การศึกษาเชิงเปรียบเทียบผลของแบบจำลองทางเทอร์โมไดนามิกสำหรับการจำลองทางพลศาสตร์ของการกลั่นแบบต่อเนื่อง

กัลยา คล้ายทอง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2537

ISBN 974-584-904-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17325262

A COMPARATIVE STUDY OF THERMODYNAMIC MODELS FOR DYNAMIC SIMULATION OF CONTINUOUS DISTILLATION

Miss Kallaya Klaithong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1994

ISBN 974-584-904-9

Thesis Title	:	A Comparative Study of Thermodynamic Models for Dynamic Simulation of Continuous Distillation
By	:	Miss Kallaya Klaithong
Department	:	Chemical Engineering
Thesis Advisor	:	Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.
Thesis Coadvisor	:	Kitti Nivatvongs, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

Santi Thoongsuwan
..... Dean of Graduate School

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

Piya P.
..... Chairman

(Professor Piyasarn Prasertdham, Ph.D.)

Jirdsak Tscheik
..... Thesis Advisor

(Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.)

Kitti Nivatvongs
..... Thesis Coadvisor

(Kitti Nivatvongs, Ph.D.)

K. Sukanjanajtee
..... Member

(Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, Ph.D.)

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

C517152 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: DYNAMIC SIMULATION MODEL/ EQUATION OF STATE/ MULTICOMPONENT DISTILLATION
KALLAYA KLAITHONG : A COMPARATIVE STUDY OF THERMODYNAMIC MODELS FOR DYNAMIC SIMULATION OF CONTINUOUS DISTILLATION. THESIS ADVISOR : JIRDSAK TSCHEIKUNA, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : KITTI NIVATVONGS, Ph.D., 254 pp. ISBN 974-584-904-9

Dynamic simulations of multicomponent distillation using Generic-Redlich-Kwong (GRK), Soave-Redlich-Kwong (SRK) and Peng-Robinson (PR) thermodynamic models were applied to a selected existing column, the Debutanizer column, of The Bangchak Petroleum Public Company Limited.

In each thermodynamic model, the dynamic behaviour of the column is obtained after the dynamic simulation has been identified with the aid of computer software. A design case of the column, Debutanizer, is used as an initial condition. Three case studies from existing operation in the refinary are used for comparison to select the best thermodynamic model that fits the Debutanizer column. The results show that SRK model agrees with the real data from Debutanizer column for both distillate and bottom products. Results from SRK model for distillate and bottom product could resonably have deviations of less than 10% against real data. Futhermore, the results from PR model are more accurate to real data than GRK model.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

กัลยา คล้ายทอง : การศึกษาเชิงเปรียบเทียบผลของแบบจำลองทางเทอร์โมไดนามิกสำหรับการจำลองทางพลศาสตร์ของการกลั่นแบบต่อเนื่อง (A COMPARATIVE STUDY OF THERMODYNAMIC MODELS FOR DYNAMIC SIMULATION OF DISTILLATION) อ.ที่ปรึกษา : ดร.เจิดศักดิ์ ไชยคุนา, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.กิตติ นิวาตวงศ์, 254 หน้า, ISBN 974-584-904-9

งานวิจัยนี้เป็นการสร้างแบบจำลองทางพลศาสตร์สำหรับหอกลั่นชนิดหลายองค์ประกอบโดยใช้สมการสภาวะ เจอเนริค-เรดลิช-กวอง, โซฟ-เรดลิช-กวอง และ เพง-โรบินสัน ในการคำนวณ โดยเลือกทำการวิเคราะห์หอกลั่นดีบิวทาไนเซอร์ของบริษัท บางจากปิโตรเลียม จำกัด (มหาชน)

สมการทางเทอร์โมไดนามิกแต่ละรูปแบบสามารถคำนวณพฤติกรรมทางพลศาสตร์ของหอกลั่นโดยการพัฒนาบนโปรแกรมไมโครคอมพิวเตอร์ การศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางพลศาสตร์ใช้สภาวะเริ่มต้นจากข้อมูลการออกแบบหอกลั่นดีบิวทาไนเซอร์ และทำกรณีศึกษา 3 กรณีโดยใช้ข้อมูลจริงจากโรงกลั่นเพื่อที่จะทำการเปรียบเทียบเพื่อเลือกรูปแบบทางเทอร์โมไดนามิกที่เหมาะสมที่สุดสำหรับหอกลั่นดีบิวทาไนเซอร์ จากผลการจำลองพบว่า สมการสภาวะ โซฟ-เรดลิช-กวอง ให้ผลที่ใกล้เคียงกับข้อมูลจริงมากที่สุดสำหรับผลิตภัณฑ์ทั้งชั้นล่างและชั้นบน นอกจากนี้ยังพบว่าผลที่ได้จากสมการสภาวะ เพง-โรบินสัน ใกล้เคียงกับข้อมูลจริงมากกว่าผลที่ได้จากสมการสภาวะ เจอเนริค-เรดลิช-กวอง

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต กัลยา คล้ายทอง

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม กิตติ นิวาตวงศ์

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express her sincere thanks to Dr. Jirdsak Tscheikuna, thesis advisor, and Dr. Kitti Nivatvongs, thesis coadvisor, for their excellent guidance and extreme assistance toward the completion of the thesis. Thanks are due to the thesis committee, Professor Piyasarn Prasertdham and Associate Professor Kroekchai Sukanjnajtee for their constructive comments.

Bangchak Petroleum Public Company Limited has provided a lot of useful data for thesis evaluation. Thanks for all people in the company who have contributed to the accomplishment of this work.

Most of all, the author would like to express the highest gratitude to her parents, brother, and sister for their inspiration and encouragement.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT(in English)	iv
ABSTRACT(in Thai)	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
NOMENCLATURE.....	xii

CHAPTER	Page
I INTRODUCTION.....	1
1.1 Background	1
1.2 Objectives.....	2
1.3 Scopes of work	2
1.4 Benefits Expected.....	3
II SURVEY OF THE LITERATURE	4
III THEORY	
3.1 Basic knowledge in thermodynamics	6
3.1.1 Generic-Redlich-Kwong equation of state	7
3.1.2 Soave-Redlich-Kwong equation of state	9
3.1.3 Peng-Robinson equation of state	11
3.2 Cubic equation of state for mixtures	14
3.3 Phase equilibrium from equation of state	16
3.4 Summary	20

CONTENT(Continue)

CHAPTER		Page
IV	MATHEMATICAL MODEL	
	4.1 Dynamic model development for multicomponent distillation.	21
	4.2 Thermodynamic functions from cubic equations of state	23
	4.2.1 Fugacity Coefficient	23
	4.2.2 Enthalpy Departure	27
V	PROGRAM DEVELOPMENT AND SIMULATION OF AN EXISTING DEBUTANIZER COLUMN	
	5.1 Basic process for Debutanizer column	31
	5.2 Program development for dynamic simulation	31
VI	PROGRAM RUNNING	
	6.1 Features and Limitation of Program	48
	6.1.1 Program features.....	49
	6.1.2 Program Limitations	49
	6.2 Procedure to run the program	49
VII	SIMULATION RESULT AND DISCUSSION	
	7.1 Test the program with the existing design data	70
	7.2 Application to an oil refinery	76
	7.2.1 Case study 1 (Results and discussion).....	76
	7.2.2 Case study 2 (Results and discussion).....	81
	7.2.3 Case study 3 (Results and discussion).....	85
VIII	CONCLUSIONS	90

CONTENT(Continue)

CHAPTER	Page
REFERENCES	92
APPENDIX	94
A. Flowchart of Dynamic Simulation Program	94
B. List of Computer Program	169
VITA	254

LIST OF TABLES

		Page
Table 4-1	Nomenclature of Nth tray	24
Table 5-1	Input data required	47
Table 7-1	Characteristic of column and feed data	71
Table 7-2	Simulation results from Dynamic program, Steady state program and Real data	72
Table 7-3	Percent deviation between PRO II and Real data	72
Table 7-4	Percent deviation between Dynamic simulation and Real data	73
Table 7-5	Percent deviation between Dynamic simulation and PRO II	73
Table 7-6	Feed data for design case	76
Table 7-7	Feed data for case study 1	76
Table 7-8	Percent deviation of initial state and final state from real data for case study 1	77
Table 7-9	Feed data for case study 2	81
Table 7-10	Percent deviation of initial state and final state from real datafor case study 2	81
Table 7-11	Feed data for case study 3	85
Table 7-12	Percent deviation of initial state and final stat from real datafor case study 3	85

LIST OF FIGURES

		Page
Figure 4-1	A general Nth tray	24
Figure 5-1	Debutanizer column	32
Figure 5-2	A schematic block for calculation of VLE	38
Figure 5-3	The simplified flowchart of program	46
Figure 7-1	Bottom product composition (N-butane) of case 1	78
Figure 7-2	Bottom product composition (N-hexane) of case 1	78
Figure 7-3	Distillate product composition (propane) of case 1	79
Figure 7-4	Distillate product composition (N-butane) of case 1	79
Figure 7-5	Bottom product composition (N-butane) of case 2	82
Figure 7-6	Bottom product composition (N-hexane) of case 2	82
Figure 7-7	Distillate product composition (propane) of case 2	83
Figure 7-8	Distillate product composition (N-butane) of case 2	83
Figure 7-9	Bottom product composition (N-butane) of case 3	86
Figure 7-10	Bottom product composition (N-hexane) of case 3	86
Figure 7-11	Distillate product composition (propane) of case 3	87
Figure 7-12	Distillate product composition (N-butane) of case 3	87

NOMENCLATURES

LATIN CAPITAL AND LOWERCASE LETTERS

A, B	Parameters in Redlich-Kwong equation; parameters in Soave-Redlich-Kwong equation
A1, A2, A3	Constants in Antoine vapor pressure equation
a	Activity of a component in a mixture
a, b	Constants in van der Waals equation; constants in Redlich-Kwong equation; constants in Soave-Redlich-Kwong equation
C	Number of components in a mixture
C1, C2	Integration constants
C_P	Molal specific heat
D	Distillate flow rate
E	Murphee plate efficiency based on the vapor phase
F	Feed flow rate
G	Gibbs free energy
h	Liquid enthalpy per mole
H	Vapor enthalpy per mole
K	Vapor-liquid equilibrium ratio (K-value)
L	Liquid flow rate; liquid flow rate in rectifying section
M	Liquid mass hold up; molecular weight
n	Number of mole; number of component
N	Number of stage
P	Pressure

Q	Heat transfer rate
R	Universal gas constant
S	Sidestream flow rate; entropy
T	Temperature
U	Internal energy
V	Vapor flow rate; volume; vapor flow rate in rectifying section
v	Specific volume
x	Mole fraction in liquid phase
y	Mole fraction in vapor phase
y*	Vapor mole fraction in equilibrium with liquid composition leaving stage
Z	Compressibility factor
z	Mole fraction

GREEK LETTERS

ω	Acentric factor
γ	Activity coefficient
μ	Chemical potential
ρ	Density
f	Fugacity
ϕ	Fugacity coefficient of a component in mixture
$f°$	Fugacity of a pure species
λ	Heat of vaporization
$\bar{v}$	Partial molal volume
$\upsilon°$	Pure species fugacity coefficient