

اندازه‌گیری و پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات برای متان و دی‌اکسید کربن در حضور بازدارنده‌های ترمودینامیکی

تاریخ دریافت مقاله: ۸۹/۱۰/۲۱ ؛ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۹/۲۰

پژوهش‌نفت

سال بیست و یکم

شماره ۶۸

صفحه ۳۱-۱۹، ۱۳۹۰

سید مجتبی حسینی نسب^{۱*}، محسن وفایی سفتی^۱ و امیرعباس ایزدپناه^۲

۱- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

۲- بوشهر، دانشگاه خلیج فارس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

Hoseininasab20@gmail.com

مقدمه

گاز طبیعی و نفت خام به طور طبیعی در مخازن زیرزمینی در تماس با آب می‌باشند. مولکول‌های آب به خاطر داشتن پیوندهای هیدروژنی قوی با به وجود آوردن حفره‌هایی، ساختار شبه شبکه‌ای تشکیل می‌دهند. در شبکه کریستالی شکل گرفته، مولکول‌های گاز (مهمان) با قطرهای مولکولی کوچک‌تر از قطر حفره‌ها، درون قفس‌هایی که به وسیله مولکول‌های آب (میزبان) و به واسطه پیوندهای هیدروژنی بین آنها ایجاد گردیده محبوس شده و به دلیل برهم‌کنش به وجود آمده بین مولکول‌های مهمان و میزبان، ساختار ایجاد شده پایدار می‌گردد. این ماده کریستالی تشکیل شده شبیه یخ به عنوان هیدرات گازی^۱ شناخته می‌شود [۱]. تشکیل هیدرات عامل جدی و اساسی در انسداد تجهیزات فرآیندی و لوله‌های موجود در استخراج نفت و عملیات تولیدی در صنعت پتروشیمی و پالایشگاه و همچنین در خطوط انتقال گاز در شرایط دمای پایین و فشار بالا به شمار می‌رود. از اصلی‌ترین روش‌های جلوگیری از تشکیل هیدرات در صنعت، استفاده از بازدارنده‌های ترمودینامیکی مانند الکل‌ها،

چکیده

در این پژوهش، داده‌های تعادلی جدید هیدرات برای گاز دی‌اکسیدکربن در حضور دو بازدارنده گلایکولی و برای گاز متان در حضور دو بازدارنده ترکیبی (گلایکولی + الکترولیتی) در غلظت‌های مختلف با استفاده از روش حجم ثابت اندازه‌گیری شده است. داده‌های تعادلی به دست آمده در این تحقیق برای گاز دی‌اکسیدکربن در مجاورت دو بازدارنده مونو اتیلن گلیکول و دی اتیلن گلیکول و برای گاز متان در حضور بازدارنده ترکیبی کلرید سدیم + دی اتیلن گلیکول و کلرید سدیم + تری اتیلن گلیکول برای حالت‌هایی که داده‌های بسیار محدودی در مراجع وجود دارد، گزارش شده است. جهت تخمین شرایط تشکیل هیدرات برای داده‌های اندازه‌گیری شده از رابطه و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات (HWHYD) استفاده گردید. نتایج نشان می‌دهد که بین داده‌های اندازه‌گیری شده و تخمین زده شده توسط رابطه و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات (HWHYD) تطابق خوبی برقرار است.

واژه‌های کلیدی: داده تعادلی، بازدارنده ترمودینامیکی، هیدرات گازی

1. Gas hydrate

هیدرات دی اکسیدکربن در حضور بازدارنده‌های مونو اتیلن گلیکول و دی اتیلن گلیکول به دست آمده است. همان‌گونه که پیشتر اشاره شد، داده‌های بسیار محدودی برای این گونه ترکیبات در شرایط به کار رفته در این مقاله در مراجع موجود است. داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات از روش حجم ثابت مطابق با کار آزمایشگاهی انجام شده در مرجع [۱۰] به دست آمده که در ادامه در بخش کار تجربی، توضیحات کامل در رابطه با این روش داده می‌شود. داده‌های تجربی به دست آمده در این تحقیق با مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات^۱ [۱۱] و رابطه کلی دانشگاه هریوت وات^۲ [۱۲] که از دقیق‌ترین روابط و مدل‌های ترمودینامیکی در بحث پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات هستند، مقایسه شدند و همخوانی قابل قبولی بین مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده حاصل گردید.

بخش تجربی

دستگاه آزمایشگاهی و مواد

آزمایش‌ها در این پژوهش در یک ظرف دو جداره انجام شد که نمایی از آن در شکل ۱ نشان داده شده است. ظرف تشکیل هیدرات شامل یک لوله از جنس استیل ۳۱۶ با قطر اسمی ۳/۴ اینچ رده ۸۰ است. در طرف دیگر حسگر دما نصب شده است. حجم ظرف تشکیل هیدرات ۱۲۰ میلی لیتر است. به منظور سرد و گرم کردن مواد داخل ظرف، این دستگاه به وسیله پوسته‌ای از جنس پلی اتیلن دو جداره شده و به صورت لوله و پوسته در آمده است. حسگر فشار به کار رفته Druck PTX ۱۴۰۰ Pressure Transmitter می‌باشد. این حسگر فشار در گستره صفر تا ۱۰۰ بار کار می‌کند و دقت آن $\pm 0.25\%$ درصد حداکثر فشار، یعنی ۲۵ کیلو پاسکال است. حسگر دمای به کار رفته در این تحقیق از نوع PT ۱۰۰ است که دما را در محدوده ۲۵۳ تا ۳۷۳ درجه کلوین با دقت ۰/۱ کلوین اندازه‌گیری می‌کند. داده‌های اندازه‌گیری شده به وسیله این دو حسگر با استفاده از یک کارت سخت‌افزاری جمع‌آوری و به

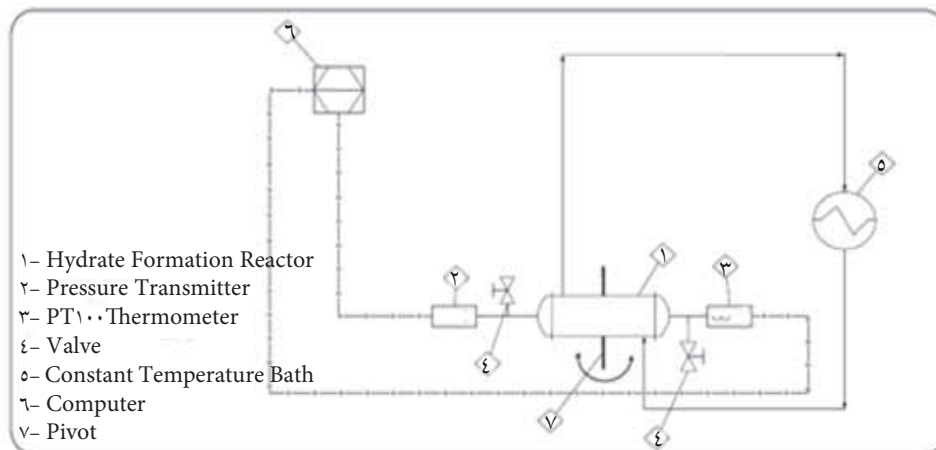
گلایکول‌ها و الکترولیت‌ها می‌باشد [۱ و ۲]. از طرفی در استخراج و انتقال نفت و گاز در شرایط زیر دریا، وجود آب دریا (آب نمک) همراه با تولیدات هیدروکربوری، تاثیر بسزایی در شرایط تشکیل هیدرات‌های گازی می‌گذارد. در نتیجه داشتن داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده‌های مختلف با احتساب وجود الکترولیت در سیستم از اهمیت بالایی برخوردار است. به علاوه جهت توسعه دادن مدل‌های ترمودینامیکی و دیگر روش‌های پیش‌بینی دما و فشار تشکیل هیدرات، محاسبه مقدار و اثر بازدارنده و همچنین در بحث طراحی تجهیزات و دستگاه‌های عملیاتی در صنعت نفت و گاز، در اختیار داشتن داده‌های دقیق تعادلی از هیدرات برای عناصر اصلی گاز طبیعی در حضور محلول‌های بازدارنده مورد نیاز می‌باشد.

با وجود اینکه داده‌های نسبتاً زیادی در بحث شرایط تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده‌های ترمودینامیکی گزارش شده، در مورد هیدرات متان در حضور ترکیبی از بازدارنده‌های گلایکولی و الکترولیتی و برای دی اکسید کربن در حضور بازدارنده‌های گلایکولی در غلظت‌های مختلف داده‌های محدودی منتشر گردیده است. به طور مثال برای هیدرات متان در مجاورت بازدارنده‌های ترکیبی الکترولیتی-گلایکولی محققینی همچون Masoudi و همکاران [۳ و ۴] در حضور بازدارنده‌های NaCl+ethylene glycol (EG)، CaCl₂+EG و KCl+EG و Eichholz و همکاران [۵] برای KCl+EG و Mohammadi و Richon [۶] برای CaCl₂+EG، KCl+EG و NaCl+EG و NaCl+MeOH، KCl+MeOH، CaCl₂+Methanol (MeOH) مطالعاتی انجام داده‌اند. در مورد سیستم هیدرات دی اکسیدکربن در حضور ممانعت کننده‌های گلایکولی نیز می‌توان به کارهای آزمایشگاهی Maekawa [۷] و Afzal و همکاران [۸ و ۹] اشاره نمود. با توجه به اهمیت داشتن داده تعادلی در این زمینه و همچنین محدودیت داده‌های تشکیل هیدرات برای شرایطی که در بالا ذکر شد، در این مقاله سعی در به دست آوردن داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات‌های گازی در این زمینه گردیده است.

در این تحقیق داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات از گاز متان در حضور بازدارنده ترکیبی کلرید سدیم + دی اتیلن گلایکول و کلرید سدیم + تری اتیلن گلایکول و برای

1. HWHYD model

2. General HWHYD correlation



شکل ۱- نمایی از دستگاه آزمایشگاهی به کار برده شده در این تحقیق

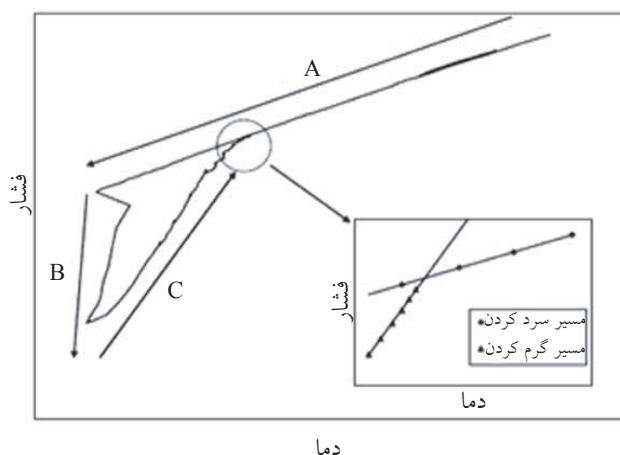
برای به‌دست آوردن داده‌ها استفاده گردید که در ادامه به طور مختصر به شرح این روش پرداخته شده است. ابتدا هوای ظرف تشکیل هیدرات را با استفاده از پمپ خلاء تخلیه کرده و سپس ۴۰ گرم آب مقطر یا محلول آب و بازدارنده را با ترازوی دقیق وزن کرده، وارد ظرف می‌نماییم. با استفاده از مخزن گاز، ظرف تشکیل هیدرات را تا فشار لازم برای انجام آزمایش از گاز مورد نظر پر می‌کنیم. سپس هم زدن ظرف را آغاز کرده و در همین حال با شروع به سرد کردن سیستم، سامانه جمع‌آوری و ثبت داده‌ها به وسیله کامپیوتر را نیز روشن می‌کنیم تا داده‌های دما و فشار را در زمان‌های متفاوت به طور خودکار ثبت کند. تشکیل هیدرات در این سیستم آزمایشگاهی را می‌توان با استفاده از تغییر دما یا فشار ثبت شده در کامپیوتر مشاهده کرد. در هنگام تشکیل هیدرات به دلیل گرمازا بودن این فرایند دمای درون ظرف اندکی افزایش می‌یابد. همچنین به دلیل مصرف گاز برای تولید هیدرات، افت فشار درون ظرف تشکیل هیدرات دیده می‌شود. در سیستم‌های حاوی هیدرات روش معمول برای اندازه‌گیری شرایط تعادلی، ثبت دما و فشار است. این روش در شکل ۲ نشان داده شده است. این شکل یک نمونه از تغییرات دما - فشار را نشان می‌دهد که در طول اندازه‌گیری نقطه تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات در این سیستم‌ها به وجود می‌آید.

در قسمت A از شکل ۲، سیستم در حجم ثابت سرد می‌شود. این قسمت خطی شکل در وضعیتی به وجود آمده که هنوز هیچ هیدراتی درون سیستم تشکیل نشده است.

کامپیوتر منتقل می‌گردد و در یک بانک اطلاعاتی اکسس روی دیسک سخت کامپیوتر ذخیره می‌شود. دمای درون ظرف تولید هیدرات با استفاده از یک ماده خنک کننده (مخلوط آب و الکل) با فرستادن درون پوسته اطراف ظرف کنترل می‌شود. دستگاه حمام دمای به کار رفته جهت فرستادن و چرخش ماده خنک کننده در پوسته اطراف ظرف تشکیل هیدرات از نوع ۲۱۰ RE Lauda است. هم زدن مواد درون ظرف، با تکان دادن ظرف به صورت نوسانی به وسیله یک الکتروموتور صورت می‌گیرد [۱۳]. در آزمایش‌های انجام شده از گاز متان با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪ از کارخانه Air Product، گاز دی اکسید کربن با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪، مونو اتیلن گلیکول (MEG)، دی اتیلن گلیکول (DEG)، تری اتیلن گلیکول (TEG) و کلرید سدیم از شرکت Merck و برای آب مورد نیاز هم از آب مقطر استفاده شده است.

روش آزمایش

از سه روش می‌توان برای بدست آوردن داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات استفاده کرد: ۱- روش دمای ثابت، ۲- روش فشار ثابت و ۳- روش حجم ثابت [۱]. در روش حجم ثابت به دو صورت می‌توان داده‌های تعادلی را به دست آورد. در روش اول باید ظرف تشکیل هیدرات طوری ساخته شده باشد که محتویات درون آن قابل مشاهده باشد (روش به کار برده شده در مرجع [۱۴])، ولی در روش دوم احتیاجی به دیدن هیدرات تشکیل شده درون سیستم نیست. در این کار، از روش دوم حجم ثابت



شکل ۲- تعیین نقطه تجزیه هیدرات (نقطه تعادلی) برای یک نمونه گاز

تعادلی هیدرات در شرایطی رخ می‌دهد که قسمت C با قسمت A در روی منحنی برخورد می‌کند. برای به دست آوردن نقطه برخورد قسمت C با قسمت A می‌توان خط راستی که از این دو بخش از منحنی می‌گذرد را رسم کرد و محل برخورد را همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده، تعیین نمود [۱۵-۱۸]. برای به دست آوردن منحنی تعادلی تشکیل هیدرات در گستره وسیعی از دما، این عمل با فشارهای اولیه متفاوتی تکرار می‌شود.

در این تحقیق با استفاده از دستگاه آزمایشگاهی ساخته شده، داده‌های جدید تعادلی تشکیل هیدرات از گاز متان در حضور بازدارنده‌های ترکیبی کلرید سدیم + دی اتیلن گلیکول و کلرید سدیم + تری اتیلن گلیکول و همچنین برای هیدرات دی اکسیدکربن در حضور بازدارنده‌های مونو اتیلن گلیکول و دی اتیلن گلیکول به دست آمده است. جزئیات مربوط به شرایط عملیاتی تشکیل هیدرات متان و دی اکسید کربن در مجاورت بازدارنده‌های مختلف در جداول ۱ و ۲ آورده شده است.

در ادامه سیستم تا دمایی کمتر از دمای تشکیل هیدرات سرد می‌شود. قسمت B در شکل نشان‌دهنده ویژگی افت فشار همراه با تشکیل گرمازای فاز هیدرات است. هنگامی که فاز هیدرات تشکیل شد، سیستم در طول قسمت C به آرامی حرارت داده می‌شود تا زمانی که منحنی دما - فشار با قسمت A (حالتی که هیدرات در سیستم وجود ندارد) برخورد کند و آخرین ذرات هیدرات تجزیه شوند. افزایش دما در مرحله C در بازه‌های دمایی کمتر از یک کلوین صورت می‌گیرد و ۳ ساعت زمان در هر مرحله افزایش دما لازم است تا سیستم به فشار و دمای ثابت برسد. سپس با اطمینان از عدم تغییر شرایط ترمودینامیکی، افزایش دمای بعدی انجام می‌گیرد. زیرا این حالت افزایش فشار در هر مرحله افزایش دما مانند حالتی که دما خارج از منطقه تشکیل هیدرات افزایش می‌یابد، نیست. افزایش دما در منطقه تشکیل هیدرات سبب افزایش عمده فشار می‌گردد. در صورتی که در خارج از منطقه تشکیل هیدرات، افزایش دما باعث افزایش اندکی در فشار سیستم می‌شود. نقطه

جدول ۱- غلظت بازدارنده‌ها و محدوده دمایی و فشاری تعادلی اندازه‌گیری شده برای تشکیل هیدرات دی اکسید کربن

بازدارنده	ترکیب درصد وزنی بازدارنده (%wt)	محدوده دمای تعادلی تشکیل هیدرات (K)	محدوده فشار تعادلی تشکیل هیدرات (MPa)
مونو اتیلن گلیکول (MEG)	۷/۵	۲۶۹/۵۱-۲۷۹/۱۲	۱/۱-۳/۳۱
	۱۵	۲۶۸/۳۱-۲۷۷/۴	۱/۰۱-۳/۵۴
دی اتیلن گلیکول (DEG)	۷/۵	۲۷۰/۸۲-۲۸۰/۲۸	۱/۱۶-۳/۳۹
	۱۵	۲۶۷/۷۲-۲۷۸/۴۱	۰/۹۹-۲/۹۴

جدول ۲- مقدار غلظت هر یک از اجزاء کلرید سدیم (NaCl)، دی اتیلن گلیکول (DEG) و تری اتیلن گلیکول (TEG) در بازدارنده ترکیبی و محدوده‌های دمایی و فشاری داده‌های تعادلی اندازه‌گیری شده برای هیدرات متان

بازدارنده ترکیبی	غلظت کلرید سدیم (%wt) (NaCl)	غلظت DEG یا TEG (%wt)	محدوده دمای تعادلی تشکیل هیدرات (K)	محدوده فشار تعادلی تشکیل هیدرات (Mpa)
Na ⁽⁵⁾ -DEG ⁽⁵⁾	۵	۵	۲۷۰/۵۶-۲۸۱/۷۹	۳/۱۳-۸/۰۶
Na ⁽⁵⁾ -DEG ⁽¹⁵⁾	۵	۱۵	۲۶۶/۹۸-۲۷۹/۰۴	۲/۹۴-۸/۶۷
Na ⁽⁵⁾ -TEG ⁽⁵⁾	۵	۵	۲۶۹/۹۱-۲۸۲/۴۱	۲/۳۱-۸/۷۸
Na ⁽⁵⁾ -TEG ⁽¹⁵⁾	۵	۱۵	۲۶۷/۹۱-۲۷۹/۷۶	۲/۸۹-۸/۶۳

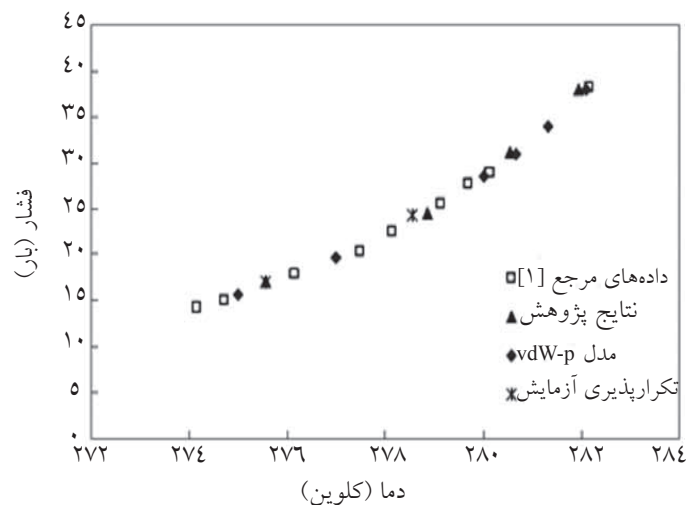
بحث و نتایج

آزمایشگاهی موجود در سایر منابع به خوبی همخوانی دارند.

داده‌های تعادلی جدید به دست آمده در این کار در جدول‌های ۳ تا ۶ آورده شده است. مقادیر اندازه‌گیری شده دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات دی اکسید کربن در مجاورت دو بازدارنده گلایکولی به همراه مقادیر پیش‌بینی شده توسط رابطه و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات در شکل‌های ۴ تا ۷ نشان داده شده است. همچنین نتایج تجربی هیدرات متان در مجاورت دو بازدارنده ترکیبی با نتایج مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات (نرم‌افزار HWHYD) در شکل‌های ۸ تا ۱۱ مقایسه گردیده است. در شکل‌های ۴ تا ۱۱ به منظور نشان دادن میزان بازدارندگی، نمودار تعادلی برای هر سیستم در شرایطی که بازدارنده وجود ندارد، رسم شده است.

برای اطمینان از درستی عملکرد دستگاه آزمایشگاهی ساخته شده در این پژوهش، داده‌های ترمودینامیکی شرایط تشکیل هیدرات برای گاز دی اکسید کربن که با استفاده از این دستگاه اندازه‌گیری شده با نتایج موجود در مراجع مقایسه گردید. به منظور تعیین دقت داده‌های به دست آمده از این دستگاه، در دو حالت، آزمایش تکرارپذیری برای گاز دی اکسید کربن انجام شده است.

انحراف معیار برای آزمایش‌های تکرار شده برابر ۳/۵۴ و ضریب تغییرات برابر با ۰/۰۲۱ است. داده‌های به دست آمده برای گاز دی اکسید کربن همراه با داده‌های موجود در مرجع [۱] و تکرارپذیری این آزمایش‌ها در شکل ۳ رسم شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، داده‌های به دست آمده در این پژوهش با مقادیر



شکل ۳- مقایسه بین داده‌های ترمودینامیکی به دست آمده در این پژوهش با داده‌های موجود در مرجع [۱] برای گاز کربن دی اکسید و تکرارپذیری این آزمایش‌ها

جدول ۳- داده‌های تعادلی شرایط تشکیل هیدرات برای دی‌اکسیدکربن در حضور محلول مونو اتیلن گلیکول (MEG)

دی‌اکسیدکربن + محلول ۱۵ درصد وزنی مونو اتیلن گلیکول (MEG)		دی‌اکسیدکربن + محلول ۷/۵ درصد وزنی مونو اتیلن گلیکول (MEG)	
فشار تعادلی تشکیل هیدرات (MPa)	دمای تعادلی تشکیل هیدرات (K)	فشار تعادلی تشکیل هیدرات (MPa)	دمای تعادلی تشکیل هیدرات (K)
۱/۰۱۱	۲۶۸/۳۱۷	۱/۱۰۳	۲۶۹/۵۱۳
۱/۳۰۱	۲۷۰/۲۳۵	۱/۲۸۱	۲۷۱/۱۰۷
۱/۷۷۵	۲۷۲/۶۲۴	۱/۸۱۲	۲۷۲/۹۳۷
۲/۵۰۱	۲۷۴/۸۱۱	۱/۷۶۹	۲۷۴/۲۰۸
۳/۱۳۲	۲۷۶/۳۶۲	۲/۴۳۱	۲۷۶/۷۰۳
۳/۵۴۳	۲۷۷/۲۳۳	۲/۹۴۱	۲۷۸/۲۶۴
---	---	۳/۳۱۳	۲۷۹/۱۲۵

جدول ۴- داده‌های تعادلی شرایط تشکیل هیدرات برای دی‌اکسیدکربن در حضور محلول دی اتیلن گلیکول (DEG)

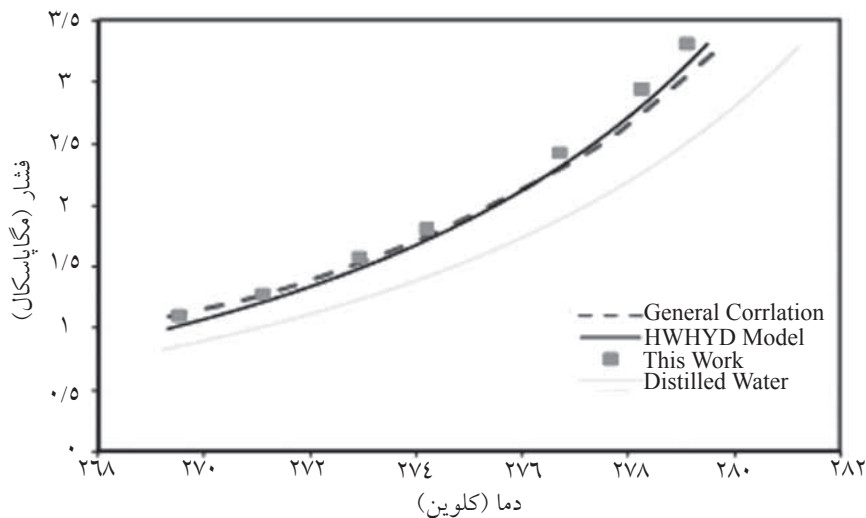
دی‌اکسیدکربن + محلول ۱۵ درصد وزنی دی اتیلن گلیکول (DEG)		دی‌اکسیدکربن + محلول ۷/۵ درصد وزنی دی اتیلن گلیکول (DEG)	
فشار تعادلی تشکیل هیدرات (MPa)	دمای تعادلی تشکیل هیدرات (K)	فشار تعادلی تشکیل هیدرات (MPa)	دمای تعادلی تشکیل هیدرات (K)
۰/۹۹۲	۲۶۷/۷۲۲	۱/۱۶۶	۲۷۰/۸۲۷
۱/۱۰۱	۲۶۹/۲۱۶	۱/۳۹۳	۲۷۲/۵۱۴
۱/۴۳۲	۲۷۱/۵۳۰	۱/۷۷۲	۲۷۴/۸۴۵
۱/۷۷۳	۲۷۳/۹۰۵	۲/۱۸۳	۲۷۷/۲۴۲
۲/۲۶۵	۲۷۶/۲۵۱	۲/۵۴۱	۲۷۸/۵۲۹
۲/۶۲۱	۲۷۷/۴۵۱	۲/۹۳۷	۲۷۹/۶۱۳
۲/۹۴۳	۲۷۸/۴۱۹	۳/۳۹۶	۲۸۰/۲۸۵

جدول ۵- داده‌های تعادلی اندازه‌گیری شده شرایط تشکیل هیدرات برای گاز متان در حضور محلول ممانعت کننده Na(5)-DEG(5) و Na(5)-DEG(15)

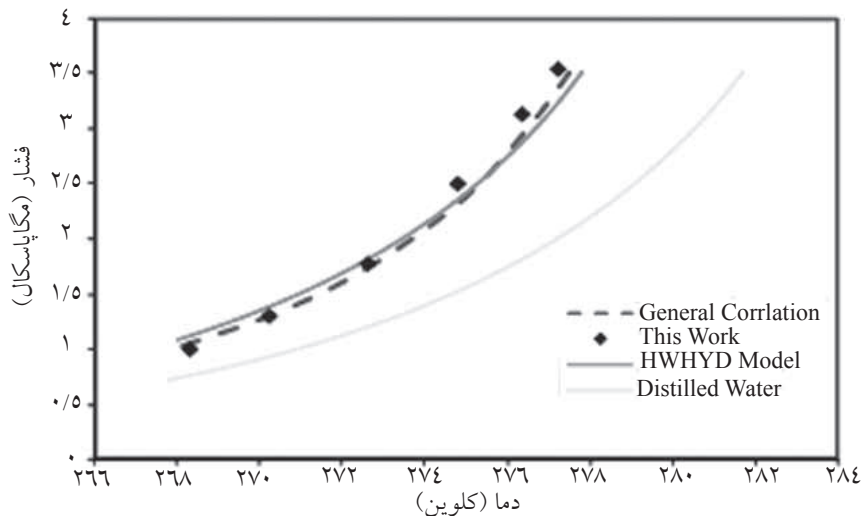
متان + محلول بازدارنده ترکیبی Na(5)DEG(5)		متان + محلول بازدارنده ترکیبی Na(5)DEG(15)	
فشار تعادلی تشکیل هیدرات (MPa)	دمای تعادلی تشکیل هیدرات (K)	فشار تعادلی تشکیل هیدرات (MPa)	دمای تعادلی تشکیل هیدرات (K)
۲/۲۹۴	۲۶۶/۹۸۲	۳/۱۳	۲۷۰/۵۶۲
۲/۵۹۳	۲۶۸/۵۱۸	۳/۲۰۶	۲۷۲/۳۷۵
۳/۳۶۵	۲۷۱/۱۲۵	۳/۶۶۲	۲۷۳/۹۱۳
۴/۵۸۱	۲۷۴/۰۲۴	۴/۵۲۴	۲۷۶/۱۰۴
۶/۰۶۳	۲۷۶/۵۲۸	۵/۴۲۷	۲۷۸/۱۳
۷/۴۸۵	۲۷۸/۱۳۶	۶/۹۱۸	۲۸۰/۳۲
۸/۶۷	۲۷۹/۰۴۹	۸/۰۵۶	۲۸۱/۷۹

جدول ۶- داده‌های تعادلی اندازه‌گیری شده شرایط تشکیل هیدرات برای گاز متان در حضور محلول بازدارنده Na(5)TEG(5) و Na(5)TEG(15)

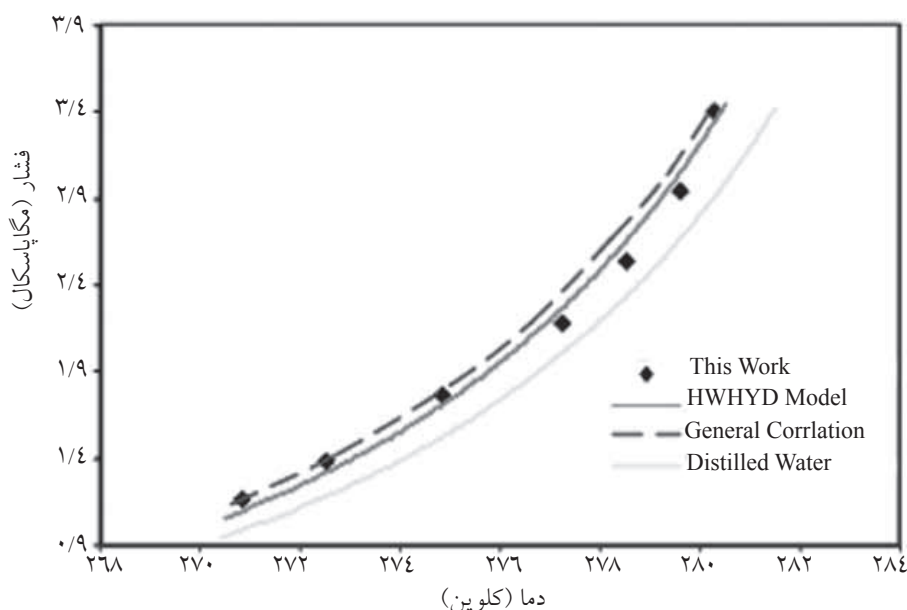
متان + محلول بازدارنده ترکیبی Na(5)TEG(5)		متان + محلول بازدارنده ترکیبی Na(5)TEG(15)	
دمای تعادلی تشکیل هیدرات (K)	فشار تعادلی تشکیل هیدرات (MPa)	دمای تعادلی تشکیل هیدرات (K)	فشار تعادلی تشکیل هیدرات (MPa)
۲۶۹/۹۱۶	۲/۳۱	۲۶۷/۹۱۲	۲/۸۹
۲۷۵/۱۶۵	۲/۹۸	۲۷۱/۱۵۳	۳/۵۴
۲۷۳/۲۶	۳/۳۱	۲۷۳/۵۰۸	۴/۳۱۵
۲۷۶/۲۱۹	۴/۶۱۵	۲۷۵/۸۱۵	۵/۵۲۸
۲۷۸/۳۳۹	۵/۷۲	۲۷۷/۹۱۳	۶/۶۹۴
۲۸۰/۵۷۲	۷/۱۵	۲۷۹/۷۶	۸/۶۳
۲۸۲/۴	۸/۷۸	---	---



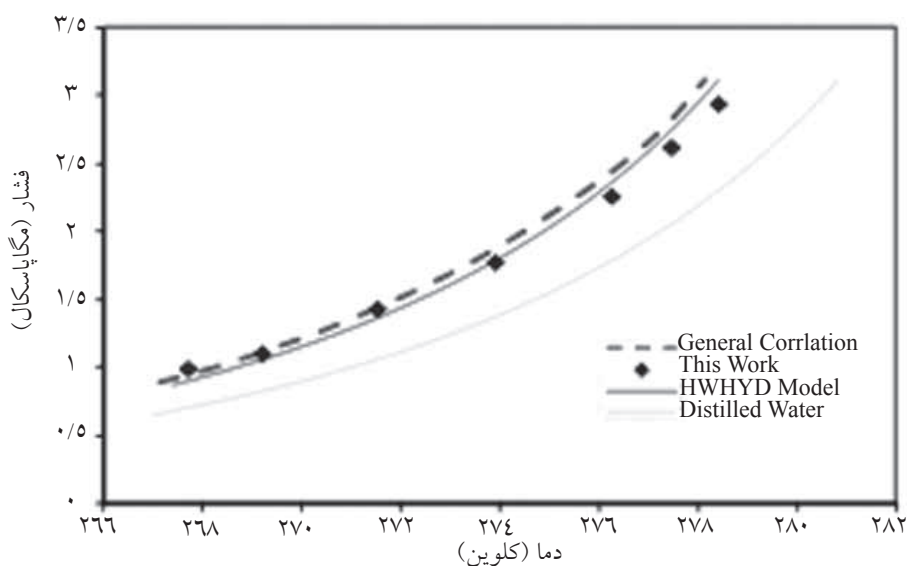
شکل ۴- مقایسه بین داده‌های تعادلی به دست آمده در این کار با مدل دانشگاه هریوت وات (HWHYD) [۱۱] و رابطه کلی دانشگاه هریوت وات [۱۲]، برای هیدرات دی اکسیدکربن در حضور محلول ۷/۵٪ وزنی مونو اتیلن گلیکول نسبت به شرایط تعادلی هیدرات دی اکسیدکربن در مجاورت آب مقطر



شکل ۵- مقایسه بین داده‌های تعادلی به دست آمده در این کار با مدل دانشگاه هریوت وات (HWHYD) و رابطه کلی هریوت وات برای هیدرات دی اکسیدکربن در حضور محلول ۱۵٪ وزنی مونو اتیلن گلیکول نسبت به شرایط تعادلی هیدرات دی اکسیدکربن در مجاورت آب مقطر



شکل ۶- مقایسه بین داده‌های تعادلی به دست آمده در این کار با مدل دانشگاه هریوت وات (HWHYD) و رابطه کلی هریوت وات، برای هیدرات دی اکسیدکربن در حضور محلول ۷/۵٪ وزنی دی اتیلن گلیکول نسبت به شرایط تعادلی هیدرات دی اکسیدکربن در مجاورت آب مقطر



شکل ۷- مقایسه بین داده‌های تعادلی به دست آمده در این کار با مدل دانشگاه هریوت وات (HWHYD) و رابطه کلی هریوت وات، برای هیدرات دی اکسیدکربن در حضور محلول ۱۵٪ وزنی دی اتیلن گلیکول نسبت به شرایط تعادلی هیدرات دی اکسیدکربن در مجاورت آب مقطر

سیستمی با همان سیال در حضور آب مقطر، P فشار سیستم برحسب کیلوپاسکال، W غلظت بازدارنده در فاز آبی مایع، P_0 فشار تجزیه سیال هیدروکربنی در حضور آب مقطر در دمای ۱۵/۲۷۳ کلون برحسب کیلوپاسکال و C_i ثابت‌های رابطه می‌باشد. ثابت‌های C_i برای بازدارنده‌های دی اتیلن گلیکول و مونو اتیلن گلیکول در جدول ۷ ارائه شده است.

در اینجا رابطه کلی یا رابطه دانشگاه هریوت وات برای پیش‌بینی دمای تجزیه هیدرات در حضور بازدارنده آورده شده است:

$$\Delta T = T_0 - T_1 = (C_1 W + C_2 W^2 + C_3 W^3) * (C_4 \ln(P) + C_5) * (C_6 (P_0 - 1000) + 1) \quad (1)$$

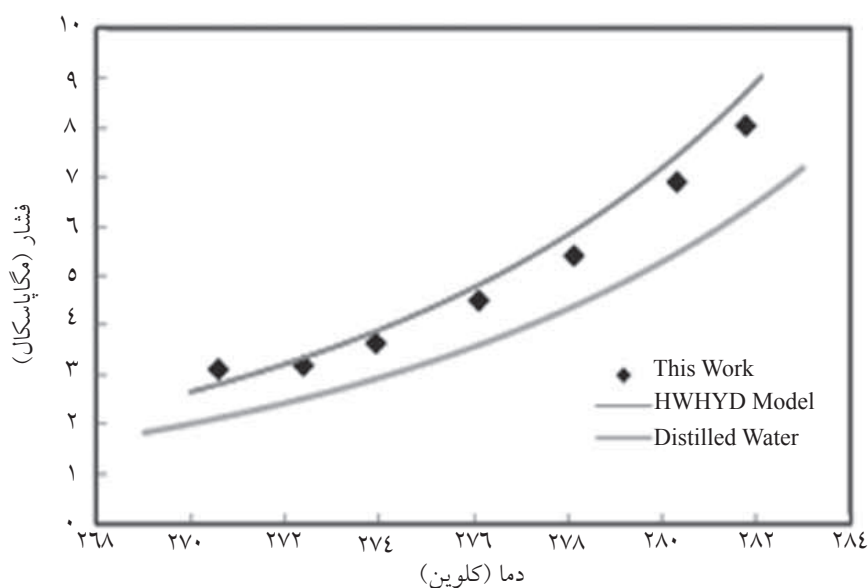
که در این رابطه، ΔT کاهش دمای تجزیه هیدرات برحسب درجه کلون یا سانتی‌گراد، T_0 دمای تجزیه هیدرات برای

جدول ۷- ثابت‌های C_i در رابطه دانشگاه هریوت وات برای مونو اتیلن گلیکول (MEG) و دی اتیلن گلیکول (DEG)

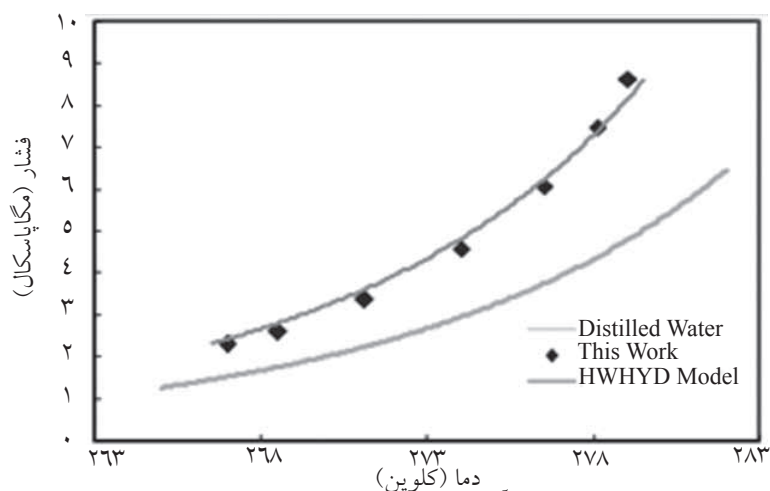
بازدارنده	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
اتیلن گلیکول (MEG)	۳۸/۹۳	$-۵/۲۲ \times ۱۰^{-۱}$	$۱/۷۶۷ \times ۱۰^{-۲}$	$۳/۵۰۳ \times ۱۰^{-۴}$	$۵/۰۸۳ \times ۱۰^{-۳}$	$۲/۶۵ \times ۱۰^{-۵}$
دی اتیلن گلیکول (DEG)	۰/۳۴۳	$-۳/۴۷ \times ۱۰^{-۳}$	$۲/۰۴۴ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۸ \times ۱۰^{-۲}$	$۳/۳۴۶ \times ۱۰^{-۱}$	$۲/۷۴ \times ۱۰^{-۵}$

دانشگاه هریوت وات مقایسه شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود تطابق خوبی بین مقادیر اندازه‌گیری شده و تخمین‌های حاصل از رابطه و مدل مذکور وجود دارد که نشان از توانایی این مدل و رابطه ترمودینامیکی در تخمین شرایط دما و فشاری تشکیل هیدرات دارد. در مورد هیدرات متان در مجاورت بازدارنده ترکیبی (الکترولیتی+گلیکولی) مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل HWHYD همخوانی نسبتاً کمتری با داده‌های اندازه‌گیری شده دارد. علت این انحراف در بعضی نقاط بدین علت است که بازدارنده مخلوطی از الکترولیت و گلیکول بوده و این دو ماده نسبت به هم و سایر اجزای سیستم اثر متقابل دارند. لذا ضعف مدل HWHYD در محاسبه و در نظر گرفتن ضرایب برخورد، دلیل عمده چنین خطایی در پیش‌بینی داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات می‌باشد.

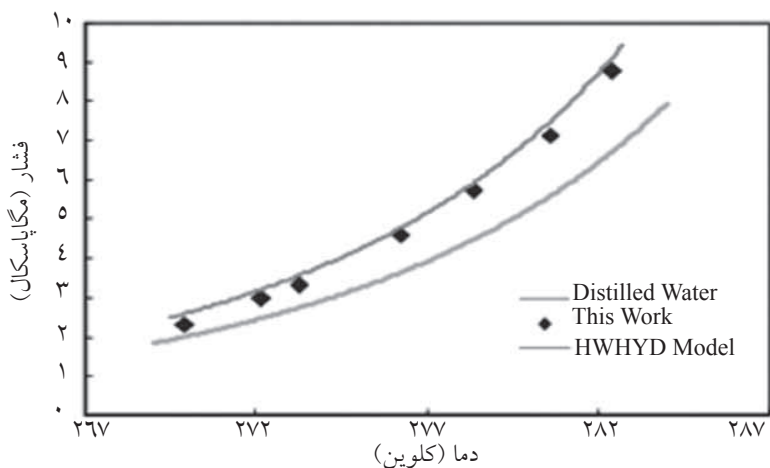
در برخی موارد، مقادیر T_0 و P_0 در رابطه قبل به صورت داده تجربی در مراجع موجود است، در غیر این صورت می‌توان از مدل‌های ترمودینامیکی، روابط موجود و یا از روش‌های تجربی مانند روش Katz [۱۹] برای محاسبه آنها استفاده کرد. در این تحقیق از مدل ترمودینامیکی جامع دانشگاه هریوت وات (نرم‌افزار HWHYD) استفاده شده است. در این مدل برای پیش‌بینی دما و فشار تشکیل هیدرات از معادله حالت اصلاح شده Valderrama-Patel-Teja [۲۰] با قوانین اختلاط عدم وابسته به دانسیته [۲۱] برای مدل کردن فازهای بخار و مایع و از تئوری VanderWaals-Platteeuw [۲۲] برای مدل کردن فاز هیدرات استفاده شده است. جزئیات در مورد این مدل ترمودینامیکی در مراجع [۲۳ و ۲۴] آورده شده است. در شکل‌های بالا داده‌های تعادلی به‌دست آمده در این تحقیق با نتایج حاصل از رابطه و مدل ترمودینامیکی



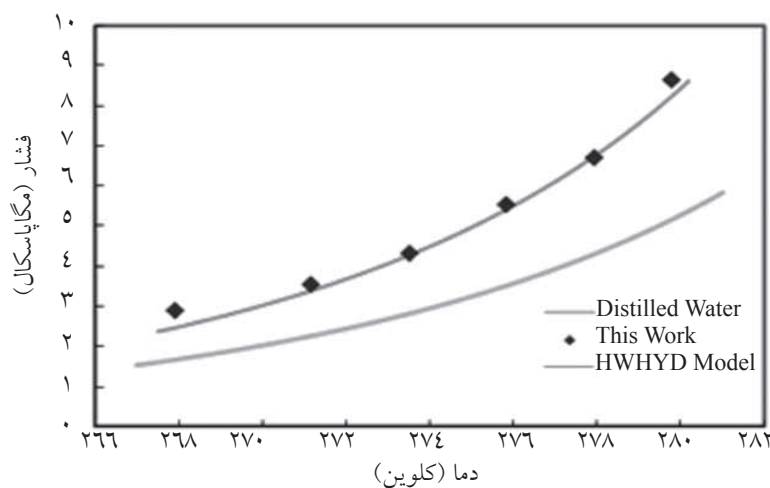
شکل ۸- مقایسه بین داده‌های ترمودینامیکی به‌دست آمده در این کار برای هیدرات متان در حضور محلول بازدارنده ترکیبی Na(5)DEG(5) با نتایج مدل ترمودینامیکی HWHYD



شکل ۹- مقایسه بین داده‌های ترمودینامیکی به دست آمده در این کار برای هیدرات متان در حضور محلول بازدارنده ترکیبی Na(5)DEG(15) با نتایج مدل ترمودینامیکی HWHYD



شکل ۱۰- مقایسه بین داده‌های ترمودینامیکی به دست آمده در این کار برای هیدرات متان در حضور محلول بازدارنده ترکیبی Na(5)TEG(5) با نتایج مدل ترمودینامیکی HWHYD



شکل ۱۱- مقایسه بین داده‌های ترمودینامیکی به دست آمده در این کار برای هیدرات متان در حضور محلول بازدارنده ترکیبی Na(5)DEG(15) با نتایج مدل ترمودینامیکی HWHYD

مونو اتیلن گلیکول و دی اتیلن گلیکول به دست آمد. از مدل ترمودینامیکی و رابطه کلی دانشگاه هریوت وات جهت سنجش صحت داده‌های تعادلی گزارش شده در این کار استفاده شد و تطابق بسیار خوبی بین مقادیر آزمایشگاهی و داده‌های پیش‌بینی شده مشاهده گردید.

تشکر و قدردانی

بخشی از حمایت‌های مالی این پژوهش به وسیله معاونت پژوهشی شرکت ملی گاز ایران تأمین شده که بدین وسیله از زحمات آنها تشکر می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق یک دستگاه آزمایشگاهی برای اندازه‌گیری شرایط تعادلی تشکیل هیدرات از گازهای متفاوت ساخته و به کار برده شده است. نتایج نشان می‌دهد که این دستگاه با دقت خوبی می‌تواند داده‌های تعادلی شرایط تشکیل هیدرات را اندازه‌گیری و گزارش کند. همچنین در این تحقیق داده‌های تعادلی جدیدی برای تشکیل هیدرات از گاز متان در حضور دو بازدارنده ترکیبی کلرید سدیم + دی اتیلن گلیکول و کلرید سدیم + تری اتیلن گلیکول و برای هیدرات دی اکسید کربن در حضور بازدارنده‌های

منابع

- [1] Sloan.E.D, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Third ed, Mrcel, New York,2008.
- [2] Englezos P. *Clathrate Hydrates*. Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, 1251-1274
- [3] Masoudi R., Tohidi B., Danesh A., Todd A.C., Anderson R., Burgass R.W. & Yang J., *Measurement and prediction of gas hydrate and hydrated salt equilibria in aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions*, Masoudi et al. / Chemical Engineering Science 60, pp. 4213 – 4224, 2005.
- [4] Masoudi R., Tohidi B., Anderson R., Burgass R.W. & Yang J., *Experimental measurement and thermodynamic modelling of clathrate hydrate equilibria and salt solubility in aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions*, Fluid Phase Equilibria 219, pp. 157–163, 2004.
- [5] Eichholz C , Majumdar A., Clarke M.A., Oellrich L.R. & Bishnoi P.R., *Experimental Investigation and Calculation of Methane Hydrate Formation Conditions in the Presence of Ethylene Glycol and Sodium Chloride*, J. Chem. Eng. Data, pp. 49, 847-851, 2004
- [6] Mohammadi A.H. & Richon D., *Methane hydrate phase equilibrium in the presence of salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + ethylene glycol or salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + methanol aqueous solution: Experimental determination of dissociation condition*, J. Chem. Thermodynamics 41, pp. 1374–1377, 2009
- [7] Maekawa T., *Equilibrium Conditions for Carbon Dioxide Hydrates in the Presence of Aqueous Solutions of Alcohols, Glycols, and Glycerol*, J. Chem. Eng. Data, 55 (3), pp. 1280–1284, 2010
- [8] Afzal W., Mohammadi A.H. & Richon D., *Experimental Measurements and Predictions of Dissociation Conditions for Carbon Dioxide and Methane Hydrates in the Presence of Triethylene Glycol Aqueous Solutions*, J. Chem. Eng. Data, 52 (5), pp. 2053–2055, 2007.
- [9] Afzal W., Mohammadi A.H. & Richon D., *Experimental Measurements and Predictions of Dissociation Conditions for Methane, Ethane, Propane, and Carbon Dioxide Simple Hydrates in the Presence of Diethylene Glycol Aqueous Solutions*, J. Chem. Eng. Data, 53 (3), pp. 663–666, 2008.
- [۱۰] - جاویدنیا ا.، ایزدپناه ا.ع.، وفائی سفتی م. و ورامینیان ف.، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، دوره ۲۷، شماره ۴، (۱۳۸۷).
- [11] Heriot-Watt University Hydrate model: <http://www.pet.hw.ac.uk/research/hydrate/>. (See also: Tohidi, B.; Burgass, R. W.; Danesh, A.; Todd A. C. Hydrate inhibition effect of produced water, Part 1. Ethane and propane simple gas hydrates. SPE 26701. Proc of the SPE Offshore Europe 93 Conference, pp. 255–264, 1993.
- [12] Stergaard K.K., Masoudi R., Tohidi B., Danesh A. & Todd A.C., *A general correlation for predicting the suppression of hydrate dissociation temperature in the presence of thermodynamic inhibitors*, J. Pet. Sci. Eng., 48, pp. 70–80, 2005.
- [۱۳] - ایزدپناه ا.ع.، وفائی سفتی م.، ورامینیان ف.، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، دوره ۲۵، شماره ۳، ص. ۸۷ (۱۳۸۵).
- [14] Ng H.J. & Robinson D.B., *Hydrate Formation in Systems Containing Methane, Ethane, Propane, Carbon Dioxide or Hydrogen Sulfide in the Presence of Methanol*, Fluid Phase Equilibria, 21, p. 145 (1985).
- [15] Chatti I., Delahaye A., Fournaison L. & Petitet J., *Benefits and draw backs of clathrate hydrates*, Energy conve. And Manage. 46, pp. 1333 – 1343, 2007.

- [16] Behar E., Bourmayer P., Sugir A. & Thomas M., *First international conference on Natural Gas Hydrate*, 715, 1994.
- [17] Long j.p., Lederhos J.P, Sum A., Christianson R.L. & Sloan E.D. , *kinetic Inhibitor of Natural Gas Hydrate Gas Hydrate And Hydrate Preention*, pp. 85-93, 1994.
- [18] Svartas T.M., *Oveview of Hydrates Research at Rogalands Forskning*, presented at BHRA conference on Operational consequences of Hydrate Formation and Inhibition offshore, Cranfield, UK, November 3, 1988.
- [19] Katz, D.L., *Prediction of condition for hydrate formation in natural gases*, Trans. AIME, 160, 140, 1945.
- [20] Valderrama J.O., *A generalized Patel-Teja equation of state for polar and nonpolar fluids and their mixtures*, J. Chem. Eng. Jpn., 23, pp. 87–91, 1990.
- [21] Avlonitis D., Danesh A. & Todd A.C, *Prediction of VL and VLL Equilibria of Mixtures Containing Petroleum Reservoir Fluids and Methanol With a Cubic EoS*, Fluid Phase Equilib., 94, 181–216, 1994.
- [22] vander Waals J.H. & Platteeuw J.C., *Clathrate Solutions*, AdV. Chem. Phys., 2, pp. 1–57, 1959.
- [23] Avlonitis D., *Thermodynamics of Gas Hydrate Equilibria*, Ph.D. Thesis, Department of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK, 1992.
- [24] Tohidi K.B., *Gas Hydrate Equilibria in the Presence of Electrolyte Solutions*, Ph.D. Thesis, Department of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK, 1995.