

# ارزیابی اثر عوامل مهم عملیاتی و تعیین شرایط بهینه در تولید دی‌متیل اتر به روش آب‌گیری از متانول با به‌کارگیری کاتالیزگر گاما آلومین

محدثه نظری، رضا مسیبی بهبهانی\*، آرش گشتاسبی، محمد قوی‌پور

اهواز، دانشگاه صنعت نفت، دانشکده نفت اهواز، گروه مهندسی گاز

پیام نگار: r\_behbahani@yahoo.com

## چکیده

در تحقیق حاضر، فرایند تولید دی‌متیل اتر به روش آب‌گیری از متانول با به‌کارگیری کاتالیزگر صنعتی گاما آلومین مورد ارزیابی قرار گرفته و پارامترهای مؤثر کنترلی و عملیاتی تعیین شدند. آزمایش‌ها در راکتور آدیاباتیک ثابت بستر در گستره دمایی  $250^{\circ}\text{C}$  تا  $380^{\circ}\text{C}$  و فشارهای  $125$  تا  $300\text{ Kpa}$  با سرعت خوراک دهی  $15$  تا  $45\text{ (g.hr}^{-1}\text{/g}_{\text{cat}})$  به روش آرایه متعامد  $L9$  تاگوجی انجام و تأثیر عوامل و تعاملات بین آن‌ها به کمک آنالیز واریانس بررسی شد. بر اساس نتایج به‌دست آمده، دما و سرعت خوراک دهی به ترتیب مؤثرترین عوامل کنترلی شناخته شدند که بیشترین میزان تبدیل در محدوده دمایی  $310^{\circ}\text{C}$  تا  $330^{\circ}\text{C}$  و سرعت‌های خوراک دهی کمتر از  $30\text{ (g.hr}^{-1}\text{/g}_{\text{cat}})$  حاصل شد. آنالیز اثرات متقابل نشان داد که فشار علی‌رغم اثر ناچیزش بر میزان تبدیل واکنش، بیشترین برهم‌کنش را با دو پارامتر دما و سرعت خوراک دهی دارد. همچنین شرایط تشکیل متان به‌عنوان اصلی‌ترین محصول جانبی بررسی گردید.

کلمات کلیدی: دی‌متیل اتر، آب‌گیری از متانول، پارامترهای عملیاتی، شرایط بهینه، روش تاگوجی

## ۱- مقدمه

دی‌متیل اتر با داشتن خصوصیات برجسته و پتانسیلی بالا توانسته است در عصر حاضر بخشی از بازار جهانی انرژی را به‌عنوان یک سوخت پاک به خود اختصاص دهد [۱]. DME از ساده‌ترین هیدروکربن‌های اکسیژن‌دار است که از منابع اولیه‌ای همچون گاز طبیعی، زغال سنگ و توده‌های زیستی حاصل می‌گردد [۲]. مدت‌ها و تا سال ۱۹۷۵ از این ماده در صنعت به‌عنوان یک محصول جانبی در تولید فشار بالا متانول به‌دست می‌آمد. به طوری که ۳ الی ۵ درصد وزنی متانول تولید شده را دی‌متیل اتر تشکیل می‌داد و با تقطیر متانول خام دی‌متیل اتر باز یابی می‌شد و به‌عنوان افشانه و جایگزین CFC<sup>۱</sup> ها در صنایع آرایشی بهداشتی مورد استفاده قرار

1. Chlorofluorocarbon

می‌گرفت. در دهه ۹۰ میلادی با اصلاح و توسعه روش‌های سنتز متانول، تهیه متانول در فشارهای پایین ممکن شد که میزان تولید دی‌متیل اتر در این واحدها به حداقل مقدار، کاهش یافت. طی ۳۰ سال گذشته، با رشد روزافزون کاربردهای DME در صنعت انرژی و پتروشیمی، تحقیقات گسترده‌ای به‌منظور تولید و بهینه‌سازی این محصول به کمک فرایندهای کاتالیزگری در مقیاس وسیع صورت گرفته است.

روش‌های تولید DME به دو طریق سنتز غیر مستقیم و تولید مستقیم از گازهای سنتزی دسته بندی می‌گردد. در روش سنتز غیر مستقیم، ابتدا متانول طی یک فرایند کاتالیزی بر روی کاتالیزگرهایی با فاز فعال مس و خوراکی متشکل از گاز سنتز حاصل می‌گردد و پس از آن با به‌کارگیری کاتالیزگرهای جامد اسیدی طی

یک فرایند آب‌زدایی، دی‌متیل اتر تولید می‌شود. واکنش‌هایی که در این فرایند شرکت می‌کنند به‌صورت زیر شرح داده شده است [۳]: سنتز متانول:

$$2CO + 4H_2 \leftrightarrow 2CH_3OH \quad (1)$$

آب‌گیری از متانول:

$$2CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O \quad (2)$$

در روش مستقیم، گازهای سنتزی به کمک کاتالیزگرهای ترکیبی مستقیماً به DME تبدیل می‌شوند. این کاتالیزگرهای دو منظوره، شامل کاتالیزگر مسی جهت سنتز متانول و نیز سایت‌های اسیدی ضعیف می‌باشند که متانول حاصل شده مستقیماً بر روی این مکان‌ها به دی‌متیل اتر تبدیل می‌گردد [۴]. تولید صنعتی DME به روش آب‌گیری از متانول، فرایندی کاملاً شناخته شده است که با توجه به شباهت‌های تجهیزات آن با واحد صنعتی متانول و نیز به جهت جنبه‌های اقتصادی، امروزه به‌عنوان یک فرایند تجاری در اقصی نقاط جهان مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵و۶].

تحقیقات انجام شده نشان می‌دهند که دی‌متیل اتر طی واکنش کاتالیزی آب‌گیری از متانول بر روی کاتالیزگرهای جامد اسیدی همچون گاما آلومین، غربال‌های مولکولی از جمله موردنیت‌ها، SAPO، زئولیت‌ها و دیگر غربال‌های مولکولی در گستره دمایی ۲۵۰°C تا ۴۰۰°C درجه سلسیوس تا فشارهای ۲ Mpa تولید می‌شود [۷و۸]. گاما آلومین با داشتن خصوصیات متمایزی همچون فعالیت و گزینش‌پذیری بالا، قیمت ارزان، دسترس‌پذیری و مقاومت حرارتی و مکانیکی بالا به‌عنوان عمده‌ترین کاتالیزگر اسیدی در این فرایند شناخته شده است که به‌منظور اصلاح سایت اسیدی و افزایش فعالیت کاتالیزی، آن را با ترکیباتی همچون فسفر، سیلیس، تیتانیا و دیگر ترکیبات بهینه می‌کنند [۱۰ و ۱۱ و ۱۲]. طی یکسری تحقیقات انجام شده، آقای مورای<sup>۲</sup> و همکارانش فرایندی را برای تولید دی‌متیل اتر به روش آب‌گیری از متانول پیشنهاد کردند. این واکنش در گستره دمایی ۱۲۰°C تا ۴۵۰°C و فشارهای ۰/۳ تا

۳ Mpa انجام می‌شد [۱۲]. ون و کریستین<sup>۳</sup> فرایندی را ارائه دادند که در آن دی‌متیل اتر با کمترین میزان انرژی در تقطیر با کیفیتی بالا تولید گردید. همچنین اثر آب حاضر در خوراک بر میزان تبدیل واکنش تحت دماهای عملیاتی ۲۹۰°C تا ۳۵۰°C و فشارهای ۱ تا ۱/۲ Mpa بررسی شد. نتایج به‌دست آمده حاکی از آن بود که با حضور ۳ تا ۸٪ آب در متانول ورودی، میزان تبدیل متانول در این شرایط در حدود ۷۵ تا ۷۸٪ بوده در حالی که با حذف آب از خوراک این میزان تا حدود ۸۰/۸٪ افزایش یافت [۱۳]. مشابه‌کار انجام شده، رثوف و همکارانش تأثیر پارامتر دما و حضور آب در خوراک را بر بازدهی واکنش بررسی کردند. آزمایش‌ها در رآکتور آدیاباتیک ثابت بستر در دماهای ۲۳۳°C تا ۳۰۳°C و با LHSV<sup>۴</sup> ۸/۵ hr<sup>-1</sup> تحت شرایط اتمسفریک انجام شد. بر اساس نتایج به‌دست آمده، در دماهای خوراک پایین‌تر از ۲۳۰°C میزان تبدیل بسیار ناچیز بود که با افزایش دمای ورودی به ۲۵۰°C، میزان تبدیل تا مقادیر ۸۵٪ افزایش یافت و با افزایش بیشتر دما تغییری در درصد تبدیل مشاهده نگردید. همچنین آنها دریافتند که حضور ۲۰٪ وزنی آب در خوراک، میزان تبدیل واکنش را تا حد چشمگیری کاهش می‌دهد [۱۴]. فضل‌الله نژاد و همکاران نیز اثر سرعت خوراک‌دهی را تحت شرایط اتمسفریک در دماهای ورودی ثابت (۳۳۰، ۲۷۰، ۳۰۰°C) بر روی کاتالیزگر گاما آلومین اسیدی ارزیابی کردند. طی آزمایش‌های صورت گرفته در دمای خوراک ۳۳۰°C و WHSV<sup>۵</sup> ۴۸/۵۸ hr<sup>-1</sup> بالاترین میزان تبدیل، مقداری برابر با ۹۵/۸٪ حاصل گردید [۱۵]. همچنین، شرکت مهندسی تویو<sup>۶</sup>، واحد صنعتی تولید دی‌متیل اتر را به‌منظور کاربرد در مصارف سوختی طراحی و راه‌اندازی کردند که بر اساس آن، گستره عملیاتی در دماهای ورودی ۲۲۰°C تا ۲۵۰°C و دماهای عملیاتی ۳۰۰°C تا ۳۵۰°C تحت فشارهای سنتزی ۱ تا ۲ مگا پاسکال گزارش شده است که میزان تبدیلی در حدود ۷۰ تا ۸۵ درصد حاصل می‌شود [۱۶].

3. Van and Christiaan  
4. Liquid Hourly Space Velocity  
5. Weight Hourly Space Velocity  
6. Toyo

1. Bifunctional  
2. Mourai

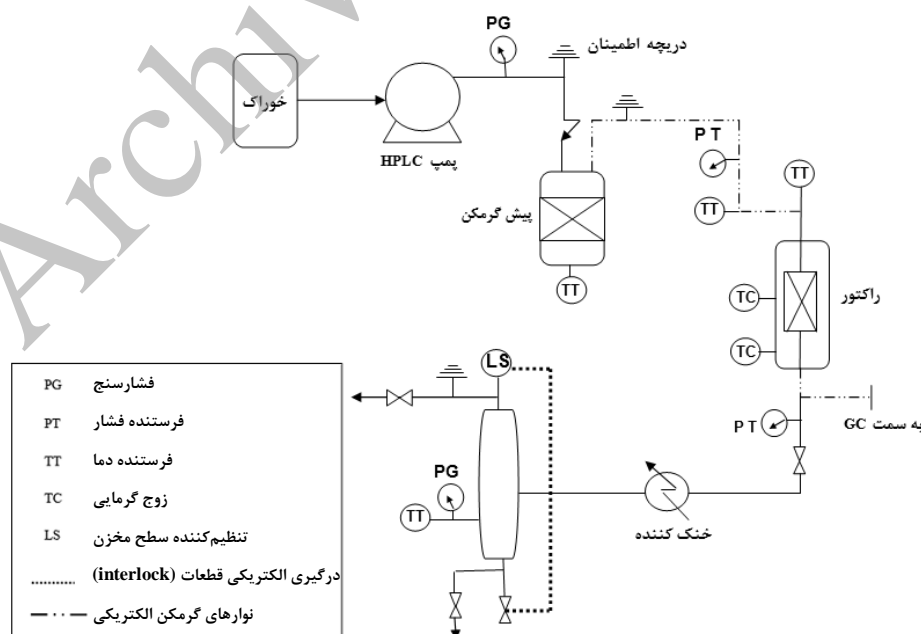
پمپ به سنجۀ فشار و یک PSV<sup>۱</sup> مجهز شده است. بخار متانول از پیش گرمکن به راکتور تغذیه می‌شود و محصول برای آنالیز و نمونه گیری به سیستم کروماتوگراف گازی منتقل می‌گردد. به منظور جلوگیری از مایع شدن احتمالی جریان بخارهای گازی، تمامی خطوط ورودی و خروجی از راکتور با نوارهای گرمکن الکتریکی پوشیده شده‌اند<sup>۲</sup> و دمای درون لوله‌ها به صورت الکتریکی و مستقیم قابل تنظیم و مشاهده است. در این سیستم، یک ترموکوپل در داخل بستر کاتالیزگر قرار گرفته است تا دمای واکنش را با دقت بالایی نمایش دهد و از دو ترموکوپل دیگر به منظور هم‌دمای نمودن اتمسفر اطراف راکتور با بستر کاتالیزگر و کنترل شرایط آدیاباتیک در محیط واکنش بهره گرفته شده است. یک کنترل کننده فشار برگشتی<sup>۳</sup> به منظور تنظیم فشار عملیاتی واکنش، در مسیر خروجی راکتور تعبیه گردیده است. همچنین این دستگاه مجهز به سیستم کنترلی PLC است و پارامترهای عملیاتی واکنش با حلقه کنترلی دقیقی از نوع PID کنترل می‌شوند که این امر دقت و سطح اطمینان داده‌ها را تا میزان زیادی افزایش می‌دهد. تمامی فرامین کنترلی یا اندازه‌گیری شده همچون دماها، فشارها، شدت جریان و سطح خوراک مخزن به صورت مستقیم بر روی سیستم HMI<sup>۴</sup> قابل مشاهده و تنظیم است.

نگردیده است. لذا به منظور ارزیابی تأثیر این پارامترها بر یکدیگر و بر رفتار کاتالیزی واکنش، آزمایش‌هایی در محدوده وسیع دمایی ۲۵۰°C تا ۳۹۰°C و WHSV‌های ۱۵ تا ۴۵hr<sup>-۱</sup> تحت فشار ۱-۳ اتمسفر در راکتور آدیاباتیک ثابت بستر و با به کارگیری کاتالیزگر صنعتی گاما آلومین اسیدی انجام شد. با توجه به گستره وسیع پارامترهای عملیاتی و در نتیجه افزایش تعداد آزمون مورد نیاز، از روش طراحی آزمایش تاگوچی استفاده گردید. بر این اساس، اثرات متقابل بین پارامترها بررسی شد و شرایط بهینه عملیاتی تعیین گردید.

## ۲- روش کار

### ۲-۱ سیستم آزمایشگاهی

شکل (۱) طرح اجمالی کلی سیستم آزمایشگاهی را شرح می‌دهد. واکنش بر روی کاتالیزگرهای جامد اسیدی در فاز گازی و در یک راکتور آدیاباتیک ثابت بستر با قطر داخلی ۰/۳۷۵" انجام شده است. از آنجایی که در شرایط فاز گازی، تهیه کمپرسوری در این مقیاس دشوار می‌باشد لذا به منظور تنظیم فشار سیستم، ابتدا متانول مایع را در پمپ HPLC به شدت جریان مورد نظر رسانده و سپس جریان را برای تغییر فاز به پیش گرمکن هدایت می‌کنیم. مسیر خروجی از



شکل ۱- طرح اجمالی کلی واحد آزمایشگاهی فرایند تولید DME

1. Pressure Safety Valve  
4. Human Machine Interface

2. Heat Trace  
5. Young Lin Acme 6000

3. Back Pressure Controller

ارزیابی قدرت اسیدی جایگاه‌های فعال کاتالیز، آزمایش‌های (NH<sub>3</sub>-TPD) انجام شد که نتایج آن مختصراً در جدول (۲) بیان شده است.

### ۳- انجام آزمایش و آنالیز محصولات

روش تاگوچی از مؤثرترین روش‌های طراحی آزمایش است که به بررسی اثر پارامترهای مختلف در عملکرد فرایند عملیاتی می‌پردازد. در این روش، تاگوچی به جای آزمون تمامی عوامل مؤثر به روش فاکتوریل، با استفاده از روش آرایه‌های متعامد، پارامترهای کنترلی را سازماندهی کرده و با انجام محاسبات مربوط به آزمایش‌های آرایه، شرایط بهینه فرایند را تعیین می‌کند [۱۶]. با توجه به بازبینی انجام شده، از روش آرایه متعامد L<sub>9</sub> برای بررسی پارامترهای عملیاتی دما (۲۷۰-۳۳۰°C)، WHSV (۱۵-۴۵ hr<sup>-1</sup>) و فشار (۳-۱/۵ atm) استفاده شد. جدول (۳) برنامه طراحی آزمایش‌ها و ترتیب تصادفی انجام آزمون‌های پیشنهاد شده به روش تاگوچی را ارائه می‌دهد.

در کار حاضر، ۱/۸ گرم از کاتالیزگر صنعتی گاما آلومین در داخل راکتور بار گذاری شد. آزمایش‌ها در شرایط پایدار و به صورت پیوسته اجرا شدند. نتایج هر آزمایش به کمک دستگاه کروماتوگراف گازی (شرکت یانگ لاین<sup>۵</sup>) مکرراً در فواصل زمانی مشخص (۱۰ دقیقه) نمونه‌گیری و آنالیز گردید. کروماتوگراف گازی مجهز به ستون TRB-5 (۹۵٪ دی متیل و ۵٪ دی فنیل پلی سیلوکسان) و آشکارساز FID می‌باشد و هلیوم با فشار گازی ۰/۴۸ Mpa به عنوان گاز حامل در نظر گرفته شده است. دمای ستون کروماتوگراف به صورت تکدما و در ۴۵ درجه سلسیوس تنظیم گردید.

### ۲-۲ مواد آزمایشگاهی

کاتالیزگر جامد اسیدی که در واکنش آب‌گیری از متانول به کار رفته است، کاتالیزگر صنعتی گاما آلومین است که از شرکت انگلهدارد تهیه شد و متانول خالص که به عنوان خوراک ورودی واکنش مصرف شد از شرکت پتروشیمی فن آوران خریداری گردید. خصوصیات کاتالیزگر و خوراک در جدول (۱) شرح داده شده‌اند. به‌منظور

جدول ۱- خصوصیات کاتالیزگر و متانول به‌کاررفته در فرایند تولید DME

متانول درجه AA		کاتالیزگر گاما آلومین	
۹۹/۹۷۵	درصد خلوص (% WT)	۰/۴۹۲	حجم کلی حفره‌ها (cm <sup>3</sup> /g)
۰/۰۱۸۵	آب (% WT)	۵۳/۷۶۵	میانگین شعاع حفره‌ها (Å)
۰/۰۰۰۶	اتانول (% WT)	۰/۶۲۹۲	حجم متوسط توده (cm <sup>3</sup> )
۰/۰۰۰۱	استون (% WT)	۰/۸۶۹۴	چگالی متوسط توده (g/cm <sup>3</sup> )
۰/۰۰۱۲	اسیدیته (% WT)	۱۸۳/۲۰۶	سطح ویژه کاتالیزگر (m <sup>2</sup> /g)
۰/۷۹۲۸	وزن مخصوص (Kg / Lit)		

جدول ۲- تخمین نتایج حاصل از آزمایش NH<sub>3</sub>-TPD به‌منظور تخمین قدرت اسیدی جایگاه‌های فعال کاتالیزگر

شماره پیک	زمان (min)	دما (°C)	سطح (Mv.min/g sample)	مقدار (mmol.NH <sub>3</sub> /g)
پیک ۱	۱۰/۸۸	۱۲۹	۴۲۰/۹۵۴۱	۰/۲۹۴۶
پیک ۲	۳۸/۱۳	۳۹۳	۶۴۵/۳۷	۰/۴۵۱۷

جدول ۳- طراحی آزمایش تعیین شده به روش آرایه متعامد L9

پارامترهای کنترل کننده				
شماره آزمایش	دما (°C)	سرعت WHSV (hr <sup>-1</sup> )	فشار (Kpa)	ترتیب تصادفی
۱	۲۷۰	۱۵	۱۵۰	۷
۲	۲۷۰	۳۰	۲۲۵	۵
۳	۲۷۰	۴۵	۳۰۰	۲
۴	۳۰۰	۱۵	۲۲۵	۳
۵	۳۰۰	۳۰	۳۰۰	۸
۶	۳۰۰	۴۵	۱۵۰	۴
۷	۳۳۰	۱۵	۳۰۰	۹
۸	۳۳۰	۳۰	۱۵۰	۶
۹	۳۳۰	۴۵	۲۲۵	۱

متانول می‌باشد MSD به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$MSD = \left( \frac{1}{y_1^2} + \frac{1}{y_2^2} + \dots + \frac{1}{y_n^2} \right) / n \quad (4)$$

نتایج به دست آمده به همراه نسبت‌های S/N محاسبه شده در جدول (۴) گردآوری شده است.

شکل (۲) نتایج هر یک از شکل‌ها را بر حسب در صد تبدیل متانول نشان می‌دهد. انتهای هر گراف بیانگر میزان پراکندگی داده‌های به دست آمده از هر اجرا می‌باشد. همان‌طور که از شکل پیدا است آزمایش شماره ۷ بیشترین در صد تبدیل ( $S/N = -1/145$ ) و آزمایش شماره ۳ کمترین میزان تبدیل ( $(S/N) = -6/951$ ) را ارائه می‌دهد. همچنین با توجه به منطقه سایه خورده انتهای هر گراف، بیشترین پراکندگی و تغییرات مربوط به آزمون شماره ۵ می‌باشد.

نمودار اثرات عوامل، میزان تأثیر سطوح پارامترها را بر روی متوسط نسبت ( $S/N$ ) نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل (۳) پیدا است پارامتر دما بیشترین تغییرات را با سطح دارا می‌باشد که بیانگر این است که دما در بین عوامل تعیین شده بیشترین اثر را بر بازدهی واکنش اعمال می‌کند و اثر معنی داری بر هدف آنالیز (درصد تبدیل متانول) دارد. بر اساس نمودار، با افزایش دما در صد تبدیل و در نتیجه نسبت ( $S/N$ ) با شیب زیادی افزایش می‌یابد. همچنین سرعت

پیش از انجام هر آزمون، دمای کوره‌ها و پیش گرمکن مطابق شرایط مشخص شده به کمک HMI با دقت بالا تنظیم گردید. فشارهای سیستم به کمک کنترل کننده فشار برگشتی واقع در مسیر خروجی از رآکتور کنترل شدند و میزان سرعت خوراک دهی مورد نظر با تنظیم شدت جریان خوراک توسط پمپ به فرایند اعمال گردید. تمامی آزمایش‌ها تحت شرایط پیوسته انجام شدند و پس از تنظیم عوامل عملیاتی برای هر آزمون، به دستگاه فرصت داده شد تا سیستم به شرایط پایدار برسد. محصولات گازی خروجی از رآکتور که ترکیبی از DME، آب و متانول تبدیل نشده بود به سیستم کروماتوگراف گازی فرستاده شد. از آنجایی که آنالیز میانگین داده‌ها به دلیل گستره وسیع عملیاتی در این آزمون‌ها، نمی‌تواند معیار مناسبی برای ارزشیابی هدف فرایند (در صد تبدیل بالا) باشد، برای این منظور در ارزیابی نتایج، پراکندگی داده‌ها و میزان انحراف استاندارد نیز اعمال گردید [۱۷]. لذا به منظور بررسی پراکندگی داده‌ها، پس از انجام آنالیز و محاسبه در صد تبدیل متانول، ۶ تا از بهترین داده‌ها به عنوان نتایج نهایی هر اجرا گزارش شدند.

تاگوچی برای بررسی پراکندگی پاسخ‌ها از تابع مربع انحراف استاندارد در قالب زیر استفاده می‌کند [۱۷ و ۱۸]:

$$\frac{S}{N} = -10 * \log_{10}^{MSD} \quad (3)$$

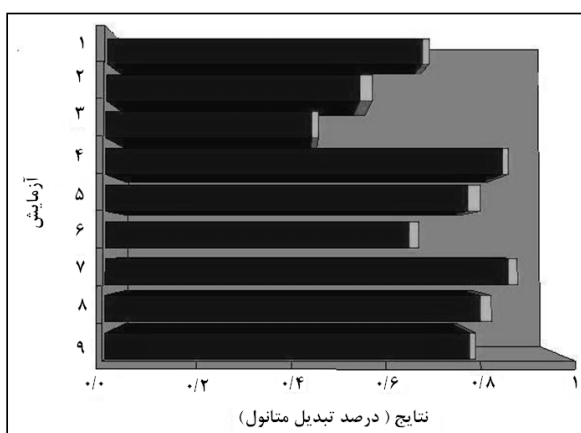
MSD برای هدف کار ما که رسیدن به درصد تبدیل‌های بالایی از

جدول ۴- نسبت (S/N) محاسبه شده به ازای نتایج به دست آمده از هر آزمون

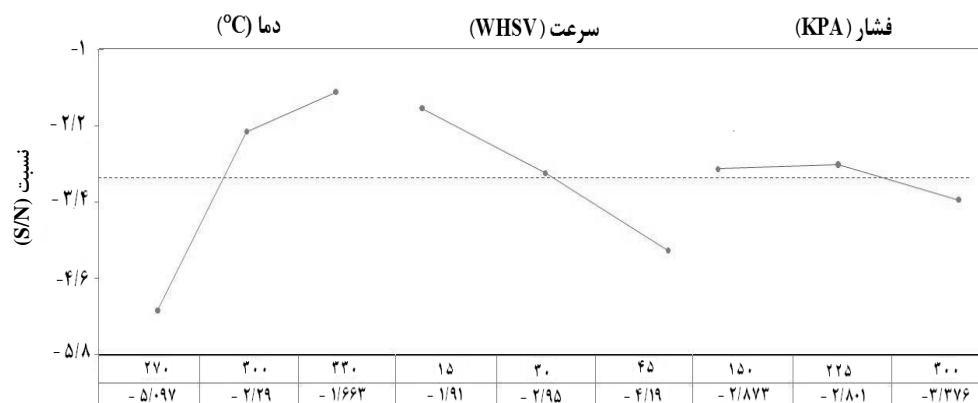
نسبت S/N	نتایج (درصد تبدیل متانول)						شماره آزمایش
	نمونه ۶	نمونه ۵	نمونه ۴	نمونه ۳	نمونه ۲	نمونه ۱	
-۳/۲۹۶	۰/۶۷۸	۰/۶۹۳	۰/۶۸۸	۰/۶۸۰	۰/۶۸۸	۰/۶۷۹	۱
-۵/۰۴۳	۰/۵۵۹	۰/۵۷۴	۰/۵۵۷	۰/۵۴۷	۰/۵۶۹	۰/۵۵۳	۲
-۶/۹۵۱	۰/۴۴۹	۰/۴۴۴	۰/۴۵۲	۰/۴۴۷	۰/۴۵۹	۰/۴۴۵	۳
-۱/۲۸۹	۰/۸۶۵	۰/۸۵۵	۰/۸۶۴	۰/۸۶۸	۰/۸۶۷	۰/۸۵۴	۴
-۲/۰۳۳	۰/۷۸۷	۰/۷۷۹	۰/۷۸۷	۰/۷۹۸	۰/۷۹۲	۰/۸۰۶	۵
-۳/۵۴۸	۰/۶۶۶	۰/۶۶۶	۰/۶۵۳	۰/۶۷۰	۰/۶۶۷	۰/۶۷۳	۶
-۱/۱۴۵	۰/۸۷۷	۰/۸۷۶	۰/۸۷۴	۰/۸۸۵	۰/۸۶۵	۰/۸۸۳	۷
-۱/۷۷۵	۰/۸۲۹	۰/۸۰۵	۰/۸۱۴	۰/۸۱۹	۰/۸۲	۰/۸۰۵	۸
-۲/۰۷	۰/۷۸۲	۰/۷۹۴	۰/۷۸۲	۰/۷۹۴	۰/۷۸۹	۰/۷۸۹	۹

به منظور بیان کمی اثر پارامترها بر عملکرد واکنش، آنالیز واریانس انجام شد. آزمون معنی داری پارامترها که به کمک ضرایب فیشر انجام شد نشان داد که عامل فشار در ضریب اطمینان ۹۰٪، اثر معنی داری بر عملکرد واکنش ندارد که در نتیجه از محاسبات آنالیزی حذف گردید و اثر آن به سهم خطای آزمایش افزوده شد. شرح محاسبات و آنالیزهای انجام شده مربوط به جدول (۵)، در پیوست بیان شده است. جدول (۵) درصد سهم عوامل را در توزیع پراکندگی پاسخ نشان می‌دهد، همان طور که پیداست، پارامتر دما با سهمی معادل ۶۴٪ بیشترین اثر را بر میزان تبدیل متانول در واکنش اعمال می‌کند. همچنین سرعت خوراک دهی تأثیری نسبی با سهم ۲۳٪ بر درصد تبدیل دارد. با توجه به نتایج حاصل از تاگوچی، فشار تأثیر چندانی بر پیشرفت واکنش نداشت. بر این اساس، سهم خطای به دست آمده از واکنش حدود ۱۳٪ محاسبه شده است. مطابق با نظریه بیان شده در روش تاگوچی، اگر سهم مربوط به خطا در آزمایشی کمتر از ۱۵٪ باشد، طراحی آزمایش قابل قبول است و با تخمین خوبی می‌توان اظهار نمود که آزمایش‌ها در شرایط کاملاً کنترل شده انجام شده و تمامی پارامترهای کنترلی مؤثر بر تولید دی متیل اتر در این فرایند منظور گشته اند [۱۷ و ۱۸].

خوراک دهی با شیب نزولی نسبتاً ملایمی، نقش عمده ای را در واکنش بازی می‌کند. به عنوانی که نشان داده شده است، افزایش WHSV سبب کاهش بازدهی واکنش می‌شود. پارامتر فشار تغییرات ناچیزی با سطح دارد که می‌توان این گونه استنباط نمود که تأثیر چندانی بر میزان تبدیل واکنش ندارد. همان طور که از اختلاف سطح‌ها در گراف‌ها پیدا است، WHSV اثری خطی بر مشخصه کیفی اعمال می‌کند.



شکل ۲- نمایش تأثیر و میزان تغییرات نتایج در هر آزمون بر اساس درصد تبدیل متانول



شکل ۳- اثر پارامترهای کنترلی بر میزان تبدیل متانول در واکنش تولید دی‌متیل اتر

از سوی دیگر، اثرات متقابل عوامل می‌توانند تأثیر عمده‌ای بر یکدیگر و در نتیجه عملکرد واکنش داشته باشند. از اینرو آنالیز اثرات متقابل به کمک نرم‌افزار (نسخه ۴ کوالیتیک) بررسی شد و سهم اثرات متقابلی که هر دو عامل می‌توانند همزمان در پاسخ اعمال کنند تعیین گردید. جدول (۶) نتایج حاصل از آنالیز اثرات متقابل و شرایط بهینه هر یک از پارامترها را نشان می‌دهد. میزان شدت اثرات متقابل با تعیین زاویه بین خطوط تعیین و با شاخص  $SI^2$  به صورت درصد کمی بیان گردید. به‌عنوانی که نشان داده شده است، پارامتر فشار بیشترین برهم کنش را با دو عامل دیگر دارد، عوامل فشار و WHSV با درصدی معادل ۴۵/۴۲٪ و فشار و دما با شدتی معادل ۳۴/۴۸٪ با یکدیگر، فعل و انفعالاتی دارند. با توجه به نتایج آنالیز، برهم کنش بارزی بین دما و سرعت خوراک دهی مشاهده نگردید.

از سوی دیگر، اثرات متقابل عوامل می‌توانند تأثیر عمده‌ای بر یکدیگر و در نتیجه عملکرد واکنش داشته باشند. از اینرو آنالیز اثرات متقابل به کمک نرم‌افزار (نسخه ۴ کوالیتیک) بررسی شد و سهم اثرات متقابلی که هر دو عامل می‌توانند همزمان در پاسخ اعمال کنند تعیین گردید. جدول (۶) نتایج حاصل از آنالیز اثرات متقابل و شرایط بهینه هر یک از پارامترها را نشان می‌دهد. میزان شدت اثرات متقابل با تعیین زاویه بین خطوط تعیین و با شاخص

جدول ۵- نتایج آنالیز واریانس پارامترهای کنترلی در واکنش کاتالیزی تولید متانول

عوامل	درجه آزادی (DOF)	مجموع مربعات (S.S)	واریانس (V)	نسبت F (F)	جمع خالص (S)	درصد (p%)
دما	۲	۲۰/۰۵۵	۱۰/۰۲۷	۲۰/۴۲	۱۹/۰۷۳	۶۳/۹۳
سرعت (WHSV)	۲	۷/۸۱۴	۳/۹۰۷	۷/۹۵۶	۶/۸۳۲	۲۲/۹۰۱
فشار	(۲)	(۰/۵۸۹)	—	حذف	حذف	—
خطا	۴	۱/۹۶۴	۰/۴۹۱	—	—	۱۳/۱۶۹
جمع	۸	۲۹/۸۳۵	—	—	—	٪۱۰۰

1. Qualitek 4

2. Severity Index

## جدول ۶- شدت آثار متقابل بین عوامل کنترلی و تعیین سطوح

بهینه هر یک از این پارامترها

سپوح بهینه	S.I (%)	جفت عوامل متعامل
[۱.۳]	۴۵/۴۲	$P \times \text{WHSV}$
[۳.۳]	۳۴/۴۸	$P \times T$
[۳.۱]	۸/۶۳	$\text{WHSV} \times T$

همچنین با در نظر گرفتن اثرات هر یک از پارامترها و اثرات بر هم کنش آنها، سطوح بهینه برای این سه عامل کنترلی تعیین شد. بر اساس آنالیزهای انجام شده می توان نتیجه گرفت که شرایط بهینه در بالا ترین سطح دما و فشار ( $P=3 \text{ bar}$ ,  $T=330^\circ\text{C}$ ) و نیز در پایین ترین سطح سرعت خوراک دهی ( $\text{WHSV} = 15 \text{ hr}^{-1}$ ) با میانگین در صد تبدیلی در حدود ۸۷٪ حاصل می شود.

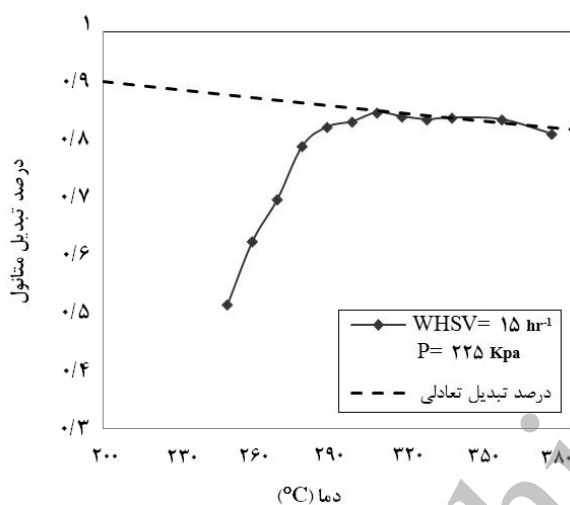
## ۴- بحث و نتایج

مطابق روش تاگوچی و آنالیزهای انجام شده، مؤثرترین پارامترهای عملیاتی و سهم تأثیر هر یک از پارامترها بر عملکرد واکنش بررسی گردید و شرایط بهینه عملیاتی تعیین شد. در این قسمت به تحلیل نتایج به دست آمده و بررسی اثر هر یک از پارامترها بر در صد تبدیل و گزینش پذیری واکنش می پردازیم.

## ۴-۱ اثر دما

مطابق نتایج به دست آمده، دما اصلی ترین نقش را در واکنش کاتالیزی تولید دی متیل اتر به روش آب زدایی از متانول بازی می کند به گونه ای که افزایش دما سبب افزایش بازدهی واکنش می شود. از آنجایی که واکنش آب زدایی از الکل واکنشی گرمازا و برگشت پذیر می باشد لذا دو عامل متضاد، هم زمان بر عملکرد واکنش تأثیر می گذارند؛ بدیهی است که افزایش دما سبب افزایش سرعت واکنش می شود در حالی که اگر از حد مشخصی فراتر رود منجر به کاهش بازدهی واکنش و پیشرفت واکنش در جهت برگشت خواهد شد. لذا به منظور بررسی عملکرد واکنش با تغییر دما و تعیین گستره دمایی مناسب، آزمایش هایی در سرعت خوراک دهی بهینه  $15 \text{ hr}^{-1}$  در فشار ثابت  $225 \text{ Kpa}$  در محدوده وسیع دمایی  $250^\circ\text{C}$  تا  $380^\circ\text{C}$  انجام شد. به صورتی که در شکل (۴) بیان شده است، در صد تبدیل در دماهای پایین تر از  $270^\circ\text{C}$  ناچیز است. با افزایش

تدریجی دما، درصد تبدیل با رشد چشمگیری افزایش می یابد. در محدوده دمایی  $300^\circ\text{C}$  تا  $330^\circ\text{C}$  بیشترین میزان بازدهی مشاهده گردید که به عنوانی که در نمودار معلوم است معادل با میزان تبدیل تعادلی در آن دما است. فراتر از این محدوده دمایی، میزان تبدیل در یک مقدار مشخصی ثابت ماند و با افزایش دما تغییری در آن حاصل نگردید. این در حالی است که به محض افزایش دما از  $360^\circ\text{C}$  درصد تبدیل و گزینش پذیری شروع به کاهش می کند. نظر به این که واکنش کاتالیزی آب گیری از متانول، مکانیسمی تعادلی و گرما زاست، لذا با فراتر رفتن دما از  $360^\circ\text{C}$ ، کاهش تدریجی درصد تبدیل و انجام واکنش در جهت برگشت، قابل انتظار است.



شکل ۴- بررسی تغییرات درصد تبدیل متانول با دما

از سویی دیگر، آنالیز نتایج به دست آمده از کروماتوگرافی بیانگر این امر است که در دماهای بالاتر از  $380^\circ\text{C}$  گاز متان شکل می گیرد. شکل (۵)، کروماتوگرام های محصولات خروجی از رآکتور را در دو دمای مختلف  $340^\circ\text{C}$  و  $390^\circ\text{C}$  نشان می دهد. همان طور که از شکل پیداست در دمای  $340^\circ\text{C}$  میزان گاز متان بسیار ناچیز است که با افزایش دما تا  $390^\circ\text{C}$  به عنوان یکی از اصلی ترین محصولات جانبی در ترکیبات گازی خروجی مشاهده می شود. گزینش پذیری کاتالیزگر در شرایط عملیاتی برای دماهای زیر  $360^\circ\text{C}$  بسیار بالا و در حدود ۹۹٪ بود. همچنین تحقیقات نشان می دهند که در دماهای بالاتر از  $400^\circ\text{C}$  شرایط برای تشکیل کک مساعد می شود و احتمال تشکیل هیدروکربن ها و اولفین ها به شدت افزایش می یابد [۱۹ و ۲۰].

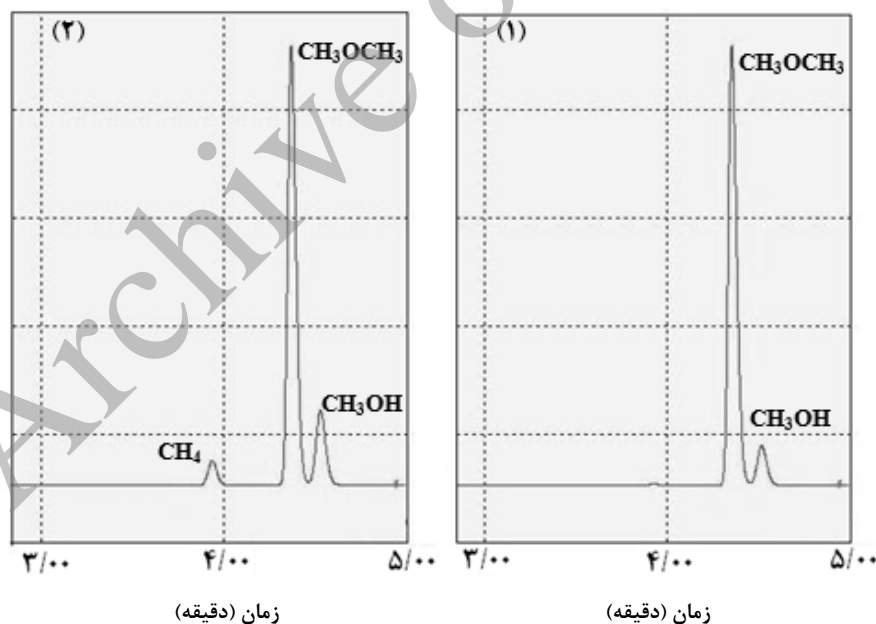


به منظور تعیین شرایط عملیاتی، یکسری آزمایش در گستره دماهای عملیاتی  $30^{\circ}\text{C}$  تا  $33^{\circ}\text{C}$  و WHSV های  $15\text{ hr}^{-1}$  تا  $30\text{ hr}^{-1}$  در فشار ثابت انجام شد. همان‌طور که از شکل (۶) روشن است در دماهای ثابت، میزان تبدیل متانول با افزایش WHSV روند نزولی نسبتاً خطی دارد. با افزایش دما شیب خطوط به طور ملایم کاهش می‌یابد به گونه‌ای که در دماهای بالای  $31^{\circ}\text{C}$ ، با افزایش سرعت خوراک دهی تغییر چندانی در میزان تبدیل رخ نمی‌دهد و روند تغییرات تبدیل متانول با WHSV در دماهای بالا نسبتاً یکسان می‌باشد که این بیانگر سهم بالای دما در عملکرد واکنش است. از اینرو می‌توان در محدوده دماهای عملیاتی  $30^{\circ}\text{C}$  تا  $33^{\circ}\text{C}$  علی‌رغم انجام واکنش در WHSV های بالا به میزان تبدیل متانول در بالاتر از ۸۰٪ دست یافت. بر این اساس، سرعت‌های خوراک دهی کمتر از  $30\text{ (g.hr}^{-1}\text{/g}_{\text{cat}})$  به‌عنوان WHSV های بهینه عملیاتی گزارش گردیدند.

از اینرو مناسب‌ترین شرایط عملیاتی در گستره دمایی  $31^{\circ}\text{C}$  تا  $33^{\circ}\text{C}$  نتیجه می‌شود، و دمای خوراک با در نظر گرفتن گرمای حاصل از واکنش باید به گونه‌ای تنظیم گردد که دمای بستر کاتالیز از  $38^{\circ}\text{C}$  فراتر نرود.

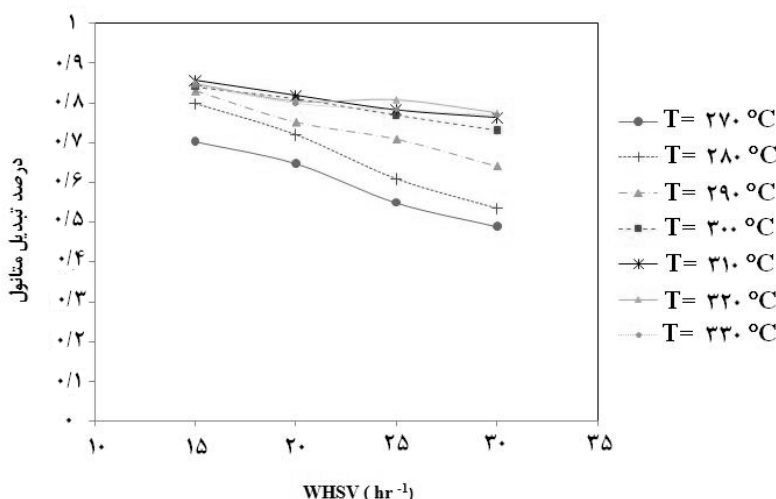
#### ۲-۴ اثر سرعت خوراک‌دهی<sup>۱</sup>

بر اساس نتایج به‌دست آمده، سرعت خوراک‌دهی، پارامتر مؤثر دیگری است که بر بازدهی واکنش به شدت اثرگذار است. نتایج تاگوچی نشان داد که بالاترین بازدهی و پاسخ در کمترین مقدار WHSV رخ می‌دهد. از آنجایی که سرعت خوراک‌دهی رابطه معکوسی با زمان پر شدن<sup>۲</sup> رآکتور دارد لذا با افزایش این پارامتر، میزان تبدیل متانول با روند نسبتاً خطی کاهش می‌یابد (شکل (۳)). از سوی دیگر، لازمه کاهش سرعت خوراک دهی، اجرای عملیات تولید در غلظت‌ها و شدت جریان‌های خوراک پایین می‌باشد که این امر از دیدگاه صنعتی، منطقی و مقرون به صرفه نیست. از اینرو



شکل ۵- کروماتوگرام محصولات گازی خروجی تحت فشار عملیاتی ۲۲۵ Kpa و WHSV ی  $15\text{ hr}^{-1}$ ،  
(۱) در دمای عملیاتی  $34^{\circ}\text{C}$ ، (۲) در دمای عملیاتی  $39^{\circ}\text{C}$

1. Space Velocity  
2. Space Time



شکل ۶- بررسی اثر سرعت خوراک دهی در دماهای عملیاتی مختلف و فشار ثابت ۲۲۵ Kpa

کاتالیزگر را با مولکول‌های متانول و اجزای سازنده درگیر می‌کند که این امر می‌تواند سبب افزایش بازدهی تولید گردد، از طرفی، انتقال جرم در سطح کاتالیزگر را بهبود می‌بخشد. لذا فشارهای عملیاتی با در نظر گرفتن عوامل فوق، هزینه تجهیزات و حجم رآکتور، به گونه‌ای تعیین می‌شود که بهترین بازدهی را برای سیستم به همراه داشته باشد. شرکت‌های صنعتی تولید دی متیل اتر از جمله MGC و تویو فشارهای بالایی در حدود ۱ تا ۲ Mpa را برای فرایند آب‌گیری از متانول پیشنهاد می‌کنند [۶۲۲].

#### ۵- نتیجه‌گیری

در کار حاضر، عوامل دما، سرعت خوراک دهی و فشار به‌عنوان پارامترهای تأثیر گذار بر بازدهی واکنش، به روش طراحی آزمایش تاگوچی مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتیجه‌های زیر از بررسی و آنالیز نتایج حاصل گردید:

- عامل دما به‌عنوان مؤثرترین عامل کنترلی در واکنش، با سهمی معادل ۶۴٪ شناخته شد. همچنین سرعت خوراک دهی با میزان سهم ۲۳٪ اثر نسبتاً خطی و ملایمی را بر واکنش اعمال می‌کرد. بر اساس آنالیز واریانس، فشار، اثر معنی داری در توزیع پراکندگی پاسخ نداشت. در گستره عملیاتی آزمایشها، دمای ۳۳۰°C، فشار ۳ atm و سرعت خوراک‌دهی ۱۵ (gr.hr<sup>-1</sup>/gr<sub>cat</sub>) به‌عنوان شرایط بهینه توسط روش تاگوچی گزارش گردید.

#### ۴-۳- فشار

داده‌های به‌دست آمده از تاگوچی نشان می‌دهد که فشار به‌عنوان یک عامل کنترلی، مستقیماً تأثیر چندانی بر پیشروی واکنش ندارد که با توجه به هم مول بودن دو سمت واکنش، این نتیجه قابل انتظار است. در حالیکه نتایج آنالیز اثرات متقابل، حاکی از آن است که فشار بیشترین بر هم کنش را بر دو عامل دیگر اعمال می‌کند و از اینرو به‌عنوان یک عامل مؤثر انفعالی در سیستم، بایستی کنترل گردد. به کمک روش تاگوچی بالاترین سطح فشار به‌عنوان سطح بهینه انتخاب گردید. از طرفی از آنجایی که واکنش در فاز گازی انجام می‌گیرد افزایش فشار تغییر عمده‌ای بر غلظت واکنش اعمال می‌کند که این خود سبب تغییر در سرعت واکنش و نرخ تولید می‌گردد. از آنجایی که در کار حاضر، آزمایش‌ها در فشارهای نسبتاً پایین صورت گرفته‌اند، لذا به‌منظور تعمیم نتایج و تعیین فشارهای مناسب عملیاتی در مقیاس بالا، تحقیقاتی در مورد کارهای انجام شده مشابه صورت گرفت. ماس<sup>۱</sup> و همکارانش نشان دادند که افزایش غلظت تا میزان مشخص، در یک زمان ماند ثابت، میزان تبدیل را در واکنش آب‌گیری از متانول افزایش می‌دهد که افزایش بیشتر از آن تغییر چندانی بر عملکرد واکنش نخواهد داشت [۲۱] به صورتی که در دماهای بالا اثر فشار، بیشتر حائز اهمیت است. بر این اساس می‌توان استنباط کرد که افزایش فشار، سایت‌های فعال

1. Mas

$$S.S_x = \left( \frac{Y_{x1}^2}{N_{x1}} + \frac{Y_{x2}^2}{N_{x2}} + \frac{Y_{x3}^2}{N_{x3}} \right) - C.F \quad (7)$$

$$total S.S = \sum_{i=1}^N Y_i^2 - C.F \quad (8)$$

$$S_e = total S.S - \sum S.S_x \quad (9)$$

$$V_x = S_x / f_x \quad (10)$$

$$F_x = V_x / V_e \quad (11)$$

$$S'_x = S.S_x - (V_e * f_x) \quad (12)$$

$$\%P_x = \left( \frac{S'_x}{total S.S} \right) * 100 \quad (13)$$

که  $R_i$  مجموع کل پاسخ‌ها،  $N$  تعداد کل پاسخ‌ها،  $Y_{xi}$  نتایج سطح  $i$  برای عامل  $x$  و  $P_x$  درصد سهم هر فاکتور می‌باشد.

### مراجع

- [1] Semelsberger T.A., Borup R.L., Greene H.L., "Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel", Journal of power source, Vol.156., pp.497-511, (2006).
- [2] Lu W.Z., Teng L.H., Xiao W.D., "Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor", Chemical Engineering Science, Vol 59, pp.5455-5464, (2004).
- [3] Moradi G.R., Nazari M., Yaripour F., "The interaction effects of dehydration function on catalytic performance and properties of hybrid catalysts upon LPDME process", Fuel processing technology, Vol 89, pp. 1287-1296, (2008).
- [4] Ohno Y., "Development of DME Direct Synthesis Technology", DME Project, JFE Holdings, Iran petroleum, No.4, pp.26-29, (2004).
- [5] Khom-in J., Praserttham P., Panpranot J., Mekasuwandumrong O., "Dehydration of methanol to dimethyl ether over nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with mixed  $\gamma$ - and  $\chi$ -crystalline phases", Catalysis Communications, Vol 9, pp.1955-1958, (2008).
- [6] Mii T., Uchida M., "Fuel DME Plant in East Asia", Proceedings of 15th Saudi-Japan Joint Symposium Dhahran, Saudi Arabia, November 27-28, (2005).
- [7] Bercic G., Levee, J., "Intrinsic and Global Reaction Rate of Methanol Dehydration over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pellets", Ind. Eng. Chem. Res., Vol 31, pp.1035-1040, (1992).

• بررسی اثرات متقابل نشان داد که فشار، علی‌رغم بی اثر بودن در عملکرد واکنش، بر هم کنش شدیدی با پارامترهای سرعت خوراک دهی و دما با میزان شدتی به ترتیب ۰/۴۵/۵٪ و ۰/۳۴/۵٪ دارد. نتایج نشان دادند که افزایش فشار، شرایط انجام واکنش را مساعد می‌کند و تا جایی که مولکول‌های خوراک تمامی سایت‌های فعال کاتالیزگر را درگیر کند، می‌تواند میزان تولید را افزایش دهد.

• همچنین نتایج نشان دادند که در دماهای بالا، تغییرات تبدیل متانول با WHSV تا میزان زیادی کاهش می‌یابد به گونه‌ای که در دماهای عملیاتی بالا، علی‌رغم انجام واکنش در WHSV های زیاد می‌توان به میزان تبدیل متانول تا بالاتر از ۸۰٪ دست یافت.

• گستره دمایی ۳۱۰°C تا ۳۳۰°C و محدوده WHSV های ۱۵ تا ۳۰ hr<sup>-1</sup> و فشارهای (۱-۲) Mpa به‌عنوان شرایط بهینه عملیاتی تعیین شدند. نتایج نشان دادند که میزان تبدیل در این محدوده دمایی به مقادیر تعادلی خود می‌رسد.

• نرخ تشکیل متان به‌عنوان عمده‌ترین محصول جانبی در دماهای بالای ۳۸۰°C به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت. از آنجایی که در این شرایط دمایی، شرایط تشکیل کک و محصولات جانبی افزایش می‌یابد لذا دمای خوراک با در نظر گرفتن گرمای حاصل از واکنش باید به گونه‌ای تنظیم گردد که دمای بستر کاتالیز از ۳۸۰°C فراتر نرود.

### ۶- تقدیر و تشکر

شرکت ملی صنایع پتروشیمی ایران (NIPC) و شرکت مهندسی دانایان فرا کیمیا (DFK) همکاری صمیمانه و مؤثری در اجرای این پروژه داشتند که بدین‌وسیله کمال قدردانی و تشکر به عمل می‌آید.

### پیوست

روابط ریاضی مرتبط با آنالیز واریانس ارائه شده در جدول (۵) به شرح زیر می‌باشند:

درجه آزادی از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$DOF \text{ of a factor } (f_x) = \text{number of level of the column}^{-1} \quad (5)$$

$$C.F = R_i^2 / N \quad (6)$$

- [8] Yaripour F., Baghaei F., Schmidt I., Perregaard J., "Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts", *Catalysis Communications*, Vol 6, pp.147-152, (2005).
- [9] Sierra I., Ereña J., Aguayo A. T., Arandes J. M., Gayubo A. G., Bilbao J., "Comparison of acid catalysts for the dehydration of methanol to dimethyl ether", *Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6)*, Copenhagen, September (2007).
- [10] Vishwanathan V., Jun K.W., Kim J.W., Roh H.S., "Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts", *Applied Catalysis A: General*, Vol 276, pp. 251-255, (2004).
- [11] Yaripour F., Baghaei F., Schmidt I., Perregaard J., "synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminum phosphate and silica-titania catalysts", *Catalysis Communications*, Vol 6, pp.542-549, (2005).
- [12] Murai N., Nakamichi K., Otake M., Ushikubo, T., "Process for the production of dimethyl ether useful as a propellant", US Patent: 4560807,(1985).
- [13] Van D., Christiaan P., "Dimethyl ether production and recovery from methanol", US Patent: 5750799, (1998).
- [14] Raof F., Taghizadeh M., Eliassi A., Yaripour F., "Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over c-alumina", *Fuel*, Vol 87, pp.2967-2971, (2008).
- [15] Fazlollahnejad M., Taghizadeh M., Eliassi A., Bakeri G., "Experimental Study and Modeling of an Adiabatic Fixed-bed Reactor for Methanol Dehydration to Dimethyl Ether", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol 17, pp. 630-634,(2009).
- [16] Roy R.K., "DOE-I Basic Design of Experiments (The Taguchi Approach) ", Nutek Inc, Michigan, <http://www.Nutek-us.com>.
- [17] Roy R.K., "Design of experiments using the Taguchi approach (16 steps to product and process improvement) ", John Willey & sons, New York, (2001).
- [۱۸] زینالی ا.، "طراحی آزمایش به روش تاگوچی با استفاده از نرم افزار Qualitek"، شرکت پژوهش فناوری پتروشیمی، (۱۳۸۷).
- [19] Hu H., Cao F., Ying W., Sun Q., Fang D., "Study of coke behaviour of catalyst during methanol-to-olefins process based on a special TGA reactor", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 160, Issue 2, pp. 770-778, (2010).
- [20] Yaripour F., Baghaei F., Schmidt I., Perregaard J., "synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminum phosphate and silica-titania catalysts", *Catalysis Communications*, Vol 6, pp.542-549, (2005).
- [21] Mas C., Dinjus E., Ederer H., Henrich E., Renk C., "Dehydration of methanol to dimethyl ether", institute for technical chemical, scientific report FZKA 7223, (2006).
- [22] <http://www.dmeforum.jp>