

MÔ PHỎNG VÀ TỐI ƯU QUI TRÌNH SẢN XUẤT METHYLAMINE BẰNG PHẦN MỀM HYSYS

Hồ Tấn Thành, Bùi Thu Hà

Trường Đại Học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

Ngày gửi bài: 10/5/2016

Ngày chấp nhận đăng: 10/6/2016

TÓM TẮT

Phần mềm HYSYS là một công cụ mô phỏng hiệu quả các qui trình sản xuất. Chúng tôi đã ứng dụng phần mềm này để mô phỏng qui trình sản xuất methylamin và khảo sát ảnh hưởng của các thông số: tỉ lệ nguyên liệu, áp suất và nhiệt độ phản ứng đến qui trình sản xuất.

SIMULATING AND OPTIMIZING THE METHYLAMINES MANUFACTURING PROCESS BY HYSYS SOFTWARE

ABSTRACT

HYSYS simulation–software is an effective tool to help simulate the production process. We have simulated methylamine production process and examine the influence of the ratio of raw materials, pressure and temperature of the reaction to the product yield.

1. GIỚI THIỆU

Một số methylamine như: monomethylamin (MMA), dimethylamin (DMA) và trimethylamin (TMA) là những nguyên liệu quan trọng cơ bản trong hóa học hữu cơ. Các nguyên liệu này được áp dụng rộng rãi trong những ngành công nghiệp như: thuốc trừ sâu, dược phẩm, công nghiệp thuộc da, nhuộm, sợi hóa học và chất hoạt hóa bề mặt.

Với thời đại hội nhập hiện nay, các quá trình tối ưu đã được số hóa bằng các phần mềm có khả năng tính toán và tối ưu gấp nhiều lần so với phương pháp thủ công. Vì vậy nhóm nghiên cứu chọn phần mềm mô phỏng HYSYS để mô phỏng qui trình sản xuất methylamine và khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình sản xuất để tìm điều kiện vận hành tối ưu.

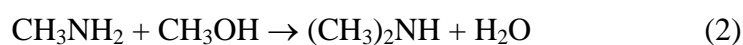
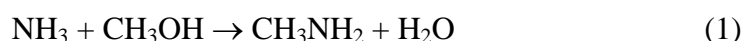
2. PHẢN ỨNG TẠO METHYLAMINE TỪ METHANOL VÀ AMMONIA

2.1. Cơ chế phản ứng

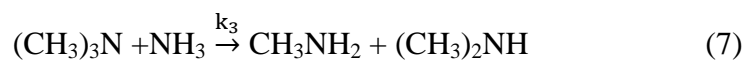
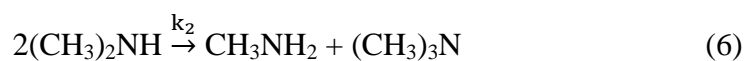
Phản ứng tạo thành methylamine tuân theo nguyên tắc N-alkyl hóa, là quá trình thay thế một hay nhiều nguyên tử H hoạt động trong hợp chất nitơ bằng một hay nhiều nhóm alkyl. Ở đây hợp chất nitơ là (NH₃) và nhóm alkyl là (CH₃-) [1].

Phương pháp áp dụng trong sản xuất là phương pháp Leonard, dựa trên các phản ứng pha hơi giữa methanol và ammonia có sự hiện diện của chất xúc tác. Xúc tác thường dùng là Al₂O₃, có tác dụng dehydrat hóa methanol và amin hóa methanol. Trong quá trình phản ứng, luôn tạo ra cả 3 sản phẩm methylamine là monomethylamine (MMA), dimethylamine (DMA) và trimethylamine (TMA) [4].

Các phản ứng chính (phản ứng chuyển hóa hoàn toàn) [1], [2], [4]:



Các phản ứng phụ (phản ứng thuận nghịch) [4]:



2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng

Các thông số của quá trình được thực hiện như sau [2]:

- Tỷ lệ nguyên liệu theo mol: 1,2÷4.
- Nhiệt độ phản ứng: 350÷500°C.
- Áp suất phản ứng: 14÷17bar.
- Độ chuyển hóa của các phản ứng chính theo methanol [4]:

Phản ứng (1): 50÷80%,

Phản ứng (2): 30÷60%,

Phản ứng (3): 30÷60%

3. MÔ PHỎNG QUÁ TRÌNH BẰNG PHẦN MỀM HYSYS

3.1. Các bước thực hiện

Bước 1: Chọn cấu tử: methanol, ammonia, methylamine (MMA), dimethylamine (DMA), trimethylamine (TMA), H₂O.

Bước 2: Chọn hệ nhiệt động phù hợp. Ở đây chọn hệ nhiệt động PRSV (Peng-Robinson Stryjek Vera) là hệ nhiệt động sử dụng phổ biến khi mô phỏng các qui trình sản xuất mà nguyên liệu và sản phẩm tuân theo phương trình phản ứng với độ chuyển hóa không lý tưởng (không đạt 100%).

Bước 4: Thiết lập phản ứng (Reaction), chọn phản ứng chuyển hóa (Conversion)

Bước 5: Tạo 2 dòng nguyên liệu với tỉ lệ mol methanol:ammonia = 2:1.

Bước 6: Thực hiện phản ứng với thiết bị phản ứng tại điều kiện thích hợp.

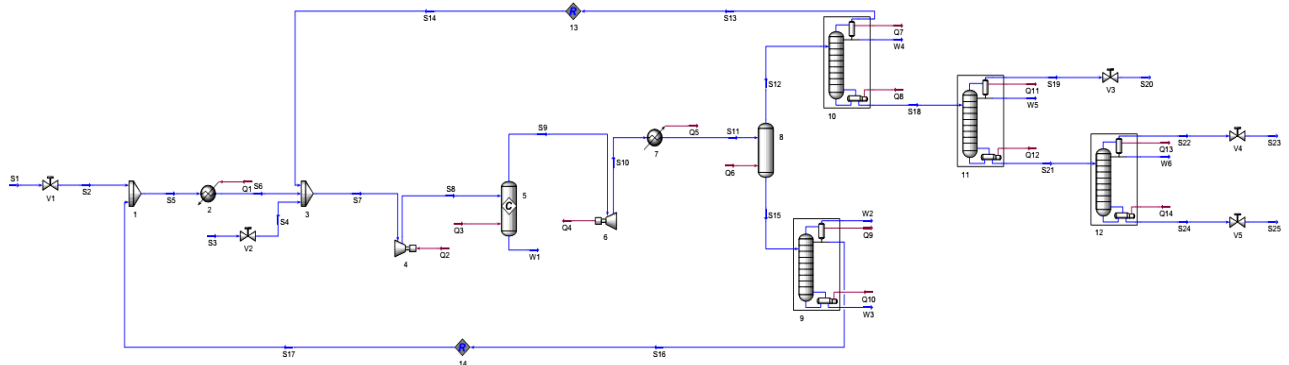
Bước 7: Tinh chế sản phẩm.

Bước 8: Hồi lưu các dòng nguyên liệu còn dư trở lại qui trình.

3.2. Qui trình sản xuất methylamin

Methanol nguyên liệu (S1) sau khi được trộn với ammonia dư ở thiết bị (1), sẽ hóa hơi ở thiết bị (2), rồi trộn với ammonia và các nguyên liệu hoàn lưu với tỉ lệ hợp lý ở thiết bị (3), duy trì áp suất từ 14÷17bar ở thiết bị (4), nhiệt độ từ 400÷500°C. Hỗn hợp hơi ra được dẫn qua thiết bị phản ứng (5) có chứa xúc tác. Hỗn hợp sản phẩm thô ra khỏi thiết bị (5) được giải áp về áp suất khí quyển tại thiết bị (6), ngưng tụ tại thiết bị (7) và đưa qua thiết bị tách pha (8). Phía trên đỉnh (8) là pha hơi gồm sản phẩm và ammonia dư, phía dưới (8) là pha lỏng gồm methanol dư và nước. Hỗn hợp lỏng ra khỏi (8) được dẫn qua tháp chưng cất (9) để thu hồi methanol trở lại hệ phản ứng. Hỗn hợp hơi ra khỏi (8) được dẫn qua tháp chưng cất (10). Trên đỉnh tháp (10), NH₃ được tách ra, hoàn lưu trở lại, pha lỏng dẫn sang tháp chưng cất (11). Ở tháp chưng cất (11) tách MMA, tháp chưng cất (12) tách TMA và DMA. Toàn bộ sản

phẩm không tinh chế được (rất ít) cùng với các nguyên liệu còn dư sẽ được hồi lưu trở về hệ phản ứng qua thiết bị (13) và (14). Sơ đồ qui trình được trình bày theo hình 1 dưới đây:



Hình 1. Qui trình sản xuất methylamine sau khi mô phỏng

Bảng 1. Số liệu các dòng và tỉ lệ phần mol của các chất

Name	S2	S5	S6	S7	S4	S9	W1	S10	S11	S12	S15	S13	W4	S18	S19	W5
Vapour Fraction	0.0000	0.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.0000	1.0000	0.0009	1.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
Temperature [C]	25.00	34.27	100.0	68.11	25.00	450.4	450.4	283.7	-10.70	6.800	6.800	74.89	74.89	62.71	79.49	79.49
Pressure [Pa]	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	1499	1499	101.5	101.5	101.5	101.5	2000	2000	1000	2000	2000
Molar Flow [kgmole/h]	276.2	311.2	311.2	656.9	656.9	656.9	0.0000	656.9	656.9	332.1	332.1	324.8	180.0	3.322e+005	152.1	74.10
Mass Flow [kg/h]	8950	9844	9844	1.780e+004	2822	1.780e+004	0.0000	1.780e+004	1.780e+004	1.143e+004	6370	5132	9.801e+005	6298	2301	4.724e+005
Liquid Volume Flow [m3/h]	11.12	12.43	12.43	24.77	4.581	24.30	0.0000	24.30	24.30	17.35	6.949	7.799	1.476e+007	9.590	3.448	7.077e+008
Methanol	1.0000	0.9710	0.9710	0.4600	0.0000	0.0575	0.0575	0.0575	0.0575	0.0011	0.1152	0.0000	0.0000	0.0023	0.0000	0.0000
Ammonia	0.0000	0.0271	0.0271	0.3148	1.0000	0.0848	0.0848	0.0848	0.0848	0.0986	0.0706	0.1813	0.1107	0.0000	0.0000	0.0000
Methylamine	0.0000	0.0018	0.0018	0.2252	0.0000	0.3402	0.3402	0.3402	0.3402	0.6693	0.0037	0.8181	0.8892	0.4932	1.0000	1.0000
diMethylamine	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0575	0.0575	0.0575	0.0575	0.1137	0.0000	0.0000	0.0000	0.2483	0.0000	0.0000
triMethylamine	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0575	0.0575	0.0575	0.0575	0.1138	0.0000	0.0000	0.0000	0.2484	0.0000	0.0000
H2O	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.4025	0.4025	0.4025	0.4025	0.0036	0.8104	0.0000	0.0000	0.0078	0.0000	0.0000
Name	S21	S8	S14	S16	W3	S17	W2	S22	W6	S24	S20	S23	S25	S1	S3	** New **
Vapour Fraction	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0119	1.0000	1.0000	0.0119	0.0000	1.0000	
Temperature [C]	98.53	299.3	74.90	114.3	101.7	114.4	114.3	-78.20	-78.20	-71.96	47.86	-71.96	-71.96	25.00	25.00	
Pressure [Pa]	1500	1499	2000	2000	101.3	2000	2000	1.000	1.000	1.000	101.3	1.000	1.000	101.3	101.3	
Molar Flow [kgmole/h]	77.98	656.9	180.0	36.00	263.8	36.01	20.00	38.00	7.799e+007	39.98	74.10	38.00	39.98	276.2	165.7	
Mass Flow [kg/h]	3996	1.780e+004	5133	993.9	4953	994.3	422.9	2221	4.138e+005	1873	2301	2221	1873	8950	2822	
Liquid Volume Flow [m3/h]	6.142	24.77	7.760	1.306	5.016	1.307	0.6267	3.467	6.392e+008	2.843	3.448	3.467	2.843	11.12	4.581	
Methanol	0.0045	0.4600	0.0000	0.7418	0.0244	0.7422	0.2440	0.0000	0.0004	0.0098	0.0000	0.0000	0.0098	1.0000	0.0000	
Ammonia	0.0000	0.3148	0.1912	0.2417	0.0000	0.2413	0.7239	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	
Methylamine	0.0116	0.2252	0.3198	0.9163	0.0000	0.9163	0.0319	0.0238	0.0149	0.0099	1.0000	0.0238	0.0099	0.0000	0.0000	
diMethylamine	0.4843	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0002	0.0003	0.0000	0.4005	0.7658	0.0000	0.0000	0.7658	0.0000	0.0000	
triMethylamine	0.4844	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.9762	0.5842	0.1937	0.0000	0.9762	0.1937	0.0000	0.0000	
H2O	0.0152	0.0000	0.0000	0.0000	0.9756	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0298	0.0000	0.0000	0.0298	0.0000	0.0000	

4. KẾT QUẢ KHẢO SÁT VÀ BÀN LUẬN

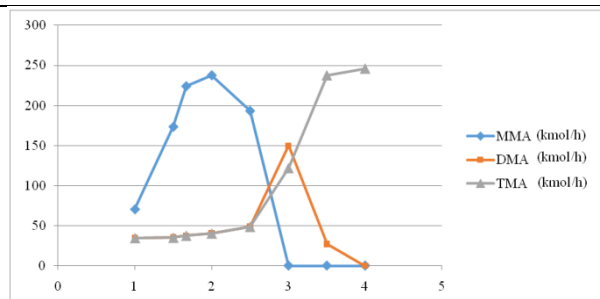
4.1. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ methanol:ammonia đến suất lượng sản phẩm trên mô hình đã mô phỏng

Theo lý thuyết tỉ lệ mol methanol:ammonia = (1,0÷4,0):1. Chúng tôi cố định áp suất 15,5bar, nhiệt độ phản ứng 400°C và thay đổi tỉ lệ mol methanol:ammonia trong khoảng trên. Kết quả mô phỏng khi thay đổi tỉ lệ giữa methanol và ammonia được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ methanol:ammonia đến suất lượng

Tỉ lệ	MMA (kmol/h)	DMA (kmol/h)	TMA (kmol/h)	Methan ol (kmol/h)	NH ₃ (kmol/h)	H ₂ O (kmol/h)
1,0:1	70,245	34,666	34,727	34,648	350,660	242,540
1,5:1	173,260	35,355	35,343	35,340	152,740	247,380
2,0:1	237,650	40,346	40,354	40,344	0	270,610
2,5:1	193,230	48,731	48,737	48,728	0	262,170

3,0:1	0	149,850	122,030	63,597	0	247,670
3,5:1	0	27,179	237,550	76,593	0	237,550
4,0:1	0	0,000	245,900	104,040	0	210,900



Hình 2. Biểu đồ quan hệ giữa các dòng sản phẩm và tỉ lệ nguyên liệu

Tỉ lệ mol methanol: ammonia thay đổi làm suất lượng sản phẩm thay đổi như sau:

- Methanol: ammonia = (1÷2,5):1 thu được cả 3 amine, nhiều nhất là MMA và dư cả 2 nguyên liệu.
- Methanol: ammonia = 3:1 chỉ thu DMA và TMA, trong đó nhiều nhất là DMA và chỉ dư methanol.
- Methanol: ammonia = (3,5÷4,0):1 thu được sản phẩm duy nhất là TMA (hoặc rất ít DMA, còn lại là TMA) và chỉ dư methanol.

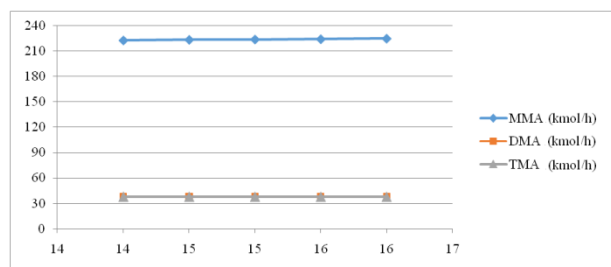
Qua bảng số liệu tổng hợp và đồ thị cho thấy tỉ lệ mol methanol: ammonia tương ứng 2:1 sẽ cho phản ứng tối ưu tạo ra sản phẩm chính methylamine (MMA).

4.2. Khảo sát ảnh hưởng của áp suất phản ứng đến suất lượng sản phẩm trên mô hình mô phỏng

Mô phỏng quá trình với thông số cố định là tỉ lệ mol methanol: ammonia là 2:1 và nhiệt độ phản ứng là 450°C; áp suất phản ứng thay đổi trong khoảng từ 14 đến 17bar. Kết quả mô phỏng khi thay đổi thay đổi áp suất được trình bày ở bảng 3:

Bảng 3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của áp suất phản ứng đến suất lượng sản phẩm

Áp Suất (bar)	MMA (kmol/h)	DMA (kmol/h)	TMA (kmol/h)	Methanol (kmol/h)	NH₃ (kmol/h)	H₂O (kmol/h)
14,0	222,900	37,770	37,770	37,764	56,355	264,350
14,5	223,640	37,749	37,748	37,743	55,820	264,200
15,0	224,030	37,708	37,706	37,701	55,846	263,900
15,5	224,380	37,663	37,662	37,656	55,966	263,590
16,0	225,040	37,640	37,638	37,632	55,530	263,420



Hình 3. Biểu đồ quan hệ giữa các dòng sản phẩm và áp suất phản ứng

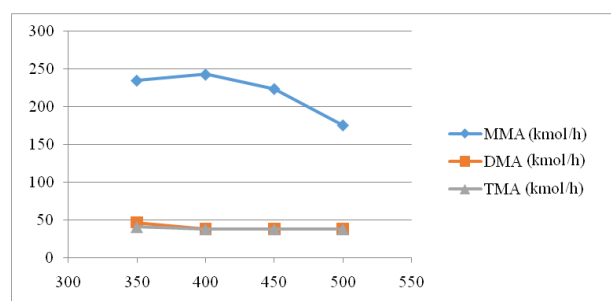
Qua bảng số liệu và đồ thị cho thấy áp suất 15,5bar sẽ cho phản ứng tối ưu tạo ra sản phẩm chính methylamine (MMA) và lượng sản phẩm phụ sinh ra là ít nhất.

4.3. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến suất lượng sản phẩm

Mô phỏng quá trình với thông số cố định là tỉ lệ mol methanol:ammonia là 2:1 và áp suất phản ứng là 15,5bar; nhiệt độ phản ứng được thay đổi trong khoảng: 350÷500°C, Kết quả mô phỏng khi thay đổi nhiệt độ được trình bày ở bảng 4 như sau:

Bảng 4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến suất lượng sản phẩm

Nhiệt độ (°C)	MMA (kmol/h)	DMA (kmol/h)	TMA (kmol/h)	Methanol (kmol/h)	NH ₃ (kmol/h)	H ₂ O (kmol/h)
350	235,090	46,675	40,728	37,701	32,855	263,900
400	243,140	37,708	37,707	37,701	36,742	263,900
450	224,030	37,708	37,706	37,701	55,846	263,900
500	175,650	37,871	37,866	37,863	102,620	265,040



Hình 4. Biểu đồ quan hệ giữa các dòng sản phẩm và nhiệt độ phản ứng

Qua bảng số liệu và đồ thị cho thấy nhiệt độ tương ứng 400°C sẽ cho phản ứng tối ưu tạo ra sản phẩm chính methylamine (MMA).

4.4. Kết quả

Khi thay đổi các thông số phản ứng (tỉ lệ nguyên liệu, nhiệt độ và áp suất phản ứng) thì suất lượng sản phẩm của quá trình thay đổi rõ rệt. Tổng hợp các kết quả khảo sát trên mô hình mô phỏng rút ra được các thông số tối ưu để vận hành quy trình như sau:

Bảng 5. Thông số tối ưu của quá trình sản xuất methylamine

Thông số	Kết quả
Tỉ lệ mol methanol:ammonia	2:1
Áp suất phản ứng	15,5 bar
Nhiệt độ phản ứng	400°C

5. KẾT LUẬN

Tối ưu hóa các quá trình sản xuất là một việc làm thường xuyên và là bắt buộc của các nhà máy. Tuy nhiên vận hành trên quy trình thực sẽ tốn rất nhiều thời gian và chi phí. Do đó việc ứng dụng phần mềm mô phỏng Hysys để mô hình hóa và tối ưu hóa quy trình sản xuất sẽ giúp các nhà máy rút ngắn được thời gian và tiết kiệm chi phí trong quá trình xác định điều kiện vận hành tối ưu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. PGS,TSKH Phan Đình Châu (2008), *Các quá trình cơ bản tổng hợp hữu cơ*, NXB Khoa học & Kỹ thuật.
- [2]. Phạm Thanh Huyền, Nguyễn Hồng Liên (2006), *Công nghệ tổng hợp hữu cơ – hóa dầu*, NXB Khoa học & Kỹ thuật.
- [3]. Nguyễn Thị Minh Hiền (2012), *Mô phỏng công nghệ hóa học*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [4]. Seyed Soheil Masouri, Muhammad Imran Ismail (2012), *A systematic approach for conceptual and sustainable process design: Production of methylamines from methanol and ammonia*, Technical University of Denmark.
- [5]. HYSYS 2006 Simulation Basis, AspenTech driving process profitability.