

مطالعه و مدل سازی شرایط تشکیل هیدرات اتان در حضور بهبود دهنده ترمودینامیکی ترا هیدرو فوران

حسن پهلوان زاده*⁺، علی فرهودی، احمد آمرتی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، از مدل ترمودینامیکی ساده و دقیق برای پیش بینی نمودارهای فاز دما - فشار هیدرات گاز اتان بدون افزودنی و همچنین گاز اتان در حضور افزودنی محلول در آب تتراهیدرو فوران (THF) با سه غلظت ۵، ۸ و ۱۰ درصد مولی استفاده شد. این مدل بر مبنای برابری فوگاسیته در فازهای مایع و هیدرات می باشد. از نظریه واندروالس - پلاتیو برای بیان فوگاسیته ی فاز هیدرات، مدل توزیع گروهی UNIFAC برای محاسبه فوگاسیته ی آب در فاز مایع و برای فوگاسیته ی فاز گاز از معادله حالت های PR و SRK استفاده شد. در بخش عملی با استفاده از دستگاه آزمایشگاهی، شرایط تعادلی دما و فشار برای تشکیل هیدرات گاز اتان در حضور و بدون حضور بهبود دهنده ی محلول در آب THF به دست آمد. نتیجه های به دست آمده از مدل با نتیجه های آزمایشگاهی مقایسه و دقت مدل مورد ارزیابی قرار گرفت. توافق خوبی بین داده های آزمایشگاهی و مدل سازی به دست آمد. میانگین درصد خطای مطلق در سامانه های اتان خالص با دو معادله حالت SRK و PR، به ترتیب ۰/۹۲٪ و ۱/۴۵٪ و آب + اتان + تتراهیدرو فوران با دو معادله حالت SRK و PR، به ترتیب ۷/۲۹۹٪ و ۷/۴۲٪ می باشند.

واژه های کلیدی: هیدرات؛ گاز اتان؛ بهبود دهنده ی ترمودینامیکی؛ تتراهیدرو فوران؛ دما و فشار تعادلی؛ مدل سازی.

KEYWORDS: Hydrate; Ethane; THF; Modeling; Hydrate equilibrium point; Thermodynamic promoter.

مقدمه

نقش ترمودینامیک هیدرات در جلوگیری از تشکیل هیدرات خطوط لوله انتقال، انتقال گاز طبیعی به کمک هیدرات و کشف و استخراج ذخیره های هیدرات گاز طبیعی دانست. به دلیل محدودیت در به دست آوردن داده های آزمایشگاهی، مطالعه بر روی مدل های ترمودینامیکی پیش بینی رفتار فاز هیدرات بسیار مهم است [۱]. هیدرات گازی برای تشکیل، به فشار بالا و دمای پایین نیاز دارد که افزودن مقدار کمی افزودنی های ویژه باعث تشکیل هیدرات در فشارهای پایین تر و دماهای بالاتر می شود. برای بهبود بخشیدن به شرایط تشکیل هیدرات، می توان

هیدرات گازی، جامد کریستالی شبیه به یخ است که ساختاری منظم از مولکول های آب و مولکول های کوچک گازی دارد. تشکیل هیدرات نیازمند شرایط خاصی است. به طور کلی چهار عامل را لازم می دانند. حضور مقدار مناسب آب، حضور مولکول های گازی که توانایی تشکیل هیدرات را دارند و شرایط دما و فشار مناسب (دمای کم و فشار زیاد) چهار شرط لازم هستند. بررسی ترمودینامیکی شرایط تشکیل هیدرات امروزه از اهمیت بسیاری برخوردار است. علت این امر می توان کاربرد هیدرات در به دام انداختن CO₂ در کف اقیانوس ها،

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: pahlavzh@modares.ac.ir

همچنین روستا و همکاران در سال ۱۳۹۰ به بررسی تشکیل کربن دی اکسید در حضور بهبود دهنده های سدیم دودسیل سولفات و تتراهیدروفوران پرداختند و این نتیجه به دست آمد که حضور ۲ درصد مولی تتراهیدروفوران به میزان قابل دیدن فشار تشکیل هیدرات را کاهش می دهد [۶].

در سال ۱۳۹۰ صفوی و همکاران به بررسی پایداری هیدرات متان در شرایط گوناگون دما و فشار پرداختند [۷].

در کار دیگر، محمدی و همکاران ۲۰۱۱ میلادی بررسی کرده اند که حضور افزودنی های سیکلوپنتان، سیکلوهگزان و متیل سیکلوهگزان که به عنوان تشکیل دهنده های هیدرات سنگین شناخته می شوند، سبب بهبود تشکیل هیدرات اتان می شود. تأثیر بهبوددهندگی این افزودنی ها بر روی تشکیل هیدرات اتان، در مقایسه با اثر آن بر روی گازهای دیگر مثل نیتروژن، متان، کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید کم تر است [۸].

در سال ۲۰۱۲ میلادی بابایی بر روی شرایط تشکیل هیدرات گازی متان، کربن دی اکسید، نیتروژن و هیدروژن در حضور بهبود دهنده های تتراهیدروفوران، ۱ و ۴ دی اکسان، ۱ و ۳ دی اکسالان و استون بررسی کردند. در این مطالعه مدل ترمودینامیکی که برای پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات در حضور بهبود دهنده های آلی محلول در آب انجام شد، برای محاسبه ی فوگاسیته ی آب در فاز هیدرات بر اساس مدل واندروالس پلاتیو صورت گرفته است و از معادله ی UNIFAC برای محاسبه ی ضریب فعالیت آب و بهبود دهنده در فاز محلول استفاده شده است. در این پژوهش انحراف (AAD%) ۱۰٪ از مدل را نشان می دهد [۹].

در سال ۲۰۱۲ میلادی پهلوانزاده بر روی مدل ترمودینامیکی برای پیش بینی شرایط دما و فشار هیدرات متان، کربن دی اکسید و نیتروژن در حضور بهبود دهنده های محلول در آب ارایه شده است. مدلی که استفاده شده است از برابری فوگاسیته ی آب در فاز مایع و در فاز هیدرات به دست می آید. در این مدل از نظریه واندروالس - پلاتیو برای به دست آوردن فوگاسیته ی آب در فاز هیدرات استفاده می شود و از مدل UNIFAC برای پیدا کردن فوگاسیته ی آب، THF و ۱ و ۴ دی اکسان در فاز محلول استفاده می شود. از معادله ی حالت PR برای به دست آوردن فوگاسیته در فاز گاز استفاده می شود و فرض شده است که فاز گاز خالص باشد. نتیجه های به دست آمده تطابق خوبی با نتیجه های آزمایشگاهی دارد [۱۰].

از ترکیب های محلول در آب استفاده نمود. برخی از این ترکیب های محلول در آب، مانند تتراهیدروفوران (THF)، ۱ و ۴ دی اکسان (1,4-Dioxane)، ۱ و ۳ دی اکسان (1,3-Dioxane)، ۱ و ۳ دی اکسالان (1,3-Dioxalane)، استون و فوران (Furane) هستند که در حضور گاز اتان ساختار II را تشکیل می دهند در حالی که اتان خالص تشکیل هیدرات با ساختار I را می دهد. این بهبود دهنده های ترمودینامیکی محلول در آب فشار تعادلی تشکیل هیدرات را کاهش و دمای تعادلی آن را افزایش می دهند که این بهبود دهندگی به غلظت اولیه محلول آبی این ترکیب ها بستگی دارد [۲].

در سال ۲۰۱۴ میلادی مائیکالوا بر روی شرایط تعادل تشکیل هیدرات گازی از کربن دی اکسید و اتان در محلول های آبی از ۱ و ۴ دی اکسان و ۱ و ۳ دی اکسالان به صورت تجربی با استفاده از روش هم حجم انجام شد. افزودن ۱ و ۴ دی اکسان و ۱ و ۳ دی اکسالان به آب در حضور کربن دی اکسید شرایط تعادلی هیدرات را به دماهای بالاتر جا به جا نمود و به عنوان بهبود دهنده عمل کرده است. این درحالی است که افزودن همین مواد به گاز اتان در فشارهای خاصی به عنوان بهبود دهنده عمل نموده و در فشارهای دیگر خاصیت بازدارندگی از خود نشان داده است [۳]. این ترکیب ها از نظر ترمودینامیکی، تشکیل هیدرات را در دماهای بالاتر امکان پذیر می نمایند.

حضور THF در فاز آبی تشکیل هیدرات باعث می شود در هنگام تشکیل هیدرات، خود به عنوان مهمان درون حفره ها تشکیل شده وارد شود [۴].

پژوهشی بر روی ترمودینامیک تشکیل هیدرات اتان در حضور افزودنی THF به عنوان بهبوددهنده، ارایه نشده است. به طور کلی، تنها در پژوهش های اندکی بر روی تشکیل هیدرات اتان در حضور افزودنی سینتیک SDS، بحث شده است. در کار کاتنگ در ۲۰۰۱ میلادی، تتراهیدروفوران به عنوان بهبود دهنده برای تشکیل هیدرات گازهای CO₂، N₂ و O₂ و نیز ترکیب این گازها، بررسی شده است و گفته شده که این افزودنی می تواند فشار تشکیل هیدرات را به شدت کاهش دهد و سرعت سینتیک را بهبود می دهد. اثرهای حلقوی، هیدرات های ساده را در حضور آب یا هیدرات های مخلوط با گازهای با وزن مولکولی کم همچون CO₂، CH₄ و N₂ تشکیل می دهند. THF هیدرات با ساختار II را تشکیل می دهد که در آن، مولکول های THF تنها حفره ها (تله های) بزرگ تر را در خوشه ی هیدرات اشغال می کند [۵].

می باشد چرا که فشار بخار آب خیلی کم است. در ضریب پوینتینگ معادله ی بالا، فرض می شود حجم مولی آب در شبکه هیدرات خالی، v_w^{MT} ، مستقل از فشار است. بنابراین معادله ی (۳) را به صورت معادله ی (۴) می توان نوشت:

$$f_w^{MT} = f_w^{MT} \exp\left(\frac{v_w^{MT}(P - P_w^{MT})}{RT}\right) \quad (4)$$

اختلاف پتانسیل شیمیایی آب در حالت پر شده درون حفره های شبکه و در حالت خالی $\Delta\mu_w^{MT-H}$ طبق مدل وندروالس - پلاتیو به صورت معادله ی (۵) بیان می شود [۱۲]:

$$\frac{\mu_w^H - \mu_w^{MT}}{RT} = \left[\sum_i \theta_i \cdot \ln(\sum_k Y_{ki}) \right] \quad (5)$$

که θ_i تعداد حفرات نوع i در مولکول آب در واحد سل هیدرات است و Y_{ki} (جزء اشغال حفره هیدرات نوع i توسط مولکول مهمان نوع k) با استفاده از معادله ی (۶) بیان می شود [۱۲]:

$$Y_{ki} = \frac{C_{ki} f_k}{1 + \sum_k C_{ki} f_k} \quad (6)$$

که f_k فوگاسیته ی گاز تشکیل دهنده ی هیدرات و C_{ki} ثابت لانگمویر می باشد. با جایگذاری معادلات فوق معادله ی (۷) به دست می آید:

$$\frac{\mu_w^H - \mu_w^{MT}}{RT} = \sum_i \ln(1 + C_{ki} f_k)^{-\theta_i} \quad (7)$$

در هیدرات گازی اتان که از بهبوددهنده ترمودینامیکی تتراهیدرو فوران استفاده می شود، ساختار II تشکیل می شود، حفره بزرگ C_1 توسط بهبود دهنده ی ترمودینامیکی و مولکول های گاز اتان اشغال می شود.

$$\frac{\mu_w^H - \mu_w^{MT}}{RT} = \ln \left[\left(1 + C_1 f_g^G + C_1 f_p^L \right)^{-\theta_{large}} \right] \quad (8)$$

فوگاسیته ی بهبوددهنده ی ترمودینامیکی در فاز آبی f_p^L به وسیله ی معادله ی (۹) بیان می شود:

$$f_p^L = x_p^L \gamma_p P_p^{sat} \exp\left(\frac{v_p^L(P - P_p^{sat})}{RT}\right) \quad (9)$$

بالانویس sat برای بیان شرایط اشباع و x_p^L ، γ_p و P_p^{sat} و v_p^L به ترتیب نمایانگر جزء مولی بهبوددهنده در فاز آبی،

در سال ۲۰۱۳ میلادی، مرادی مدل سازی ترمودینامیکی برای توصیف رفتار فازی تشکیل هیدرات گازهای خالص متان، اتان، پروپان، کربن دی اکسید و نیتروژن و مخلوطی از آن ها را انجام دادند. ایشان فاز هیدرات را با معادله ی واندروالس پلاتیو، فاز گاز و مایع با معادله حالت PRSV2 و قوانین اختلاط واندروالس و ثابت جذب لانگمویر را با تابع پتانسیل کیهارا مدل کردند. مدل بر پایه ی برابری فوگاسیته ی آب در فاز مایع و در فاز هیدرات شکل گرفته است. میانگین انحراف مطلق (AAD%) برای سامانه های خالص ۲،۲۷٪ و برای سامانه های مخلوط ۳،۷۲٪ گزارش شده است [۱۱].

بخش نظری

مدل ترمودینامیکی

در این پژوهش، یک مدل ترمودینامیکی ساده و دقیق برای پیش بینی نمودارهای فازی دما - فشار هیدرات گاز اتان خالص و گاز اتان در حضور افزودنی محلول در آب THF ارائه شده است. این مدل بر مبنای برابری فوگاسیته ی آب در فاز های مایع و هیدرات می باشد. تئوری واندروالس - پلاتیو برای بیان فوگاسیته فاز هیدرات استفاده شده است [۱۲]. شرایط تعادل مایع - گاز - هیدرات با استفاده از برابری فوگاسیته ی آب در فازهای هیدرات و مایع محاسبه می شود [۱۵-۱۳]:

$$f_w^H = f_w^L \quad (1)$$

فوگاسیته ی آب در فاز هیدرات به اختلاف پتانسیل شیمیایی آب در حالت پر شده درون حفرات شبکه و در حالت خالی مربوط می شود که به صورت معادله ی (۲) بیان می شود [۱۶]:

$$f_w^H = f_w^{MT} \exp\left(\frac{-\Delta\mu_w^{MT-H}}{RT}\right) \quad (2)$$

f فوگاسیته، بالانویس MT نمایانگر شبکه هیدرات خالی، R و T ثابت عمومی گاز و دما می باشند. فوگاسیته ی شبکه ی هیدرات خالی f_w^{MT} به وسیله ی معادله ی (۳) بیان می شود [۱۷]:

$$f_w^{MT} = P_w^{MT} \phi_w^{MT} \exp\left(\int_{P_w^{MT}}^P \left(\frac{v_w^{MT}}{RT}\right) dp\right) \quad (3)$$

که P نمایانگر فشار، ϕ و v ضریب فوگاسیته و حجم مولی و P_w^{MT} فشار بخار آب در حالت شبکه خالی می باشد. ضریب فوگاسیته ی آب در شبکه هیدرات خالی، ϕ_w^{MT} ، دارای مقدار واحد

$$C_{ij} = \frac{a_{ij}}{T} \exp\left(\frac{b_{ij}}{T} + \frac{d_{ij}}{T^2}\right) \quad (14)$$

در معادله‌ی (۴) به فشار بخار اشباع در شبکه هیدرات خالی، برای ساختار I و II نیاز است که با استفاده از روش دارماوردانا [۲۳] به صورت معادله‌های (۱۵) و (۱۶) بیان می‌شود:

$$P_w^{MT}(I) = 0.1 \exp\left(17.44 - \frac{60.379}{T}\right) \quad (15)$$

$$P_w^{MT}(II) = 0.1 \exp\left(17.332 - \frac{60.176}{T}\right) \quad (16)$$

که P_w^{MT} و T به ترتیب دارای واحدهای MPa و K است. مقدار v_w^{MT} برای ساختار I و II به صورت معادله‌های (۱۷) و (۱۸) بیان می‌شود [۲۴]:

$$v_w^{MT} [sI] = (11.835 + 2.217 \times 10^{-5} T + \quad (17)$$

$$2.242 \times 10^{-6} T^2) \frac{10^{-23} N_A}{N_w^{MT}} - 8.006 \times$$

$$10^{-9} P + 5.448 \times 10^{-12} P^2$$

$$v_w^{MT} [sII] = (17.13 + 2.249 \times 10^{-5} T + \quad (18)$$

$$2.013 \times 10^{-6} T^2 + 1.009 \times 10^{-9} T^3) \frac{10^{-23} N_A}{N_w^{MT}} -$$

$$8.006 \times 10^{-9} P + 5.448 \times 10^{-12} P^2$$

در معادله‌های (۱۷) و (۱۸)، NA عدد آووگادرو، N_w^{MT} تعداد مولکول‌های آب در واحد سل هیدرات و فشار بر حسب MPa می‌باشد. مدل توزیع گروهی UNIFAC برای محاسبه فوگاسیته آب در فاز مایع در حضور افزودنی THF استفاده شده است [۲۵]. فوگاسیته فاز گاز از معادلات حالت SRK و PR به دست آمده است [۲۶]. برای محاسبه ی درصد میانگین مطلق خطا^(۱) برحسب دما از معادله‌ی زیر استفاده شده است:

$$AADT\% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{T_{calc} - T_{exp}}{T_{exp}} \quad (19)$$

بخش تجربی

مواد و روش‌های آزمایشگاهی

راکتور تشکیل هیدرات گازی، از یک لوله استیل درجه ۳۱۶ دو جداره با طول تقریبی ۲۰ cm و حجم ۷۹۰ cm^۳ ساخته شده است که تا فشار تقریبی ۱۲۰ bar مورد استفاده قرار می‌گیرد.

ضریب اکتیویته‌ی بهبوددهنده در فاز آبی، فشار بخار بهبوددهنده و حجم مولی بهبوددهنده‌ی مایع است. فوگاسیته‌ی آب در فاز مایع به صورت معادله‌ی (۱۰) بیان می‌شود [۱۹، ۱۸]:

$$f_w^L = x_w^L \cdot \gamma_w \cdot P_w^{sat,L} \cdot \exp\left(\frac{v_w^L (P - P_w^{sat,L})}{RT}\right) \quad (10)$$

که در آن x_w^L ، $P_w^{sat,L}$ ، γ_w و v_w^L به ترتیب جزء مولی آب در فاز مایع، فشار بخار آب، ضریب فعالیت آب و حجم مولی آب هستند. به صورت معادله‌ی (۱۱) بیان می‌شود:

$$x_w^L = 1 - x_g^L - x_p^L \quad (11)$$

برای به دست آوردن حلالیت گاز در فاز مایع x_g^L می‌توان از معادله‌ی کریچفسکی - کازارنوفسکی [۲۰] که از رابطه‌های تعادل فازی به دست می‌آید، استفاده کرد:

$$x_g^L = \frac{f_g^G}{H_{g-w} \exp\left(\frac{v_g^\infty}{RT} (P - P_w^{sat})\right)} \quad (12)$$

H_{g-w} ثابت هنری گاز در آب و بالانویس ∞ شرایط انحلال بی‌نهایت است.

با جایگذاری معادلات بالا در معادله برابری فوگاسیته (۱)، معادله‌ی (۱۳) به دست می‌آید:

$$\left[\frac{P_w^{MT} \exp\left(\frac{v_w^{MT} (P - P_w^{MT})}{RT}\right)}{x_w^L P_w^{sat} \exp\left(\frac{v_w^L (P - P_w^{sat})}{RT}\right)} \right] \times \left[(1 + C_{large} f_g^G + C_{large} f_p^L)^{-\theta_{large}} \right] - 1 = 0 \quad (13)$$

دمای تعادلی T در فشار تجزیه‌ی داده شده‌ی هیدرات P از حل معادله‌ی (۱۳) به دست می‌آید.

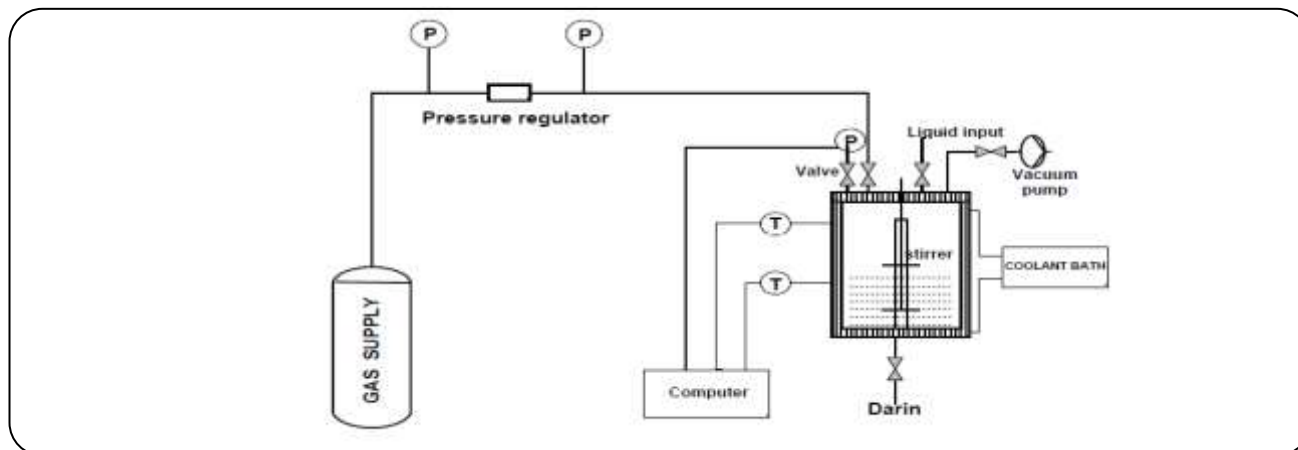
پارامترهای مدل ترمودینامیکی

ثابت‌های لانگمویر C_{ij} با استفاده از معادله‌ی (۱۴) [۲۰] به دست می‌آید که پارامترهای (a_{ij}, b_{ij}, d_{ij}) توسط مونک برای گازها [۲۲] و توسط ما [۲۱] برای THF در جدول ۱ گزارش شده است:

(1) Average absolute deviation

جدول ۱- پارامترهای a_{ij} , b_{ij} , d_{ij} در معادله‌ی (۱۴) برای اتان و THF [۲۱، ۲۲].

حفره بزرگ			حفره کوچک		سازنده هیدرات
$d_{ij} (\times 10^{-6})$ K ^۲	$b_{ij} (\times 10^{-3})$ K	$a_{ij} (\times 10^{-2})$ K/bar	b_{ij} K	$a_{ij} (\times 10^{-2})$ K/bar	
.	۲,۹۶۷	۲۴۰	.	.	C _۲ H _۶
۰,۰۲۸۴	۴,۹۷۹	۶,۵۶۸۹۶۱	.	.	THF



شکل ۱- شمای کلی دستگاه اندازه‌گیری دما و فشار تشکیل هیدرات.

نتیجه‌ها و بحث

سامانه اتان + آب

آزمایش‌ها برای سامانه آب+اتان در پنج فشار اولیه‌ی گوناگون انجام شده است و نقاط تعادلی به دست آمده با نتیجه‌های مرجع [۱] و نتیجه‌های مدل‌سازی مقایسه شده است.

داده‌های به دست آمده از مدل‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده هم‌خوانی دارد و مدل توانسته روند داده‌های آزمایشگاهی را به خوبی دنبال کند. همچنین داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده به نقطه‌های تعادلی مرجع [۱] (Deaton and Frost) نزدیک است. بیش‌ترین اختلاف دمای به دست آمده از مدل‌سازی با دمای تعادلی آزمایشی در یک فشار مشخص، ۴/۲۹۵۹ K برای معادله حالت SRK و ۴/۹۳۱۲ K برای معادله حالت PR است. مقدار خطای متوسط مدل‌سازی دمای اتان خالص با معادله حالت SRK برابر ۰,۹۲٪ و همین مقدار با معادله حالت PR برابر ۱/۴۵٪ می‌باشد.

سامانه اتان + آب + THF

برای بررسی اثر بهبوددهنده تتراهیدروفوران بر تشکیل هیدرات اتان، محلول‌های آبی این ماده را در سه غلظت گوناگون

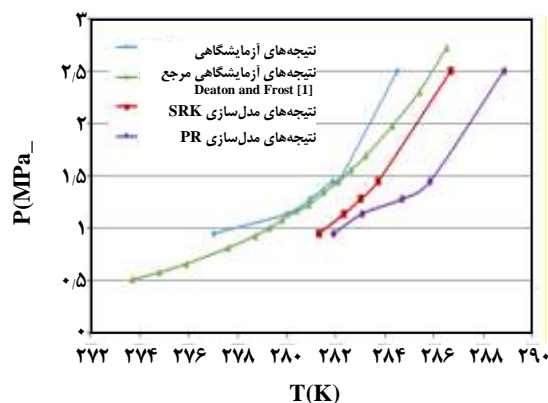
در درون راکتور گاز و آب در تماس قرار می‌گیرند تا هیدرات تشکیل شود و در جداره خارجی، لوله سیال مبرد جریان می‌یابد تا دمای مورد نظر برای تشکیل هیدرات تامین و کنترل شود. در قسمت بالای راکتور دو ورودی برای مایع و گاز تعبیه شده است و همچنین یک خروجی در کف راکتور برای خروج مایع در نظر گرفته شده است.

مواد استفاده شده در آزمایش‌ها طبق جدول ۲ می‌باشد:

روش مورد استفاده در این کار، حجم ثابت است. در روش حجم ثابت هم دما و هم فشار تغییر می‌کنند و حجم راکتور ثابت است. در این روش دمای راکتور کاهش داده می‌شود و به دلیل حجم ثابت، فشار به آرامی کاهش می‌یابد و هیدرات تشکیل می‌شود. بعد از ثابت شدن فشار و تشکیل کامل هیدرات، دما به آرامی افزایش داده شده تا هیدرات تجزیه شود. هنگام تجزیه‌ی هیدرات لازم است که دما با نرخ بسیار کمی حدود ۰,۱ K/h افزایش یابد که این کار توسط سیرکولاتور صورت می‌گیرد. در نمودار دما - فشار، نقطه برخورد منحنی سرمایش و گرمایش، نقطه تجزیه هیدرات یا نقطه تعادلی تشکیل هیدرات است. این فرایند به طور معمول برای تشکیل هیدرات در فشار بالا می‌باشد.

جدول ۲- ویژگی‌های مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار.

ماده شیمیایی	شرکت تأمین کننده	خلوص %
تتراهیدروفوران	MERCK	۹۹٫۵
گاز اتان	Technical gas services	۹۹٫۵



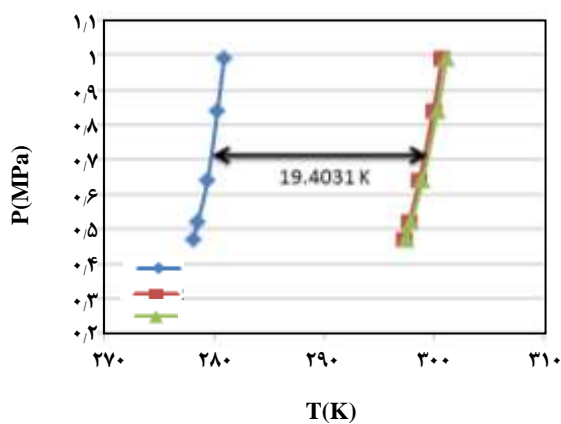
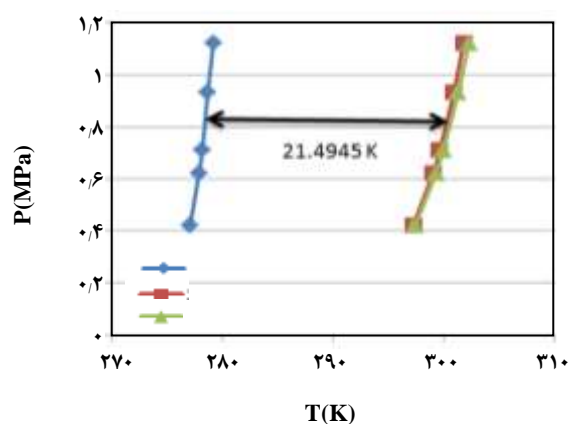
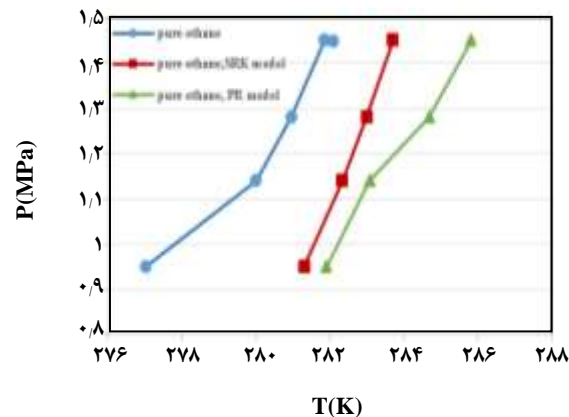
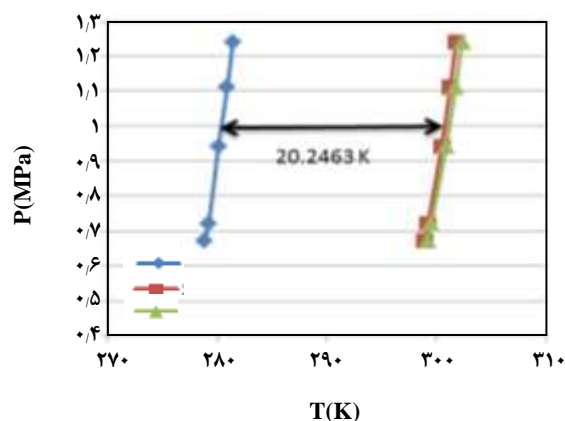
شکل ۲- نمودار تعادلی تشکیل هیدرات اتان خالص.

متوسط مدل‌سازی، برای هر دو نوع معادله حالت، مربوط به غلظت THF ۸٪ است و بیش‌ترین میزان مربوط به ۱۰٪ است. معادله‌های حالت SRK و PR، تفاوت چشمگیری در مقدار خطای به دست آمده ندارند و نمودارهای مدل‌سازی آن‌ها به تقریب بر هم منطبق‌اند. در شکل ۴ تاثیر بهبوددهنده‌ی THF بر روی شرایط تشکیل هیدرات اتان به وضوح مشاهده می‌شود. در یک فشار مشخص، دمای تعادلی تشکیل هیدرات در حضور THF به مقدار محسوسی بیش‌تر از نمودار تعادلی اتان خالص است و نمودارها در غلظت ۵٪ و ۸٪ THF پایین‌تر از نمودار اتان خالص قرار گرفته‌اند. همچنین یک انحراف چشمگیر در نمودار تشکیل برای غلظت THF ۱۰٪ دیده می‌شود به طوری که در دمای بالاتر از ۲۷۷ K، نمودار آن بالاتر از نمودار THF ۸٪ قرار گرفته و با شیب تندی به نمودار اتان خالص نزدیک شده و حتی آن را قطع می‌کند. در توصیف این انحراف، می‌توان گفت که THF در غلظت ۱۰٪ که مقدار بالایی هست، در دماهای بالا مانند یک بازدارنده عمل کرده است نه یک بهبود دهنده‌ی تشکیل هیدرات. به این موضوع در مراجع نیز اشاره شده که بهبوددهنده‌های ترمودینامیکی در غلظت‌های بالا یا پایین ممکن است نقش معکوس بازی کنند [۲۷]. علت احتمالی نتیجه‌ی معکوس دادن غلظت زیاد بهبود دهنده‌های ترمودینامیکی می‌تواند این باشد که با افزایش غلظت THF تمامی حفره‌های هیدرات اشغال می‌شود و حضور مقدار اضافی بهبود دهنده‌ی THF در فاز محلول باعث بر هم خوردن تعادل فازی و رفتن اتان به فاز گاز شده و مانع از تشکیل هیدرات توسط اتان شود.

نتیجه‌گیری

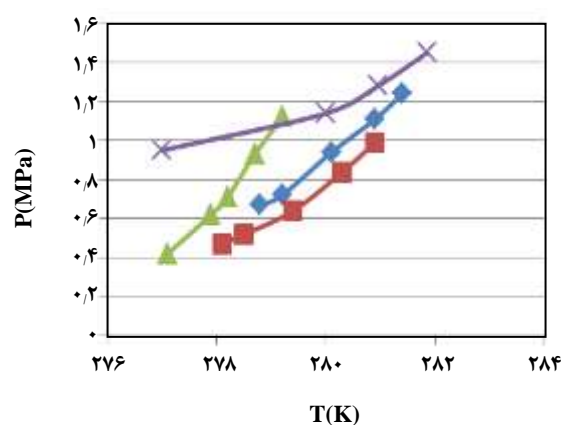
همان‌گونه که نتیجه‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهند، THF به نحو محسوسی بر دما و فشار تعادلی هیدرات اتان تأثیر پیش‌برنده داشته است به طوری که سبب شده، دمای تعادلی افزایش یافته و فشار تعادلی کاهش یابد. THF در غلظت‌های ۵٪ و ۸٪ مولی نقش بهبوددهنده را بازی کرده است ولی در غلظت ۱۰٪ مولی، در دماهای پایین به صورت بهبود دهنده عمل کرده و فشار تعادلی را کاهش داده است، ولی با افزایش دما از روند بهبود دهنده‌گی کاسته شده و سرانجام در دماهای بالاتر از ۲۷۹ K به صورت بازدارنده عمل کرده است. مدل‌سازی ترمودینامیکی شرایط تشکیل برای اتان خالص مقدار خطای کم‌تری در مقایسه با سامانه‌های حاوی بهبوددهنده دارد. همچنین معادله حالت SRK برای سامانه

۵، ۸ و ۱۰٪ مولی تهیه شده و آزمایش‌ها برای هر غلظت، در ۵ فشار اولیه‌ی گوناگون تکرار شده است. برای اطمینان از درستی عملکرد داده‌ها و دستگاه آزمایشگاهی، سامانه تشکیل هیدرات در حضور گاز اتان خالص بررسی شد و با داده‌های مرجع مقایسه شد بنابراین نیازی به تکرار آزمایش‌ها در حالت افزودن THF نمی‌باشد. با توجه به نمودارهای شکل ۳ می‌توان دید که شیب تغییرهای نمودار P-T با افزایش غلظت بهبوددهنده، افزایش می‌یابد و با یک تغییر دمای گرمایشی کوچک، فشار تعادلی نسبت به حالت خالص و نیز نسبت به غلظت پایین‌تر بهبوددهنده، افزایش بیش‌تری پیدا می‌کند. به عنوان مثال در دمای ۲۷۸/۸ کلوین، فشار تعادلی تشکیل هیدرات ۱٫۰۷ مگاپاسکال در حالت اتان خالص به دست آمده، حال آنکه همین مقدار در جزء مولی ۵٪، به ۰٫۶۷ مگاپاسکال رسیده است که کاهش ۳۷٫۴ درصدی در فشار تعادلی دیده می‌شود، در غلظت ۸٪ نیز فشار به ۰٫۵۳ مگاپاسکال افت داشته است که کاهش ۵۰٫۵ درصدی در فشار دیده می‌شود و سرانجام در غلظت ۱۰٪ مولی به مقدار ۰٫۹۳ مگاپاسکال رسیده که کاهش ۱۳٫۱ درصدی در فشار تعادلی تشکیل هیدرات دیده می‌شود. خطای مدل‌سازی در سامانه حاوی بهبوددهنده نسبت به حالت اتان خالص، مقدار بیش‌تری دارد. خطای متوسط برای مدل‌سازی در حضور بهبوددهنده برای معادله حالت SRK، ۷٫۲۹۹٪ و برای PR، ۷٫۴۲٪ است. کم‌ترین میزان خطای



شکل ۳- نمودار شرایط تشکیل هیدرات اتان در حضور THF به دست آمده از آزمایش و مدل‌سازی با دو معادله حالت SRK و PR. در حالت اتان خالص و با سه غلظت ۵، ۸ و ۱۰ درصد مولی THF.

اتان خالص پاسخگویی بهتری دارد. خطای بیشتر در مدل‌سازی در حالت حضور THF ممکن است به علت محاسبه ضریب فعالیت آب با استفاده از مدل UNIFAC به دلیل در دست نبودن اطلاعات VLE باشد در حالی که برای حالت اتان خالص مقدار ضریب فعالیت آب برابر یک در نظر گرفته شده بود. همچنین ممکن است عامل خطا به علت تصحیح‌ها و تغییرهایی که در پارامترها و ضریب‌های دیگری که در رابطه‌های آب خالص به کار می‌رود باشد که به منظور مدل‌سازی آب همراه با افزودنی صورت می‌گیرد و آب همراه با افزودنی به خوبی آب خالص مدل نشده باشد.



شکل ۴- نقطه‌های تعادلی آزمایشگاهی تشکیل هیدرات اتان در حالت اتان خالص و در سه غلظت گوناگون ۵، ۸ و ۱۰٪ مولی بهبوددهنده THF.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۳/۱۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۳

مراجع

- [1] Sloan Jr E.D., Koh C., "Clathrate Hydrates of Natural Gases", CRC Press (2007).
- [۲] کیشان رودباری، سارا؛ پهلوانزاده، حسن؛ "بررسی شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در حضور بهبود دهنده‌ی نمکی تترا ان بوتیل آمونیوم کلراید در غلظت بالا"، دومین همایش ملی هیدرات گازی/ایران، دانشکده مهندسی شیمی و نفت و گاز دانشگاه سمنان، انجمن مهندسی شیمی ایران، (۱۳۹۲).
- [3] Maekawa T., Equilibrium Conditions of Clathrate Hydrates Formed from Carbon Dioxide and Aqueous Acetone solutions, *Fluid Phase Equilibria*, **303**(1): 76-79 (2011).
- [4] Seo Y.-T., Kang S.-P., Lee H., Experimental Determination and Thermodynamic Modeling of Methane and Nitrogen Hydrates in the Presence of THF, Propylene Oxide, 1, 4-Dioxane and Acetone, *Fluid Phase Equilibria*, **189**(1): 99-110 (2001).
- [5] Kang S.-P., Lee H., Lee C.-S., Sung W.-M., Hydrate Phase Equilibria of the Guest Mixtures Containing CO₂, N₂ and Tetrahydrofuran, *Fluid Phase Equilibria*, **185**(1): 101-109 (2001).
- [۶] روستا، هادی؛ ورامینیان، فرشاد؛ خوش آرای، شاهین؛ "بررسی سینتیکی و ترمودینامیکی تشکیل هیدرات CO₂ و ایجاد شرایط آسان برای تشکیل هیدرات CO₂"، اولین همایش ملی هیدرات گازی ایران، تهران، دانشگاه صنعتی شریف، انجمن مهندسی شیمی ایران، (۱۳۹۰).
- [۷] موسوی صفوی، سید محمد؛ منطقیان، مهرداد؛ وفائی سفتی، محسن؛ بررسی پایداری هیدرات متان در شرایط مختلف دما و فشار، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۰: ۶۳ تا ۷۰ (۱۳۹۰).
- [8] Mohammadi A.H., Richon D., Phase Equilibria of Binary Clathrate Hydrates of Nitrogen+ Cyclopentane/Cyclohexane/Methyl Cyclohexane and Ethane+ Cyclopentane/Cyclohexane/Methyl Cyclohexane, *Chemical Engineering Science*, **66**(20): 4936-4940 (2011).
- [9] Babae S., Hashemi H., Javanmardi J., Eslamimanesh A., Mohammadi A.H., Thermodynamic Model for Prediction of Phase Equilibria of Clathrate Hydrates of Hydrogen with Different Alkanes, Alkenes, Alkynes, Cycloalkanes or Cycloalkene, *Fluid Phase Equilibria*, **336**: 71-78 (2012)
- [10] Pahlavanzadeh H., Kamran-Pirzaman A., Mohammadi A.H., Thermodynamic Modeling of Pressure-Temperature Phase Diagrams of Binary Clathrate Hydrates of Methane, Carbon Dioxide or Nitrogen+Tetrahydrofuran, 1, 4-Dioxane or Acetone, *Fluid Phase Equilibria*, **320**: 32-37 (2012).
- [11] Moradi G., Khosravani E., Modeling of Hydrate Formation Conditions for CH₄, C₂H₆, C₃H₈, N₂, CO₂ and Their Mixtures Using the PRSV2 Equation of State and Obtaining the Kihara Potential Parameters for These Components, *Fluid Phase Equilibria*, **338**: 179-187 (2013).
- [12] Van der Waals J., Platteeuw J., Clathrate Solutions, *Advances in Chemical Physics*, **2**: 1-57 (2007).

- [13] Mohammadi A.H., Eslamimanesh A., Richon D., Gharagheizi F., Yazdizadeh M., Javanmardi J., Hashemi H., Zarifi M., Babaei S., Gas Hydrate Phase Equilibrium in Porous Media: Mathematical Modeling and Correlation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**(2): 1062-1072 (2011).
- [14] Eslamimanesh A., Mohammadi A.H., Richon D., Thermodynamic Consistency Test for Experimental Solubility Data in Carbon Dioxide/Methane+ Water System Inside and Outside Gas Hydrate Formation Region, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **56**(4): 1573-1586 (2011).
- [15] Tumba K., Reddy P., Naidoo P., Ramjugernath D., Eslamimanesh A., Mohammadi A.H., Richon D., Phase Equilibria of Methane and Carbon Dioxide Clathrate Hydrates in the Presence of Aqueous Solutions of Tributylmethylphosphonium Methylsulfate Ionic Liquid, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **56**(9): 3620-3629 (2011).
- [16] Anderson F., Prausnitz J., Inhibition of Gas Hydrates by Methanol, *AIChE Journal*, **32**(8): 1321-1333 (1986).
- [17] Mohammadi A.H., Richon D., Thermodynamic Model for Predicting Liquid Water-Hydrate Equilibrium of the Water-Hydrocarbon System, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**(4): 1346-1350 (2008).
- [18] Poling B.E., Prausnitz J.M., John Paul O.C., Reid R.C., *The Properties of Gases and Liquids*, Vol. 5. McGraw-Hill New York (2001).
- [19] Prausnitz J., Lichtenthaler R., Azevedo E.D., "Molecular Thermodynamics of Fluidphase Equilibria", Pren Tice Hall PTR, Upper Saddle River, New Jersey (1999).
- [20] Krichevsky I., Kasarnovsky J., Thermodynamical Calculations of Solubilities of Nitrogen and Hydrogen in Water at High Pressures, *Journal of the American Chemical Society*, **57**(11): 2168-2171 (1935).
- [21] Ma Q.-L., Chen G.-J., Ma C.-F., Zhang L.-W., Study of Vapor-Hydrate Two-Phase Equilibria, *Fluid Phase Equilibria*, **265**(1): 84-93 (2008).
- [22] Munck J., Skjold-Jørgensen S., Rasmussen P., Computations of the Formation of Gas Hydrates, *Chemical Engineering Science*, **43**(10): 2661-2672 (1988).
- [23] Dharmawardhana P., Parrish W., Sloan E., Experimental Thermodynamic Parameters for the Prediction of Natural Gas Hydrate Dissociation Conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **19**(4): 410-414 (1980).
- [24] Klauda J.B., Sandler S.I., A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**(9): 3377-3386 (2000).
- [25] Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M., Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures, *AIChE Journal*, **21**(6): 1086-1099 (1975).
- [26] Peng D.-Y., Robinson D.B., A New Two-Constant Equation of State, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **15**(1): 59-64 (1976).

- [27] Jager M., De Deugd R., Peters C., de Swaan Arons J., Sloan E., Experimental Determination and Modeling of Structure II Hydrates in Mixtures of Methane + Water + 1, 4-Dioxane, *Fluid Phase Equilibria*, **165**(2): 209-223 (1999).