تحلیل پایداري هیدرات گازي و محاسبه‌هاي تبخیر ناگهاني چند جزیي ـ چندفازي

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 ازمحاسبه‌های مربوط به تبخیر آنی انجام شود تا فازهای حاضر درتعادل تعیین شوند و بتوان به محاسبه ویژگی‌های تعادلی فازها پرداخت. در این پژوهش، تحلیل پایداری هیدرات در سیستم‌های گازی به وسیله‌ی کمینه سازی فاصله‌ی صفحه بوسان برمنحنی انرژی آزاد گیبس با روش الگوریتم ژنتیک مورد بررسی قرارگرفته است. محاسبه‌های ترمودینامیکی سیستم‌های چند جزیی ـ چند فازی به علت غیرخطی بودن زیاد بیشتر با پیچیدگی‌های زیادی همراه است. بنابراین، به کارگیری روش‌های بهینه‌سازی تصادفی همانند الگوریتم ژنتیک (GA) می‌تواند به‌عنوان 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 ـ پتل ـ تجا (VPT) و برای محاسبه فوگاسیته آب در فاز هیدرات از مدل واندروالس ـ پلاتیو (VDW-P) استفاده شده است. تحلیل پایداری هیدرات برای سیستم شامل آب و متان با ساختار هیدرات نوع I، سیستم سه جزیی آب، متان و اتان با ساختار هیدرات نوع I، سیستم سه جزیی آب و متان و پروپان با ساختار هیدرات نوع II، و سیستم چهار جزیی 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 ارایه شده از دقت بسیار خوبی برخوردار است.

واژه های 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 لوله های 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 دی اکسید در فضای موجود میان مولکول‌های آب در ساختار بلوری به‌وجود می‌آیند. هیدرات‌های گازی از نظر ظاهری شبیه به یخ هستند اما در فشارهای بسیار بالاتر از تشکیل یخ به وجود می آیند. مولکول های آب به‌وسیله‌ی

Archive of SID

www.SID.ir

*پیوند هیدروژنی در ساختار هیدرات به همدیگر متصل می شوند. هم چنین بین مولکول‌های گاز و آب در شبکه ساختار هیدرات نیروهای وان‌دروالسی ایجاد می‌شود که موجب پایداری هیدرات می‌شود. چهار نوع شبکه ساختاری H,II,I و بی‌نام [۱]، برای بلور هیدرات شناخته شده‌اند. پس از ارایه مدل ترمودینامیکی توسط وان‌دروالس و پلاتیو [۲] مطالعات بسیاری در زمینه پیش بینی خواص و شرایط تشکیل هیدرات صورت گرفته است [۳و۴]. *میکلسن* الگویی را برای تحلیل پایداری فازها در یک شرایط فشار و دمای معین ارایه داد که برمبنای کمینه‌سازی فاصله صفحه بوسان از منحنی انرژی آزاد گیبس است [۵]. *فیروزآبادی* روش *میکلسن* را برای تحلیل پایداری هیدرات و محاسبه‌های تبخیر آنی 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 فازی به‌دست آید و سپس برای فازهای ناپایدار محاسبه‌های تبخیر ناگهانی چند جزیی ـ چند فازی انجام تا ویژگی‌های فازهای حاضر در تعادل معلوم شود.

روش کمینه سازي فاصله‌ي صفحه‌ي بوسان برمنحني انرژي آزادگيبس (TPD)

منحنی انرژی آزاد گیبس برای سیستم‌های چند جزیی ـ چندفازی به شکل یک رویه فضایی است. دراین صورت فاصله‌ی صفحه‌ی بوسان بر رویه انرژی آزادگیبس درفضا به صورت تابع TPD تعریف می شود.

$$TPD(\bar{x})=\sum_{i=1}^{Nc} x_i\left[\mu_i(\bar{x})-\mu_i(\bar{Z})\right] \qquad (1)$$

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

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

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

$$0\leq x_i\leq 1 \qquad (i=1,2,\ldots,Nc) \qquad (3)$$

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

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

$$\mu_i=\mu_i^{\circ}+RTLn\frac{\hat{f}_i}{f_i^{\circ}} \qquad (5)$$

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

$$\Phi_i(\bar{x})=\frac{\hat{f}_i(\bar{x})}{x_iP} \qquad (6)$$

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

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

$$TPD(\bar{X})=1+\sum X_i\left(\ln(X_i)+\ln[\Phi_i(\bar{x})]-\ln(Z_i)-\ln[\Phi_i(\bar{Z})]-1\right) \qquad (8)$$

در معادله‌ی (۸) i=۱,۲...NC است.

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

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

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

Archive of SID

www.SID.ir

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

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

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

محاسبه فوگاسیته هاي اجزاء در فازهاي مختلف

فاز بخار و مایع

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

فاز هیدرات

در این پژوهش برای محاسبه‌ی فوگاسیته آب در فاز هیدرات از مدل وان‌دروالس ـ 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].

محاسبه‌ي فشار تعادلي سه فازي

برای انجام محاسبه‌ی فشار تعادلی چند جزیی 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 ـ پتل ـ تجا محاسبه می‌شود. برای هم گرایی سریع تر برای فازهیدرات به این صورت عمل می‌شود که ابتدا با استفاده از فوگاسیته‌های محاسبه شده برای مایع و توجه به این نکته که درحالت تعادل فوگاسیته یک سازنده در تمام فازها باهم برابر است کسر مولی سازنده‌ها در فاز هیدرات به‌دست می‌آید. حال با استفاده از این کسر مولی‌ها و استفاده از روش تتا [۱۰]، فوگاسیته اجزاء در فاز هیدرات به‌دست می‌آید. از آن جا که در محاسبه‌های تعادلی سیستم‌های حاوی هیدرات در این مقاله نوشته می‌شود:

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

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

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 مولي اجزاء در فاز بخار

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

$$x_{iv}=k_i x_{il_{ch}} \qquad (12)$$

که $x_{il_{ch}}$، 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 رائولت به دست می‌آید. هرگاه کسر مولی آن در فاز مایع غنی از هیدروکربن ۰/۰۱ فرض شود.

$$x_{w,v}=\frac{P_w^{sat}x_{i,L_{CH}}}{P}=\frac{P_w^{sat}(0/01)}{P} \qquad (13)$$

کسر مولي اجزاء در فاز مایع غني 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<<۱] با تقریب خوبی می‌توان نوشت:

$$H_{i,1}=\frac{f_i^{\,v}}{x_i}=\frac{P_i}{x_i} \qquad (14)$$

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

Archive of SID
www.SID.ir

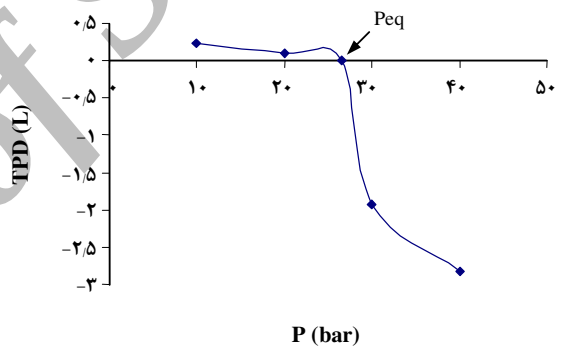
$$x_i = \frac{1}{H_{i,1}} \qquad (۱۵)$$

کسر مولي اجزاء در فاز هيدرات

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

جدول ۱ـ 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	۰/۸۴۵۳۱			



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

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

$$x_i = \frac{\sum_{m=1}^{ncavity} v_m \theta_{im}}{1 + \sum_{m=1}^{ncavity} \sum_{j=1}^{nc} v_m \theta_{jm}} \qquad (۱۶)$$

$$\theta_{im} = \frac{c_{im} f_i}{1 + \sum_{j=1}^{NC} c_{jm} f_i} \qquad (۱۷)$$

روش کمینه‌یابي الگوريتم ژنتيک

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

نتيجه‌ها و بحث

این روش برای مخلوط های دو جزیی، سه جزیی و چهار جزیی با ترکیب‌های متان، اتان، پروپان و آب انجام شده است. برای محاسبه فوگاسیته اجزاء در فاز هیدرات از مدل وان‌دروالس ـ 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 می شود. تمامی واحدها به صورت مولی هستند.

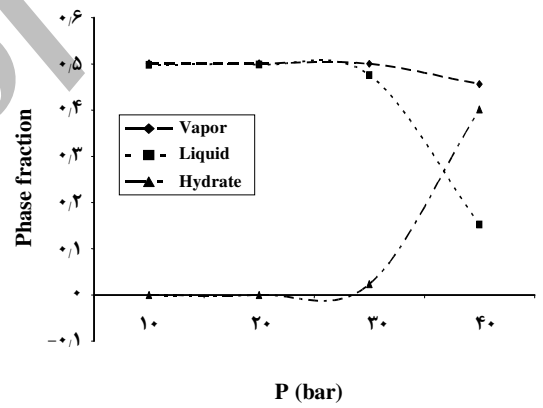
سيستم I ـ سيستم دو جزيي متان و آب

Archive of SID
www.SID.ir

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 فاصله‌ی صفحه‌ی بوسان را بر حسب فشار برای این سیستم نشان می دهد، هم چنین نتیجه‌های مربوط به محاسبه‌ی کسر مولی های تعادلی اجزا و مقدارهای فازها پس از انجام محاسبه‌های تبخیر ناگهانی در جدول ۱ و تغییرهای مقدارهای فازها بر حسب فشـار در شکل ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲ ـ کسر مولی و مقدارهای فازهای تعادلی پس از انجام محاسبه‌های 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	۰/۹۶۳۴	۰/۰۴۹۴	۰/۰۰۰
		۰/۰۶۶۱۰۰	۰/۰۰۰۰۰۶	۰			
		۰/۰۰۰۵۸۶	۰/۹۹۹۹۸۱	۰			
Methane Ethane Water	۲۱/۶۵	۰/۹۴۶۲۰۰	۰/۰۰۰۷۰۰	۰/۱۰۲۴۱	۰/۹۵۲۷	۰/۰۳۲۴	۰/۰۱۴۹
		۰/۰۵۳۱۰۰	۰/۰۰۰۰۸۶	۰/۰۴۰۰۹			
		۰/۰۰۰۳۶۷	۰/۹۹۹۲۱۱	۰/۸۵۷۳۴			
Methane Ethane Water	۳۰/۰۰	۰/۹۵۱۰۷	۰/۰۰۰۹۳۱	۰/۱۳۲۰۱	۰/۵۷۲۶	۰/۰۰۳۱	۰/۴۲۵۲
		۰/۰۴۸۶	۰/۰۰۰۰۸۶	۰/۰۱۳۰۴			
		۰/۰۰۰۳۱۸	۰/۹۹۹۰۱۰	۰/۸۵۴۰۰			



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

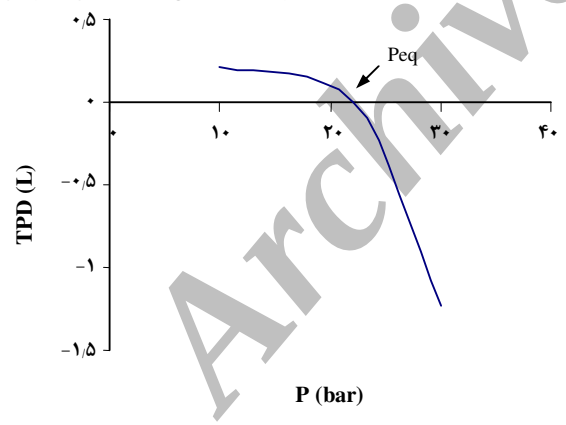
همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است محل تلاقی نمودار تابع با محور طول ها (فشار) نشان دهنده فشار تعادلی سیستم است.

سیستم II ـ سیستم سه جزیي متان ، اتان و آب

شکل ۳ نشان دهنده تحلیل پایداری برای مخلوط سه جزیی آب، متان، اتان با ترکیب درصد ۰/۰۵، ۰/۹ و ۰/۰۵ است. ساختار بلوری هیدرات در این سیستم نیز ساختار نوع I و فشار تعادلی مخلوط ۲۱/۶۵ بار است .

سیستم III ـ سیستم سه جزیي متان، پروپان و آب

ترکیب درصد اجـزا برای مخلوط سه جزیی آب، متـان، پروپان



شکل ۳ ـ تغییرهای تابع فاصله‌ی صفحه‌ی 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 فازی برای این سیستم ۲۴/۲۲ بار است .

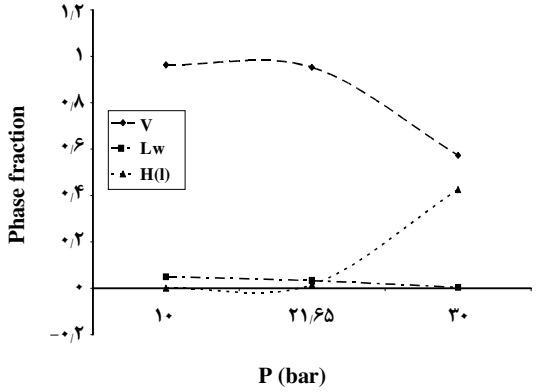
Archive of SID
www.SID.ir

سیستم IV ـ سیستم چهار جزیی متان، اتان، پروپان و آب

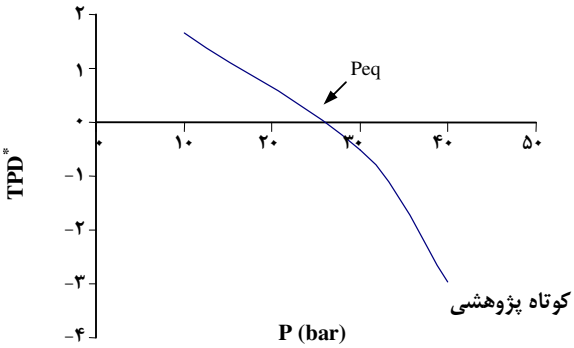
این روش برای مخلوط چهار جزیی آب، متان، اتان و پروپان با ترکیب درصد ۰/۰۵، ۰/۹، ۰/۰۲۵ و ۰/۰۲۵ نیز انجام شده است. همان طور که در شکل ۷ نشان داده شده است فشار تعادلی سه فازی برای این مخلوط ۹/۴۲ بار و ساختار هیدرات تشکیل شده در این سیستم ساختار نوع II است. هم چنین جدول ۴ نشان می‌دهد که با افزایش فشار سیستم تا ۱۵ بار مقدار فاز هیدرات افزایش یافته و به تقریب ۵۰ درصد از مخلوط را تشکیل می‌دهد.

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

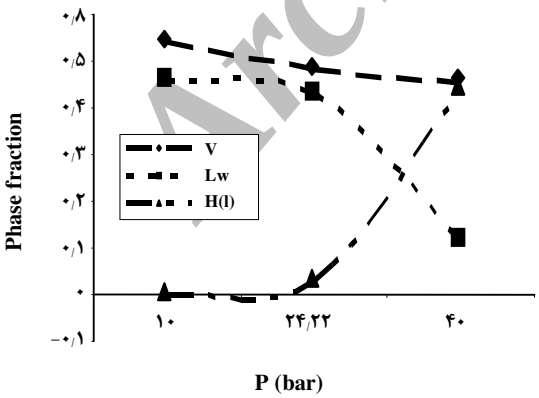
System	P(bar)	Composition			Phase Fraction		
		V	Lw	H(II)	V	Lw	H(II)
Methane	۵/۰۰	۰/۹۲۸۲۴	۰/۰۰۰۱۰۶	۰	۰/۹۶۱۸	۰/۰۳۹۷	۰
Ethane		۰/۰۳۵۴۱	۰/۰۰۰۰۰۹	۰			
Propane		۰/۰۳۵۲۹	۰/۰۰۰۰۰۹	۰			
Water		۰/۰۰۱۰۴	۰/۹۹۹۸۷۷	۰			
Methane	۹/۴۲	۰/۹۴۶۳۳	۰/۰۰۰۳۱۷	۰/۰۶۵۵۰۲	۰/۹۵۲۸	۰/۰۲۸۶	۰/۰۱۸۶
Ethane		۰/۰۲۷۲۲	۰/۰۰۰۰۱۶	۰/۰۰۹۷۸۶			
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	۰/۰۰۰۶۱۰	۰/۰۰۵۴۳۲			
Propane		۰/۰۱۴۳۰	۰/۰۰۰۵۳۵	۰/۰۱۹۲۹۵			
Water		۰/۰۰۰۰۹	۰/۹۹۴۴۵۱	۰/۸۸۱۰۱۴			



شکل ۴ـ تغییرهای کسر فازهای تعادلی برحسب فشار برای سیستم II.



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

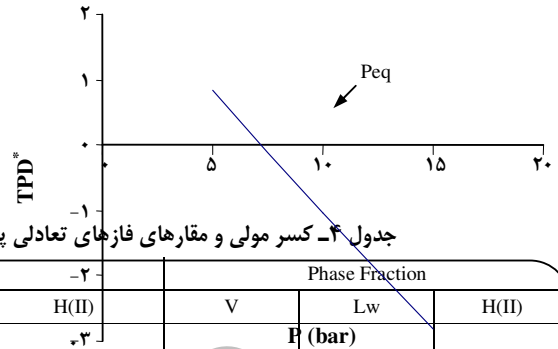


شکل ۶ ـ تغییرهای کسر فازهای تعادلی برحسب فشار برای سیستم III.

کوتاه پژوهشی

Archive of SID

www.SID.ir



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

جدول ۴ـ 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	۰/۰۰۰۶۱۰	۰/۰۰۵۴۳۲			
Propane		۰/۰۱۴۳۰	۰/۰۰۰۵۳۵	۰/۰۱۹۲۹۵			
Water		۰/۰۰۰۰۹	۰/۹۹۹۴۴۵۱	۰/۸۸۱۰۱۴			

جدول ۵ ـ 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 Water	۲۷۴	۲۷.۰۱	۲۸/۳۶	۲/۶۱
Methane Ethane Water	۲۷۴	۲۱/۶۵	۲۱/۱۰	۲/۶۱
Methane Propane Water	۲۷۴	۲۴/۲۲	۲۳/۶۴	۲/۴۵
Methane Ethane Propane Water	۲۷۴	۹/۴۲	۱۰/۱۰	۶/۷۳

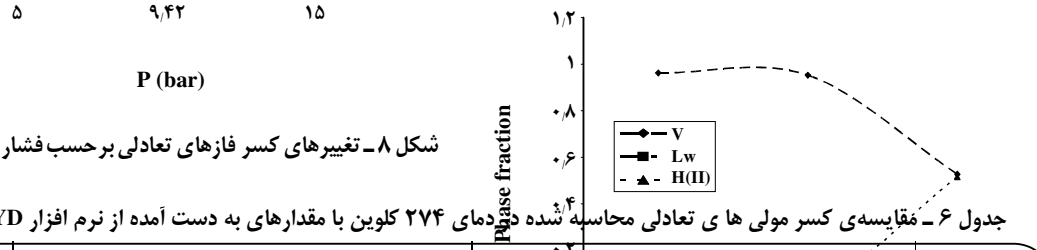
مقایسه نتیجه‌ها

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

نتیجه‌گیری نهایی

Archive of SID
www.SID.ir

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



شکل ۸ ـ تغییرهای کسر فازهای تعادلی برحسب فشار برای سیستم IV.

جدول ۶ ـ مقایسه‌ی کسر مولی ها ی تعادلی محاسبه شده در دمای ۲۷۴ کلوین با مقدارهای به دست آمده از نرم افزار HWHYD.

System	Composition (Cal)			Composition (HWHYD)			%Error
	V	Lw	H(II)	V	Lw	H(II)	
Methane	۰/۹۹۸۵۱	۰/۰۰۰۰۴	۰/۱۷۷۱۸	۰/۹۸۷۲۵	۰/۰۰۰۰۵	۰/۱۷۶۹۸	۷/۰۳
Water	۰/۰۰۱۴۹	۰/۹۹۹۹۶	۰/۸۲۲۸۲	۰/۰۱۲۵۱	۰/۹۹۹۹۵	۰/۸۲۳۰۲	
Methane	۰/۹۴۶۲	۰/۰۰۰۷۰۰	۰/۱۰۲۴۱	۰/۹۵۵۲	۰/۰۰۰۳۰۰	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	۰/۰۰۲۲	۰/۰۰۰۰۰۱	۰/۰۱۷۴۰	۰/۰۰۵۷	۰/۰۰۰۰۲۱	۰/۰۱۴۱۱	
Water	۰/۰۰۰۳۰	۰/۹۹۹۹۸۳	۰/۸۶۷۲۶	۰/۰۰۲۵۰	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	۰/۰۰۸۴۰	۰/۹۹۹۸۶	۰/۸۶۱۲۱	

جدول ۷ ـ مقایسه‌ی مقدارهای فازهای تعادلی محاسبه شده در دمای ۲۷۴ کلوین 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 Water	۰/۵۰۰۷	۰/۴۷۶۱	۰/۰۲۳۲	۰/۶۱۰۴	۰/۳۶۲۷	۰/۰۲۶۹	۱۰/۱۰
Methane Ethane Water	۰/۹۵۲۷	۰/۰۳۲۴	۰/۰۱۴۹	۰/۹۳۴۱	۰/۰۴۷۷	۰/۰۱۸۲	۷/۶۶
Methane Propane Water	۰/۴۸۲۱	۰/۴۳۱۷	۰/۰۸۶۲	۰/۴۹۰۱	۰/۴۱۱۰	۰/۰۹۸۹	۱۳/۱۰
Methane Ethane Propane Water	۰/۹۵۲۸	۰/۰۲۸۶	۰/۰۱۸۶	۰/۹۴۱۰	۰/۰۴۰۰	۰/۰۱۹۰	۷/۰۵

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

Archive of SID
www.SID.ir

رویه انرژی آزاد گیبس تعداد فازهای حاضر در تعادل مشخص شد. سپس محاسبه‌های تبخیر ناگهانی سه فازی برای به دست آوردن فشار تعادلی سه فاز و همچنین کسر مولی های تعادلی اجزاء انجام شد. در این پژوهش، تحلیل پایداری ابتدا برای سیستم دو جزیی 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 می شود. در سیستم سه جزیی دوم، با وجود گاز پروپان ساختار هیدرات تشکیل شده تغییر کرد و ساختار نوع II تشکیل شد. محاسبه‌ها برای سیستم چهار جزیی متان، اتان، پروپان و آب نشان داد که فشار تعادلی سه فازی به علت حضور بیشتر گازها کاهش یافته و هم چنین وجود گاز پروپان باعث ایجاد ساختار نوع II می شود. 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 می کند. این محاسبه‌ها نشان می‌دهد که انجام محاسبه‌های تحلیل پایداری فازها می تواند ساختار هیدرات تشکیل شده و همچنین تعداد فازهای حاضر در تعادل را به خوبی پیش بینی کند.

فهرست علایم

فوگاسیته	f
اختلاف پتانسیل شیمیایی	K
تعداد مول	X
کسر مولی	x
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 جزیی متان، اتان و آب و هم چنین متان، پروپان و آب انجام شد. در سیستم سه جزیی اول مشخص شد کـه 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 به ازای هر مولکول آب در شبکه بلوری	ν_m
ضریب لانگمویر iامین جزء در حفره نوع m	C_{im}
ثابت گازها	R
ترکیب درصد خوراک	z
تعداد اجزای سازنده فاز هیدرات	NHF
فاز بخار	V
فاز مایع غنی از آب	L_W
فاز هیدرات	H

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: ۸۶/۱۱/۳۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۷/۶/۴

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).

Archive of SID
www.SID.ir

[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. Fudam.*, **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).

Archive of SID

www.SID.ir