

حلالیت متان و اتان در آب خالص و محلول‌های نمکی سدیم کلرید و منیزیم کلرید در دمای پایین و شرایط غیر تشکیل هیدرات

جواد عبدی، وحید محبی*⁺، رضا مسیبی بهبهانی

گروه مهندسی گاز، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

چکیده: در این پژوهش آزمایش‌ها برای حلالیت متان در آب خالص بین دماهای ۲۷۵٫۱۵ تا ۳۰۰٫۱۵ کلوین و فشارهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ بار و در محلول‌های نمکی سدیم کلرید و منیزیم کلرید به ترتیب با غلظت‌های ۰٫۵۲۹، ۱٫۰۹۲ و ۱٫۶۹۲ مولال و ۰٫۳۲۵، ۰٫۶۷۰ و ۱٫۰۳۹ مولال، بین دماهای ۲۷۵٫۱۵ تا ۲۹۰٫۱۵ کلوین و فشارهای ۲۰ و ۳۰ بار انجام شدند. همچنین حلالیت اتان در آب خالص بین دماهای ۲۷۴٫۱۵ تا ۲۸۲٫۱۵ کلوین و فشارهای ۲، ۴ و ۶ بار و در محلول نمکی سدیم کلرید با غلظت‌های ۱٫۹۰۱ و ۳٫۰۲۰ مولال بین دماهای ۲۷۳٫۱۵ تا ۲۷۸٫۱۵ کلوین و فشارهای ۴ و ۸ بار و در محلول نمکی منیزیم کلرید با غلظت‌های ۰٫۳۲۵ و ۰٫۷۹۱ مولال بین دماهای ۲۷۹٫۱۵ تا ۲۸۵٫۱۵ کلوین و فشارهای ۴ و ۸ بار بررسی شد. از مدل‌های ترمودینامیکی دووان و همکاران و مائو و همکاران نیز برای محاسبه حلالیت گازهای متان و اتان در محلول‌های نمکی سدیم کلرید و منیزیم کلرید استفاده شد می‌توان گفت که مدل‌های ترمودینامیکی ارائه شده تطابق پذیری به نسبت خوبی را با نتیجه‌های آزمایشگاهی نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: حلالیت گازها؛ متان؛ اتان؛ سدیم کلرید؛ منیزیم کلرید.

KEYWORDS: Solubility; Methane; Ethane; Sodium chloride; Magnesium chloride.

مقدمه

در محلول نمکی سدیم کلرید به گستردگی آن در آب خالص نیست. مایکلس و همکاران [۱۰] در سال ۱۹۳۶ نخستین بار حلالیت متان در محلول نمکی سدیم کلرید را اندازه‌گیری کردند. سپس پژوهشگران دیگری مانند دافی و همکاران [۱۱]، بن نعیم و همکاران [۱۲]، بلانت و همکاران [۱۳] و کرامر و همکاران [۱۴] حلالیت متان را در محلول نمکی سدیم کلرید بررسی کردند. برخلاف متان، داده‌های کم‌تری برای حلالیت اتان وجود دارد. وانگ و همکاران، چاپوی و همکاران، آنتونی و همکاران [۱۵، ۱۶]، کیم و همکاران [۱۷] و رتیچ و همکاران [۱۸] حلالیت اتان در آب خالص را گزارش کردند. همچنین یاکوبی و همکاران [۱۹] حلالیت اتان را در محلول نمکی سدیم کلرید بررسی کردند.

متان و اتان از مهم‌ترین گازها در طبیعت هستند که در گاز زغال سنگ و به ویژه گازهای طبیعی [۳ - ۱] یافت می‌شوند. به دلیل کاربردهای زیاد این گازها در کاربردهای ژئوشیمیایی، برآورد دقیق حلالیت متان و اتان در آب خالص و محلول‌های نمکی بسیار مهم است [۴، ۵]. بونسچ [۶] نخستین بار در سال ۱۸۵۵ میلادی حلالیت متان را در آب خالص در شرایط اتمسفری بررسی کرد. همچنین فرولیچ و همکاران [۷] برای اولین بار حلالیت متان در آب خالص را در فشارهای متوسط و بالاتر گزارش کردند. برخی از پژوهشگران همچون لکوام و همکاران [۸]، سانگ و همکاران [۹]، وانگ و همکاران، چاپوی و همکاران حلالیت متان در آب خالص را بررسی کرده‌اند اما داده‌های حلالیت متان

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: mohebbi@put.ac.ir

همچنین مائو و همکاران از معادله (۷) برای به دست آوردن پارامترهای ذکر شده استفاده کردند.

$$\text{Par}(T, P) = c_1 + c_2 T + \frac{c_3}{T} + c_4 T^2 + c_5 P + \frac{c_6 P}{T^2} + \frac{c_7}{P} \quad (5)$$

بخش تجربی

آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش با استفاده از دستگاه آزمایشگاهی نجفی و همکاران [۲۵] در یک حجم تعادلی انجام شده که نمایی از آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

نتیجه‌ها و بحث

حلالیت متان در آب خالص و محلول‌های نمکی سدیم کلرید و منیزیم کلرید

برای اطمینان از عملکرد دستگاه آزمایشگاهی، داده‌های آزمایشگاهی برای حلالیت متان در آب خالص در دماهای بین ۲۷۵/۱۵ تا ۳۰۰/۱۵ کلوین و فشارهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ بار اندازه‌گیری شد و با نتیجه‌های مدل ترمودینامیکی دووان و همکاران مقایسه شد. داده‌های اندازه‌گیری شده برای آب خالص در شکل ۲ نشان داده شده است. حلالیت متان در محلول‌های نمکی سدیم کلرید و منیزیم کلرید به ترتیب با غلظت‌های ۰/۵۲۹، ۱/۰۹۲ و ۱/۶۹۲ مولال و ۰/۳۲۵، ۰/۶۷۰ و ۱/۰۳۹ مولال، بین دماهای ۲۷۵/۱۵ تا ۲۹۰/۱۵ کلوین و فشارهای ۲۰ و ۳۰ بار انجام شدند و با نتیجه‌های مدل مقایسه و در شکل‌های ۳-۸ نشان داده شده است. غلظت‌های مولال محاسبه شده، بر اساس مقدار انحلال ضراب درستی از جامد (گرم) در آب می‌باشند.

حلالیت اتان در آب خالص و محلول‌های نمکی سدیم کلرید و منیزیم کلرید

همانند آزمایش‌های متان، داده‌های آزمایشگاهی برای حلالیت اتان در آب خالص در دماهای بین ۲۷۴/۱۵ تا ۲۸۲/۱۵ کلوین و فشارهای ۲، ۴ و ۶ بار اندازه‌گیری شد و با نتیجه‌های مدل ترمودینامیکی مائو و همکاران مقایسه شد. داده‌های اندازه‌گیری شده برای آب خالص در شکل ۹ نشان داده شده است. حلالیت اتان در محلول نمکی سدیم کلرید با غلظت‌های ۱/۹۰۱ و ۳/۰۲۰ مولال بین دماهای ۲۷۳/۱۵ تا ۲۷۸/۱۵ کلوین و فشارهای ۴ و ۸ بار و در محلول نمکی منیزیم کلرید با غلظت‌های ۰/۳۲۵ و ۰/۷۹۱ مولال بین دماهای ۲۷۹/۱۵ تا ۲۸۵/۱۵ کلوین و

در این پژوهش، داده‌های آزمایشگاهی برای حلالیت متان و اتان در آب خالص و محلول‌های نمکی سدیم کلرید و منیزیم کلرید در شرایط غیر تشکیل هیدرات در دما، فشار و غلظت‌های گوناگونی اندازه‌گیری شده است.

مدل‌سازی

دووان و همکاران [۲۰] برای محاسبه حلالیت متان در آب خالص و محلول نمکی سدیم کلرید و مائو و همکاران برای حلالیت اتان در آب خالص و محلول نمکی سدیم کلرید با برابر قرار دادن پتانسیل شیمیایی بین فاز بخار و فاز مایع به معادله (۱) رسیدند.

$$\ln \frac{y_i P}{m_i} = \frac{\mu_i^{l(0)}(T, P) - \mu_i^{v(0)}(T)}{RT} - \ln \phi_i(T, P, y) + \quad (1)$$

$$\ln \gamma_i(T, P, m)$$

که $\mu_i^{l(0)}$ پتانسیل شیمیایی استاندارد متان و اتان در فاز مایع، $\mu_i^{v(0)}$ پتانسیل شیمیایی استاندارد متان و اتان در فاز بخار، y_i کسر مولی متان و اتان در گاز، m_i مولالیت متان و اتان در محلول، ϕ_i ضریب فوگاسیته متان و اتان است که با استفاده از معادله حالت دووان و همکاران [۲۱، ۲۲] به دست می‌آید. همچنین $\ln \gamma_i$ با استفاده از بسط ویربال انرژی گیبس اضافی معادله پیتزر [۲۳] محاسبه می‌شود.

$$\ln \gamma_i = \sum_c \lambda_{i-c} m_c + \sum_c \lambda_{i-a} m_a \sum_c \sum_a \xi_{i-a-c} m_c m_a \quad (2)$$

که λ و ξ به ترتیب پارامتر بین مولکولی درجه دو و درجه سه هستند. با جایگذاری معادله (۴) در معادله (۳) و با استفاده از فرضیه‌های ارائه شده در مدل‌سازی دووان و همکاران و مائو و همکاران، معادله (۵) به دست می‌آید.

$$\ln \frac{y_i P}{m_i} = \frac{\mu_i^{l(0)}}{RT} - \ln \phi_i + \sum_c \lambda_{i-c} m_c + \quad (3)$$

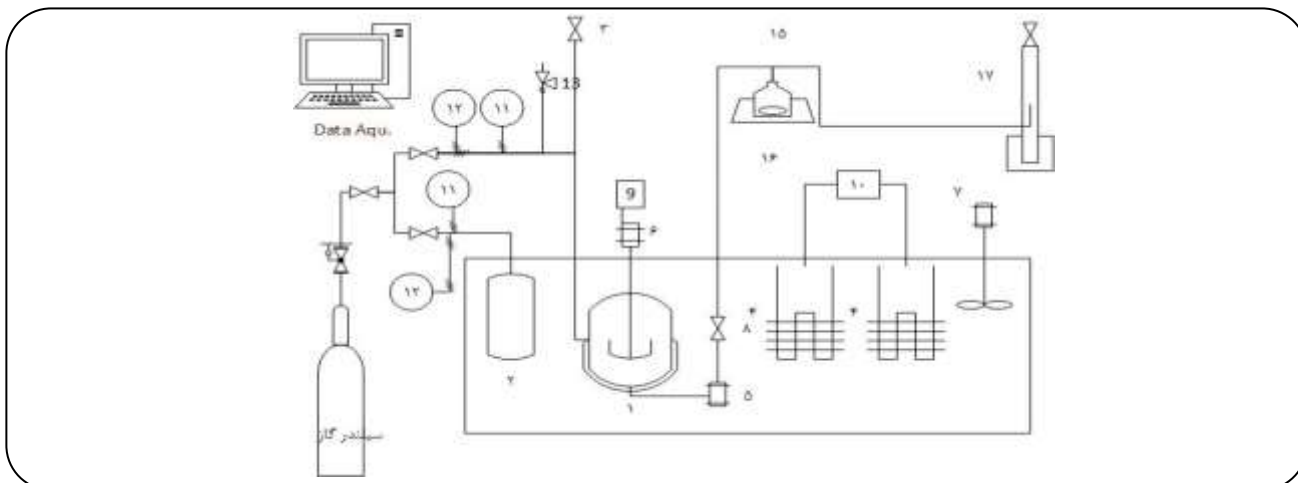
$$\sum_a \lambda_{i-a} m_a + \sum_c \sum_a \xi_{i-a-c} m_c m_a$$

بر اساس معادله پیتزر و همکاران [۲۴]، دووان و همکاران

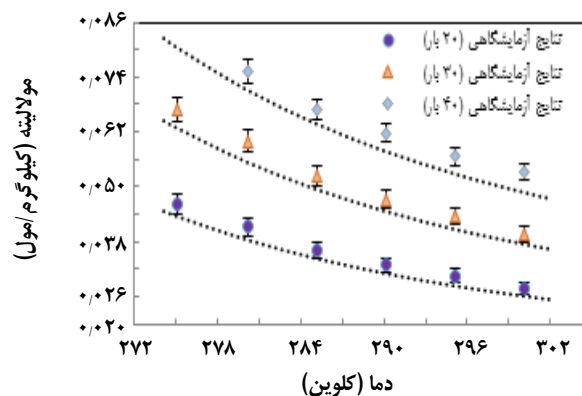
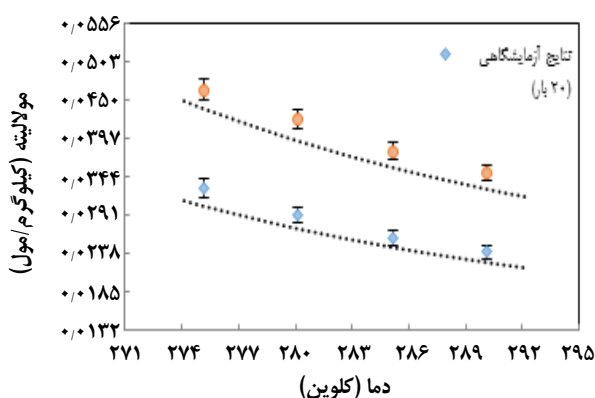
از معادله (۶) برای به دست آوردن پارامترهای λ و ξ و $\frac{\mu_i^{l(0)}}{RT}$ استفاده کردند.

$$\text{Par}(T, P) = c_1 + c_2 T + \frac{c_3}{T} + c_4 T^2 + \frac{c_5}{T^2} + \quad (4)$$

$$c_6 P + c_7 P T + \frac{c_8 P}{T} + \frac{c_9 P}{T^2} + c_{10} P^2 T$$

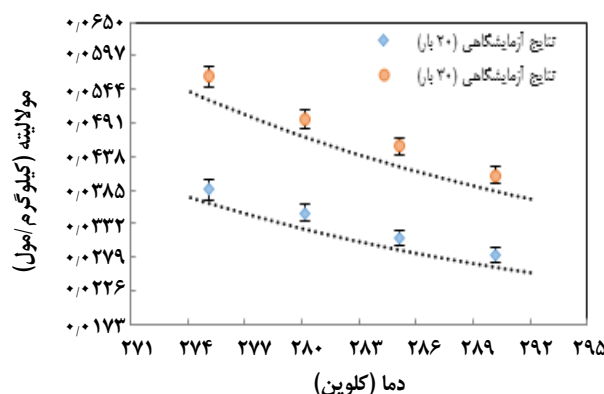
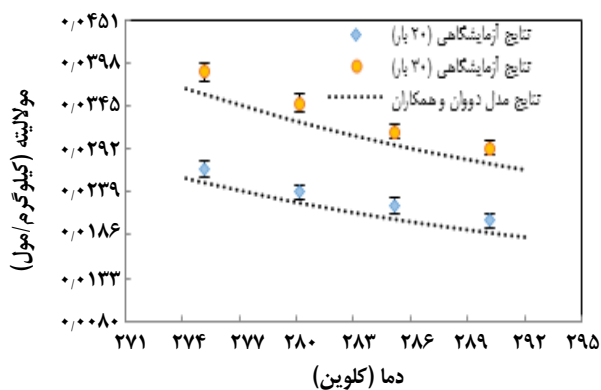


شکل ۱- نمای از دستگاه آزمایشگاهی: (۱) سل تعادلی (۲) مخزن ذخیره گاز (۳) پمپ خلاء (۴) گرمایش و سرمایش جهت کنترل دمای سامانه (۵) میکرو فیلتر (۶) الکتروموتور (۷) همزن (۸) شیر کنترل شدت جریان (۹) سوئیچ قابل برنامه‌ریزی برای کنترل سرعت چرخش الکتروموتور (۱۰) کنترل کننده قابل برنامه‌ریزی برای کنترل دمای سامانه (۱۱) فشارسنج (۱۲) شاخص دما (۱۳) شیر اطمینان (۱۴) مبدل فشار (۱۵) ارلن (۱۶) همزن مغناطیسی (۱۷) بورت وارون پر شده از آب.



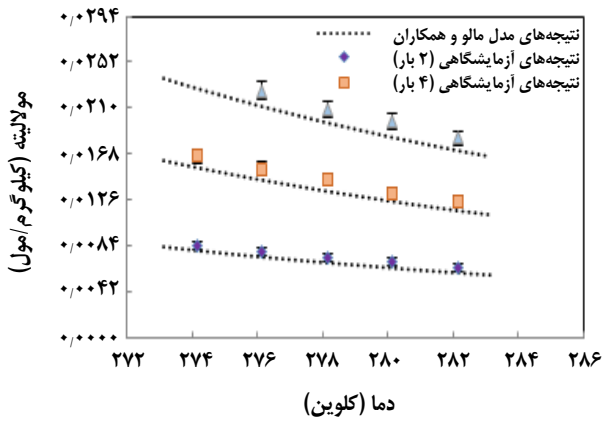
شکل ۲- نتیجه‌های مدل و حلالیت اندازه‌گیری شده متان در محلول نمکی سدیم کلرید ۱/۰۹۲ مولال.

شکل ۳- نتیجه‌های مدل و حلالیت اندازه‌گیری شده متان در آب خالص.

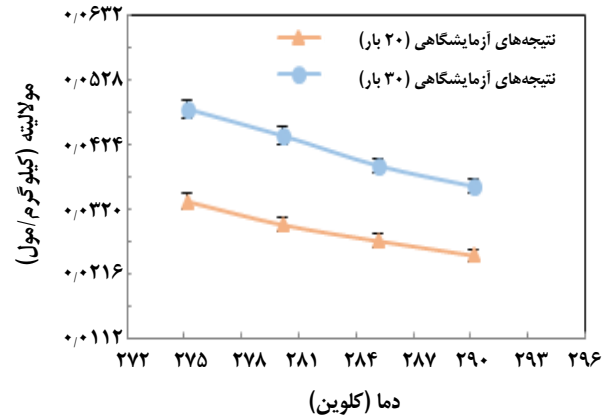


شکل ۴- نتیجه‌های مدل و حلالیت اندازه‌گیری شده متان در محلول نمکی سدیم کلرید ۱/۰۹۲ مولال.

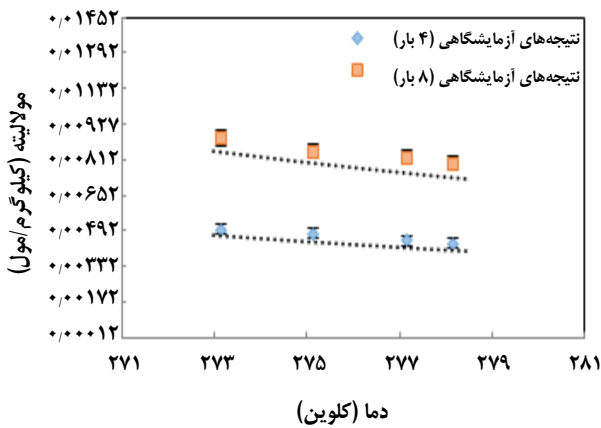
شکل ۵- نتیجه‌های مدل و حلالیت اندازه‌گیری شده متان در محلول نمکی سدیم کلرید ۰/۵۲۹ مولال.



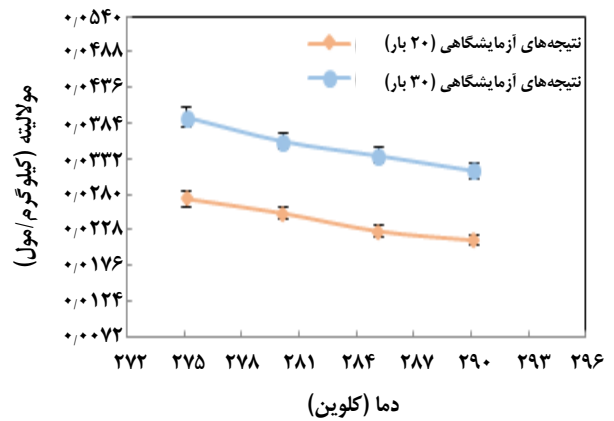
شکل ۹- حلالیت اتان در آب خالص.



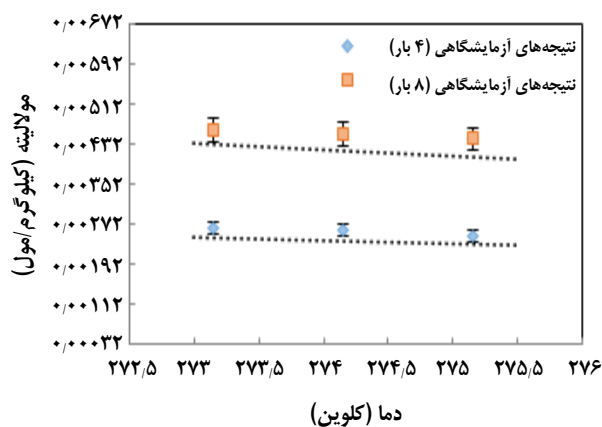
شکل ۶- نتیجه‌های مدل و حلالیت اندازه‌گیری شده متان در محلول نمکی منیزیم کلرید ۰/۳۲۵ مولال.



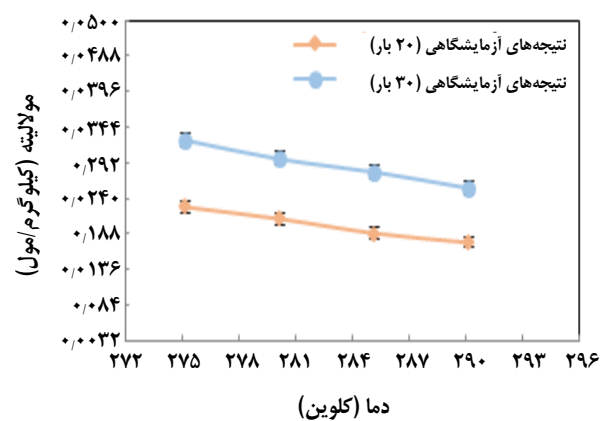
شکل ۱۰- حلالیت اتان در محلول نمکی سدیم کلرید ۱/۹۰۱ مولال.



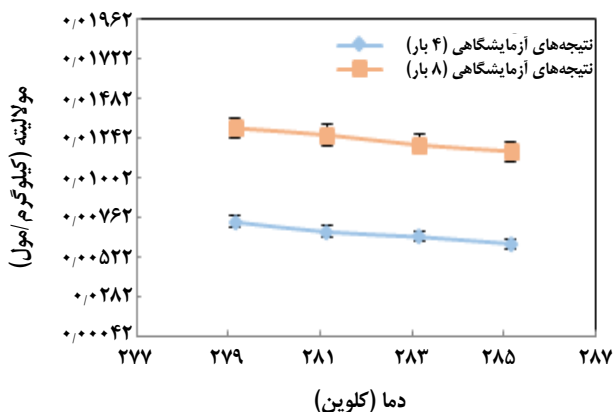
شکل ۷- نتیجه‌های مدل و حلالیت اندازه‌گیری شده متان در محلول نمکی منیزیم کلرید ۰/۶۷۰ مولال.



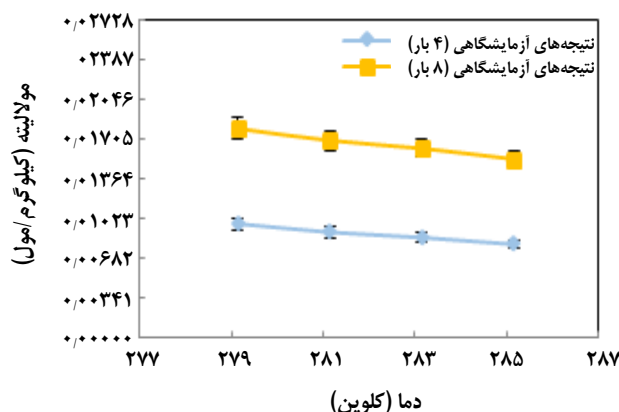
شکل ۱۱- حلالیت اتان در محلول نمکی سدیم کلرید ۳/۰۲۰ مولال.



شکل ۸- نتیجه‌های مدل و حلالیت اندازه‌گیری شده متان در محلول نمکی منیزیم کلرید ۱/۰۳۹ مولال.



شکل ۱۳- حلالیت اتان در محلول نمکی منیزیم کلرید ۰/۷۹۱ مولال.



شکل ۱۴- حلالیت اتان در محلول نمکی منیزیم کلرید ۰/۳۲۵ مولال.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، یک دستگاه آزمایشگاهی برای اندازه‌گیری حلالیت متان و اتان در آب خالص و محلول‌های نمکی سدیم کلرید و منیزیم کلرید در شرایط غیر تشکیل هیدرات در دما، فشار و غلظت‌های گوناگون استفاده شده است. در همه آزمایش‌ها دیده شد که حلالیت متان و اتان در محلول نمکی سدیم کلرید در یک دما، فشار و غلظت مشخص، بیش‌تر از حلالیت متان و اتان در محلول نمکی منیزیم کلرید است. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که مدل‌های ترمودینامیکی ارایه شده تطابق به نسبت خوبی با نتیجه‌های آزمایشگاهی دارد. از این نتیجه‌ها می‌توان در مدل‌سازی حلالیت گازها در شرایط غیر تشکیل هیدرات و همچنین ساده‌سازی محاسبات مدل‌سازی سینتیکی استفاده کرد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۳/۱۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۲۰

فشارهای ۴ و ۸ بار اندازه‌گیری و با نتیجه‌های مدل مقایسه شد. برای درک بهتر نسبت به رابطه بین حلالیت اتان با دما، فشار و غلظت، داده‌های اندازه‌گیری شده و محاسبه شده توسط مدل در شکل‌های ۱۰ و ۱۳ و جدول‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل‌های ۲ الی ۵ و ۹ الی ۱۱ دیده می‌شود، دقت مدل مورد استفاده در این (مدل دووون و همکاران) پژوهش تطابق خوبی با نتیجه‌های آزمایشگاهی دارد و نشان می‌دهد می‌توان از این مدل برای پیش‌بینی حلالیت گازهای سبک در محلول نمکی استفاده نمود. مهم‌ترین نتیجه به دست آمده در این پژوهش اطمینان از صحت پیش‌بینی مدل ترمودینامیک تعادلی ارایه شده توسط دووون و همکاران می‌باشد. از آن‌جا که تولید گاز از مخازن هیدرات‌های گازی و کاربردهای جداسازی با استفاده از این پدیده به صورت گسترده‌ای در حال مطالعه و بررسی است، اطلاع از مقدار گاز موجود در آب آزاد تولید شده، بسیار مهم و ضروری می‌باشد.

مراجع

- [1] Dieckmann V., Fowler M., Horsfield B., Predicting the Composition of Natural Gas Generated by the Duvernay Formation (Western Canada Sedimentary Basin) Using a Compositional Kinetic Approach, *Organic Geochemistry*, **35**(7): 845-862 (2004).
- [2] Sassen R., Sweet S.T., DeFreitas D., Morelos A., Milkov A., Gas Hydrate and Crude Oil from the Mississippi Fan Foldbelt, Downdip Gulf of Mexico Salt Basin: Significance to Petroleum System, *Organic Geochemistry*, **32**(8): 999-1008 (2001).

- [3] Wang L.-K., Chen G.-J., Han G.H., Guo X.-Q, Guo T.-M, [Experimental Study on the Solubility of Natural Gas Components in Water with or Without Hydrate Inhibitor](#), *Fluid Phase Equilibria*, **207**(1): 143-154 (2003).
- [4] Gnanendran N., Amin R., [Equilibrium Hydrate Formation Conditions for Hydrotrope–Water–Natural Gas Systems](#), *Fluid Phase Equilibria*, **221**(1): 175-187 (2004).
- [5] Raabe G., Janisch J., Koehler J., [Experimental Studies of Phase Equilibria in Mixtures Relevant for the Description of Natural Gases](#), *Fluid Phase Equilibria*, **185**(1): 199-208 (2001).
- [6] Bunsen R., [Ueber das Gesetz der Gasabsorption](#), *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **93**(1): 1-50 (1855).
- [7] Frolich P.K., Tauch E.J., Hogan J.J., Peer A.A., [Solubilities of Gases in Liquids at High Pressure](#), *Industrial & Engineering Chemistry*, **23**(5): 548-550 (1931).
- [8] Lekvam K., Bishnoi P.R., [Dissolution of Methane in Water at Low Temperatures and Intermediate Pressures](#), *Fluid Phase Equilibria*, **131**(1): 297-309 (1997).
- [9] Song K.Y., Feneyrou G., Fleyfel F., Martin R., Lievois H., Kobayashi R., [Solubility Measurements of Methane and Ethane in Water at and Near Hydrate Conditions](#), *Fluid Phase Equilibria*, **128**(1): 249-259 (1997).
- [10] Michels A., Gerver J., Bijl A., [The Influence of Pressure on the Solubility of Gases](#), *Physica*, **3**(8): 797-808 (1936).
- [11] Duffy J.R., Smith N.O., Nagy B., [Solubility of Natural Gases in Aqueous Salt Solutions—I: Liquidus Surfaces in the System CH₄-H₂O-NaCl₂-CaCl₂ at Room Temperatures and at Pressures Below 1000 Psia](#), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **24**(1): 23-31 (1961).
- [12] Ben-Naim A., Yaacobi M., [Effects of Solutes on the Strength of Hydrophobic Interaction and Its Temperature Dependence](#), *The Journal of Physical Chemistry*, **78**(2): 170-175 (1974).
- [13] Blount C., Price L., "Solubility of Methane in Water under Natural Conditions: a Laboratory Study", Final Report, April 1, 1978-June 30, 1982., Idaho State Univ., Pocatello (USA). Dept. of Geology (1982).
- [14] Cramer S.D., [Solubility of Methane in Brines from 0 to 300. degree. C.](#), *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **23**(3): 533-538 (1984).
- [15] Anthony R.G., McKetta J.J., [Phase Equilibrium in the Ethylene-Water System](#), *Journal of Chemical and Engineering Data*, **12**(1): 17-20 (1967).
- [16] Anthony R.G., McKetta J.J., [Phase Equilibrium in the Ethylene-Ethane-Water System](#), *Journal of Chemical and Engineering Data*, **12**(1): 21-28 (1967).
- [17] Kim Y., Ryu S.K., Yang S.O., Lee C.S., [Liquid Water-Hydrate Equilibrium Measurements and Unified Predictions of Hydrate-Containing Phase Equilibria for Methane, Ethane, Propane, and Their Mixtures](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42**(11): 2409-2414 (2003).

- [18] Rettich T.R., Handa Y.P., Battino R., Wilhelm E., [Solubility of Gases in Liquids. 13. High-Precision Determination of Henry's Constants for Methane and Ethane in Liquid Water at 275 to 328 K](#), *The Journal of Physical Chemistry*, **85**(22): 3230-3237 (1981).
- [19] Yaacobi M., Ben-Naim A., [Solvophobic Interaction](#), *The Journal of Physical Chemistry*, **78**(2): 175-178 (1974).
- [20] Duan Z., Mao S., [A Thermodynamic Model for Calculating Methane Solubility, Density and Gas Phase Composition of Methane-Bearing Aqueous Fluids from 273 to 523K and from 1 to 2000bar](#), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**(13): 3369-3386 (2006).
- [21] Duan Z., Møller N., Weare J.H., [An Equation of State for the CH₄-CO₂-H₂O System: II. Mixtures from 50 to 1000 C and 0 to 1000 bar](#), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**(7): 2619-2631 (1992).
- [22] Duan Z., Møller N., Weare J.H., [An Equation of State for the CH₄-CO₂-H₂O System: I. Pure Systems from 0 to 1000 C and 0 to 8000 bar](#), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**(7): 2605-2617 (1992).
- [23] Pitzer K.S., [Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations](#), *The Journal of Physical Chemistry*, **77**(2): 268-277 (1973).
- [24] Pitzer K.S., Peiper J.C., Busey R., [Thermodynamic Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions](#), *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **13**(1): 1-102 (1984).
- [25] Najafi M., Mohebbi V., [Solubility Measurement of Carbon Dioxide in Water in the Presence of Gas Hydrate](#), *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **21**: 738-745 (2014).