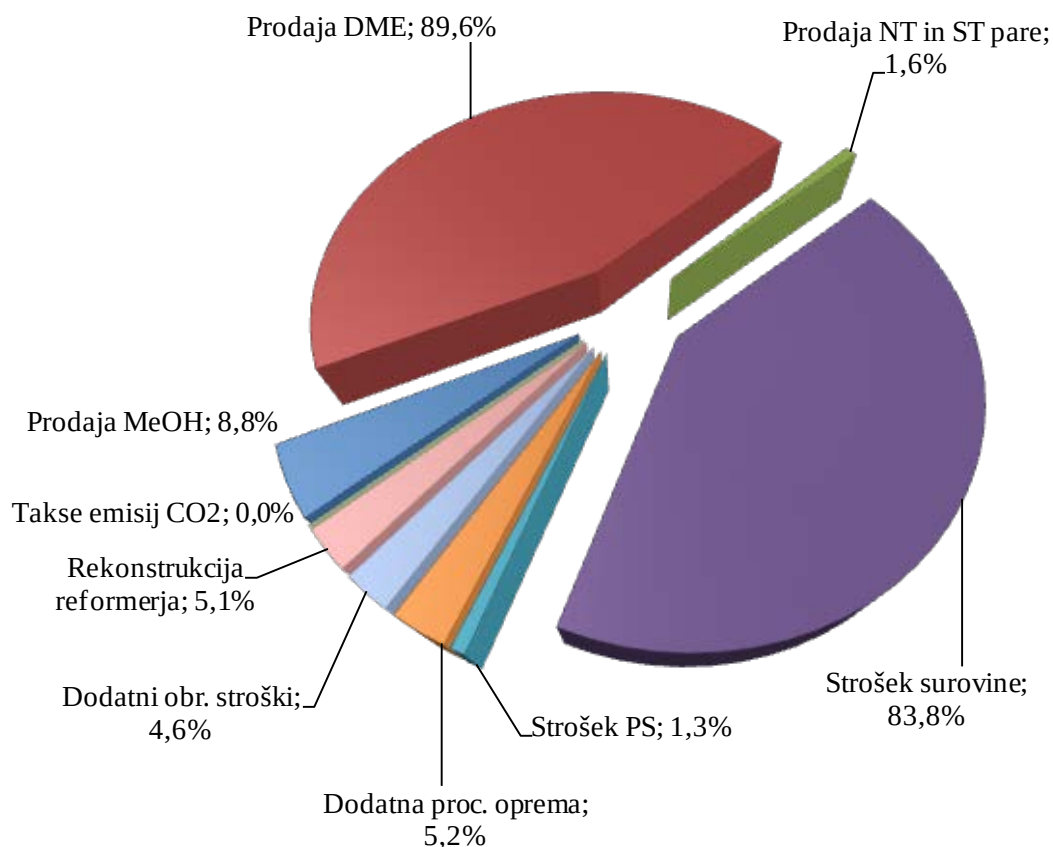
Preg. 2: Rezultati matematičnega modeliranja.

Veličina	Enota	Vrednost		
		MeOH obrat	Posredna sinteza DME	Neposredna sinteza DME
Prodaja MeOH	$[kEUR / a]$	53.791	8.490	7.050
Prodaja DME	$[kEUR / a]$	-	54.437	71.739
Prodaja NT in ST pare	$[kEUR / a]$	-	69	1.270

Strošek surovin	[kEUR / a]	57.986	57.986	57.986
Strošek PS	[kEUR / a]	340	788	927
Dodatna proc. oprema	[kEUR / a]	-	535	3.600
Dodatni obr. stroški	[kEUR / a]	1.500	1.800	3.200
Rekonstrukcija reformerja	[kEUR / a]	-	-	3.500
Takse emisij	[kEUR / a]	-	41	12
SKUPAJ	[kEUR / a]	- 6.035	1.848	10.834

Iz preglednice 2 je razvidna ekonomsko najprimernejša rekonstrukcijska rešitev, obstoječega energetske-kemijskega obrata, v smeri neposredne sinteze DME - z letnim bruto-dobičkom 10.800 kEUR. Izboljšava temelji na modifikaciji obstoječega procesa in proizvodnji energenta DME. V kemijskem procesu nastaja manjša količina MeOH, kot stranski produkt. To zagotavlja dodatno fleksibilnost pri obratovanju.

Podrobnejši pregled izbrane procesne alternative je ekonomsko ovrednoten na sliki 3. Iz grafa je razvidno, da predstavlja prihodek od prodaje produkta DME slabih 90 % vseh prihodkov. Preostali prihodki so posledica proizvodnje čistega MeOH in prodaje NT ter ST pare. Na strani odhodkov predstavlja glavnino vseh stroškov poraba surovin; ZP in para (84 %), sledita pa jim: investicija v dodatno procesno opremo (dobrih 5 %), rekonstrukcija reformerja (5 %) ter dodatni obratovalni stroški v obstoječem procesu (slabih 5 %). Ker med procesom sinteze DME ne nastaja veliko CO₂, celotne takse emisij ne presegajo 0,5 % odhodkov.



Sl. 3: Denarni tokovi neposredne sinteze DME iz ZP v odstotkih.

4. DISKUSIJA IN ZAKLJUČKI

V prispevku je konceptualno predstavljena rekonstrukcijska tehnika proizvodnje novega produkta v energetsko-kemijskem obratu. Rekonstrukcija zajema: analizo stanja kemijskega obrata, iskanje alternativnih možnosti v načinu proizvodnje, simulacije potencialnih procesnih alternativ z računalniško podprto programsko opremo, iskanje matematičnih zvez med kemijskimi in fizikalnimi veličinami ter kvantitativno vrednotenje rezultatov. Pri procesu transformacije enega energenta v druge (npr. DME ali MeOH), ki sta kemijsko, tehnološko, okoljsko in ekonomsko primernejša, igra pomembno vlogo cena surovin ter cena produktov na tržišču. V prispevku so bili potrjeni nižji obratovalni stroški neposredne sinteze DME, v primerjavi s posredno sintezo DME.

V prihodnje bo smiselno razvijati dodatne rekonstrukcijske metode, za sistemske pristope, pri zagotavljanju optimalnega obratovanja energetsko-kemijskih procesov. Te bodo morale temeljiti na učinkovitejši presnovi reaktantov (novi katalizatorji) in proizvodnji novih produktov. Iz vidika PS bo smotrno dodatno minimizirati njihovo porabo ter razmišljati o vključevanju alternativnih virov energije (sonce, veter, voda in H₂). Hkrati pa zagotavljati optimalnejše sožitje med energetiko in naravo.

5. VIRI, LITERATURA

- [1] Papalexandri, K. and E., Pistikopoulos. "A Retrofit Design Model for Improving the Operability of Heat Exchanger Networks", Vol. (Ed. P. A. Pilavachi), Springer Netherlands, 1993, pp. 915-928.
- [2] Soršak, A. and Z. Kravanja. "MINLP retrofit of heat exchanger networks comprising different exchanger types." *Comput. Chem. Eng.* 2004, 28 (1–2), 235.
- [3] Kovac-Kralj, A. and P., Glavic. "Simultaneous retrofit of complex and energy intensive processes-III." *Comput. Chem. Eng.*, 2000, 24 (2–7), 1229.
- [4] Novak-Pintarič, Z. and Z., Kravanja. "Multiperiod Investment Models for the Gradual Reconstruction of Chemical Processes." *Chemical Engineering & Technology*, 2007. 30(12): p. 1622-1632.
- [5] Arcoumanis, C., et al. "The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review." *Fuel*, 2008. 87(7): p. 1014-1030.
- [6] Li, Z., et al. "Simulation and exergoeconomic analysis of a dual-gas sourced polygeneration process with integrated methanol/DME/DMC catalytic synthesis." *Computers & Chemical Engineering*, 2011. 35(9): p. 1857-1862.
- [7] Kralj, A.K. and D. Bencik. "Replacing an Existing Product's Production Within a Similar Product Production by Using a Replacement Technique." *Energy Science & Technology*, 2011. 2(2): p. 79-84.
- [8] Nasehi, S.M., et al. "Simulation of DME Reactor from Methanol." *Proceedings of the 11th Chemical Engineering Conference Iran, Kish Island*, 2006.
- [9] Sai Prasad, P. S., et al. "Single-step synthesis of DME from syngas on Cu–ZnO–Al₂O₃/zeolite bifunctional catalysts: The superiority of ferrierite over the other zeolites." *Fuel Processing Technology*, 2008. 89(12): p. 1281-1286.
- [10] ASPEN PLUS, "User Manual Release 11.1." Cambridge, USA: Aspen Technology Inc, 2002.
- [11] GAMS Beta 22.4, "The solver manuals." Washington, USA: Gams development Corporation, 2007.
- [12] Biegler, L.T., and Grossmann, I.E., Westerberg, A. W. "Systematic Methods of Chemical Process Design" Prentice Hall PTR: Upper Saddle River, NJ, 1997.
- [13] Duran, M.A., Grossmann, I.E., "Simultaneous optimization and heat integration of chemical processes." *AIChE J.* 1986, 32, 123.
- [14] Kovač, Kralj A., et al. "Replacing the existing methanol production within DME production by using biogas." V: 3rd International Conference on Industrial biotechnology, (Chemical Engineering transactions, ISSN 1974-9791, Vol. 27, 2012). Milano: AIDIC, cop. 2012, str. 25-30.
- [15] Ju, F., et al. "Process simulation of single-step dimethyl ether production via biomass gasification." *Biotechnology Advances*, 2009. 27(5): p. 599-605.
- [16] Novak-Pintarič, Z. "Razvoj procesov v kemijski industriji: zbrano gradivo za predmet Razvoj procesov" Maribor: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2006, str.: 29-36.

NASLOV AVTORJEV

Jernej Hosnar, uni. dipl. inž. kem. tehnologije
Doc. dr. Anita Kovač-Kralj

Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo,
Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenija

Tel.: + 386 2 229 44 58 Fax.: + 386 2 252 77 74
Elektronska pošta: jernej.hosnar@um.si