

تحلیل پایداری هیدرات گازی و محاسبه‌های تبخیر ناگهانی چند جزئی - چندفازی

مهدی ملک علایی، فرشاد ورامینیان*⁺

سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

چکیده: انتقال و توزیع گاز طبیعی از مهم ترین موضوع‌های صنعت گاز کشور برای مصرف گاز در داخل و فروش گاز به کشورهای دیگر است. یکی از مشکلاتی که در شرایطی خاص در خطوط انتقال و توزیع گاز رخ می‌دهد تشکیل بلورهای جامد هیدرات است. محاسبه‌های تحلیل پایداری باید قبل از محاسبه‌های مربوط به تبخیر آبی انجام شود تا فازهای حاضر در تعادل تعیین شوند و بتوان به محاسبه ویژگی‌های تعادلی فازها پرداخت. در این پژوهش، تحلیل پایداری هیدرات در سیستم‌های گازی به وسیله کمیته سازی فاصله بوسان برمنحنی انرژی آزاد گیبس با روش الگوریتم ژنتیک مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبه‌های ترمودینامیکی سیستم‌های چند جزئی - چند فازی به علت غیرخطی بودن زیاد بیشتر با پیچیدگی‌های زیادی همراه است. بنابراین، به کارگیری روش‌های بهینه‌سازی تصادفی همانند الگوریتم ژنتیک (GA) می‌تواند به عنوان روشی مناسب برای انجام این محاسبه‌ها پیشنهاد شود. در این مقاله، برای محاسبه ویژگی‌های تعادلی و محاسبه فوگاسیته آب در فازهای مایع و بخار از معادله حالت ولدراما - پتل - تجا (VPT) و برای محاسبه فوگاسیته آب در فاز هیدرات از مدل واندروالس - پلاتیو (VDW-P) استفاده شده است. تحلیل پایداری هیدرات برای سیستم شامل آب و متان با ساختار هیدرات نوع I، سیستم سه جزئی آب، متان و اتان با ساختار هیدرات نوع I، سیستم سه جزئی آب و متان و پروپان با ساختار هیدرات نوع II، و سیستم چهار جزئی آب، متان، اتان، پروپان و آب با ساختار هیدرات نوع II انجام شده است. محاسبه‌ها در دمای ۲۷۴ کلوین و برای فشارهای متفاوت انجام شده است. میزان خطا نشان می‌دهد که مدل ارائه شده از دقت بسیار خوبی برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: هیدرات گازی، پایداری، انرژی آزاد گیبس، الگوریتم ژنتیک.

KEY WORDS: Gas hydrate, Stability, Gibbs free energy, Genetic algorithm.

مقدمه

یکی از مشکلات معمول در انتقال گاز طبیعی، گرفتگی و ایجاد افت فشار در لوله‌های انتقال گاز به علت تشکیل هیدرات است. هیدرات‌های گازی، بلور جامدی هستند که از محبوس شدن گازهای هیدروکربنی سبک مانند متان، اتان یا گازهای غیرهیدروکربنی مثل نیتروژن، کربن دی‌اکسید در فضای موجود

میان مولکول‌های آب در ساختار بلوری به وجود می‌آیند. هیدرات‌های گازی از نظر ظاهری شبیه به یخ هستند اما در فشارهای بسیار بالاتر از تشکیل یخ به وجود می‌آیند. مولکول‌های آب به وسیله‌ی

+E-mail: fvaraminian@semnan.ac.ir

$$\sum_{i=1}^{Nc} x_i = 1 \quad (2)$$

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad (i=1, 2, \dots, Nc) \quad (3)$$

برای ساده سازی عمل کمینه سازی می توان از تغییر متغیر زیر استفاده کرد:

$$\mu_i(\bar{x}) - \mu_i(\bar{z}) = K, \quad i=1, 2, \dots, Nc \quad (4)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (5)$$

معادله‌ی (۵) ارتباط میان پتانسیل شیمیایی و فوگاسیته هر جزء را نشان می‌دهد. از آن جا که در محاسبه‌های ترمودینامیکی کار با ضریب‌های فوگاسیته آسان تر است با جایگزین کردن معادله‌های بالا در معادله‌ی (۴) داریم:

$$\Phi_i(\bar{x}) = \frac{\hat{f}_i(\bar{x})}{x_i P} \quad (6)$$

$$\ln(x_i) + \ln[\Phi_i(\bar{x})] - \ln(z_i) - \ln[\Phi_i(\bar{z})] = \frac{K}{RT} = k \quad (7)$$

با تعریف متغیر $X_i = x_i \exp(-k)$ به عنوان تعداد مول های جزء i داریم:

$$\text{TPD}(\bar{X}) = 1 + \sum_{i=1}^{Nc} X_i (\ln(X_i) + \ln[\Phi_i(\bar{x})] - \ln(z_i) - \ln[\Phi_i(\bar{z})] - 1) \quad (8)$$

در معادله‌ی (۸) $i=1, 2, \dots, Nc$ است.

رابطه زیر ارتباط کسر مولی با تعداد مول را برای هر جزء نشان می‌دهد:

$$x_i = \frac{X_i}{\sum_{i=1}^{Nc} X_i} \quad (9)$$

بنابراین، با استفاده از تغییر متغیر ارائه شده با معادله‌ی (۹)، معادله‌ی (۸) را تنها با شرط $X_i \geq 0$ کمینه کرد. در این صورت $\text{TPD}^* \geq 0$ نشان می‌دهد که سیستم به طور کامل پایدار و $\sum_{i=1}^{Nc} X_i \leq 1$ است و اگر $\text{TPD}^* < 0$ در این صورت $\sum_{i=1}^{Nc} X_i > 1$ و سیستم ناپایدار است. باید دقت کرد که برای فاز هیدرات همه

نیز باید در محاسبات در ساختار هیدرات به همدیگر متصل می‌شوند. هم چنین بین مولکول‌های گاز و آب در شبکه ساختار هیدرات نیروهای وان دروالسی ایجاد می‌شود که موجب پایداری هیدرات می‌شود. چهار نوع شبکه ساختاری H, II, I و بی نام [۱]، برای بلور هیدرات شناخته شده‌اند. پس از ارایه مدل ترمودینامیکی توسط وان دروالس و پلاتیو [۲] مطالعات بسیاری در زمینه پیش بینی خواص و شرایط تشکیل هیدرات صورت گرفته است [۳ و ۴]. میکلسن الگویی را برای تحلیل پایداری فازها در یک شرایط فشار و دمای معین ارایه داد که بر مبنای کمینه‌سازی فاصله صفحه بوسان از منحنی انرژی آزاد گیبس است [۵]. فیروزآبادی روش میکلسن را برای تحلیل پایداری هیدرات و محاسبه‌های تبخیر آبی با استفاده از روش‌های محاسبه‌های عددی انجام داده است [۶]. در این پژوهش، ابتدا سعی شده است تا با استفاده از روش کمینه سازی تابع فاصله‌ی صفحه‌ی بوسان بر رویه انرژی آزاد گیبس تحلیلی برای تعیین فازهای پایدار در تعادل فاز به دست آید و سپس برای فازهای ناپایدار محاسبه‌های تبخیر ناگهانی چند جزئی - چند فاز انجام تا ویژگی‌های فازهای حاضر در تعادل معلوم شود.

روش کمینه سازی فاصله‌ی صفحه‌ی بوسان بر منحنی انرژی آزاد گیبس (TPD)

منحنی انرژی آزاد گیبس برای سیستم‌های چند جزئی - چندفازی به شکل یک رویه فضایی است. در این صورت فاصله‌ی صفحه‌ی بوسان بر رویه انرژی آزاد گیبس در فضا به صورت تابع TPD تعریف می‌شود.

$$\text{TPD}(\bar{x}) = \sum_{i=1}^{Nc} x_i [\mu_i(\bar{x}) - \mu_i(\bar{z})] \quad (1)$$

در معادله‌ی بالا، \bar{z} ترکیب درصد کلی سیستم و $\text{TPD}(\bar{x})$ فاصله بین رویه انرژی آزاد گیبس و صفحه‌ی بوسان بر آن در ترکیب درصد \bar{x} فاز مورد بررسی است. هنگامی که تابع TPD با توجه به متغیرهای x_i ($i=1, 2, \dots, Nc$) کمینه شود، مقدار تابع کمینه شده (TPD^*) تحلیل پایداری مخلوط اولیه در غلظت \bar{x} را به ما می‌دهد. اگر $\text{TPD}^* \geq 0$ در این صورت سیستم به طور کامل پایدار و اگر $\text{TPD}^* < 0$ در این صورت سیستم ناپایدار است. در این کمینه‌سازی محدودیت‌هایی هم برای کسر مولی‌ها (x_i) وجود دارد که به شکل زیر است:

نوشته می‌شود:

فاز بخار همواره حاضر است به‌عنوان فاز مرجع در نظر گرفته می‌شود و برابری فوگاسیته‌ها در تعادل با پیدا کردن ریشه تابع زیر بررسی می‌شود.

$$F(P) = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NP} \ln \frac{f_{ij}}{f_{ir}} = 0 \quad (11)$$

برای ریشه یابی از روش خط سکانت استفاده شده است. با معلوم بودن دما و فشار، حدس‌های اولیه‌ای برای محاسبه غلظت اجزا در فازهای متفاوت در نظر گرفته می‌شود.

کسر مولی اجزاء در فاز بخار

کسر مولی i امین جزء در فاز بخار از معادله‌ی زیر به دست می‌آید:

$$x_{iv} = k_i x_{ilch} \quad (12)$$

که x_{ilch} ، کسر مولی i امین جزء در فاز مایع غنی از هیدروکربن و k_i ، ضریب توزیع هستند و از معادله‌ی ویلسون به دست می‌آید. کسر مولی آب در فاز بخار از قانون راولت به دست می‌آید. هرگاه کسر مولی آن در فاز مایع غنی از هیدروکربن 0.01 فرض شود.

$$x_{w,v} = \frac{P_w^{sat} x_{i,LCH}}{P} = \frac{P_w^{sat} (0.01)}{P} \quad (13)$$

کسر مولی اجزاء در فاز مایع غنی از آب

کسر مولی i امین جزء در فاز مایع غنی از آب $X_{i,lw}$ را با توجه به میزان کم انحلال هیدرو کربورها در آب، می‌توان از قانون هنری محاسبه کرد. اگر میزان انحلال بسیار کوچک باشد $[x_i < 1]$ با تقریب خوبی می‌توان نوشت:

$$H_{i,v} = \frac{f_i^v}{x_i} = \frac{P_i}{x_i} \quad (14)$$

که P_i فشار جزئی i امین جزء در فاز گاز است. اگر فشار جزئی i امین جزء برابر یک اتمسفر باشد میزان انحلال i امین جزء با معادله‌ی زیر به دست می‌آید.

اجزایی که در فاز مایع یا گاز وجود دارند وارد فاز هیدرات نمی‌شوند. بنابراین، معادله‌ی تابع TPD برای فاز هیدرات به صورت زیر

$$TPD(x) = \sum_{i=1}^{NHF+1} x_i [\mu_i(\bar{x}) - \mu_i(\bar{z})] \quad (10)$$

که NHF تعداد اجزای تشکیل دهنده فاز هیدرات موجود در فاز بخار به همراه مولکول آب است.

محاسبه فوگاسیته‌های اجزاء در فازهای مختلف

فاز بخار و مایع

برای محاسبه‌ی فوگاسیته و ضریب‌های فوگاسیته اجزا در فازهای مایع و بخار از معادله‌ی حالت استفاده می‌شود. در این پژوهش با توجه به پیشنهاد دانش و همکاران از معادله‌ی حالت VPT برای پیش بینی ضریب‌های فوگاسیته اجزا در فازهای گاز و مایع استفاده شده است [۷].

فاز هیدرات

در این پژوهش برای محاسبه‌ی فوگاسیته آب در فاز هیدرات از مدل وان دروالس - پلاتیو استفاده شده است [۸]. ابتدا فوگاسیته آب در فاز هیدرات خالی (مجازی) محاسبه شده و سپس فوگاسیته آب از فاز هیدرات محاسبه می‌شود [۹].

محاسبه‌ی فشار تعادلی سه فازی

برای انجام محاسبه‌ی فشار تعادلی چند جزئی چند فازی ابتدا در دمای مورد نظر فشاری حدس زده می‌شود و سپس با داشتن این دما و فشار و هم چنین حدس‌های اولیه برای کسر مولی‌های اجزای سازنده در فازهای مایع و بخار، فوگاسیته اجزاء با استفاده از معادله‌ی حالت ولدراما - پتل - تجا محاسبه می‌شود. برای هم گرایبی سریع تر برای فاز هیدرات به این صورت عمل می‌شود که ابتدا با استفاده از فوگاسیته‌های محاسبه شده برای مایع و توجه به این نکته که در حالت تعادل فوگاسیته یک سازنده در تمام فازها باهم برابر است کسر مولی سازنده‌ها در فاز هیدرات به دست می‌آید. حال با استفاده از این کسر مولی‌ها و استفاده از روش تنا [۱۰]، فوگاسیته اجزاء در فاز هیدرات به دست می‌آید. از آن جا که در محاسبه‌های تعادلی سیستم‌های حاوی هیدرات در این مقاله

کسر مولی اجزاء در فاز هیدرات

$$x_i = \frac{1}{H_{i,1}} \quad (15)$$

فرض می‌شود که فوگاسیته هر جزء در فاز هیدرات با فوگاسیته آن جزء در فاز گاز برابر است. در این حالت با استفاده از

جدول ۱- کسر مولی و مقدارهای فازهای تعادلی پس از انجام محاسبه‌های تبخیر ناگهانی برای سیستم I.

System	P(bar)	Composition			Phase Fraction		
		V	Lw	H(I)	V	Lw	H(I)
Methane Water	۱۰/۰۰	۰/۹۹۶۵۴	۰/۰۰۰۰۶	۰	۰/۵۰۱۷	۰/۴۹۸۲	۰
		۰/۰۰۳۶۴	۰/۹۹۹۹۴	۰			
Methane Water	۲۷/۰۱	۰/۹۹۸۵۱	۰/۰۰۰۰۴	۰/۱۷۷۱۸	۰/۵۰۰۷	۰/۴۷۶۱	۰/۰۲۳۲
		۰/۰۰۱۴۹	۰/۹۹۹۹۶	۰/۸۲۲۸۲			
Methane Water	۴۰/۰۰	۰/۹۹۹۸۵	۰/۰۰۰۰۳	۰/۱۷۴۶۹	۰/۴۵۶۱	۰/۱۵۲۲	۰/۴۰۱۷
		۰/۰۰۰۱۵	۰/۹۹۹۹۷	۰/۸۲۵۳۱			

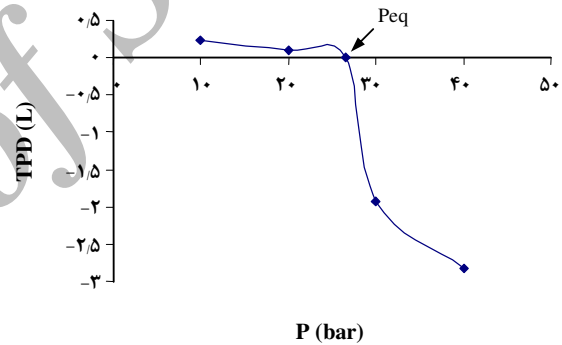
روش کمینه‌یابی الگوریتم ژنتیک

الگوریتم ژنتیک یکی از روش‌های بهینه‌سازی بر مبنای الگوهای زیست محیطی است که برخلاف روش‌های تحلیلی نیازی به مشتق‌گیری از تابع مورد نظر و ریشه‌یابی مشتق ندارد. ایده این روش بر مبنای نظری وراثت داروین بنا نهاده شده است و امکان بهینه‌سازی چندین متغیر را به صورت هم‌زمان فراهم می‌کند. یک الگوریتم ژنتیک شامل مراحل تولید جمعیت اولیه، کدگذاری متغیرها، ارزیابی متغیرها، انتخاب والدین، تبادل اطلاعات ژنتیکی و تکرار تا رسیدن به همگرایی است [۱].

نتیجه‌ها و بحث

این روش برای مخلوط‌های دو جزئی، سه جزئی و چهار جزئی با ترکیب‌های متان، اتان، پروپان و آب انجام شده است. برای محاسبه فوگاسیته اجزاء در فاز هیدرات از مدل وان‌دروالس - پلاتیو استفاده شده است. محاسبه‌ها در دمای ۲۷۴ K و فشارهای متفاوت انجام و نتیجه‌های آن برای فازهای بخار و مایع و هیدرات نشان داده شده است. هنگامی که TPD کمینه شده فاز مایع در یک فشار و دمای معین منفی شد فاز مایع ناپایدار بوده و به دو فاز پایدار مایع جدید و هیدرات شکسته می‌شود. تمامی واحدها به صورت مولی هستند.

سیستم I - سیستم دو جزئی متان و آب



شکل ۱ - تغییرهای تابع فاصله‌ی صفحه‌ی بوسان کمینه فاز مایع بر حسب فشار برای سیستم I.

معادله‌های (۱۶) و (۱۷) می‌توان کسر مولی اولیه اجزاء در فاز هیدرات به دست آورد.

$$x_i = \frac{\sum_{m=1}^{ncavity} v_m \theta_{im}}{1 + \sum_{m=1}^{ncavity} \sum_{j=1}^{nc} v_m \theta_{jm}} \quad (16)$$

$$\theta_{im} = \frac{c_{im} f_i}{NC} \quad (17)$$

$$1 + \sum_{j=1}^{nc} c_{jm} f_j$$

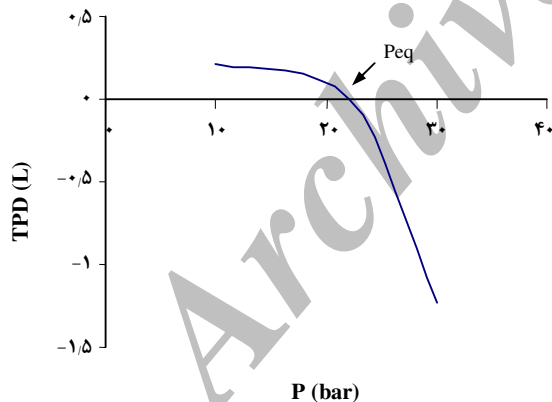
برای این سیستم نشان می دهد، هم چنین نتیجه های مربوط به محاسبه ی کسر مولی های تعادلی اجزا و مقادیرهای فازها پس از انجام محاسبه های تبخیر ناگهانی در جدول ۱ و تغییرهای مقادیرهای فازها بر حسب فشار در شکل ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲ - کسر مولی و مقادیرهای فازهای تعادلی پس از انجام محاسبه های تبخیر ناگهانی برای سیستم II.

System	P(bar)	Composition			Phase Fraction		
		V	Lw	H(I)	V	Lw	H(I)
Methane Ethane Water	۱۰/۰۰	۰/۹۳۳۲۱۰	۰/۰۰۰۰۹۸	.	۰/۹۶۳۴	۰/۰۴۹۴	۰/۰۰۰۰
		۰/۰۶۶۱۰۰	۰/۰۰۰۰۰۶	.			
		۰/۰۰۰۵۸۶	۰/۹۹۹۹۸۱	.			
Methane Ethane Water	۲۱/۶۵	۰/۹۴۶۲۰۰	۰/۰۰۰۰۷۰	۰/۱۰۲۴۱	۰/۹۵۲۷	۰/۰۳۲۴	۰/۰۱۴۹
		۰/۰۵۳۱۰۰	۰/۰۰۰۰۰۸۶	۰/۰۴۰۰۹			
		۰/۰۰۰۳۶۷	۰/۹۹۹۲۱۱	۰/۸۵۷۳۴			
Methane Ethane Water	۳۰/۰۰	۰/۹۵۱۰۷	۰/۰۰۰۰۹۳۱	۰/۱۳۲۰۱	۰/۵۷۲۶	۰/۰۰۳۱	۰/۴۲۵۲
		۰/۰۴۸۶	۰/۰۰۰۰۰۸۶	۰/۰۱۳۰۴			
		۰/۰۰۰۳۱۸	۰/۹۹۹۰۱۰	۰/۸۵۴۰۰			

بلوری هیدرات در این سیستم نیز ساختار نوع I و فشار تعادلی مخلوط ۲۱/۶۵ بار است .

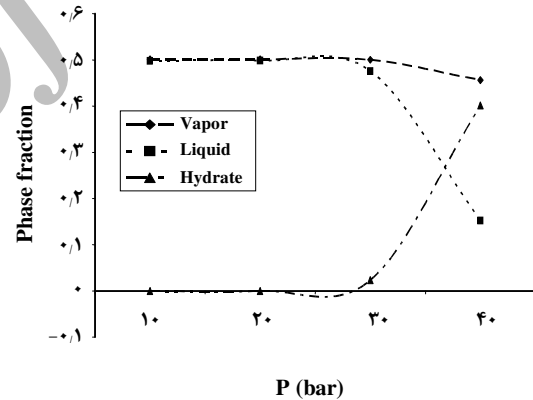
سیستم III - سیستم سه جزئی متان، پروپان و آب
ترکیب درصد اجزا برای مخلوط سه جزئی آب، متان، پروپان



شکل ۳ - تغییرهای تابع فاصله ی صفحه ی بوسان کمینه فاز مایع بر حسب فشار برای سیستم II.

به ترتیب ۰/۵، ۰/۴۹۸ و ۰/۰۰۲ است. با اضافه شدن پروپان به مخلوط ساختار بلوری هیدرات به ساختار نوع II تغییر می یابد. فشار تعادلی سه فاز برای این سیستم ۲۴/۲۲ بار است .

ساختار هیدرات تشکیل شده در این سیستم ساختار نوع I و فشار تعادلی محاسبه شده برابر ۲۷ بار است. ترکیب درصد اجزا برای سیستم بالا به ترتیب ۰/۵ و ۰/۵ برای متان و آب است. شکل ۱ تغییرهای تابع فاصله ی صفحه ی بوسان را بر حسب فشار



شکل ۲ - تغییرهای کسر فازهای تعادلی بر حسب فشار برای سیستم I.

همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است محل تلاقی نمودار تابع با محور طول ها (فشار) نشان دهنده فشار تعادلی سیستم است.

سیستم II - سیستم سه جزئی متان ، اتان و آب

شکل ۳ نشان دهنده تحلیل پایداری برای مخلوط سه جزئی آب، متان، اتان با ترکیب درصد ۰/۰۵، ۰/۹ و ۰/۰۵ است. ساختار

فازی برای این مخلوط ۹٫۴۲ بار و ساختار هیدرات تشکیل شده در این سیستم ساختار نوع II است. هم چنین جدول ۴ نشان می‌دهد که با افزایش فشار سیستم تا ۱۵ بار مقدار فاز هیدرات افزایش یافته و به تقریب ۵۰ درصد از مخلوط را تشکیل می‌دهد.

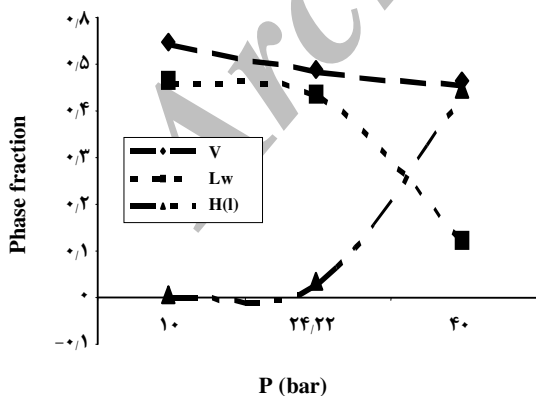
سیستم IV - سیستم چهار جزئی متان، اتان، پروپان و آب

این روش برای مخلوط چهار جزئی آب، متان، اتان و پروپان با ترکیب درصد ۰٫۰۵، ۰٫۰۹، ۰٫۰۲۵ و ۰٫۰۲۵ نیز انجام شده است. همان طور که در شکل ۷ نشان داده شده است فشار تعادلی سه

جدول ۳- کسر مولی و مقارهای فازهای تعادلی پس از انجام محاسبه‌های تبخیر ناگهانی برای سیستم IV.

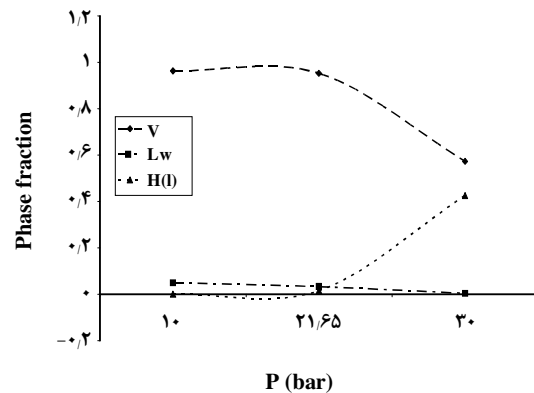
System	P(bar)	Composition			Phase Fraction		
		V	Lw	H(II)	V	Lw	H(II)
Methane	۵٫۰۰	۰٫۹۲۸۲۴	۰٫۰۰۰۱۰۶	۰	۰٫۹۶۱۸	۰٫۰۳۹۷	۰
Ethane		۰٫۰۳۵۴۱	۰٫۰۰۰۰۰۹	۰			
Propane		۰٫۰۳۵۲۹	۰٫۰۰۰۰۰۹	۰			
Water		۰٫۰۰۱۰۴	۰٫۹۹۹۸۷۷	۰			
Methane	۹٫۴۲	۰٫۹۴۶۳۳	۰٫۰۰۰۳۱۷	۰٫۰۶۵۵۰۲	۰٫۹۵۲۸	۰٫۰۲۸۶	۰٫۰۱۸۶
Ethane		۰٫۰۲۷۲۲	۰٫۰۰۰۰۱۶	۰٫۰۰۹۷۸۶			
Propane		۰٫۰۲۷۲۲	۰٫۰۰۰۰۱۶	۰٫۰۴۲۱۵۲			
Water		۰٫۰۰۰۷۸	۰٫۹۹۹۲۹۹	۰٫۸۸۲۵۶۱			
Methane	۱۵٫۰۰	۰٫۹۶۷۷۸	۰٫۰۰۴۲۲۱	۰٫۰۹۴۲۲۹	۰٫۵۲۶۴۵	۰٫۰۰۹۸	۰٫۵۱۶۵
Ethane		۰٫۰۱۴۳۱	۰٫۰۰۰۰۶۱۰	۰٫۰۰۵۴۳۲			
Propane		۰٫۰۱۴۳۰	۰٫۰۰۰۵۳۵	۰٫۰۱۹۲۹۵			
Water		۰٫۰۰۰۰۹	۰٫۹۹۴۴۵۱	۰٫۸۸۱۰۱۴			

شکل ۵ - تغییرهای تابع فاصله‌ی صفحه‌ی بوسان کمینه فاز مایع بر حسب فشار برای سیستم III.

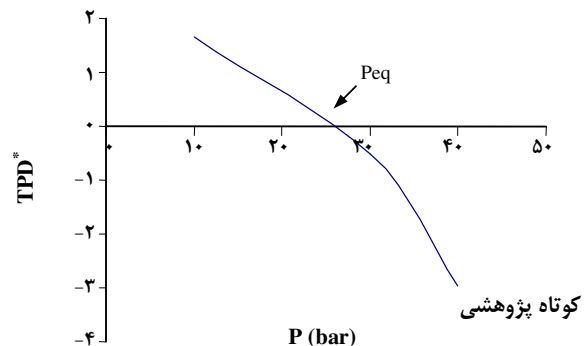


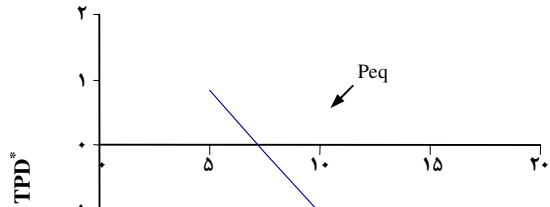
شکل ۶ - تغییرهای کسر فازهای تعادلی بر حسب فشار برای سیستم III.

۱۴۳



شکل ۴ - تغییرهای کسر فازهای تعادلی بر حسب فشار برای سیستم II.





شکل ۷ - تغییرهای تابع فاصله صفحه بوسان کمینه فاز مایع بر حسب فشار برای سیستم IV.

جدول ۴ - کسر مولی و مقارهای فازهای تعادلی پس از انجام محاسبه‌های تخییر ناگهانی برای سیستم IV.

System	P(bar)	Composition			Phase Fraction		
		V	Lw	H(II)	V	Lw	H(II)
Methane	۵/۰۰	۰/۹۲۸۲۴	۰/۰۰۰۱۰۶	۰/۰۰۰۰۰۰	۰/۹۶۱۸	۰/۰۳۹۷	۰
Ethane		۰/۰۳۵۴۱	۰/۰۰۰۰۰۰۹	۰			
Propane		۰/۰۳۵۲۹	۰/۰۰۰۰۰۰۹	۰			
Water		۰/۰۰۰۱۰۴	۰/۹۹۹۸۷۷	۰			
Methane	۹/۴۲	۰/۹۴۶۳۳	۰/۰۰۰۳۱۷	۰/۰۶۵۵۰۲	۰/۹۵۲۸	۰/۰۲۸۶	۰/۰۱۸۶
Ethane		۰/۰۲۷۲۲	۰/۰۰۰۰۰۱۶	۰/۰۰۰۹۷۸۶			
Propane		۰/۰۲۷۲۲	۰/۰۰۰۰۰۱۶	۰/۰۴۲۱۵۲			
Water		۰/۰۰۰۰۷۸	۰/۹۹۹۲۹۹	۰/۸۸۲۵۶۱			
Methane	۱۵/۰۰	۰/۹۶۷۷۸	۰/۰۰۴۲۲۱	۰/۰۹۴۲۲۹	۰/۵۲۶۴۵	۰/۰۰۹۸	۰/۵۱۶۵
Ethane		۰/۰۱۴۳۱	۰/۰۰۰۰۶۱۰	۰/۰۰۵۴۳۲			
Propane		۰/۰۱۴۳۰	۰/۰۰۰۰۵۳۵	۰/۰۱۹۲۹۵			
Water		۰/۰۰۰۰۰۹	۰/۹۹۴۴۵۱	۰/۸۸۱۰۱۴			

جدول ۵ - مقایسه فشارهای تعادلی محاسبه شده با فشارهای تعادلی به دست آمده از نرم افزار HWHYD.

Component	T(K)	P ^{calc} (bar)	P ^{HWHYD} (bar)	(%)Error
Methane	۲۷۴	۲۷/۰۱	۲۸/۳۶	۲/۶۱
Water				
Methane	۲۷۴	۲۱/۶۵	۲۱/۱۰	۲/۶۱
Ethane				
Water	۲۷۴	۲۴/۲۲	۲۳/۶۴	۲/۴۵
Propane				
Water	۲۷۴	۹/۴۲	۱۰/۱۰	۶/۷۳
Methane				
Ethane				
Propane				
Water				

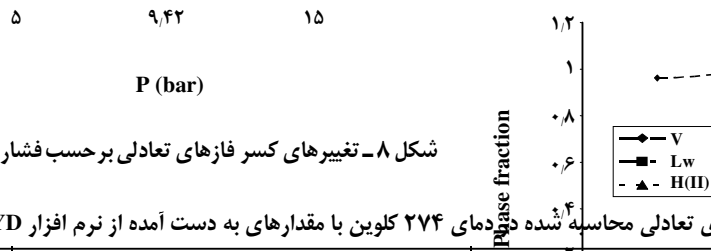
مقایسه نتیجه‌ها

است. مقدار خطای موجود نشان دهنده نتیجه‌های خوب روش ارایه شده است.

برای مقایسه مقدار درستی محاسبه‌های انجام شده، فشارهای تعادلی محاسبه شده با فشارهای به دست آمده از نرم افزار HWHYD که نرم افزار طراحی شده توسط دانش و همکاران است، مقایسه شد که نتیجه‌های آن در جدول ۵ نشان داده شده

نتیجه‌گیری نهایی

در این پژوهش، ابتدا با استفاده از تحلیل پایداری فازها به وسیله‌ی روش کمینه سازی تابع فاصله‌ی صفحه‌ی بوسان از



شکل ۸- تغییرهای کسر فازهای تعادلی بر حسب فشار برای سیستم IV.

جدول ۶- مقایسه‌ی کسر مولی‌ها ی تعادلی محاسبه شده در دمای ۲۷۴ کلون با مقدارهای به دست آمده از نرم افزار HWHYD.

System	Composition (Cal)			V [*]	Composition (HWHYD)			%Error
	V	Lw	H(II)		V [*]	Lw	H(II)	
Methane	۰.۹۹۸۵۱	۰.۰۰۰۰۴	۰.۱۷۷۱۸	۰.۹۹۸۵۱	۰.۰۰۰۰۵	۰.۱۷۶۹۸	۷.۰۳	
Water	۰.۰۰۱۴۹	۰.۹۹۹۹۶	۰.۸۲۲۸۲	۰.۰۱۲۵۱	۰.۹۹۹۹۵	۰.۸۲۳۰۲		
Methane	۰.۹۴۶۲	۰.۰۰۰۷۰	۰.۱۰۲۴۱	۰.۹۵۵۲	۰.۰۰۰۳۰	۰.۱۰۳۶۱	۶.۸۳	
Ethane	۰.۰۵۳۱	۰.۰۰۰۰۸۶	۰.۰۴۰۰۹	۰.۰۴۰۱	۰.۰۰۰۰۴۹	۰.۰۴۰۱۴		
Water	۰.۰۰۰۳۶۷	۰.۹۹۹۲۱۱	۰.۸۵۷۳۴	۰.۰۰۰۴۷۰	۰.۹۹۹۶۵۱	۰.۸۵۶۲۵		
Methane	۰.۹۹۷۹	۰.۰۰۰۰۳۲	۰.۱۱۴۳۲	۰.۹۹۱۸	۰.۰۰۰۳۳۹	۰.۱۱۷۷۹	۱۰.۱۲	
Propane	۰.۰۰۰۲۲	۰.۰۰۰۰۰۱	۰.۰۱۷۴۰	۰.۰۰۰۵۷	۰.۰۰۰۰۲۱	۰.۰۱۴۱۱		
Water	۰.۰۰۰۳۰	۰.۹۹۹۹۸۳	۰.۸۶۷۲۶	۰.۰۰۰۲۵۰	۰.۹۹۹۶۴۰	۰.۸۶۸۱۰		
Methane	۰.۹۴۶۳۳	۰.۰۰۰۳۱۷	۰.۰۵۹۴۰۲	۰.۹۶۱۳۱	۰.۰۰۰۰۹۷	۰.۰۸۵۴۰	۹.۴۶	
Ethane	۰.۰۲۷۲۲	۰.۰۰۰۰۱۶	۰.۰۰۹۷۸۶	۰.۰۱۶۰۰	۰.۰۰۰۰۲۱	۰.۰۰۷۸۶		
Propane	۰.۰۲۷۲۲	۰.۰۰۰۰۱۶	۰.۰۴۲۱۵۲	۰.۰۱۴۲۹	۰.۰۰۰۰۱۸	۰.۰۴۵۵۰		
Water	۰.۰۰۰۷۸	۰.۹۹۹۲۹۹	۰.۸۸۲۵۶۱	۰.۰۰۰۸۴۰	۰.۹۹۹۸۶	۰.۸۶۱۲۱		

جدول ۷- مقایسه‌ی مقدارهای فازهای تعادلی محاسبه شده در دمای ۲۷۴ کلون با مقدارهای به دست آمده از نرم افزار HWHYD.

System	Phase Fraction (Cal)			Phase Fraction (HWHYD)			%Error
	V	Lw	H(II)	V	Lw	H(II)	
Methane	۰.۵۰۰۷	۰.۴۷۶۱	۰.۰۲۳۲	۰.۶۱۰۴	۰.۳۶۲۷	۰.۰۲۶۹	۱۰.۱۰
Water							
Methane	۰.۹۵۲۷	۰.۰۳۲۴	۰.۰۱۴۹	۰.۹۳۴۱	۰.۰۴۷۷	۰.۰۱۸۲	۷.۶۶
Ethane							
Water	۰.۴۸۲۱	۰.۴۳۱۷	۰.۰۸۶۲	۰.۴۹۰۱	۰.۴۱۱۰	۰.۰۹۸۹	۱۳.۱۰
Propane							
Water	۰.۹۵۲۸	۰.۰۲۸۶	۰.۰۱۸۶	۰.۹۴۱۰	۰.۰۴۰۰	۰.۰۱۹۰	۷.۰۵
Methane							
Ethane							
Propane							
Water							

$\% \text{ Mean error} = 1/NP \sum \text{Error}$; $\% \text{ Error} = (p^{\text{HWHYD}} - p^{\text{calc}}) / p^{\text{HWHYD}}$; Mean error (pressure) = 3.603
 Mean error (mole fraction) = 8.36 ; Mean error (phase fraction) = 9.47.

در این فشار فاز مایع ناپایدار و به دو فاز هیدرات و مایع جدید شکسته شد. ساختار هیدرات تشکیل شده به صورت ساختار نوع I بود که با افزایش فشار مقدار فاز هیدرات به وجود آمده بدون تغییر ساختار افزایش یافت. محاسبه‌ها برای سیستم های سه جزئی متان، اتان و آب و هم چنین متان، پروپان و آب انجام شد. در سیستم سه جزئی اول مشخص شد که با افزایش سازنده اتان فاصله‌ی صفحه‌ی بوسان از منحنی انرژی آزاد گیبس TPD تعداد اجزای سیستم NC ضریب فوگاسیته ϕ پتانسیل شیمیایی μ تعداد حفره‌های نوع m V_m به ازای هر مولکول آب در شبکه بلوری C_{im} ضریب لانگمویر آمین جزء در حفره نوع m R ثابت گازها z ترکیب درصد خوراک NHF تعداد اجزای سازنده فاز هیدرات V فاز بخار L_w فاز مایع غنی از آب H فاز هیدرات

تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت و پشتیبانی شرکت گاز استان سمنان انجام شده که به این وسیله از حمایت آن‌ها تشکر به عمل می‌آید.

تاریخ دریافت: ۱۶/۱۱/۳۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۷/۶/۰۸

رویه انرژی آزاد گیبس تعداد فازهای حاضر در تعادل مشخص شد. سپس محاسبه‌های تبخیر ناگهانی سه فاز برای دست آوردن فشار تعادلی سه فاز و همچنین کسر مولی های تعادلی اجزاء انجام شد. در این پژوهش، تحلیل پایداری ابتدا برای سیستم دو جزئی متان و آب در دمای ۲۷۴ کلوین و فشارهای متفاوت انجام شد. سیستم تا فشار ۲۷/۱ بار شامل دو فاز بخار و مایع بود که فشار تعادلی سیستم در مقایسه با سیستم متان و آب به طور محسوسی کاهش یافت که این امر به علت افزایش مقدار فاز بخار و در نتیجه امکان تشکیل بیشتر فاز هیدرات توجیه می‌شود. در سیستم سه جزئی دوم، با وجود گاز پروپان ساختار هیدرات تشکیل شده تغییر کرد و ساختار نوع II تشکیل شد. محاسبه‌ها برای سیستم چهار جزئی متان، اتان، پروپان و آب نشان داد که فشار تعادلی سه فاز به علت حضور بیشتر گازها کاهش یافته و هم چنین وجود گاز پروپان باعث ایجاد ساختار نوع II می‌شود. نوع ساختار هیدرات تشکیل شده بستگی به نوع ترکیب‌های حاضر در تعادل داشته و با افزایش فشار به فشارهای بالاتر از فشار تعادلی در یک سیستم تنها مقدار جزء فازها تغییر می‌کند. این محاسبه‌ها نشان می‌دهد که انجام محاسبه‌های تحلیل پایداری فازها می‌تواند ساختار هیدرات تشکیل شده و همچنین تعداد فازهای حاضر در تعادل را به خوبی پیش بینی کند.

فهرست علائم

f	فوگاسیته
K	اختلاف پتانسیل شیمیایی
X	تعداد مول
x	کسر مولی

مراجع

- [1] Udachin, K.A., Ripmeester, J.A., A Complex Clathrate Hydrate Structure Showing Biomodal Guest Hydration, *Nature*, **397**, 420 (2006).
- [2] Van der Waals, J. H. and Platteeuw, J. C. , Clathrate Solution, *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 1 (1959).
- [3] Holder, G.D., Gorbin, G., Papadopoulos, K.D., Thermodynamic & Molecular Properties of Gas Hydrates Containing Mixtures Argon & Krypton, *I & EC Fund.*, **19**(3), 282 (1980).

- [4] Dharmawardhana, P.B., Parish, W. R., Sloan, E.D., "Experimental Thermodynamic Parameters for the Prediction of Natural Gas Hydrate Dissociation Conditions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **19**, p. 410 (1980).
- [5] Michelsen, M.L., The Isothermal Flash Problem, Part I, Stability, *Fluid Phase Equilibria*, **9**, 1 (1982).
- [6] Pan, H. and Firoozabadi, A., Complex Multiphase Equilibrium Calculations by Direct Minimization of Gibbs Free Energy by Use of Simulating Annealing, *SPE Res. Eval. Eng.*, 36-42, February (1998).
- [7] Avlonitis, D., Danesh, A., Todd, A.C., Prediction of VL & VLL Equilibria of Mixtures Containing Petroleum Reservoir Fluids, *Fluid Phase Equilibria*, **94**, p.181 (1997).
- [8] Bishnoi, P.R., Gupta, A.K., Englezos, P. and Kalogerakis, N., Multiphase Equilibrium Flash Calculations for Systems Containing Gas Hydrate, *Fluid Phase Equilibria*, **53**, 97 (1989).
- [۹] ملک علایی، م؛ ورامینیان، ف؛ تحلیل پایداری هیدرات در ایستگاه‌های گاز شهری با استفاده از الگوریتم ژنتیک، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی، دانشگاه سمنان (۱۳۸۶).
- [10] Cole, W.A., Goodwin, S.P., Flash Calculations for Gas Hydrates: A Rigorous Approach, *Chem. Eng. Sci.*, **45** (3), 569 (1990).
- [11] Chambers, L., "Practical Handbook of Genetic Algorithms", Vol.1 and 2, CRC Press, (1995).