

بررسی آزمایشگاهی و مدل سازی سینتیک تشکیل هیدرات متان در فرایند حجم ثابت بر اساس مسیر ترمودینامیکی طبیعی در سینتیک واکنش های شیمیایی

امیرعباس ایزدپناه، محسن وفایی سفتی*⁺

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۴۱۱۵-۱۴۳

فرشاد ورامینیان

سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده: داده های آزمایشگاهی برای سینتیک تشکیل هیدرات متان در محدوده دمایی ۲۷۴٫۲ تا ۲۷۸٫۲ کلوین و محدوده فشار ۴۴٫۳ تا ۸۷٫۴ بار در یک ظرف حجم ثابت به دست آمده است. روش مسیر ترمودینامیکی طبیعی در سینتیک واکنش های شیمیایی برای مدل سازی رشد بلورهای هیدرات در فرایند حجم ثابت به کار برده شده است. این روش از دیدگاه ترمودینامیکی و ماکروسکوپی به مسأله می نگرد. نتیجه ها نشان می دهد که این روش با دقت خوبی می تواند داده های آزمایشگاهی در حجم ثابت را پیش بینی نماید. بررسی بیشتر نشان می دهد که ضریب این مدل را می توان به طور مستقیم از داده های آزمایشگاهی انجام شده در دستگاه آزمایشگاهی دیگر به دست آورد و احتیاجی به محاسبه ندارد.

واژه های کلیدی: سینتیک تشکیل هیدرات، متان، هیدرات گازی، مسیر ترمودینامیکی طبیعی، سرعت از بین رفتن تمایل شیمیایی.

KEY WORDS: Kinetic of hydrate formation, Methane, Gas hydrate, Thermodynamic natural path, Affinity decay rate.

مقدمه

به دلیل توانایی هیدرات های گازی برای انتقال گاز و هم چنین منابع عظیم هیدروکربنی به صورت هیدرات موجود در طبیعت [۲۰]، در دو دهه اخیر مطالعاتی در زمینه سینتیک تشکیل و تجزیه هیدرات های گازی انجام شده است. فرایند تشکیل هیدرات شبیه به فرایند تبلور است و به دو قسمت هسته سازی و رشد تقسیم می شود. در مورد هسته سازی، طبیعت دقیق و ساز و کار (مکانیسم) تشکیل آن هنوز به درستی

هیدرات های گازی دارای شبکه ای بلوری هستند که از پیوستن مولکول گازهای سبک به عنوان مهمان و مولکول های آب به عنوان میزبان تحت شرایط مناسبی از دما و فشار به وجود می آیند. مولکول های میزبان در اثر پیوند هیدروژنی، ساختاری سه بعدی را پدید می آورند که دارای حفره هایی برای اقامت مولکول های مهمان هستند. ساختار هیدرات در اثر نیروهای متقابل فیزیکی بین مولکول های گازهای محبوس شده و مولکول های آب پایدار می شود.

*E-mail: vafaiesm@modares.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

حالت تعادل $A=0$ و در هر حالت دیگری که واکنش در حال پیشرفت خود به خود است $A>0$ خواهد بود.

به طور کلاسیک μ_i پتانسیل شیمیایی جزء i در هر حالت دلخواه را می‌توان به پتانسیل شیمیایی در یک حالت استاندارد μ_i° ، با توجه به معادله‌ی زیر ربط داد:

$$v_i \mu_i = v_i \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)^{v_i} \quad (3)$$

که R ثابت گازها و a_i فعالیت جزء i است.

با ترکیب معادله‌های (۲) و (۳) می‌توان معادله‌ی (۳) را بر حسب تمایل شیمیایی به صورت زیر نوشت:

$$A = A^\circ - RT \sum_i \ln(a_i)^{v_i} \quad (4)$$

که A° تمایل شیمیایی سیستم واکنش دهنده در حالت استاندارد بوده که صرفاً تابعی از دماست. اگر نسبت فعالیت Q به صورت زیر تعریف شود:

$$Q = \prod_i (a_i)^{v_i} \quad (5)$$

در نتیجه معادله‌ی (۴) می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$A = A^\circ - RT \ln(Q) \quad (6)$$

هنگامی که واکنش شروع می‌شود $Q=0$ و $A=\infty$ است. در حالی که در حالت تعادل $A=0$ و در نتیجه $A^\circ=RT \ln(K)$ است که K ثابت تعادل ترمودینامیکی است. جای‌گذاری A° در معادله‌ی (۶) نتیجه خواهد داد:

$$A = -RT \ln(\zeta_Q) \quad (7)$$

که $\zeta_Q = (Q/K)$ است. با استفاده از تعریف، مقدار ζ_Q در محدوده صفر و یک خواهد بود $0 \leq \zeta_Q \leq 1$ ؛ و مقدار استاندارد آن ζ_Q برابر با $1/K$ خواهد بود. بنابراین، ζ_Q یک معیار بدون بعد از میزان پیشرفت واکنش^(۳) از $A = \infty$ تا $A=0$ است.

بنابراین، برای هر واکنش شیمیایی در یک سیستم بسته و حجم ثابت V و در دمای ثابت T که به طور خود به خود پیشرفت می‌کند، تمایل شیمیایی از بین می‌رود و به سمت صفر پیش می‌رود، در نتیجه خواهیم داشت:

$$\dot{A}_{T,V} < 0 \quad (8)$$

شناخته شده نیست [۳]. هسته‌سازی در فرایند تشکیل هیدرات یک پدیده به‌طور کامل تصادفی است. اطلاعات موجود در زمینه هسته‌سازی در فرایند تشکیل هیدرات در حال حاضر از نوع ماکروسکوپی هستند و از لحاظ آزمایشگاهی چیز زیادی درباره هسته‌های زیر بحرانی در محلول شناخته شده نیست.

در مورد فرایند رشد هسته‌های هیدرات، بیشنوی و همکاران [۴ و ۵] ابتدا یک مدل نیمه تجربی را برای مدل‌سازی به کار بردند و سپس یک مدل سرعت ذاتی تنها با یک ضریب تنظیم شونده توسط انگلروس و همکاران به کار برده شده است [۶]. این مدل، یک مدل سازوکاری با توجه به نظریه‌های تبلور و انتقال جرم است. همچنین یک سازوکار سینتیک واکنش برای تشکیل هیدرات توسط لکوم و روف [۷ و ۸] پیشنهاد شده است. این روش یک مدل سرعت سینتیک را برای فرایند هسته‌سازی و رشد به کار می‌برد.

در این پژوهش، از یک روش ماکروسکوپی و ترمودینامیکی به مسأله سینتیک تشکیل هیدرات نگاه می‌کنیم و از این دیدگاه مدل‌سازی سینتیک تشکیل هیدرات بررسی می‌شود. روش مسیر ترمودینامیکی طبیعی در واکنش‌های شیمیایی [۹ و ۱۰] برای این منظور در نظر گرفته شده است.

مسیر ترمودینامیکی طبیعی در سینتیک واکنش‌های شیمیایی

واکنش استوکیومتری زیر را در نظر بگیرید:

$$\sum_i v_i M_i = 0 \quad (1)$$

که در یک ظرف هم دما و با حجم ثابت پیشرفت می‌کند. در معادله‌ی (۱)، v_i ثابت استوکیومتری و M_i جرم مولکولی جزء i هستند. ثابت استوکیومتری برای اجزایی که واکنش دهنده هستند منفی است. نیروی محرکه برای واکنش ۱ تفاوت پتانسیل شیمیایی فراورده‌ها و مواد واکنش دهنده است و واکنش در جهتی پیشرفت می‌کند که این تفاوت را کمینه کند.

پریگوین^(۱) تمایل شیمیایی^(۲) A را به عنوان نیروی عمومی به صورت این تفاوت پتانسیل به صورت زیر تعریف کرد:

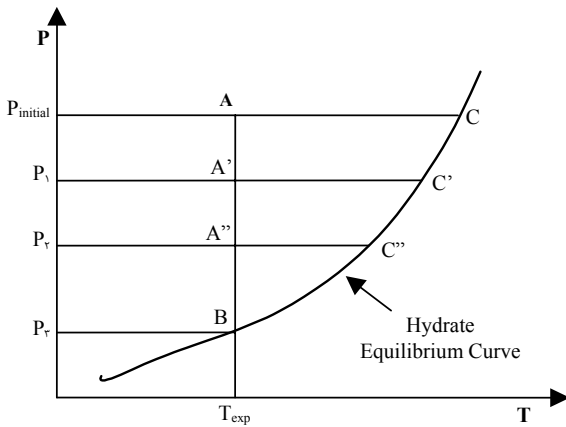
$$A = - \sum_i v_i \mu_i \quad (2)$$

که μ_i پتانسیل شیمیایی جزء i است. با توجه به این تعریف، در

(۱) Prigogine

(۲) Chemical affinity

(۳) Extent of reaction



شکل ۱- تولید بلور هیدرات در دمای ثابت و فشار متغیر.

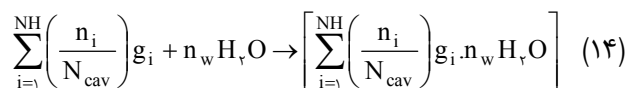
$$-R = -\left(\frac{dc_i}{v_i dt}\right) = \frac{\dot{A}_{T,V}/RT}{\sum_{i=1}^{nc} v_i^y/c_i} \quad (13)$$

معادله (۱۳) تنها با استفاده از رابطه‌های ترمودینامیکی به دست آمده و به‌طور مستقیم سرعت واکنش را به سرعت از بین رفتن تمایل شیمیایی و نه به خود تمایل شیمیایی ربط می‌دهد.

رابطه‌های حاکم بر سیستم

با توجه به شکل ۱ در یک راکتور هم دما و حجم ثابت، آغاز واکنش تشکیل هیدرات از نقطه A است و تشکیل هیدرات ادامه پیدا می‌کند تا فشار سیستم به فشار تعادلی نقطه B برسد. این نقطه، نقطه تعادل سیستم است که در این نقطه تشکیل هیدرات متوقف خواهد شد و سیستم به تعادل می‌رسد.

با توجه به تشابه تشکیل هیدرات در یک سیستم با حجم ثابت و یک واکنش شیمیایی که در یک سیستم حجم ثابت پیشرفت می‌کند تا به تعادل برسد، در این کار در نظر داریم سینتیک تشکیل هیدرات در این نوع سیستم‌ها را با توجه به سینتیک واکنش‌های شیمیایی در سیستم‌های حجم ثابت مدل سازی کنیم. اگر فرض کنیم که تشکیل هیدرات یک واکنش شیمیایی در فاز آبی با توجه به معادله (۱۱) زیر باشد [۱۱]:



n_i/N_{cav} و n_w ثابت‌های استوکیومتری برای گاز و آب در واکنش تشکیل هیدرات هستند. اگر سیستم مورد نظر تنها حاوی یک گاز

که $\dot{A}_{T,V} = \left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_{T,V}$ سرعت از بین رفتن تمایل شیمیایی است.

برای به دست آوردن بهترین تابع زمانی که بتواند داده‌ها را پیش‌بینی نماید، مقدارهای محاسبه شده $\dot{A}_{T,V}$ با تابع‌های متفاوتی از زمان با استفاده از برازش آزمایش می‌شوند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که $\dot{A}_{T,V}$ به صورت زیر با معکوس زمان متناسب است [۱۰ و ۹]:

$$\dot{A}_{T,V} \propto \frac{1}{t} + I \quad (9)$$

از آن جایی که $\dot{A}_{T,V} = 0$ پایان واکنش یا تعادل را مشخص می‌کند بنابراین، عرض از مبدأ (I) باید با مدت زمانی که سیستم به تعادل می‌رسد رابطه‌ای داشته باشد. اگر مدت زمان رسیدن سیستم به تعادل را با نماد t_K نشان دهیم، با این توضیح معادله (۹) می‌تواند به صورت زیر بازآرایی شود:

$$\dot{A}_{T,V} = A_r \left[\frac{1}{t} - \frac{1}{t_K} \right] \quad (10)$$

که A_r ضریب تناسب است و ثابت سرعت تمایل نامیده می‌شود. به منظور این‌که به‌طور مستقیم مقدارهای محاسبه شده تمایل شیمیایی را با مقدارهای اندازه‌گیری شده زمان مرتبط کنیم، از انتگرال‌گیری معادله (۱۰) خواهیم داشت:

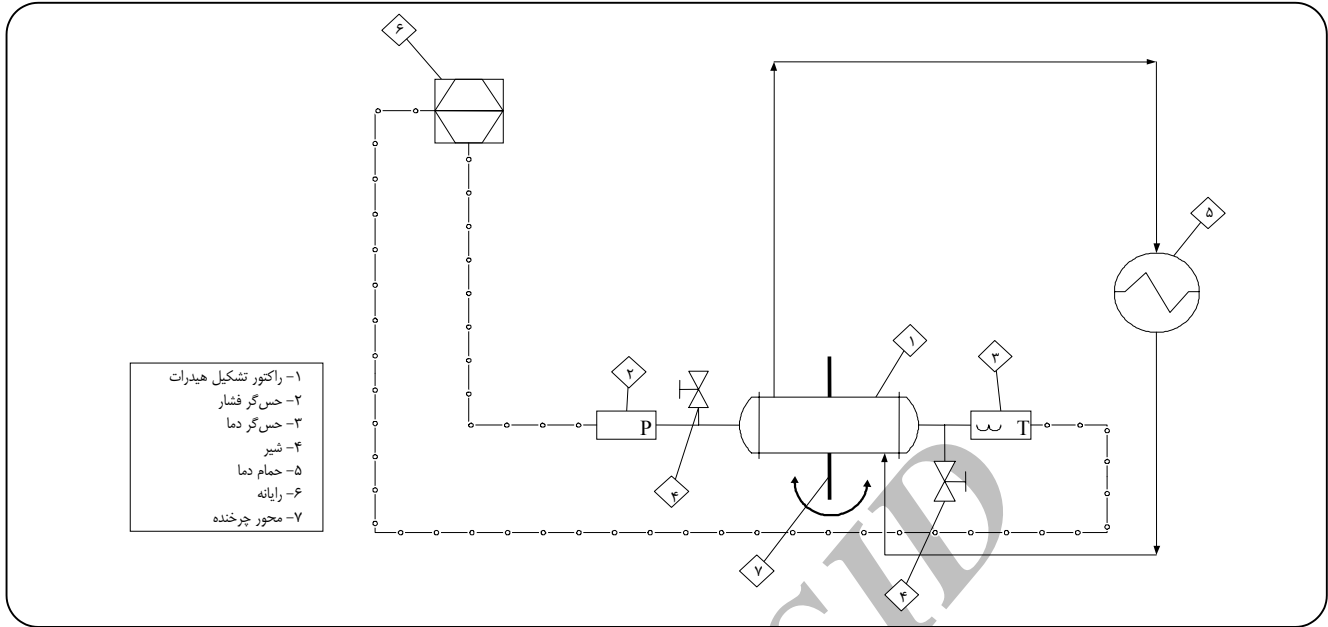
$$A_i = A_r \ln \left[\zeta_{t_i} \cdot \exp(1 - \zeta_{t_i}) \right] \quad (11)$$

که $\zeta_{t_i} = (t_i/t_K)$ کمیتی مشابه ζ_{Q_i} است. میزان پیشرفت واکنش ζ_{t_i} هم محدود به محدوده صفر و یک می‌شود $0 \leq \zeta_{t_i} \leq 1$. اما برای به دست آوردن t_K و مرتبط کردن داده‌های تجربی با زمان با استفاده از معادله (۱۱) مقدار ζ_{t_i} باید معلوم باشد، اما خود ζ_{t_i} به t_K بستگی دارد که می‌توان با استفاده از روش سعی و خطا این ضریب‌ها را به دست آورد [۱۰ و ۹].

با مشتق‌گیری از معادله (۴) نسبت به زمان خواهیم داشت:

$$\dot{A}_{T,V} = -RT \sum_{i=1}^{nc} \frac{v_i^y}{c_i} \left(\frac{dc_i}{v_i dt} \right) \quad (12)$$

که $\dot{A}_{T,V}$ سرعت از بین رفتن تمایل شیمیایی، c_i غلظت جزء i است که به جای فعالیت جزء i در معادله (۱۲) جای‌گذاری شده است و به عبارت داخل پرانتز سرعت واکنش است. بازآرایی معادله (۱۲) نتیجه می‌دهد:



شکل ۲- نمایی از دستگاه آزمایشگاهی به کار برده شده در این تحقیق.

را نیز برای سیستم تشکیل هیدرات در هر لحظه با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه کرد:

$$A_i = -RT \ln(\zeta_{Q_i}) \quad (19)$$

همچنین برای به دست آوردن A_r و t_k باید مقدارهای محاسبه شده تمایل شیمیایی با استفاده از رابطه‌ی (۱۹) بر حسب $\ln[\zeta_{t_i} \cdot \exp(1 - \zeta_{t_i})]$ رسم شوند. این نمودارها برای متان در شکل‌های ۳ تا ۵ نشان داده شده است. همان طور که از شکل‌ها پیداست داده‌ها، رفتاری به‌طور کامل خطی دارند.

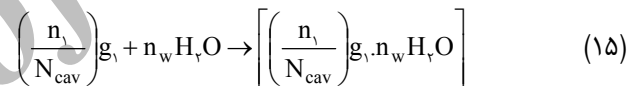
مقدارهای به دست آمده A_r و t_k برای متان در جدول ۱ ارائه شده است. مقدارهای به دست آمده از هر آزمایش به خوبی به هم نزدیک هستند.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق در یک ظرف دو جداره انجام شده که نمایی از آن در شکل ۲ نشان داده شده است. ظرف تشکیل هیدرات شامل یک لوله از جنس استیل ۳۱۶ با قطر اسمی ۳/۴ اینچ رده ۸۰ است. در یک طرف این لوله‌ها فشار سنج و در طرف دیگر دما سنج نصب شده است. حجم ظرف تشکیل هیدرات ۱۲۰ میلی‌لیتر است. برای سرد و گرم کردن مواد داخل

باشد که هیدرات تشکیل می‌دهد، خواهیم داشت:



برای به دست آوردن تمایل شیمیایی در شرایط متفاوت برای واکنش تشکیل هیدرات، لازم است که درجه (پیشرفت) واکنش را در زمان‌های متفاوت داشته باشیم. برای به دست آوردن تمایل شیمیایی اگر به شکل ۱ دقت کنیم متوجه می‌شویم که مقدار کل گازی که صرف تشکیل هیدرات می‌شود، برابر با تفاوت تعداد مول‌های گاز درون سیستم در نقطه A، شروع واکنش، و مول‌های گاز موجود درون سیستم در نقطه B است. بنابراین، درجه واکنش را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\zeta_Q = \frac{n_A - n}{n_A - n_B} \quad (16)$$

اگر برای محاسبه تعداد مول‌های گاز درون سیستم از معادله‌ی حالت (۱۷) استفاده کنیم، در این صورت درجه واکنش را می‌توان با رابطه‌ی (۱۸) محاسبه کرد:

$$n = \frac{PV}{ZRT} \quad (17)$$

$$\zeta_{Q_i} = \frac{n_A - n}{n_A - n_B} = \frac{(P_A/Z_A) - (P_i/Z)}{(P_A/Z_A) - (P_B/Z_B)} \quad (18)$$

با به دست آوردن درجه واکنش در هر لحظه می‌توان تمایل شیمیایی

ظرف، این دستگاه به وسیله‌ی پوسته‌ای از جنس پلی اتیلن دو جداره شده و به صورت لوله و پوسته در آمده است.

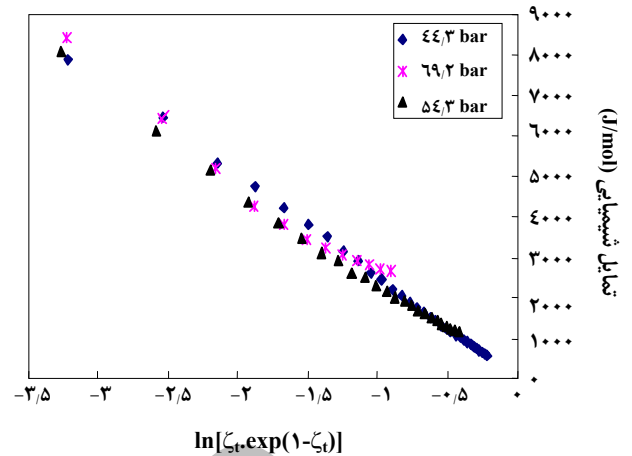
فشار سنج به کار رفته در این پژوهش Pressure Transmitter و از نوع Druck PTX ۱۴۰۰ است. این حس کننده فشار در محدوده صفر تا ۱۰۰ بار کار می‌کند و دقت آنها $\pm 0.25\%$ درصد حداکثر فشار یعنی ۲۵ کیلو پاسکال است و با دقت ۰/۱ بار تنظیم شده‌اند. حس کننده دمای به کار رفته در این تحقیق از نوع PT ۱۰۰ است که با دقت ۰/۱ کلوین تنظیم شده است. داده‌های اندازه‌گیری شده به وسیله‌ی این دو حس کننده با استفاده از یک کارت سخت افزاری جمع آوری و به کامپیوتر منتقل شده و در یک بانک اطلاعاتی اکسس روی دیسک سخت کامپیوتر ذخیره می‌شوند.

دمای درون ظرف تولید هیدرات با استفاده از یک ماده خنک کننده (مخلوط الکل و آب) که درون پوسته اطراف ظرف فرستاده می‌شود کنترل می‌شود. حمام دمای به کار رفته در این پژوهش از نوع ۲۱۰ Lauda RE است. هم‌زدن مواد درون ظرف، با تکان دادن ظرف به‌طور نوسانی به وسیله‌ی یک الکترو موتور صورت می‌گیرد. از گاز متان با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹۵ از کارخانه Air Product و برای آب لازم هم از آب مقطر استفاده شده است.

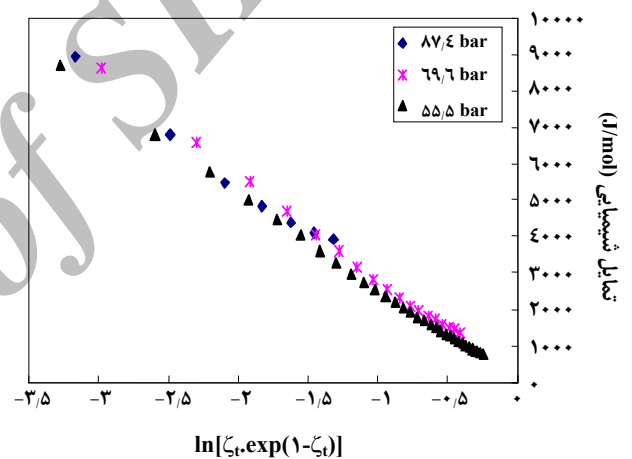
روشی آزمایشی

ابتدا ظرف تشکیل هیدرات را با استفاده از پمپ، خلاء می‌کنیم. سپس حدود ۳۰ میلی‌لیتر جیوه (برای هم‌زدن بهتر مواد درون ظرف تشکیل هیدرات) و ۴۰ گرم آب مقطر را با ترازوی دقیق وزن کرده و وارد ظرف تشکیل هیدرات می‌کنیم. با استفاده از مخزن گاز، ظرف تشکیل هیدرات را تا فشار مورد نظر برای انجام آزمایش از گاز مورد نظر پر می‌کنیم. دستگاه سرد ساز را روشن کرده و اجازه می‌دهیم تا سیستم به تعادل گرمایی برسد. هنگامی که دمای ظرف روی دمای آزمایش ثابت شد، هم‌زدن ظرف را آغاز کرده و آن‌گاه سیستم جمع‌آوری داده‌ها به وسیله‌ی کامپیوتر را روشن کرده تا داده‌های دما و فشار را در زمان‌های متفاوت و به‌طور خودکار ثبت کند.

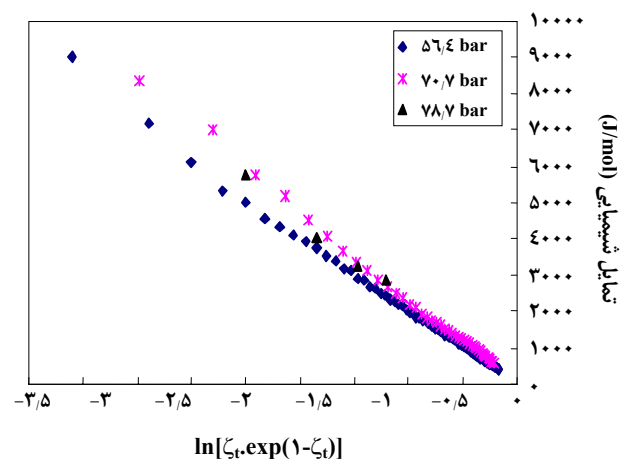
تشکیل هیدرات در این سیستم آزمایشگاهی را می‌توان با استفاده از تغییرهای دما یا فشار ثبت شده در کامپیوتر مشاهده کرد. در هنگام تشکیل هیدرات به دلیل گرمازا بودن این فرایند دمای درون ظرف اندکی افزایش می‌یابد و هم‌چنین به دلیل مصرف گاز برای تولید هیدرات، افت فشار درون ظرف تشکیل هیدرات دیده می‌شود.



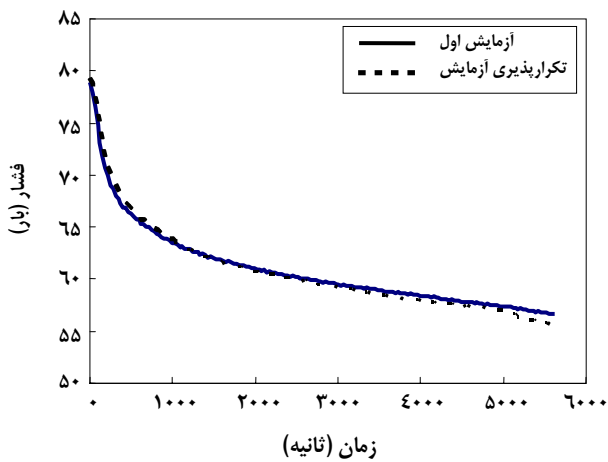
شکل ۳- تمایل شیمیایی بر حسب $\ln[\zeta_t \cdot \exp(1-\zeta_t)]$ برای متان در دمای ۲۷۴/۲ کلوین و فشارهای اولیه متفاوت.



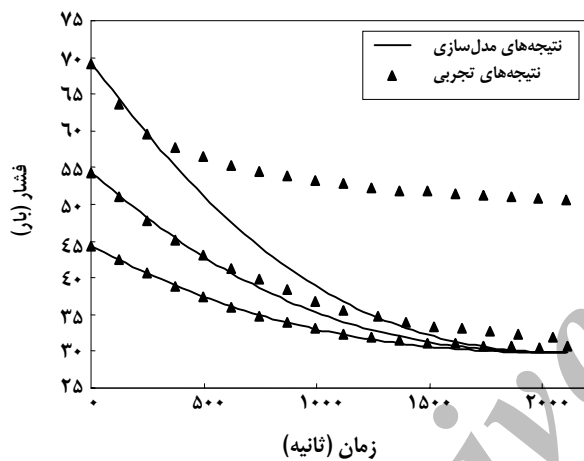
شکل ۴- تمایل شیمیایی بر حسب $\ln[\zeta_t \cdot \exp(1-\zeta_t)]$ برای متان در دمای ۲۷۶/۲ کلوین و فشارهای اولیه متفاوت.



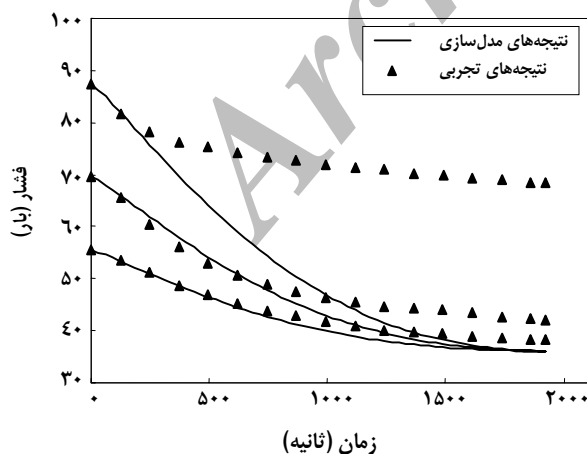
شکل ۵- تمایل شیمیایی بر حسب $\ln[\zeta_t \cdot \exp(1-\zeta_t)]$ برای متان در دمای ۲۷۸/۲ کلوین و فشارهای اولیه متفاوت.



شکل ۶- تکرارپذیری آزمایش سینتیک تشکیل هیدرات متان در دمای ۲۷۶٫۲ کلوین و فشار اولیه ۷۸٫۹ بار.



شکل ۷- نتیجه‌های تجربی و مدل‌سازی شده برای متان در دمای ۲۷۶٫۲ کلوین و فشارهای اولیه متفاوت.



شکل ۸- نتیجه‌های تجربی و مدل‌سازی شده برای متان در دمای ۲۷۶٫۲ کلوین و فشارهای اولیه متفاوت.

داده‌های به دست آمده در این تحقیق برای سینتیک تشکیل هیدرات متان، در واقع منحنی تغییرهای فشار درون راکتور تشکیل هیدرات با زمان است، از زمانی که هیدرات درون سیستم شروع به تشکیل شدن می‌کند.

نتیجه‌ها و محاسبه‌های به دست آمده

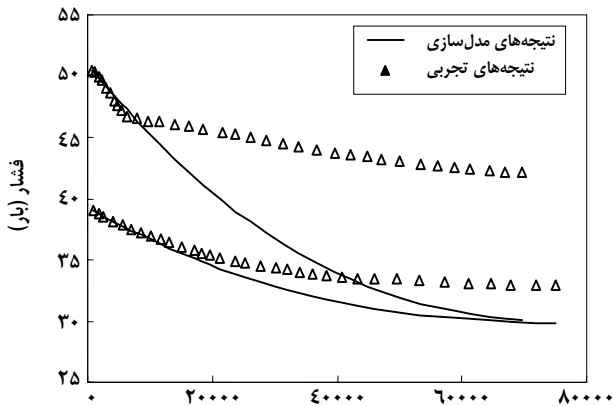
این آزمایش‌ها در محدوده دمای ۲۷۴٫۲ تا ۲۷۸٫۲ درجه کلوین و محدوده فشار اولیه بین ۴۴٫۳ تا ۸۷٫۴ بار انجام شده‌اند. همان طور که ذکر شد داده‌های به دست آمده در این کار منحنی تغییرهای فشار درون راکتور تشکیل هیدرات است. این داده‌ها در شکل‌های ۷ تا ۹ نشان داده شده‌اند. باید توجه داشت که این منحنی‌های تغییرهای فشار درون راکتور تشکیل هیدرات با زمان مربوط به زمانی است که هیدرات درون سیستم شروع به تشکیل شدن می‌کند (زمان صفر روی منحنی). آزمایش تکرارپذیری سینتیک تشکیل هیدرات متان در این دستگاه آزمایشگاهی به کار برده شده در دمای ۲۷۶٫۲ کلوین و فشار اولیه ۷۸٫۹ بار انجام شده است و نتیجه‌های آن در شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که از شکل ۶ مشاهده می‌شود نتیجه‌های آزمایش تکرارپذیری با دقت خوبی به هم نزدیک و بر هم منطبق است که نشان می‌دهد داده‌های به دست آمده در این کار از اطمینان خوبی برخوردار هستند.

با استفاده از مقدارهای به دست آمده A_T و t_K تغییرهای فشار درون راکتور تشکیل هیدرات برای آزمایش‌های انجام شده برای متان مدل‌سازی شده‌اند که نتیجه‌های این مدل‌سازی و داده‌های آزمایشگاهی در شکل‌های ۷ تا ۹ نشان داده شده است. مقدارهای به کار برده شده برای A_T و t_K برای مدل‌سازی داده‌های متان در یک دما، در واقع متوسط حسابی مقدارهای به دست آمده برای آزمایش‌های متفاوتی است که در یک دمای ویژه انجام شده‌اند و در جدول ۱ به آنها اشاره شده است.

در جدول ۲ هم در صد خطای متوسط مطلق و هم چنین انحراف استاندارد بین داده‌های آزمایشگاهی و پیش بینی شده به وسیله مدل آورده شده است.

نتیجه‌ها و محاسبه‌های به دست آمده توسط اسکوبورگ

برخی از آزمایش‌های انجام شده در دمای ۲۷۴٫۲ کلوین و دور هم‌زن ۲۵۰ دور در دقیقه برای متان توسط اسکوبورگ [۱۲] در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

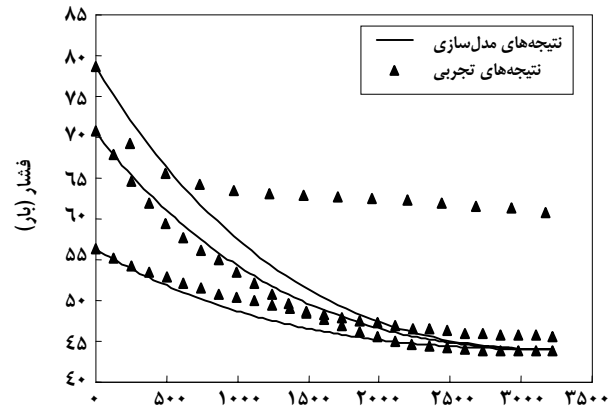


زمان (ثانیه)

شکل ۱۰- نتیجه‌های تجربی انجام شده توسط اسکوبورگ [۱۲] و نتیجه‌های مدل سازی شده در دمای ۲۷۴٫۲ کلوین و فشارهای اولیه متفاوت.

در شکل‌های ۷ تا ۹ مشاهده می‌شود که در فشارهای اولیه پایین و نزدیک به فشار تعادلی تشکیل هیدرات در دمای آزمایش، نتیجه‌های پیش‌بینی شده به وسیله‌ی مدل با داده‌های آزمایشگاهی تطابق خوبی دارند. ولی در فشارهای اولیه بالا و دور از فشار تعادلی، در زمان‌های کوتاه نتیجه‌های پیش‌بینی شده با داده‌های تجربی تطابق خوبی دارند ولی هر چه زمان بیشتر می‌شود انحراف نتیجه‌های مدل از داده‌های تجربی نیز بیشتر می‌شود.

در آزمایش‌هایی که در فشارهای اولیه بالا انجام شده‌اند، فشار نهایی سیستم با فشار تعادلی تفاوت به نسبت زیادی دارند و فشار سیستم در انتهای آزمایش به سمت فشار تعادلی پیش نرفته است. شاید تفاوت زیاد بین نتیجه‌های مدل و داده‌های آزمایشگاهی هم به همین دلیل باشد. این امر نشان می‌دهد که هنگامی که هیدرات درون سیستم تشکیل می‌شود، درون سیستم مانعی برای رسیدن سیستم به تعادل وجود دارد. این عامل می‌تواند انتقال جرم بین فاز گاز و آب باشد. به دلیل اینکه در فشارهای اولیه بالا سرعت تشکیل هیدرات هم بیشتر است در نتیجه حجم (مقدار) زیادی هیدرات در زمان کوتاهی تشکیل می‌شود. اگر هم‌زدن درون سیستم کافی نباشد که از به هم پیوستن این هیدرات‌ها جلوگیری کند به دلیل اینکه هیدرات متان سبک‌تر از آب است این هیدرات‌های تولید شده و به هم پیوسته در سطح گاز مایع تجمع کرده و تماس بین آب باقی‌مانده و گاز موجود به خوبی انجام نمی‌شود. بنابراین، انتقال جرم گاز به فاز آبی کم می‌شود. یعنی سینتیک واکنش یا سرعت واکنش تشکیل هیدرات تحت تأثیر انتقال جرم گاز به فاز مایع قرار می‌گیرد و انتقال جرم سرعت واکنش را کنترل می‌کند.



زمان (ثانیه)

شکل ۹- نتیجه‌های تجربی و مدل سازی شده برای متان در دمای ۲۷۸٫۲ کلوین و فشارهای اولیه متفاوت.

برای مشاهده این که ضریب‌های مدل استفاده شده تا چه اندازه به دستگاه آزمایشگاهی وابسته است، این داده‌ها نیز با استفاده از این روش مدل سازی شده‌اند.

همان طور که از شکل ۱۰ پیدا است، در زمانی حدود ۸۰۰۰ ثانیه، فشار در این آزمایش‌ها ثابت شده و نشان می‌دهد که دیگر هیدراتی درون سیستم تشکیل نمی‌شود. این داده‌ها ابتدا با استفاده از ضریب‌هایی که برای آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق به دست آمده بود، مدل سازی شد، ولی با توجه به تفاوت زیاد بین t_K برای این آزمایش‌ها و آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق (۸۰۰۰ و ۲۰۹۳ ثانیه) پاسخ‌های قابل قبولی به دست نیامد. بنابراین، با توجه به شکل ۱۰ که زمان ثابت شدن فشار درون سیستم را حدود ۸۰۰۰ ثانیه نشان می‌دهد، به جای t_K به دست آمده در این تحقیق از t_K برابر با ۸۰۰۰ ثانیه استفاده شد. در این صورت نتیجه‌های مدل سازی با داده‌های تجربی هم خوانی خوبی دارد. نتیجه‌های مدل سازی با استفاده از مقدارهای A_F و t_K بر مول و ۸۰۰۰ ثانیه برای A_F و t_K در شکل ۱۰ ارایه شده است.

نتیجه‌گیری و بحث

در این تحقیق روش مسیر ترمودینامیکی طبیعی در سینتیک واکنش‌های شیمیایی برای پیش‌بینی سینتیک تشکیل هیدرات متان در فرایند حجم ثابت به کار برده شده است. ضریب‌های این مدل A_F و t_K برای چند دمای متفاوت به دست آورده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که این روش از کارایی لازم برای پیش‌بینی داده‌های آزمایشگاهی برخوردار است.

یکی از نکات مهم برای مدل‌هایی که برای پیش‌بینی سینتیک تشکیل هیدرات مورد استفاده قرار می‌گیرد این است که آیا مدل مذکور توانایی پیش‌بینی داده‌های تجربی به دست آمده به‌وسیله‌ی پژوهشگران در آزمایشگاه‌های دیگر را با همان ضریب‌ها دارد یا خیر. در این تحقیق نشان داده شد که ضریب t_K را می‌توان از داده‌های تجربی دیگر پژوهشگران به دست آورد و به این ترتیب نتیجه‌های پیش‌بینی شده با استفاده از این مدل با نتیجه‌های تجربی دیگر هم‌خوانی بهتری دارد.

فهرست علایم و نشانه‌ها

a	فعالیت
A	تمایل شیمیایی
A_r	ثابت سرعت از بین رفتن تمایل شیمیایی
$\dot{A}_{T,V} = (\partial A / \partial t)_{T,V}$	سرعت از بین رفتن تمایل شیمیایی
K	ثابت تعادل ترمودینامیکی
n	تعداد مولکول‌های گازی که حفره‌ها را اشغال می‌کنند، تعدادمول‌های گاز
n_w	تعداد مولکول‌های آب به ازای تعداد حفره‌هایی که در ساختار هیدرات می‌توانند اشغال شوند
NH	تعداد اجزایی که می‌توانند هیدرات تشکیل دهند
N_{cov}	تعداد حفره‌هایی که در ساختار هیدرات می‌توانند به‌وسیله‌ی مولکول‌های گاز اشغال شوند
P	فشار
Q	نسبت فعالیت‌ها
R	ثابت گازها
t	زمان
t_K	زمان رسیدن سیستم به تعادل
T	دمای مطلق
V	حجم
Z	ضریب تراکم‌پذیری
حروف یونانی	
μ	پتانسیل شیمیایی
v	ثابت استوکیومتری واکنش
ζ_Q	پیشرفت واکنش
ζ_t	پیشرفت واکنش

جدول ۱- مقدارهای به دست آمده A_r و t_K برای آزمایش‌های متفاوت.

	دمای آزمایش (K)	فشار اولیه (bar)	A_r (J/mol)	t_K (Sec)
	۲۷۴/۲	۶۹/۲	-۲۴۸۳/۷	۲۰۹۳
	۲۷۴/۲	۵۴/۳	-۲۳۵۹/۱	۲۱۷۴
	۲۷۴/۲	۴۴/۳	-۲۵۰۱/۹	۲۰۷۵
مقدار متوسط			-۲۴۴۸/۲	۲۱۱۴
	۲۷۶/۲	۸۷/۴	-۲۷۵۸/۶	۱۹۶۵
	۲۷۶/۲	۶۹/۶	-۲۸۵۶/۲	۱۶۲۵
	۲۷۶/۲	۵۵/۵	-۲۶۰۹/۸	۲۱۹۶
مقدار متوسط			-۲۷۴۱/۵	۱۹۲۹
	۲۷۸/۲	۷۸/۷	-۲۲۵۹/۹	۱۹۶۸
	۲۷۸/۲	۷۰/۷	-۲۳۶۴/۵	۲۷۱۵
	۲۷۸/۲	۵۶/۴	-۲۰۵۰/۸	۵۰۳۰
مقدار متوسط			-۲۲۲۵/۱	۳۳۳۸

جدول ۲- در صد خطای متوسط مطلق و انحراف استاندارد بین داده‌های آزمایشگاهی و نتیجه‌های پیش‌بینی شده به وسیله‌ی مدل.

انحراف استاندارد	درصد خطای متوسط مطلق	فشار اولیه (bar)	دما (K)
۰/۹۸	۰/۹۶	۴۴/۳	۲۷۴/۲
۲/۸۴	۳/۹۳	۵۴/۳	۲۷۴/۲
۱۵/۷۴	۲۴/۲۲	۶۹/۲	۲۷۴/۲
۲/۵۶	۳/۶۲	۵۵/۵	۲۷۶/۲
۶/۱۰	۷/۷۷	۶۹/۶	۲۷۶/۲
۱۷/۸۲	۲۹/۱۴	۸۷/۴	۲۷۶/۲
۱/۳۱	۳/۲۱	۵۶/۴	۲۷۸/۲
۰/۸۵	۱/۶۲	۷۰/۷	۲۷۸/۲
۱۰/۸۴	۱۶/۴۳	۷۸/۷	۲۷۸/۲

زیر نویس ها

نقطه شروع تشکیل هیدرات
نقطه پایان (تعادل) تشکیل هیدرات
جزء i

بالا نویس ها

A حالت استاندارد
B
i تاریخ دریافت: ۱۴/۸/۱۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۵/۱/۲۸

مراجع

- [1] Gudmundsson, J.S., Anderson, V., Levik, O.I., Parlaktuna, M., *SPE Paper 50598*, (1998).
- [2] Sloan, E.D., "Clathrate Hydrates of Natural Gases", Marcel Dekker Inc., New York, (1998).
- [3] Bishnoi, P. R., Natarajan, V., *Fluid Phase Equilibria*, **117**, p. 168 (1996).
- [4] Visniauskaas, A., Bishnoi, P.R., *Chem. Eng. Sci.*, **38**, p.1061 (1983).
- [5] Visniauskaas, A., Bishnoi, P.R., *Chem. Eng. Sci.*, **40**, p. 299 (1985).
- [6] Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P.D., Bishnoi, P.R., *Chem. Eng. Sci.*, **42**, p. 2647 and 2659 (1987).
- [7] Lekvam, K., Ruoff, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (19), p. 8565 (1993).
- [8] Lekvam, K., Ruoff, P., *Annals of New York Academy of Sciences*, **715**, p. 558 (1994).
- [9] Garfinkle, M., *Discrete Dynamics in Nature and Society*, **4**, p. 145 (2000).
- [10] Garfinkle, M., *Materials Chemistry*, **7**, p. 359 (1982).
- [11] Anklam, M. R., Firoozabadi, A., *Journal of Chemical Physics*, **121**(22), p. 1 (2004).
- [12] Scovborg, P., Gas Hydrate Kinetics, Ph. D. thesis, Institute for Kemiteknik, Danmarks Tecniske Hojskole, Lyngby, Denmark, (1993).