

مطالعه آزمایشگاهی و مدل سازی سینتیکی تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در حضور مایعات یونی

پژوهش نفت

سال بیست و دوم
شماره ۷۲

صفحه ۲۹-۲۲، ۱۳۹۱

تاریخ دریافت مقاله: ۸۹/۱۱/۱۲

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۱۲/۲۳

محمد رضا مرادی^۱، امیرناصر احمدی^۲، خداداد نظری^{۲*}، سیروس قطبی^۱ و وحید تقی خانی^۱

۱- دانشکده مهندسی شیمی و نفت- دانشگاه صنعتی شریف

۲- پژوهشکده علوم و فناوری های شیمیایی- پژوهشگاه صنعت نفت

nazarikh@ripi.ir

چکیده

در این پژوهش، تأثیر دو مایع یونی ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم تترافلوروبورات $[Bmim][BF_4]$ و ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم متیل سولفات $[Bmim][MS]$ بر سینتیک تشکیل هیدرات کربن دی اکسید بررسی شده است. در عمل و در فشار اولیه ۳۵ bar و در حضور این دو مایع یونی با غلظت جرمی، مشاهده شد که $[Bmim][BF_4]$ و $[Bmim][MS]$ ۰/۶٪ با کاهش زمان القاء و هسته زایی، موجب تسریع فرآیند تشکیل هیدرات کربن دی اکسید شده و به عنوان یک بهبود دهنده سینتیکی عمل می کنند، به طوری که به ترتیب دارای ضریب بهبود دهندگی ۶۸٪ و ۵۲٪ می باشند. پس از مطالعه و بررسی سینتیکی تشکیل هیدرات، مدل سازی سینتیکی این پدیده در فرآیند حجم ثابت و پیش بینی تغییرات فشار-زمان، با استفاده از مدل و مکانیسم واکنش شیمیایی اصلاح شده (مشمول بر چند واکنش متوالی) انجام شد. نتایج نشان می دهد که مدل مورد استفاده می تواند تغییرات فشار گاز در مدت زمان هسته زایی و رشد هیدرات را با دقت خوبی پیش بینی نماید.

واژه های کلیدی: هیدرات گازی، مایعات یونی، مدل سازی سینتیکی، بهبود دهنده سینتیکی، ضریب بهبود دهندگی

مقدمه

هیدرات های گازی ترکیبات کریستالی با ظاهری شبیه به یخ هستند که از به دام افتادن مولکول های گاز در حفره های مولکول های آب ایجاد می شوند. این حفره ها در اثر تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکول های آب حول مولکول گاز به وجود می آیند که با وجود نیروی واندروالس بین مولکول گاز و مولکول های آب، تحت شرایط دما و فشار مشخص پایدار می گردند [۱ و ۲].

یکی از هیدرات های مهم، هیدرات کربن دی اکسید می باشد. اخیراً به منظور کاهش گازهای گلخانه ای، پژوهش های زیادی در زمینه حذف کربن دی اکسید انجام شده است. یکی از روش های حذف کربن دی اکسید انتقال این گاز به اعماق اقیانوس و محصور نمودن آن در حفرات هیدرات

به همین منظور در پژوهش حاضر، سینتیک تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید در حضور دو مایع یونی محلول در آب شامل ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم تترافلوربورات $[Bmim][BF_4]$ و ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم متیل سولفات $[Bmim][MS]$ بررسی شده است. پس از بررسی تأثیر این ترکیبات بر هیدرات‌های گازی، برای مدل‌سازی داده‌های سینتیکی از مکانیسمی منطبق بر مدل واکنش شیمیایی استفاده شده و در پایان نیز کارایی مدل مورد بررسی قرار گرفته است.

مدل سینتیکی تشکیل هیدرات با مکانیسم واکنش شیمیایی

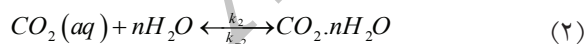
مکانیسم استفاده شده برای پیش‌بینی سینتیک تشکیل هیدرات‌های گازی شامل ۵ مرحله واکنش شیمیایی می‌باشد [۱۳ و ۱۴] که پس از اصلاح و ساده‌سازی، در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است. مکانیسم فوق به صورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است و از مراحل زیر تشکیل می‌شود:

الف: انحلال مولکول‌های گاز در فاز مایع

برای تولید کریستال و رشد هیدرات‌های گازی، ابتدا باید گاز مورد نظر (کربن‌دی‌اکسید) طی واکنش زیر در آب حل گردد:

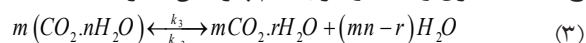


ب: احاطه شدن مولکول‌های حل‌شده گاز توسط مولکول‌های آب و ایجاد خوشه‌های ناپایدار



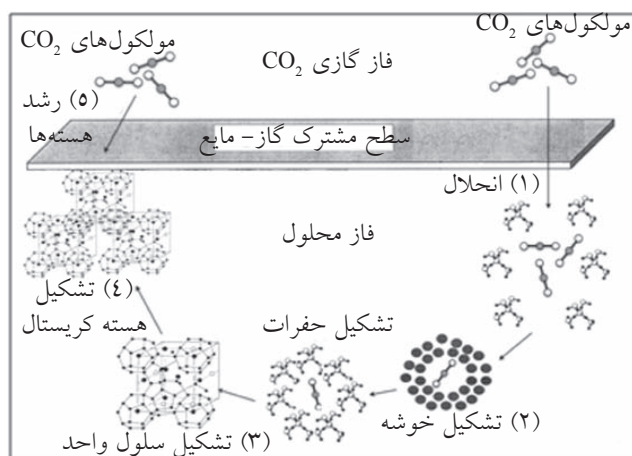
پس از انحلال مولکول‌های گاز، واحدهایی با عنوان "خوشه‌های بی‌ثبات" ایجاد می‌گردد. اندازه این خوشه‌ها و تعداد مولکول‌های آب در اطراف هر خوشه یعنی پارامتر n (عدد کئوردیناسیون مولکول‌های آب اطراف مولکول‌های مهمان) به اندازه مولکول مهمان بستگی دارد. به طور مثال n برای کربن‌دی‌اکسید ۲۴ می‌باشد.

ج: ایجاد سلول واحد در اثر به هم پیوستن حفره‌ها



می‌باشد [۳]. علاوه بر این، کربن‌دی‌اکسید به عنوان یکی از اجزای گاز طبیعی می‌تواند منجر به تشکیل هیدرات و مسدود کردن خطوط انتقال نیز شود. در نتیجه از دهه‌های پیشین تا کنون در صنایع نفت و گاز، هیدرات‌های گازی به عنوان یک مشکل بزرگ مطرح بوده‌اند و توجه زیادی به روش‌های جلوگیری از تشکیل آن معطوف شده است [۴]. به همین دلیل پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات با استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی، پیشرفت مناسبی داشته و از دقت خوبی نیز برخوردار می‌باشد. با این وجود از آنجایی که استفاده و کاربردهای هیدرات‌های کم‌تر مد نظر بوده، به شرایط تولید و عوامل موثر بر آن توجه کم‌تری شده است و تنها در دو دهه اخیر مطالعاتی در زمینه سینتیک تشکیل هیدرات صورت گرفته است. برای نخستین بار ویسینیاکاس و بیشنوی پس از بررسی پارامترهای موثر بر سینتیک تشکیل هیدرات متان، مدلی نیمه تجربی منطبق با نتایج تجربی ارائه نمودند [۵]. پس از آن انگلزوس و همکاران، سینتیک تشکیل هیدرات متان و اتان را بررسی نمودند و با در نظر گرفتن تفاضل فوگاسیته گاز و فوگاسیته تعادلی به عنوان نیروی محرکه تشکیل هیدرات، مدل سینتیکی جدیدی پیشنهاد نمودند [۶]. لکوام و روف نیز با ارائه ساز و کاری برای تشکیل هیدرات براساس واکنش شیمیایی، یک مدل سینتیکی برای فرآیند هسته‌زایی و رشد به کار بردند [۷].

علاوه بر پژوهش‌های انجام شده در زمینه تشکیل و تجزیه هیدرات‌های گازی، بررسی تأثیر انواع افزودنی‌ها بر تشکیل هیدرات نیز بسیار مورد توجه محققین بوده است. به طور مثال در چند سال اخیر کارهایی در زمینه تأثیر گروه جدیدی از افزودنی‌ها با عنوان مایعات یونی بر هیدرات‌های گازی انجام شده است. مایعات یونی نمک‌هایی با حالت مایع می‌باشند که کاملاً از یون (آنیون و کاتیون) تشکیل شده‌اند و نقطه ذوب آن‌ها پایین‌تر از $100^\circ C$ است [۸]. در همین زمینه چن و همکاران تأثیر مایع یونی $[Bmim][BF_4]$ را بر هیدرات کربن‌دی‌اکسید بررسی نمودند [۹]. همچنین اخیراً زایو و همکاران [۱۰ و ۱۱] و ویلانو و کلند [۱۲] به ترتیب تأثیر مایعات یونی با پایه ایمیدازولیوم را بر هیدرات متان و هیدرات گاز طبیعی مورد مطالعه قرار داده‌اند.



شکل ۱- نمایش مراحل مختلف مدل و مکانیسم سینتیکی تشکیل هیدرات

و q به ترتیب تقریباً 10^6 و 10^5 می باشد.

پس از بررسی واکنش های سینتیکی تشکیل هیدرات، در مرحله تعیین معادلات سرعت، فرضیات زیر در نظر گرفته شده است:

۱- سرعت هر جزء (r_i) در واکنش های فوق، به وسیله رابطه زیر توصیف می شود:

$$r_i = \frac{dc_i}{dt} = kc_i^\alpha c_j^\beta \dots \quad (6)$$

که c_i و c_j بیان گر غلظت (mol.L^{-1}) اجزاء i و j می باشد و α و β نیز نشان دهنده مرتبه واکنش است.

۲- مرتبه واکنش برای تمام اجزاء برابر واحد در نظر گرفته شده است. ($\beta = \alpha = 1$)

۳- در طول تشکیل هیدرات، مقدار آب در فاز آبی ثابت است.

۴- حجم فاز گاز و فاز مایع در طی فرآیند تشکیل هیدرات بدون تغییر باقی می ماند.

جهت ساده سازی از پارامتر c_G به جای غلظت ظاهری مولی کربن دی اکسید در فاز گاز (تعداد مول کربن دی اکسید در فاز گاز به ازای هر لیتر فاز مایع) استفاده شده است. c_A, c_B, c_C, c_D, c_N نیز به ترتیب نمایان گر $CO_2(aq), CO_2, nH_2O, PCO_2, rH_2O$ و N می باشند. همچنین فرض شده است که مرحله تشکیل خوشه با سرعت انجام می گیرد و کنترل کننده سرعت نمی باشد. بنابراین، می توان آن را نادیده گرفت. علاوه بر این، مرحله رشد هیدرات را به صورت برگشت پذیر و غلظت هسته های به وجود آمده را ثابت و بی تأثیر در معادلات سرعت

با تجمع خوشه های ناپایدار در سطح مشترک گاز-مایع، هسته زایی آغاز می شود. گاز کربن دی اکسید، هیدراتی با ساختار I ایجاد می کند، این ساختار شامل ۴۶ عدد مولکول آب می باشد. با فرض ایده آل بودن یعنی پر شدن ۸ حفره تشکیل دهنده ساختار I، استوکیومتری این هیدرات در سلول واحد آن $mCO_2.rH_2O$ ، $m=8$ و $r=6$ در نظر گرفته می شود، لذا اندازه سلول واحد $mCO_2.rH_2O$ نیز مشابه اندازه سلول واحد ساختار I یعنی 12 \AA در نظر گرفته می شود.

د: تشکیل هسته کریستال به وسیله سلول های واحد



لارسون و گارساید [۱۳] با استفاده از تئوری هسته زایی کلاسیک، اندازه بحرانی هسته های کریستال هیدرات کربن دی اکسید را با تقریب $3/2 \text{ nm}$ محاسبه کردند. این به معنای آن است که تقریباً ۳ سلول واحد با اندازه $1/2 \text{ nm}$ برای تشکیل کریستال با اندازه بحرانی مورد نیاز می باشد. بنابراین $l=3$ می باشد.

ه: رشد هسته ها برای تشکیل کریستال های هیدرات



در طول دوره رشد هسته ها، امکان تولید کریستال های هیدرات با اندازه های متفاوت وجود دارد. بررسی های انجام شده توسط بیلو و راسموسن و منفورت و نزیهو بر توزیع اندازه ذرات هیدرات، نشان می دهد که اندازه کریستال هیدرات حداقل ۳ مرتبه ده دهی بزرگ تر از اندازه هسته های بحرانی کریستال می باشد [۱۴]. بنابراین مقدار P

k_{IV} ترکیبی غیر خطی از ثابت‌های سرعت میکروسکوپی در مراحل هسته‌زایی و رشد می‌باشند که به صورت زیر تعریف می‌شوند.

$$k_I = \frac{1}{2} (k_1 - k_I + \sqrt{k_1^2 + 2k_1k_I + k_I^2 + 4k_1k_{-1}}) \quad (20)$$

$$k_{II} = \frac{1}{2} (k_1 - k_I - \sqrt{k_1^2 + 2k_1k_I + k_I^2 + 4k_1k_{-1}}) \quad (21)$$

$$k_{III} = \frac{1}{2} (k_1 + k_{-1} + Pk_5 + \sqrt{k_1^2 + 2k_1k_{-1} - 2Pk_5k_1 + k_{-1}^2 + 2Pk_2k_5 + P^2k_5^2}) \quad (22)$$

$$k_N = \frac{1}{2} (k_1 + k_{-1} + Pk_5 - \sqrt{k_1^2 + 2k_1k_{-1} - 2Pk_5k_1 + k_{-1}^2 + 2Pk_2k_5 + P^2k_5^2}) \quad (23)$$

بخش تجربی

مواد و دستگاه

سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده برای مطالعه تشکیل هیدرات گازی به صورت شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده است. این سیستم دارای راکتوری از جنس استیل HC276 Hastelloy، مجهز به همزن با رانش مغناطیسی، حجم مفید 300 Cm^3 و فشار کاری حداکثر 150 bar می‌باشد. فشار گاز درون راکتور در طول زمان به وسیله یک حسگر فشار با دقت $\pm 0.1 \text{ kPa}$ اندازه‌گیری می‌شود. دمای راکتور به وسیله یک حمام دما تنظیم و توسط یک حسگر دما از نوع Pt 100 با دقت $\pm 0.1 \text{ K}$ با محدوده کاری 20°C تا 100°C اندازه‌گیری می‌شود. تغییرات دما و فشار راکتور و همچنین دمای حمام در طول زمان توسط رایانه و از طریق نرم‌افزار مناسب ثبت می‌گردد. آب استفاده شده در آزمایشات و در تهیه محلول‌ها، آب دیونیزه حاصل از دستگاه دیونایز (Barnstead NANOpure) و دارای مقاومت الکتریکی $\text{MQ}=18 \text{ E.R}$ می‌باشد. مواد شیمیایی مورد استفاده در جدول ۱ و ساختار شیمیایی مایعات یونی مورد استفاده در شکل ۳ نشان داده شده است.

روش آزمایش

ابتدا مقدار 50 Cm^3 از محلول آبی مایع یونی با غلظت 0.6% جرمی به درون راکتور تمیز منتقل می‌شود. پس از تخلیه هوای داخل راکتور، با باز کردن شیر ورودی گاز، فشار گاز درون راکتور در مقدار مورد نظر تنظیم می‌شود.

در نظر می‌گیریم. با توجه به فرضیات فوق، واکنش‌ها به صورت زیر تصحیح می‌شوند:



با توجه به این که تشکیل هیدرات شامل دو مرحله متوالی (هسته‌زایی و رشد) می‌باشد، بنابراین در این پژوهش بر خلاف مرجع شماره [۱۳]، با مستقل در نظر گرفتن این دو مرحله، عملیات مدل‌سازی به صورت جداگانه انجام شده است. لذا با این استدلال، واکنش‌های فوق برای مجموع مراحل هسته‌زایی و رشد هیدرات می‌باشند و چنانچه بخواهیم به صورت جداگانه، به طور مثال تنها برای مرحله هسته‌زایی معادلات سرعت را به دست آوریم، واکنش شماره ۱۰ در مرحله هسته‌زایی شرکت نمی‌کند. بنابراین معادلات سرعت برای مرحله هسته‌زایی به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{dc_G}{dt} = -k_1c_G + k_{-1}c_A \quad (11)$$

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1c_G - k_{-1}c_A - mk_2c_A + k_{-2}c_D \quad (12)$$

$$\frac{dc_D}{dt} = k_2c_A - k_{-2}c_D - lk_4c_D \quad (13)$$

$$\frac{dc_N}{dt} = k_4c_D \quad (14)$$

پس از مرحله هسته‌زایی، مرحله رشد هیدرات شروع می‌شود و واکنش شماره ۱۰ نیز در معادلات سرعت تأثیر می‌گذارد. در نتیجه معادلات سرعت برای مرحله رشد به صورت زیر تغییر پیدا می‌کند:

$$\frac{dc_G}{dt} = -k_1c_G + k_{-1}c_A \quad (15)$$

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1c_G - k_{-1}c_A - pk_3c_A + k_{-5}c_H \quad (16)$$

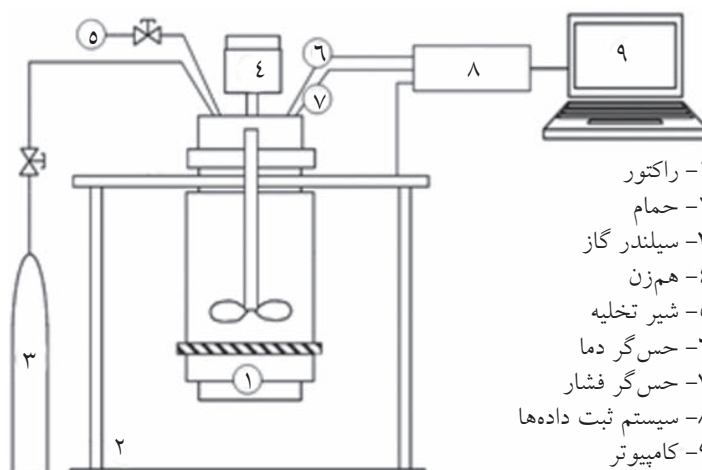
$$\frac{dc_H}{dt} = k_5c_A - k_{-5}c_H \quad (17)$$

برای محاسبه تغییرات غلظت گاز (فشار گاز)، باید پس از حل معادلات فوق، ثابت‌های سرعت نیز محاسبه شود. پس از انجام محاسبات، معادله تغییرات فشار گاز در طی زمان هسته‌زایی و رشد به ترتیب مطابق معادلات ۱۸ و ۱۹ می‌باشد:

$$P_G^1 = C_1 \exp(-k_1t) + C_2 \exp(-k_{II}t) \quad (18)$$

$$P_G^2 = C_3 \exp(-k_{III}t) + C_4 \exp(-k_{IV}t) \quad (19)$$

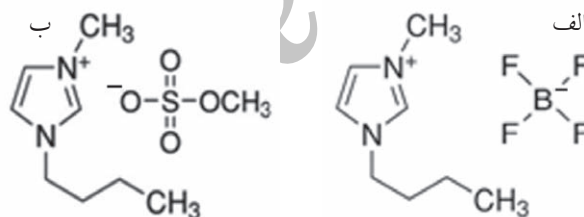
ضرایب C_1, C_2, C_3, C_4 صرفاً ثابت‌های معادله و بدون هرگونه مفهوم فیزیکی خاص بوده و ثابت‌های k_I, k_{II}, k_{III} و



شکل ۲- طرح شماتیک مجموعه راکتور آزمایشگاهی تحت فشار و متعلقات استفاده شده در این پژوهش

جدول ۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

نام اختصاری	نام کامل شیمیایی	درصد خلوص	تولید کننده
CO ₂	Carbon dioxide	9/99	Roham Gas
[Bmim][BF ₄]	1-Butyl-3-methylimidazolium tetra fluoroborate	>97	Aldrich
[Bmim][MS]	1-Butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate	>95	Aldrich
H ₂ O	Deionized Water	-	RIPlipi



شکل ۳- ساختار شیمیایی مایعات یونی (الف) [Bmim][BF₄] و (ب) [Bmim][MS]

مصرف گاز در هنگام تولید هیدرات، افت فشار گاز درون راکتور به خوبی قابل مشاهده است [۱۷].

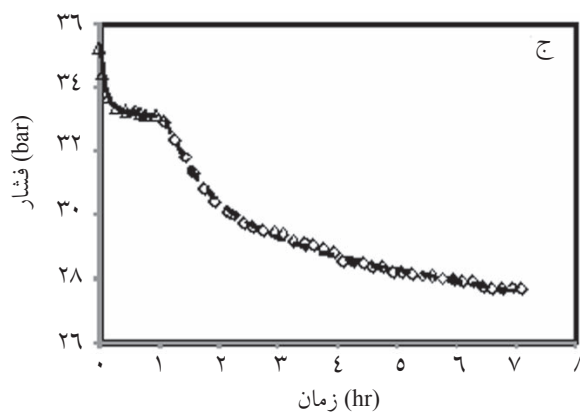
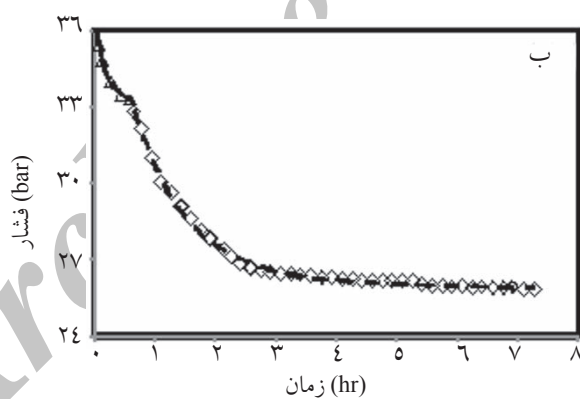
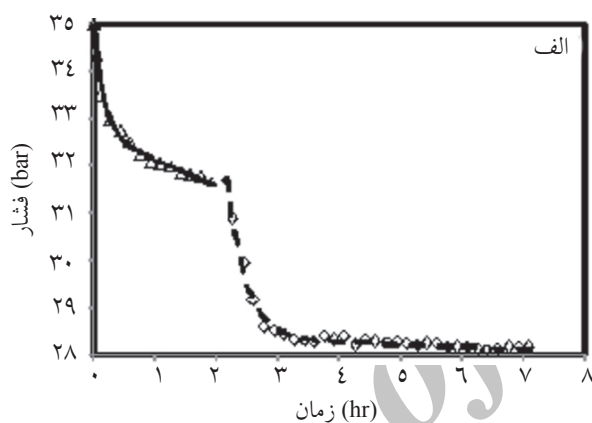
نتایج و بحث

نتایج مقایسه‌ای تأثیر دو مایع یونی فوق بر سینتیک تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید از شکل ۴ و جدول ۲ حاکی از آن است که مایعات یونی مورد استفاده با کاهش زمان القاء، زمان کلی تشکیل هیدرات را کاهش می‌دهند. بنابراین، از نظر سینتیکی خصلت بهبود دهنده دارند. با مقایسه دو مایع یونی نتیجه می‌شود که زمان القاء برای تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید در حضور [Bmim][BF₄] نسبت به [Bmim][MS] کمتر می‌باشد.

بعد از تنظیم دمای سیستم سرمایشی، آزمایش شروع و فرآیند ثبت و جمع‌آوری داده‌های فشار-زمان و دما-زمان آغاز می‌شود. پس از حذف حافظه آب (Water Memory) در دمای ۴۰ °C، دمای راکتور در ۴ °C تنظیم می‌شود. سیستم سرمایش مورد استفاده یک سیستم Lauda قابل برنامه‌ریزی با توان بالا بوده است. پس از سپری شدن زمان القاء، مصرف گاز و افت فشار شروع شده و ثبت تغییرات فشار-زمان و دما-زمان تا ثابت شدن فشار و توقف فرآیند تشکیل و رشد هیدرات ادامه می‌یابد. تشکیل هیدرات در این سیستم آزمایشگاهی را می‌توان با استفاده از تغییرات دما یا فشار ثبت شده در رایانه مشاهده نمود. در هنگام تشکیل هیدرات به دلیل گرمازا بودن این فرآیند، دمای درون راکتور اندکی افزایش می‌یابد. همچنین به دلیل

جدول ۲- مقایسه زمان القاء (t_{ind}) و ضریب بهبوددهندگی (%PF) حاصل از داده‌های تجربی شکل ۴ در غیاب مایع یونی و در حضور دو مایع یونی (۰/۶٪) برای تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید در فشار اولیه ۳۵ bar

مایع یونی	(hr) t_{ind}	%PF
در غیاب مایع یونی	۱/۹۳	۰
[Bmim][BF ₄]	۰/۶۰	٪۶۸
[Bmim][MS]	۰/۹۳	٪۵۲



شکل ۴- مقایسه پیش‌بینی مدل با نتایج تجربی برای هیدرات کربن‌دی‌اکسید در فشار اولیه ۳۵ bar، بدون افزودنی، (ب) در حضور [Bmim][BF₄] با غلظت ۰/۶٪ جرمی، و (ج) در حضور [Bmim][MS] با غلظت ۰/۶٪ جرمی، \diamond : داده‌های تجربی هسته‌زایی، \square : پیش‌بینی مدل برای رشد، --- : پیش‌بینی مدل برای رشد

داده‌های سینتیکی تشکیل هیدرات، تاثیر دو مایع یونی فوق بر روی هیدرات کربن‌دی‌اکسید بررسی شده است. نتایج بیان‌گر آن است که مایعات یونی مورد استفاده، در فرآیند تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید رفتار بهبود دهندگی از خود نشان می‌دهند که دلیل این رفتار را می‌توان به حلالیت گاز کربن‌دی‌اکسید در مایعات یونی نسبت داد. به‌طور کلی انحلال گازهای اسیدی نظیر کربن‌دی‌اکسید در مایعات یونی، بالا می‌باشد که همین علت موجب تسریع سینتیک تشکیل و رفتار بهبود دهندگی این مایعات برای هیدرات کربن‌دی‌اکسید می‌گردد. علاوه بر این، افزودن مایع یونی به آب، موجب کاهش کشش سطحی بین مایع و گاز می‌شود که این امر پدیده‌ای مناسب برای تماس دو فاز و افزایش شانس هسته‌زایی در فصل مشترک مایع و گاز می‌باشد. از سوی دیگر افزودن مایع یونی [Bmim][BF₄] موجب افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی گاز کربن‌دی‌اکسید در هیدرات شده است.

در پایان برای مدل‌سازی داده‌های سینتیکی به دست آمده، از یک مدل سینتیکی با مکانیسم واکنش شیمیایی استفاده شده است که نتایج بیان‌گر دقت مناسب این مدل برای پیش‌بینی داده‌های سینتیکی تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید می‌باشد.

بنابراین، مایع یونی [Bmim][BF₄] بهبود دهنده بهتری است. برای مقایسه میزان بهبود دهندگی دو مایع یونی از ضریب بهبود دهندگی، طبق تعریف زیر استفاده شده است:

$$PF\% = \left(\frac{t_{ind} - t_{ind,IL}}{t_{ind}} \right) \times 100 \quad (24)$$

که $t_{ind,IL}$ و t_{ind} به ترتیب بیان‌گر زمان‌های القاء در غیاب و در حضور مایع یونی می‌باشند. به علاوه میزان افت فشار یا مصرف گاز و در نتیجه میزان گاز ذخیره شده در هیدرات در حضور ترکیب [Bmim][BF₄] بیشتر است که خود یک مزیت و برتری نسبی محسوب می‌شود.

نتایج مدل‌سازی

همان‌گونه که در شکل‌های ۴-الف تا ۴-ج مشاهده می‌شود، نتایج پیش‌بینی مدل با داده‌های تجربی هیدرات کربن‌دی‌اکسید تطابق خوبی دارد و خطای پیش‌بینی مدل نسبتاً پایین است که نشان‌دهنده دقت بالای مدل می‌باشد. پارامترهای مدل در حالات مختلف از هیدرات کربن‌دی‌اکسید، محاسبه و در جدول ۳ ارائه شده است.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، دستگاه آزمایشگاهی ساده‌ای برای بررسی سینتیکی تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید در حضور دو مایع یونی مورد استفاده قرار گرفته است. پس از تعیین

جدول ۳- پارامترهای مدل و خطای متوسط مطلق برای هیدرات کربن‌دی‌اکسید با فشار اولیه ۳۵ bar

خطا AAD%	C_1 (bar)	k_1 (1/hr)	C_2 (bar)	k_{II} (1/hr)	C_3 (bar)	k_{III} (1/hr)	C_4 (bar)	k_{IV} (1/hr)	هیدرات کربن‌دی‌اکسید
۰/۴	۲/۳۳	۶/۰۷	۳۲/۶۶	۰/۰۱۶۷۸	۳۸۵۴	۳/۲۴۶	۲۸/۴۴	۰/۰۰۱۵۶	بدون افزودنی
۰/۲۱	۲/۶۸۳	۸/۲۹۵	۳۳/۹۹	۰/۰۳۸۱۵	۱۴/۰۷	۱/۱۴۴	۲۶/۲۶	۰/۰۰۲۰۴	در حضور [Bmim][BF ₄]
۰/۲۱	۲/۳۰۳	۵/۷۰۹	۱۲۰/۹	۰/۰۱۷۵۲	۲۲/۶۷	۰/۴۰۳۳	۱۰۱/۲	۰/۰۰۲۲۰۸	در حضور [Bmim][MS]

p, l, m و q : ثوابت

n و r : اعداد کنوردیناسیون

P : فشار گاز bar

P_{exp} : فشار آزمایشگاهی گاز bar

P_{prd} : فشار پیش‌بینی شده گاز bar

$AAD\%$: خطای متوسط مطلق

t : زمان hr

علائم و نشانه‌ها

c : غلظت mol.L⁻¹

α و β : مرتبه واکنش

k_1, k_2, k_3, k_4 و k_5 : ثوابت سرعت واکنش‌های رفت

(mol.L⁻¹)^{1- α - β ...}.s⁻¹

$k_{-1}, k_{-2}, k_{-3}, k_{-4}$ و k_{-5} : ثوابت سرعت واکنش‌های برگشت

(mol.L⁻¹)^{1- α - β ...}.s⁻¹

مراجع

- [1]. Sloan E. D., and Koh C. A., *Clathrate hydrates of natural gases*, (3rd Edition). New York: Taylor & Francis Group, 2008.
- [2]. Carroll J., *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers*, (2nd Edition). USA:Elsevier, 2009.
- [3]. Hashemi S, Macchi A, Bergeron S, and Servio P., "Prediction of methane and carbon dioxide solubility in water in the presence of hydrate", *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 131-136.
- [4]. Makogon Y. F., *Hydrates of Hydrocarbons*, (1st Edition). Tulsa, OK: Pennwell Publishing Company, 1997.
- [5]. Vysniauskas A., and Bishnoi P. R., *A kinetic study of methane hydrate formation*, *Chem. Eng. Sci.*, 38, 1983, 1061–1072.
- [6]. Englezos P., Kalogerakis N. E., Dholabhai P. D. and Bishnoi P. R. "Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates", *Chem. Eng. Sci.*, 42, pp. 2647–2658, 1987.
- [7]. Lekvam K., and Ruoff P. "A reaction kinetic mechanism for methane hydrate formation in liquid water", *J. Am. Chem. Soc.*, 115, pp. 8565–8569, 1993.
- [8]. Welton T., "Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis", *Chem. Rev.*, pp. 2071-2083, 1999.
- [9]. Chen Q., Yu Y., Zeng P., Yang W., Liang Q., Peng X., Liu Y., and Hu Y., "Effect of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate on the formation rate of CO₂ hydrate" *J. Nat. Gas Chem.*, pp. 264–267, 2008.
- [10]. Xiao C., and Adidharma H., "Dual function inhibitors formethane hydrate", *Chem. Eng. Sci.*, pp. 1522–1527, 2009.
- [11]. Xiao C., Wibisono N., and Adidharma H., "Dialkylimidazolium halide ionic liquids as dual function inhibitors for methane hydrate", *Chem. Eng. Sci.*, 3080–3087, 2010.
- [12]. Villano L. D., and Kelland M. A., "An investigation into the kinetic hydrate inhibitor properties of two imidazolium-based ionic liquids on Structure II gas hydrate", *Chem. Eng. Sci.*, 5366–5372, 2010.
- [13]. Larson M. A. and Garside J., "Solute clustering in supersaturated solutions", *Chem. Eng. Sci.*, pp. 1285-1986, 1986.
- [14]. Monfort J. P., Nzihou A., "Light scattering kinetics study of cyclopropane hydrate growth", *J. Crystal Growth*, 128, pp. 1994, 1182- 1186.
- [15]. Larson M. A. and Garside J., "Solute clustering in supersaturated solutions", *Chem. Eng. Sci.*, pp. 1285-1986, 1986.
- [16]. Monfort J. P. and Nzihou A., *Light scattering kinetics study of cyclopropane hydrate growth*, *J. Crystal Growth*, 128, 1994, 1182- 1186.
- [17]. Sloan E. D., Subramanian S., Matthews P. N., Lederhos J. P. and Khokhar A. A., "Quantifying Hydrate Formation and Kinetic Inhibition", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3124–3132, 1998.