

# بررسی آزمایشگاهی تشکیل هیدرات متان در حضور سیال دو فازی آب- هیدروکربن

محبوبه محمدطاهری\*، زهرا طاهری و محمدحسین ملازینلی

پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی پلیمری و پتروشیمیایی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۵/۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۷/۱

## چکیده

حضور فاز هیدروکربنی در مطالعات موردی بررسی ریسک تشکیل هیدرات امری بسیار محتمل است. سینتیک تشکیل هیدرات می‌تواند متأثر از حضور فاز هیدروکربنی در نتیجه اعمال مقاومت‌های انتقال جرم و حرارت باشد. در این کار علمی بنیادی، اثر حضور سیال هیدروکربنی بر مراحل هسته‌زایی و رشد در تشکیل هیدرات گازی متان بررسی شد. بدین منظور، آزمون‌ها در دو نرخ سردسازی و نسبت حجمی فاز هیدروکربن به آب متفاوت انجام و پارامترهایی نظیر زمان و دمای القا، میزان درصد تبدیل آب به هیدرات و زمان متوقف شدن رشد بلورهای هیدرات اندازه‌گیری و یا محاسبه شد. مشاهده شد که حضور فاز هیدروکربنی بدون توجه به نرخ سردسازی سبب کاهش زمان و دمای القا و به عبارتی، کاهش زمان مرحله هسته‌زایی می‌شود. حضور فاز هیدروکربنی بر میزان درصد تبدیل آب به هیدرات و بر مدت زمان رشد بلورهای هیدرات نیز اثر معنادار داشت. به‌طور کلی در نتیجه پراکندگی قطرات آب در فاز هیدروکربنی و افزایش سطح مرزی فاز آب و تشکیل لایه هیدرات به دور قطرات، میزان درصد تبدیل آب به هیدرات و مدت زمان رشد بلورهای هیدرات کاهش یافت. از طرفی دیگر، با افزایش نسبت میزان فاز هیدروکربنی به آب، پیشرفت سینتیک تشکیل هیدرات و میزان تبدیل آب به هیدرات محدودتر شد.

**کلمات کلیدی:** هیدرات متان، زمان القا، سینتیک تشکیل هیدرات، فاز هیدروکربن مایع، نرخ سردسازی

## مقدمه

است که بین مولکول‌های میزبان و مهمان (مولکول گاز) به وجود می‌آید. تفاوت هیدرات گازی نسبت به یخ در پایداری آن در دمایی بالاتر نسبت به نقطه ذوب یخ، در شرایط فشار بالاتر از فشار محیط است [۱]. تشخیص تشکیل هیدرات در لوله‌های انتقال گاز طبیعی به‌عنوان عامل مسدودکننده، توجه صنعت را به افزایش شناخت و آگاهی از شرایط تشکیل هیدرات گازهای مختلف و چگونگی جلوگیری از تشکیل آن‌ها معطوف کرد [۲].

هیدرات‌های گازی ترکیبات جامد بلوری هستند که از کنار هم قرار گرفتن مولکول‌های آب و مولکول‌های سبک آلی مانند متان، اتان و ... تشکیل می‌شوند. عامل پایداری بلورها تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های میزبان (مولکول آب) و نیروی واندروالسی

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی mohammadtaherim@ripi.ir  
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2019.3845.2758)

کمبود منابع علمی منتشر شده در دسترس نویسندگان این مقاله را بر آن داشت تا بررسی پایه‌ای سینتیک تشکیل هیدرات در سیستم‌های با حضور فاز هیدروکربنی را دنبال کنند. به همین منظور در قدم اول و در مقاله علمی حاضر، اثر حضور سیال هیدروکربنی بر سینتیک تشکیل هیدرات متان بررسی شد. به‌عنوان آزمون شاهد، ابتدا تشکیل هیدرات متان فقط در حضور آب تحت دو نرخ سردسازی متفاوت انجام و سپس با حضور فاز هیدروکربنی، آزمایش‌های مقایسه‌ای تکرار شد.

### مواد و دستگاه

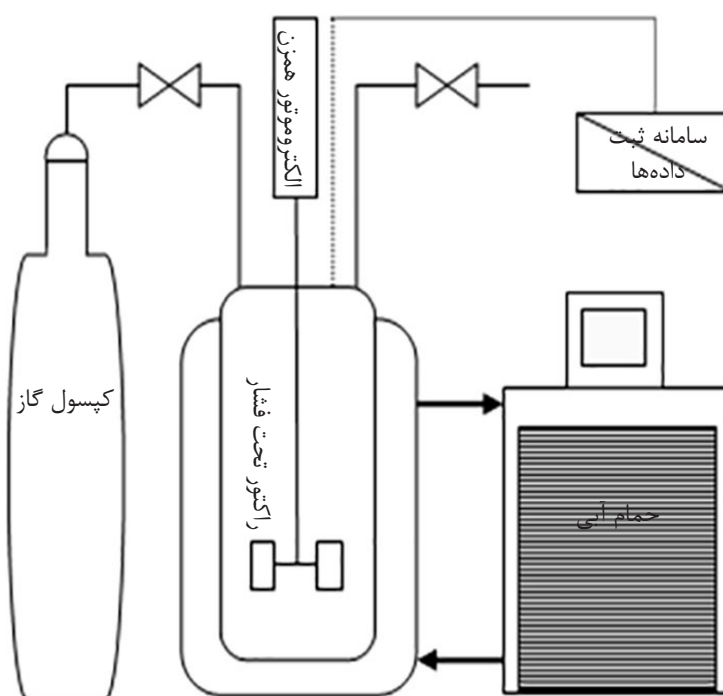
از گاز متان با خلوص ۹۹/۹۹٪ (کپسول ۵۰ لیتری از رهام گاز تهیه شده است) و آب مقطر برای تشکیل هیدرات و از میعانات گازی با وزن مولکولی متوسط  $130/9 \text{ g/gmol}$  و وزن مخصوص  $0/7438$  برای فاز هیدروکربنی استفاده شد. در انجام آزمایش‌ها از یک راکتور ژاکت‌دار مجهز به همزن به حجم  $750 \text{ mL}$  (از جنس SS ۳۱۶) با یک حمام آبی با قابلیت برنامه‌ریزی دمایی استفاده شد. شیر اطمینان راکتور تحت فشار طبق مدارک طراحی روی  $180 \text{ bar}$  تنظیم شده است. از یک سنسور فشار<sup>۱</sup> برای اندازه‌گیری فشار راکتور و از یک سنسور دما<sup>۲</sup> با دقت  $0/5 \text{ }^\circ\text{C}$  برای اندازه‌گیری دمای درون راکتور استفاده و داده‌های اندازه‌گیری شده در طول زمان به کمک یک سامانه ثبت داده‌ها<sup>۳</sup> در حافظه کامپیوتر ثبت شد. در شکل ۱ شماتیک سامانه آزمایشگاهی نشان داده شده است.

### شرح آزمایش

ابتدا راکتور با استفاده از آب مقطر شسته شده و سپس برای انجام هر آزمون مقادیر مختلف آب و فاز هیدروکربنی (HC) طبق جدول ۱ وارد راکتور شد.

1. Quaternary Ammonium Salts
2. Cooling Rate
3. Pressure Transmitter
4. Temperature Transmitter
5. Data Logger

برای جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی باید ابتدا شناخت کافی نسبت به عوامل مؤثر بر پدیده تشکیل بلور هیدرات، هم از منظر ترمودینامیکی و هم از منظر سینتیک، وجود داشته باشد [۳ و ۴]. از عوامل مؤثر بر دما و فشار تعادل ترمودینامیکی می‌توان به مواردی نظیر ترکیب درصد گاز، حضور فاز هیدروکربنی، حضور مواد محلول در فاز آبی مثل ترکیبات آلی با پیوند هیدروژنی [۵]، نمک‌های معدنی [۶]، نمک‌های آلی مثل مایعات یونی [۷] و یا حضور موادی مانند نمک‌های آمونیوم کواترنری<sup>۱</sup> که وارد ساختار هیدرات می‌شوند [۸]، اشاره کرد. از آنجایی که اجزاء اصلی ساختار هیدرات یعنی مولکول‌های آب و گاز در فازهای متفاوت حضور دارند و نیز در تشکیل بلور، مراحل هسته‌زایی و رشد به شدت متأثر از پارامترهای عملیاتی هستند، بررسی سینتیک تشکیل پیچیدگی‌های زیادی به‌همراه دارد. در برخی کارهای علمی اثر پارامترهایی نظیر نسبت مولی آب به گاز [۹]، دور همزن و نرخ سردسازی [۱۰] در بررسی سینتیک تشکیل هیدرات مورد توجه قرار گرفته است. برای مثال، لی و همکارانش [۱۱] آزمایشاتی را جهت بررسی اثر نرخ سردسازی<sup>۲</sup> در تشکیل هیدرات متان در رسوبات انجام دادند و دریافتند که نرخ سردسازی هیچ تأثیر آشکاری بر روی تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات نداشت، اما به‌طور قابل توجهی فرآیند سینتیک تشکیل هیدرات را تحت تأثیر قرار داد. برای بررسی عملکرد افزودنی‌ها بر سینتیک تشکیل هیدرات در شرایط واقعی خطوط لوله انتقال گاز که میعانات گازی در کنار آب نیز حضور دارد، باید نقش فاز هیدروکربنی در آزمون‌های شاهد شناخته شده باشد. با توجه به اینکه مولکول‌های آلی با اندازه مولکولی بزرگ‌تر از حفرات هیدرات در ساختار هیدرات شرکت نمی‌کنند [۱]، این فرضیه مطرح است که به‌واسطه اثر حضور فاز غیرقابل امتزاج هیدروکربنی بر انتقال جرم و حرارت سیستم، سینتیک رشد بلورهای هیدرات نیز تحت تأثیر قرار گیرد.



شکل ۱ شماتیک سامانه آزمایشگاهی

جدول ۱ مشخصات آزمون‌ها

آزمایش	حجم فاز هیدروکربنی (mL)	حجم فاز آبی (mL)	نرخ سردسازی (°C/h)
۱	۰	۳۰۰	۱۰
۲	۰	۳۰۰	۵
۳	۱۵۰	۱۵۰	۱۰
۴	۲۲۵	۷۵	۱۰
۵	۱۵۰	۱۵۰	۵
۶	۲۲۵	۷۵	۵

سیستم در منطقه تعادلی هیدرات قرار بگیرد سیستم از نظر ترمودینامیکی مستعد شروع تشکیل فاز جامد هیدرات می‌باشد؛ به این مفهوم که مرحله هسته‌زایی هیدرات در مقیاس مولکولی آغاز می‌شود درحالی‌که نشانه‌های ماکروسکوپی رشد بلورهای هیدرات هنوز نمایان نشده است. با گذشت زمان و کاهش دمای حمام آبی و در نتیجه، کاهش دمای سیال داخل راکتور، اختلاف بین شرایط عملیاتی و شرایط تعادلی بیشتر و بیشتر می‌شود (نیروی محرکه پیشرفت سینتیک متناسب با همین اختلاف است).

پس از تخلیه هوای داخل راکتور، فشار راکتور با گاز متان در دمای  $30^{\circ}\text{C}$  بر روی  $130\text{ bar}$  تنظیم و سپس همزن روشن شد. پس از شروع به کار سامانه ثبت داده، ابتدا دمای حمام طبق نرخ سردسازی ثابت، از  $30^{\circ}\text{C}$  به  $5^{\circ}\text{C}$  کاهش یافته و سپس در دمای  $5^{\circ}\text{C}$  به صورت هم‌دما ثابت نگه داشته شد. سینتیک تشکیل هیدرات بر مبنای تغییرات فشار و دمای داخل راکتور بررسی و مقایسه شد. آزمایش‌ها تکرار نشدند.

### بحث و نتایج

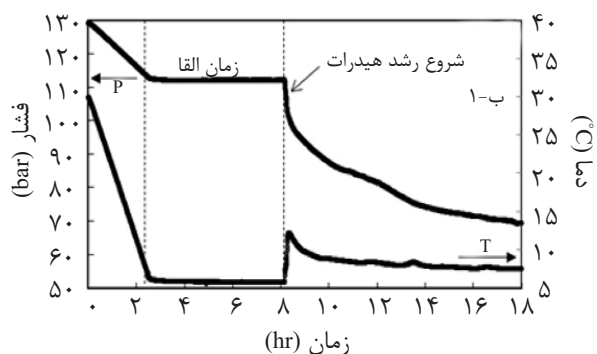
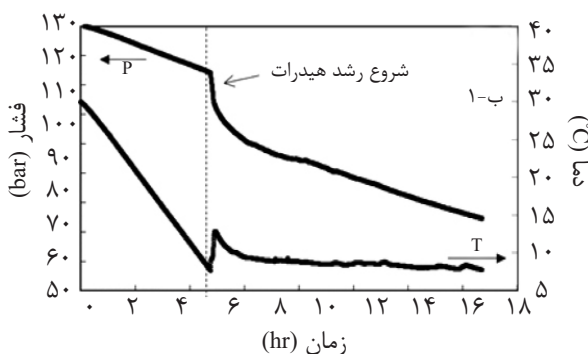
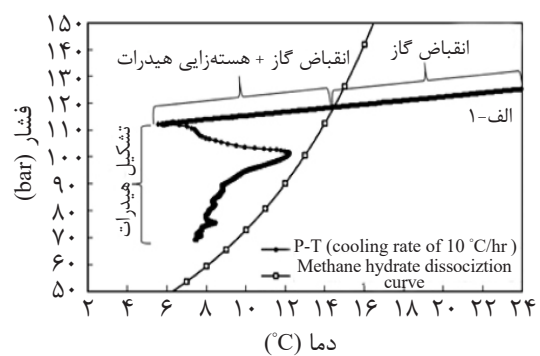
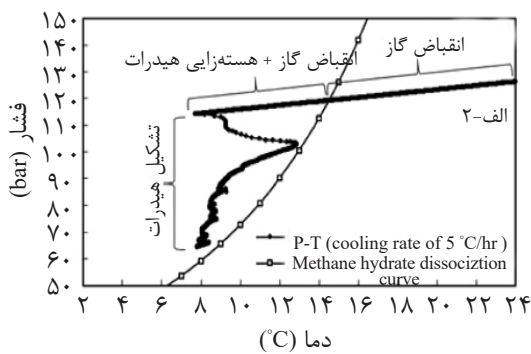
در طی آزمون به محض اینکه شرایط دما-فشار

گاه با گذشت زمان از این صفر محلی پیک دمایی تشکیل هیدرات مشاهده شد، این زمان به‌عنوان "زمان القا"<sup>۲</sup> گزارش می‌شود. در این تحقیق، نقطه صفر محلی اندازه‌گیری زمان القا ۲/۵ h بعد از شروع آزمایش برای نرخ کاهش دمایی  $10^{\circ}\text{C/h}$  و ۵ h بعد از شروع آزمایش برای نرخ کاهش دمایی  $5^{\circ}\text{C/h}$  است.

#### آزمون شاهد

در آزمون‌های شاهد (آزمایش‌های ۱ و ۲)، ۳۰۰ ml آب در راکتور ریخته شده و تغییرات دما و فشار راکتور در شکل ۲ برای نرخ سردسازی  $10^{\circ}\text{C/h}$  و  $5^{\circ}\text{C/h}$  نشان داده شد. در شکل‌های ۲-الف-۱ و ۲-الف-۲، از  $30^{\circ}\text{C}$  تا  $5^{\circ}\text{C}$  روند ابتدایی کاهش دما و فشار با شیب ثابت نزولی نشان از پدیده انقباض گاز به دلیل کاهش دما طبق معادله حالت گازها را دارد.

اگر در مرحله کاهش دما با نرخ ثابت نشانه شروع تشکیل هیدرات (پیک دمایی در دمای سیال داخل راکتور) مشاهده شد، دمای متناظر با شروع پیک دمایی تشکیل هیدرات به‌عنوان "دمای القا"<sup>۱</sup> گزارش می‌شود. اگر در حین مرحله کاهش دما با نرخ ثابت نشانه تشکیل هیدرات دیده نشد، در نهایت دمای حمام و دمای سیال داخل راکتور به مقدار ثابت می‌رسند (در این تحقیق دمای ثابت حمام  $5^{\circ}\text{C}$  و به دلیل وجود مقاومت انتقال حرارت سیال مبرد و پوسته راکتور، دمای ثابت سیال داخل راکتور حدود  $6/6^{\circ}\text{C}$  اندازه‌گیری شد) و با گذشت زمان بیشتر، انتظار می‌رود نشانه رشد بلورهای هیدرات در نمودارهای دما-فشار دیده شود. معمولاً در مرحله هم‌دما به دلیل ثابت بودن دما در سیستم از پارامتر زمان به‌عنوان مبنای نقطه شروع رشد بلورهای هیدرات استفاده می‌شود. زمان صفر محلی لحظه رسیدن به دمای ثابت حمام است و هر



شکل ۲ الف) نمودار تغییرات P-T آزمون شاهد در مقایسه با منحنی تعادل هیدرات متان، ب) نمودار تغییرات فشار و دما برحسب زمان برای نرخ سردسازی  $10^{\circ}\text{C/h}$  (۱) و  $5^{\circ}\text{C/h}$  (۲)

1. Induction Temperature
2. Induction Time
3. Valderrama-Patel-Teja Equation of State

مصرف گاز قابل توجهی وجود داشته باشد. با شروع مرحله رشد بلورهای هیدرات، مول‌های گاز از فاز گازی جدا شده و وارد فاز هیدرات می‌شوند و به همین دلیل، کاهش فشار ناگهانی فاز گاز نشانه‌ای از شروع مرحله رشد در نظر گرفته می‌شود.

با مقایسه نرخ سردسازی  $5^{\circ}\text{C/h}$  در شکل ۲-ب-۲، مشاهده می‌شود بلورهای هیدرات قبل از رسیدن دمای حمام به مقدار ثابت و در دمای  $7/4^{\circ}\text{C}$  شروع به رشد می‌کنند. معمولاً در نرخ سردسازی ثابت، "دمای القا" شروع تشکیل هیدرات گزارش می‌شود. از مقایسه تغییرات فشار منتسب به رشد بلورهای هیدرات در شکل‌های ۲-ب-۱ و ۲-ب-۲ مشاهده شد که در  $4\text{ h}$  اول کاملاً سینتیک مصرف گاز منطبق با هم بوده درحالی‌که با گذشت زمان سینتیک تشکیل هیدرات برای نرخ سردسازی  $10^{\circ}\text{C/h}$  در مقایسه با  $5^{\circ}\text{C/h}$  افت می‌کند.

با صرفه نظر از حلالیت ناچیز متان در آب، میزان مول متان وارد شده به فاز هیدرات در پایان هر آزمون (در طول  $10\text{ h}$  مصرف گاز) به کمک معادله زیر محاسبه شد [۱]:

$$\Delta n = (PV/ZRT)_0 - (PV/ZRT)_t \quad (1)$$

در این معادله  $P$  فشار سیستم،  $V$  حجم فاز گاز،  $T$  دما و  $R$  ثابت جهانی گازها است. از معادله پنگ رابینسون<sup>۲</sup> برای محاسبه ضریب تراکم‌پذیری ( $Z$ ) استفاده شد. پانویس ۰ و  $t$  به ترتیب نشان‌دهنده تعداد مول‌های متان در لحظه ابتدایی بارگذاری راکتور و در لحظه پایان آزمون بود. نقطه پایانی آزمون  $10\text{ h}$  پس از شروع رشد بلورهای هیدرات در نظر گرفته شد. در ساختار sI هیدرات متان، هر  $1\text{ mol}$  گاز معادل  $5/75\text{ mol}$  مولکول آب است [۱] و درصد آب تبدیل شده به هیدرات، با فرض رعایت استوکیومتری کامل هیدرات، مطابق معادله زیر محاسبه شد:

$$\text{درصد تبدیل آب به هیدرات} = (\Delta n \times 5.75 \times 18.02) / m_{\text{water}} \quad (2)$$

البته باید در نظر داشت که حلالیت متان در آب بسیار کم است و همزدگی کامل سبب شده است که فاز آبی اشباع از متان باشد. منحنی تجزیه تعادلی هیدرات متان از نرم‌افزار HWHYD 1.1 استخراج شد که در این نرم‌افزار فاز گاز و مایع براساس معادله حالت VPT<sup>۱</sup> و فاز هیدرات براساس معادله واندروالس شبیه‌سازی می‌شود [۱۲]. با ورود به منطقه تعادلی هیدرات در طول کاهش دمای داخل راکتور، تشکیل هسته‌های میکروسکوپی هیدرات در فاز آبی محتمل است که قابل ردیابی نیست اما هرچه اختلاف دمای داخل راکتور نسبت به منحنی تجزیه تعادلی هیدرات متان بیشتر باشد، نیروی محرکه برای رشد بلورهای هیدرات به‌صورت ماکروسکوپی قوی‌تر خواهد بود [۱].

به‌دلیل گرمازا بودن تشکیل هیدرات، شروع تشکیل هیدرات را می‌توان براساس هم‌زمانی کاهش سریع فشار در کنار افزایش دمای داخل راکتور تشخیص داد [۱]. در شکل ۲ مشاهده می‌شود که میزان بالای گرمای آزاد شده ناشی از تشکیل هیدرات، دمای نقطه‌ای داخل راکتور را تا نزدیک به دمای تعادلی هیدرات متان افزایش می‌دهد. با کنترل دمای داخل راکتور به کمک حمام آبی در دمای ثابت  $5^{\circ}\text{C}$  مصرف گاز و تشکیل هیدرات ادامه می‌یابد تا در نهایت، کاهش فشار سبب می‌شود تا سیستم به منحنی تعادلی نزدیک شده و رشد بلورهای هیدرات محدود شود. در شکل‌های ۲-ب-۱ و ۲-ب-۲ می‌توان پیک افزایش دما را هم‌زمان با افت فشار ناگهانی رؤیت کرد. برای نرخ سردسازی  $10^{\circ}\text{C/h}$  در شکل ۲-ب-۱ مشاهده می‌شود که بعد از رسیدن دمای حمام به دمای ثابت  $5^{\circ}\text{C}$ ، دما و فشار سیستم با گذشت زمان به‌مدت  $5/7\text{ h}$  ثابت می‌ماند؛ درحالی‌که سیستم در منطقه پایدار ترمودینامیکی هیدرات قرار دارد. این زمان اندازه‌گیری شده همان "زمان القا" است. در این مرحله فرض می‌شود که هسته‌های اولیه هیدرات در توده آبی در حال شکل‌گیری است بدون اینکه

1. Valderrama-Patel-Teja Equation of State

2. Peng-Robinson

شد. در مقابل هیدرات تشکیل شده تحت نرخ سردسازی  $5^{\circ}\text{C/h}$  ساختار متخلخل داشت.

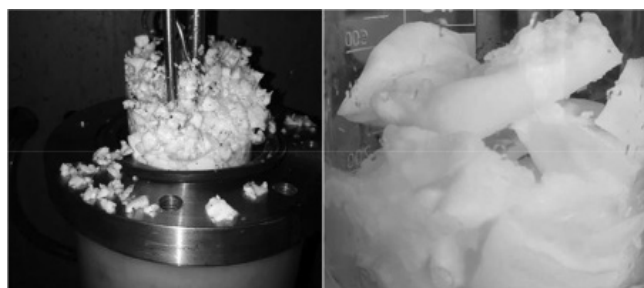
### آزمون تشکیل هیدرات متان در حضور فاز هیدروکربنی

برای بررسی اثر حضور فاز هیدروکربنی، آزمایش‌ها در دو نسبت مختلف آب به هیدروکربن (طبق جدول ۱ نسبت‌های ۱:۱ و ۳:۱) انجام و تغییرات دما و فشار این آزمون‌ها براساس زمان در شکل ۴ نشان داده شد. خلاصه نتایج در جدول ۲ آورده شده است. در آزمایش‌های ۳ و ۴ (برای نرخ سردسازی  $10^{\circ}\text{C/h}$ ) و در آزمایش‌های ۵ و ۶ (برای نرخ سردسازی  $5^{\circ}\text{C/h}$ ) به ترتیب آب و هیدروکربن با نسبت‌های حجمی ۱:۱ و ۳:۱ در سیستم حضور دارند. از آنجا که فاز گاز مورد استفاده در آزمایش‌ها متان خالص است پس انحلال گازها در فاز هیدروکربنی تأثیری بر توزیع و ترکیب درصد اجزاء فاز گاز نداشته و عملاً حضور فاز هیدروکربنی منحنی تعادلی هیدرات متان را تغییر نمی‌دهد [۱].

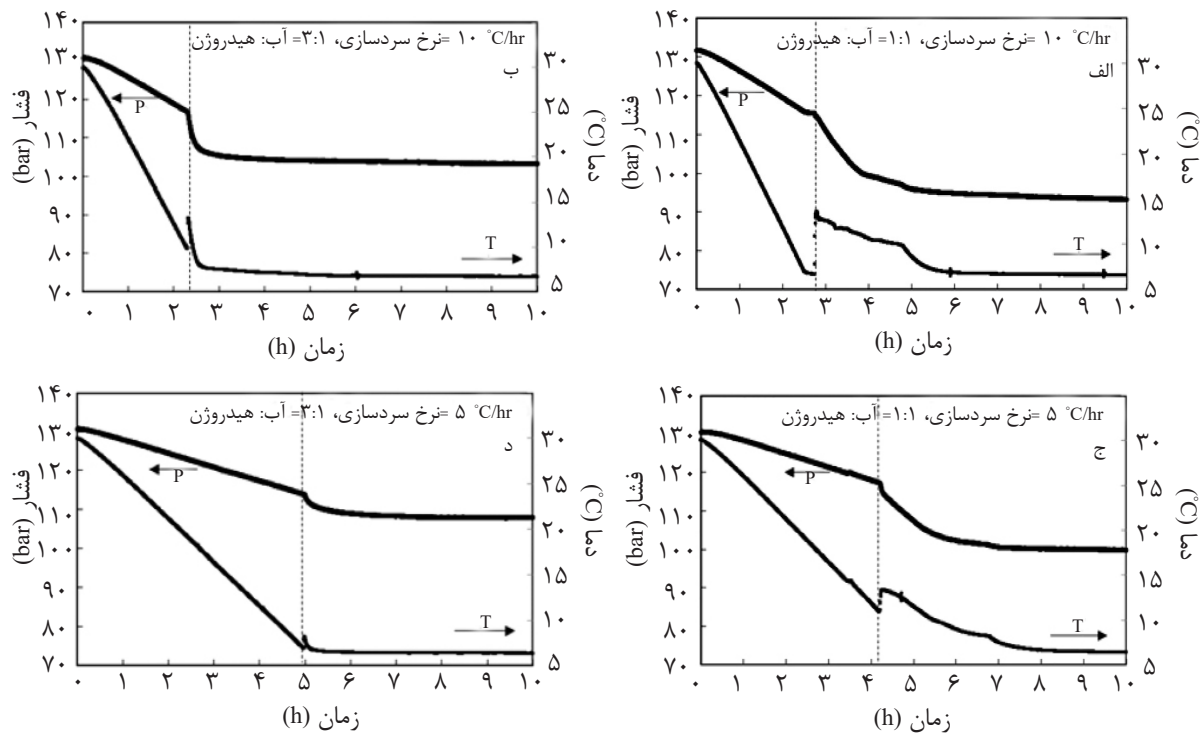
در جدول ۲ نتایج به صورت خلاصه ارائه شده است. همان‌گونه که از نتایج مشاهده می‌شود، میزان درصد تبدیل آب سیستم در ۱۰ h رشد بلورهای هیدرات، برای نرخ سردسازی  $10^{\circ}\text{C/h}$  کمتر از نرخ سردسازی  $5^{\circ}\text{C/h}$  است. با ورود مول‌های گاز به بلورهای هیدرات، افت فشار سیستم شرایط عملیاتی را به سمت منحنی تعادلی هیدرات سوق داده و در نتیجه کم‌شدن نیروی محرکه (اختلاف میان شرایط عملیاتی نسبت به تعادلی) سرعت تشکیل هیدرات افت می‌کند. شکل ۳ تصویر کیفی از هیدرات متان تشکیل شده در آزمون‌های شاهد را برای نرخ سردسازی  $10^{\circ}\text{C/h}$  در سمت راست و نرخ سردسازی  $5^{\circ}\text{C/h}$  در سمت چپ نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نرخ سردسازی اثر قابل توجهی روی کیفیت هیدرات تشکیل شده گذاشته است. هیدرات تشکیل شده طی سردسازی با نرخ  $10^{\circ}\text{C/h}$  به صورت کلوخه‌ای بوده در حالی که مقدار کمی آب هیدرات نشده نیز در راکتور مشاهده

جدول ۲ خلاصه نتایج آزمون‌ها

ردیف	آب: هیدروکربن	نرخ سردسازی ( $^{\circ}\text{C/h}$ )	میزان اولیه گاز (mol)	دمای القا ( $^{\circ}\text{C}$ )	زمان القا (h)	میزان نهایی گاز (mol)	میزان گاز مصرف شده در هیدرات (mol)	تبدیل آب به هیدرات (mol)	تبدیل آب به هیدرات (%)
۱	۰:۱	۱۰	۲/۸۲	۶/۶	۵/۷	۱/۶۰	۱/۲۲	۷/۰۲	۴۲/۱
۲	۰:۱	۵	۲/۸۳	۷/۹	-	۱/۴۷	۱/۳۶	۷/۸۲	۴۷/۰
۳	۱:۱	۱۰	۲/۸۷	۶/۷	۰/۳	۲/۲۶	۰/۶۱	۳/۵۱	۴۲/۱
۴	۳:۱	۱۰	۲/۸۵	۹/۹	-	۲/۵۶	۰/۲۹	۱/۶۷	۴۰/۱
۵	۱:۱	۵	۲/۸۴	۱۱/۰	-	۲/۴۶	۰/۳۸	۲/۱۹	۲۵/۷
۶	۳:۱	۵	۲/۸۴	۷/۰	۰	۲/۶۹	۰/۱۵	۰/۸۶	۲۰/۷



شکل ۳ تصویر هیدرات متان تشکیل شده در شرایط شاهد برای نرخ سردسازی  $10^{\circ}\text{C/h}$  (سمت راست) و  $5^{\circ}\text{C/h}$  (سمت چپ)



شکل ۴ نمودار تغییرات فشار و دما برحسب زمان برای نسبت آب به هیدروکربن متفاوت

دمای سیستم به سرعت تا دمای ثابت متناسب با دمای حمام کاهش یافت.

در اثر حضور همزن و اختلاط دو فاز غیرقابل امتزاج هیدروکربنی و آبی، این فرضیه وجود دارد که توده آب به صورت قطرات پراکنده در سیستم به حرکت در می‌آیند و سطح تماس فاز گاز با آب بیشتر شود. انتظار می‌رود در نتیجه این افزایش سطح تماس مرحله هسته‌زایی در تشکیل هیدرات کاهش یافته و رشد بلورهای هیدرات سریع‌تر آغاز شود. در نقطه مقابل، بلورهای هیدرات از سطح قطرات آب رشد کرده و منجر به تشکیل لایه‌ای از هیدرات به دور قطرات آب می‌شوند. با افزایش ضخامت لایه هیدرات عملاً آب باقی‌مانده در مرکز قطرات به تله افتاده و از دسترس فاز گاز خارج می‌شود به طوری که میزان تبدیل آب به هیدرات با گذشت زمان محدود و از درصد تبدیل نهایی آب به هیدرات کاسته می‌شود. با مقایسه زمان کلی مصرف گاز در آزمون‌ها با نرخ سردسازی  $5^{\circ}\text{C/h}$ ، در آزمون شاهد ۲ در مدت ۱۰ h درصد تبدیل ۴۷/۰ و در حضور فاز

مطابق شکل‌های ۴-الف و ۴-ب، در آزمایش ۳ نسبت به شاهد (آزمایش ۱) زمان القا از ۵/۷ h به ۰/۳ h کاهش یافته و در آزمایش ۵ نسبت به شاهد (آزمایش ۲) دمای القا از  $7/9^{\circ}\text{C}$  به  $11/0^{\circ}\text{C}$  کاهش یافت که می‌توان گفت حضور فاز هیدروکربنی نقطه عملیاتی شروع تشکیل هیدرات را تعدیل کرده است. به‌طور کلی دمای سیال در نقطه شروع تشکیل هیدرات و پس از آن در زمان رشد بلورها، متأثر از دو پارامتر میزان هیدرات تشکیل شده و ضریب پراکندگی حرارتی سیال خواهد بود. به دلیل آن که هیدروکربن نسبت به آب ضریب هدایت حرارتی پایین‌تر و گرمای ویژه بالاتری دارد سرعت پراکندگی حرارت در سیال کاهش یافته و دما به نسبت آزمایش شاهد بالاتر می‌رود اما از طرفی دیگر، اثر معکوس کاهش گرمای آزاد شده در سیال در نتیجه کاهش میزان هیدرات تشکیل شده (برای مثال آزمایش ۶) سبب تعدیل دمای سیستم در زمان شروع تشکیل هیدرات نسبت به آزمایش شاهد می‌شود. البته بعد از رسیدن به پایان تشکیل هیدرات و متوقف شدن مصرف گاز،

و پیک دمایی سریعاً تعدیل شده و از بین می‌رود.

### نتیجه‌گیری

در تشکیل هیدرات تماس دو فاز گاز و آب جهت پیشرفت سینتیک ذاتی امری حیاتی است و عواملی که بر این امر مؤثر باشند قطعاً می‌توانند کنترل‌کننده تشکیل هیدرات در یک سیستم باشد. انتظار می‌رود که حضور فاز هیدروکربنی با اثرگذاری بر مقاومت‌های انتقال جرم و حرارت بر سینتیک ظاهری مصرف گاز منتسب به تشکیل هیدرات اثر معناداری بگذارد.

زمان و اختلاف شرایط عملیاتی نسبت به تعادل دو پارامتری هستند که بر هر دو مرحله هسته‌زایی و رشد بلورهای هیدرات اثرگذار می‌باشند. حضور فاز هیدروکربنی به‌طور کلی سبب کاهش زمان و دمای القا بدون توجه به نرخ سردسازی و به‌عبارتی، کاهش زمان مرحله هسته‌زایی شد. با شروع تشکیل هیدرات در حضور فاز هیدروکربنی، در اثر همزده شدن سیستم فاز آب به‌صورت پراکنده در فاز هیدروکربنی در آمد که سبب افزایش سطح تماس آب و گاز گردید. تحت نرخ سردسازی سریع این امر بر میزان نهایی تبدیل آب به هیدرات بی‌تأثیر بود اما در نرخ سردسازی آهسته‌تر، با تشکیل لایه‌های هیدرات به دور قطرات مقادیری آب در میان لایه هیدرات به دور از تماس با فاز گاز باقی‌مانده و در نهایت، میزان تبدیل آب به هیدرات کمتر مشاهده شد. در مقابل، مدت زمان مصرف گاز تا متوقف شدن تشکیل هیدرات در اثر حضور فاز هیدروکربنی به‌واسطه افزایش سطح تماس دو فاز آب و گاز کاهش معناداری داشت. از طرفی دیگر، با افزایش نسبت میزان فاز هیدروکربنی به آب، فاز هیدروکربن می‌تواند به‌صورت لایه حائلی از تماس مؤثر آب با گاز جلوگیری کرده و پیشرفت سینتیک تشکیل هیدرات و میزان تبدیل آب به هیدرات را محدود کند.

هیدروکربنی برای آزمون ۴٪ تبدیل ۲۵/۷ در مدت ۲/۵ h حاصل شد. طبق جدول ۲، با مقایسه درصد تبدیل آب اولیه به هیدرات در دو آزمون ۱ و ۳ برای نرخ سردسازی  $10^{\circ}\text{C/h}$  تفاوت معناداری مشاهده نشد درحالی که مصرف گاز در آزمون شاهد در بازه زمانی ۱۰ h در حضور فاز هیدروکربنی در طول ۴ h به درصد تبدیل نهایی ۴۲/۱٪ رسید.

همان‌گونه که در بخش ۴-۱ مشاهده شد، در غیاب فاز هیدروکربنی کاهش نرخ سردسازی اعمال شده به سیال منجر به افزایش ۵٪ تبدیل آب به هیدرات شد. در حضور فاز هیدروکربنی نیز مکانیسم رشد بلورهای هیدرات و درصد تبدیل نهایی آب به هیدرات متأثر از نرخ سردسازی  $10^{\circ}\text{C/h}$  بوده و حضور فاز هیدروکربنی با ایجاد پراکندگی قطرات آب در اثر اختلاط و افزایش لایه مرزی آب در تماس با فاز گاز سبب شد که مدت زمان رسیدن به پایان رشد بلورهای هیدرات در طول کمتر از ۴ h حاصل شود. در بررسی اثر میزان نسبت حجمی فاز آب به هیدروکربن بر تشکیل هیدرات متان، آزمایش‌ها در نسبت ۳:۱ برای آب به هیدروکربن تکرار شد. تغییرات دما و فشار برای نرخ‌های سردسازی  $10^{\circ}\text{C/h}$  و  $5^{\circ}\text{C/h}$  به‌ترتیب در شکل‌های ۴-ج و ۴-د نشان داده شد.

افزایش نسبت هیدروکربن به آب سبب شد که فاز هیدروکربن به‌صورت لایه حائلی از تماس مؤثر آب با گاز جلوگیری کرده و پیشرفت سینتیک تشکیل هیدرات و میزان تبدیل آب به هیدرات را محدودتر کند (جدول ۲) اما در مقابل مدت زمان رسیدن به درصد تبدیل نهایی آب نیز برای نرخ‌های سردسازی  $10^{\circ}\text{C/h}$  و  $5^{\circ}\text{C/h}$  به‌ترتیب تا ۱/۵ h و ۰/۵ h کاهش یافت.

در آزمایش ۶، اثر کاهش درصد نهایی تبدیل آب به هیدرات در تغییرات دمای راکتور قابل مشاهده است به‌گونه‌ای که گرمای آزاد شده کمتر ناشی از تشکیل هیدرات به سرعت در سیال پراکنده شده



## مراجع

- [1]. Sloan E. D. and Koh C. A., "Clathrate hydrates of natural gases," 3<sup>rd</sup> ed., CRC Press, pp. 1-703, 2007.
- [2]. Sloan E. D., Koh C. A. and Sum A., "Natural gas hydrates in flow assurance," 1<sup>st</sup> ed., Gulf Professional Publishing, pp. 1-193, 2010.
- [3]. Yin Z., Khurana M., Tan HR. K. and Linga P., "A review of gas hydrate growth kinetic models," Chemical Engineering Journal, Vol. 342, pp. 9-29, 2018.
- [4]. Nashed O., Partoon B., Lal B., Sabil K. M. and Shariff A. M., "Review the impact of nanoparticles on the thermodynamics and kinetics of gas hydrate formation," Journal of Natural Gas Science and Engineering, Journal of Natural Gas Science and Engineering, Vol. 55, pp. 452-465, 2018.
- [5]. Seif M., Kamran-Pirzaman A. and Mohammadi A. H. R., "Phase equilibria of clathrate hydrates in CO<sub>2</sub>/CHR 4+ (1-propanol/2-propanol)+ water systems: Experimental measurements and thermodynamic modeling", The Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 118, pp. 58-66, 2018.
- [6]. Chaturvedi E., Patidar K., Srungavarapu M., Laik S. and Mandal A., "Thermodynamics and kinetics of methane hydrate formation and dissociation in presence of calcium carbonate," Advanced Powder Technology, Vol. 29, Issue 4, pp. 1025-1034, 2018.
- [7]. Khan M. S., Lal B., Shariff A. M. and Mukhtar H. R., "Ammonium hydroxide ILs as dual-functional gas hydrate inhibitors for binary mixed gas (carbon dioxide and methane) hydrates," Journal of Molecular Liquids, Vol. 274, pp. 33-44, 2019.
- [8]. Yu Y., Xu C. and Li X., "Crystal morphology-based kinetic study of carbon dioxide-hydrogen-tetra-n-butyl ammonium bromide hydrates formation in a static system," Energy, Vol. 140, pp. 546-553, 2018.
- [9]. Ke W. and Svartaas T. M., "The effect of molar liquid water-gas ratio on methane Hydrate formation," 7<sup>th</sup> International Conference on Gas Hydrates (ICGH 7), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 12-21, 2011.
- [10]. Ke W. and Svartaas T. M., "Effect of stirring and cooling on methane Hydrate formation in a high-pressure isochoric cell," 7<sup>th</sup> International Conference on Gas Hydrates (ICGH 7), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 12-21, 2011.
- [11]. Jiang G., Wu Q. and Zhan J., "Effect of cooling rate on methane hydrate formation in media," Fluid Phase Equilibria, Vol. 298, No. 2, pp. 225-230, 2010.
- [12]. "HWHYD software," version 1.1, Heriot-Watt University, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2006.



## Petroleum Research

Petroleum Research, 2019(December-January), Vol. 29, No. 108, 13-17

DOI: 10.22078/pr.2019.3845.2758

# Experimental Investigation of Methane Hydrate Formation in the Presence of Two-Phase Aqueous-Hydrocarbon Fluid

Mahboobeh Mohammad Taheri\*, Zahra Taheri Rizi and Mohammad Hossein Mollazeinali

Chemical Polymeric and Petrochemical Technology Development Research Division, Research Institute of Petroleum Industry

(RIPI), Tehran, Iran

mohammadtaherim@ripi.ir

DOI: 10.22078/pr.2019.3845.2758

Received: July/28/2019

Accepted: September/23/2019

## INTRODUCTION

Gas hydrates are crystalline compounds that are stabilized when gas molecules with particular size are surrounded by water molecules under the equilibrium temperature and pressure [1]. In addition, blockage of natural gas pipelines related to hydrate formation has made the industry focus on understanding hydrate formation condition and how it can be prevented [2]. Moreover, there are many reasons make hydrate kinetic studies so sophisticated. For example, main component of hydrate structures, i.e. gas and water molecules, are present in different phases, and the suitable molecule contacts are affected by mass transfer coefficients. In some limited studies, parameters such as water to gas ratio [3], stirring rate and

cooling rate [4] were taken into consideration. It was founded by Lee and his coworkers [5] that cooling rate has not any significant effects on thermodynamic equilibrium of methane hydrate through sediments. On the contrary, hydrate formation kinetics were significantly influenced by cooling rate.

Moreover, it is hypothesized that the presence of liquid hydrocarbon interferes in both nucleation and growth of hydrate formation. In this study, the effect of liquid hydrocarbon on methane hydrate kinetics was investigated. Firstly, hydrate formation was carried out under the two different cooling rates as the blank tests. Then, comparative tests were done in the presence of liquid hydrocarbon.

## EXPERIMENTAL

### MATERIALS AND APPARATUS

Methane gas with 99.99% purity, distilled water and liquid gas condensate were used in hydrate formation tests. A 750-ml stirred reactor equipped with a programmable water bath was applied. A pressure transducer (0.1%) and a PT-100 (0.5 °C) were used for measurement of reactor pressure and temperature respectively. Finally, measured data were recorded by data logger during time.

### EXPERIMENTAL PROCEDURE

Firstly, distilled water and liquid hydrocarbon were loaded in reactor according to Table 1. Then, stirrer was switched on (500 rpm), and reactor was pressurized using methane up to 130 bar at 30 °C (the condition out of methane hydrate zone). Afterwards, temperature of water bath was cooled from 30 to 5 °C with constant cooling rate, and then it was kept constant at 5 °C (in the methane hydrate zone). Finally, based on the reactor temperature and pressure profile, hydrate formation was monitored for each test.

**Table 1:** Tests Characteristics.

Run	Hydrocarbon volume (ml)	Aqueous volume (ml)	Cooling rate (°C/h)
1	0	300	10
2	0	300	5
3	150	150	10
4	225	75	10
5	150	150	5
6	225	75	5

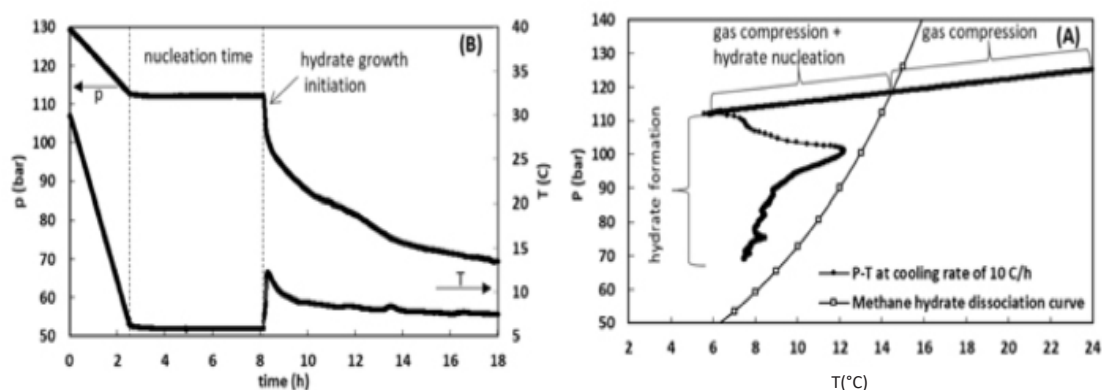
## RESULTS AND DISCUSSION

In Fig. 1, the pressure and temperature changes of blank tests under the cooling rate of 10 °C/h (run 1) are typically shown. Two phases of liquid and gas are stable out of hydrate zone,

and temperature decrease results into gas compression and gas solubility. Methane hydrate equilibrium curve is extracted from HWHYD software [6]. As shown in Fig. 1-A, once operating condition of reactor (P-T) passes methane hydrate equilibrium curve during cooling step, it is probable that hydrate nuclei form through the bulk of aqueous phase followed by hydrate crystal growth. However, gas compression is present relative to the fluid temperature in the reactor at any moment. In addition, as shown in Fig. 1-B, hydrate formation macroscopic growth is distinguished due to a simultaneous pressure drop with a temperature peak. Neglecting very low methane solubility in water, the moles of gas entering hydrate structure is calculated using Equation 1.

$$\Delta n = \left( \frac{PV}{ZRT} \right)_0 - \left( \frac{PV}{ZRT} \right)_t \quad (1)$$

In the above equation (Equation 1), P, V, T and R denote for reactor pressure, volume of gas phase, reactor temperature and universal gas constant respectively. Also, Z is calculated using Peng-Robinson equation of state. Subscript 0 is representative of the local zero time based on the onset of hydrate growth, and subscript t denotes for the end time of the test. Here, the end time is considered as 10 hours after the observation of the onset of hydrate formation.



**Figure 1:** (A) P-T of blank test (run 1) vs. methane hydrate equilibrium curve and (B) P and T profiles under the cooling rate of 10 °C/h.

Pure methane forms sl structure including 5.75 water molecule per 1 gas molecule [1]; therefore, the water to hydrate conversion percentage based on the ideal stoichiometry of hydrate is calculated by Equation 2.

$$\text{Conversion} = \frac{(\Delta n \times 5.75 \times 18.02)}{m_{\text{water}}} \quad (2)$$

The summarized results of blank tests are given in Table 2. It is observed that hydrate growth initiates after the 5.7 hours when the temperature of bath is kept constant at 5 °C for cooling rate of 10 °C/h (run 1). This is called induction time, i.e. although operating temperature and pressure are at the hydrate zone, they remain constant and no macroscopic hydrate growth is detected. For cooling rate of 5 °C/h (run 2), hydrate growth initiates during constant cooling rate step at 7.9 °C of reactor temperature. Furthermore, this temperature is marked to represent the onset of hydrate formation and is called induction temperature.

Although the hydrate kinetic rates are similar for initial 4 hours after the onset of hydrate formation, gas mole consumption increases more for cooling rate of 5 °C/h in comparison with 10 °C/h. Finally, it results in more water to hydrate conversion. The effect of cooling rate on hydrate quality is observed in Fig. 2.

**Table 2:** Summarized blank tests results.

Run	1	2
Cooling rate (°C/h)	10	5
Induction Temperature (°C)	6.6	7.9
Induction time (h)	5.7	-
Hydrate gas consumption (mole)	1.22	1.36
Water to hydrate conversion (%)	42.1	47.0



**Figure 2:** Methane hydrate picture formed under the cooling rate of 10 °C/h (top (or above) image) and 5 °C/h (down (or below) image) at the blank tests.

## TESTS IN THE PRESENCE OF LIQUID HYDROCARBON

The summarized results of the tests are given in Table 3. In the presence of liquid hydrocarbon with the volume ratio of 1:1 to water, the induction time decreases from 5.7 to 0.3 hours for cooling rate of 10 °C/h, and the induction temperature increases from 7.9 to 11.0 °C for cooling rate of 5 °C/h.

An increase in the water/hydrocarbon volume ratio results into less water to hydrate conversion. It is suggested that droplets of water disperse in bulk of liquid hydrocarbon while the water interface to gas increases, and hydrate is formed around each droplet until the formation of hydrate layer like a barrier separates water from gas and prevents more hydrate formation. As a result, water to hydrate percentage decreases from 42.1 to 40.1 and from 25.7 to 20.7, for cooling rate of 10 and 5 °C/h respectively. The presence of liquid hydrocarbon decreases the

time of hydrate completion (duration of hydrate growth) significantly. On the other hand, when the water/hydrocarbon volume ratio increases, duration of hydrate growth decreases more.

## CONCLUSIONS

In hydrate formation mechanism, water-gas contact plays an interesting role, and the parameters, which affect it, may control the hydrate formation. Moreover, it is observed that the presence of liquid hydrocarbon causes that (1) the onset of hydrate formation is shifted, (2) water to hydrate percentage is decreased, and (3) duration of hydrate growth is decreased.

Furthermore, water-hydrocarbon volume ratio has the significant effect on macroscopic hydrate formation kinetic. Finally, an increase in the water-hydrocarbon volume ratio results in more decrease in water to hydrate percentage and duration of hydrate growth.

**Table 3:** Summarized results of the tests in the presence of liquid hydrocarbon.

Run	3	4	5	6
Cooling rate (°C/h)	10	10	5	5
Water : hydrocarbon	1 : 1	3 : 1	1 : 1	3 : 1
Induction Temperature (°C)	6.7	9.9	11.0	7.0
Induction time (h)	0.3	-	-	0.0
Hydrate gas consumption (mole)	0.61	0.29	0.38	0.15
Water to hydrate conversion (%)	42.1	40.1	25.7	20.7
Hydrate completion time (h)	4.0	1.5	2.5	0.5

## References

- [1]. Sloan E. D. and Koh C. A., "*Clathrate hydrates of natural gases*," 3<sup>rd</sup> ed., CRC Press, pp. 1-703, 2007.
- [2]. Sloan E. D., Koh C. A. and Sum A., "*Natural gas hydrates in flow assurance*," 1<sup>st</sup> ed., Gulf Professional Publishing, pp. 1-193, 2010.
- [3]. Ke W. and Svartaas T. M., "*The effect of molar liquid water-gas ratio on methane hydrate formation*," 7<sup>th</sup> International Conference on Gas Hydrates (ICGH 7), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 12-21, 2011.
- [4]. Ke W. and Svartaas T. M., "*Effect of stirring and cooling on methane hydrate formation in a high-Pressure Isochoric cell*," 7<sup>th</sup> International Conference on Gas Hydrates (ICGH 7), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 12-21, 2011.
- [5] Jiang G., Wu Q. and Zh and J., "*Effect of cooling rate on methane hydrate formation in media*," Fluid phase equilibria, Vol. 298, No. 2, pp. 225-230, 2010.
- [6]. "*HWHRYD software*," version 1.1, Heriot watt university, Edinburgh , Scotland, United Kingdom, 2006.