



دانشگاه صنعتی شیراز

پیش بینی خواص ترمودینامیکی محلول های آمین و گلیکول با  
استفاده از معادله حالت تئوری آماری سیالات تجمعی

بوسیله:

امیر حسین تفضل

استاد راهنما:

دکتر خشایار نصری فر

گروه مهندسی شیمی، نفت و گاز

شهریور ماه ۱۳۸۸



بسم الله الرحمن الرحيم

## سپاسگزاری

اکنون که این رساله به پایان رسیده است بر خود لازم می دانم که از استاد ارجمند جناب آقای دکتر نصری فر بدلیل زحمات بی شائبه در راهنمایی این پایان نامه کمال تشکر را ابراز دارم.

## چکیده

پیش بینی خواص ترمودینامیکی محلول های آمین و گلیکول با استفاده از معادله حالت  
تئوری آماری سیالات تجمعی

بوسیله ی:

امیر حسین تفضل

هدف از انجام این پایان نامه بدست آوردن پارامترهای معادله حالت PC-SAFT برای آلکانول آمین ها و گلیکول ها و بررسی رفتار فازی و خصوصیات ترمودینامیکی آنها می باشد. در این تحقیق پنج پارامتر تعداد قطعه، قطر قطعه، انرژی بر هم کنش قطعه، حجم تجمع پذیری و انرژی تجمع پذیری برای این سیالات بر اساس برازش فشار بخار و دانسیته مایع با اطلاعات تجربی، بهینه می گردند. آلکانول آمین های بکار رفته در این کار شامل منو اتانول آمین، دی اتانول آمین و متیل دی اتانول آمین می باشند. برای بررسی آلکانول آمین ها دو مدل تجمعی 3B و 4C در نظر گرفته خواهند شد و همچنین برای بهبود نتایج حاصله دو مدل اصلاح شده ی جدید پیشنهاد می شود. در این تحقیق توانایی معادله حالت PC-SAFT برای پیش بینی تعادل بخار - مایع، گرمای تبخیر و ظرفیت گرمایی آلکانول آمین ها بررسی خواهد شد و مدل تجمعی مناسب از بین این چهار مدل پیشنهاد می شود. گلیکول های بکار رفته در این کار منو اتیلن گلیکول، دی اتیلن گلیکول، تری اتیلن گلیکول، تترا اتیلن گلیکول و پروپیلن گلیکول می باشند که پارامتر های معادله حالت برای این مولکول ها با استفاده از مدل تجمعی 4C بدست خواهد آمد و تعادل بخار - مایع، گرمای تبخیر و ظرفیت گرمایی آنها بررسی خواهد شد.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۹	فصل دوم: مروری بر تحقیقات انجام شده
۹	۱-۲- معادله اصلی تئوری آماری سیالات تجمعی (SAFT)
۱۶	۲-۲- معادله حالت تئوری آماری سیالات تجمعی هوانگ و رادوز
۲۰	۳-۲- معادله حالت Soft-SAFT
۲۱	۴-۲- معادله حالت SAFT-VR
۲۴	۵-۲- معادله حالت PC-SAFT
۲۹	۶-۲- معادله حالت simplified PC-SAFT
۳۰	۷-۲- کاربرد های تئوری آماری سیالات تجمعی
۳۳	فصل سوم: تئوری
۴۱	فصل چهارم: مدلسازی مولکول ها
۴۱	۱-۴- مدلسازی سیالات زنجیره ای
۴۱	۲-۴- مدلسازی سیالات نرمال
۴۲	۳-۴- مدلسازی مولکول های تجمعی
۴۲	۱-۳-۴- الکل ها
۴۳	۲-۳-۴- آلکانول آمین ها
۴۹	۳-۳-۴- گلیکول ها
۵۰	فصل پنجم: نتایج و بحث
۵۰	۱-۵- سیالات زنجیره ای
۵۵	۲-۵- سیالات نرمال
۶۴	۳-۵- سیالات تجمعی

صفحه	عنوان
۶۴	۵-۳-۱- الکل ها
۷۰	۵-۳-۲- آلکانول آمین ها
۸۱	۵-۳-۳- گلایکول ها
۸۸	نتیجه گیری
۹۰	مراجع
۹۷	پیوست: مشتقات انرژی آزاد هلموتز و فشار

## فهرست جدول ها

صفحه	عنوان و شماره
۱۸	جدول ۲-۱- مدل ها و تقریب های ارایه شده ی هوانگ و رادوز برای سیالات تجمعی
۱۹	جدول ۲-۲- نمونه های کاربرد مدل های هوانگ و رادوز برای سیالات تجمعی واقعی
۲۸	جدول ۲-۳- ثابت های عمومی مدل PC-SAFT (قسمت اول)
۲۸	جدول ۲-۴- ثابت های عمومی مدل PC-SAFT (قسمت دوم)
	جدول ۵-۱- پارامتر های بهینه سازی شده معادله حالت PC-SAFT برای تعدادی از
۵۵	مولکول های نرمال
	جدول ۵-۲- پارامتر های بهینه سازی شده معادله حالت PC-SAFT برای تعدادی از
۶۵	آلکانول ها
	جدول ۵-۳- پارامتر های بهینه سازی شده ی آلکانول آمین ها با استفاده از معادله
۷۱	حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 3B
	جدول ۵-۴- پارامتر های بهینه سازی شده ی منو اتانول آمین و دی اتانول آمین با
۷۵	استفاده از معادله PC-SAFT و مدل تجمعی 4C
	جدول ۵-۵- پارامتر های بهینه سازی شده ی آلکانول آمین ها با استفاده از معادله
	حالت PC-SAFT و مدل تجمعی اصلاح شده ی 3B (M3B) با در نظر
۷۷	گرفتن $\delta=5$
	جدول ۵-۶- پارامتر های بهینه سازی شده ی منو اتانول آمین و دی اتانول آمین با
	استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی اصلاح شده ی 3B
۷۹	(M3B) با در نظر گرفتن $\delta=5$



صفحه	عنوان و شماره
۸۱	جدول ۷-۵- خطای مطلق متوسط گرمای تبخیر آلکانول آمین ها با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و چهار مدل پیشنهادی
۸۱	جدول ۸-۵- خطای مطلق متوسط ظرفیت گرمایی فشار ثابت آلکانول آمین ها در حالت مایع اشباع با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و چهار مدل پیشنهادی
۸۲	جدول ۹-۵- پارامتر های بهینه سازی شده ی گلیکول ها با استفاده از معادله PC-SAFT و مدل تجمعی 4C
۸۷	جدول ۱۰-۵- خطای مطلق متوسط گرمای تبخیر گلیکول ها با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 4C
۸۷	جدول ۱۱-۵- خطای مطلق متوسط ظرفیت گرمایی فشار ثابت گلیکول ها درحالت مایع اشباع با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 4C

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۲	شکل ۱-۱- ساختار مولکولی منو اتانول آمین، دی اتانول آمین و متیل دی اتانول آمین
۶	شکل ۱-۲- ساختار مولکولی اتیلن گلیکول ها
۱۰	شکل ۲-۱- شماتیک اساس فیزیکی معادله حالت تئوری آماری سیالات تجمعی
۳۵	شکل ۳-۱- الگوریتم محاسبه فشار بخار
۳۸	شکل ۳-۲- ریشه های حل معادلات ۳-۱۴ و ۳-۱۵ برای متان در $T=150\text{ K}$
۴۳	شکل ۴-۱- مدل سازی مولکول منو اتانول آمین با مدل تجمع پذیری 3B
۴۴	شکل ۴-۲- مدل سازی مولکول دی اتانول آمین با مدل تجمع پذیری 3B
۴۴	شکل ۴-۳- مدل سازی مولکول متیل دی اتانول آمین با مدل تجمع پذیری 3B
۴۵	شکل ۴-۴- مدل سازی مولکول منو اتانول آمین با مدل تجمع پذیری 4C
۴۶	شکل ۴-۵- مدل سازی مولکول دی اتانول آمین با مدل تجمع پذیری 4C
۴۹	شکل ۴-۶- مدل سازی مولکول منو اتیلن گلیکول با مدل تجمع پذیری 4C
۴۹	شکل ۴-۷- مدل سازی مولکول دی اتیلن گلیکول با مدل تجمع پذیری 4C
	شکل ۵-۱- پیش بینی ضریب تراکم پذیری برای مولکول زنجیره ای چاه مربعی دو قطعه ای (دیمر) با معادله حالت گراس و سادوفسکی و ضریب
۵۱	تراکم پذیری حاصل از شبیه سازی مولکولی
	شکل ۵-۲- پیش بینی ضریب تراکم پذیری برای مولکول زنجیره ای چاه مربعی چهار قطعه ای با معادله حالت گراس و سادوفسکی و ضریب
۵۱	تراکم پذیری حاصل از شبیه سازی مولکولی
	شکل ۵-۳- پیش بینی ضریب تراکم پذیری برای مولکول زنجیره ای چاه مربعی هشت قطعه ای با معادله حالت گراس و سادوفسکی و ضریب
۵۲	تراکم پذیری حاصل از شبیه سازی مولکولی

- شکل ۴-۵- پیش بینی ضریب تراکم پذیری برای مولکول زنجیره ای چاه مربعی  
شانزده قطعه ای با معادله حالت گراس و سادوفسکی و ضریب  
تراکم پذیری حاصل از شبیه سازی مولکولی  
۵۲
- شکل ۵-۵- پیش بینی تعادل بخار - مایع مولکول های زنجیره ای چاه مربعی  
چهار قطعه ای با معادله حالت گراس و سادوفسکی و نتایج حاصل  
از شبیه سازی مولکولی  
۵۳
- شکل ۶-۵- پیش بینی تعادل بخار - مایع مولکول های زنجیره ای چاه مربعی  
هشت قطعه ای با معادله حالت گراس و سادوفسکی و نتایج حاصل  
از شبیه سازی مولکولی  
۵۳
- شکل ۷-۵- پیش بینی تعادل بخار - مایع مولکول های زنجیره ای چاه مربعی  
شانزده قطعه ای با معادله حالت گراس و سادوفسکی و نتایج حاصل  
از شبیه سازی مولکولی  
۵۴
- شکل ۸-۵- پیش بینی تعادل بخار - مایع مولکول های زنجیره ای چاه مربعی  
سی و دو قطعه ای با معادله حالت گراس و سادوفسکی و نتایج حاصل  
از شبیه سازی مولکولی  
۵۴
- شکل ۹-۵- نمودار چگالی تعادلی بخار - مایع متان  
۵۶
- شکل ۱۰-۵- نمودار فشار بخار بصورت تابعی از چگالی برای متان  
۵۷
- شکل ۱۱-۵- نمودار چگالی تعادلی بخار - مایع نرمال بوتان  
۵۷
- شکل ۱۲-۵- نمودار فشار بخار بصورت تابعی از چگالی برای نرمال بوتان  
۵۸
- شکل ۱۳-۵- نمودار پیش بینی گرمای تبخیر با استفاده از معادله حالت PC-SAFT  
۵۹
- شکل ۱۴-۵- نمودار پیش بینی ظرفیت گرمایی حجم ثابت بدون بعد برای متان با  
استفاده از معادله حالت PC-SAFT  
۵۹
- شکل ۱۵-۵- نمودار پیش بینی ظرفیت گرمایی حجم ثابت بدون بعد برای پروپان  
با استفاده از معادله حالت PC-SAFT  
۶۰
- شکل ۱۶-۵- نمودار تأثیر جمله های معادله حالت PC-SAFT در ظرفیت گرمایی  
حجم ثابت برای نرمال بوتان در دمای ۵۰۰ کلوین  
۶۰
- شکل ۱۷-۵- نمودار پیش بینی ظرفیت گرمایی فشار ثابت برای متان با استفاده  
از معادله حالت PC-SAFT  
۶۱
- شکل ۱۸-۵- نمودار پیش بینی ظرفیت گرمایی فشار ثابت برای پروپان با استفاده  
از معادله حالت PC-SAFT  
۶۱

صفحه	عنوان
۶۲	شکل ۱۹-۵- نمودار پیش بینی سرعت صوت در متان با استفاده از معادله حالت PC-SAFT
۶۳	شکل ۲۰-۵- نمودار پیش بینی سرعت صوت در نرمال بوتان با استفاده از معادله حالت PC-SAFT
۶۳	شکل ۲۱-۵- نمودار پیش بینی ضریب ژول تامسون متان با استفاده از معادله حالت PC-SAFT
۶۴	شکل ۲۲-۵- نمودار پیش بینی ضریب ژول تامسون نرمال بوتان با استفاده از معادله حالت PC-SAFT
۶۶	شکل ۲۳-۵- نمودار چگالی تعادلی بخار - مایع متانول با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 2B
۶۶	شکل ۲۴-۵- نمودار فشار بخار بصورت تابعی از چگالی برای متانول با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 2B
۶۷	شکل ۲۵-۵- نمودار ظرفیت گرمایی حجم ثابت باقیمانده ی بدون بعد متانول با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 2B
۶۷	شکل ۲۶-۵- نمودار ظرفیت گرمایی فشار ثابت باقیمانده متانول در دمای کاهش یافته ۱/۱ با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 2B
۶۸	شکل ۲۷-۵- نمودار ظرفیت گرمایی فشار ثابت باقیمانده متانول در دمای کاهش یافته ۱/۲ با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 2B
۶۸	شکل ۲۸-۵- نمودار پیش بینی سرعت صوت در متانول در دمای کاهش یافته ۱/۱ با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 2B
۶۹	شکل ۲۹-۵- نمودار پیش بینی سرعت صوت در متانول در دمای کاهش یافته ۱/۲ با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 2B
۶۹	شکل ۳۰-۵- نمودار پیش بینی ضریب ژول تامسون برای متانول با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 2B
۷۱	شکل ۳۱-۵- نمودار تعادل بخار - مایع منو اتانول آمین و دی اتانول آمین با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 3B
۷۱	شکل ۳۲-۵- نمودار تعادل بخار - مایع متیل دی اتانول آمین با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 3B
۷۲	شکل ۳۳-۵- نمودار فشار بخار بصورت تابعی از چگالی برای منو اتانول آمین و دی اتانول آمین با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 3B

- شکل ۳۴-۵- نمودار فشار بخار بصورت تابعی از چگالی برای متیل دی اتانول آمین  
 ۷۲ با استفاده معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 3B
- شکل ۳۵-۵- نمودار فشار بخار آلکانول آمین ها بر حسب دما با استفاده از معادله حالت  
 ۷۳ PC-SAFT و مدل تجمعی 3B
- شکل ۳۶-۵- نمودار گرمای تبخیر آلکانول آمین ها با استفاده از معادله حالت  
 ۷۳ PC-SAFT و مدل تجمعی 3B
- شکل ۳۷-۵- نمودار ظرفیت گرمایی فشار ثابت آلکانول آمین ها در حالت مایع  
 ۷۴ اشباع با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 3B
- شکل ۳۸-۵- نمودار گرمای تبخیر منو اتانول آمین و دی اتانول آمین با استفاده  
 ۷۵ از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 4C
- شکل ۳۹-۵- نمودار ظرفیت گرمایی فشار ثابت منو اتانول آمین و دی اتانول آمین  
 ۷۶ در حالت مایع اشباع با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 4C
- شکل ۴۰-۵- نمودار گرمای تبخیر آلکانول آمین ها با استفاده از معادله حالت  
 ۷۷ PC-SAFT و مدل تجمعی اصلاح شده ی 3B (M3B)
- شکل ۴۱-۵- نمودار ظرفیت گرمایی فشار ثابت آلکانول آمین ها در حالت مایع اشباع  
 ۷۷ با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی اصلاح شده ی 3B (M3B)
- شکل ۴۲-۵- نمودار چگالی تعادلی بخار - مایع منو اتانول آمین و دی اتانول آمین  
 ۷۹ با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل های تجمعی 4C و M4C
- شکل ۴۳-۵- نمودار فشار بخار منو اتانول آمین و دی اتانول آمین با استفاده از معادله  
 ۷۹ حالت PC-SAFT و مدل های تجمعی 4C و M4C
- شکل ۴۴-۵- نمودار گرمای تبخیر منو اتانول آمین و دی اتانول آمین با استفاده  
 ۸۰ از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی M4C
- شکل ۴۵-۵- نمودار ظرفیت گرمایی فشار ثابت منو اتانول آمین و دی اتانول آمین  
 ۸۰ در حالت مایع اشباع با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی M4C
- شکل ۴۶-۵- نمودار چگالی تعادلی بخار - مایع منو اتیلن گلیکول، دی اتیلن گلیکول  
 ۸۲ و پروپیلن گلیکول با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 4C
- شکل ۴۷-۵- نمودار چگالی تعادلی بخار - مایع تری اتیلن گلیکول با استفاده از  
 ۸۲ معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 4C
- شکل ۴۸-۵- نمودار چگالی تعادلی بخار - مایع تترا اتیلن گلیکول با استفاده از معادله  
 ۸۳ حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 4C

صفحه	عنوان
۸۴	شکل ۴۹-۵- نمودار فشار بخار منو اتیلن گلایکول، دی اتیلن گلایکول و تترا اتیلن گلایکول با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 4C
۸۴	شکل ۵۰-۵- نمودار فشار بخار تری اتیلن گلایکول و پروپیلن گلایکول با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 4C
۸۵	شکل ۵۱-۵- نمودار گرمای تبخیر منو اتیلن گلایکول، دی اتیلن گلایکول، تری اتیلن گلایکول و تترا اتیلن گلایکول با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 4C
۸۵	شکل ۵۲-۵- نمودار گرمای تبخیر پروپیلن گلایکول با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 4C
۸۶	شکل ۵۳-۵- نمودار ظرفیت گرمایی فشار ثابت اتیلن گلایکول ها با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 4C
۸۶	شکل ۵۴-۵- نمودار ظرفیت گرمایی فشار ثابت پروپیلن گلایکول با استفاده از معادله حالت PC-SAFT و مدل تجمعی 4C

## ۱- مقدمه

جداسازی سولفید هیدروژن<sup>۱</sup> و دی اکسید کربن<sup>۲</sup> یکی از مهمترین عملیات ها در صنایع گاز، پالایشگاه ها و واحد های پتروشیمی می باشد. این گاز ها بعنوان گازهای اسیدی یا ترش در گاز طبیعی شناخته می شوند. آلکانول آمین ها<sup>۳</sup> متداول ترین و مورد قبول ترین حلال های موجود برای جداسازی سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن از جریان های گاز طبیعی می باشند. اعتبار استفاده از آلکانول آمین ها برای شیرین سازی گاز طبیعی به سال ۱۹۳۰ بر می گردد که استفاده از آنها به ثبت رسید. فعالیت بالا و امکان دسترسی با قیمت مناسب آمین ها بخصوص منو اتانول آمین<sup>۴</sup> و دی اتانول آمین<sup>۵</sup> را در شیرین سازی گاز طبیعی در موقعیت ممتازی قرار داده است.

آلکانول آمین هایی که در شیرین سازی گاز طبیعی بکار می روند شامل منو اتانول آمین، دی اتانول آمین ، تری اتانول آمین، دی گلیکول آمین، دی ایزو پروپانول آمین و متیل دی اتانول آمین<sup>۶</sup> می باشند. همه این مواد بعنوان مواد شیمیایی فعال مورد توجه می باشند و این موضوع باعث متداول شدن مصرف آنها در شیرین سازی گاز طبیعی می باشد. اما اغلب و بخصوص در کشور عزیزمان ایران، از منو اتانول آمین، دی اتانول آمین و متیل دی اتانول آمین استفاده می شود. آلکانول آمین ها با جذب شیمیایی باعث جداسازی گاز های اسیدی می شود. نوع واکنش های اتانول آمین ها با توجه به اجزاء گاز اسیدی متفاوت است.

آلکانول آمین ها هم دارای گروه عامل آمینی و هم دارای گروه عامل الکلی می باشند. برای مثال اگر مولکول منو اتانول آمین را در نظر بگیریم، گروه هیدروکسیل<sup>۷</sup> قسمتی از ساختمان مولکولی است که باعث می شود این ترکیب به جای یک آمین ساده یک اولامین<sup>۸</sup> باشد. نیتروژن موجود در این مولکول نیتروژن آمینی نامیده می شود. مطالعه ساختاری این مولکول نشان می دهد که اولین عضو سری همولوگ آمین ها آمونیاک است. برای شیرین

---

<sup>1</sup> H<sub>2</sub>S

<sup>2</sup> CO<sub>2</sub>

<sup>3</sup> Alkanolamines

<sup>4</sup> MEA

<sup>5</sup> DEA

<sup>6</sup> MDEA

<sup>7</sup> OH

<sup>8</sup> Olamine

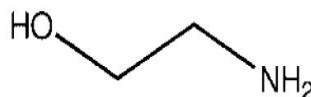
نمودن گاز طبیعی می توان آمونیاک را بکار برد اما قابلیت فراریت و ناپایداری آن موجب بروز اشکالات متعددی می گردد.

ساختمان شیمیایی آلکانول آمین ها در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.

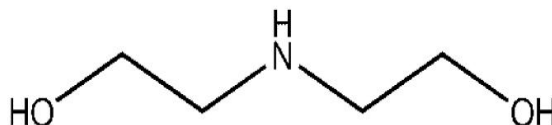
اتانول آمین ها مایعاتی روشن و بی رنگ با بویی تند و زننده می باشند. همگی بجز تری اتانول آمین ترکیبات شیمیایی پایداری هستند بطوریکه تا دمای جوش در برابر تجزیه مقاومت می کنند، تری اتانول آمین در دمای کمتر از نقطه جوش نرمال خود (۶۸۰ درجه فارنهایت) تجزیه می شود.

در ابتدا از تری اتانول آمین برای جداسازی سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن استفاده می شد، اما بدلیل سرعت جذب پایین و واکنش پذیری کمتر با گاز های اسیدی که ناشی از ساختار مولکولی آمین نوع سوم می باشد، بعد ها منو اتانول آمین و دی اتانول آمین جایگزین آن شد.

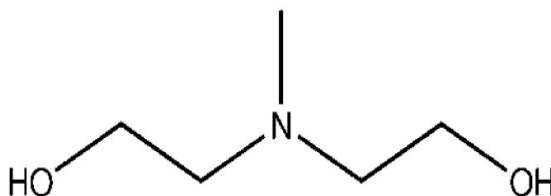
MEA



DEA



MDEA



شکل ۱-۱- ساختار مولکولی منو اتانول آمین، دی اتانول آمین و متیل دی اتانول آمین

در میان آمین های مختلف حلال منو اتانول آمین قویترین باز است و بنابر این با گازهای اسیدی به سرعت واکنش می دهد. حلال منو اتانول آمین سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن را بطور همزمان جدا می سازد و بصورت گزینشی بین این دو گاز اسیدی عمل نمی کند. حلال منو اتانول آمین با کمترین وزن مولکولی در میان آمین های مشابه دارای بیشترین ظرفیت حمل گاز اسیدی در واحد حجم یا وزن می باشد. این به معنی میزان گردش کمتر محلول در سیکل جذب و احیاء یا به عبارتی مقدار حلال مورد نیاز کمتر برای



جداسازی مقدار معینی از گازهای اسیدی است. بعلاوه حلال منو اتانول آمین از نظر شیمیایی پایدار بوده و در برابر تجزیه مقاوم است و می تواند به آسانی بوسیله بخار آب و از طریق برج احیاء از گازهای اسیدی حل شده در آن عاری گردد.

منو اتانول آمین بصورت برگشت ناپذیر با سولفید کربنیل و دی سولفید کربن واکنش می دهد. بهمین خاطر باعث اتلاف محلول و تجمع جامدات حاصل از واکنش در محلول منو اتانول آمین می گردد. فشار بخار منو اتانول آمین بیشتر از سایر آمین ها است و این باعث اتلاف قابل ملاحظه محلول در اثر عمل تبخیر می گردد. این مشکل معمولاً با شستشوی ساده جریان گاز شیرین شده با آب بر طرف می شود.

سرعت واکنش دی اکسید کربن در منو اتانول آمین کمتر از سرعت واکنش سولفید هیدروژن است. با این حال این فرایند را نمی توان انتخابی در نظر گرفت زیرا دی اکسید کربن به آسانی در حین جداسازی سولفید هیدروژن جهت ملاحظات خط لوله، جذب و بطور کامل از گاز طبیعی جدا می گردد. حلال منو اتانول آمین به آسانی می تواند غلظت گاز های اسیدی را به میزان مجاز برای لوله ی انتقال گاز برساند.

فرایند تصفیه ی گاز بوسیله ی محلول آبی دی اتانول آمین اصولاً شبیه به فرایند تصفیه گاز با منو اتانول آمین است. تفاوت عمده در واکنش دی اتانول آمین با سولفید کربنیل و دی سولفید کربن است. واکنش دی اتانول آمین با سولفید کربنیل و دی سولفید کربن آهسته تر از واکنش با منو اتانول آمین است و فرآورده های متفاوتی تولید می کند. در نتیجه واکنش دی اتانول آمین با این ترکیبات گوگردی با کمترین اتلاف همراه می باشد.

با توجه به موارد ذکر شده، محلول دی اتانول آمین جهت شیرین سازی گاز های پالایشگاهی و صنعتی که این قبیل آلودگی ها در گاز وجود دارد مطلوب می باشد. محلول دی اتانول آمین غیر انتخابی است و گاز های سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن را با هم جدا می کند. البته لازم به ذکر است که هنگام کاهش غلظت سولفید هیدروژن تا حد مجاز خط لوله مشکلاتی در فرایند دی اتانول آمین پدید می آید که راه حل هایی ارایه شده است که از ذکر آنها در اینجا خودداری می کنیم. فراریت دی اتانول آمین بسیار کمتر از منو اتانول آمین است و این باعث اتلاف تبخیری کمتر محلول آمین می گردد. محلول های دی اتانول آمین پس از احیاء دارای مقادیر کمتری از گازهای اسیدی باقیمانده نسبت به محلول منو اتانول آمین می باشند. این مطلب مبنای مزیت محلول دی اتانول آمین بر محلول منو اتانول آمین را فراهم می نماید [۱].

لازم به ذکر است که بعلت واکنش دی اتانول آمین و منو اتانول آمین با سولفید کربنیل و دی سولفید کربن و تشکیل کاربامات ظرفیت حمل گاز اسیدی بر واحد جرم یا حجم حلال کاهش می یابد.

امروزه از حلال جدیدی از خانواده آلکانول آمین ها استفاده می شود که متیل دی اتانول آمین نام دارد. این ماده اخیراً بدلیل واکنش انتخابی با سولفید هیدروژن در حضور دی اکسید کربن مورد توجه زیادی قرار گرفته است. این حلال بر خلاف منو اتانول آمین و دی اتانول آمین کاربردهای تشکیلی نمی دهد. از مزایای دیگر این حلال گرمای جذب کمتر و خوردگی کمتر می باشد و در نتیجه انرژی مورد نیاز کمتری برای احیاء لازم دارد.

در واحد های شیرین سازی جدید برای جداسازی کامل یگ گاز ترش از مخلوط متیل دی اتانول آمین و منو اتانول آمین یا دی اتانول آمین و حلال های آلی مانند متانول نیز استفاده می شود. استفاده از حلال های آلی بخاطر جذب مرکاپتان ها که آلکانول آمین ها نمی توانند آنها را جذب کنند، می باشد.

جذب گاز های اسیدی توسط آلکانول آمین ها معمولاً با مدل هایی بر اساس معادلات تعادل شیمیایی، مدل های اکتیویته، مدل های الکترولیتی و مدل های ترمودینامیکی بر اساس انرژی آزاد گیبس مدلسازی می شوند. یک روش دیگر استفاده از معادلات حالت می باشد. این روش بعلت توانایی این معادلات در محاسبه سایر خواص فیزیکی و ترمودینامیکی لازم در طراحی واحد های شیرین سازی، پس از بدست آمدن پارامتر های معادله حالت بسیار مورد توجه است.

لازم به ذکر است که بعلت پیچیده بودن سیستم های شامل آلکانول آمین ها که ناشی از ایجاد پیوند هیدروژنی و واکنش پذیری آنها می باشد، معادلات حالتی توانایی مدلسازی آنها را دارند که اساس مولکولی دقیقی داشته باشند.

گلایکول ها مولکول هایی هستند که دارای دو گروه عاملی الکی (گروه هیدروکسیل) می باشند. در سال های اخیر استفاده از گلایکول ها در صنایع نفت و گاز همانند صنایع شیمیایی افزایش یافته است و دلیل اصلی آن جنبه های زیست محیطی می باشد. جایگزینی گلایکول ها به جای متانول بعنوان بازدارنده هیدرات روز به روز در حال افزایش می باشد.

هیدرات های گازی ترکیباتی جامد، شبیه به یخ هستند و زمانی تشکیل می شوند که مولکول های مهمان در داخل ساختار حفره مانند مولکول های آب (مولکول میزبان) به دام می افتند. حفرات تو خالی که مولکول های آب تشکیل می دهند بعلت پیوند هیدروژنی میان مولکولها میباشد که این حفرات تو خالی می توانند توسط مولکول های مهمان در شرایط مناسب دمایی و فشاری پر شوند و باعث پایداری هیدرات شوند. مولکول های زیادی شناخته شده اند که قادر هستند در کنار آب تحت شرایط مناسب هیدرات سازی به وجود آورند که از آن جمله می توان به دی اکسید کربن، متان، اتان، پروپان و سولفید هیدروژن اشاره کرد که همگی در گاز طبیعی موجود می باشند.

در دهه های گذشته یک مورد مهم در توسعه میدان های نفت و گاز، تأمین کردن جریان پیوسته از مخزن به سکوی نفتی و تأسیسات سرچاهی می باشد. بنابراین کنترل جامد هایی

مانند هیدرات، واکس، آسفالتین و رسوبات و عدم گرفتگی خطوط لوله نقش کلیدی در این امر دارد. صنایع نفت و گاز همیشه با این مشکل مواجه هستند و بایستی اطمینان داشته باشند تا رسوبات هیدرات در خطوط لوله تشکیل نمی گردد. لذا همیشه سعی بر آن است تا از شرایط تشکیل هیدرات دوری کنند.

روش های معمول برای کاهش ریسک تشکیل هیدرات حذف یکی از عوامل مورد نیاز تشکیل هیدرات می باشد. یکی از این روش ها جداسازی آب حامل گاز طبیعی در واحد های نم زدایی با کمک گلایکول ها می باشد. جداسازی آب همچنین بدلیل فرایندی امری ضروری است. روش دیگر تزریق بازدارنده هایی مانند الکل ها و گلایکول ها به خط لوله می باشد تا دمای تشکیل هیدرات را کاهش دهند.

منو اتیلن گلایکول<sup>9</sup> یک مایع بی رنگ، بی بو، با طعمی شیرین و سمی می باشد که اغلب بعنوان ضد یخ و بازدارنده هیدرات گاز طبیعی استفاده می شود. از نظر اقتصادی بسیار حائز اهمیت می باشد که مقدار مورد نیاز گلایکول بر اساس مدل ترمودینامیکی دقیق مخلوط هیدروکربن-آب-بازدارنده محاسبه گردد. همچنین از منو اتیلن گلایکول در صنایع پلاستیک و مخصوصاً تولید بطری های آب PET استفاده می گردد.

دی اتیلن گلایکول<sup>10</sup> و تری اتیلن گلایکول<sup>11</sup> بعنوان عامل نم زدایی در واحدهای نم زدایی گاز طبیعی بکار می روند. دی اتیلن گلایکول مایعی زلال و بی بو می باشد که علاوه بر نم زدایی در سنتز بسیاری از مواد آلی کاربرد دارد. همچنین بعنوان ماده سرد کننده و ضد یخ استفاده می شود و حلال بسیاری از رزین ها، رنگ ها و روغن ها می باشد. تری اتیلن گلایکول نیز مانند بقیه گلایکول های ذکر شده بی بو و بی رنگ با ویسکوزیته کم می باشد. تترا اتیلن گلایکول<sup>12</sup> در فرایند های استخراج حلال مورد استفاده قرار می گیرد و پروپیلن گلایکول<sup>13</sup> در تولید رزین ها و صنایع غذایی، آرایشی و بهداشتی بکار می رود. پلی اتیلن گلایکول نیز که از پلیمریزاسیون این گلایکول ها تولید می شود در تولید بسیاری از مواد کاربرد دارد [۲].

برای تمام این فرایندها مدل کردن دقیق سیستم های حاوی گلایکول ها برای توصیف تعادل فازي آنها و تخمین خواص فیزیکی و ترمودینامیکی بسیار مهم می باشد. از آنجا که گلایکول ها پیوند هیدروژنی با خودشان و آب تشکیل می دهند سیستم های پیچیده ای ایجاد می کنند که برای مدل کردن آنها نیاز به معادلات حالت با پایه مولکولی دقیق می باشد.

---

<sup>9</sup> MEG

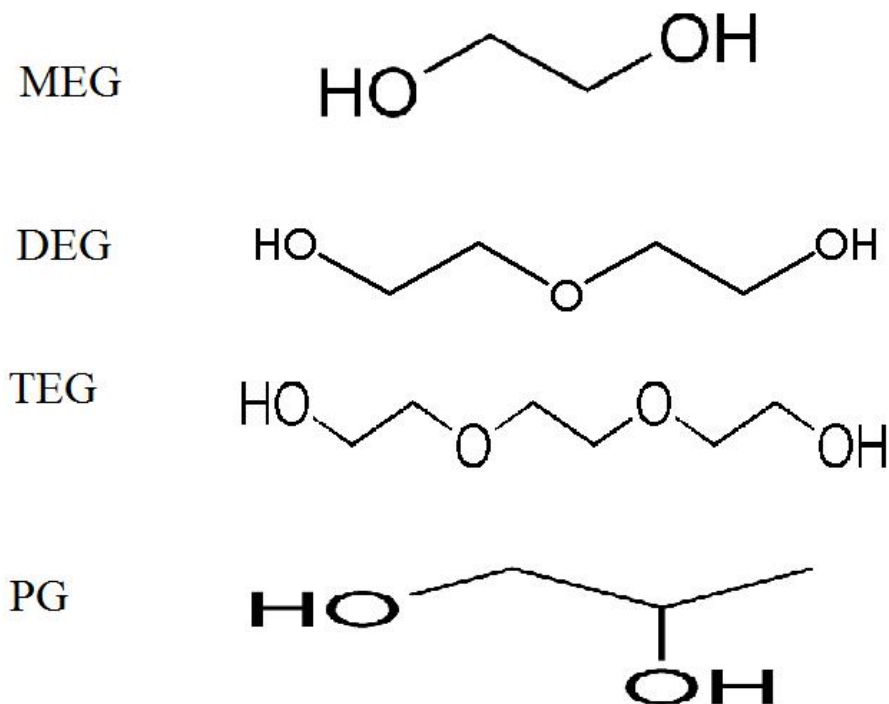
<sup>10</sup> DEG

<sup>11</sup> TEG

<sup>12</sup> TeEG

<sup>13</sup> PG

ساختار مولکولی اتیلن گلیکول ها در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.



شکل ۱-۲- ساختار مولکولی اتیلن گلیکول ها

مطالعه رفتار فازی بخار - مایع سیالات از نقش کلیدی در طراحی فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی و در صنایعی مانند صنعت نفت و گاز برخوردار است. معادلات حالت ابزار نیرومندی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی و تعادل فازی به حساب می آیند. استفاده مؤثر از معادله های حالت برای سال ها مربوط به سیالات نرمال می بود، اما نیاز برای مدل کردن ترکیبات پیچیده ایجاب می کرد تا مدل ها و معادلات حالت جدیدی ارائه شوند. این ترکیبات پیچیده شامل ترکیباتی مانند پلیمر ها و همچنین سیستم هایی با بر هم کنش های خاص مانند بر هم کنش های تجمعی<sup>۱۴</sup> و بر هم کنش های دو قطبی و چند قطبی می باشد. اخیراً معادلات حالتی که اساس آنها روی تئوری آشفتگی<sup>۱۵</sup> بر مبنای قطعه<sup>۱۶</sup> می باشد بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. نیروهای جاذبه قوی، مانند پیوند هیدروژنی، خواص فیزیکی سیالات تجمع پذیر<sup>۱۷</sup> را تحت تاثیر قرار می دهند. بعنوان مثال نقطه جوش و نقطه خواص بحرانی چنین ترکیباتی بالاتر از ترکیبات فاقد تجمع مولکولی با اندازه مشابه مولکولی می

<sup>14</sup> Association Interaction

<sup>15</sup> Perturbation Theory

<sup>16</sup> Segment

<sup>17</sup> Association Fluid