

تعیین شرایط تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان به روش تجربی سریع

اکبر ایراندوخت^{۱*}، حسین بریجانیان^۲ و مصطفی دهقانی مبارکه^۳

۱- استادیار مهندسی شیمی، گروه پژوهش مهندسی واکنش‌های کاتالیستی، پژوهشکده کاتالیست و نانوفناوری پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
 ۲- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، گروه مهندسی فناوری‌های گاز، پژوهشکده توسعه فناوری‌های فراورش و انتقال گاز پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
 ۳- استادیار شیمی گروه پژوهش بهینه‌سازی انرژی، پژوهشکده توسعه و بهینه‌سازی فناوری‌های انرژی پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۲، بازنگری: شهریور ۱۳۹۲، پذیرش: بهمن ۱۳۹۲

چکیده: هیدرات‌های گازی در واقع مواد پیچیده غیر استوکیومتری از آب و گاز هستند که تحت شرایط خاصی، ساختارهای شبکه‌ای آب تشکیل و در بین این شبکه‌ها حفراتی ایجاد می‌شوند در صورتی که تمام یا بخشی از این حفره‌ها با مولکول‌های گاز اشغال شود، ساختار هیدراتی تشکیل می‌شود. تعیین شرایط تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات بسیار زمان بر است. در این مقاله یک روش سریع برای تعیین شرایط تعادلی هیدرات گاز متان ارائه شده است. آزمایش‌ها با گاز متان به خلوص ۹۷٫۳۷ درصد و آب مقطر در یک سامانه واکنشگاهی فشار بالا PARR انجام شد. در این روش پس از گرم کردن مخلوط آب و متان تا دمای ۴۰ درجه سلسیوس، فشار تعادلی تشکیل هیدرات در دمای ۴، ۵، ۶، ۸ و ۱۰ درجه سلسیوس به ترتیب ۵۹۸، ۶۵۱، ۷۲۷، ۹۰۹ و ۱۰۵۳ psia به دست آمد. داده‌های فشار تعادلی تکرار پذیر در این روش بررسی شد. مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از این روش با نتیجه‌های تجربی Deaton و Frost و نیز با نتیجه‌های به دست آمده از پیش بینی رابطه تصحیح HWU و نرم افزار CSMHYD و همچنین با پیش بینی رابطه Kamath نشان داد که تطابق خیلی خوب بین آن‌ها وجود دارد. میانگین قدر مطلق اختلاف فشارها برای تمامی دماهای تعادلی در مقایسه با نتیجه‌های رابطه تصحیح HWU و نرم افزار CSMHYD به ترتیب ۷٫۸۶٪ و ۵٫۲۴٪ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: هیدرات متان، تعادل ترمودینامیکی سه فازی، تعیین شرایط تعادلی تشکیل هیدرات

مقدمه

در ابتدای قرن بیستم با گسترش تولید، فراورش و توزیع گاز طبیعی اهمیت هیدرات‌های گازی آشکارتر شد. در اوایل این قرن کشف شد که خطوط لوله و نیز ادوات فرایندی با ماده‌ای جامد شبیه یخ در دمای بالاتر از نقطه انجماد آب مسدود می‌شوند. در دهه ۱۹۳۰ همراش‌میت^۳ نشان داد که این ماده یخ مانند هیدرات گازی است [۲ تا ۴].

هیدرات گازی جسم جامد یخ مانند است که مولکول‌های گاز در حفره‌های مولکولی شبکه آب حبس شده اند. هیدرات‌های گازی در واقع زیر گروهی از ترکیب‌های محبوس شده^۱ هستند و این ترکیب‌های محبوس شده به نوبه خود زیر گروهی از ترکیب‌های دربردارنده^۲ محسوب می‌شوند [۱].

1. Clathrate Compounds

2. Inclusion Compounds

3. Hammerschmidt

است. Q1 نقطه چهارگانه^۱ است، در این جا چهار فاز بخار آب - آب مایع - یخ و هیدرات در حال تعادل ترمودینامیکی هستند [۲].

منحنی $LA + H + V$ حالت تعادل سه فاز گاز متان - آب مایع - هیدرات را نشان می دهد در پایین این منحنی گاز متان و آب و در بالای آن گاز همراه هیدرات متان وجود دارد.

منحنی $LA + I + V$ حالت تعادل سه فاز گاز متان - یخ - هیدرات را نشان می دهد. در این پژوهش هدف بررسی شرایط تشکیل هیدرات در دمای بالاتر از نقطه انجماد آب است. تعیین نقاط متفاوت دما - فشار منحنی $LA + H + V$ برای بررسی تشکیل و تجزیه هیدرات دارای اهمیت است.

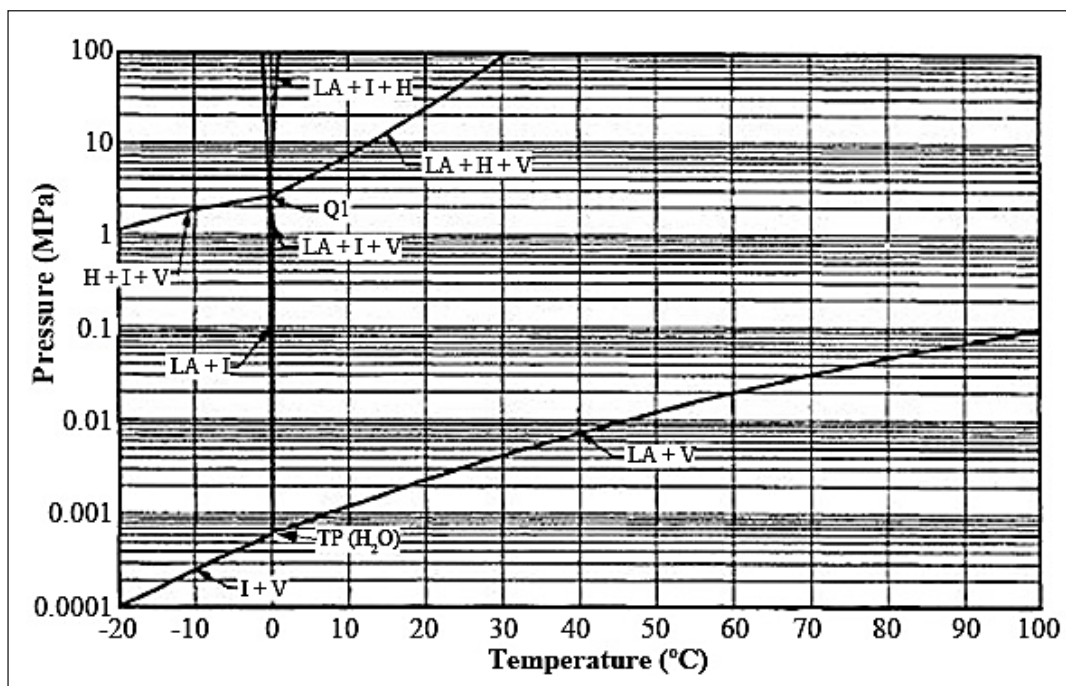
برای بررسی نقاط تعادلی هیدرات دو روش وجود دارد: (۱) روش مشاهده ای و (۲) روش غیرمشاهده ای

روش مشاهده ای را می توان در دو حالت دما و فشار ثابت بررسی کرد این دو حالت توسط Sloan به تفصیل شرح داده

هیدرات گازی در اعماق اقیانوس ها و نواحی قطبی به مقدار خیلی زیادی وجود دارد. تخمین زده می شود که انرژی موجود در هیدرات های گازی طبیعت دو برابر مجموع انرژی سوخت های فسیلی (نفت، گاز و زغال سنگ) است [۲، ۷، ۱۱ و ۱۳].

در شرایط خاص دما و فشار، مولکول های آب در اثر پیوندهای هیدروژنی ساختارهای سه بعدی مشخصی تشکیل می دهند و در این آرایش مولکولی، قفس هایی ایجاد می شود که اگر تمام یا مقداری از این قفس ها با مولکول های سبک مانند متان، اتان، پروپان، کربن دی اکسید و غیره اشغال شوند ساختار هیدرات پایدار شده و فاز جامد تشکیل می شود [۵ تا ۷].

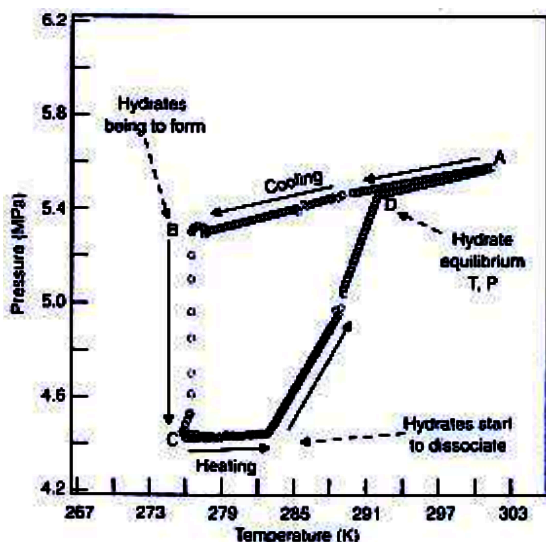
یکی از موارد مهم در مطالعه هیدرات های گازی تعیین شرایط تعادل ترمودینامیکی تشکیل و تجزیه هیدرات است. تشکیل و تجزیه هیدرات با نمودارهای فاز شرح داده می شود. در شکل ۱ نمودار فاز مخلوط آب - متان نشان داده شده است. در این شکل منحنی $LA+V$ در واقع منحنی فشار بخار آب خالص



شکل ۱ نمودار فاز مخلوط آب - متان [۲]

1. Quadruple Point

می‌گویند. افزایش دما تا جایی ادامه پیدا می‌کند که منحنی گرم شدن خط سرد شدن را قطع کند. نقطه D محل برخورد خط سرد شدن و منحنی گرم شدن را نقطه تعادل تجزیه هیدرات در نظر می‌گیرند.



شکل ۲ بررسی منحنی دما-فشار در تشکیل هیدرات متان با استفاده از سامانه حجم ثابت [۳۰]

سابقه مطالعات هیدرات‌های گازی به بیش از دو قرن می‌رسد، برای تعیین نقاط تعادلی هیدرات گروهی از پژوهشگران از دستگاه‌های پیوسته یا نیم پیوسته در حالت دینامیک استفاده می‌کنند به دلیل تشکیل هیدرات گاز مصرف می‌شود و برای جبران آن مقداری گاز به سامانه تزریق می‌شود [۲۰]. برخی دیگر از پژوهشگران روش استاتیک (ایستا) را ترجیح می‌دهند. چگونگی سرد کردن و گرم کردن سامانه به روش‌های متفاوتی گزارش شده است. در یک پژوهش عمل سرد کردن با شدت 3°C/h [۱۷] انجام شده است درحالی‌که شدت 2°C/h [۲۷] و نیز 1°C/h [۲۶] و حتی 0.2°C/h تا 0.5°C/h [۱۶] نیز گزارش شده است. گرم کردن سامانه نیز با مقدارهای متفاوتی از شیب انجام شده است. برای مثال، می‌توان به 1.8°C/h [۱۵ و ۱۷]، ۱ تا 2.5°C/h [۲۶]، 1°C/h [۲۶ و ۲۸]، 0.15°C/h [۲۱] و حتی 1°C/h [۱۶] اشاره کرد.

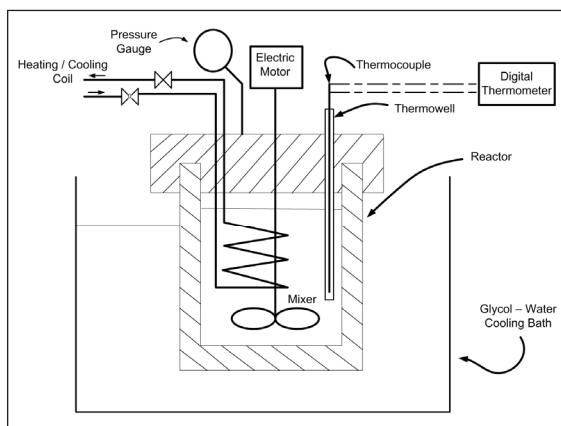
شده‌اند [۸ و ۹]. در این روش‌ها تشکیل هیدرات در داخل واکنشگاه آن قابل مشاهده است. نخست با کاهش دما در فشار ثابت و یا افزایش فشار در دمای ثابت هیدرات تشکیل می‌شود و سپس با افزایش تدریجی دما در حالت فشار ثابت یا با کاهش فشار در دمای ثابت هیدرات تجزیه می‌شود. از طریق مشاهده، دما و فشاری که آخرین ذره هیدرات تجزیه می‌شود به عنوان نقطه تعادلی ترمودینامیکی تجزیه هیدرات و یا نقطه تعادل هیدرات در نظر گرفته می‌شود.

همراهی در سال ۱۹۳۴ برای بررسی تشکیل هیدرات در خطوط لوله دستگاهی ساخت که شامل یک لوله پیرکس در داخل یک حمام بود و تشکیل هیدرات در داخل آن از طریق یک چشمی قابل مشاهده بود. در سال ۱۹۳۷ Frost و Deaton دستگاهی برای بررسی هیدرات ساختند که برای پژوهشگران به عنوان الگو درآمد. بخش تشکیل هیدرات از جنس شیشه بوده و تشکیل و تجزیه هیدرات در آن قابل مشاهده بود. در دهه ۱۹۴۰ یک شیشه که برای مشاهده داخل سلول تشکیل هیدرات از آن استفاده می‌شد ولی به دلیل خطرناک بودن آن به‌ویژه در فشارهای بالا، تشکیل هیدرات با استفاده از روش‌های غیر مشاهده‌ای به جای روش‌های مشاهده‌ای اهمیت زیادی پیدا کرد [۶ تا ۱۲].

از دستگاه حجم ثابت می‌توان حالت تعادلی هیدرات را در حالت غیر مشاهده‌ای بررسی کرد. این روش که در مطالعات هیدرات کاربرد وسیعی پیدا کرده است، توسط Sloan [۸ و ۹] و حسینی نسبت و همکارانش [۲۵] شرح داده شده است. مراحل انجام آزمایش در شکل ۲ آمده است. در این جا تغییرات دما و فشار واکنشگاه ثبت شده و مورد بررسی قرار می‌گیرد. ابتدا در فشار بالا در حجم ثابت سامانه سرد می‌شود. کاهش فشار ابتدا به صورت خطی است ولی پس از آن فشار با شدت بیشتری کاهش می‌یابد. خط به‌دست آمده را خط سرد شدن می‌نامند، در این جا افت فشار دلیلی بر تشکیل هیدرات است. پس از آن که هیدرات تشکیل شد سامانه به آرامی حرارت داده می‌شود و هیدرات تجزیه شده و فشار سامانه افزایش می‌یابد. به منحنی به‌دست آمده، منحنی گرم شدن

می گرفت. سه عدد شیر سوزنی هم جهت ورود و خروج مواد، روی واکنشگاه نصب شده بود.

متغیرهای سامانه شامل دما، فشار و دور همزن به صورت دیجیتالی کنترل می شد. همچنین شیب افزایش دما قابل برنامه ریزی بود. به منظور سرد کردن و گرم کردن محتوای واکنشگاه از یک سامانه گردش LAUDA مدل RC6 به همراه سامانه کنترل LAUDA مدل RCS استفاده می شد. شمای این سامانه در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳ شمای سامانه به کار گرفته شده برای انجام آزمایش های تشکیل هیدرات گاز متان

روش انجام آزمایش ها

در این پژوهش از روش حجم ثابت برای تشکیل هیدرات گاز متان در دماهای بالاتر از نقطه انجماد آب با استفاده از بررسی تغییرات دما - فشار استفاده شد. در این روش برای تعیین تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات از منحنی تغییرات دما - فشار استفاده می شود. بر این اساس، همان گونه که در شکل ۴ مشاهده می شود، نقطه A، نقطه شروع آزمایش است که در ناحیه دو فازی گاز متان - آب مایع است. در این نقطه دمای سامانه را در مقدار TB تنظیم و اجازه داده می شد حمام دمای سامانه را با حداکثر توان خود سرد کند تا این دما به نقطه B برسد. با گذشت زمان مقداری از گاز متان در قفس های شبکه سه بعدی آب محبوس شده، هیدرات تشکیل می شد و فشار سامانه افت می کرد.

برخی از پژوهشگران شیب پیوسته دمایی را در سرد کردن و گرم کردن نمی پذیرند و یادآوری می کنند که بهتر است در حین سرد کردن حدود ۳ نقطه را در نظر گرفت و در هر دمایی حدود ۳۰ دقیقه توقف کرد. در حین گرم کردن نیز حدود ۳ یا ۴ نقطه در نظر گرفته و در هر نقطه ۶h توقف شود [۱۸ و ۱۹]. این درحالی است که توقف در هر دما در حین سرد کردن ۵h [۱۴] و ۶h نیز گزارش شده است. در این حالت با وصل کردن نقاط به دست آمده از منحنی سرد کردن و گرم کردن و برون یابی تا جایی که دو منحنی همدیگر را قطع کنند، نقاط تعادلی تخمین زده می شوند. از این روش برای به دست آوردن یک نقطه تعادلی حدود دو روز زمان نیاز است [۹، ۸ و ۲۷]. بنابراین، هنوز برای تعیین نقاط تعادلی هیدرات گازی روش استاندارد تدوین نشده است. در این پژوهش از یک روش مستقیم و سریع برای به دست آوردن نقاط تعادل ترمودینامیکی هیدرات گاز متان استفاده شده است.

بخش تجربی

مواد مصرفی

در آزمایش ها آب مقطر و گاز متان مورد استفاده قرار می گیرد. سیلندر گاز متان از شرکت رهام گاز تهیه شد و حاوی ۹۷/۳۷٪ متان، ۰/۹۸٪ اکسیژن، ۰/۹۰٪ نیتروژن و ۰/۷۵٪ کربن دی اکسید بود.

دستگاه ها

سامانه به کار گرفته شده برای تشکیل هیدرات شامل اتوکلاو همزن دار PARR مدل Series 4560 Mini Reactor با حجم ۳۰۰ میلی لیتر بود که تا فشار ۳۰۰۰ psi مقاوم بوده و با یک موتور الکتریکی از نوع RW 20 S15 ساخت شرکت Janke & Kunel به چرخش در می آمد. همزن مغناطیسی (Magnetic drive) مدل A1120HC بود. همچنین این سامانه مجهز به یک عدد کوپل برای عبور مایع خنک کننده یا گرم کننده کمکی از درون واکنشگاه بود. یک عدد ترموکوپل از نوع J برای نشان دادن دیجیتالی دمای درون واکنشگاه مورد استفاده قرار

۵- به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سلسیوس نگه داشته شد و سپس حمام برای دمایی معین که قرار بود در مقداری که در آن تشکیل هیدرات برسی شود (برای مثال، در ۴ درجه سلسیوس) تنظیم و اجازه داده شد تا حمام با حداکثر توان خود واکنشگاه را خنک کند.

۶- هنگامی که دمای درون واکنشگاه به مقدار تنظیم شده رسید، آن را در همین دما نگه داشته و تغییرات فشار برحسب زمان ثبت شد.

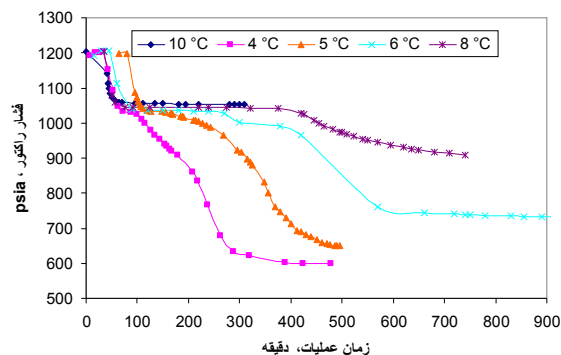
۷- پس از گذشت مدت زمانی مشاهده شد که فشار سامانه با زمان تغییر نمی‌کند. شرایط دما-فشار در این نقطه در واقع حالت تعادل سه فازی آب مایع-هیدرات-گاز متان را نشان می‌دهد.

۸- بدون خارج کردن آب و گاز از واکنشگاه مراحل ۵ تا ۸ برای دماهای متفاوت تکرار شد.

نتیجه‌ها و بحث

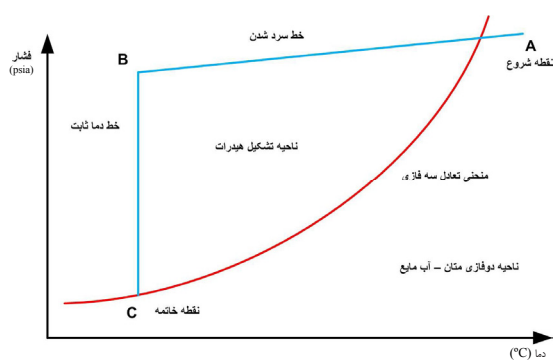
داده‌های آزمایشگاهی هیدرات متان

در شکل ۵ تغییرات فشار سامانه تشکیل هیدرات گاز متان با زمان در دماهای تنظیم شده ۴، ۵، ۶، ۸ و ۱۰ درجه سلسیوس نشان داده شده است. در شکل ۶ تغییرات فشار - دما سامانه واکنشگاهی برای دماهای ۴، ۵، ۶، ۸ و ۱۰ درجه سلسیوس که فشار تعادلی در آن اندازه‌گیری می‌شود، نشان داده شده است.



شکل ۵ تغییرات فشار واکنشگاه با زمان در دماهای ۴، ۵، ۶، ۸ و ۱۰ درجه سلسیوس

اگر به اندازه کافی فرصت داده شود، افت فشار ادامه یافته و در نهایت در نقطه C که بر روی منحنی تعادلی سه فازی قرار دارد خاتمه می‌یابد. هرچند در تمامی نقاط واقع بر خط BC هیدرات گاز متان تشکیل می‌شود، لیکن فشار در نقطه C در واقع کمترین فشاری است که در دمای $TB = TC$ سه فاز گاز متان - آب مایع - هیدرات جامد در حال تعادل بوده و شرایط این نقطه در واقع دما - فشار تعادل ترمودینامیکی هیدرات است. از دید ماکروسکوپی در نقطه C که فشار ثابت می‌ماند سرعت تشکیل هیدرات به صفر می‌رسد در حالی که از دید میکروسکوپی در این جا سرعت تشکیل هیدرات برابر با سرعت تجزیه هیدرات می‌شود.



شکل ۶ تغییرات دما - فشار در حجم ثابت برای تعیین تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات

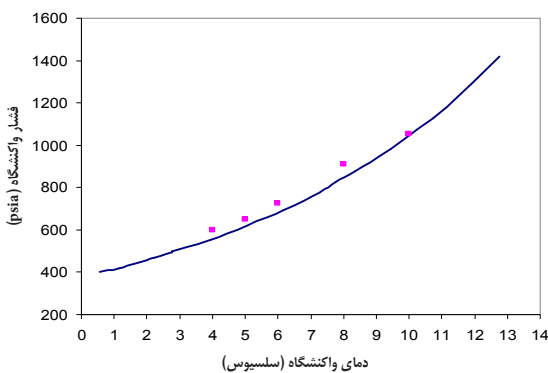
مراحل انجام آزمایش در زیر آمده است:

- ۱- نخست ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر در واکنشگاه ریخته شد.
- ۲- گاز نیتروژن به واکنشگاه تزریق شده و عملیات نشت یابی و برطرف کردن آن انجام شد.
- ۳- پس از اطمینان از عدم وجود نشتی گاز نیتروژن تخلیه و گاز متان جایگزین آن در واکنشگاه شد. سپس چند بار واکنشگاه با گاز متان پر و خالی شد تا از خروج کامل نیتروژن اطمینان به دست آمد.
- ۴- واکنشگاه در حمام اتیلن گلایکول قرار می‌گیرد سرعت همزن در ۲۰۰ دور بر دقیقه و دمای حمام در ۴۰ درجه سلسیوس تنظیم شد.

حافظه هیدرات قبلی باشد، به دلیل سرعت زیاد تشکیل هیدرات، زمان رسیدن به تعادل ترمودینامیکی کوتاه‌تر می‌شود و این پدیده در هر سه دمای آزمایش‌های تکراری مشاهده شد.

مقایسه داده‌های تجربی در این پژوهش با داده‌های تجربی پژوهشگران دیگر

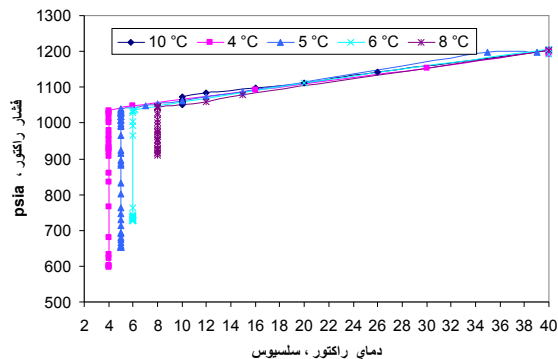
در این بخش داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده در این پژوهش برای هیدرات متان با داده‌های تجربی پژوهشگران مقایسه شده است. در شکل ۸ مقایسه بین یافته‌های این پژوهش با نتیجه‌های تجربی معتبر انجام شده است. نقاط در این شکل بیانگر داده‌های به‌دست آمده در این پژوهش، و منحنی مربوط به داده‌های به‌دست آمده توسط Frost و Deaton است [۸ و ۹] و مشاهده می‌شود که برازش خوبی بین داده‌ها برقرار است.



شکل ۸ مقایسه یافته‌های این پژوهش با نتیجه‌های Frost و Deaton برای شرایط تعادل هیدرات متان

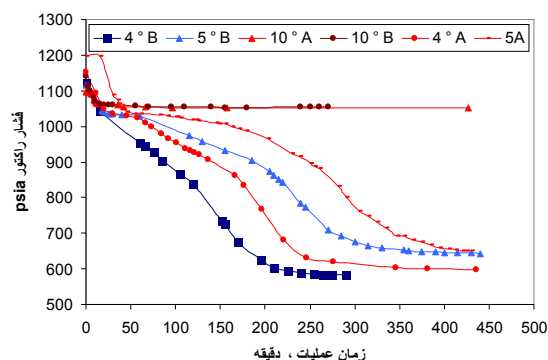
مقایسه داده‌های تجربی در این پژوهش با نتیجه‌های رابطه تصحیح HWU

رابطه تصحیح HWU توسط توحیدی و همکارانش توسعه داده شده است [۲۱ تا ۲۴]. با استفاده از این رابطه تصحیح و نظر گرفتن ترکیب درصد مخلوط گازی در پژوهش حاضر شرایط تعادلی پیش‌بینی شد. در شکل ۹ نتیجه‌های تجربی این پژوهش با نتیجه‌های این رابطه تصحیح مقایسه شده است، نتیجه‌های آزمایشگاهی این پژوهش به صورت نقاط و نتیجه‌های به‌دست



شکل ۶ فشار تعادلی تشکیل هیدرات (کم‌ترین فشار در هر منحنی) در دماهای ۴، ۵، ۶، ۸ و ۱۰ درجه سلسیوس

به منظور اطمینان از دقت روش به کار گرفته در این پژوهش، آزمایش‌ها در دماهای ۴، ۵ و ۱۰ درجه سلسیوس تکرار شد. در شکل ۷ داده‌های تجربی تکراری در هر دمای ثابت با همدیگر مقایسه شده است. در این شکل نماد A برای حالتی که حافظه هیدرات قبل از شروع آزمایش پاک شده و نماد B نشان دهنده پاک نشدن حافظه هیدرات است.

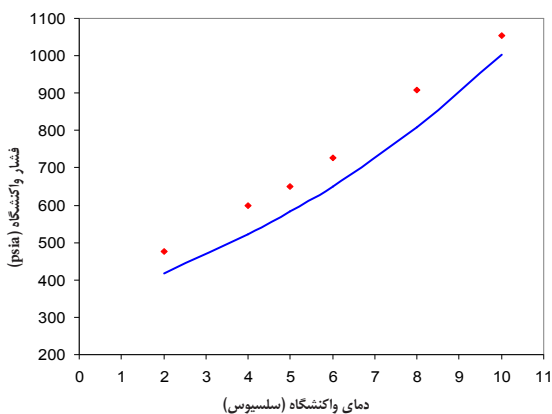


شکل ۷ آزمایش‌های تکراری برای تعیین فشار تعادلی هیدرات در دماهای ۴، ۵ و ۱۰ درجه سلسیوس

فشار نهایی آزمایش‌های تکراری در دمای ۴ درجه سلسیوس ۵۸۳ و ۵۹۸ psia، و در دمای ۵ درجه سلسیوس ۶۴۳ و ۶۵۱ psia و در دمای ۱۰ درجه سلسیوس ۱۰۵۳ و ۱۰۵۴ psia هستند. انحراف معیار مشاهده شده در آزمایش‌های تکراری همواره نسبت به فشار تعادلی عدد خیلی کوچکی است. از نتیجه‌های نشان داده شده در این شکل ۷ می‌توان نتیجه گرفت که اگر آب دارای

مقایسه داده‌های آزمایشگاهی در این پژوهش با نتیجه‌های به‌دست آمده از رابطه Kamath

Kamath برای هر یک از اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی برای محاسبه شرایط سه فازی تعادلی هیدرات روابطی به صورت $P = \exp(a + b/T)$ ارائه داده است. در این رابطه دما بر حسب کلون و فشار بر حسب کیلو پاسکال است. برای متان مقدارهای عددی عامل‌های a و b را به ترتیب $38,98$ و $-8533,80$ گزارش شده است [۹]. فشارهای تعادلی هیدرات متان با استفاده از رابطه Kamath محاسبه شد. در شکل ۱۱ مقدارهای به‌دست آمده به صورت منحنی و داده‌های تجربی این پژوهش به صورت نقاط نشان داده شده‌اند. با توجه به این که محاسبه‌ها برای گاز متان خالص انجام شده است، توافق خوبی بین داده‌ها مشاهده می‌شود.

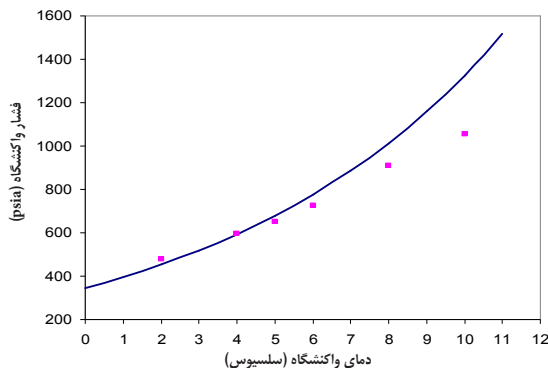


شکل ۱۱ مقایسه شرایط آزمایشگاهی تشکیل هیدرات گاز متان با رابطه Kamath

مقایسه داده‌های آزمایشگاهی در این پژوهش با معیار SLOAN بر اساس نظریه SLOAN برای مقایسه داده‌های آزمایشگاهی برای نقاط تعادلی هیدرات در صورتی که فشار تعادلی یکسان باشد، دمای تعادلی در روش‌های مختلف قابل قبول نباید از $\pm 2 K$ تجاوز کند. همچنین در صورتی که دماهای تعادلی یکسان باشد، حداکثر تفاوت فشار در روش‌های قابل قبول نباید از $\pm 10\%$ زیادتر شود.

در جدول ۱ با توجه به یکسان بودن دماهای تعادلی درصد

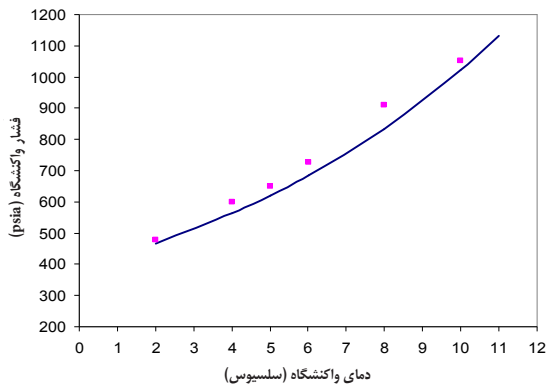
آمده از پیش‌بینی رابطه تصحیح با در نظر گرفتن ترکیب درصد گاز به صورت منحنی آورده شده است. می‌توان مشاهده کرد که توافق خیلی خوبی بین داده‌های تجربی با این رابطه تصحیح وجود دارد.



شکل ۹ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی تشکیل هیدرات گاز متان در این پژوهش با رابطه تصحیح HWU

مقایسه داده‌های آزمایشگاهی در این پژوهش با نتیجه‌های نرم‌افزار CSMHYD

نرم افزار CSMHYD توسط Sloan توسعه داده شده است [۸ و ۹]. این نرم افزار معتبرترین نرم افزار علمی پیش بینی شرایط تعادلی هیدرات‌های گازی است. همان گونه که در شکل ۱۰ نشان شده است، توافق بسیار خوبی بین نتیجه‌های به‌دست آمده از این پژوهش با نتیجه‌های به‌دست آمده از نرم افزار CSMHYD وجود دارد.



شکل ۱۰ مقایسه شرایط آزمایشگاهی تشکیل هیدرات متان در این پژوهش با نرم افزار CSMHYD

جدول ۱ مقایسه درصد تفاوت فشارهای تعادلی آزمایشگاهی در این پژوهش نسبت به روش‌های معتبر دیگر

دمای آزمایش °C	فشار تعادلی تجربی در این پژوهش psia	درصد اختلاف فشار نسبت به رابطه تصحیح HWU	درصد اختلاف فشار نسبت به نرم افزار CSMHYD	درصد اختلاف فشار نسبت به رابطه KAMATH
۲	۴۷۷	- ۵,۲۳	- ۲,۳۹	- ۱۴,۲۷
۴	۵۹۸	- ۰,۹۰	- ۶,۰۳	- ۱۵,۵۳
۵	۶۵۱	- ۳,۹۳	- ۴,۸۱	- ۱۱,۶۱
۶	۷۲۷	- ۶,۱۸	- ۶,۱۹	- ۱۱,۶۷
۸	۹۰۹	- ۱۰,۳۲	- ۸,۹۶	- ۱۲,۳۳
۱۰	۱۰۵۳	- ۲۰,۹۶	- ۳,۰۸	- ۵,۱۲

در روش ابداعی در این پژوهش شرایط تعادل ترمودینامیکی هیدرات به صورت مستقیم به دست می‌آید و نیازمند برون‌یابی نیست. در این روش زمان مورد نیاز نیز خیلی کوتاه‌تر است.

شرایط تعادلی با این روش برای تشکیل هیدرات گاز متان در دماهای متفاوت ۴، ۵، ۶، ۸ و ۱۰ درجه سلسیوس به دست آمد و تکرارپذیری داده‌های تعادلی در دماهای ۴، ۵ و ۱۰ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت.

بررسی داده‌های به دست آمده گویای آن است که اگر حافظه هیدرات آب پاک نشود، سرعت تشکیل هیدرات زیاد شده و زمان رسیدن به تعادل ترمودینامیکی کوتاه‌تر می‌شود.

مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش با نتیجه‌های تجربی Frost و Deaton و نیز با پیش‌بینی رابطه تصحیح HWU و نرم افزار CSMHYD و همچنین با پیش‌بینی رابطه Kamath نشان می‌دهد که روش ارائه شده در این پژوهش برای مطالعات هیدرات متان دقت خوبی دارد.

اختلاف فشار برای روش‌های مختلف نسبت به داده‌های به دست آمده در این پژوهش برای هر دمای تعادلی آورده شده است. میانگین قدر مطلق تفاوت فشارها برای تمامی دماهای تعادلی در مقایسه با نتیجه‌های رابطه تصحیح HWU و نرم‌افزار CSMHYD و رابطه KAMATH به ترتیب ۷,۸۶٪، ۵,۲۴٪ و ۱۱,۵۸٪ به دست می‌آید. از آنجا که مقادیر محاسبه شده فشار تعادلی با رابطه KAMATH برای گاز خالص متان بوده است میانگین قدر مطلق تفاوت فشارهای ۱۱,۵۸٪ با توجه به معیار SLOAN قابل قبول است.

نتیجه گیری

یافتن شرایط دما-فشار تعادل ترمودینامیک هیدرات به طور معمول با استفاده از برون‌یابی منحنی گرم شدن و یافتن نقطه تلاقی آن با منحنی سرد شدن صورت می‌گیرد. که نیازمند زمان خیلی طولانی است.

مراجع

- [1] Martinette, H.M.; Clathrate Inclusion Compounds, Reinhold Pub. 1962.
- [2] Carroll-John J.; Natural Gas Hydrates A Guide for Engineers, Elsevier Science & Technology Books, 2002.
- [3] GPSA Engineering Data Book, 11th edition, Chapter 20, Gas Processors Suppliers Association, Tulsa, USA, 1998.
- [4] Bereces, E.M.; Balla Aches; Gas Hydrate; Elsevier Science Publisher B.V. Amsterdam, Translated By L. Paksy 1983.
- [5] Katz, L.; Natural Gas Engineering Production

- and Storage; McGraw-Hill Company, 1990.
- [6] Cox, John L. (Editor); Natural Gas Hydrates Properties, Occurrence and Recovery, Symposium on Unusual Gas Resource and Recovery Technology, Butterworth Publishers, 1983.
- [7] Sloan, E. Dendy; JPT, December, 1414-1417, 1991.
- [8] Sloan, E. Dendy; Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker Inc. Second Edition, 1998.
- [9] Sloan, E. Dendy; Carolyn A. Koh, Clathrate Hydrates of Natural Gases, CRC Press, Third Edition, 2008.
- [10] Sloan, E. Dendy; Hydrate Engineering, Edited by J. Ben Bloys, Society of Petroleum Engineers Inc., Richardson, Texas, 2000.
- [11] Makogon, Y.F.; Hydrates of Hydrocarbons, Penn Well Publishing Co., Tulsa, Oklahoma, Second Edition, 1997.
- [12] Vysniauskas, A.; Bishnoi, P.R.; Thermodynamics and Kinetics of Gas Hydrate Formation, Reference Number 6, 35-48.
- [13] Demirbas, A.; Methane Gas Hydrate, Springer-Verlog, London Limited, 2010.
- [14] Tohidi, B.; Burgass, R.B.; Danesh, A.; Todd, C.; Experimental Study on The Causes of Disagreements in Methane Hydrate Dissociation Data, Annals New York Academy of Sciences, 532-534, 1994.
- [15] Makiya, T.; Murakami, T.; Takeya, S.; Sum, A.K.; Alavi, S.; and Ohmura, R.; Physical Chemistry Chemical Physics, 12, 9932-9937, 2010.
- [16] Song, K.Y.; Kobayashi, R.; Fluid Phase Equilibria, 47, 295-308, 1989.
- [17] Gnanendran, N.; Amin, R.; Fluid Phase Equilibria, 221, 175- 187, 2004.
- [18] Tohidi, B.; Burgass, R.W.; Danesh, A.; Todd, R.C.; SPE student paper Contest, September 6, Aberdeen, Scotland, 1993.
- [19] Tohidi, B.; Burgass, R.B.; Danesh, A.; Østergaard, K.K.; Todd, C.; Annals New York Academy of Sciences, 924- 931, 1994.
- [۲۰] اورامینیان، ف.؛ انتقال گاز طبیعی توسط هیدرات: پایان نامه دکتری مهندسی شیمی دانشگاه تهران، ۱۳۷۹.
- [21] Burgass, R.W.; Tohidi, B.; Danesh, A.; Todd, A.C.; in Proc. Fourth International Conference on Gas Hydrate, Yokohama, Japan, May 19-23, 380, 2003.
- [22] Mohammadi, A.H.; Tohidi, B.; Burgass, R.W.; J. Chem. Eng. Data, 48, 612, 2003.
- [23] Østergaard, K.K.; Tohidi, B., Danesh, A.; Todd, A.C.; and Burgass, R.W.; SPE Production & Facilities, 15(4), 228-233, 2000.
- [24] Østergaard, K.K.; Tohidi, B.; "Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates", Yokohama, 19-23 May, 384-387, 2002.
- [۲۵] حسینی نسب، م.؛ وفایی-صفتی، م.؛ ایزدپناه، اع.؛ فصلنامه علمی- پژوهشی پژوهش نفت، ۲۱(۶۸)، ۱۹-۳۱، ۱۳۹۰.
- [26] Cha, S.B.; Ouar, H.; Wildeman, T.R.; Sloan, E.D.; J. Phy. Chem., 92, 6492- 9494, 1998.
- [27] Kawasaki, T.; Kikuchi, K.; Terasaki, D.; Okui, T.; Miyata, K.; Hirayama, H.; Ihara, M.; "Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates", Yokohama, 19-23 May, 424-427, 2002.
- [28] Oua, H.; Cha, S.B.; Wildeman, T.R.; Sloan, E.D.; Trans IChemE, Vol 70, Part A. 48- 54, January 1992.

Determination of thermodynamic equilibrium conditions for the formation of methane gas hydrate using a fast empirical method

A. Irandoukht^{1,*}, H. Brijanian² and M. Dehghani-Mobarakeh³

1. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Catalytic Reaction Engineering Group, Catalysis and Nano-Technology Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran
2. MSc. in Chemical Engineering, Engineering Design Group, Gas Processing and Transportation Technologies Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran
3. Assistant Prof. of Chemistry, Energy Optimization Group, Development of Energy Technologies Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Received: May 2013, Revised: September 2013, Accepted: January 2014

Abstract: Gas hydrates or clathrates are non-stoichiometric complex compounds. At appropriate conditions, due to hydrogen bonding, the water molecules form cage-like structures and if gas molecules enter those cavities, the structures stabilize. Generally the determination of thermodynamic equilibrium formation and dissociation conditions is very time consuming process. In this article, an innovative direct and fast method was developed for determination of thermodynamic equilibrium conditions. All of the experiments were performed in a high pressure PARR reactor using distilled water and methane with 97.37 percent purity. In this method, memory effect of the distilled water at each experiment has been removed at 40 °C. The equilibrium hydrate formation pressure was determined at desired temperatures. The obtained equilibrium pressures were 598, 651, 727, 909, and 1053 psia at 4, 5, 6, 8, and 10 °C, respectively. Repeatability of this method was also investigated. The obtained data are in good agreement with those of reported by Deaton and Frost, predicted by HWU correlation and CSMHYD hydrate software, and to those predicted by Kamath correlation. The average absolute deviations of equilibrium pressure in all experiments were only 7.86 and 5.24 percent when compared to predictions of HWU correlation and CSMHYD software, respectively.

Keywords: Methane gas hydrate, Three-phase equilibrium, Hydrate formation/dissociation, Equilibrium hydrate formation condition

*Corresponding author Email: irandoukhta@ripi.ir