شبيه سازي كامپيوتري برج جذب آب زدايي از گاز طبيعي توسط تري اتيلن گليكول به كمک معادله حالت اصلاح شده TST

امين رضا رجب زاده*

دانشگاه صنعتي شريف، دانشكده مهندسي شيمي.

Email address: rajabzadeh_amin@yahoo.com

ششمین همایش ملی دانشجویی مهندسی شیمی
و پنجمین همایش ملی دانشجویی مهندسی نفت
۹-۷ شهریور ۸۵ . دانشگاه اصفهان

چكيده :

شبيه سازي كامپيوتري برج جذب آب زدايي از گاز طبيعي توسط تري اتيلن گليكول به كمک معادله حالت اصلاح شده TST براي پيش بيني بهتر رفتار سيستم آب_ تري اتيلن گليكول انجام گرفته شده است. در ابتدا معادله حالت TST و ضرايب آنها و سپس روش مدلسازي و شبيه سازي مربوط به برج جذب اين سيستم آورده شده است. در نهايت نتايج حاصل از اين شبيه سازي، با نرم افزار HYSYS (معادله حالت NRTL در مايع و P.R در فاز گاز) مقايسه شده اند.

كلمات كليدي: تري اتيلن گليكول، برج جذب، معادله TST،روش Sum-Rate.

مقدمه:

فرايند آب زدايي ازگاز طبيعي يكي از فرايند هاي ضروري درصنعت به شمار مي رود. علت اين امر، خوردگي ناشي از واكنش آب با هيدروژن سولفاد و دي اكسيدكربن موجود در گاز طبيعي است، همچنين تشكيل هيدرات در دماي پايين كه باعث گرفتگي لوله ها و اختلال در سيستم مي شود ناشي از وجود آب در سيتم مي باشد. يكي از بهترين روشهاي موجود براي حذف آب، استفاده از تري اتيلن گليكول مي باشد. يک واحد آب زدايي توسط گلايكول معمولا شامل يک برج جذب، flash tank ، مبدل حرارتي و احياء كننده مي باشد كه در اين سيستم ابتدا يک جريان مايع گلايكول از بالا وارد برج جذب مي شود و تحت تماس با جريان گاز طبيعي كه از پايين برج وارد مي شود، آب موجود در گاز طبيعي جذب و گاز خشک از بالاي برج خارج مي شود. جريان TEG از پايين برج خارج شده و بسمت احياء كننده فرستاده مي شود.

اما رفتار اين سيستم به راحتي توسط معادلات حالات مرسوم (NRTL-PR-SRK) قابل پيش بيني نمي باشد، علت اين امر انحراف نسبتا زياد رفتار سيستم دوتايي آب _ تري اتيلن گليكول مي باشد. بدين دليل نتايج حاصل از شبيه سازي اين سيستم توسط معادلات حالات مرسوم داراي انحراف نسبتا زيادي نسبت به داده هاي تجربي مي باشد. پس اولين گام براي شبيه سازي يک برج، معين كردن يک معادله حالت مناسب براي پيش بيني دقيق رفتار سيستم مي باشد. در اين زمينه كارهاي متعددي صورت گرفته اند. به عنوان مثال [١]Herskowitz ,Gottlieb ضريب اكتيويته سيستم آب _ تري اتيلن گليكول را در دو دماي ٢٩٧,٦ و ٣٣٢,٦ درجه كلوين اندازه گرفتند، در اين آزمايشات كمترين غلظت آب كه در آن اكتيويته ها تعيين شدند برابر ٠,١٩٣٨ و٠,٢٩٦١ بودند. سپس آنها ضرائب اكتيويته راتوسط معاله Van Laar هم پوشاني كردند. ولي آنها ضرائب اكتيويته را در رقت بينهايت اندازه گيري نكردند، .بدين جهت براي بدست آوردن ضرائب اكتيويته و پيش بيني رفتار فازي در رقت بينهايت از برون يابي استفاده كردند. خطاي حاصل از اين نتايج لزوم استفاده از مدلهايي با دقت بالاتر را بيشتر كرد. .بدين جهت Parrish[٢] معادلات راتصحيح كرد وغلظتها را در رقت بينهايت بدست آورد، سپس با استفاده از اين داده ها و نتايج بدست آمده از Herskowitz ,Gottlieb آن را توسط معادله چهار پارامتري مارگولس هم پوشاني كرد. اما اكتيويته محاسبه شده از اين روش هم دقيق نبود مثلا در دماي ٤٧٧,١٥ درجه كلوين، اكتيويته آب ٠,٩٤٧٧ تخمين زده شد، كه انتظار مي رود اين مقدار٠,٨ باشد. حال در اين پروژه از مدل TST براي مدل كردن هر دو فاز مايع وگاز استفاده مي شودكه از معادلات بالا كامل تربوده و رفتار سيستم به راحتي قابل پي پيش بيني مي باشد. [٣]

معادله حالت **TST** :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V+3b)(V-.5b)}$$

$$a_c = 0.470507\frac{R^2T_c^2}{P_c}$$

$$b_c = 0.074074\frac{R\ T_c}{P_c}$$

$$Z_c = 0.296296$$

$$\alpha(T) = T_r^{(N(M-1))}e^{\left(L(1-T_r^{NM})\right)}$$

$$a(T) = \alpha(T)a_c$$

$$a^* = b^*\left[\frac{a^*_{vdw}}{b^*_{vdw}} + \frac{1}{C_r}\left(\frac{A^E_0}{RT} - \frac{A^E_{0vdw}}{RT}\right)\right]$$

$$b = b_{vdw}$$

$$a^* = \frac{pa}{R^2T^2}$$

$$b^* = \frac{pb}{RT}$$

$$\frac{A^E_{0vdw}}{RT} = \frac{A^E_{\infty vdw}}{RT} = C1\left[\frac{a^*_{vdw}}{b^*_{vdw}} - \sum_i x_i\frac{a^*_i}{b^*_i}\right]$$

$$C1 = -\frac{1}{w-u}\ln\left(\frac{1+w}{1+u}\right)$$

$$C_r = -\frac{1}{w-u}\ln\left(\frac{r+w}{r+u}\right)$$

$$w = -0.5$$

$$u = 3$$

$$r = 1.18$$

$$a_{vdw} = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j}\,(1-k_{ij})$$

$$b_{vdw} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left[0.5(b_i + b_j\right]$$

جدول ۱: پارامترهاي معادله حالت **TST**

ID	Component	$T_C(°K)$	$P_C(_{KPA})$	L	M	N
۱	TEG	۷۶۹,۵	۳۳۲۰	۰,۱۹۶۶۶۷	۰,۸۶۳۵	۵,۱۰۹۴۷
۲	H۲O	۶۴۷,۱۳	۲۲۰۵۵	۰,۴۳۰۰۵۸	۰,۸۷۰۹	۱,۶۲۲۱۲
۳	CH۴	۱۹۰,۵۶۴	۴۵۹۹	۰,۰۸۱۳۸۲۱	۰,۹۰۵۳	۲,۱۳
۴	C۲	۳۵۰,۳۲	۴۸۷۲	۰,۱۴۷۳۳۵	۰,۸۷۹۷	۱,۹۸۵
۵	C۳	۳۶۹,۸۳	۴۲۴۸	۰,۱۷۲۵۱۷	۰,۸۷۹۶	۲,۲
۶	NC۴	۴۲۵,۱۲	۳۷۹۶	۰,۵۱۵۶۳۳	۰,۸۶۶۵	۱,۰۲۶۳۲

در معادلات حالت مرسوم، معمولا براي دخيل شدن تاثير اختلاط، از قانون اختلاط واندروالس استفاده مي شود ولي در اين معادله حالت از قانون اختلاط واندروالس براي تصحيح ضرايب استفاده مي شود.در روابط بالا A^E_{0vdw} انرژي اضافي آزاد هلموتز يک سيال واندروالس در فشار صفر مي باشد که مي توان آن را با $A^E_{\infty vdw}$ تقريب زدکه $A^E_{\infty vdw}$ انرژي افزوني آزاد هلموتز دريک فشار معين مي باشد . انديس *vdw* نشان دهنده محاسبه خواص سيال از معادله حالت واندروالس مي باشد. بايد به اين نکته توجه داشت که چون A^E_0 انرژي اضافي آزاد هلموتز در فشار صفر است، برابر انرژي افزوني آزاد گيبس در همان شرايط مي باشد. .بنابراين يک مدل اکتيويته مثل NRTL مي تواند براي محاسبه انرژي افزوني آزاد هلموتز مورد استفاده قرار گيرد. همچنين در معادله TST فرض مي شود که A^E_{0vdw} انرژي اضافي آزاد هلموتز يک سيال واندروالس مستقل از فشار مي باشد. از طرفي در اين معادله حالت، مقدار k_{ij} براي مخلوط دوتايي آب و تري اتيلن گليکول صفر در نظر گرفته مي شود. Twu يک معادله جهت استفاده در معادله حالت TST بصورت زير ارائه کرد (اين معادله تقريبا شبيه معادله NRTL مي باشد):

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i^n x_i \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}}$$

$$\tau_{ji} = \frac{A_{ji}}{T}, G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji})$$

ضرائب معادله همان ضرائب معادله NRTL هستند که در کتاب DECHEMA موجود مي باشد. به عنوان مثال ضرائب دوتايي براي سيستم آب و تري اتيلن گليکول در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲: ضرايب باينري آب و تري اتيلن گليکول

Binary	**TEG (۱), H۲O (۲)**
A_{12}	-۱۴۱,۴۹
A_{21}	۱۵۸,۱۶۶
B_{12}	۰,۲۵۴۴۸۹
B_{21}	۵,۸۳۳۸۰
α_{12}	۰,۲۷۸۸۷۹

شبيه سازي برج جذب :

در شبيه سازي يک برج، مقادير دما، فشار، دبي جريانها و اجزاء مولي در هر سيني توسط حل دقيق همزمان موازنه جرم و انرژي (آنتالپي) وروابط تعادلي در هر سيني

معين مي شود. اما از آنجا كه تمامي اين معادلات، غير خطي مي باشند حل همزمان آنها نياز به الگوريتمهاي تكرار و حل روشهاي عددي دارد. يكي از اين روشها براي مدلسازي برج ها روش Sum-Rate مي باشد كه فلوچارت آن در شكل ١ آورده شده است.

يكي از مهمترين تفاوت هاي اين شبيه سازي با ديگر كارها در اين است كه هيچ گونه از معادلات مربوط به فوگاسيته وآنتالپي، چه براي جزء خالص و چه براي سيستم چند جزئي درايو نشده اند. البته بايد به اين نكته توجه داشت كه درايو كردن معادلات فوگاسيته وآنتالپي براي سيستم چندجزئي اين معادله حالت بسيار پيچيده تر از معادلاتي همچون P.R يا SRK مي باشد كه بهترين راه براي رفع اين مشكل استفاده از روشهاي حل عددي مي باشد. با اين وجود درايو معادلات براي جزء خالص اين معادله حالت ساده مي باشد. (نحوه درايو اين روابط در مقاله گنجيده نمي شود.)

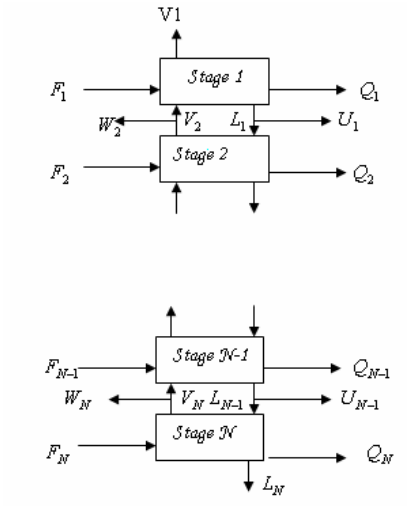
$$\ln(\phi) = z - 1 - \ln\left(z - b^*\right) - \left[\frac{a^*}{2\sqrt{2}b^*}\right]\ln\left[\frac{z + (1+\sqrt{2})b^*}{z + (1-\sqrt{2})b^*}\right]$$

$$h - h^\circ = RT(z-1) + \frac{a^* RT}{2.24b^*}\left[\frac{T}{\alpha}\frac{d\alpha}{dT} - 1\right]\ln\frac{Z + 3b^*}{Z - 0.5b^*}$$

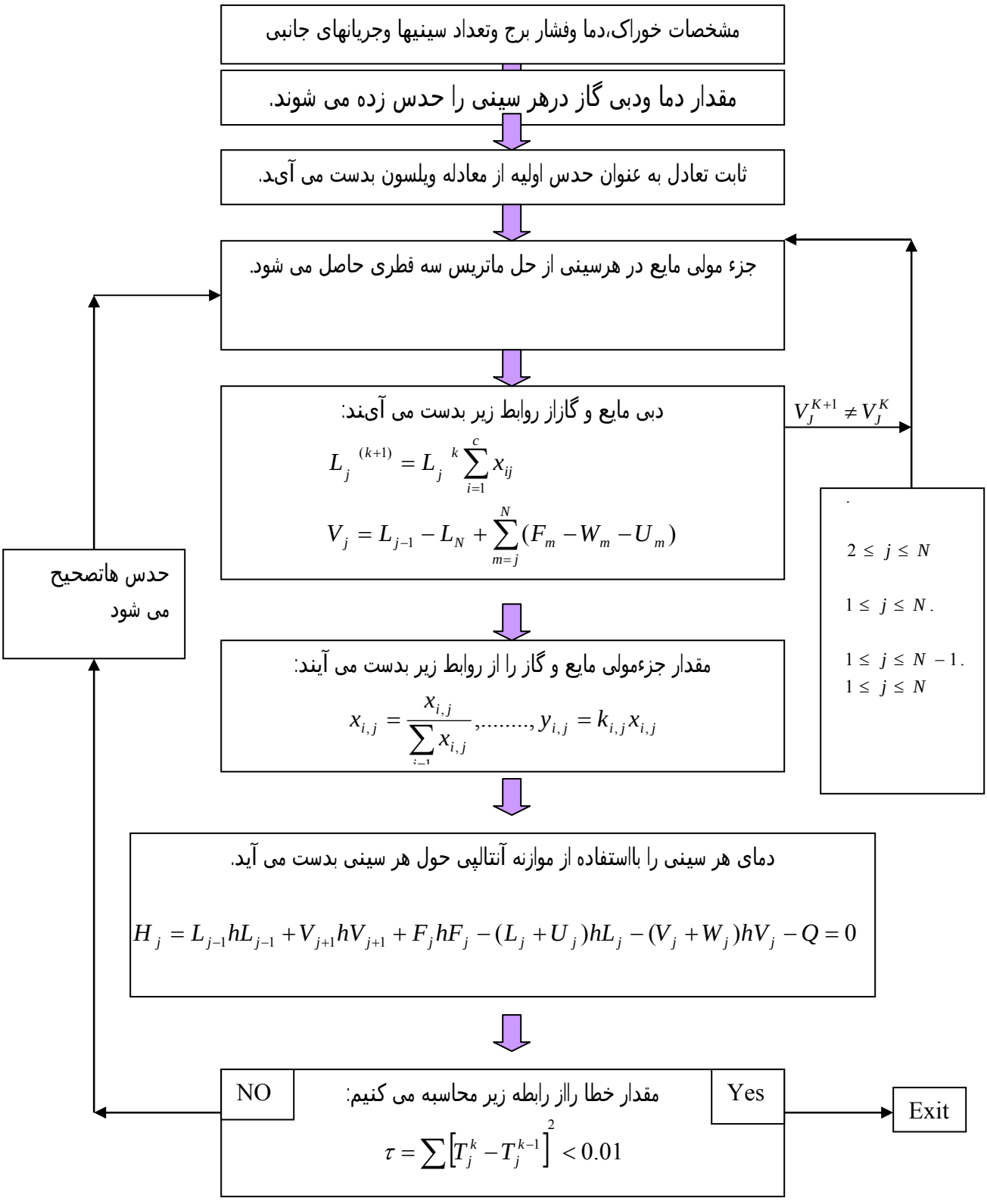
همانطور كه در شكل ١ ديده مي شود، ابتدا دما و مقدار دبي گاز در هر سيني حدس زده مي شود. مقدار ثابت تعادل به عنوان حدس اوليه از معادله Wilson محاسبه مي شود.

$$K = \frac{P_C}{P}\exp\left(5.37 \times (1+W)\left(1 - \frac{T_C}{T}\right)\right)$$

با نوشتن موازنه جرم براي هر جزء حول هر سيني، N معادله تشكيل مي شود كه آن را بصورت ماتريس سه قطري شكل ٣ نوشته وجزء مولي مايع محاسبه مي شود.



شكل ٢: شماتيک ورود و خروج مايع و گاز در هر سيني


مشخصات خوراک،دما وفشار برج وتعداد سینیها وجریانهای جانبی
مقدار دما ودبی گاز درهر سینی را حدس زده می شوند.
ثابت تعادل به عنوان حدس اولیه از معادله ویلسون بدست می آید.
جزء مولی مایع در هرسینی از حل ماتریس سه قطری حاصل می شود.
دبی مایع و گازاز روابط زیر بدست می آیند:
$L_j^{(k+1)} = L_j^k \sum_{i=1}^{c} x_{ij}$
$V_j = L_{j-1} - L_N + \sum_{m=j}^{N} (F_m - W_m - U_m)$
$V_J^{K+1} \neq V_J^K$
$2 \le j \le N$
$1 \le j \le N.$
$1 \le j \le N-1.$
$1 \le j \le N$
مقدار جزءمولی مایع و گاز را از روابط زیر بدست می آیند:
$x_{i,j} = \frac{x_{i,j}}{\sum_{i=1} x_{i,j}}, \ldots\ldots, y_{i,j} = k_{i,j} x_{i,j}$
دمای هر سینی را بااستفاده از موازنه آنتالپی حول هر سینی بدست می آید.
$H_j = L_{j-1} hL_{j-1} + V_{j+1} hV_{j+1} + F_j hF_j - (L_j + U_j) hL_j - (V_j + W_j) hV_j - Q = 0$
NO
مقدار خطا رااز رابطه زیر محاسبه می کنیم:
$\tau = \sum \left[T_j^k - T_j^{k-1} \right]^2 < 0.01$
Yes
Exit
حدس هاتصحیح می شود

$$A_j x_{i,j-1} + B_j x_{i,j} + C_j x_{i,j+1} = D_j$$

$$A_j = V_j + \sum_{m=1}^{j-1}(F_m - W_m - U_m) - V_1$$

$$B_j = -\left[V_{j+1} + \sum_{m=1}^{j}(F_m - W_m - U_m) - V_1 + U_j + (V_j + W_j)k_{ij}\right]$$

$$C_j = V_{j+1}k_{i,j-1}$$

$$D_j = -F_i z_{ij}$$

$$\begin{bmatrix} B1 & C1 & 0 & 0 & 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots & 0 \\ A2 & B2 & C2 & 0 & 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots & 0 \\ 0 & A3 & B3 & C3 & 0 & \ldots\ldots\ldots\ldots & 0 \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ 0 & & & & A\text{-}1 & Bn\text{-}1 & Cn\text{-}1 \\ 0 & & & & 0 & An & Bn \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} X1 \\ X2 \\ X3 \\ \\ \\ \\ Xn-1 \\ Xn \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D1 \\ D2 \\ D3 \\ \\ \\ \\ Dn-1 \\ Dn \end{bmatrix}$$

شكل ٣. ماتريس سه قطري

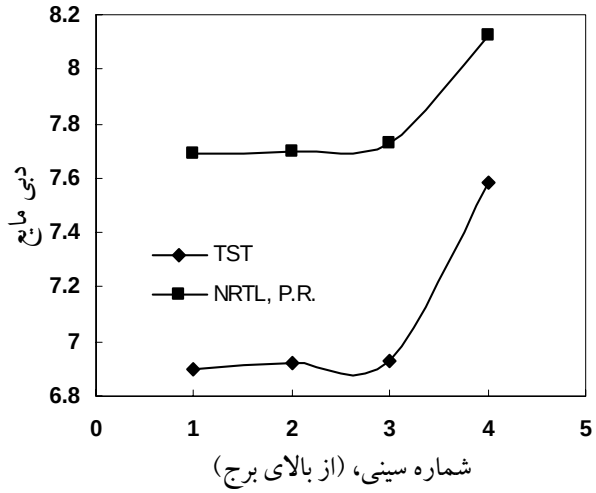
ماتريس سه قطري را تشكيل داده شده و پس از حل اين ماتريس مقدار اجزاء مولي مايع در هر سيني معين مي شود. با داشتن ثابت تعادل، مقدار جزءمولي گاز نيز تعيين مي شود. مقدار اجزاء مولي را نرمال كرده و مقدار بخار ومايع جديد طبق الگوريتم بدست مي آيد. در اين زمان اگر مقدار دبي گاز بدست آمده با آنچه كه حدس زده شده است متفاوت بود قبل از اينكه برنامه، وارد مرحله موازنه انرژي شود مقدار دبي گاز تصحيح مي شود ودوباره اين حلقه در برنامه اجرا مي شود. با مشخص بودن دما و دبي اجزاء براي هر فاز در هر سيني، با استفاده از معادله حالت TST و روشهاي حل عددي، آنتالپي مايع وگاز در هر سيني معين مي شود. موازنه انرژي را حول هر سيني نوشته، اگر موازنه آنتالپي ها درست بوده حدس دما ها درست وگرنه دوباره دما را حدس زده وآنتالپي ها بدست مي آيند.حال با داشتن دما و اجزاء در هر سيني وبا استفاده از معادله حالت مقدار ثابت هاي تعادل كه قبلا از معادله Wilson حدس زده شده بودند تصحيح مي شوند و دوباره تمام مراحل بالا دوباره تكرار مي شوند.

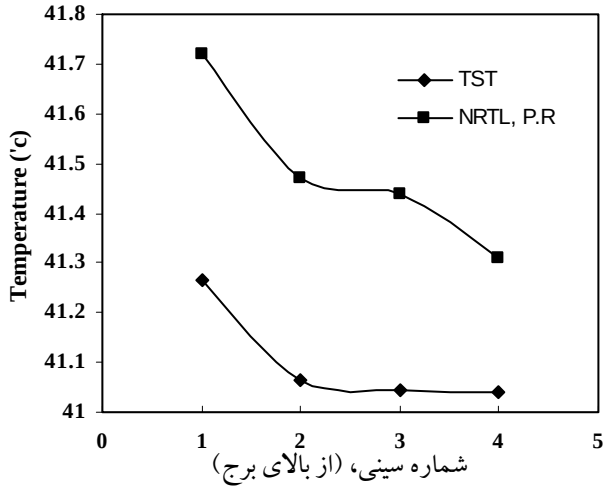
مقاسيه نتايج حاصل از شبيه سازي با Hysys

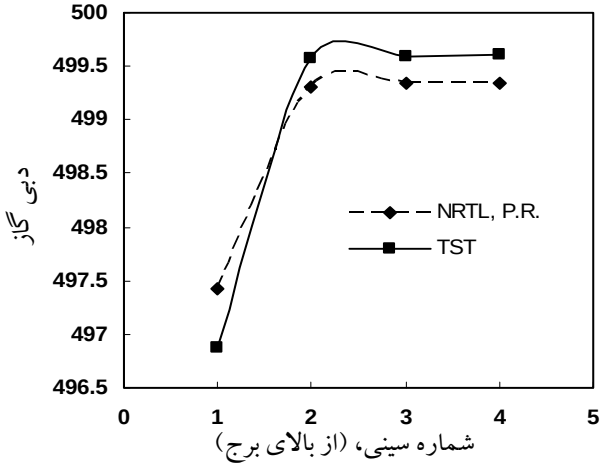
مثال زير براي مقايسه نتايج در نظر گرفته شده است.از آنجا كه اين معادله حالت در نرم افزار موجود نمي باشد، نتايج حاصل از شبيه سازي با نتايج يک معادله حالت ديگر در نرم

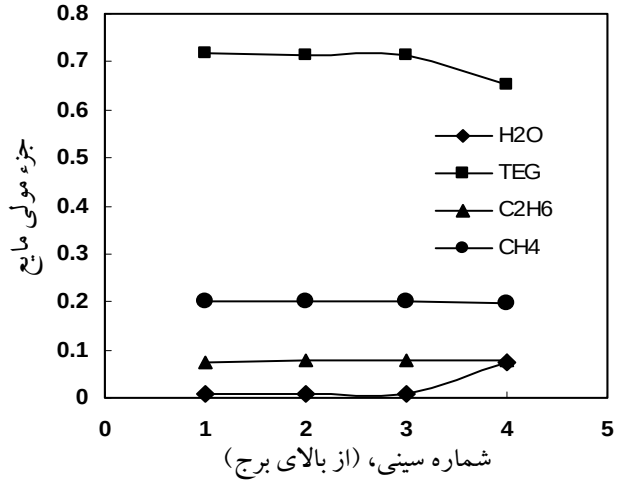
افزار مقايسه مي گردد (معادله حالت Peng-Rabinson در فاز گاز و معادله NRTL در فاز مايع).

مايع با دبي $۵\frac{Kg.mol}{hr}$ شامل آب و TEG (۰,۰۷۸و ۰,۹۲۲) با دما و فشار $۳۱۳°k$ و $۷۰۰۰\ KPa$ از بالاي برج و گاز با دبي $۵۰۰\frac{Kg.mol}{hr}$ شامل متان، اتان و آب (۰,۹۶۹و ۰,۰۳و ۰,۰۰۱) از پايين برج وارد مي شوند و تعداد سيني هاي برج ٤ مي باشد.









نتيجه گيري:

شبيه سازي كامپيوتري برج جذب آب زدايي از گاز طبيعي توسط تري اتيلن گليكول به كمک معادله حالت اصلاح شده TST براي پيش بيني بهتر رفتار سيستم آب_ تري اتيلن گليكول انجام گرفته شده است. مناسب بودن اين معادله حالت براي پيش بيني رفتار سيستم آب_ تري اتيلن گليكول توسط TWU تاييد شده است.از طرفي اين معادله حالت مي تواند رفتار سيستمهاي متنوع ديگر را با دقت بالاتري نسبت به ديگر معادلات حالت مرسوم پيش بيني كند ولي بدليل داشتن پارامترهاي بيشتر، نياز به استفاده از آن براي پيش بيني رفتار سيستمهايي با غير ايده آلي كمتر ديده نمي شود.

REFERENCES

١. M. Herskowitz, M. Gottlieb, J. Chem Eng ١٩٨٤, ١٧٣
٢. W. R. Parrish, K. W. Won, M. E. Baltatu, phase
٣. C. H. Twu, V. Tassone, W. D. Sim, S. Watanasiri, Fluid Phase Equilibria ٢٠٠٤, ١٥٥behavior of triethylen glycol-water system. proceeding of the ٦٥th Annual GPA, San Antonio, ١٩٨٦
٤ .Gas conditioning and processing
٥ .Dekhema Handbook.
٦. Tarek Ahmed, Hydrocarbon phase behavior.
٧ . J. D. Seader, Separation process principles
٨ .Perry's handbook.