

## مدل سازی سینتیک تولید هیدرات گازی

فرشاد ورامینیان

استادیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده مهندسی - دانشگاه سمنان

علی دانش

استاد گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۷۹/۷/۴، تاریخ تصویب ۸۰/۸/۵)

### چکیده

در این مقاله برای اولین بار، مدلی یک پارامتری برای توصیف کمی و کیفی سینتیک تولید هیدرات گازی در فشار ثابت ارائه شده است. این مدل از کمیت فرا تبرید<sup>۱</sup> به عنوان نیروی محرکه مناسب برای تولید هیدرات استفاده کرده، اهمیت انتقال حرارت را در تولید هیدرات نشان می‌دهد. پارامترهای مدل برای متان و اتان بدست آمده و قابلیت پیش‌بینی پارامترهای مدل برای سایر گازها بدون انجام آزمایش و در شرایط یکسان نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از مدل به خوبی با نتایج تجربی سازگار است.

### واژه های کلیدی: سینتیک، انتقال گاز، فراتبرید، هیدرات گازی

### مقدمه

خطوط انتقال گاز طبیعی فرایند های گازی می‌باشد مطالعات جدی تری در این زمینه آغاز شد اما این مطالعات عمدتاً بر روی شرایط تشکیل کریستال هیدرات (فشار، دما، تأثیر مواد شیمیایی بر تعادل) و همچنین یافتن روشهای پیش‌بینی شرایط تشکیل کریستال متمرکز بوده است.

در مقایسه با میزان مطالعاتی که در زمینه ترمودینامیک کریستالهای هیدرات انجام شده، فعالیت کمتری در زمینه سینتیک تولید کریستالهای هیدرات صورت گرفته است و این امر بیشتر به این علت می‌باشد که در صنایع نفت و گاز، کریستالهای هیدرات به عنوان عاملی مزاحم مطرح گشته‌اند، اما طرح زمینه‌های علمی جدیدی نظیر

- کشف و استخراج گاز طبیعی که مخازن آن به صورت هیدرات وجود دارد

- ذخیره و حمل و نقل گاز طبیعی به صورت هیدرات با هزینه‌های کمتر و صرفه اقتصادی بهتر

- مبارزه با آلودگی محیط زیست ناشی از تجزیه کریستالهای هیدرات (پدیده اثر گلخانه‌ای)

- پیشگیری و کنترل تولید هیدرات در خطوط انتقال گاز باعث شده‌اند که مطالعات جدی تری در زمینه سینتیک تولید، و

هیدرات های گازی، ترکیبات جامد کریستالی هستند که در اثر همجواری مولکولهای آب و بعضی از گازها در دما و فشار خاصی به وجود می‌آیند. نحوه قرار گرفتن مولکولهای آب در ساختمان این کریستالها بگونه‌ای است که موجب پیدایش فضاهایی می‌شود که در این فضاها (حفره‌ها) مولکولهای گاز می‌توانند قرار گیرند. هر مولکول گازی قادر به تشکیل هیدرات نیست و تنها مولکولهایی قادر به ایجاد مولکول هیدرات می‌باشند که از نظر اندازه کوچک بوده و بتوانند در این حفره‌ها جای گیرند. گاز طبیعی معمولاً شامل گازهایی نظیر متان، اتان، پروپان، ایزوبوتان، دی اکسید کربن، سولفید هیدروژن می‌باشد که همگی می‌توانند کریستال هیدرات درست کنند. همچنین گازهای دیگری نظیر نئون، آرگون، کریپتون، گزنون، نیتروژن و اکسیژن و یا هیدروکربوری نظیر سیکلوپروپان نیز قادر به ایجاد کریستال هیدرات می‌باشند. از نظر شبکه ساختمانی، تا کنون سه نوع متفاوت شبکه (I, II, H) شناخته شده‌اند که در کریستال های نوع I و II، دو گونه مختلف حفره و در کریستال نوع H، سه گونه مختلف حفره برای محبوس شدن مولکولهایی گاز وجود دارد. اطلاعات بیشتر در مورد هیدرات گازی در مرجع [۸] آمده است. از زمانی که مشخص گردید هیدرات می‌تواند باعث مسدود شدن

۱ - نفوذ گازی که قرار است در شبکه کریستال هیدرات به داخل آب شرکت جوید.

۲ - ایجاد هسته‌ها (ذرات ریز کریستال)

۳ - رشد کریستالهای موجود در سیستم

از سوی دیگر در آزمایشگاههای تحقیقاتی، معمولاً وسایل و دستگاهها به گونه‌ای طراحی و ساخته می‌شوند که مطالعه تولید هیدرات در دمای ثابت امکان‌پذیر باشد اما اگر در حین تولید هیدرات، گازی که جذب آب شده و تولید کریستال هیدرات نموده است به طریقی جبران نگردد از فشار سیستم دائماً کاسته شده و فرآیند تولید هیدرات یک فرآیند فشار متغیر خواهد بود ولی اگر به همان میزان گازی که مصرف می‌شود، گاز جدید جایگزین گردد فرآیند تولید هیدرات یک فرآیند فشار ثابت خواهد بود. مدل ارائه شده در این مقاله برای توصیف رشد کریستالهای هیدرات در فشار ثابت می‌باشد که برای تولید هیدرات در صنعت قابل استفاده می‌باشد.

### نیروی محرکه

میزان تمایز از حالت تعادل، نیروی محرکه برای اتفاق افتادن پدیده می‌باشد. بدیهی است هر چه نیروی محرکه بیشتر باشد سرعت اتفاق افتادن آن پدیده افزونتر خواهد شد. برای مدل‌سازی و پیش‌بینی سرعت تولید کریستالهای هیدرات نیز باید ابتدا نیروی محرکه مؤثر بر این پدیده را شناخت.

تجزیه کریستالهای هیدرات انجام گیرد.

### سینتیک تولید هیدرات

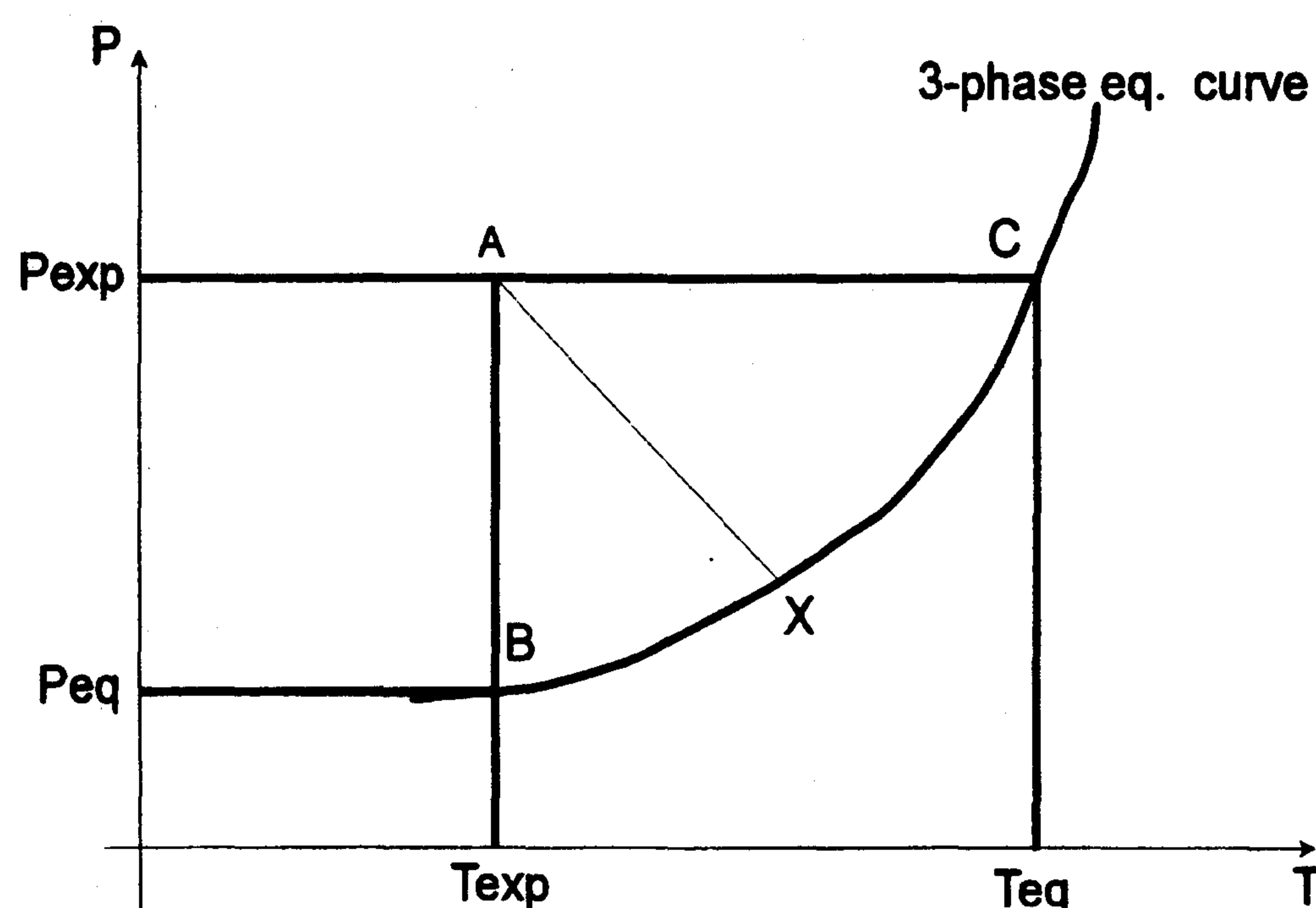
دیدگاههای مختلفی برای توصیف کیفی و کمی فرآیند تولید هیدرات وجود دارد، عده زیادی از محققین فرآیند تولید هیدرات را به صورت انجام یک سری واکنشهای زنجیری و پشت سر هم تلقی نموده و با ابداع یک مکانیسم برای تولید هیدرات یک مدل سینتیکی شبیه معادله سرعت واکنشهای شیمیایی ارائه و پارامترهای آن را تعیین نموده‌اند [۱۰،۷،۵].

عده دیگری از محققین نشان داده‌اند که جذب گازی که قرار است با آب تولید کریستال هیدرات نماید، کنترل کننده سرعت فرآیند تولید کریستالهای هیدرات می‌باشد و مدلهایی بر اساس انتقال جرم گاز به داخل آب ارائه و پارامترهای آنها را محاسبه و معرفی کرده‌اند [۳،۴].

عده دیگری نیز با توجه به شباهتهای پدیده تولید هیدرات با فرآیند کریستالیزاسیون مدلی برای توصیف رشد کریستالهای هیدرات بر این اساس ارائه نموده‌اند [۲].

### فرآیند تولید کریستالهای هیدرات

عموماً تولید کریستالهای هیدرات در دمایی نزدیک به دمای انجماد آب و در فشارهای نسبتاً زیاد انجام می‌گیرد و بطور کلی برای تولید هیدرات در آب گذر از سه مرحله زیر اجتناب‌ناپذیر است.



شکل ۱: نمودار تعادلی سه فازی هیدرات و نقطه کارکرد برای تولید هیدرات.



یک سیستم مایع در همه جا تقریباً یکسان است. از سوی دیگر می‌دانیم که هر گاه درون یک سیستم در دو نقطه مختلف کمی اختلاف فشار بوجود آید در کسری از ثانیه، این اختلاف از بین رفته و همه جا هم فشار خواهد شد. در صورتی که برای ایجاد تعادل دمایی ناشی از اختلاف درجه حرارت زمان بیشتری لازم است و برای ایجاد تعادل غلظتی ناشی از اختلاف غلظت زمان بسیار بیشتری لازم است.

- از سوی دیگر دمای سطح ذرات جامد باید بیشتر از دمای توده مایع باشد چرا که مولکولهای جامد دارای انرژی کمتری نسبت به همان مولکولها وقتی که در فاز مایع حل شده‌اند، می‌باشد. بنابراین در حین عمل تولید هیدرات مقداری گرما آزاد می‌شود پس دمای سطح ذره‌ای که دارد رشد می‌کند از دمای توده مایع باید بیشتر باشد.

### مدل سینتیک تولید هیدرات

با توجه به نیروی محرکه جدیدی که انتخاب کرده‌ایم لزوماً باید از سطح ذره به توده مایع انتقال حرارت داشته باشیم، این انتقال حرارت با رشد ذرات و تغییر فاز همراه است. اگر ذرات هیدرات را برای سهولت کروی در نظر بگیریم و توجه خود را معطوف یک ذره در حال رشد کنیم می‌توانیم برای سطح ذره‌ای به شعاع  $r$  موازنه انرژی بنویسیم.

$$\left[ \frac{\rho_s}{M_s} \right] (\Delta H) \left[ \frac{dr}{dt} \right] = q_1 - q_2 \quad (1)$$

که  $q_1$ ، شار انتقال حرارت درون ذره است که به علت کوچکی ذره، دمای کل ذره جامد را یکنواخت فرض نموده و از  $q_1$  صرف‌نظر می‌کنیم و  $q_2$  شار انتقال حرارت از سطح ذره به توده مایع است. اگر مکانیسم انتقال حرارت از سطح ذره به توده را جابجایی در نظر بگیریم رابطه (۱) به صورت زیر خواهد شد.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{-h}{\Delta H} \left[ \frac{M_s}{\rho_s} \right] (T_i - T_{exp}) \quad (2)$$

که  $T_i$ ، دمای سطح ذره جامد و  $T_{exp}$  دمای توده مایع است. از سوی دیگر میزان افزایش مل یک ذره کروی نسبت به زمان،  $\dot{n}$  را می‌توان از رابطه زیر بدست آورد.

$$\dot{n} = \frac{dn}{dt} = \left[ \frac{\rho_s}{M_s} \right] (4\pi r^2) \left[ \frac{dr}{dt} \right] \quad (3)$$

می‌دانیم که برای تشکیل کریستال هیدرات، شبیه سایر فرآیندهای کریستالیزاسیون در ابتدا باید هسته‌ها بوجود آیند و برای ایجاد هسته‌ها نیز باید غلظت گازی که قرار است کریستال هیدرات درست کند در آب، از میزان تعادلی آن فراتر رود و به غلظت فوق اشباع برسد. در شکل (۱)، منحنی تعادلی سه فازی تشکیل هیدرات برای یک گاز به صورت نمادین رسم شده است. برای تشکیل هیدرات در دمای ثابت مورد آزمایش ( $T_{exp}$ ) باید با افزایش فشار از میزان تعادلی آن ( $P_{eq}$ ) (نقطه B) فراتر رفت و به مقدار ( $P_{exp}$ ) رسید (نقطه A). با این افزایش فشار غلظت گاز در آب بیش از مقدار تعادلی آن در دمای ( $T_{exp}$ ) خواهد شد و زمینه لازم برای ایجاد هسته‌ها فراهم خواهد شد.

عده‌ای از محققین [۲] برای بیان نیروی محرکه مؤثر و لازم برای رشد کریستال هیدرات میزان انحراف از نقطه تعادلی B یعنی میزان ( $P_{exp} - P_{eq}$ ) را برگزیده‌اند. البته ممکن است در مقالات موجود مستقیماً از عبارت اختلاف فشار فوق استفاده نشده باشد و بجای آن از عبارات اختلاف فوگاسیته‌ها ( $f_{A,exp} - f_{A,eq}$ ) و یا اختلاف غلظتها ( $C_{A,exp} - C_{A,eq}$ ) استفاده کرده باشند اما می‌دانیم که هم فوگاسیته جزء گازی در آب و هم غلظت جزء گازی در آب متأثر از فشار می‌باشند.

از سوی دیگر، بعضی از محققین [۲] بر این عقیده هستند که به علت گرمازا بودن فرآیند تولید کریستالهای هیدرات دمای سطح کریستالها بستگی به میزان گرمایی که از سیستم خارج می‌شود دارد و ممکن است که شرایط سطح ذرات جامد همانند شرایط نقطه X در شکل یک گردد. یعنی هر چه میزان انتقال حرارت بهتر باشد به نقطه B و هر چه میزان انتقال حرارت کمتر باشد به نقطه C در شکل یک نزدیک خواهیم شد. اما از طرفی اظهار می‌شود که چون تعیین دقیق نقطه X، مقدور نیست، با یک فرض ساده کننده، دوباره همان شرایط نقطه B را برای تعیین شرایط سطح ذرات جامد اختیار می‌کنند.

اما مهمترین ادعای این مقاله در این است که نیروی محرکه مناسب در فشار ثابت همانا اختلاف دمای بین نقطه A و C یعنی اختلاف درجه حرارت بین دمای توده مایع و دمای سطح ذرات جامد می‌باشد، چرا که:

- اصولاً انتخاب ( $P_{exp} - P_{eq}$ ) به عنوان نیروی محرکه، تعبیر فیزیکی درستی ندارد، زیرا باید از طرفی به این نکته قائل بود که روی سطح ذرات جامد، فشار برابر ( $P_{eq}$ ) و فشار در توده مایع در سیستم ( $P_{exp}$ ) می‌باشد، در صورتی که می‌دانیم فشار درون

یک واحد رشد و  $\alpha$  یک هماهنگ کننده ابعادی است. با استفاده از امید ریاضی، مقدار قابل انتظار رشد برای کلیه ذرات عبارت خواهد شد از:

$$\int_0^{\infty} f(n) dn = n_0 \alpha^2 \quad (8)$$

با استفاده از رابطه (۵) و (۷)، تابع چگالی تعداد میزان رشد به ازای واحد شعاع عبارت خواهد شد از:

$$f_1(r) = 2n_0\beta^2 r^3 \exp\left[-\frac{\beta}{\alpha} r^2\right] \quad (9)$$

با انتگرال گیری از روابط (۹) از  $r = r_c$  تا  $r = \infty$  تابع توزیع میزان رشد عبارت خواهد شد از:

$$F(r_c) = n_0 \alpha^2 \left[ \exp\left[-\frac{\beta}{\alpha} r_c^2\right] \left[\frac{\beta}{\alpha} r_c^2 + 1\right] \right] \quad (10)$$

رابطه (۱۰) را به صورت تابع بدون بعدی تبدیل می کنیم که در هر  $r_c$  میزان رشد را نسبت به وقتی که  $r_c = 0$  باشد بدست می آورد:

$$F_1(r_c) = \left[ \exp\left[-\frac{\beta}{\alpha} r_c^2\right] \left[\frac{\beta}{\alpha} r_c^2 + 1\right] \right] \quad (11)$$

در فرایند هسته سازی میزان  $r_c$  بستگی به فراتبرید  $\Delta T_m = T_{eq} - T_{exp}$  دارد و هر چه میزان فراتبرید بیشتر باشد شعاع کوچکترین هسته پایدار خواهند بود. در این مطالعه از رابطه کلی زیر استفاده شده است [۶].

$$r_c = \frac{m}{T_{eq} - T_{exp}} = \frac{m}{\Delta T_m} \quad (12)$$

که در آن

$$m = \frac{2\sigma_{SL} \cdot v_s \cdot T_{eq}}{\Delta H} \quad (13)$$

می باشد. با جایگذاری رابطه (۱۲) در معادله (۱۱)، معادله نهایی برای بدست آوردن میزان رشد بر حسب  $\Delta T_m$  بدست می آید.

$$F_1(\Delta T_m) = \left[ \exp\left[-\frac{\eta}{\Delta T_m}\right] \left[\frac{\eta}{\Delta T_m} + 1\right] \right] \quad (14)$$

که در آن

و بنابراین میزان رشد هر ذره جامد کروی با توجه به رابطه (۲) به صورت زیر خواهد شد.

$$\dot{n} = \left[ \frac{-4\pi h}{\Delta H} \right] (r^2) (T_i - T_{exp}) \quad (4)$$

حال فرض می کنیم که دمای سطح ذره جامد، در فشار  $[P_{exp}]$ ، مقدار تعادلی  $[T_{eq}]$  باشد، پس

$$\dot{n} = \left[ \frac{-4\pi h}{\Delta H} \right] (r^2) (T_{eq} - T_{exp}) = \beta r^2 \quad (5)$$

که در آن

$$\beta = \left[ \frac{-4\pi h}{\Delta H} \right] (T_{eq} - T_{exp}) \quad (6)$$

می باشد. با دقت در معادله (۵) ملاحظه می شود که میزان رشد هر ذره متناسب با سطح آن ذره می باشد. پس ذرات با شعاعهای مختلف دارای میزان رشد متفاوتی هستند. حال اگر به سیستم که در آن کریستالهای هیدرات تولید و رشد می کنند دقت کنیم با یک سیستمی مواجه خواهیم بود که در آن در هر لحظه تعدادی ذره جدید (هسته) بوجود می آیند و در همان حال ذرات موجود قبلی نیز به رشد خود ادامه می دهند. این ذرات دارای شعاعهای مختلفی از شعاع یک هسته (کوچکترین ذره)  $r_c$  تا شعاع یک ذره تخت (بزرگترین ذره) می باشند. از آنجا که رشد هر ذره متناسب با توان دوم شعاع آن ذره است بنابراین ما با سیستمی مواجه هستیم که هر ذره دارای رشد اختصاصی خود می باشد. برای بدست آوردن کل میزان هیدرات تولیدی باید تعداد ذرات با هر شعاعی (مثلاً  $r$ ) را در اختیار داشت و آن را در رشد خود آن ذره ضرب نمود و در نهایت این مقادیر را با هم جمع کرد تا نتیجه مطلوب عاید گردد. با توجه به حضور ذرات مختلف با شعاعهای متفاوت (میزان رشد مختلف) می بایست چگالی احتمال وجود یک ذره با شعاع  $r$  (یا میزان رشد  $(dn/dt)_r$ ) را بدست آوریم. با نوشتن موازنه بر روی تعداد ذرات در فاصله زمانی  $\Delta t$  و با استفاده از تابع احتمالات تابع چگالی تعداد ذرات به ازای واحد رشد به صورت زیر بدست می آید [۹].

$$f(n) = n_0 \exp\left[-\frac{n}{\alpha}\right] \quad (7)$$

که در آن  $n$ ، رشد هر ذره  $n_0$ ، تعداد هسته بوجود آمده به ازای



برای گاز دیگر نیست.

محققین [۶] اظهار می‌دارند که هر چه گرمای کریستالیزاسیون بیشتر باشد اندازه هسته‌ها کوچکتر خواهند شد و بنابراین در شرایط و نوع کریستال یکسان برای دو گاز مختلف، آن گازی که  $\Delta H$  بیشتری دارد در  $\Delta T_m$  بزرگتری منحنی به حداکثر مقدار خود می‌رسد و چون رشد هر ذره متناسب با سطح آن است، و شعاع ذره هم متأثر از  $\Delta H$  می‌باشد پس می‌توان پیش‌بینی کرد:

$$\frac{\Delta T_{m_{c1}}}{\Delta T_{m_{c2}}} = \left[ \frac{\Delta H_{c2}}{\Delta H_{c1}} \right]^2 = \left[ \frac{71800}{54200} \right]^2 = 1.75$$

که مقدار بدست آمده از نتایج آزمایشگاهی عبارت است از:

$$\frac{\Delta T_{m_{c2}}}{\Delta T_{m_{c1}}} = 1.75$$

که به خوبی با مقادیر تئوری همخوانی دارد.

اما علیرغم تعیین  $\eta$ ، برای بدست آوردن سرعت تولید هیدرات باید حتماً مقدار  $n_0 \alpha^2$  را داشت و در مقدار بدست آمده از رابطه (۱۴) ضرب نمود. ولی مقدار  $n_0$  (تعداد هسته‌های موجود آمده به ازای واحد رشد) بستگی به شرایط طراحی راکتور، نوع کریستال و نوع گاز دارد که این مقدار را باید با آزمایش بدست آورد.

اصولاً مزاحمت کریستالهای هیدرات در صنعت نفت و گاز سبب شده است که تشکیل آنها از مقبولیت برخوردار نباشد و بنابراین مطالعه بر روی سینتیک تشکیل به مقدار کافی انجام نشده است و مدل‌های ارائه شده و در دسترس انگشت شمارند و از آنجا که فرایند هسته سازی که نقطه شروع تولید هیدرات امری است احتمالی تهیه نتایج آزمایشگاهی قابل اطمینان و متعاقب آن یک مدل مناسب کاری دشوار است.

در مدل‌های ارائه شده و در دسترس مهمترین نکته انتخاب روش شبیه سازی فرایند است. عده‌ای از محققین [۵،۷] پدیده تولید هیدرات را به صورت انجام یک سری آزمایش‌های پی در پی دانسته اند که اساساً با توجه به شباهت‌های فراوان هیدرات با فرایند کریستالیزاسیون این نظریه دیگر مورد استقبال نیست [۹]. از سوی دیگر عده‌ای از محققین [۳] به نیروی حاکم بر این فرایند توجه نکرده‌اند و صرفاً مدلی تجربی ارائه داده اند که پارامترهای آن فقط برای همان آزمایش‌هایی که بر اساس آن بدست آمده اند کاربرد دارند. مدل دیگری که تلویحاً نیروی محرکه مناسب اختلاف دما را برگزیده ولی کل فاز جامد موجود

$$\eta = \frac{4\pi h m^2}{\alpha \Delta H}$$

(۱۵)

می‌باشد.

## بررسی مدل و نتیجه گیری

صحت و درستی مدل تئوری با استفاده از نتایج تجربی منتشره در مقاله انگلوس و همکاران [۲] بررسی شده است. آنها آزمایش‌های متعددی را برای تشکیل هیدرات از گازهای متان و اتان در یک راکتور مجهز به همزن در درجه حرارت و فشار ثابت و سرعت زاویه‌ای ۴۰۰ دور در دقیقه انجام داده و سرعت مصرف گاز را اندازه‌گیری کرده‌اند. این مقادیر به میزان تولید هیدرات تبدیل و در جداول (۱) و (۲) آورده شده‌اند. محاسبه  $\Delta T_m$  با استفاده از معادله حالت VPT والدرما - پتل - ته‌جا و قوانین اختلاط کارآمدی که مخصوص پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات می‌باشند، انجام گرفته است [۱].

با رسم نتایج میزان تولید هیدرات بر حسب  $\Delta T_m$  ملاحظه می‌شود که برای متان در حدود  $\Delta T_{m1} = 4K$  و برای اتان در حدود  $\Delta T_{m2} = 7K$  منحنی به مقدار نهایی خود می‌رسد، پس برای پیدا کردن پارامتر مدل ( $\eta$ )، در رابطه (۱۴) مقادیر سرعت تولید هیدرات را بر حداکثر مقدار تقسیم کرده و با استفاده از برآزش منحنی، مقدار  $\eta$  برای گازهای متان و اتان تعیین می‌گردد. نتایج در جدول (۳) و در شکل‌های (۲) و (۳) نشان داده شده است. با توجه به رابطه (۱۵) مشخص می‌شود که ( $\eta$ ) به عواملی همچون مشخصات راکتور ( $h$ )، نوع گاز و نوع کریستال بستگی دارد و برای شرایط یکسان راکتور و نوع کریستال ( $\eta$ ) بطور عمده با عکس توان سوم  $\Delta H$  متناسب است یعنی برای اتان و متان

$$\frac{\eta_{c1}}{\eta_{c2}} = \left[ \frac{\Delta H_{c2}}{\Delta H_{c1}} \right]^3 = 2.3$$

نتایج تجربی بدست آمده نیز به خوبی مؤید این امر می‌باشد چرا که

$$\frac{\eta_{c1}}{\eta_{c2}} = \frac{3.33}{1.51} = 2.2$$

ملاحظه می‌شود که امکان پیش‌بینی سرعت تولید هیدرات در شرایط یکسان با داشتن مقادیر گرمای کریستالیزاسیون و نتایج بدست آمده برای یک گاز وجود دارد و نیازی به انجام آزمایش

جدول ۱: سرعت تولید کریستال هیدرات از گاز متان در سرعت هم زن ۴۰۰ دور در دقیقه [۲].

$T_{exp} (^{\circ}K)$	$P_{exp} (MPa)$	$\Delta T_m (^{\circ}K)$	$(dn/dt) \times 10^6 (mole/sec)$
274	3.29	1.022	0.845
274	3.49	1.638	1.307
274	3.74	2.356	1.548
276	3.66	0.131	0.158
276	4.86	3.041	1.789
279	5.39	1.082	0.830
279	5.75	1.716	1.744
279	6.40	2.769	1.903
282	8.36	2.334	2.117
282	8.9	2.902	2.389

جدول ۲: سرعت تولید کریستال هیدرات از گاز اتان در سرعت همزن

۴۰۰ دور در دقیقه [۲].

$T_{exp} (^{\circ}K)$	$P_{exp} (MPa)$	$\Delta T_m (^{\circ}K)$	$(dn/dt) \times 10^6 (mole/sec)$
274	0.64	1.633	0.415
274	0.99	5.132	1.154
274	1.28	7.131	1.585
274.15	0.76	2.987	1.076
276	0.83	1.728	0.544
276.16	0.73	0.653	0.153
279	1.18	1.506	0.612
279	1.28	2.132	0.875
279	1.49	3.282	1.244
282	1.89	1.957	1.066
282	2.19	3.037	1.617

جدول ۳: مقادیر پارامتر مدل برای متان و اتان در سرعت همزن ۴۰۰ دور در دقیقه.

Component	$-\Delta H (J/mole)$	$\eta (^{\circ}K)$
$C_1$	54200	1.51
$C_2$	71800	3.33

گسسته و استفاده از تابع توزیع پارامترهای آن تابع دما و فشار سیستم نیست و صرفاً بسته به شرایط هسته سازی فرق می‌کند و باید مطالعات بیشتری انجام گیرد.

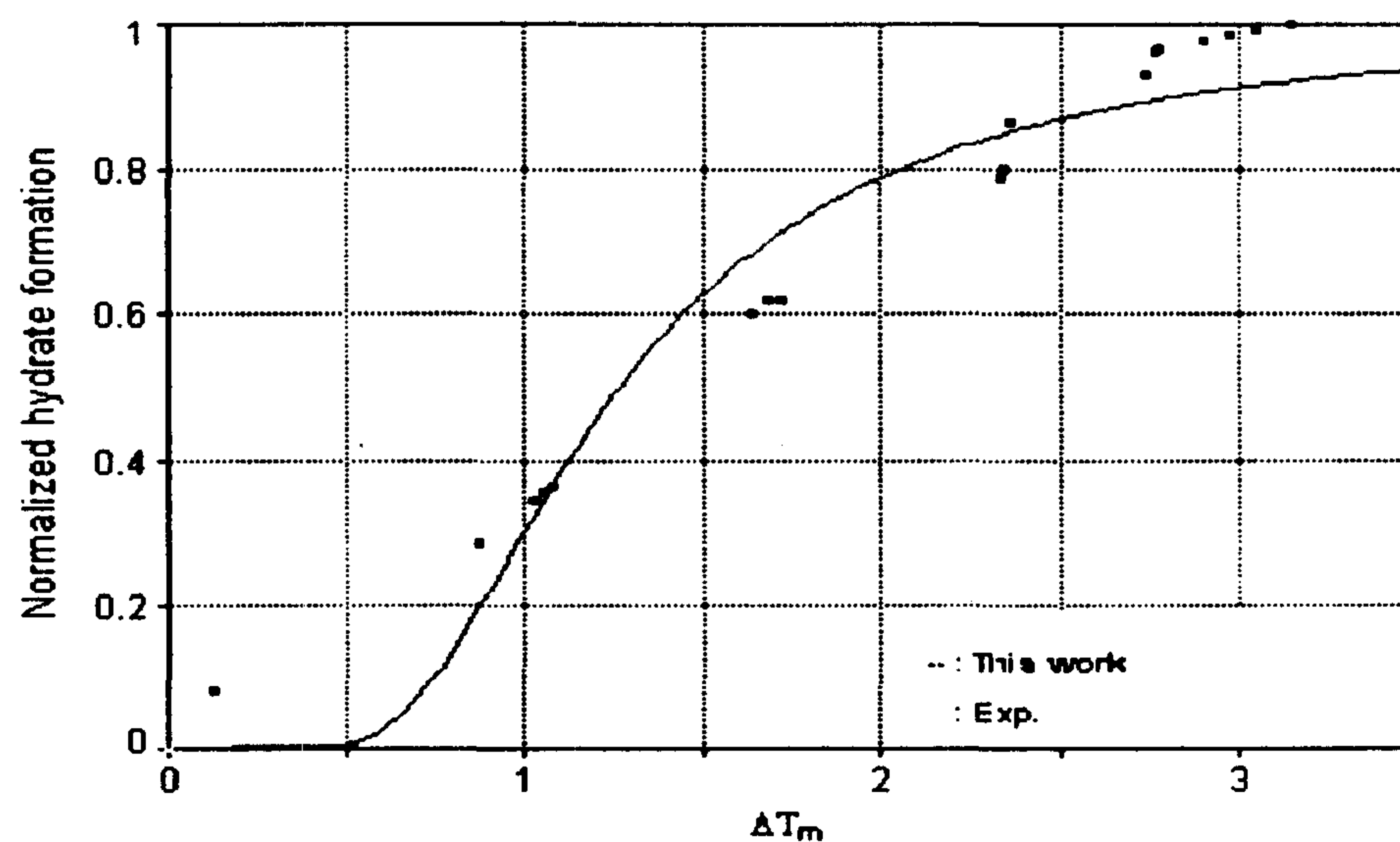
در سیستم را به صورت پیوسته فرض می‌کند و به همین دلیل پارامترهای مدل در هر فشار و دما متفاوت خواهد بود. اما در این مقاله برای اولین بار مدلی ارائه شده است که ضمن انتخاب یک نیروی محرکه مناسب و در نظر گرفتن فاز جامد به صورت یک فاز



**فهرست علائم**

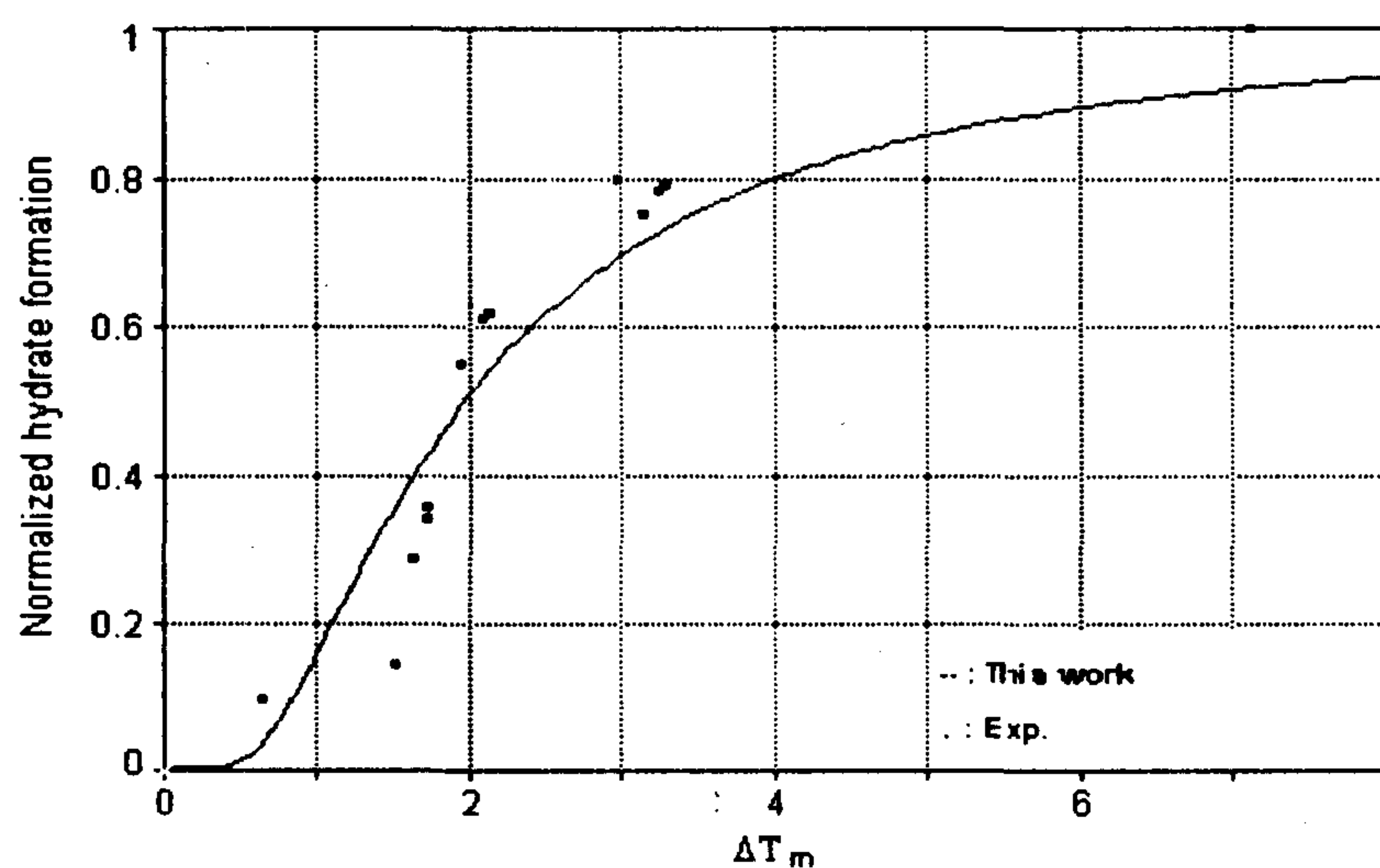
$r$ : شعاع ذره ( $m$ )	$\alpha$ : هماهنگ کننده ابعادی ( $mole/sec$ )
$r_c$ : شعاع کوچکترین ذره (هسته) ( $m$ )	$C_A$ : غلظت ملی جزء A در آب ( $mol/m^3$ )
$T_{eq}$ : دمای تعادلی متناظر با $P_{exp}$ ( $^{\circ}K$ )	$f_A$ : فوگاسیته جزء گازی در آب ( $Pa$ )
$T_{exp}$ : دمای آزمایش ( $^{\circ}K$ )	$h$ : ضریب متوسط انتقال حرارت جابجایی ( $J/m^2/^{\circ}K$ )
$T_i$ : دمای سطح مشترک جامد - مایع ( $^{\circ}K$ )	$M_s$ : جرم مولکولی فاز جامد ( $g/mol$ )
$v_s$ : حجم ملی جامد ( $m^3/mole$ )	$n$ : مل ذره ( $mole$ )
$\Delta H$ : گرمای کریستالیزاسیون ( $J/mole$ )	$\dot{n}$ : میزان تغییرات مل ذره با زمان ( $mole/sec$ )
$\Delta T_m$ : فراتبرید ( $^{\circ}K$ )	$n_0$ : تعداد هسته به ازای واحد رشد $^{-1}$ ( $mole/sec$ )
$\rho_s$ : چگالی جرمی فاز جامد ( $kg/m^3$ )	$P_{eq}$ : فشار تعادلی متناظر با $T_{exp}$ ( $Pa$ )
$\sigma_{SL}$ : کشش سطحی بین فاز جامد و مایع ( $J/m^2$ )	$P_{exp}$ : فشار آزمایش ( $Pa$ )
	$q$ : شار انتقال حرارت ( $J/m^2/sec$ )

**Methane**



شکل ۲: سرعت نرمالیزه شده تولید هیدرات از گاز متان، مقایسه نتایج تجربی و تئوری.

**Ethane**



شکل ۳: سرعت نرمالیزه شده تولید هیدرات از گاز اتان، مقایسه نتایج تجربی و تئوری.

- 1 - Avlonitis, D., Danesh, A. and Todd, A. C. (1994). "Prediction of VL & VLL equilibria of mixtures containing petroleum reservoir fluids & methanol with a cubic EOS." *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 94, PP. 181-216.
- 2 - Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P. and Bishnoi, P. (1987). "Kinetics of formation of methane & ethane gas hydrates." *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 42, No. 11.
- 3 - Herri, J., Gruy, F., Cournil, M. D. (1996). "A new experimental setup for the characterisation in situ of methane hydrate formation." *2nd International Conf. on Natural Gas Hydrates*, Toulous, France.
- 4 - Kvamme, B. (1996). "A new theory for the kinetics of hydrate formation." *2nd International Conf. on Natural Gas Hydrates*, Toulous, France, PP. 139.
- 5 - Lekvam, K. and Ruoff P. (1993). "A reaction kinetic mechanism for methane hydrate formation in liquid water." *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 115, PP. 8565.
- 6 - Mullin, J. W. (1993). *Crystallization*, 3rd ed., Butterworth - Heinemann.
- 7 - Sloan, E. D. and Fleyfel, F. (1991). "A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice." *AICHE J.*, Vol. 37, PP. 1281-1292.
- 8 - Sloan, E. D. (1998). *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed., Marcel Dekker Inc.
- 9 - Varaminian, F. (2000). *Transportation of Natural Gas by Hydrates*, Ph.D. Thesis, University of Tehran, Tehran, Iran.
- 10 - Vysniauskas, A. and Bishnoi, P. R. (1983). "A kinetic study of methane hydrate formation." *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 38, PP. 1061-1072.

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

1 - Supercooling