

مقایسه مدل‌های ترمودینامیکی پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات گازی*

(یادداشت پژوهشی)

محمد علی فنایی شیخ الاسلامی^(۱) یاسین نوذری اول^(۲)

چکیده در این مقاله عملکرد چندین مدل مختلف ارائه شده توسط محققین در زمینه پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات گازی مورد مقایسه قرار گرفته است. مدل‌های مذکور عبارتند از: مدل به کار رفته در نرم افزار CSMHYD (تهیه شده توسط تیم تحت سرپرستی دکتر اسلون)، مدل به کار رفته در نرم افزار HYSYS، مدل چن-جو و نیز مدل ارائه شده توسط آندرسون و همکاران. بر خلاف مدل چن-جو، مابقی مدل‌های مورد مقایسه بر پایه مدل واندروالس-پلاتو توسعه یافته‌اند. به منظور بررسی صحت عملکرد و میزان دقت مدل‌های فوق، از داده‌های تجربی موجود در مقالات استفاده شده است. در بیان میزان خطا نیز از درصد انحراف میانگین مطلق فشار استفاده گردیده است. مقایسه نتایج حاصله با داده‌های تجربی نشان می‌دهد که کمترین و بیشترین میزان خطا به ترتیب حاصل از مدل آندرسون و مدل استفاده شده در نرم افزار HYSYS می‌باشند. سپس در مرحله بعد مدل آندرسون به منظور پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات در حضور pTSA تصحیح گردیده و با داده‌های تجربی مورد مقایسه قرار گرفته است. همخوانی قابل قبولی مابین داده‌های تجربی و نتایج حاصله از مدل مذکور مشاهده گردید.

واژه‌های کلیدی هیدرات گازی، شرایط تعادلی تشکیل هیدرات، مدل‌های ترمودینامیکی.

Comparison between Several Models of Prediction of Gas Hydrate Equilibrium Conditions

M. A. Fanaei

Y. Nozari

Abstract In this article, the performances of several models proposed by researchers in the field of the prediction of hydrate equilibrium conditions are compared. They include: model used in CSMHYD software (presented by Sloan et al.), model used in HYSYS software, Chen-Guo model and Anderson model. All of the above models except Chen-Guo are developed based on van der Waals-Platteeuw model. To comparing the performances and accuracy of the above models, many sets of published data have been used. Average absolute deviation of pressure (AADP) applied as criterion to show error of each models. Comparison between the results and experimental data shows that Anderson model and model used in the HYSYS software have the minimum and maximum AADP, respectively. In the next step, Anderson model modified for presence of ρ -TSA (ρ -Toluene Sulfuric Acid) as a promoter. The Results of modified Anderson model shows good agreement with the experimental data.

Key Words Gas Hydrate, Thermodynamic Models, Hydrate Equilibrium Conditions.

*نسخه‌ی اول مقاله در تاریخ ۸۵/۱۲/۲۷ و نسخه‌ی نهایی آن در تاریخ ۸۷/۶/۱۳ به دفتر نشریه رسیده است

(۱) نویسنده مسئول، استادیار، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

(۲) کارشناس ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

مقدمه

مربوط به یک واکنش شبه شیمیایی برای تشکیل هیدرات اولیه و دومین مرحله، مربوط به جذب مولکول‌های گازی کوچک‌تر در حفره‌های به هم پیوسته هیدرات اولیه (قفسه‌های^{۱۲} ۵) می‌باشد. این مدل توانایی انجام محاسبات تشکیل هیدرات در گازهای خالص و مخلوط‌های گازی را دارد [5]. در سال ۲۰۰۲ بالارد و اسلون، مدلی بر پایه برابری فوگاسیته آب در فاز هیدرات و فازهای دیگر (آب یا یخ) ارائه دادند. در این مدل سعی شده تا دو فرض موجود در مدل واندروالس-پلاتو، یعنی ایده‌آل بودن فاز هیدرات و یکسان بودن شرایط هیدرات خالی استاندارد برای تمامی ترکیب‌های گازی در یک ساختار مشخص، حذف شوند [6]. در سال ۲۰۰۳ کلادا و سندلر بر پایه مدل واندروالس-پلاتو، ارائه کردند، که دارای توانایی پیشگویی شرایط تشکیل هیدرات، برای مخلوط‌های گازی بود. از فرض برابری فوگاسیته آب در فازهای مختلف در این مدل استفاده شده است [7]. آندرسون و همکاران در سال ۲۰۰۵ مدلی بر اساس تئوری واندروالس-پلاتو ارائه کردند که قابلیت پیش‌گویی شرایط تشکیل هیدرات مخلوط‌های گازی را دارا می‌باشد. در این مدل از تابع وانت هوف برای محاسبه ثابت لانگمور استفاده شده است [8]. در نرم افزار HYSYS نیز از مدل اصلاح شده پاریش-پرازنیتز برای محاسبات تعادلی هیدرات استفاده شده است [9]. در این مقاله، ابتدا مطالبی مختصر پیرامون مدل واندروالس-پلاتو و شکل اصلاح شده آن توسط پاریش-پرازنیتز، ارائه شده است. این دو مدل مبنای بسیاری از مدل‌های دیگر می‌باشند، سپس ویژگی‌های مدل‌هایی چون چن-جو، آندرسون و مدل‌های به کار رفته در نرم افزارهای CSMYHD و HYSYS با یکدیگر مقایسه شده است.

بررسی مدل‌های مختلف

پیش از بررسی مدل‌های ترمودینامیکی تشکیل هیدرات، توضیحی پیرامون ساختارهای مختلف هیدرات‌های گازی داده می‌شود تا مدل‌های مورد

پیش از ۷۰ سال است که هیدرات‌های گازی به عنوان مشکل خطوط انتقال گاز مطرح شده‌اند. بنابراین اکثر تحقیق‌های انجام شده در این زمینه، مربوط به شرایط عملیاتی تشکیل هیدرات و تأثیر مواد باز دارنده از تشکیل آن‌ها می‌باشد. به هر حال در دو دهه اخیر، جنبه‌های مثبت استفاده از هیدرات‌های گازی، در ذخیره‌سازی، انتقال گاز طبیعی و جداسازی مخلوط‌های گازی مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعات نشان می‌دهد که هر متر مکعب هیدرات گازی می‌تواند در حدود ۱۷۰ متر مکعب گاز طبیعی دارای شرایط استاندارد را در خود ذخیره نماید. بنابراین با توجه به شرایط عملیاتی تولید و نگهداری هیدرات‌های گازی، استفاده از آن‌ها به منظور ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی (NGH) با روش‌های مرسوم فشرده سازی نظیر، CNG و LNG، گاز طبیعی قابل رقابت بوده و دارای توجیه اقتصادی است [1]. برای طراحی واحدهای صنعتی تولید هیدرات گازی، در اختیار داشتن مدل‌های ترمودینامیکی قابل اعتماد برای پیش‌بینی شرایط عملیاتی تشکیل هیدرات و نیز ترکیب و ساختار آن از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد. از جمله مهم‌ترین و اولین مدل‌های ارائه شده در این زمینه می‌توان به مدل واندروالس و پلاتو اشاره کرد که در سال ۱۹۵۹ ارائه شده است [2]. در این مدل از روابط ترمودینامیک کلاسیک و آماری به ترتیب برای محاسبه پتانسیل شیمیایی آب در ساختار هیدرات استاندارد (تهی) و واقعی (پر) استفاده شده است. این مدل در سال‌های بعد، توسط تعداد زیادی از محققان اصلاح شد. از مهم‌ترین اصلاح انجام شده بر روی این مدل، اصلاحی است که توسط پاریش-پرازنیتز در سال ۱۹۷۲ ارائه شد [3]. شایان ذکر است که فرم اصلاح شده مدل فوق توسط اسلون و در سال ۱۹۹۸ به عنوان مبنای محاسبات نرم افزار CSMHYD مورد استفاده قرار گرفت [4]. همچنین چن-جو در سال ۱۹۹۸، مدلی که بر اساس یک سازوکار دو مرحله‌ای در تشکیل هیدرات ارائه کردند. در این مدل، اولین مرحله،

دوم؛ به صورت $5^{12}6^4$ نمایش داده می‌شوند، شکل (۱) [4].

مدل واندروالس - پلاتو. مدل‌های ارائه شده در ۴۰ سال اخیر، برای محاسبات تعادلی تشکیل هیدرات، معمولاً شکل توسعه یافته یا اصلاح شده مدل واندروالس - پلاتو و پاریش - پرازنیتز می‌باشند [6]. در مدل واندروالس - پلاتو تشکیل هیدرات دو مرحله‌ای فرض می‌شود. در مرحله نخست تشکیل قفس‌های خالی هیدرات (هیدرات استاندارد) توسط آب خالص فرض می‌شود. مرحله دوم، ساختار قفسی هیدرات توسط ملکول‌های مهمان پر می‌شود، شکل (۲). این مدل هیدرات تهی، به مثابه مواد جاذبی تلقی می‌شوند که ملکول‌های مهمان را در قفس‌های خود جذب می‌کنند. به همین دلیل از نظریه جذب لانگمور در این مدل استفاده می‌شود. از ترمودینامیک آماری برای محاسبه پتانسیل شیمیایی آب در ساختار هیدرات پر، [2] و از ترمودینامیک کلاسیک برای محاسبه پتانسیل شیمیایی آب در ساختار هیدرات استاندارد [3] استفاده شده است.

بحث، درکی آسان تر فراهم شود.

ساختارهای کریستالی هیدرات عبارتند از:

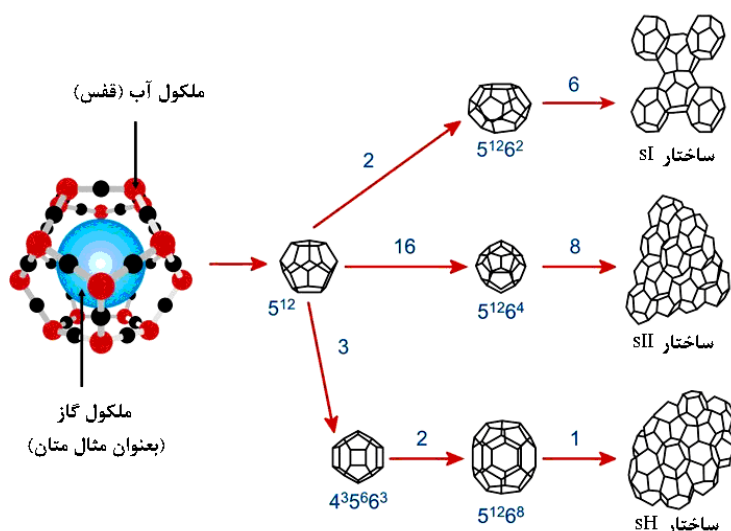
الف) ساختار نوع اول یا sI

ب) ساختار نوع دوم یا sII

ج) ساختار نوع سوم یا sH.

تشکیل هر یک از ساختارهای یاد شده، به نوع مولکول‌های مهمان و برهم‌کنش میان آن‌ها بستگی دارد. برای مثال هیدرات با ساختار sI برای مولکول‌های کوچک، مانند متان و آرگون؛ هیدرات با ساختار sII برای مولکول‌های بزرگتر، مانند پروپان و بوتان و هیدرات با ساختار sH بیشتر برای مولکول‌های درشت مانند هیدروکربن‌هایی با بیش از پنج اتم کربن بوجود می‌آیند. از ساختار نوع سوم به دلیل داده‌های تجربی محدود، در این مقاله بحثی نشده است.

ساختارهای اول و دوم از دو نوع قفسه کوچک و بزرگ تشکیل شده‌اند. قفسه‌های کوچک در هر دو ساختار یکسان بوده و به صورت 5^{12} نمایش داده می‌شوند. این عدد بیانگر وجود ۱۲ وجه ۵ ضلعی در این نوع از قفسه‌ها می‌باشد. قفسه‌های بزرگ در ساختار نوع اول، به صورت $5^{12}6^2$ ؛ و در ساختار نوع



شکل ۱ نمای قفسه‌های موجود در ساختارهای sI، sII و sH

(۳)

$$\frac{\mu_{w,L_w}}{RT} = \frac{g_{w0,L_{pure}}}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{h_{w,L_{pure}}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{v_{w,L_{pure}}}{RT} dP + \ln a_{w,L_w}$$

(۴)

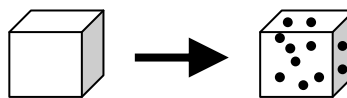
نمادهای h_w و v_w به ترتیب نشان دهنده آنتالپی و حجم آب می باشند. زیرنویس‌های L_w ، L_{pure} و β نیز به ترتیب نشان دهنده فاز آبی، فاز آب مایع خالص و فاز هیدرات استاندارد (تهی) می باشند.

در تعادل ترمودینامیکی، باید پتانسیل شیمیایی آب در ساختار هیدرات ($\mu_{w,H}$)، با پتانسیل شیمیایی آب در فاز آبی (μ_{w,L_w}) برابر باشند. بنابراین با توجه به معادله‌های (۱) تا (۴) و استفاده از روش سعی و خطا، می توان شرایط تعادلی تشکیل هیدرات یعنی فشار یا دمای مربوطه را محاسبه کرد.

اختلاف عمده اغلب مدل‌های ارائه شده که بعد از مدل واندروالس- پلاتو در نحوه محاسبه ثابت لانگمور در معادله (۲) می باشد. برای محاسبه ثابت لانگمور باید از انتگرال گیری شش بعدی زیر استفاده شود:

$$C_{jm} = \left(\int_V \exp\left(-\frac{\Phi(r, \theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma)}{kT}\right) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi d\alpha d\beta d\gamma \right) / (8\pi^2 kT) \quad (5)$$

در رابطه فوق، $\Phi = \sum_{j,m} \Phi_{jm}$ ، بیانگر تابع پتانسیل کل ناشی از برهم‌کنش همه اجزاء می باشد. در این رابطه ویژگی‌های مولکول مهمان در مختصات کروی با مؤلفه‌های r ، θ و ϕ نمایش داده شده‌اند. از متغیرهای α ، β و γ تحت عنوان زاویه‌های اولر یاد می شود این زوایا نشان دهنده حالت چرخشی - دورانی مولکول مهمان می باشند. از آنجا که محاسبه انتگرال فوق در گذشته امکان پذیر نبوده است، واندروالس- پلاتو با استفاده از تقریب سلول کروی متقارن برای



شکل ۲ نمای مدل واندروالس- پلاتو

با توجه به ترمودینامیک آماری، واندروالس- پلاتو معادله زیر را برای محاسبه پتانسیل شیمیایی آب موجود در ساختار هیدرات ($\mu_{w,H}$) پیشنهاد کردند:

$$\mu_{w,H} = g_{w,\beta} + RT \sum_m v_m \ln(1 - \sum_j \theta_{jm}) \quad (1)$$

در معادله بالا $g_{w,\beta}$ نشان دهنده پتانسیل شیمیایی آب موجود در ساختار هیدرات استاندارد (تهی)، θ_{jm} بیانگر کسری از قفسه‌های پر شده نوع m (بزرگ یا کوچک) توسط ملکول زام (مهمان) و v_m نشان دهنده تعداد قفسه‌های نوع m و به تعداد ملکول‌های آب می باشند.

کسر تصرف قفسه‌های هیدرات توسط ملکول‌های مهمان، با استفاده از تئوری جذب لانگمور، به کمک رابطه محاسبه می شود:

$$\theta_{jm} = \frac{C_{jm} f_{jm}}{1 + \sum_k C_{km} f_{km}} \quad (2)$$

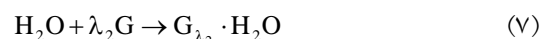
نمادهای C_{jm} و f_{jm} به ترتیب نشان دهنده فولگاسیته و ثابت لانگمور جزء زام در قفسه نوع m ام می باشند.

پارزش- پرازینتز با استفاده از روابط ترمودینامیک کلاسیک، معادله‌های زیر را برای محاسبه پتانسیل شیمیایی آب موجود در ساختار هیدرات استاندارد، و آب موجود در فاز آبی (μ_{w,L_w}) پیشنهاد کردند:

$$\frac{g_{w,\beta}}{RT} = \frac{g_{w0,\beta}}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{h_{w,\beta}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{v_{w,\beta}}{RT} dP$$

حالت‌های مختلف (حضور و یا عدم حضور فاز آبی) اصلاح گردیده اند [9]. به هر حال جزئیات مربوط به نحوه اصلاح مدل و مقادیر حاصله برای پارامترهای آن، منتشر نشده است. در این مقاله از مدل با فرض آب آزاد (Assume Free Water) موجود در نرم افزار HYSYS استفاده گردیده است که در آن فرض شده است جریان گاز، اشباع از بخار آب می باشد. بنابر این در مواقعی که جریان گاز در تماس با آب آزاد می باشد، فرض فوق منطقی بوده و استفاده از این مدل توصیه گردیده است.

مدل چن-جو در مدل ارائه شده توسط چن و جو در سال ۱۹۹۸ یک مکانیزم دو مرحله‌ای برای تشکیل هیدرات پیشنهاد شده است [5]. مرحله اول مربوط به تشکیل هیدرات اولیه مطابق با یک واکنش شبه شیمیایی استوکیومتریکی می باشد. در این مرحله، قفسه‌های بزرگ هیدرات (قفسه‌های 5^{11}) که حاوی ملکول‌های مهمان می باشند تشکیل می گردند. واکنش شبه شیمیایی در مرحله نخست را می توان به صورت زیر نمایش داد:



جایی که G نشان دهنده نوع ملکول مهمان (گاز) و λ_2 نمایانگر تعداد مولکول‌های گاز به ازای یک مولکول آب در ساختار هیدرات اولیه می باشد. در مرحله دوم، قفسه‌های بزرگ به یکدیگر متصل شده و قفسه‌های کوچک را ایجاد می نمایند که در آن‌ها ملکول مهمان به صورت غیراستوکیومتریکی جذب می شود (با استفاده از تئوری جذب لانگمور). این مرحله در واقع توجیه کننده رفتار غیراستوکیومتریکی هیدرات‌های گازی می باشد. بنابر این در این مدل همواره فرض بر این است که تمامی قفسه‌های بزرگ و فقط بخشی از قفسه‌های کوچک (با توجه به شرایط عملیاتی) توسط ملکول‌های مهمان اشغال می شوند.

قفسه و جزء مهمان، انتگرال مذکور را ساده کرده و از حالت شش بعدی به صورت انتگرال تک بعدی زیر درآوردند:

$$C_{jm} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp(-w(r)/kT) r^2 dr \quad (6)$$

در رابطه بالا R نشان دهنده شعاع متوسط قفسه، و $w(r)$ نشان دهنده تابع پتانسیل برهم‌کنش میزبان-مهمان می باشد. در مقاله‌های ارائه شده توسط محققان معمولاً از مدل پتانسیل لوناورد-جونز، یا کیهارا برای محاسبه تابع پتانسیل w استفاده شده است. مدل پتانسیل لوناورد-جونز دو پارامتری و مدل کیهارا سه پارامتری می باشند. پارامترهای موجود در این مدل‌ها با استفاده از داده‌های تجربی محاسبه می شوند. روش دیگر به دست آوردن ثابت لانگمور، محاسبه انتگرال شش بعدی یاد شده به کمک قوانین فیزیک کوانتوم می باشد، از این روش به نام *ab initio* یاد می شود [7].

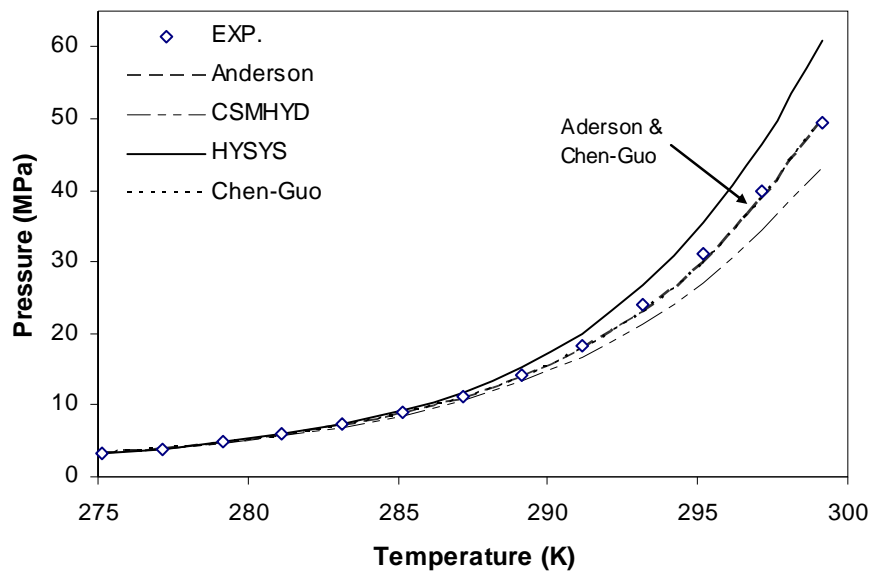
مدل به کار رفته در نرم افزار CSMHYD. این مدل توسط تیمی به سرپرستی دکتر اسلون در سال ۱۹۹۸ ارائه شد. زیرساخت آن مدل واندروالس-پلاتو و پاریش-پرازنیتز استوار گردیده است. البته تغییراتی در مقادیر پارامترهای مورد استفاده و فرم معادلات داده شده است تا بعضی از محدودیت‌های مدل مرتفع گردد. به عنوان نمونه بجای استفاده از برابری پتانسیل شیمیایی از برابری فوگاسیته آب در فازها استفاده شده است. برای توضیحات بیشتر در این زمینه می توان به مراجع [4,6] مراجعه نمود.

مدل به کار رفته در نرم افزار HYSYS در نرم افزار HYSYS نیز با توجه به توضیحات ارائه شده در دفترچه راهنمای آن، از مدل واندروالس-پلاتو و پاریش-پرازنیتز استفاده گردیده است. البته پارامترهای موجود در مدل با توجه به اطلاعات تجربی در

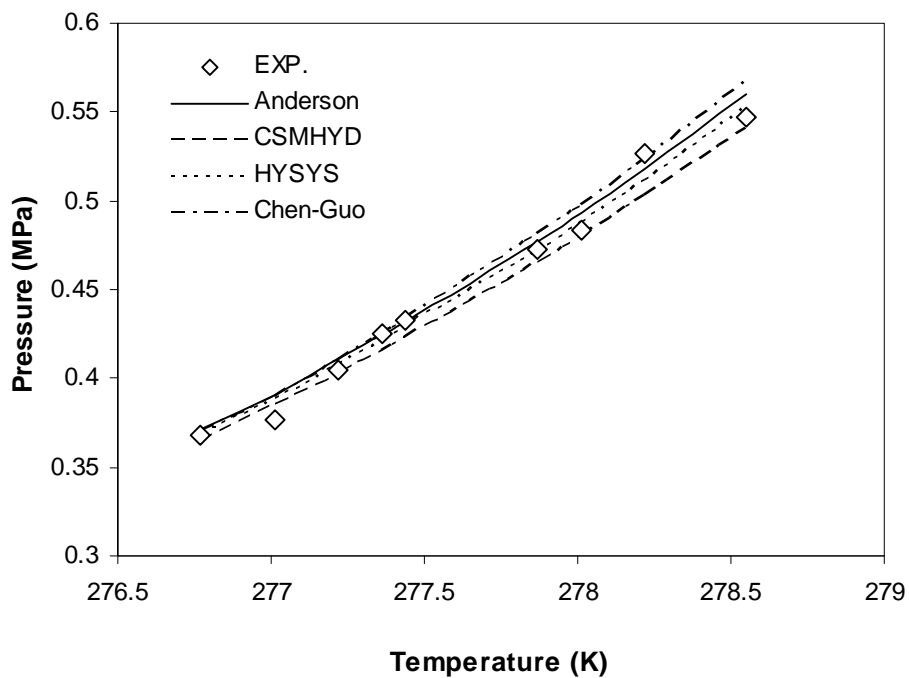
مقایسه مدل‌های ترمودینامیکی پیش بینی ...

معادلات مدل فوق و مقادیر عددی پارامترهای مدل که در شبیه سازی مورد استفاده قرار گرفته اند در مرجع [5] موجود می‌باشد.

مکانیزم دو مرحله‌ای به کار رفته در مدل چن-جو ایجاد تفاوت‌های عمده با مابقی مدل‌های نشأت گرفته از مدل واندروالس-پلاتو را به دنبال داشته است.



شکل ۳ مقایسه نتایج پیش بینی مدل‌ها برای هیدرات گاز متان خالص با داده‌های آزمایشگاهی [11]



شکل ۴ مقایسه نتایج پیش بینی مدل‌ها برای هیدرات گاز پروپان خالص با داده‌های آزمایشگاهی [12]

وجود مقدار کمی پارا تولوئن سولفونیک اسید (pTSA) در آب، موجب تسهیل شرایط عملیاتی تشکیل هیدرات می‌گردد [10]. به عبارت دیگر، اضافه کردن این ماده به آب در حد ppm، فشار تعادلی تشکیل هیدرات در یک دمای معین را به میزان چشمگیری کاهش می‌دهد. از آنجا که ترکیب مذکور دارای یک سر آبگریز و یک سر آبدوست می‌باشد، در دسته بندی مواد شیمیایی، جزء فعال کننده‌های سطحی به شمار می‌رود. اما بر خلاف فعال کننده‌های سطحی کلاسیک، سر آبدوست آن بسیار بزرگتر از سر آبگریزش می‌باشد که این ویژگی نه تنها در قسمت ترمودینامیکی باعث بهینه شدن شرایط تشکیل هیدرات می‌گردد، بلکه با افزایش حلالیت ترکیب‌های غیر قطبی در آب، بهبود هسته زایی و رشد کریستال هیدرات را نیز به دنبال می‌آورد. بنابراین در مواردی که هدف تولید هیدرات گازی می‌باشد، استفاده از ماده فوق (بیش از ۱۰۰۰ ppm) توصیه می‌گردد.

با توجه به اینکه مواد فعال کننده سطحی (مانند pTSA) و یا مواد ممانعت کننده از تشکیل هیدرات (مانند الکل‌ها) موجب تغییر خصوصیات فاز آبی می‌شوند، ساده‌ترین و بهترین روش برای اصلاح مدل ترمودینامیکی، اصلاح ترم مرتبط به فعالیت آبی (water activity) است. ناندوران و امین جهت اصلاح فعالیت آبی در حضور pTSA، استفاده از مدل UNIFAC را پیشنهاد نمودند. لذا در این مقاله از روش فوق جهت اصلاح مدل آندرسون استفاده شده است. توضیحات بیشتر در مورد مدل UNIFAC و پارامترهای آن در مرجع [10] موجود می‌باشد.

نتایج حاصل از مقایسه عملکرد مدل‌ها

قبل از بررسی نتایج، لازم به ذکر است که برای استفاده از مدل‌های آندرسون و چن - جو اقدام به کد نویسی در محیط ویژوال بیسیک گردید. همچنین از نرم افزار HYSYS ویرایش 1998 و نرم افزار HYSYS ویرایش 3.1 استفاده شد. برای مقایسه فشار تعادلی پیش بینی شده توسط مدل‌های مختلف و نتایج تجربی موجود در مقالات از خطای انحراف میانگین مطلق به

مدل آندرسون. مدل ارائه شده توسط آندرسون و همکاران در سال ۲۰۰۵ [8] نیز نشأت گرفته از مدل واندروالس - پلاتو می‌باشد. آنچه این مدل را از مدل‌های دیگر متمایز می‌کند سادگی و در عین حال دقت بالای آن می‌باشد این مزیت از تابع پتانسیل به کار رفته جهت محاسبه ثابت لانگمور ناشی می‌شود. در مدل آندرسون و همکاران از همان تقریب سلول کروی برای ساده‌سازی انتگرال موجود در محاسبه ثابت لانگمور استفاده شده است. در سایر مدل‌های مورد بررسی، همانگونه که قبلاً نیز اشاره گردید، برای محاسبه ثابت لانگمور از توابع پتانسیل دو پارامتری لونارد - جونز و یا سه پارامتری کیهارا استفاده شده است. از آنجا که هر دو تابع پتانسیل فوق از نوع نیمه تجربی می‌باشند، اساساً مقادیر به دست آمده از آن‌ها نشان‌دهنده برهمکنش واقعی بین میزبان - مهمان نبوده و معمولاً در عمل، ضروری است که پارامترهای مدل‌های مذکور با توجه به داده‌های تجربی مخلوط‌های مختلف اصلاح شوند. در مدل آندرسون و همکاران، از مدل پتانسیل دو پارامتری زیر جهت محاسبه ثابت لانگمور استفاده شده است:

$$w(r) = m \left[\left(\frac{r}{r_s} \right)^3 - 1 \right] \quad \text{for } r \geq 0 \quad (8)$$

پارامترهای مدل فوق (m و r_s) برای اجزایی که فقط قفسه‌های بزرگ ساختار هیدرات را اشغال می‌کنند (مانند اتان و پروپان) از طریق داده‌های تجربی و برای اجزایی که هم قفسه‌های بزرگ و هم قفسه‌های کوچک را اشغال می‌کنند (مانند متان و نیتروژن) از طریق روش ab initio (حل عددی انتگرال شش بعدی ذکر شده در معادله (۵) به کمک قوانین فیزیک کوانتوم) تعیین می‌شوند. البته محاسبات مذکور برای بعضی از گازها توسط آندرسون و همکاران انجام گرفته و پارامترهای حاصله که در شبیه سازی مورد استفاده قرار گرفته اند، در مرجع [8] گزارش شده است.

تصحیح مدل آندرسون در حضور pTSA در سال ۲۰۰۴ ناندوران و امین با انجام آزمایشاتی نشان دادند که

مدل‌ها از تعداد پارامترهای کمتری برخوردار است. علت این موضوع، سادگی مدل به کار رفته در آن برای محاسبه ثابت لانگمور می‌باشد [8].

برای مقایسه مدل‌ها با توجه به معیار دوم، متوسط مقادیر حاصله برای AADP% در جدول (۲) ارائه شده است. نتایج حاصله به صورت نمودار میله‌ای در شکل (۹) قابل مشاهده می‌باشد که با توجه به آن، مدل‌های آندرسون و چن-جو دارای کمترین و مدل به کار رفته در نرم افزار HYSYS دارای بیشترین مقدار خطای متوسط می‌باشند. در ادامه، عملکرد مدل‌ها با توجه به معیار سوم (پیشگویی نوع ساختار هیدرات) مورد مقایسه قرار گرفته است. مقایسه نتایج آزمایشگاهی موجود در مقالات با نتایج ارائه شده در جدول (۲) نشان می‌دهد که در مورد هیدرات گازهای متان، پروپان، متان-نیتروژن و متان-اتان (با درصد مولی ۵۶/۴ برای متان)، هر چهار مدل به درستی ساختار هیدرات را پیشگویی نموده‌اند. اما در مورد متان-اتان (با درصد مولی ۹۰/۴ برای متان)، نرم افزارهای HYSYS و CSMHYD توانایی پیشگویی صحیح ساختار هیدرات را نداشته‌اند (ساختار نوع II صحیح می‌باشد [8]). با توجه به نتایج آزمایشگاهی گزارش شده به وسیله محققین مشخص شده است که ساختار هیدرات مخلوط اتان و متان در دمای ۲۷۴/۲ کلوین، در محدوده کسر مولی متان مابین ۰/۷۲ تا ۰/۷۵، از نوع اول (SI) به نوع دوم (sII) تغییر می‌یابد [17-18]. به عنوان نمونه ساختار پیش بینی شده توسط چهار مدل مورد مقایسه برای مخلوط گازی متان-اتان با کسر مولی متان در محدوده ۰/۸ - ۰/۷۲ در جدول (۳) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد نرم افزارهای CSMHYD و HYSYS توانایی پیشگویی تغییر ساختار هیدرات مخلوط گازی متان-اتان را ندارند.

نکته قابل توجه دیگر، وجود یک تغییر ساختار در داده‌های آزمایشگاهی مربوط به گاز طبیعی می‌باشد. این تغییر ساختار توسط جاگر و اسلون در دمای ۲۸۷/۷

صورت زیر استفاده گردید:

$$AADP\% = \frac{\sum_{i=1}^P \frac{|P_{i,calc} - P_{Exp}|}{P_{Exp}}}{N_p} \times 100 \quad (9)$$

جایی که $P_{i,calc}$ و P_{Exp} به ترتیب نشان دهنده فشار تعادلی محاسبه شده توسط مدل و فشار آزمایشگاهی می‌باشند. N_p نیز نشان دهنده تعداد نقاط مورد مقایسه می‌باشد.

نتایج حاصله از چهار مدل مورد مقایسه همراه با داده‌های تجربی موجود در مقالات [11-16]، به ترتیب برای متان خالص در شکل (۳)، پروپان خالص در شکل (۴)، مخلوط متان و اتان با دو ترکیب ۵۶/۴ و ۹۰/۴، درصد مولی متان در شکل (۵)، مخلوط اتان و پروپان با ۳۰ درصد مولی اتان در شکل (۶)، مخلوط متان و نیتروژن با ۸۹/۲۶ درصد مولی متان در شکل (۷) و برای گاز طبیعی، با درصد مولی موجود در جدول (۱)، در شکل (۸) نشان داده شده‌اند. همچنین در جدول (۲) مقادیر AADP% و نوع ساختار پیش بینی شده برای هیدرات در هر حالت ارائه گردیده است.

جدول ۱ ترکیب درصد مولی گاز طبیعی مورد استفاده در شکل (۸) [16]

متان	اتان	پروپان	ایزوبوتان
۹۷/۵۲۷۵	۰/۸۷۹۷	۰/۱۳۹۷	۰/۰۱۴۹
نرمال بوتان	ایزوپنتان	نرمال پنتان	هگزان
۰/۰۲۴۸	۰/۰۱۸۰	۰/۰۲۰۳	۰/۰۲۲۲
هپتان	نیتروژن	دی اکسید کربن	
۰/۰۱۲۶	۰/۹۳۰۳	۰/۴۱۰۰	

در ادامه برای مقایسه عملکرد مدل‌ها از معیارهای زیر استفاده شده است:

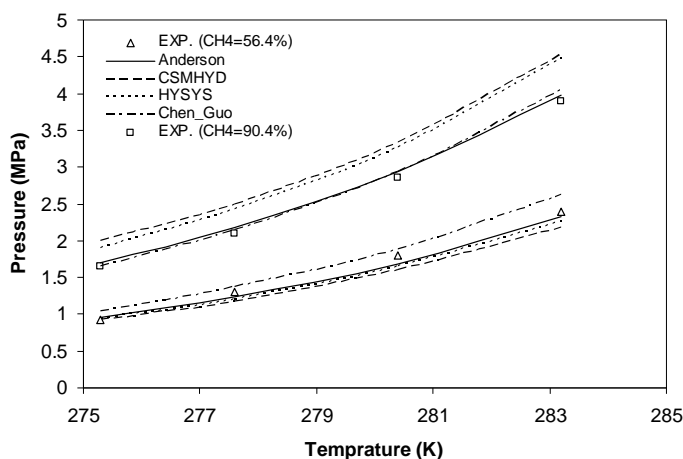
- ۱- میزان سادگی مدل با توجه به تعداد پارامترهای به کار رفته در آن
- ۲- میزان درصد خطای انحراف میانگین مطلق فشار
- ۳- توانایی مدل‌ها در تشخیص صحیح نوع ساختار هیدرات. با توجه به معیار اول، مدل آندرسون را می‌توان ساده ترین مدل در نظر گرفت، چرا که نسبت به دیگر

کلوین برای گاز طبیعی (با ترکیب نشان داده شده در جدول (۱)) گزارش شده است [16]. مدل آندرسون و مدل CSMHYD این تغییر ساختار را به ترتیب در دمای ۲۸۸/۱ و ۲۸۷/۹ کلوین پیش بینی می کنند، در صورتی که مدل HYSYS و چن - جو قادر به پیش بینی تغییر ساختار مذکور نیستند.

جدول ۲ مقادیر AADP% و ساختار پیش بینی شده توسط مدل ها مربوط به شکل های (۳) تا (۸)

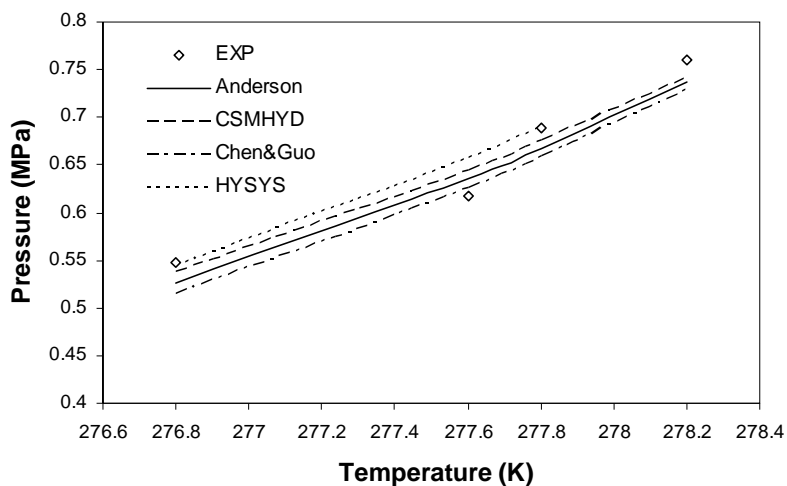
Chen-Guo	HYSYS	CSMHYD	Anderson	مدل
CH ₄				
۲/۹۰	۶/۹۳	۷/۰۶	۲/۹۰	AADP%
I	I	I	I	ساختار
C ₃ H ₈				
۱/۶۱	۱/۲۵	۱/۷۶	۱/۴۸	AADP%
II	II	II	II	ساختار
CH ₄ +N ₂				
۲/۷۵	۱۰/۴۹	۲/۲۰	۱/۷۱	AADP%
I	I	I	I	ساختار
CH ₄ +C ₂ H ₆				
۷/۹۰	۵/۵۹	۸/۶۰	۴/۵۹	AADP% (CH ₄ =56.4%)
I	I	I	I	ساختار
۲/۲۲	۱۵/۰۳	۱۸/۰۷	۲/۷۸	AADP% (CH ₄ =90.6%)
II	I	I	II	ساختار
C ₂ H ₆ +C ₃ H ₈				
۳/۹۷	---	۲/۶۱	۳/۲۲	AADP%
II	II	II	II	ساختار
N.G.				
۳/۳۹	۲۶/۸۳	۱۱/۶۷	۶/۱۳	AADP%
II+I	II+I	I+II	I+II	ساختار

* مدل به کار رفته در Hysys به ازای دماهای بالاتر از ۲۷۷/۸ کلوین توانایی پیشگویی فشار تعادلی را نداشته است.

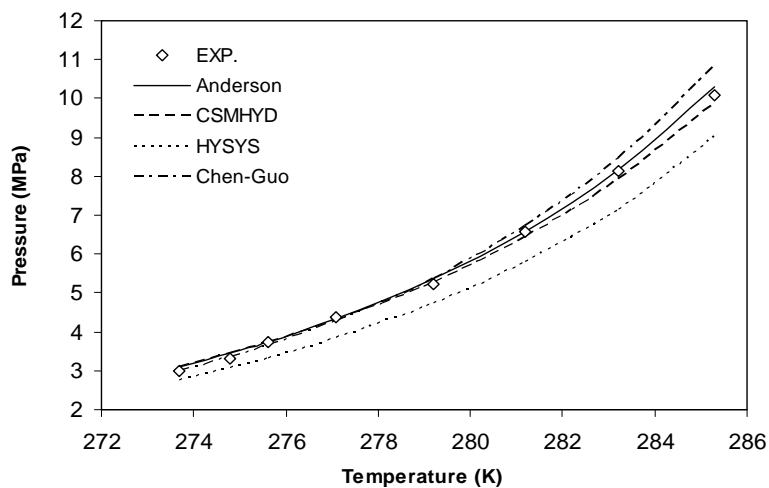


شکل ۵ مقایسه نتایج پیش بینی مدل ها برای هیدرات مخلوط گازهای متان و اتان (با دو درصد مولی ۵۶/۴ و ۹۰/۴ از متان) با داده های آزمایشگاهی [13]

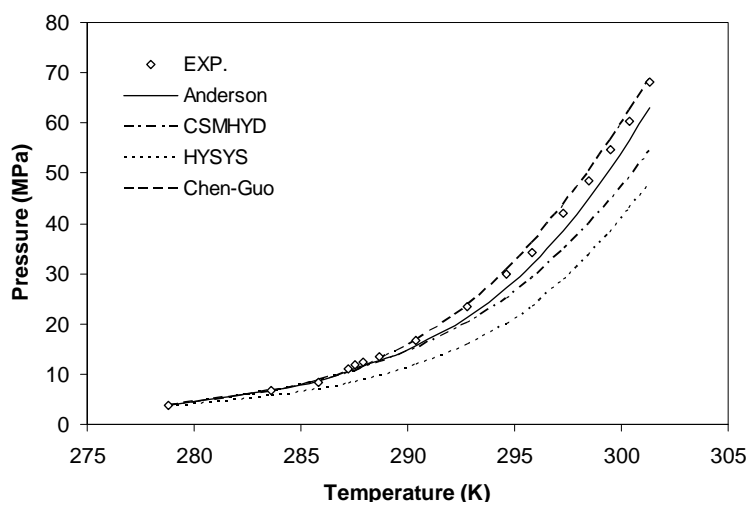
مقایسه مدل‌های ترمودینامیکی پیش بینی ...



شکل ۶ مقایسه نتایج پیش بینی مدل‌ها برای هیدرات مخلوط گازهای پروپان و اتان (۳۰ درصد مولی اتان) با داده‌های آزمایشگاهی [14]



شکل ۷ مقایسه نتایج پیش بینی مدل‌ها برای هیدرات مخلوط گازهای متان و نیتروژن (۸۹/۲۶ درصد مولی متان) با داده‌های آزمایشگاهی [15]



شکل ۸ مقایسه نتایج پیش بینی مدل‌ها برای هیدرات گاز طبیعی (با درصد مولی نشان داده شده در جدول (۱)) با داده‌های آزمایشگاهی [16]

همان گونه که مشاهده می‌گردد، نتایج حاصله از مدل اصلاح شده توسط آندرسون از انطباق قابل قبولی با داده‌های تجربی برخوردار می‌باشد. نتیجه دیگری که می‌توان از نمودار مذکور دریافت این است که تأثیر غلظت‌های کمتر از ۱۰۰۰ ppm افزودنی pTSA و در شرایط تعادلی تشکیل هیدرات ناچیز می‌باشد.

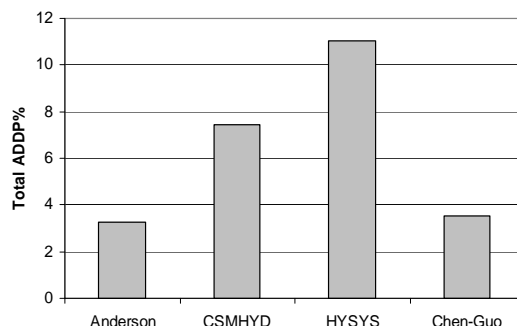
نتیجه گیری

در این مقاله عملکرد مدل‌های آندرسون و چن-جو و نیز مدل‌های به کار رفته در نرم افزارهای HYSYS و CSMHYD در پیش بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات و پیش‌گویی ساختار آن مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حاصله با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی، مورد مقایسه قرار گرفته اند. در مجموع می‌توان گفت که مدل آندرسون نسبت به دیگر مدل‌ها از دقت و توانایی بیشتری در پیش‌بینی نوع ساختار و شرایط تعادلی تشکیل هیدرات برخوردار می‌باشد. مدل چن-جو نیز از دقت خوبی در محاسبه شرایط تعادلی تشکیل هیدرات برخوردار است ولی دقت آن در پیش‌گویی تغییر ساختار مخلوط گاز طبیعی ضعیف می‌باشد. مدل به کار رفته در نرم افزار CSMHYD نسبت به مدل آندرسون و چن-جو از دقت کمتری برخوردار بوده و توانایی پیش‌بینی ساختار صحیح در هیدرات مخلوط اتان و متان را ندارد. مدل مورد استفاده در نرم‌افزار HYSYS علی‌رغم آنکه در بعضی از موارد نتایج قابل قبولی ارائه می‌نماید، ولی در مجموع دارای خطای متوسط بیشتری در مقایسه با مدل‌های دیگر بوده و توانایی پیش‌بینی صحیح تغییر ساختار هیدرات مخلوط متان - اتان و گاز طبیعی را ندارد.

نتایج مدل اصلاح شده آندرسون در حضور

pTSA

در این قسمت نتایج حاصله از مدل اصلاح شده آندرسون با داده‌های تجربی موجود در مرجع [10] مقایسه گردیده است (شکل (۱۰)). داده‌های تجربی مرجع [10] مربوط به گاز طبیعی با ترکیب نشان داده شده در جدول (۴) و مقادیر ۱۰۰۰ ppm ، ۳۰۰۰ ppm و ۴۰۰۰ ppm از pTSA در آب می‌باشند.



شکل ۹ خطای کل متوسط برای مدل‌های مختلف

جدول ۳ ساختار پیش‌بینی شده توسط مدل‌ها برای هیدرات

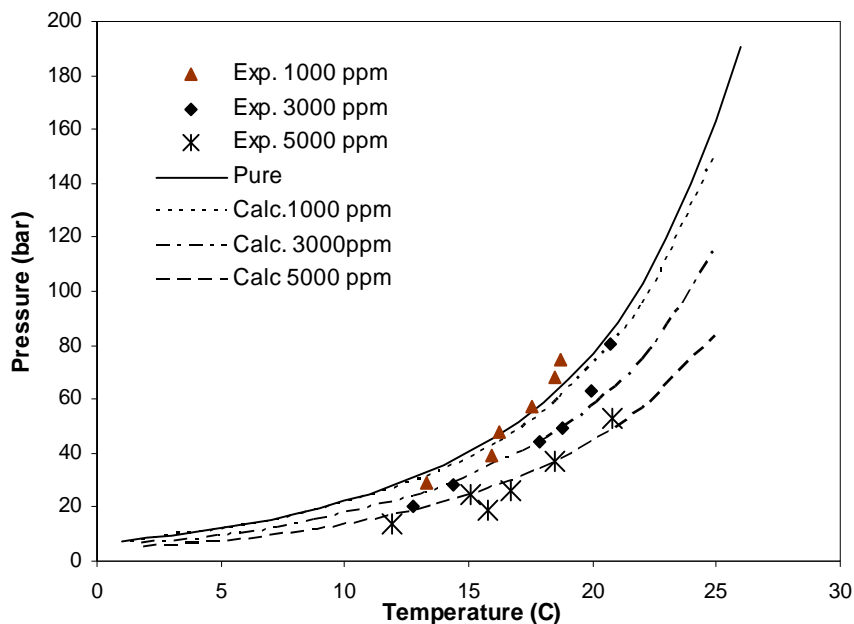
مخلوط گازی متان-اتان

جزء مولی متان	۰/۸۰	۰/۷۵	۰/۷۴	۰/۷۳	۰/۷۲	مدل
آندرسون	II	II	II	I	I	
چن-جو	II	II	II	I	I	
CSMHYD	I	I	I	I	I	
HYSYS	I	I	I	I	I	

جدول ۴ ترکیب درصد مولی گاز طبیعی مورد استفاده در

شکل (۱۰) [10]

متان	اتان	پروپان	ایزوبوتان
۸۴/۲۳	۶/۷۹	۳/۱۲	۰/۴۱
نرمال بوتان	ایزوپنتان	نرمال پنتان	هگزان
۰/۵۹	۰/۰۴	۰/۰۲	۰/۰۱
هپتان	نیترژن	دی اکسید کربن	
---	۲/۶۰	۲/۱۹	



شکل ۱۰ مقایسه نتایج پیش بینی مدل آندرسون (جهت هیدرات گاز طبیعی در حضور pTSA) با داده‌های آزمایشگاهی [10]

واحد نیمه صنعتی تولید هیدرات گازی» که از حمایت مالی شرکت ملی گاز استان خراسان رضوی برخوردار می‌باشد، استخراج شده است. لذا مراتب تقدیر و تشکر خود را از مدیر عامل محترم شرکت مذکور جناب آقای مهندس غروی و مدیریت بخش پژوهش و فن آوری جناب آقای مهندس داوود آبادی، همچنین ناظر محترم طرح جناب آقای مهندس افشون اعلام می‌نمائیم.

در صورت حضور مواد فعال کننده سطحی و یا مواد بازدارنده در فاز آبی، می‌توان از طریق اصلاح فعالیت آبی، عملکرد مدل آندرسون را بهبود بخشید. به عنوان نمونه با تصحیح مدل آندرسون در حضور pTSA نتایج قابل قبولی در مقایسه با داده‌های تجربی حاصل گردید.

تشکر و قدردانی. این مقاله از پروژه «طراحی یک

مراجع

1. Javanmardi, J., Nasrifar, Kh., Najibi, S. H. and Moshfeghian, M., "Economic evaluation of natural gas hydrate as an alternative for natural gas transportation", Applied Thermal Eng., 25, pp. 1708-1728, (2005).
2. van-der Waals, J. H. and Platteeuw, J. C. , "Clathrate solutions", Advances in Chemical Physics, 2, 1, (1959).

3. Parrish, W. R. and Prausnitz, J. M., "Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures", *Ind. Eng. Chem. Design and Development*, 11, pp. 26-35, (1972).
4. Sloan, E. D., "Clathrate Hydrates of Natural gases", Marcel Decker Inc., (1998).
5. Chen, G. J. and Guo, T. M., "A new approach to gas hydrate modeling", *Chem. Eng. J.*, 71, pp. 145-151, (1998).
6. Ballard, A. L. and Sloan, E. D., "The next generation of hydrate prediction I. Hydrate standard states and incorporation of spectroscopy", *Fluid Phase Equilibria*, 194-197, pp. 371-383, (2002).
7. Klauda, J. B., and Sandler, S. I., "Phase behavior of clathrate hydrates: a model for single and multiple gas component hydrates", *Chem. Eng. Sci.*, 58, pp. 27-41, (2003).
8. Anderson, B. J., Bazant, M. Z., Tester, J. W., and Trout, B. L., "Application of the cell potential method to predict phase equilibria of multicomponent gas hydrate systems", *J. Phys. Chem. B*, 109, pp. 8153-8163, (2005).
9. HYSYS Manual version 3.1, AspenTech, (2001).
10. Gnanendran, N. and Amin, R., "Equilibrium hydrate formation conditions for hydrotrope-water-natural gas systems", *Fluid Phase Equilibria*, 221, pp. 175-187, (2004).
11. Gayet, P., Dicharry, C., Marion, G., Graciaa, A., Lachaise, J. and Nesterov, A., "Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55 MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter", *Chem. Eng. Sci.*, 60, pp. 5751-5728, (2005).
12. Mooijer-van den Heuvel, M. M., Peters, C. J. and de Swaan Arons, J., "Gas hydrate phase equilibria for propane in the presence of additive components", *Fluid Phase Equilibria*, 193, pp. 245-259, (2002).
13. Deaton, W. M. and Frost, E. M., "Gas hydrates and their relation to the operation of natural gas pipelines", U.S. Bureau of Mines, Monograph 8, (1946).
14. Ballard, A.L., Jager, M. D. and Nasrifar, Kh., "Pseudo-retrograde hydrate phenomena at low pressures", *Fluid Phase Equilibria*, 185, pp. 77-87, (2001).
15. Mei, D. H., Liao, J., Yang, J. T. and Guo, T. M., "Experimental and modeling studies on the hydrate formation of a methane + nitrogen gas mixture in the presence of aqueous electrolyte solutions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, pp. 4342-4347, (1996).
16. Jager, M. D. and Sloan, E. D., "Structural transition of clathrate hydrates formed from a natural gas", *4th Int. Conf. of Gas Hydrate*, Yokohama, Japan, (2002).
17. Subramanian, S., Kini, R. A., Dec, S. F. and Sloan, E. D., "Evidence of structure II hydrate formation from methane+ethane mixtures", *Chem. Eng. Sci.*, 55, pp. 1981-1999, (2000).

18. Subramanian, S., Ballard, A. L., Kini, R. A., Dec, S. F. and Sloan, E. D., "Structural transitions in methane+ethane gas hydrates-Part I: Upper transition point and application", Chem. Eng. Sci., 55, pp. 5763-5771, (2000).