

# مدل سازی ترمودینامیکی تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید در حضور ممانعت کننده‌ها

پژوهش نفت

سال بیست و چهارم

شماره ۷۷

صفحه ۴-۱۴

۱۳۹۳

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۴/۱۵

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۱۲/۱۷

علیرضا کشتکار\* و ابوالفضل محمدی

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

\*akeshtkar@aeoi.org.ir

## مقدمه

هیدرات‌های گازی ترکیباتی بلوری هستند که از پیوستن مولکول گازهای سبک به عنوان مهمان و مولکول‌های آب به‌عنوان میزبان به وجود می‌آیند. ساختار هیدرات در اثر نیروهای متقابل فیزیکی بین مولکول‌های گازهای محبوس شده و مولکول‌های آب پایدار می‌شود. هر مولکول گازی قادر به تشکیل هیدرات نیست و تنها مولکول‌هایی می‌توانند تشکیل هیدرات دهند که از نظر اندازه، کوچک بوده و بتوانند در این حفره‌ها جای گیرند. گاز طبیعی معمولاً شامل اجزایی نظیر متان، اتان، پروپان، ایزوبوتان، کربن دی‌اکسید و هیدروژن سولفید می‌باشد که همگی می‌توانند کریستال هیدرات گازی تشکیل دهند. همچنین، گازهای دیگری نظیر نئون، آرگون، کریپتون، گزنون، نیتروژن و اکسیژن و یا هیدروکربن‌هایی نظیر سیکلو پروپان نیز قادر به ایجاد کریستال هیدرات می‌باشند. هیچ برهم‌کنش شیمیایی میان مولکول‌های مهمان (گاز) - میزبان (آب) وجود ندارد و آنها تنها با نیروهای واندروالسی کنار هم نگاه داشته می‌شوند [۱]. تاکنون سه ساختار برای هیدرات‌های گازی شناخته شده است که عبارتند از ساختارهای I، II و H که تعداد و اندازه حفرات در هر ساختار با ساختارهای دیگر متفاوت است [۱].

## چکیده

در این تحقیق تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید در حضور ممانعت کننده‌های ترمودینامیکی مدل شده است. مدل ترمودینامیکی پیشنهادی برای پیش‌بینی فشار تعادلی تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید در آب خالص و همچنین در حضور سه نمک  $\text{NaCl}$ ،  $\text{KCl}$  و  $\text{CaCl}_2$ ، دو الکل متانول و اتانول و اتیلن گلیکول به کار برده شد. برای به دست آوردن ضریب فعالیت آب در محلول‌های مورد نظر معادله Extended-UNIQUAC (E-UNIQUAC) مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای ساختاری معادله مورد نظر از مقالات استخراج شد، ولی پارامترهای برهم‌کنش بین مولکولی در مدل E-UNIQUAC از طریق برازش داده‌های تجربی با مدل پیشنهادی به دست آمد. پس از محاسبه این پارامترها، از آنها برای پیش‌بینی فشار تعادلی تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید در حضور الکترولیت‌ها ( $\text{CaCl}_2$  و  $\text{KCl}$ ،  $\text{NaCl}$ )، الکل‌ها (متانول و اتانول) و اتیلن گلیکول استفاده شد. نتایج حاصل از این مدل توافق بسیار خوبی با داده‌های تجربی دارد و میزان انحراف میانگین مدل و داده‌های تجربی ۳/۸۲٪ است.

واژه‌های کلیدی: هیدرات گازی، هیدروژن سولفید، ممانعت کننده‌های ترمودینامیکی، مدل‌سازی و ضریب فعالیت

است. پس از محاسبه این پارامترها، از آنها برای پیش بینی فشار تعادلی تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید در حضور الکترولیت‌ها، الکل‌ها و اتیلن گلیکل استفاده شده است. مدل‌های ترمودینامیکی ارائه شده در مقالات، معمولاً برای گازهایی مثل متان، اتان، کربن دی اکسید و نیتروژن مورد آزمایش قرار گرفته‌اند و برای گاز هیدروژن سولفید و به خصوص در حضور ممانعت‌کننده‌های ترمودینامیکی تنها داده‌های تجربی تشکیل هیدرات گزارش شده است. از طرف دیگر تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید یکی از مشکلات اصلی برخی از صنایع مانند صنعت تولید آب سنگین است. به همین دلیل در تحقیق حاضر، شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید در حضور ممانعت‌کننده‌های ترمودینامیکی مدل شده است.

### مدل

برای پیدا کردن فشار تعادلی تشکیل هیدرات از شرط برابری پتانسیل شیمیایی در دو فاز آبی و هیدرات استفاده می‌کنیم.

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

اگر  $\mu_w^\beta$  نشان دهنده پتانسیل شیمیایی آب در شبکه هیدرات خالی باشد، داریم:

$$(\mu_w^\beta - \mu_w^H) = (\mu_w^\beta - \mu_w^L) \quad (2)$$

$$\Delta \mu_w^{\beta-H} = \Delta \mu_w^{\beta-L} \quad (3)$$

بر اساس مدل VdWP [۱۴]،

$$\Delta \mu_w^{\beta-H} = \mu_w^\beta - \mu_w^H = RT \sum_{m=1}^{N_{cavity}} v_m \left( \ln \left( 1 + \sum_{j=1}^{NH} C_{jm} f_j \right) \right) \quad (4)$$

در روابط بالا،  $\mu_w^\beta$  پتانسیل شیمیایی آب در شبکه خالی هیدرات،  $\mu_w^H$  پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات،  $v_m$  تعداد حفره‌های نوع  $m$  به ازاء هر مولکول آب در شبکه کریستالی هیدرات،  $NH$  تعداد اجزائی که می‌توانند تشکیل هیدرات دهند و  $N_{cavity}$  نوع حفرات در شبکه واحد هیدرات است که مقدار آن برای ساختارهای I، II و H به ترتیب ۲، ۳ و ۳ می‌باشد.  $C_{jm}$  ضریب جذب لانگمویر جزء  $j$  در حفره نوع  $m$  و  $f_j$  فوگاسیته جزء  $j$  مولکول مهمان در فاز هیدرات است. برای به دست آوردن ضرایب جذب لانگمویر از رابطه ۵ استفاده می‌کنیم:

پس از آنکه هامر اشمیت در سال ۱۹۳۴ بیان کرد که تشکیل هیدرات در شبکه انتقال گاز موجب گرفتگی خطوط لوله می‌شود [۲]، علاقه‌مندی به مطالعه این پدیده در صنعت نفت و گاز گسترش یافت. در بیشتر مطالعات انجام شده در این زمینه به جمع آوری اطلاعات در خصوص شرایط دمایی و فشاری تشکیل هیدرات پرداخته شده است [۳-۱۲]. روش‌های جلوگیری از تشکیل هیدرات عبارتند از: کاهش میزان آب در مخلوط، بالا نگه داشتن دما، پایین آوردن فشار سیستم و تزریق مواد بازدارنده به سیستم. مواد بازدارنده ترکیباتی هستند که سبب می‌شوند هیدرات در فشار مشخص در دمای پایین‌تری تشکیل شود. الکل‌ها، گلیکل‌ها و نمک‌ها نمونه‌هایی از این مواد هستند [۱ و ۱۳]. چندین مدل ترمودینامیکی برای پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات توسط محققین ارائه شده که مهم‌ترین آنها مدل‌های واندر والس-پلاتیو (Van der Waals-Platteeuw (VdWP)) [۱۴]، پاریش-پرازنیتس (Parrish-Prausnitz) [۱۵] و مدل چن-گیو (Chen-Guo) [۱۶ و ۱۷] می‌باشد. برای بالا بردن دقت پیش‌بینی تشکیل هیدرات در حضور ممانعت‌کننده‌ها، استفاده از مدل‌های ضریب فعالیت<sup>۱</sup> مناسب، بسیار مهم است.

معادلات زیادی برای پیش‌بینی ضریب فعالیت سیستم‌های غیر ایده‌آل ارائه شده که مهم‌ترین آنها معادلات مارگولس، UNIFAC, NRTL و UNIQUAC می‌باشد. اما دقت این معادلات در پیش‌بینی سیستم‌های الکترولیتی بسیار پایین است. تامسون و همکاران با اضافه کردن پارامتر دمای هوکل<sup>۲</sup> به معادله UNIQUAC، معادله جدیدی تحت عنوان Extended-UNIQUAC را پیشنهاد دادند که به خوبی قادر به پیش‌بینی ضرایب فعالیت سیستم‌های الکترولیتی است و برای سیستم‌های تعادلی بخار-مایع (VLE)، جامد-مایع (SLE) و همچنین پیش‌بینی خواص گرمایی این سیستم‌ها به کار می‌رود [۱۸ و ۱۹]. با توجه به جدید بودن این مدل، هنوز بسیاری از پارامترهای برهم‌کنش بین مولکولی برای این مدل تعیین نشده است. در این تحقیق از اصل برابری پتانسیل شیمیایی هر جزء در دو فاز هیدرات و مایع برای سیستم‌های آب-هیدروژن سولفید-ممانعت‌کننده، برای به دست آوردن این پارامترها استفاده شده

1. Activity Models

2. Debye-Huckel

شبکه کریستالی خالی هیدرات آب مایع،  $\Delta v_w^{\beta-L}$  اختلاف حجم مولی بین شبکه خالی هیدرات و آب مایع،  $v_w$  ضریب فعالیت آب در فاز مایع و  $x_w$  ترکیب درصد آب در فاز مایع می باشد.

$\Delta h_w^{0,Pure}$  عددی ثابت بوده و می توان آن را از جدول ۱ به دست آورد. محاسبه  $\Delta h_w^{\beta-L}$  از رابطه (۹) امکان پذیر است:

$$\Delta h_w^{\beta-\alpha} = \Delta h_w^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_{pw} dT \quad (9)$$

که

$$\Delta C_{pw} = \Delta C_p^0 + \alpha'(T-T_0) \quad \text{for } T > T_0 \quad (10)$$

جدول ۱- مقادیر مورد نیاز برای محاسبه فوگاسیته آب در شبکه کریستالی هیدرات

ساختار	I	II	H
$\Delta \mu_w^0 \quad (J/mol)$	۱۲۹۷*	۹۳۷*	۹۱۴/۳۸#
$\Delta h_w^0 \quad (J/mol)$	۱۳۸۹*	۱۰/۲۵*	۸۴۶/۵۷#
$\Delta v_w^0 \quad (cm^3/mol)^2$	۳۰@	۳/۴@	۳/۸۵#
$\Delta C_p^0 \quad (J/mol.K)$	۳۸/۱۲*	۳۸/۱۲*	۳۸/۱۲*
$\alpha' \quad (J/mol.K^2)$	۰/۱۴۱@	۰/۱۴۱@	۰/۱۴۱@

\*- [۲۲]، @- [۱۵]، #- [۲۳].

۱- هنگامی که آب مایع وجود داشته باشد، مقدار  $6009/5 J/mol$  را از  $\Delta h_w^0$  کم کنید.

۲- هنگامی که آب مایع وجود داشته باشد،  $1/601$  را به  $\Delta v_w^0$  اضافه کنید.

پارامترهای لازم برای محاسبه  $\Delta h_w^{\beta-L}$  در جدول ۱ آورده شده است. مقدار  $\Delta v_w^{\beta-L}$  را نیز می توان ثابت فرض کرد و مقدار آن را برابر با  $\Delta v_w^0$  از جدول ۱ قرار داد.

### E-UNIQUAC برهم کنش در معادله فعالیت

تنها پارامتر باقی مانده در روابط بالا، ضریب فعالیت آب است که می توان آن را از معادله E-UNIQUAC به دست آورد. این معادله همان معادله UNIQUAC است که پارامتر دبابی هوکل به آن اضافه شده است. ضریب فعالیت آب در این معادله، از سه بخش به صورت زیر تشکیل شده است [۲۴]:

$$\gamma_w = \gamma_w^{Combinational} \gamma_w^{residual} \gamma_w^{Debye-Huckel} \quad (11)$$

که:

1. Avlonitis
2. Non-Density Dependent

$$C_{jm} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp\left[-\frac{\omega(r)}{kT}\right] r^2 dr \quad (5)$$

که در این معادله،  $r$  یک فاصله دلخواه بین مرکز حفره و دیواره حفره است،  $R$  شعاع متوسط حفره،  $k$  ثابت بولتزمن،  $T$  دمای مطلق سیستم و  $\omega$  تابع پتانسیل کروی است که از رابطه (۶) محاسبه می شود:

$$\omega(r) = 2Z \epsilon \left[ \frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left( \delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left( \delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right] \quad (6)$$

$Z$  عدد همسایگی هر حفره (تعداد مولکول های اکسیژن در هر حفره) و  $\epsilon$ ،  $\delta$  و  $a$  پارامترهای کیهارا می باشند. مقادیر  $\delta^N$  از رابطه ۷ به دست می آید:

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[ \left( 1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left( 1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right] \quad (7)$$

$N$  می تواند مقادیر ۴، ۵، ۱۰ و ۱۱ را اختیار کند و  $a$  شعاع کره سخت می باشد.

با مشخص بودن پارامترهای تابع پتانسیل کیهارا [۱]، ابتدا در یک دمای مشخص، ضریب جذب لانگمویر جزء  $Z$  در حفره نوع  $m$  ( $C_{jm}$ ) محاسبه می شود. سپس با استفاده از معادله حالت پنگ رابینسون (PR) [۲۰]، به همراه مدل های اختلاط پیشرفته اولونیتیس<sup>۱</sup> در دما و فشار مشخص، فوگاسیته اجزای تشکیل دهنده هیدرات در فازهای گاز و مایع محاسبه شده و در نتیجه می توان  $\Delta \mu_w^{\beta-H}$  را از رابطه (۴) به دست آورد. برای افزایش دقت محاسبه فوگاسیته، از قوانین اختلاط پیشرفته NDD<sup>۲</sup> که توسط اولونیتیس ارائه شده، استفاده شده است [۲۱]. معادله پنگ رابینسون به همراه قوانین اختلاط NDD در ضمیمه الف آورده شده است. اختلاف پتانسیل شیمیایی میان شبکه هیدرات توخالی و آب در حالت مایع را می توان از معادله ۸ محاسبه کرد [۱۴]:

$$\frac{\Delta \mu_w^{\beta-L}}{RT} = \frac{\mu_w^\beta}{RT} - \frac{\mu_w^L}{RT} = \frac{\Delta \mu_w^{0,Pure}}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-L}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_w^{\beta-L}}{RT} dP - \ln(\gamma_w x_w) \quad (8)$$

در معادله بالا  $\mu_w^\beta$  پتانسیل شیمیایی آب در شبکه کریستالی خالی هیدرات،  $\mu_w^L$  پتانسیل شیمیایی آب در فاز مایع،  $T_0$  نقطه انجماد آب،  $\Delta \mu_w^{0,Pure}$  اختلاف پتانسیل شیمیایی آب خالص در شبکه خالی و فاز مایع در دمای  $273/15 K$  (حالت مرجع،  $P=0$ )،  $\Delta h_w^{\beta-L}$  اختلاف آنتالپی مولی بین

$$u_{ij} = u_{ij}^0 + u_{ij}^t (T - 298) \quad (21)$$

فلوچارت محاسبه فشار تعادلی تشکیل هیدرات در شکل ۱ آورده شده است.

### نتایج و بحث

قبل از برازش پارامترهای مدل E-UNIQUAC برای مواد بازدارنده افزوده شده به سیستم، پارامترهای کیهارها برای گاز هیدروژن سولفید برازش شد. برای برازش کردن این پارامترها، تابع هدف که در رابطه ۲۲ نشان داده شده، کمینه گردید.

$$(AAD)_p = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{calc}}|}{P_i^{\text{exp}}} \quad (22)$$

با توجه به اینکه اختلاف زیادی بین داده‌های تجربی برای فشار تعادلی تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید وجود دارد، از جدیدترین داده‌ها که توسط محمدی و ریچون [۱۰] ارائه شده، برای برازش رابطه (۲۲) استفاده شد. نتایج حاصل از این برازش در جدول ۳ آورده شده است. برای به دست آوردن پارامترهای برهم‌کنش دوتایی در مدل E-UNIQUAC ( $u_{ij}^0$  و  $u_{ij}^t$  در معادله ۲۱) ابتدا داده‌های تجربی تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید در آب خالص و همچنین در حضور ممانعت کننده‌های ترمودینامیکی از مقالات جمع‌آوری شد [۱۰-۱۲]. همچنین پارامترهای سطحی و حجمی مواد مورد استفاده ( $r$  و  $q$ ) از منابع مختلف گردآوری شد [۲۵-۲۸] (جدول ۲) سپس با استفاده از اصل برابری پتانسیل شیمیایی در دو فاز هیدرات و مایع و روش رگراسیون غیر خطی Nedler-Mead [۲۹] برای کمینه کردن میانگین انحراف مطلق اختلاف پتانسیل شیمیایی آب در دو فاز هیدرات و مایع  $(AAD)_{\Delta\mu}$ ، برازش مورد نظر انجام شد که تابع هدف برای این برازش مطابق رابطه ۲۳ است. نتایج این برازش در جداول ۴ و ۵ ارائه شده است.

$$(AAD)_{\Delta\mu} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\Delta\mu_{w_i}^{\beta-H} - \Delta\mu_{w_i}^{\beta-L}}{\Delta\mu_{w_i}^{\beta-H}} \right| \quad (23)$$

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatorial}} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} \quad (12)$$

$$\frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left( \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (13)$$

$$\ln \gamma_i^{\text{residual}} = q_i \left( 1 - \ln S_i - \sum_j \frac{\tau_{ij} \theta_j}{S_j} \right) \quad (14)$$

$$\ln \gamma_i^{\text{Debye-Huckel}} = M_w \frac{2A}{b^3} \left[ 1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1+b\sqrt{I}} - 2\ln(1+b\sqrt{I}) \right] \quad (15)$$

در روابط بالا،  $M_w$  جرم مولکولی آب بر حسب (kg/mol) و  $Z$  پارامتر معادله UNIQUAC است که مقدار آن برابر ۱۰ می‌باشد. و همچنین  $b$  پارامتر معادله دبای هوکل است که مقدار آن  $b = 1.5 \text{ (kg/mol)}^{0.5}$  می‌باشد. سایر پارامترها به صورت زیر محاسبه می‌شوند:

$$S_i = \sum_j \theta_j \tau_{ji} \quad (16)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (17)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (18)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right)$$

$r_i$  و  $q_i$  پارامترهای سطحی و حجمی هر ماده است که مقادیر آنها در جدول ۲ آورده شده است.  $u_{ji}$  نیز پارامتر برهم‌کنش دوتایی بین مواد موجود است که باید با داده‌های تجربی برازش شود. مقدار  $A$  بر حسب  $(\text{kg/mol})^{0.5}$  در رابطه ۱۴ را برای محدوده دمایی ۲۷۳ تا ۲۸۳ K می‌توان از رابطه زیر به دست آورد [۲۴]:

$$\alpha = \frac{(\alpha_{\text{final}} - 1)}{(F_w^{\text{final}} - F_w^o)} (F_w - F_w^o) + 1 \quad (19)$$

در رابطه بالا،  $I$  قدرت یونی است که از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$I = 0.5 \sum_i m_i Z_i^2 \quad (20)$$

$m_i$  و  $Z_i$  به ترتیب مولالیت و بار یون‌های موجود در محلول است.

پارامترهای برهم‌کنش بین مولکولی ( $u_{ij}$ ) مطابق رابطه ۲۱ تابع دما است:

جدول ۲- پارامترهای سطحی و حجمی هر ماده در مدل E-UNIQUAC

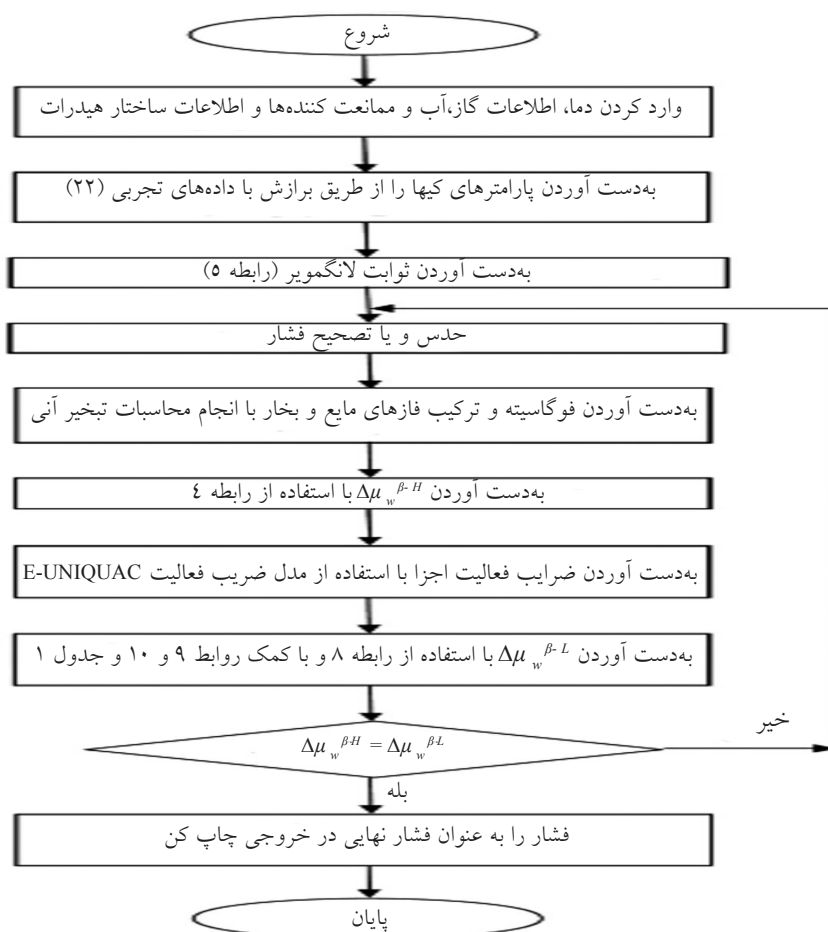
$u_{ij}^0$	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> O	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Methanol	Ethanol	Ethylene Glycol
$r_i$	۲/۳۳۳ <sup>⊙</sup>	۰/۹۲۰ <sup>#</sup>	۱/۴۰۳۴ <sup>#</sup>	۲/۲۳۰۴ <sup>#</sup>	۳/۸۷۰۰ <sup>#</sup>	۱۰/۳۸۶ <sup>#</sup>	*۱/۴۳۱ <sup>⊙</sup>	۲/۱۰۵۵ <sup>⊙</sup>	۲/۴۰۸۸ <sup>*</sup>
$q_i$	۲/۳۲۶ <sup>⊙</sup>	۱/۴۰۰ <sup>#</sup>	۱/۱۹۹۰ <sup>#</sup>	۲/۴۳۰۶ <sup>#</sup>	۱/۴۸۰۰ <sup>#</sup>	۱۰/۱۹۷ <sup>#</sup>	۱/۴۳۲۲ <sup>⊙</sup>	۱/۹۷۲۰ <sup>⊙</sup>	۲/۲۴۸۰ <sup>*</sup>

<sup>#</sup> - (Ada, 2005) [۲۸]

<sup>⊙</sup> - (Euginia, 1990) [۲۹]

\* - (Fernando et al., 1996) [۲۶]

<sup>⊙</sup> - (Xiaohua et al., 2009) [۲۷]



شکل ۱- دیاگرام جریانی محاسبه فشار تعادلی تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید در حضور ممانعت کننده‌های ترمودینامیکی

جدول ۳- پارامترهای برازش شده کیها را برای تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید

a (A)	δ (A)	ε/k (K)
۰/۳۶۰	۳/۱۵۳	۲۰۵/۴۰

جدول ۴- پارامتر  $u_{ij}^0 = u_{ji}^0$  برای محاسبه پارامتر برهم‌کنش انرژی مدل E-UNIQUAC ( $u_{ij} = u_{ij}^0 + u_{ij}^1(T-298)$ )

$u_{ij}^0$	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> O	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Cl <sup>-</sup>	Methanol	Ethanol	Ethylene Glycol
H <sub>2</sub> S	۰	-۲۶۷/۴۳۲	۱۹۹	۸۸۳/۹۲	۷۷۱۰/۶	۲۴۰۱/۸۲۳	۳۵۵۹۹	۱۹۶۲۶	۱۹۶۲۶
H <sub>2</sub> O	-	۰	-۶۵۵/۵۲۳	-۱۵۵/۰۶	-۱۲۳۷/۴	-۷۰۳/۶۸۷	-۶۱۶/۵۴	-۱۵۳۰/۳	-۱۵۳۰/۳
Na <sup>+</sup>	-	-	۰	*	*	۲۸۸۱/۵۹۹	*	*	*
K <sup>+</sup>	-	-	-	۰	*	۵۲۳/۱۳	*	*	*
Ca <sup>+2</sup>	-	-	-	-	۰	۱۶۱۱۸	*	*	*
Cl <sup>-</sup>	-	-	-	-	-	۱۲۲۷/۷۷۶	*	*	*
Methanol	-	-	-	-	-	-	۰	*	*
Ethanol	-	-	-	-	-	-	-	۰	*
Ethylene Glycol	-	-	-	-	-	-	-	-	۰

علامت \* نشان‌دهنده این است که این پارامترها اندازه‌گیری نشده‌اند.

علامت - نشان‌دهنده این است که به دلیل برابری  $u_{ij}^0 = u_{ji}^0$  برای جلوگیری از تکرار مقادیر مورد نظر نوشته نشده‌اند.

جدول ۵- پارامتر  $u'_{ij} = u'_{ij}(T-298)$  برای محاسبه پارامتر برهم کنش انرژی مدل E-UNIQUAC  $((u_{ij} = u_{ij}^0 + u'_{ij}(T-298))$ 

$u'_{ij}$	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> O	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Methanol	Ethanol	Ethylene Glycol
H <sub>2</sub> S	۰	۱/۴۴۷۸	۰/۰۵۲۴۵	۰/۵۶۸۹۲	۰/۰۰۰۰۴۳۶۱۷	۲۲/۶۳۳	۰/۰۰۲۰۲۵۴	-۷/۰۱۸۱۵	۱۹۶۲۶
H <sub>2</sub> O	-	۰	۰/۹۵۲۷	۶/۹۹۵۴	۳/۱۳۰۵	۲۴/۵۶۴	-۶/۸۲۸۲	-۷۸/۷۲۳	-۱۵۳۰/۳
Na <sup>+</sup>	-	-	۰	*	*	۰/۲۲۸۳۴	*	*	*
K <sup>+</sup>	-	-	-	۰	*	-۱/۵۸۵۲	*	*	*
Ca <sup>2+</sup>	-	-	-	-	۰	۲۸/۶۸۵	*	*	*
Cl <sup>-</sup>	-	-	-	-	-	۵۱/۵۲۰	*	*	*
Methanol	-	-	-	-	-	-	۰	*	*
Ethanol	-	-	-	-	-	-	-	۰	*
Ethylene Glycol	-	-	-	-	-	-	-	-	۰

علامت \* نشان دهنده این است که این پارامترها اندازه گیری نشده اند.

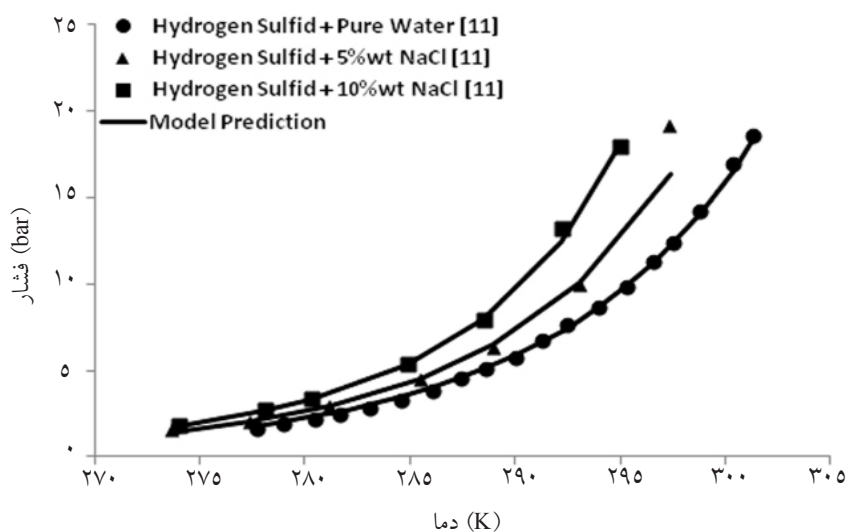
علامت - نشان دهنده این است که به دلیل برابری  $u'_{ij} = u'_{ji}$  برای جلوگیری از تکرار، مقادیر مورد نظر نوشته نشده اند.

شکل های ۵-۷ شرایط تعادلی تشکیل هیدرات را در حضور متانول، اتانول و اتیلن گلیکول نشان می دهند. با مقایسه این نمودارها می توان نتیجه گرفت استفاده از متانول با غلظت بالا اثر بازدارندگی بیشتری نسبت به اتانول و اتیلن گلیکول دارد. استفاده از اتیلن گلیکول در غلظت های خیلی بالا هم اثر بازدارندگی خوبی دارد. همچنین مقایسه بین بازدارنده های یونی (NaCl، KCl و CaCl<sub>2</sub>) و بازدارنده های مولکولی (متانول، اتانول و اتیلن گلیکول) نشان می دهد که استفاده از بازدارنده های مولکولی، به ویژه متانول و اتیلن گلیکول، نسبت به بازدارنده های یونی اثر بهتری در افزایش فشار تعادلی تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید دارد. همان گونه که در این شکل ها دیده می شود، برای سخت کردن شرایط تشکیل هیدرات در حضور ممانعت کننده ها، مقدار زیادی از این مواد مورد نیاز است که یکی از نقاط ضعف بازدارنده های ترمودینامیکی به شمار می رود.

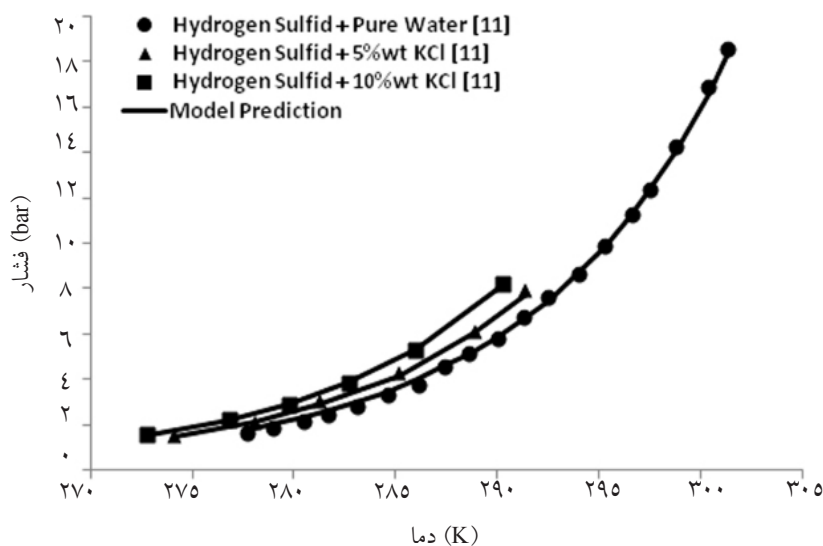
شکل های ۲ تا ۷ نتایج حاصل از مدل پیشنهادی را نشان می دهند. در این شکل ها به ترتیب مقادیر فشار تعادلی تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید در محلول های آبی NaCl، KCl، CaCl<sub>2</sub>، متانول، اتانول و اتیلن گلیکول محاسبه شده از مدل با مقادیر تجربی مقایسه شده اند. همان گونه که در این شکل ها دیده می شود، تمام محلول ها به خوبی با مدل مورد نظر توافق دارند. برای سادگی انجام محاسبات تبخیر آبی، فقط دو ماده آب و هیدروژن سولفید در نظر گرفته شد که مقداری از انحراف موجود در نتایج، مربوط به همین فرض است. میانگین مطلق خطاها (AAD) برای آب خالص ۱/۳٪ است که مقدار نسبتاً پایینی است.

برای اطمینان از درستی مدل، دو غلظت مختلف از هر بازدارنده، استفاده شد و مقادیر با داده های تجربی که در سال های اخیر توسط دانشمندان ارائه شده اند، ([۱۰-۱۲]) مقایسه شد. از مقایسه بین شکل های ۲، ۳ و ۴ می توان نتیجه گرفت اثر NaCl در بازدارندگی تشکیل هیدرات بهتر از KCl است.

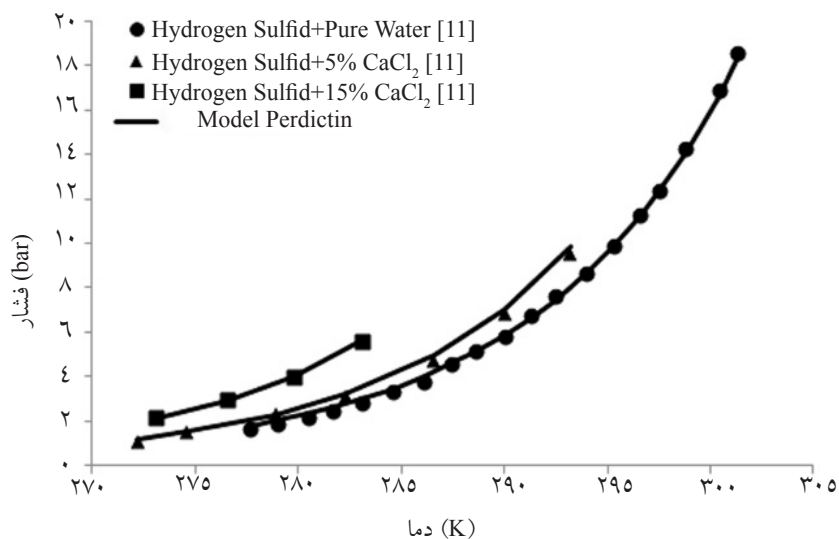
همچنین استفاده از CaCl<sub>2</sub> در غلظت ۱۵٪، به خوبی فشار تعادلی تشکیل هیدرات را افزایش می دهد.



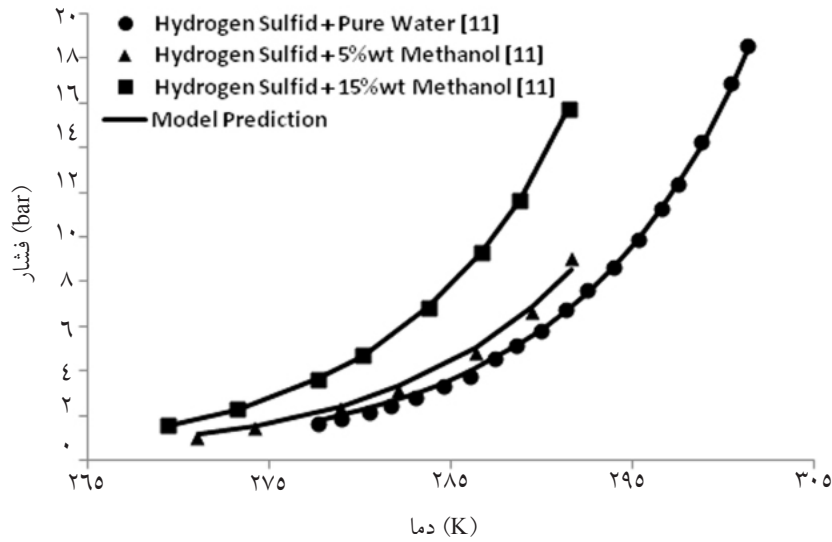
شکل ۲- فشار تعادلی تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید در آب خالص و محلول آبی NaCl



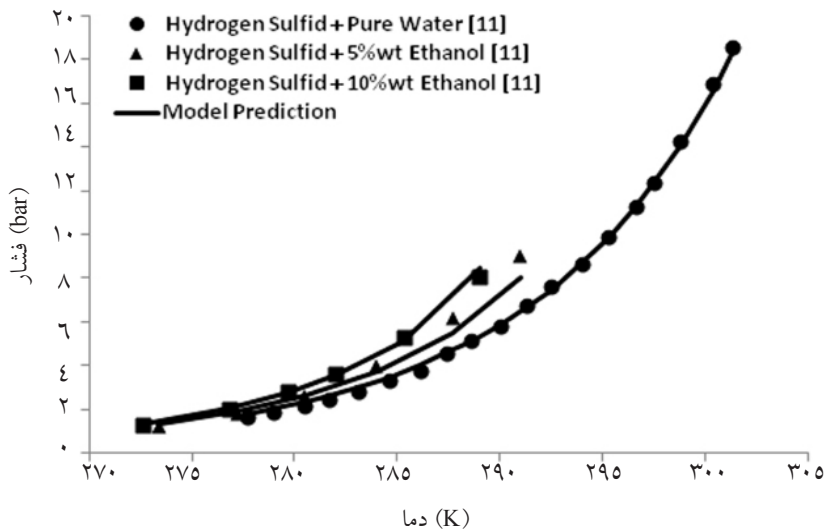
شکل ۳- فشار تعادلی تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید در آب خالص و محلول آبی KCl



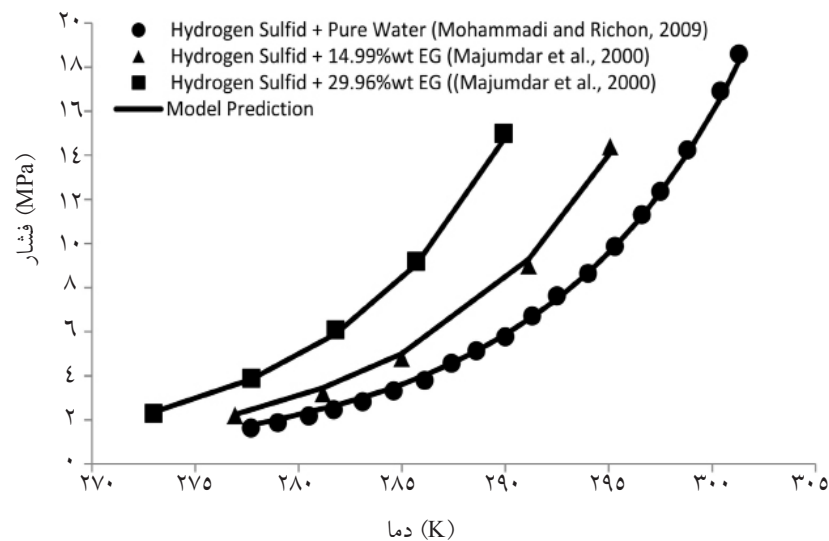
شکل ۴- فشار تعادلی تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید در آب خالص و محلول آبی CaCl<sub>2</sub>



شکل ۵- فشار تعادلی تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید در آب خالص و محلول آبی متانول



شکل ۶- فشار تعادلی تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید در آب خالص و محلول آبی اتانول



شکل ۷- فشار تعادلی تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید در آب خالص و محلول آبی اتیلن گلیکول



## نتیجه گیری

در این مقاله، یک مدل ترمودینامیکی برای پیش بینی فشار تعادلی تشکیل هیدرات هیدروژن سولفید در حضور ممانعت کننده های ترمودینامیکی (NaCl، KCl، CaCl<sub>2</sub>، متانول، اتانول و اتیلن گلیکول) ارائه شد. برای به دست آوردن پتانسیل شیمیایی در فاز هیدرات از معادلات VdWP استفاده شد. با توجه به غیر ایده آل بودن محلول های مورد استفاده (آب + هیدروژن سولفید + ممانعت کننده ترمودینامیکی)، از مدل فعالیت E-UNIQUAC برای به دست آوردن ضرایب فعالیت آب در فاز مایع استفاده شد و چون تمام پارامترهای برهم کنش دوتایی برای اجزای مورد استفاده در مقالات وجود نداشت، این پارامترها با استفاده از روش رگراسیون غیر خطی Nedler-Mead برآزش شدند. پس از برآزش پارامترهای مدل فعالیت E-UNIQUAC و همچنین برآزش پارامترهای کیهارا برای هیدروژن سولفید، نتایج حاصل از مدل در دماهای مختلف و غلظت های مختلف بازدانه ترمودینامیکی محاسبه شد و این نتایج با داده های تجربی مقایسه شد. تطابق بسیار خوبی بین داده های تجربی و مقادیر حاصل از مدل مشاهده گردید.

## تقدیر و تشکر

بدین وسیله از سازمان انرژی اتمی ایران برای حمایت از این پروژه تشکر می گردد.

## علائم و نشانه ها

AAD: میانگین مطلق خطا (-)

C<sub>ij</sub>: ثابت لانگمویر (Pa<sup>-1</sup>)

f: فوگاسیته (Pa)

I: قدرت یونی (mol/L)

K: ثابت بولتزمن (J/K)

m<sub>i</sub>: مولالیت (mol/L)

M<sub>w</sub>: جرم مولکولی (gr/mol)

P: فشار (bar)

q<sub>i</sub>: پارامتر سطح در معادله UNIQUAC-

r<sub>i</sub>: پارامتر حجم در معادله UNIQUAC

R: شعاع متوسط حفره (m)

S: پارامتر معادله UNIQUAC (-)

T: دما (K)

u<sub>ij</sub>: پارامتر برهمکنش دوتایی در معادله UNIQUAC (J/mol)

v: حجم مولی (m<sup>3</sup>/mol)

v<sub>m</sub>: تعداد حفرات نوع m به ازای هر مولکول آب در شبکه

واحد هیدرات

Z<sub>i</sub>: بار یونی

Δ: اختلاف مقدار

γ: ضریب فعالیت

μ: پتانسیل شیمیایی (J/mol)

θ: پارامتر معادله UNIQUAC

Φ: پارامتر معادله UNIQUAC

τ: پارامتر معادله UNIQUAC

ω: تابع پتانسیل کروی (J)

ε: پارامترهای کیهارا (J)

δ: پارامترهای کیهارا (°A)

پارامترهای کیهارا (°A)

i, j و m: شمارنده

H: هیدرات

L: مایع

NH: تعداد اجزایی که تشکیل هیدرات می دهند.

w: آب

β: فاز هیدرات خالی

## ضمایم

الف: محاسبه ضریب فوگاسیته با استفاده از معادله حالت و

قوانین اختلاط NDD

هر معادله حالت درجه سه را می توان در حالت کلی

به صورت زیر نوشت:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v^2 + ubv - wb^2} \quad (\text{الف-1})$$

که برای معادله حالت پنگ-رابینسون [۲۰]،

u=2 و w=-1 است. ضریب فوگاسیته هر جزء در

مخلوط از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$a_i = \Omega_a \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (\text{الف-۱۲})$$

$$b_i = \Omega_b \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (\text{الف-۱۳})$$

$$\Omega_a = 0.45724 \quad (\text{الف-۱۴})$$

$$\Omega_b = 0.07780 \quad (\text{الف-۱۵})$$

$$\alpha_i = (1 + m_i(1 - T_{ri}^{0.5}))^2 \quad (\text{الف-۱۶})$$

$$m_i = 0.3746 + 1.5423\omega_i - 0.2699\omega_i^2 \quad (\text{الف-۱۷})$$

و قوانین اختلاط NDD به صورت زیر است:

$$b = \sum_j x_j b_j \quad (\text{الف-۱۸})$$

$$a = a^c + a^A \quad (\text{الف-۱۹})$$

$$a^c = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (\text{الف-۲۰})$$

$$a^A = \sum_p x_p^2 \sum_i x_i a_{pi} l_{pi} \quad (\text{الف-۲۱})$$

$$a_{pi} = (a_i a_j)^{0.5} \quad (\text{الف-۲۲})$$

$$l_{pi} = l^0_{pi} + l^1_{pi}(T - T0) \quad (\text{الف-۲۳})$$

در روابط بالا، زیرنویس p نشان دهنده ماده قطبی است و  $l^0_{pi}$ ،  $l^1_{pi}$  و پارامترهای برهم کنش دوتایی هستند [۳۰].

$$\ln(\phi_i) = -\ln(Z - B) + \frac{B'_i B}{Z - B} + \frac{A}{\sqrt{U^2 + 4W^2}} \left( A'_i - \frac{U'_i U^2 + 4W'_i W^2}{U^2 + 4W^2} \right) \times \quad (\text{الف-۲})$$

$$\ln\left(\frac{2Z + U - \sqrt{U^2 + 4W^2}}{2Z + U + \sqrt{U^2 + 4W^2}}\right) - A \left( \frac{2(2Z + U)W'_i W^2 + (UZ - 2W^2)U'_i U}{(Z^2 + UZ - W^2)(U^2 + 4W^2)} \right) \quad (\text{الف-۳})$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (\text{الف-۳})$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{الف-۴})$$

$$U = \frac{Pu}{RT} \quad (\text{الف-۵})$$

$$W = \frac{Pw}{RT} \quad (\text{الف-۶})$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (\text{الف-۷})$$

$$A'_i = \frac{1}{na} \left[ \frac{\partial(n^2 a)}{\partial n_i} \right]_{T, n_{j \neq i}} \quad (\text{الف-۸})$$

$$B'_i = \frac{1}{b} \left[ \frac{\partial(nb)}{\partial n_i} \right]_{T, n_{j \neq i}} \quad (\text{الف-۹})$$

$$U'_i = \frac{1}{u} \left[ \frac{\partial(mu)}{\partial n_i} \right]_{T, n_{j \neq i}} \quad (\text{الف-۱۰})$$

$$W'_i = \frac{1}{w} \left[ \frac{\partial(mw)}{\partial n_i} \right]_{T, n_{j \neq i}} \quad (\text{الف-۱۱})$$

و همچنین

## مراجع

- [1]. Sloan Jr. E. D., *Clathrate hydrates of natural gases*, 2nd ed., New York, Marcel, Dekker Inc, 2008.
- [2]. Hammerschmidt E. G. "Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines", *Ind. Eng. Chem.* 26 (8), pp. 851-855, 1934.
- [3]. Bond D. and Russell N. B., "Effect of antifreeze agents on the formation of hydrogen sulphide hydrate", *Petroleum Technology*, November, 192-198, 1948.
- [4]. Von Stackelberg M., "Solid gas hydrates, die naturwissenschaften", 36(12), pp. 359-362, 1949.
- [5]. Selleck F. T., Carmichael L. T. and Sage B. H., "Phase behavior in the hydrogen sulfide-water system", *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2219-26, 1952.
- [6]. Platteeuw J. C. and Van der Waals J. H., "Thermodynamic properties of gas hydrates: II phase equilibria in the system hydrogen sulfide - propane - water", *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 78, 126-33, 1959.
- [7]. Cady G. H. [George H.], "Composition of Clathrate Gas Hydrates of CHClF<sub>2</sub>, CC13F, C12, C103F, H<sub>2</sub>S, and SF<sub>6</sub>", *J. Phys. Chem.*, 85, pp. 3225 - 3230, 1981.
- [8]. Carroll J. J., John J., Mather and A. E. Alan E., "Phase equilibrium in the system water-hydrogen sulphide: experimental determination of the LLV locus", *Can. J. Chem. Eng.*, 67, pp. 4680-470, 1989.
- [9]. Carroll J. J. John J., *Phase behaviour in the system water-hydrogen sulphide*, Doctor of Philosophy Thesis, University of Alberta: Department of Chemical Engineering, Edmonton, Alberta, Canada, 1990.
- [10]. Mohammadi A. M. and Richon D., "Phase equilibria of clathrate hydrates of cyclopentane + hydrogen sulfide

- and cyclopentane + methane", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, pp. 9045–9048, 2009.
- [11]. Mohammadi A. M. and Richon D., "Phase equilibria of hydrogen sulfide clathrate hydrates in the presence of methanol, Ethanol, NaCl, KCl, or CaCl<sub>2</sub> Aqueous Solutions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, pp. 7847–7851, 2009.
- [12]. Majumdar A., Mahmoodaghdam E. and Bishnoi P. R., "Equilibrium hydrate formation conditions for hydrogen sulfide, carbon dioxide, and ethane in aqueous solutions of ethylene glycol and sodium chloride", *J. Chem. Eng. Data*, 45, pp. 20-22, 2000.
- [13]. Mahmoodaghdam E., *Experimental and theoretical investigation of natural gas hydrates in the presence of methanol, ethylene glycol, diethylene glycol and triethylene glycol*, Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary; MSc. Thesis, 2001.
- [14]. Van der Waals J. A. and Platteeuw J. C., "Clathrate solutions advances in chemical physics", 2, pp. 1–57, 1959.
- [15]. Parrish W. R. and Prausnitz J. M., "Dissociation pressure of gas Hydrates formed by gas mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 11, pp. 27–35, 1972.
- [16]. Chen G. J. and Guo T. M., "Thermodynamic modeling of hydrate formation based on new concepts", *Fluid Phase Equilibria* 122, pp. 43–65, 1996.
- [17]. Chen G. J. and Guo T. M., "A new approach to gas hydrate modeling", *Chemical Engineering Journal* 71, pp. 145–151, 1998.
- [18]. Thomsen K. and Rasmussen P., "Modeling of vapour–liquid–solid equilibrium in gas–aqueous electrolyte systems", *Chemical Engineering Science* 54, pp. 1787–1802, 1999.
- [19]. Thomsen K., Rasmussen P. and Gani R., "Correlation and prediction of thermal properties and phase behavior for a class of aqueous electrolyte systems", *Chemical Engineering Science* 51, pp. 3675–3683, 1996.
- [20]. Peng D. Y. and Robinson, D. B., "A new two constant equation of state", *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15, pp. 59-64, 1976.
- [21]. Avlonitis D., Danesh A. and Todd A. C. "Prediction of VL and VLL equilibria of mixtures containing petroleum reservoir fluids and methanol with a cubic EoS. *Fluid Phase Equilib*", pp. 94:181-216, 1999.
- [22]. Dharmawardhana P. B., Parrish W. R. and Sloan E. D., "Experimental thermodynamic parameters for the prediction of natural gas hydrate dissociation conditions", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19, pp. 410-414, 1980.
- [23]. Mehta A. J., Sloan E. D., "A thermodynamic model for structure–H hydrates", *AIChE J.*, 40 (2), pp. 312-320, 1994.
- [24]. KONTOGORGIS G. M. and FOLAS G. F., *Thermodynamic Models for Industrial Applications From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories*, - Wiley, first edition, 2010.
- [25]. Garcia-Sanchez F., Schwartzentruber J., Ammar M. N. and Renon H. "Modeling of multiphase equilibria for multi-component mixtures", *Fluid Phase Equilib.*, 121, pp. 207–225, 1996.
- [26]. Tang X., Spook R., Gross J., "Modeling the phase equilibria of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in aqueous electrolyte systems at elevated pressure", *Energy Procedia* 1, pp. 1807–1814, 2009.
- [27]. Garcia A. V., "Measurement and Modeling of Scaling Minerals", Technical university of denmark department of chemical engineering, Ph.D. Thesis, 2005.
- [28]. Macedo E. A., "Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent–water mixtures", *Chemical Engineering Science*, Vol. 45, No. 4, pp. 875-882, 1990.
- [29]. Nelder J. A. and Mead R., "A simplex method for function minimization", *J. Computer* vol. 7, pp. 308-313, 1965.
- [30]. CHAPOY A., *Phase behaviour in water/hydrocarbon mixtures involved in gas production system*, Thesis, 2004.