

مروری بر شرایط تشکیل هیدرات گازی در حضور بهبود دهنده‌ها و بازدارنده‌های ترمودینامیکی

حمید خرسند^۱، نسیم کیایی^{۲*}

۱ استادیار گروه مواد دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی

۲ کارشناس ارشد مهندسی مواد- شناسایی، انتخاب و روش ساخت مواد مهندسی

چکیده

هیدرات های گازی ترکیباتی بلورین با ظاهری شبیه یخ، ولی از لحاظ ساختاری، متفاوت می باشند. این کریستالها در دمای بالاتر از نقطه انجماد آب و فشار بالا تشکیل می شوند. با توجه به فواید و مضرات تشکیل هیدراتهای گازی مطالعات گسترده ای در زمینه بررسی شرایط تشکیل آنها انجام شده است. از اینرو با توجه به عملکرد هیدرات گازی، استفاده از بهبود دهنده ها جهت تسریع و بازدارنده ها جهت به تعویق انداختن زمان تشکیل آنها مورد توجه می باشد. در این پژوهش سعی بر این است که شرایط تشکیل هیدرات گازی در حضور بهبود دهنده ها و بازدارنده های ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گیرد. همچنین مدل‌های ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی در حضور بازدارنده ها ارائه شده است. نتایج حاکی از آن است مایعات یونی و سایر بهبود دهنده های سینتیکی ها با کاهش کشش سطحی آب موجب تسریع تشکیل هیدرات گازی می شوند. از طرف دیگر مایعات یونی، نمکها و الکلهای بعنوان بازدارنده ترمودینامیکی عمل کرده و موجب کاهش دمای تشکیل هیدراتهای گازی می شوند. همچنین می توان اظهار داشت که مدل‌های ترمودینامیکی ارائه شده تطابق پذیری بالایی را با نتایج تجربی محققین نشان دادند.

کلمات کلیدی

هیدرات گازی، بهبود دهنده، بازدارنده، ترمودینامیک.

نکات برجسته پژوهش

- عملکرد بهبود دهنده ها و بازدارنده های تشکیل هیدرات گازی بررسی شدند.
- مدل‌های ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی در حضور بازدارنده ها و تطابق پذیری آنها با نتایج بررسی شدند
- بازدارنده های ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی با یکدیگر مقایسه شدند.

* Nasim.Kiayee@yahoo.com

۱- مقدمه

هیدراتهای گازی مولکولهایی با ساختار کریستالی شبیه به یخ بوده و جزء خانواده کلاتریت ها محسوب می شوند. در هر واحد سازنده هیدرات گازی یک یا چند مولکول گاز به عنوان میهمان توسط مولکولهای آب به عنوان میزبان محصور شده است. هیدرات هنگامی تشکیل می شود که برخی از گازها مانند اجزاء سبک گازی با آب در شرایط مناسب دما و فشار در حال تماس باشند. هنگامیکه یک مخلوط شامل گاز طبیعی و آب در شرایط مشخص بویژه در فشار بالا و دمای پایین قرار گیرد، هیدرات گازی تشکیل می شود [۱ و ۲]. مشاهده ی هیدرات اولین بار توسط سر همفری دیوی در سال ۱۸۱۰ میلادی گزارش شد. با گذشت زمان در طول قرن نوزدهم همچنان تلاش ها برای کشف ترکیبات جدید سازنده هیدرات و شرایط ایجاد آن ها، ادامه داشت و در طول این دوره بسیاری از عوامل سازنده هیدرات ها کشف شد. در حال حاضر سه نوع واحد سازنده ساختمان هیدرات شناخته شده است. این واحدهای سازنده سه نوع ساختمان هیدرات به نامهای ساختمان نوع I، II و H را تشکیل می دهند [۳ و ۱].

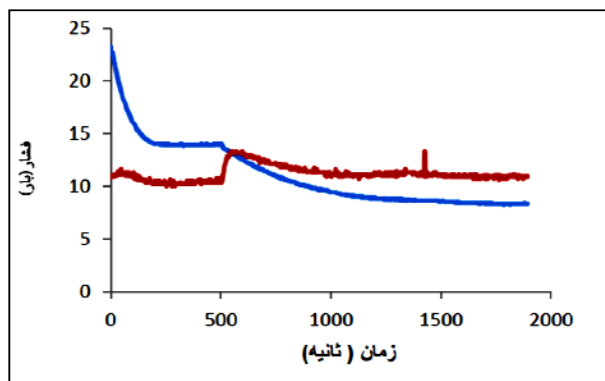
هیدراتهای گازی از دو منظر کاملاً متفاوت قابل بررسی هستند؛ (۱) از طرفی تشکیل کریستالهای گازی به عنوان یک پدیده نامطلوب در خطوط لوله و تجهیزات فرایندی نفت و گاز شناخته می شود. در سال ۱۹۳۴ میلادی، به وسیله هامراشمیت این حقیقت آشکار شد که گرفتگی مسیر لوله های انتقال گاز طبیعی به علت تشکیل کریستال های هیدرات می باشد [۴]. بنابراین با توجه به اهمیت استمرار جریان گاز طبیعی در خطوط انتقال، محققان فراوانی پس از او آزمایشات گوناگونی روی شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات و روش های جلوگیری از تشکیل آن انجام دادند. روش متداول برای جلوگیری از تشکیل هیدرات، تزریق مواد شیمیایی در خطوط لوله است. الکلها و الکترولیتها از جمله موادی هستند که با جابجایی نمودار تعادلی به دماهای پایینتر (برای یک فشار مشخص) نقش بازدارندگی ایفا می کنند. بعنوان مثال متانول به عنوان یک بازدارنده ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی عمل کرده و دمای تشکیل آن را کاهش می دهد [۵]. (۲) از سوی دیگر قابلیت بالای هیدرات گازی در ذخیره سازی گاز طبیعی، باعث استفاده از آن برای مقاصد ذخیره سازی و حمل و نقل گاز طبیعی و دیگر گازها بعنوان رقیبی برای روشهای مایع سازی و تراکم می شود [۶]. از دیگر کاربردهای هیدراتهای گازی تغلیظ مواد غنی از آب، تهیه آب آشامیدنی از آب دریا [۷ و ۸] و حذف گازهای گلخانه ای از جریان گازی خروجی از دودکش کارخانه ها [۹ و ۱۰] می باشد. با توجه به فواید تشکیل هیدراتهای گازی روشهایی جهت تسریع تولید آنها نظیر استفاده از بهبود دهنده ها ارائه شده است. در این پژوهش سعی شده است افزودنی های مورد نیاز جهت تسریع و یا به تاخیر انداختن زمان تشکیل هیدرات گازی مورد مطالعه قرار گیرد. همچنین شرایط تشکیل هیدرات گازی در حضور این افزودنیها و مدلهای ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی در حضور بازدارنده ها بررسی شدند.

۲- شرایط تشکیل هیدرات گازی در حضور بهبود دهنده ها

از مشکلات تولید هیدرات می توان به فشار بالای تشکیل و کند بودن واکنش آن اشاره داشت. در بین راه حل های مختلف برای افزایش سرعت تشکیل هیدرات، استفاده از مواد افزودنی مانند مواد فعال کننده سطحی بعنوان تسریع کننده سینتیکی می تواند مناسب باشد. تسریع کننده های سینتیکی باعث کاهش زمان تشکیل هیدرات، افزایش ذخیره سازی گاز و افزایش پایدار هیدرات تولید شده در شرایط اتمسفری می شوند. ساز و کار مواد فعال سطحی که موجب تسریع تشکیل هیدرات می شود بر اساس جایگیری سر آبدوست این مواد به سمت آب و سر آب گریز آنها به سمت گاز در فصل مشترک مایع-گاز می باشد. در اثر پیوند این مواد با آب و گاز کشش سطحی آب و گاز کم شده و نفوذ گاز به داخل آب سریعتر شده و سرعت تشکیل هیدرات افزایش می یابد. از دیگر مواد افزودنی که موجب تسریع واکنش و افزایش فشار تشکیل هیدرات می شود، افزودنی های ترمودینامیکی هستند. در استفاده از این مواد به دو صورت عمل می شود: ۱- افزودن یک ماده بهبود کننده

به سیستم آب-گاز، بطوریکه بتواند فشار تشکیل هیدرات را در دمای دلخواهش کاهش دهد. و ۲- افزودن موادی به سیستم که توانایی تشکیل هیدرات نوع H را دارند زیرا این ساختار فضای بیشتری را در اختیار گازهای قابل انتقال قرار می‌دهد و از این طریق حجم بیشتری از گاز منتقل خواهد شد [۱۱].

تترا هیدرو فوران یک بهبود دهنده ترمودینامیکی بوده که جهت تسریع تشکیل هیدرات CO_2 استفاده می‌شود. از آنجا که اندازه مولکول تترا هیدرو فوران در حضور CO_2 به حدی است که نمی‌تواند حفره‌های ساختار I را اشغال کند پس به ناچار با تشکیل ساختار II در حفره‌های بزرگتر این ساختار جای گرفته و CO_2 در حفره‌های کوچکتر قرار می‌گیرد. اما در غیاب این ماده افزودنی CO_2 ساختار I هیدرات را تشکیل می‌دهد و در این ساختار CO_2 حفره‌های بزرگتر را پر می‌کند [۱۲]. مطابق با پژوهش‌های صورت گرفته در این زمینه [۱۳] با افزایش غلظت CO_2 و یا کاهش غلظت تتراهیدروفورون مولکولهای CO_2 حفره‌های بزرگتر را پر کرده و در حضور تتراهیدروفورون انتقال ساختار از II به I صورت می‌پذیرد. در مطالعه ای آقای روستا و همکارانش [۱۴] اثر افزودن تترا هیدرو فوران (THF) را بر تسریع تشکیل هیدرات CO_2 بررسی کرده و در این زمینه به نتایج مشابهی رسیده‌اند. در شروع تشکیل هیدرات از آنجا که غلظت تتراهیدروفورون زیاد است ساختار II تشکیل می‌شود ولی در ادامه با مصرف و کاهش غلظت تتراهیدروفورون ساختار I تشکیل میشود. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود وجود دو قله دمایی این مطلب را تایید می‌کند. همچنین در شکل ۱ مشخص است که در حضور تتراهیدروفورون فشار تشکیل هیدرات به مقدار چشمگیری کاهش پیدا کرده است.



شکل ۱- نمودار فشار (آبی) و دما (قرمز) برحسب زمان تشکیل هیدرات CO_2 در دمای $14^{\circ}C$ [۱۴].

در مطالعه ای آقای مرادی و همکارانش [۱۵] به بررسی ترمودینامیکی و سینتیکی تشکیل هیدرات گازی در حضور افزودنی مایعات یونی پرداخته‌اند. مایعات یونی نمک هائی با حالت مایع هستند که کاملاً از یون (آنیون و کاتیون) تشکیل شده‌اند و نقطه ذوب آن‌ها پایین‌تر از $100^{\circ}C$ است [۱۶]. آنها پس از بررسی تأثیر مایعات یونی به اثر دوگانه این افزودنی‌ها بر تشکیل هیدرات پی بردند. بدین معنی که مایعات یونی از جنبه ترمودینامیکی موجب کاهش تشکیل هیدرات و از جنبه سینتیکی باعث تسریع تشکیل هیدرات می‌شوند. با توجه به شباهت ساختاری مایعات یونی و نمک‌ها متشکل از آنیون و کاتیون، آنچه که می‌توان به عنوان دلیلی بر بازدارندگی ترمودینامیکی این مایعات برشمرده مشابه علتی است که برای نمک‌ها ذکر می‌کنند. در واقع در سیستم نمک-آب، برهمکنش یون‌های حاصل از یونیزاسیون نمک با دوقطبی‌های آب بسیار قوی‌تر از پیوند هیدروژنی و نیروهای واندروالس بین مولکول‌های آب و مولکول‌های مهمان می‌باشد. این برهمکنش موجب جلوگیری از تشکیل هیدرات می‌شود که علت آن جذب بیشتر مولکول‌های آب به یون‌های نمک نسبت به جذب آب در

ساختار هیدرات است. از اینرو برای غلبه بر تغییرات ساختار و همچنین برای تشکیل اثر پدیده ی خروج نمک هیدرات (Salting Out)، افت دمای بیشتری نیاز می باشد و به همین علت نمک ها با کاهش دمای تشکیل هیدرات به عنوان یک بازدارنده ترمودینامیکی عمل می کنند [۱]. برای اثر بهبود دهندگی این مایعات نیز می توان دو دلیل زیر را پیشنهاد نمود. دلیل اول تأثیر این مایعات بر کشش سطحی می باشد. افزودن مایع یونی به آب، موجب کاهش کشش سطحی بین مایع و گاز می شود که این امر پدیده ای مناسب برای تماس دو فاز و افزایش شانس هسته زایی در فصل مشترک مایع و گاز می باشد. دلیل دوم نیز به اثر نمکی مایعات یونی مربوط می شود که با افزودن این مایعات، سرعت انتقال آب برای رشد هیدرات، افزایش می یابد [۱۷]. در مطالعه ای دیگر آقای اندایش و همکارانش [۱۸] از دو سورفکتانت مختلف به نامهای SDS (یونی) و DPG (غیر یونی) و یک هیدروکربن مایع (سیکلوپنتان) استفاده کرده تا تأثیر افزودنی ها بر روی آهنگ تشکیل هیدرات و همینطور مقدار ظرفیت ذخیره سازی بررسی کنند. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که هیدرات ها می توانند با آهنگ زیادی در حضور سورفکتانت ها تشکیل شوند. سورفکتانت ها می توانند ظرفیت ذخیره سازی گاز را بهبود بخشیده و زمان تشکیل هیدرات را کاهش دهند. تأثیر سورفکتانت غیر یونی برای تشکیل هیدرات در مقایسه با سورفکتانت یونی کمتر می باشد. ترکیب این دو سورفکتانت می تواند مدت زمان تشکیل هیدرات را کاهش دهد اما این محلول ترکیبی همینطور مقدار ظرفیت ذخیره سازی را نیز کاهش می دهد. سیکلوپنتان نیز می تواند زمان تشکیل هیدرات را کاهش دهد اما نمی تواند آهنگ تشکیل هیدرات را بهبود بخشد. همینطور با حضور سیکلوپنتان یک مقدار جزئی افت در ظرفیت ذخیره سازی خواهیم داشت.

۳- شرایط تشکیل هیدرات گازی در حضور بازدارنده ها

۳-۱- روشهای پیشبینی شرایط تشکیل هیدرات گازی

بدلیل اهمیت شرایط تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده ها مدلهای متعددی به منظور پیش بینی آن ارائه شده اند. بطور کلی این مدلها را می توان به ۲ دسته کلی مدلهای مبتنی بر روابط تجربی و مدلهای بر پایه ترمودینامیک آماری دسته بندی نمود [۶]. معادلات دسته اول، مدلهایی مبتنی بر روابط تجربی، بر پایه داده های تجربی توسعه یافته اند و قادر به پیشبینی شرایط تشکیل هیدرات در بازه گستره دمایی نیستند. معادلات ارائه شده در دسته دیگر، بر پایه تئوریهای ترمودینامیک آماری و برابری پتانسیل شیمیایی آب در فازهای هم زیست استوار شده اند [۱۹ و ۲۰]. جهت آشنایی بیشتر در ادامه نمونه هایی از تئوریهای ترمودینامیک آماری آورده شده است.

• مدل ترمودینامیک آماری van der Waals و Platteeuw

مدل ترمودینامیکی واندروالس دقیقترین و صحیحترین تکنیکهای آماری می باشد که برای تعیین شرایط تشکیل هیدراتهای گازی در حالت تعادل با آب بیان شده است [۱۹ و ۲۱]. مطابق با این تئوری

$$\Delta\mu_{0}(I_0, P_0=I_{am}) - \int_{T_0}^T \left(\frac{\Delta h_w}{RT^2} \right) dT + \left(\frac{\Delta v_w}{RT} \right) - \ln y_w (I - \sum x_i) + RT \sum_j v_j \ln(I - \theta_{ij}) = 0 \quad (1)$$

در این معادله با داشتن پارامترهای مورد نیاز در دمای مشخص، می توان فشار تشکیل هیدرات را محاسبه نمود. θ_{ij} کسر اشغال شده توسط جزء j در حفره i شبکه هیدرات بوده و بوسیله معادله زیر بدست می آید

$$\theta_{ij} = C_{ij} f_i / (1 + \sum C_{ij} f_i) \quad (2)$$

f_j فوگاسیته جزء j در فاز گاز و C_{ij} ثابت لانگ مور مربوط به هر یک از مولکولهای گاز i در حفرات نوع j می باشد.

$$C_{ij} = 1 / KT \int_0^R [exp - \omega_{ij}(r)KT] 4\pi r^2 dr \quad (3)$$

با استفاده از تئوری پتانسیل ۲ پارامتری کره متقارن لنارد جونز و دون شایر، انرژی پتانسیل بین مولکولی (ω_{ij}) نیز بدست می آید [۲۲].

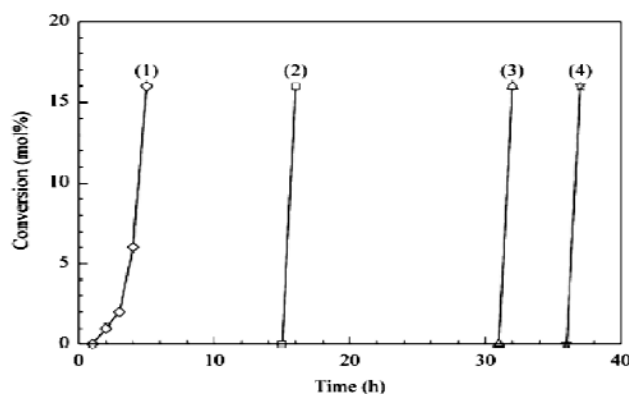
$$\omega_{ij}(r) = \left\{ 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\} \quad (4)$$

• مدل ترمودینامیک آماری Prausnitz و Parrish

در این مدل جهت افزایش دقت از انرژی پتانسیل ۳ پارامتری کیهارا استفاده شده و ثابت لانگ مور محاسبه و با داشتن دما، فشار تشکیل هیدرات از معادله واندروالس پیشبینی می شود [۲۰ و ۲۲].

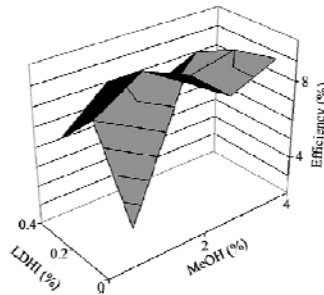
۳-۲- بررسی نتایج تجربی و مدل‌های ترمودینامیکی ارائه شده

در مطالعه ای [۲۳] که در زمینه تاثیر بازدارنده ها بر کنترل تشکیل هیدرات گازی انجام شده، افزودن متانول بعنوان بازدارنده در تشکیل هیدرات گازی بررسی شده است. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود با افزودن متانول و افزایش درصد آن زمان تشکیل هیدرات گازی به تعویق افتاده است. محققین همچنین نشان دادند که ترکیبی از متانول و پلی وینیل متیل اتر^۱ (LDHI) بعنوان بازدارنده تاثیر بیشتری از متانول به تنهایی داشته است. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود بازده این ترکیب بیشتر از استفاده از متانول به تنهایی بعنوان بازدارنده می باشد [۲۳].



شکل ۲- تغییرات زمان تشکیل هیدرات گازی با افزودن متانول بعنوان بازدارنده. (۱) تشکیل هیدرات بدون بازدارنده، (۲) ۲ درصد وزنی متانول، ۴ درصد وزنی متانول، ۶ درصد وزنی متانول [۲۳].

¹ . Low Dosage Hydrate Inhibitor



شکل ۳- بازده ترمودینامیکی بازدارنده های تشکیل هیدرات گازی در مقابل غلظت متانول و LDHI [۲۳].

در مطالعه ای دیگر محققین [۲۴] به تاثیر ترکیب بازدارنده های آلی به همراه نمکها بر کنترل تشکیل هیدرات گازی پرداخته اند. نتایج مطالعات آنها حاکی از آن است که افزودن نمکهایی مانند NaCl، KCl و یا CaCl₂ به بازدارنده های آلی منجر به افزایش بازده بازدارنده ها می شود. به منظور تشریح مقدار بازدارنده مورد استفاده جهت جلوگیری از تشکیل هیدرات، پیشبینی شرایط تشکیل هیدرات در سیستمهای شامل بازدارنده ضروری می باشد. در این راستا در مطالعه ای [۲۵] سیستمهای تعادلی با فشار بالای مایع - بخار^۲ (VLE) بوسیله معادله حالت Patel-Teja (PT EOS) [۲۶] بوسیله قانون مخلوط Kurihara [۲۷] مدلسازی شد. مطابق با فرمول PT EOS:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+c(v-b)} \quad (۵)$$

که در آن a، b و c پارامترهای PT EOS می باشند. در قانون مخلوط Kurihara برای پارامترهای a، b و c قوانین زیر تعریف می شود:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij}) + \frac{\xi b g^E}{\ln((3+\psi-\xi)/(3+\psi+\xi))} \quad (۶)$$

بطوریکه

$$\psi = \sum_i x_i \psi_i = \sum_i x_i \frac{c_i}{b_i} \quad (۷)$$

$$\xi = \sqrt{\psi^2 + 6\psi + 1} \quad (۸)$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$c = \sum_i x_i c_i$$

² High pressure vapor – liquid equilibria

همچنین ضریب فوگاسیته بصورت زیر نوشته می شود:

$$RT \ln \phi_i = -RT \ln (Z - B) + RT \left(\frac{b_i}{v-b} \right) - \frac{a'}{2d} \ln \left(\frac{Q+d}{Q-d} \right) + \frac{a(b_i+c_i)}{2(Q^2-d^2)} + \frac{a}{8d^3} [c_i(3b+c) + b_i(3c+b) \left[\ln \left(\frac{Q+d}{Q-d} \right) - \frac{2Qd}{Q^2-d^2} \right]] \quad (9)$$

انرژی آزاد گیبس اضافی و ضریب اکتیویته نیز از معادله ویلسون [۲۸] بدست آمد:

$$\frac{g^E}{RT} = -\sum_{i=1}^n x_i \ln \left(\sum_{i=1}^n \Lambda_{ij} x_j \right) \quad (10)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j^L}{v_i^L} \exp \left[\frac{-(\lambda_{ij}-\lambda_{ii})}{RT} \right] \quad (11)$$

همچنین در این مطالعه از مدل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات Chen [۲۹] نیز استفاده شده که اصلی ترین معادله آن به شرح زیر می باشد:

$$f_i = x_i f_i^0 [I - \sum_j \theta_j]^\alpha \quad (12)$$

بطوریکه برای ساختار I، $\alpha = 1/3$ و برای ساختار II، $\alpha = 2$ می باشد.

$$\sum_i x_i = 1.0$$

$$\sum_i \theta_j = \frac{\sum_i f_j c_j}{1 + \sum_j f_j c_j} \quad (13)$$

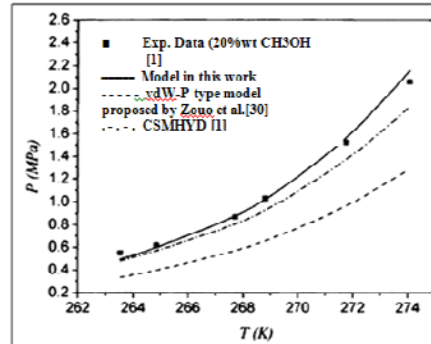
f_i نیز فوگاسیته تشکیل هیدرات در فاز گازی و یا فاز مایع غنی از هیدروکربن، X_i جزء مولی ترکیب هیدرات اصلی که از تشکیل دهنده هیدرات تشکیل می شود، θ_j جزء از حفره های پر شده بوسیله گاز j و f_{i0} فوگاسیته تشکیل دهنده هیدرات در تعادل با هیدرات خالص پر نشده i می باشد.

$$f_i^0 = f_{Ti}^0 \exp \left[\frac{\beta p}{T} \right] a_w^{-1/\lambda_2} \quad (14)$$

$$f_{Ti}^0 = \exp \left[\frac{-\sum_j A_{ij} \theta_j}{T} \right] \left[A'_i \exp \left(\frac{B'_i}{T-c'_i} \right) \right] \quad (15)$$

بطوریکه a_w اکتیویته آب در فاز آبی می باشد.

محققین به مقایسه شرایط تشکیل هیدرات بطور تجربی و با استفاده از این مدل ارائه شده پرداخته و به این نتیجه رسیدند که این مدلها قابلیت کافی برای پیشبینی تشکیل هیدرات در محیطهای حاوی بازدارنده را دارد. بعنوان مثال در شکل ۴ مقایسه شرایط تشکیل هیدرات گازی اتان به دو طریق تجربی و محاسبه شده در یک محلول آبی متانول نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود مدلهای استفاده شده در این پژوهش منطبق با داده های تجربی بوده است درحالیکه از مدلهای ارائه شده توسط سایر محققین انحراف دارد.



شکل ۴- مقایسه شرایط تشکیل هیدرات گازی اتان به دو طریق تجربی و محاسبه شده در یک محلول آبی متانول [۲۵].

در پژوهش دیگری محققین [۶] به بررسی قابلیت بکارگیری معادله حالت Elliott-Suresh-Donohue (ESD EOS) در پیشبینی شرایط تشکیل هیدرات گازی در حضور بازدارنده های ترمودینامیکی پرداختند. در این مدل سهم هر یک از نیروهای بین مولکولی توسط عبارتهای ایده آل، دافعه، جاذبه و تجمعی در نظر گرفته شده است.

$$\frac{PV}{RT} = 1 + Z^{rep} + Z^{att} + Z^{assoc} \quad (۱۶)$$

با در نظر گرفتن سه جمله اول سمت راست معادله ۱۶، معادله ESD EOS بصورت زیر تعریف می شود.

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{(4c\eta)}{1-1.9\eta} - \frac{Z_m(q\eta Y)}{1+K_1(\eta Y)} \quad ۱۷-الف$$

$$\eta = \rho \sum x_i v_i^* \quad ۱۷-ب$$

$$\langle 4C\eta \rangle = 4\rho \sum \sum X_i X_j (cv^*)_{ij} \quad ۱۷-ج$$

$$\langle q\eta Y \rangle = \rho \sum \sum X_i X_j (cv^*)_{ij} Y_{ij} \quad ۱۷-د$$

$$(cv^*)_{ij} = \frac{(c_i v_j^* + c_j v_i^*)}{2} \quad ۱۷-ه$$

$$(qv^*)_{ij} = \frac{(q_i v_j^* + q_j v_i^*)}{2} \quad ۱۷-و$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj})^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad ۱۷-ز$$

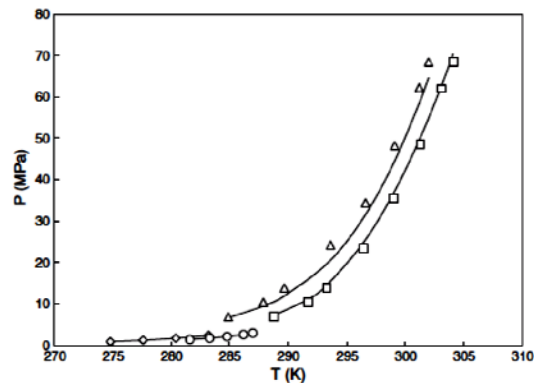
$$Y_{ij} = \exp(\beta \varepsilon_{ij}) - k_2 \quad ۱۷-ح$$

$$\langle \eta Y \rangle = \frac{\langle q\eta Y \rangle}{\sum x_i q_i} \quad ۱۷-ت$$

جمله دوم و سوم سمت راست معادله ۱۷- الف معرف نیروی دافعه و جاذبه می باشد. همچنین در این معادله K_1, Z_m و K_2 برابر با ۹/۴۹، ۱/۷۷۴۵ و ۱/۰۶۱۷ بوده و η ضریب فشردگی، C فاکتور شکل، V^* پارامتر مشخصه حجم، ε عمق چاه انرژی پتانسیل، $q=1+1.90476(c-1)$ و نشاندهنده اثر شکل بر ترم جاذبه و γ پارامتر انرژی جاذبه می باشد [۳۱]. در شکل ۵ شرایط تشکیل هیدرات گازی متان- اتان با غلظتهای مختلف نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود نتایج مدل ESD با آزمایشات تجربی مطابقت دارد.

مطالعات توسلی و همکارش [۶] نشان داد که معادله حالت ESD قابلیت تولید نتایج محاسباتی با دقت مناسبی را در پیشبینی شرایط تشکیل هیدرات با دقتی برابر با معادلات مشابه داراست.

در مطالعه دیگری صحرائی و همکارانش [۳۲] مدل جدیدی برای پیش بینی تشکیل هیدرات در محلولهای الکترولیتی بیان کردند. آنها برای محاسبه مقادیر فعالیت آب در محلولهای الکترولیت، از معادلات GV-SAFT-MSA استفاده کرده و نتایج بدست آمده را با نتایج تجربی مقایسه نموده اند. در این مدل فعالیت آب در حضور الکترولیت بصورت زیر بیان می شود:

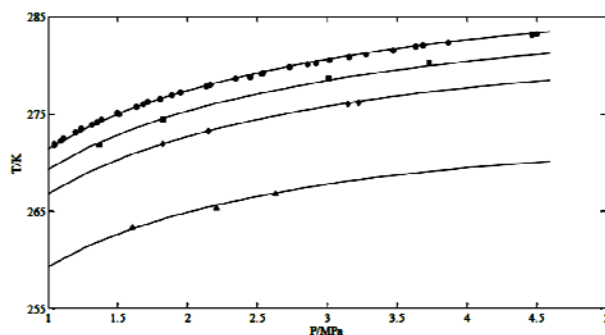


شکل ۵- شرایط تشکیل هیدرات گازی متان- اتان با غلظتهای مختلف Δ : ۹۴/۶٪ مولی، \square : ۸۰/۹٪ مولی، \diamond : ۶۵/۴٪ مولی و \circ : ۱۷/۷٪ مولی متان. خطوط نشان دهنده نتایج معادله ESD EOS می باشند [۶].

$$\frac{\ln(a_{w,elec})}{1000} = v_m M_{H_2O} \phi^m \quad (18)$$

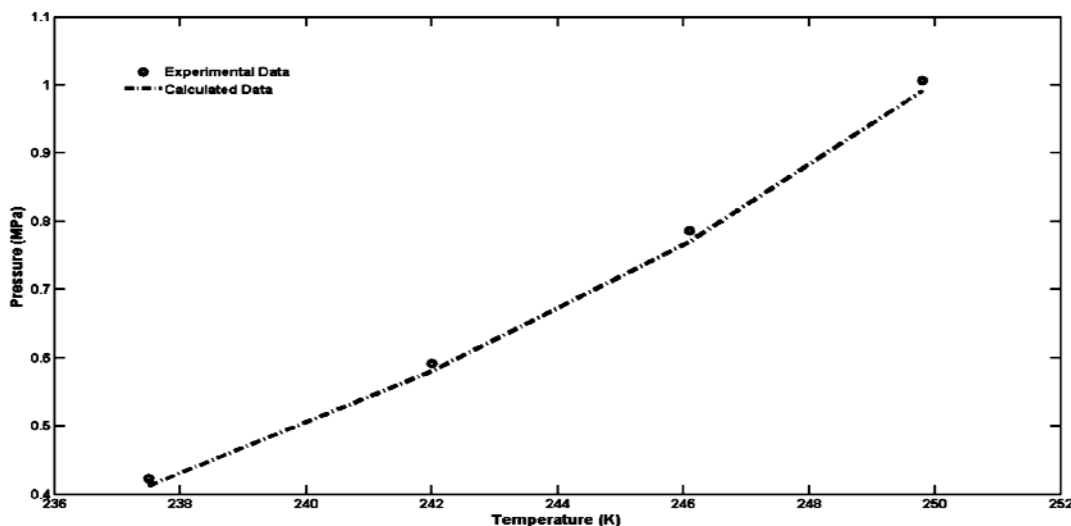
$$\phi^{(m)} = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}^m}{\partial n} \Big|_{T,P} dm \quad (18)$$

که در آن ϕ ضریب اسمزی، m مولالیته الکترولیت و v ضریب استوکیومتری یونی کلی در محلول آبی و γ_{\pm} ضریب فعالیت متوسط یونی محلول می باشد.



شکل ۶- مودار دمای تجزیه هیدرات متان بر حسب فشار برای غلظتهای مختلف نمک NaCl. خط پیوسته مربوط به مدل پیش بینی شده و علائم مربوط به داده های تجربی می باشند: ● آب خالص، ■ محلول ۶/۲ درصد وزنی، ◆ محلول ۱۰/۸ درصد وزنی، ▲ محلول ۱۷/۱ درصد وزنی و * محلول ۲۲ درصد وزنی [۳۲].

شکل ۶ شرایط تجزیه هیدرات متان را در حضور بازدارنده مقادیر مختلف NaCl، که از طریق تجربی و بوسیله مدل ارائه شده بدست آمده است را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود با افزایش مقدار بازدارنده در یک فشار ثابت دمای تجزیه هیدرات کاهش می یابد. همچنین مشاهده می شود که مدل ارائه شده توسط ای پژوهش با نتایج تجربی مطابقت دارد. در مطالعه ای دیگر نیکبخت و همکارانش [۳۳] بیان داشتند که در حالت استفاده از بازدارنده های ترمودینامیکی همانند الکلها علاوه بر پیوندهای ایجاد شده بین مولکولهای آب، مولکولهای الکل نیز قابلیت ایجاد پیوند هیدروژنی با مولکولهای آب رداشته و به این دلیل انحراف از حالت ایده آل زیاد می شود. در این راستا آنها با استفاده از معادله حالت CPA مدل ترمودینامیکی ارائه کرده که اثر پیوند هیدروژنی ایجاد شده را در نظر گیرد. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می شود انحراف مدل پیشبینی شده با داده های تجربی در تشکیل هیدرات اتان در حضور بازدارنده متانول بسیار کم و قابل قبول می باشد.



شکل ۷- مقایسه بین داده های آزمایشگاهی شرایط تشکیل هیدرات اتان در حضور بازدارنده متانول با مدل محاسبه شده [۳۳].

در این پژوهش تاثیر بهبود دهنده ها و بازدارنده های ترمودینامیکی بر شرایط تشکیل هیدراتهای گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعات انجام شده حاکی از آن است که مایعات یونی و سایر بهبود دهنده های سینتیکی با ایجاد پیوند بین مایع و گاز و کاهش کشش سطحی آن موجب تسریع نفوذ گاز داخل مایع و افزایش شانس هسته زایی در فصل مشترک مایع و گاز می شوند. همچنین مایعات یونی و نمکها مانند NaCl ، KCl ، CaCl_2 و ... با ایجاد برهمکنش با دو قطبی های آب موجب جلوگیری از تشکیل هیدرات می شوند. مکانیزم عملکرد این بازدارنده ها بدین صورت می باشد که با جذب مولکولهای آب مانع از چسبیدن مولکولهای آب به گاز و تشکیل هیدرات می شوند. جهت خارج شدن نمک و یا مایعات یونی از ساختار می بایستی دما کاهش یابد، از اینرو استفاده از این بازدارنده های ترمودینامیکی منجر به افت دمای تشکیل هیدرات می شود. الکلها از دیگر بازدارنده های ترمودینامیکی هستند که موجب به تعویق افتادن زمان تشکیل هیدراتهای گازی می شوند. نتایج پژوهشها نشان داده است که ترکیب متانول با پلی وینیل متیل اتر و یا ترکیب الکلها با نمکها بعنوان بازدارنده تاثیر بیشتری از استفاده آنها به تنهایی در جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی داشته است.

در این پژوهش مدل‌های ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی در حضور بازدارنده ها نیز بررسی شده است. همه این مدل‌های ترمودینامیکی انحراف بسیار کمی از نتایج تجربی داشته اند بطوریکه می توان آنها را در ایجاد شرایط مطلوب تشکیل هیدرات گازی پیشنهاد نمود. همچنین بوسیله مدل‌های ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی بدست آمده از معادله حالت CPA، می توان تاثیر پیوند هیدروژنی بوجود آمده بین بازدارنده الکلی و آب را در نظر گرفت و بدین وسیله انحراف این مدلها به حداقل رساند.

مراجع

- [1] Sloan, E.D., Koh, C.A., *Clathrate hydrates of natural gases*, Taylor & Francis Group, 2008.
- [2] Carroll, J., *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers*, Elsevier, 2009.
- [۳] Chen G.J., Sun C.Y, Guo T.M., "Modeling of the formation conditions of structure- H hydrate. Fluid phase Equilibria", Vol.204, 2003.
- [۴] Makogon, Y.F., *Hydrates of Hydrocarbons*, Tulsa, OK: Pennwell Publishing Company, 1997.
- [5] Vinh Q. . Pierre D. S., Walter F., "Use of a predictive electrolyte equation of state for the calculation of the gas hydrate formation temperature in the case of systems with methanol and salts", Fluid Phase Equilibria, Vol .194-197, 2002.
- [6] Tavasoli H., Feyzi F., Dehghani M., Alavi F., "Prediction of gas hydrate formation condition in the presence of thermodynamic inhibitors with the Elliott-Suresh-Donohue Equation of State, J. Petroleum Science and Engineering , Vol. 77 , 2011.
- [7] Javanmardi, J., Moshfeghian, M., "Energy consumption and economic evaluation of water desalination by hydrate phenomenon", Appl. Therm. Eng. Vol.23, 2003.
- [8] Seo, Y., Lee, H., "A New Hydrate-Based Recovery Process for Removing Chlorinated Hydrocarbons from Aqueous Solutions", Environ. Sci. Technol, Vol.35, 2001.
- [9] Hong Duc N., Chauvy F., Herri J., "CO₂ capture by hydrate crystallization – A potential solution for gas emission of steelmaking industry", Energy Conversion and Management , Vol .48, 2007.
- [10] Xiaosen L., Chungang X., Zhaoyang C., Huijie W., JingC., "Effect of temperature fluctuation on hydrate-based CO₂ separation from fuel gas", Journal of Natural Gas Chemistry, Vol. 20, 2011.
- [۱۱] صادقی بلاجورشری، اعظم ، مدل سازی تشکیل هیدرات گازی در سیستمهای شامل ترکیب بهبود دهنده ساختمان هیدرات، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه اصفهان، ۲۸-۳۸، ۱۳۸۸.
- [12] Teng, H., "Characteristics of the hydrate layer formed at the liquid CO₂-water interface", Int. J. Chem. Kinetics, Vol.281996.
- [13] Sabil, Khalik M., Peters, Cor J., "Clathrate Hydrate Formation in Ternary and Quaternary Systems of Carbon Dioxide, Water, Tetrahydrofuran and Sodium Chloride", Physical Chemistry and Molecular Thermodynamics Julianalaan, Vol.136, 2010.

- [۱۴] روستا، هادی، ورامینیان، فرشاد، خوش آرای، شاهین، "بررسی سینتیکی و ترمودینامیکی تشکیل هیدرات CO_2 و ایجاد شرایط آسان برای تشکیل هیدرات CO_2 "، ارائه شده در اولین همایش ملی هیدرات گازی ایران، 28 و 29 اردیبهشت ۱۳۹۰.
- [15] Nazari K., Ahmadi A., Moradi M., Sahraei V., Taghikhani V., Ghotbi C., "A Thermodynamic Study of *Meyhane Hydrate Formation in the Presence of [BMIM][BF4] and [BMIM][MS] Ionic Liquids*", Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011.
- [16] Welton, T., "Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis", Chem. Rev, Vol.13, 1999.
- [17] Makogon, T.Y., Sloan, E.D., "Mechanism of kinetic hydrate inhibitors" In: *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates*, Yokohama, 498–503, 2002.
- [۱۸] اندایش، مجید، شفیعی، مهین، صرافی، امیر، "بررسی شرایط تشکیل هیدرات های گازی و تخمین ظرفیت ذخیره سازی گاز طبیعی در مخازن هیدرات گازی"، اولین همایش ملی هیدرات گازی ایران، 28 و 29 اردیبهشت، ۱۳۹۰.
- [19] Van der Waals, J.H., Platteeuw, J.C., "Clathrate solutions", Adv. Chem. Phys, Vol.2, No.1, 1959.
- [20] Parrish, W.R., Prausnitz, J.M., "Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol.11, No. 1, 1972.
- [21] sterggard K., Masoudi R., Tohidi B., Danesh A., Todd A., "A general correlation for predicting the suppression of hydrate dissociation temperature in the presence of thermodynamic inhibitors", Journal of petroleum science and engineering, Vol. 48, No. 1-2, 2005.
- [22] Prausnitz John M., Ruediger N., Lichtenthaler, Edmundo gomes A., *molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, Prentice-Hall international series, 1985.
- [23] Heidaryan E., Salarabadi A., Moghadasi J., Dourbash A., "A new high performance gas hydrate inhibitor", Journal of Natural Gas Chemistry, Vol. 19, 2010.
- [24] Masoudi R., Tohidi B., "On modeling gas hydrate inhibition by salts and organic inhibitors", Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol.74, 2010.
- [25] Qing-Lan M., Chen G., Guo T., "Modelling the gas hydrate formation of inhibitor systems", Fluid Phase Equilibria, Vol. 205, 2003.
- [26] Patel N.C., Teja A.S., "A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures", Chem. Eng. Sci., Vol. 37, 1982.
- [27] Kurihara K., Kojima K., "Mixing rule containing regular solution and residual excess free energy", Chem J Eng. Jpn. 20 (1987) 227–231.
- [28] Wilson G.M., "Vapor-Liquid Equilibria. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing", J. Am. Chem. Soc., Vol., 1964.
- [29] Chen G., Guo J., "A New Approach to Gas Hydrate Modeling", Chem. Eng. J., Vol.71, 1998.
- [30] Zuo Y. X., Gommessen S., Guo T. M., "An EOS-based Hydrate Model for Natural Gas Systems Containing Brine and Polar Inhibitor", Chin. J. Chem. Eng. Vol.4, No.1, 189–202, 1996.
- [31] Elliott, J.R., Suresh, S.J., Donohue, M.D., "A simple equation of state for nonspherical and associating molecules", Ind. Eng. Chem. Res, Vol. 29, No.7, 1990.
- [۳۲] صحرايي، وهاب، قطبي، سيروس، تقی خانی، وحید، نظری، خداداد، "پیشبینی شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدراتهای گازی متان و دی اکسید کربن در حضور الکترولیتهای مختلف"، اولین همایش ملی هیدرات گازی ایران 28 و 29 اردیبهشت ۱۳۹۰.
- [33] Nikbakht F., Izadpanah A., "Modeling of Hydrate Formation Conditions for Refrigerant R-134A, R-141B and R-152A Using the CPA equation of state and obtaining the Kihara Potential Parameters for These Refrigerants", Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011.