

بررسی آزمایشگاهی تشکیل هیدرات متان در حضور سیال دو فازی آب- هیدروکربن

محبوبه محمدطاهری*، زهرا طاهری و محمدحسین ملازینلی

پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی پلیمری و پتروشیمیایی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۵/۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۷/۱

چکیده

حضور فاز هیدروکربنی در مطالعات موردی بررسی ریسک تشکیل هیدرات امری بسیار محتمل است. سینتیک تشکیل هیدرات می‌تواند متأثر از حضور فاز هیدروکربنی در نتیجه اعمال مقاومت‌های انتقال جرم و حرارت باشد. در این کار علمی بنیادی، اثر حضور سیال هیدروکربنی بر مراحل هسته‌زایی و رشد در تشکیل هیدرات گازی متان بررسی شد. بدین منظور، آزمون‌ها در دو نرخ سردسازی و نسبت حجمی فاز هیدروکربن به آب متفاوت انجام و پارامترهایی نظیر زمان و دمای القا، میزان درصد تبدیل آب به هیدرات و زمان متوقف شدن رشد بلورهای هیدرات اندازه‌گیری و یا محاسبه شد. مشاهده شد که حضور فاز هیدروکربنی بدون توجه به نرخ سردسازی سبب کاهش زمان و دمای القا و به عبارتی، کاهش زمان مرحله هسته‌زایی می‌شود. حضور فاز هیدروکربنی بر میزان درصد تبدیل آب به هیدرات و بر مدت زمان رشد بلورهای هیدرات نیز اثر معنادار داشت. به‌طور کلی در نتیجه پراکندگی قطرات آب در فاز هیدروکربنی و افزایش سطح مرزی فاز آب و تشکیل لایه هیدرات به دور قطرات، میزان درصد تبدیل آب به هیدرات و مدت زمان رشد بلورهای هیدرات کاهش یافت. از طرفی دیگر، با افزایش نسبت میزان فاز هیدروکربنی به آب، پیشرفت سینتیک تشکیل هیدرات و میزان تبدیل آب به هیدرات محدودتر شد.

کلمات کلیدی: هیدرات متان، زمان القا، سینتیک تشکیل هیدرات، فاز هیدروکربن مایع، نرخ سردسازی

مقدمه

است که بین مولکول‌های میزبان و مهمان (مولکول گاز) به وجود می‌آید. تفاوت هیدرات گازی نسبت به یخ در پایداری آن در دمایی بالاتر نسبت به نقطه ذوب یخ، در شرایط فشار بالاتر از فشار محیط است [۱]. تشخیص تشکیل هیدرات در لوله‌های انتقال گاز طبیعی به‌عنوان عامل مسدودکننده، توجه صنعت را به افزایش شناخت و آگاهی از شرایط تشکیل هیدرات گازهای مختلف و چگونگی جلوگیری از تشکیل آن‌ها معطوف کرد [۲].

هیدرات‌های گازی ترکیبات جامد بلوری هستند که از کنار هم قرار گرفتن مولکول‌های آب و مولکول‌های سبک آلی مانند متان، اتان و ... تشکیل می‌شوند. عامل پایداری بلورها تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های میزبان (مولکول آب) و نیروی واندروالسی

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی mohammadtaherim@ripi.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2019.3845.2758)

کمبود منابع علمی منتشر شده در دسترس نویسندگان این مقاله را بر آن داشت تا بررسی پایه‌ای سینتیک تشکیل هیدرات در سیستم‌های با حضور فاز هیدروکربنی را دنبال کنند. به همین منظور در قدم اول و در مقاله علمی حاضر، اثر حضور سیال هیدروکربنی بر سینتیک تشکیل هیدرات متان بررسی شد. به‌عنوان آزمون شاهد، ابتدا تشکیل هیدرات متان فقط در حضور آب تحت دو نرخ سردسازی متفاوت انجام و سپس با حضور فاز هیدروکربنی، آزمایش‌های مقایسه‌ای تکرار شد.

مواد و دستگاه

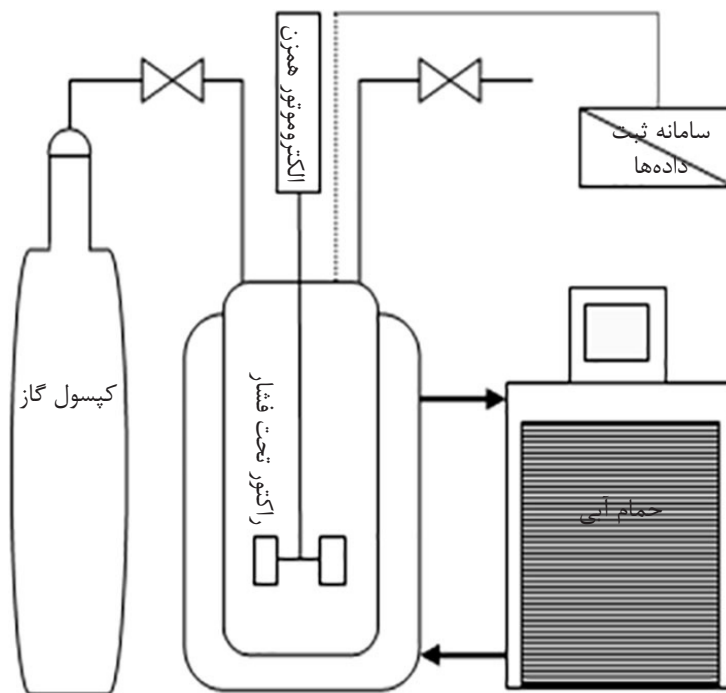
از گاز متان با خلوص ۹۹/۹۹٪ (کپسول ۵۰ لیتری از رهام گاز تهیه شده است) و آب مقطر برای تشکیل هیدرات و از میعانات گازی با وزن مولکولی متوسط $130/9 \text{ g/gmol}$ و وزن مخصوص $0/7438$ برای فاز هیدروکربنی استفاده شد. در انجام آزمایش‌ها از یک راکتور ژاکت‌دار مجهز به همزن به حجم 750 mL (از جنس SS ۳۱۶) با یک حمام آبی با قابلیت برنامه‌ریزی دمایی استفاده شد. شیر اطمینان راکتور تحت فشار طبق مدارک طراحی روی 180 bar تنظیم شده است. از یک سنسور فشار^۱ برای اندازه‌گیری فشار راکتور و از یک سنسور دما^۲ با دقت $0/5 \text{ }^\circ\text{C}$ برای اندازه‌گیری دمای درون راکتور استفاده و داده‌های اندازه‌گیری شده در طول زمان به کمک یک سامانه ثبت داده‌ها^۳ در حافظه کامپیوتر ثبت شد. در شکل ۱ شماتیک سامانه آزمایشگاهی نشان داده شده است.

شرح آزمایش

ابتدا راکتور با استفاده از آب مقطر شسته شده و سپس برای انجام هر آزمون مقادیر مختلف آب و فاز هیدروکربنی (HC) طبق جدول ۱ وارد راکتور شد.

1. Quaternary Ammonium Salts
2. Cooling Rate
3. Pressure Transmitter
4. Temperature Transmitter
5. Data Logger

برای جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی باید ابتدا شناخت کافی نسبت به عوامل مؤثر بر پدیده تشکیل بلور هیدرات، هم از منظر ترمودینامیکی و هم از منظر سینتیک، وجود داشته باشد [۳ و ۴]. از عوامل مؤثر بر دما و فشار تعادل ترمودینامیکی می‌توان به مواردی نظیر ترکیب درصد گاز، حضور فاز هیدروکربنی، حضور مواد محلول در فاز آبی مثل ترکیبات آلی با پیوند هیدروژنی [۵]، نمک‌های معدنی [۶]، نمک‌های آلی مثل مایعات یونی [۷] و یا حضور موادی مانند نمک‌های آمونیوم کواترنری^۱ که وارد ساختار هیدرات می‌شوند [۸]، اشاره کرد. از آنجایی که اجزاء اصلی ساختار هیدرات یعنی مولکول‌های آب و گاز در فازهای متفاوت حضور دارند و نیز در تشکیل بلور، مراحل هسته‌زایی و رشد به شدت متأثر از پارامترهای عملیاتی هستند، بررسی سینتیک تشکیل پیچیدگی‌های زیادی به‌همراه دارد. در برخی کارهای علمی اثر پارامترهایی نظیر نسبت مولی آب به گاز [۹]، دور همزن و نرخ سردسازی [۱۰] در بررسی سینتیک تشکیل هیدرات مورد توجه قرار گرفته است. برای مثال، لی و همکارانش [۱۱] آزمایشاتی را جهت بررسی اثر نرخ سردسازی^۲ در تشکیل هیدرات متان در رسوبات انجام دادند و دریافتند که نرخ سردسازی هیچ تأثیر آشکاری بر روی تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات نداشت، اما به‌طور قابل توجهی فرآیند سینتیک تشکیل هیدرات را تحت تأثیر قرار داد. برای بررسی عملکرد افزودنی‌ها بر سینتیک تشکیل هیدرات در شرایط واقعی خطوط لوله انتقال گاز که میعانات گازی در کنار آب نیز حضور دارد، باید نقش فاز هیدروکربنی در آزمون‌های شاهد شناخته شده باشد. با توجه به اینکه مولکول‌های آلی با اندازه مولکولی بزرگ‌تر از حفرات هیدرات در ساختار هیدرات شرکت نمی‌کنند [۱]، این فرضیه مطرح است که به‌واسطه اثر حضور فاز غیرقابل امتزاج هیدروکربنی بر انتقال جرم و حرارت سیستم، سینتیک رشد بلورهای هیدرات نیز تحت تأثیر قرار گیرد.



شکل ۱ شماتیک سامانه آزمایشگاهی

جدول ۱ مشخصات آزمون‌ها

آزمایش	حجم فاز هیدروکربنی (mL)	حجم فاز آبی (mL)	نرخ سردسازی (°C/h)
۱	۰	۳۰۰	۱۰
۲	۰	۳۰۰	۵
۳	۱۵۰	۱۵۰	۱۰
۴	۲۲۵	۷۵	۱۰
۵	۱۵۰	۱۵۰	۵
۶	۲۲۵	۷۵	۵

سیستم در منطقه تعادلی هیدرات قرار بگیرد سیستم از نظر ترمودینامیکی مستعد شروع تشکیل فاز جامد هیدرات می‌باشد؛ به این مفهوم که مرحله هسته‌زایی هیدرات در مقیاس مولکولی آغاز می‌شود درحالی‌که نشانه‌های ماکروسکوپی رشد بلورهای هیدرات هنوز نمایان نشده است. با گذشت زمان و کاهش دمای حمام آبی و در نتیجه، کاهش دمای سیال داخل راکتور، اختلاف بین شرایط عملیاتی و شرایط تعادلی بیشتر و بیشتر می‌شود (نیروی محرکه پیشرفت سینتیک متناسب با همین اختلاف است).

پس از تخلیه هوای داخل راکتور، فشار راکتور با گاز متان در دمای 30°C بر روی 130 bar تنظیم و سپس همزن روشن شد. پس از شروع به کار سامانه ثبت داده، ابتدا دمای حمام طبق نرخ سردسازی ثابت، از 30°C به 5°C کاهش یافته و سپس در دمای 5°C به صورت هم‌دما ثابت نگه داشته شد. سینتیک تشکیل هیدرات بر مبنای تغییرات فشار و دمای داخل راکتور بررسی و مقایسه شد. آزمایش‌ها تکرار نشدند.

بحث و نتایج

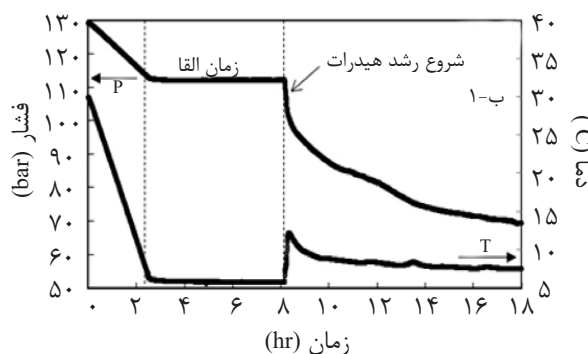
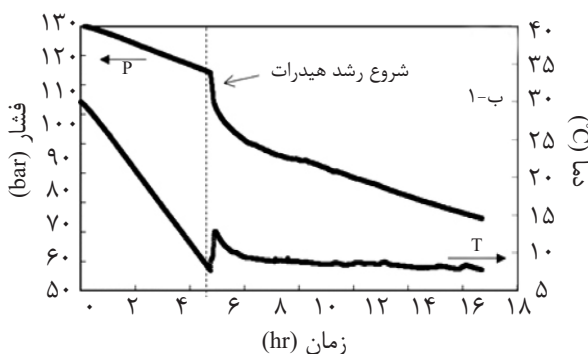
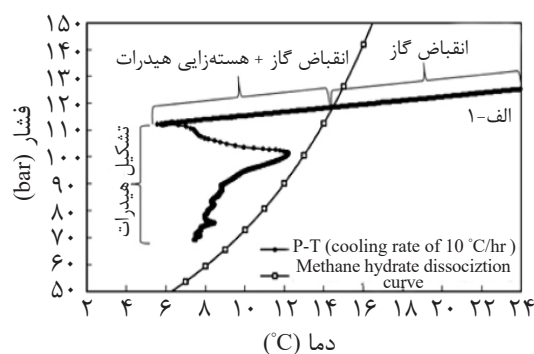
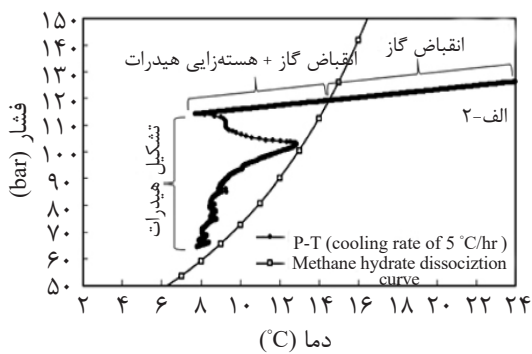
در طی آزمون به محض اینکه شرایط دما-فشار

گاه با گذشت زمان از این صفر محلی پیک دمایی تشکیل هیدرات مشاهده شد، این زمان به عنوان "زمان القا" گزارش می‌شود. در این تحقیق، نقطه صفر محلی اندازه‌گیری زمان القا ۲/۵ h بعد از شروع آزمایش برای نرخ کاهش دمایی ۱۰ °C/h و ۵ h بعد از شروع آزمایش برای نرخ کاهش دمایی ۵ °C/h است.

آزمون شاهد

در آزمون‌های شاهد (آزمایش‌های ۱ و ۲)، ۳۰۰ ml آب در راکتور ریخته شده و تغییرات دما و فشار راکتور در شکل ۲ برای نرخ سردسازی ۱۰ °C/h و ۵ °C/h نشان داده شد. در شکل‌های ۱-الف و ۲-الف، روند ابتدایی کاهش دما و فشار با شیب ثابت نزولی نشان از پدیده انقباض گاز به دلیل کاهش دما طبق معادله حالت گازها را دارد.

اگر در مرحله کاهش دما با نرخ ثابت نشانه شروع تشکیل هیدرات (پیک دمایی در دمای سیال داخل راکتور) مشاهده شد، دمای متناظر با شروع پیک دمای تشکیل هیدرات به عنوان "دمای القا" گزارش می‌شود. اگر در حین مرحله کاهش دما با نرخ ثابت نشانه تشکیل هیدرات دیده نشد، در نهایت دمای حمام و دمای سیال داخل راکتور به مقدار ثابت می‌رسند (در این تحقیق دمای ثابت حمام ۵ °C و به دلیل وجود مقاومت انتقال حرارت سیال مبرد و پوسته راکتور، دمای ثابت سیال داخل راکتور حدود ۶/۶ °C اندازه‌گیری شد) و با گذشت زمان بیشتر، انتظار می‌رود نشانه رشد بلورهای هیدرات در نمودارهای دما-فشار دیده شود. معمولاً در مرحله همدمای به دلیل ثابت بودن دما در سیستم از پارامتر زمان به عنوان مبنای نقطه شروع رشد بلورهای هیدرات استفاده می‌شود. زمان صفر محلی لحظه رسیدن به دمای ثابت حمام است و هر



شکل ۲ الف) نمودار تغییرات P-T آزمون شاهد در مقایسه با منحنی تعادل هیدرات متان، ب) نمودار تغییرات فشار و دما برحسب زمان برای نرخ سردسازی ۱۰ °C/h (۱) و ۵ °C/h (۲)

1. Induction Temperature
2. Induction Time
3. Valderrama-Patel-Teja Equation of State

مصرف گاز قابل توجهی وجود داشته باشد. با شروع مرحله رشد بلورهای هیدرات، مول‌های گاز از فاز گازی جدا شده و وارد فاز هیدرات می‌شوند و به همین دلیل، کاهش فشار ناگهانی فاز گاز نشانه‌ای از شروع مرحله رشد در نظر گرفته می‌شود.

با مقایسه نرخ سردسازی 5°C/h در شکل ۲-ب-۲، مشاهده می‌شود بلورهای هیدرات قبل از رسیدن دمای حمام به مقدار ثابت و در دمای $7/4^{\circ}\text{C}$ شروع به رشد می‌کنند. معمولاً در نرخ سردسازی ثابت، "دمای القا" شروع تشکیل هیدرات گزارش می‌شود. از مقایسه تغییرات فشار منتسب به رشد بلورهای هیدرات در شکل‌های ۲-ب-۱ و ۲-ب-۲ مشاهده شد که در 4 h اول کاملاً سینتیک مصرف گاز منطبق با هم بوده درحالی‌که با گذشت زمان سینتیک تشکیل هیدرات برای نرخ سردسازی 10°C/h در مقایسه با 5°C/h افت می‌کند.

با صرفه نظر از حلالیت ناچیز متان در آب، میزان مول متان وارد شده به فاز هیدرات در پایان هر آزمون (در طول 10 h مصرف گاز) به کمک معادله زیر محاسبه شد [۱]:

$$\Delta n = (PV/ZRT)_0 - (PV/ZRT)_t \quad (1)$$

در این معادله P فشار سیستم، V حجم فاز گاز، T دما و R ثابت جهانی گازها است. از معادله پنگ رابینسون^۲ برای محاسبه ضریب تراکم‌پذیری (Z) استفاده شد. پانویس ۰ و t به ترتیب نشان‌دهنده تعداد مول‌های متان در لحظه ابتدایی بارگذاری راکتور و در لحظه پایان آزمون بود. نقطه پایانی آزمون 10 h پس از شروع رشد بلورهای هیدرات در نظر گرفته شد. در ساختار sI هیدرات متان، هر 1 mol گاز معادل $5/75\text{ mol}$ مولکول آب است [۱] و درصد آب تبدیل شده به هیدرات، با فرض رعایت استوکیومتری کامل هیدرات، مطابق معادله زیر محاسبه شد:

$$\text{درصد تبدیل آب به هیدرات} = (\Delta n \times 5.75 \times 18.02) / m_{\text{water}} \quad (2)$$

البته باید در نظر داشت که حلالیت متان در آب بسیار کم است و همزدگی کامل سبب شده است که فاز آبی اشباع از متان باشد. منحنی تجزیه تعادلی هیدرات متان از نرم‌افزار HWHYD 1.1 استخراج شد که در این نرم‌افزار فاز گاز و مایع براساس معادله حالت VPT^۱ و فاز هیدرات براساس معادله واندروالس شبیه‌سازی می‌شود [۱۲]. با ورود به منطقه تعادلی هیدرات در طول کاهش دمای داخل راکتور، تشکیل هسته‌های میکروسکوپی هیدرات در فاز آبی محتمل است که قابل ردیابی نیست اما هرچه اختلاف دمای داخل راکتور نسبت به منحنی تجزیه تعادلی هیدرات متان بیشتر باشد، نیروی محرکه برای رشد بلورهای هیدرات به‌صورت ماکروسکوپی قوی‌تر خواهد بود [۱].

به دلیل گرمازا بودن تشکیل هیدرات، شروع تشکیل هیدرات را می‌توان براساس هم‌زمانی کاهش سریع فشار در کنار افزایش دمای داخل راکتور تشخیص داد [۱]. در شکل ۲ مشاهده می‌شود که میزان بالای گرمای آزاد شده ناشی از تشکیل هیدرات، دمای نقطه‌ای داخل راکتور را تا نزدیک به دمای تعادلی هیدرات متان افزایش می‌دهد. با کنترل دمای داخل راکتور به کمک حمام آبی در دمای ثابت 5°C مصرف گاز و تشکیل هیدرات ادامه می‌یابد تا در نهایت، کاهش فشار سبب می‌شود تا سیستم به منحنی تعادلی نزدیک شده و رشد بلورهای هیدرات محدود شود. در شکل‌های ۲-ب-۱ و ۲-ب-۲ می‌توان پیک افزایش دما را هم‌زمان با افت فشار ناگهانی رؤیت کرد. برای نرخ سردسازی 10°C/h در شکل ۲-ب-۱ مشاهده می‌شود که بعد از رسیدن دمای حمام به دمای ثابت 5°C ، دما و فشار سیستم با گذشت زمان به مدت $5/7\text{ h}$ ثابت می‌ماند؛ درحالی‌که سیستم در منطقه پایدار ترمودینامیکی هیدرات قرار دارد. این زمان اندازه‌گیری شده همان "زمان القا" است. در این مرحله فرض می‌شود که هسته‌های اولیه هیدرات در توده آبی در حال شکل‌گیری است بدون اینکه

1. Valderrama-Patel-Teja Equation of State

2. Peng-Robinson

شد. در مقابل هیدرات تشکیل شده تحت نرخ سردسازی 5°C/h ساختار متخلخل داشت.

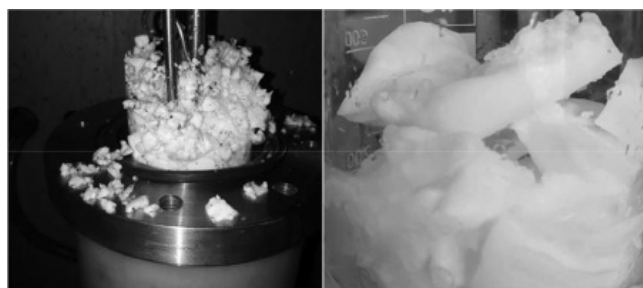
آزمون تشکیل هیدرات متان در حضور فاز هیدروکربنی

برای بررسی اثر حضور فاز هیدروکربنی، آزمایش‌ها در دو نسبت مختلف آب به هیدروکربن (طبق جدول ۱ نسبت‌های ۱:۱ و ۳:۱) انجام و تغییرات دما و فشار این آزمون‌ها براساس زمان در شکل ۴ نشان داده شد. خلاصه نتایج در جدول ۲ آورده شده است. در آزمایش‌های ۳ و ۴ (برای نرخ سردسازی 10°C/h) و در آزمایش‌های ۵ و ۶ (برای نرخ سردسازی 5°C/h) به ترتیب آب و هیدروکربن با نسبت‌های حجمی ۱:۱ و ۳:۱ در سیستم حضور دارند. از آنجا که فاز گاز مورد استفاده در آزمایش‌ها متان خالص است پس انحلال گازها در فاز هیدروکربنی تأثیری بر توزیع و ترکیب درصد اجزاء فاز گاز نداشته و عملاً حضور فاز هیدروکربنی منحنی تعادلی هیدرات متان را تغییر نمی‌دهد [۱].

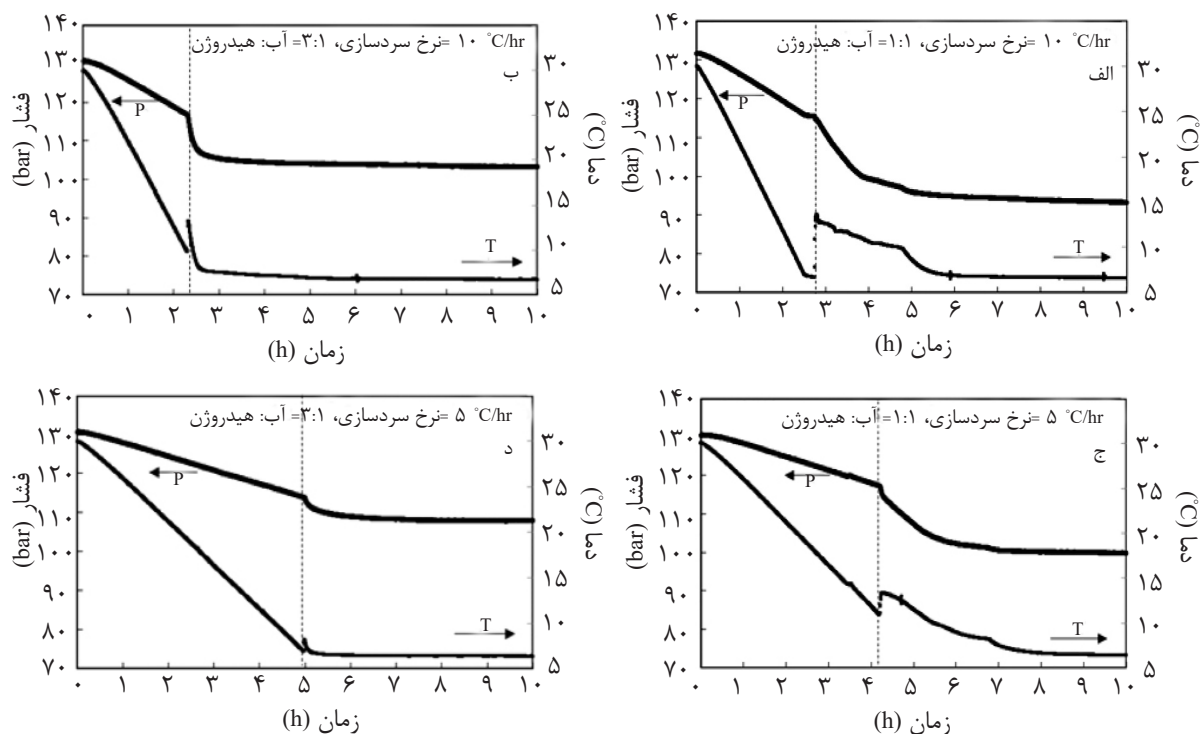
در جدول ۲ نتایج به صورت خلاصه ارائه شده است. همان‌گونه که از نتایج مشاهده می‌شود، میزان درصد تبدیل آب سیستم در ۱۰ h رشد بلورهای هیدرات، برای نرخ سردسازی 10°C/h کمتر از نرخ سردسازی 5°C/h است. با ورود مول‌های گاز به بلورهای هیدرات، افت فشار سیستم شرایط عملیاتی را به سمت منحنی تعادلی هیدرات سوق داده و در نتیجه کم‌شدن نیروی محرکه (اختلاف میان شرایط عملیاتی نسبت به تعادلی) سرعت تشکیل هیدرات افت می‌کند. شکل ۳ تصویر کیفی از هیدرات متان تشکیل شده در آزمون‌های شاهد را برای نرخ سردسازی 10°C/h در سمت راست و نرخ سردسازی 5°C/h در سمت چپ نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نرخ سردسازی اثر قابل توجهی روی کیفیت هیدرات تشکیل شده گذاشته است. هیدرات تشکیل شده طی سردسازی با نرخ 10°C/h به صورت کلوخه‌ای بوده در حالی که مقدار کمی آب هیدرات نشده نیز در راکتور مشاهده

جدول ۲ خلاصه نتایج آزمون‌ها

ردیف	آب: هیدروکربن	نرخ سردسازی ($^{\circ}\text{C/h}$)	میزان اولیه گاز (mol)	دمای القا ($^{\circ}\text{C}$)	زمان القا (h)	میزان نهایی گاز (mol)	میزان گاز مصرف شده در هیدرات (mol)	تبدیل آب به هیدرات (mol)	تبدیل آب به هیدرات (%)
۱	۰:۱	۱۰	۲/۸۲	۶/۶	۵/۷	۱/۶۰	۱/۲۲	۷/۰۲	۴۲/۱
۲	۰:۱	۵	۲/۸۳	۷/۹	-	۱/۴۷	۱/۳۶	۷/۸۲	۴۷/۰
۳	۱:۱	۱۰	۲/۸۷	۶/۷	۰/۳	۲/۲۶	۰/۶۱	۳/۵۱	۴۲/۱
۴	۳:۱	۱۰	۲/۸۵	۹/۹	-	۲/۵۶	۰/۲۹	۱/۶۷	۴۰/۱
۵	۱:۱	۵	۲/۸۴	۱۱/۰	-	۲/۴۶	۰/۳۸	۲/۱۹	۲۵/۷
۶	۳:۱	۵	۲/۸۴	۷/۰	۰	۲/۶۹	۰/۱۵	۰/۸۶	۲۰/۷



شکل ۳ تصویر هیدرات متان تشکیل شده در شرایط شاهد برای نرخ سردسازی 10°C/h (سمت راست) و 5°C/h (سمت چپ)



شکل ۴ نمودار تغییرات فشار و دما برحسب زمان برای نسبت آب به هیدروکربن متفاوت

دمای سیستم به سرعت تا دمای ثابت متناسب با دمای حمام کاهش یافت.

در اثر حضور همزن و اختلاط دو فاز غیرقابل امتزاج هیدروکربنی و آبی، این فرضیه وجود دارد که توده آب به صورت قطرات پراکنده در سیستم به حرکت در می‌آیند و سطح تماس فاز گاز با آب بیشتر شود. انتظار می‌رود در نتیجه این افزایش سطح تماس مرحله هسته‌زایی در تشکیل هیدرات کاهش یافته و رشد بلورهای هیدرات سریع‌تر آغاز شود. در نقطه مقابل، بلورهای هیدرات از سطح قطرات آب رشد کرده و منجر به تشکیل لایه‌ای از هیدرات به دور قطرات آب می‌شوند. با افزایش ضخامت لایه هیدرات عملاً آب باقی‌مانده در مرکز قطرات به تله افتاده و از دسترس فاز گاز خارج می‌شود به طوری که میزان تبدیل آب به هیدرات با گذشت زمان محدود و از درصد تبدیل نهایی آب به هیدرات کاسته می‌شود. با مقایسه زمان کلی مصرف گاز در آزمون‌ها با نرخ سردسازی 5°C/h ، در آزمون شاهد ۲ در مدت ۱۰ h درصد تبدیل ۴۷/۰ و در حضور فاز

مطابق شکل‌های ۴-الف و ۴-ب، در آزمایش ۳ نسبت به شاهد (آزمایش ۱) زمان القا از ۵/۷ h به ۰/۳ h کاهش یافته و در آزمایش ۵ نسبت به شاهد (آزمایش ۲) دمای القا از $7/9^{\circ}\text{C}$ به $11/0^{\circ}\text{C}$ کاهش یافت که می‌توان گفت حضور فاز هیدروکربنی نقطه عملیاتی شروع تشکیل هیدرات را تعدیل کرده است. به طور کلی دمای سیال در نقطه شروع تشکیل هیدرات و پس از آن در زمان رشد بلورها، متأثر از دو پارامتر میزان هیدرات تشکیل شده و ضریب پراکندگی حرارتی سیال خواهد بود. به دلیل آن که هیدروکربن نسبت به آب ضریب هدایت حرارتی پایین‌تر و گرمای ویژه بالاتری دارد سرعت پراکندگی حرارت در سیال کاهش یافته و دما به نسبت آزمایش شاهد بالاتر می‌رود اما از طرفی دیگر، اثر معکوس کاهش گرمای آزاد شده در سیال در نتیجه کاهش میزان هیدرات تشکیل شده (برای مثال آزمایش ۶) سبب تعدیل دمای سیستم در زمان شروع تشکیل هیدرات نسبت به آزمایش شاهد می‌شود. البته بعد از رسیدن به پایان تشکیل هیدرات و متوقف شدن مصرف گاز،

و پیک دمایی سریع‌تعدیل شده و از بین می‌رود.

نتیجه‌گیری

در تشکیل هیدرات تماس دو فاز گاز و آب جهت پیشرفت سینتیک ذاتی امری حیاتی است و عواملی که بر این امر مؤثر باشند قطعاً می‌توانند کنترل‌کننده تشکیل هیدرات در یک سیستم باشد. انتظار می‌رود که حضور فاز هیدروکربنی با اثرگذاری بر مقاومت‌های انتقال جرم و حرارت بر سینتیک ظاهری مصرف گاز منتسب به تشکیل هیدرات اثر معناداری بگذارد.

زمان و اختلاف شرایط عملیاتی نسبت به تعادل دو پارامتری هستند که بر هر دو مرحله هسته‌زایی و رشد بلورهای هیدرات اثرگذار می‌باشند. حضور فاز هیدروکربنی به‌طور کلی سبب کاهش زمان و دمای القا بدون توجه به نرخ سردسازی و به‌عبارتی، کاهش زمان مرحله هسته‌زایی شد. با شروع تشکیل هیدرات در حضور فاز هیدروکربنی، در اثر همزده شدن سیستم فاز آب به‌صورت پراکنده در فاز هیدروکربنی در آمد که سبب افزایش سطح تماس آب و گاز گردید. تحت نرخ سردسازی سریع این امر بر میزان نهایی تبدیل آب به هیدرات بی‌تأثیر بود اما در نرخ سردسازی آهسته‌تر، با تشکیل لایه‌های هیدرات به دور قطرات مقادیری آب در میان لایه هیدرات به دور از تماس با فاز گاز باقی‌مانده و در نهایت، میزان تبدیل آب به هیدرات کمتر مشاهده شد. در مقابل، مدت زمان مصرف گاز تا متوقف شدن تشکیل هیدرات در اثر حضور فاز هیدروکربنی به‌واسطه افزایش سطح تماس دو فاز آب و گاز کاهش معناداری داشت. از طرفی دیگر، با افزایش نسبت میزان فاز هیدروکربنی به آب، فاز هیدروکربن می‌تواند به‌صورت لایه حائلی از تماس مؤثر آب با گاز جلوگیری کرده و پیشرفت سینتیک تشکیل هیدرات و میزان تبدیل آب به هیدرات را محدود کند.

هیدروکربنی برای آزمون ۴٪ تبدیل ۲۵/۷ در مدت ۲/۵ h حاصل شد. طبق جدول ۲، با مقایسه درصد تبدیل آب اولیه به هیدرات در دو آزمون ۱ و ۳ برای نرخ سردسازی 10°C/h تفاوت معناداری مشاهده نشد درحالی که مصرف گاز در آزمون شاهد در بازه زمانی ۱۰ h در حضور فاز هیدروکربنی در طول ۴ h به درصد تبدیل نهایی ۴۲/۱٪ رسید.

همان‌گونه که در بخش ۴-۱ مشاهده شد، در غیاب فاز هیدروکربنی کاهش نرخ سردسازی اعمال شده به سیال منجر به افزایش ۵٪ تبدیل آب به هیدرات شد. در حضور فاز هیدروکربنی نیز مکانیسم رشد بلورهای هیدرات و درصد تبدیل نهایی آب به هیدرات متأثر از نرخ سردسازی 10°C/h بوده و حضور فاز هیدروکربنی با ایجاد پراکندگی قطرات آب در اثر اختلاط و افزایش لایه مرزی آب در تماس با فاز گاز سبب شد که مدت زمان رسیدن به پایان رشد بلورهای هیدرات در طول کمتر از ۴ h حاصل شود. در بررسی اثر میزان نسبت حجمی فاز آب به هیدروکربن بر تشکیل هیدرات متان، آزمایش‌ها در نسبت ۳:۱ برای آب به هیدروکربن تکرار شد. تغییرات دما و فشار برای نرخ‌های سردسازی 10°C/h و 5°C/h به‌ترتیب در شکل‌های ۴-ج و ۴-د نشان داده شد.

افزایش نسبت هیدروکربن به آب سبب شد که فاز هیدروکربن به‌صورت لایه حائلی از تماس مؤثر آب با گاز جلوگیری کرده و پیشرفت سینتیک تشکیل هیدرات و میزان تبدیل آب به هیدرات را محدودتر کند (جدول ۲) اما در مقابل مدت زمان رسیدن به درصد تبدیل نهایی آب نیز برای نرخ‌های سردسازی 10°C/h و 5°C/h به‌ترتیب تا ۱/۵ h و ۰/۵ h کاهش یافت.

در آزمایش ۶، اثر کاهش درصد نهایی تبدیل آب به هیدرات در تغییرات دمای راکتور قابل مشاهده است به گونه‌ای که گرمای آزاد شده کمتر ناشی از تشکیل هیدرات به سرعت در سیال پراکنده شده

مراجع

- [1]. Sloan E. D. and Koh C. A., "Clathrate hydrates of natural gases," 3rd ed., CRC Press, pp. 1-703, 2007.
- [2]. Sloan E. D., Koh C. A. and Sum A., "Natural gas hydrates in flow assurance," 1st ed., Gulf Professional Publishing, pp. 1-193, 2010.
- [3]. Yin Z., Khurana M., Tan HR. K. and Linga P., "A review of gas hydrate growth kinetic models," Chemical Engineering Journal, Vol. 342, pp. 9-29, 2018.
- [4]. Nashed O., Partoon B., Lal B., Sabil K. M. and Shariff A. M., "Review the impact of nanoparticles on the thermodynamics and kinetics of gas hydrate formation," Journal of Natural Gas Science and Engineering, Journal of Natural Gas Science and Engineering, Vol. 55, pp. 452-465, 2018.
- [5]. Seif M., Kamran-Pirzaman A. and Mohammadi A. H. R., "Phase equilibria of clathrate hydrates in CO₂/CHR 4+ (1-propanol/2-propanol)+ water systems: Experimental measurements and thermodynamic modeling", The Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 118, pp. 58-66, 2018.
- [6]. Chaturvedi E., Patidar K., Srungavarapu M., Laik S. and Mandal A., "Thermodynamics and kinetics of methane hydrate formation and dissociation in presence of calcium carbonate," Advanced Powder Technology, Vol. 29, Issue 4, pp. 1025-1034, 2018.
- [7]. Khan M. S., Lal B., Shariff A. M. and Mukhtar H. R., "Ammonium hydroxide ILs as dual-functional gas hydrate inhibitors for binary mixed gas (carbon dioxide and methane) hydrates," Journal of Molecular Liquids, Vol. 274, pp. 33-44, 2019.
- [8]. Yu Y., Xu C. and Li X., "Crystal morphology-based kinetic study of carbon dioxide-hydrogen-tetra-n-butyl ammonium bromide hydrates formation in a static system," Energy, Vol. 140, pp. 546-553, 2018.
- [9]. Ke W. and Svartaas T. M., "The effect of molar liquid water-gas ratio on methane Hydrate formation," 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 7), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 12-21, 2011.
- [10]. Ke W. and Svartaas T. M., "Effect of stirring and cooling on methane Hydrate formation in a high-pressure isochoric cell," 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 7), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 12-21, 2011.
- [11]. Jiang G., Wu Q. and Zhan J., "Effect of cooling rate on methane hydrate formation in media," Fluid Phase Equilibria, Vol. 298, No. 2, pp. 225-230, 2010.
- [12]. "HWHYD software," version 1.1, Heriot-Watt University, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2006.