

## بررسی آزمایشگاهی و مدل سازی ترمودینامیکی تشکیل هیدرات پروپان در حضور بهبوددهنده های ترمودینامیکی نامحلول

لهون احدی<sup>۱</sup>، حسن پهلوانزاده<sup>\*۱</sup>

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

مشخصات مقاله	چکیده
<b>تاریخچه مقاله:</b> دریافت: ۲۳ تیر ۹۴ دریافت پس از اصلاح: ۲۴ فروردین ۹۵ پذیرش نهایی: ۲۶ اردیبهشت ۹۵	امروزه با توجه به مزایای هیدرات در انتقال و ذخیره سازی گاز طبیعی، این موضوع مورد توجه محققین قرار گرفته است. همچنین با توجه به دمای پایین و فشار بالای تشکیل هیدرات سعی شده است این شرایط به شرایط محیطی نزدیک شود و برای این کار از افزودنی هایی استفاده شده است که این نقاط ترمودینامیکی را تغییر می دهد. برای پیش بینی این نقاط، مدل های ترمودینامیکی نیز وجود دارد که غالباً دارای ثوابت و معادلات زیادی می باشند. در این تحقیق، از مدل ترمودینامیکی ساده و دقیق برای پیش بینی نمودارهای فازی دما- فشار هیدرات گاز پروپان و همچنین گاز پروپان در حضور افزودنی های غیر محلول سیکلو هگزان (CH)، متیل سیکلو هگزان (MCH)، تتراهیدرو پیران (THP) و سیکلو بوتان (CB) استفاده شد. این مدل بر مبنای برابری فوگاسیته در فازهای مایع و هیدرات است. از تئوری واندروالس-پلاتیو برای بیان فوگاسیته فاز هیدرات استفاده شد. برای فوگاسیته فاز گاز و همچنین ترکیبات آلی غیر محلول در آب معادله حالت PR از میان معادله حالات مورد بررسی مناسب تر شناخته شد. در بخش عملی با استفاده از این دستگاه، نقاط تجزیه هیدرات گاز پروپان در حضور بهبوددهنده های غیر محلول در آب به دست آمد. نتایج حاصل از مدل با نتایج آزمایشگاهی مقایسه و دقت مدل مورد ارزیابی قرار گرفت. توافق خوبی بین داده های آزمایشگاهی و مدل سازی به دست آمد. درصد خطای مطلق در سیستم های پروپان خالص، آب + پروپان + تتراهیدرو پیران، آب + پروپان + سیکلو بوتان، آب + پروپان + متیل سیکلو هگزان به ترتیب ۳/۱۹٪، ۴/۱۰٪، ۴/۱۶٪ و ۲/۳۳٪ به دست آمد.
<b>کلمات کلیدی:</b> هیدرات گازی، مدل ترمودینامیکی، بهبوددهنده های ترمودینامیکی غیر محلول در آب، نقاط تعادلی هیدرات.	

\* عهده دار مکاتبات

pahlavzh@modares.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

## ۱- مقدمه

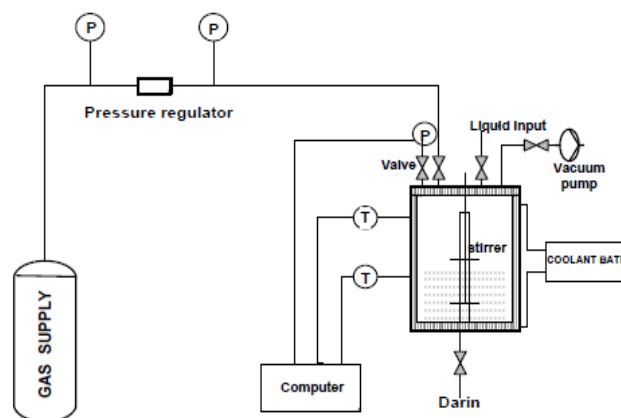
گاز طبیعی یکی از مهم‌ترین منابع تأمین انرژی در جهان است و مصرف آن روزبه‌روز در حال افزایش است. روش‌های مختلفی برای انتقال و ذخیره‌سازی گاز وجود دارد که از میان آن‌ها می‌توان به انتقال گاز طبیعی با استفاده از خطوط لوله یا کاهش حجم گاز در فرآیندهای LNG، CNG و... نام برد. NGH (Gas to hydrate) یا هیدرات گازی یکی از جدیدترین روش‌های ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی است که می‌تواند به دلیل شرایط دمایی و فشاری مناسب برای نگهداری به‌عنوان روشی جایگزین برای ذخیره‌سازی گاز یا انتقال آن به مسافت‌های طولانی مورد استفاده قرار گیرد [۱ و ۲]. مشکل اساسی استفاده از هیدرات در صنعت سرعت تولید پایین آن است. برای رفع این مشکل، افزودن مواد بهبوددهنده توسط محققین بسیاری پیشنهاد شده است. مواد بهبوددهنده می‌توانند حجم گاز محبوس شده در شبکه هیدرات را افزایش داده و سبب بهبود سرعت تشکیل آن شده و شرایط ترمودینامیکی تشکیل آن را نیز جابه‌جا نمایند. برای طراحی واحدهای صنعتی تولید هیدرات گازی، در اختیار داشتن مدل‌های ترمودینامیکی قابل اعتماد برای پیش‌بینی شرایط عملیاتی تشکیل هیدرات و نیز ترکیب و ساختار آن از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد. از جمله مهم‌ترین و اولین مدل‌های ارائه‌شده در این زمینه می‌توان به مدل واندروالس و پلاتیو که در سال ۱۹۵۹ ارائه شده است، اشاره کرد [۳]. این مدل در سال‌های بعد، توسط تعداد زیادی از محققان اصلاح شد. از مهم‌ترین اصلاح انجام‌شده بر روی این مدل، اصلاحی است که توسط پاریش-پرازنیتز در سال ۱۹۷۲ ارائه شد. همچنین چن-جو در سال ۱۹۹۸، مدلی که بر اساس یک سازوکار دو مرحله‌ای در تشکیل هیدرات ارائه کردند. بیشتر مدل‌های ترمودینامیکی موجود می‌توانند در حضور این مواد رفتار فازی تشکیل هیدرات را با دقت بالا پیش‌بینی نماید [۳].

در سال ۲۰۱۴ اندرسون پیش‌بینی شرایط مخلوط تعادلی فازی هیدرات با استفاده از مدل ترمودینامیک آماری و روابط تجربی ارائه داده است تا بتوانند گاز طبیعی هیدرات (NGH) که شامل  $CH_4$  و گازهای هیدروکربنی  $C_2H_6$ ،  $C_3H_8$  و گازهای غیر هیدروکربنی  $H_2S$ ،  $CO_2$  است را ته‌نشین کنند [۴]. در سال ۲۰۱۴ حقیق طلب و همکاران محاسبات فازی تشکیل هیدرات برای سامانه‌های گازی خالص مانند  $H_2S$ ،  $CO_2$ ،  $i-C_4H_{10}$ ،  $C_2H_6$ ،  $C_3H_8$ ،  $CH_4$  و برای سامانه‌های دوجزئی مانند  $CH_4-C_2H_6$ ،  $CH_4-C_3H_8$ ،  $CO_2-CH_4$ ،  $CH_4-Methanol$  و برای

سامانه‌های سه‌جزئی  $CO_2-CH_4-Methanol$  انجام دادند (جزء آب هم در سامانه‌های بالا است). محاسبات فاز هیدرات با استفاده از مدل واندروالس پلاتیو و چن-جو برای گازهای خالص و مخلوط انجام گرفته شده است [۵]. در سال ۲۰۱۳ خسروانی و همکاران مدلی ترمودینامیکی برای پیش‌بینی رفتار فازی تشکیل هیدرات گازهایی مانند  $H_2S$ ،  $CO_2$ ،  $N_2$ ،  $C_2H_6$ ،  $C_3H_8$ ،  $CH_4$  و مخلوطی از آن‌ها ارائه دادند. این مدل بر پایه‌ی برابری فوگاسیته‌ی آب در فاز مایع و در فاز هیدرات شکل گرفته است. در این مدل از معادله‌ی واندروالس پلاتیو برای به دست آوردن فوگاسیته‌ی آب در فاز هیدرات و از معادله‌ی حالت PRSV۲ برای به دست آوردن فوگاسیته‌ی آب در فاز بخار و مایع استفاده شده است [۶]. در سال ۲۰۱۳ مرادی و همکارانش نمونه‌ی مدل ترمودینامیکی برای توصیف رفتار فازی تشکیل هیدرات گازی  $CO_2$ ،  $N_2$ ،  $C_2H_6$ ،  $C_3H_8$ ،  $CH_4$  و مخلوطی از آن‌ها ارائه دادند. در این مدل از معادله‌ی واندروالس پلاتیو برای به دست آوردن فوگاسیته‌ی آب در فاز هیدرات و از معادله‌ی حالت PRSV۲ برای به دست آوردن فوگاسیته‌ی آب در فاز بخار و مایع استفاده شده است [۷]. در سال ۲۰۱۲ پهلوآنزاده و همکاران مدل ترمودینامیکی برای پیش‌بینی شرایط دما و فشار هیدرات متان، کربن دی‌اکسید و نیتروژن در حضور بهبوددهنده‌های محلول و غیر محلول ارائه دادند. مدلی که ارائه دادند، از برابری فوگاسیته‌ی آب در فاز مایع و در فاز هیدرات حاصل می‌شود. در این مدل از تئوری واندروالس-پلاتیو برای به دست آوردن فوگاسیته‌ی آب در فاز هیدرات استفاده می‌شود و از مدل UNIFAC برای پیدا کردن فوگاسیته‌ی آب، THE و ۱،۴-dioxane در فاز محلول استفاده می‌شود [۸]. در سال ۲۰۱۲ اسلامی‌منش و همکارانش شرایط تشکیل هیدرات گازی متان، کربن دی‌اکسید، نیتروژن و هیدروژن در حضور بهبوددهنده‌های مختلف بررسی کردند. در این مطالعه مدل ترمودینامیکی که برای پیش‌بینی شرایط هیدرات در حضور بهبوددهنده‌های آلی محلول در آب، برای محاسبه‌ی فوگاسیته‌ی آب در فاز هیدرات بر اساس مدل واندروالس پلاتیو صورت گرفته است و از معادله‌ی UNIFAC برای محاسبه‌ی ضریب فعالیت آب و بهبوددهنده در فاز محلول استفاده شده است [۹]. با توجه به کارهای اخیر انجام شده در مورد تشکیل هیدرات گازهای مختلف مطالعات بر روی تشکیل هیدرات پروپان در حضور بهبوددهنده‌های ترمودینامیکی تتراهیدروپیران، سیکلوهگزان، متیل سیکلوهگزان و سیکلوبوتان انجام شده است. هیدرات پروپان می‌تواند در ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی،

جدول (۱) مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده

ماده شیمیایی	شرکت تأمین‌کننده	خلوص
پروپان	Technical gas services	۰/۹۹۵
آب	-----	مقطر
سیکلوهگزان	فلوکا	۰/۹۹۵
متیل سیکلوهگزان	مرک	۰/۹۹۵
تراهدروپیران	مرک	۰/۹۹۵
سیکلوپوتانن	مرک	۰/۹۹۵



شکل (۱) شمای کلی دستگاه اندازه‌گیری دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات

و هیدرات تشکیل می‌شود. بعد از ثابت شدن فشار و تکمیل تشکیل هیدرات، دما به آرامی افزایش داده می‌شود تا هیدرات تجزیه شود. در نمودار دما - فشار، نقطه برخورد منحنی سرمایش و گرمایش، نقطه تعادلی هیدرات است. مواد مورد استفاده در جدول (۱) آورده شده است.

یک نوع از بهبوددهنده‌های ترمودینامیکی که باعث می‌شوند تشکیل هیدرات به شرایط محیطی نزدیک شوند، ترکیبات غیر محلول در آب است. این ترکیبات به دلیل اینکه دارای ساختار غیر قطبی و آلی می‌باشند، در آب حل نمی‌شوند. این ترکیبات آلی غیر محلول در آب با توجه به اندازه مولکولی به دودسته تقسیم می‌شوند، دسته نخست شامل CB، CH، THP و ... می‌باشند که ساختار II را تشکیل می‌دهند، دسته دوم شامل MCH و ... است که ساختار H ایجاد می‌کند. با توجه به غیر محلول بودن این ترکیبات در آب اثر غلظت بر بهبود دهندگی مهم نیست. پس در این تحقیق میزان این ترکیبات به صورت ۱۰ درصد در نظر گرفته شده است و همچنین به دلیل تشکیل هیدرات پروپان خالص در محدوده فشار ۴/۵-۲/۴ بار، آزمایش‌ها در محدوده فشار اولیه ۴/۵-۱/۲ بار انجام شده‌اند. در بخش مدل‌سازی، داده‌های آزمایشگاهی با نتایج حاصل از مدل‌سازی مقایسه شده است.

### ۳- مدل ترمودینامیک

#### ۳-۱- مدل ارائه شده برای گاز خالص پروپان

این سیستم‌ها شامل فازهای مایع-هیدرات-گاز هستند. در شرایط تشکیل هیدرات فرض شده است فاز گاز، خالص و عاری از آب است که به دلیل فشار بالا و دمای پایین، فرض درستی نیز هست اما انحلال گاز در آب در نظر گرفته شده

فرایند جداسازی مخلوط از گازها، جذب دی‌اکسید کربن از هوا و مخازن سرمایی کاربرد داشته باشد. مدلی که در این تحقیق ارائه شده است از برابری فوگاسیته ی آب در فازهای هیدرات و مایع حاصل می‌شود [۱۰].

### ۲- روش آزمایشگاهی

در این تحقیق دستگاهی برای اندازه‌گیری دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات ساخته شده است. این دستگاه دارای دو دریچه‌ی شیشه‌ای برای مشاهده درون راکتور است. مقادیر دما و فشار داخل راکتور در هر لحظه به صورت برخط توسط سنسورهایی به رایانه منتقل می‌شود. برای کنترل دمای سیستم از یک سیرکولاتور کنترل دار استفاده شده است. گاز مورد استفاده درون کپسول است، توسط اتصالات به راکتور متصل می‌شود. شمای کلی دستگاه در شکل (۱) نشان داده شده است.

در داخل راکتور گاز و آب در تماس قرار می‌گیرند تا هیدرات تشکیل شود و در جداره خارجی لوله، سیال مبرد جریان می‌یابد تا دمای مورد نظر جهت تشکیل هیدرات تأمین و کنترل شود. در قسمت بالای راکتور دو ورودی برای مایع و گاز تعبیه شده است و همچنین یک خروجی در کف راکتور برای خروج مایع در نظر گرفته شده است. جهت هم زدن مواد داخل راکتور از یک سیستم پره دار مغناطیسی استفاده شده است که افت فشار را به حداقل می‌رساند.

برای اندازه‌گیری دما و فشار تعادلی، از روش ایزوکوریک یا حجم ثابت استفاده شد. در این روش دما و فشار تغییر می‌کنند و حجم راکتور ثابت است و دمای محلول کاهش داده می‌شود که به دلیل حجم ثابت، فشار به آرامی کاهش می‌یابد

$$\frac{\mu_w^H - \mu_w^{MT}}{RT} = \ln[(1 + C_s f_g^G)^{-v} small] \quad (8)$$

$$+ (1 + C_l f_g^G)^{-v} large ]$$

در رابطه (۸) فوگاسیته فاز گازی از معادله حالت PR که از میان معادله حالات مورد بررسی مناسب تر شناخته شد، به دست می آید. در رابطه (۱) نیاز به فوگاسیته آب در فاز مایع است. فاز آبی شامل آب و گاز است. به دلیل غلظت کم گاز در فاز آبی، از اندرکنش بین گاز و دیگر اجزاء در فاز آبی صرف نظر می شود. در معادله اصلی شرایط تعادل، که از برابری فوگاسیته ها استفاده می شود فوگاسیته آب در فاز مایع به صورت رابطه (۹) بیان می شود:

$$f_w^L = x_w^L \gamma_w P_w^{sat,L} \exp\left(\frac{v_w^L (P - P_w^{sat,L})}{RT}\right) \quad (9)$$

که در آن  $v_w^L$ ،  $\gamma_w$ ،  $P_w^{sat,L}$ ،  $x_w^L$  به ترتیب بجای جزء مولی آب در فاز مایع، فشار بخار آب، ضریب اکتیویته آب (یک در نظر می گیریم) و حجم مولی آب می باشند و به صورت رابطه (۱۰) بیان می شود:

$$x_w^L = 1 - x_g^L \quad (10)$$

برای به دست آوردن حلالیت گاز در فاز مایع  $x_g^L$  از رابطه Krichewsky- Kasarnovsky [۱۶] استفاده می شود با جایگذاری معادلات (۲) تا رابطه (۱۰) در معادلات برابری فوگاسیته، ابطه (۱) داریم:

$$\left[ \frac{P_w^{MT} \exp\left(\frac{v_w^{MT} (P - P_w^{MT})}{RT}\right)}{x_w^L P_w^{sat} \exp\left(\frac{v_w^L (P - P_w^{sat})}{RT}\right)} \right] \times \quad (11)$$

$$[(1 + C_{small} f_g^V)^{-v} small + (1 + C_{large} f_g^V)^{-v} large] - 1 = 0$$

که با حل معادله (۱۱) فشار تجزیه هیدرات P را در دمای تعادلی داده شده T می توان محاسبه کرد. رابطه (۱۱) برای پیش بینی نقاط تعادلی هیدرات در حضور گاز خالص است. ثوابت لانگمویر  $C_{ki}$  با استفاده از رابطه (۱۲) که توسط پریش و پرازنیتز در سال ۱۹۷۲ [۱۷] ارائه شد به دست می آیند و پارامترهای  $(b_{ij}, a_{ij})$  توسط مونک [۱۸] در جدول (۲) گزارش شده است:

$$C_{ij} = \frac{a_{ij}}{T} \exp\left(\frac{b_{ij}}{T}\right) \quad (12)$$

در جدول (۲) وضعیت پر شدن حفرات کوچک و بزرگ به وضوح نشان داده شده است گاز پروپان اصلاً ساختار I ایجاد

است. شرایط تعادل مایع-هیدرات-گاز با استفاده از برابری فوگاسیته آب در فازهای هیدرات و مایع محاسبه می شود [۱۱]

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

فوگاسیته آب در فاز هیدرات به اختلاف پتانسیل شیمیایی آب در حالت پر شده درون حفرات شبکه و در حالت خالی  $\Delta\mu_w^{MT-H}$  مربوط می شود که به صورت رابطه (۲) بیان می شود [۱۲ و ۱۳]:

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

بالونیس MT نمایانگر شبکه هیدرات خالی، و R و T ثابت عمومی گاز و دما می باشند. فوگاسیته شبکه هیدرات در حالت خالی  $f_w^{MT}$  به وسیله رابطه (۳) بیان می شود [۱۳ و ۱۴]:

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

که P نمایانگر فشار، و  $\varphi$  و  $v$  به ترتیب ضریب فوگاسیته و حجم مولی و  $P_w^{MT}$  فشار بخار آب در حالت شبکه خالی است. ضریب فوگاسیته آب در شبکه هیدرات خالی،  $\varphi_w^{MT}$ ، دارای مقدار واحد است زیرا فشار بخار آب خیلی کم است. حجم مولی آب در شبکه هیدرات خالی،  $v_w^{MT}$ ، در ضریب پین درنگ معادله بالا فرض می شود که مستقل از فشار است. بنابراین معادله فوق را به صورت رابطه (۴) می توان نوشت:

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

اختلاف پتانسیل شیمیایی آب در حالت پر شده درون حفرات شبکه و در حالت خالی  $\Delta\mu_w^{MT-H}$  طبق مدل واندروالس - پلاتیو [۱۵] به صورت رابطه (۵) بیان می شود:

$$\frac{\mu_w^H - \mu_w^{MT}}{RT} = \left[ \sum_i v_i \ln(1 - \sum_k Y_{ki}) \right] \quad (5)$$

که  $v_i$  تعداد حفرات نوع i در مولکول آب در واحد سل هیدرات است و  $Y_{ki}$  (جزء اشغال حفره هیدرات نوع i توسط مولکول مهمان نوع k) با رابطه (۶) [۱۵] بیان می شود:

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

که  $f_k$  فوگاسیته تشکیل دهنده هیدرات و  $C_{ki}$  ثابت لانگمویر است. با جایگذاری معادلات فوق داریم:

$$\frac{\mu_w^H - \mu_w^{MT}}{RT} = - \left[ \sum_i v_i \ln(1 + \sum_k C_{ki} f_k) \right] \quad (7)$$

$$= \sum_i \ln(1 + \sum_k C_{ki} f_k)^{-v_i}$$

در هیدرات گازهای خالص که ساختار I یا II تشکیل می دهند حفرات کوچک  $C_s$  و بزرگ  $C_l$  توسط مولکول های گاز پر می شوند و شکل معادله فوق به صورت زیر است:

جدول (۲) ثوابت لانگمویر برای هیدرات گازهای

خالص با ساختار I, II, [۱۸]

ساختار II		ساختار I				گاز		
حفره کوچک		حفره بزرگ		حفره کوچک				
B	A × 10 <sup>3</sup>	B	A × 10 <sup>3</sup>	B	A × 10 <sup>3</sup>	B	A × 10 <sup>3</sup>	
۴۶۳۸	۵/۴۵	۰	۰	تعریف نشده	تعریف نشده	تعریف نشده	تعریف نشده	پروپان

جدول (۳) پارامترهای ثابت لانگمویر برای ترکیبات

آلی غیر محلول در آب با ساختار II [۱۸]

حفره بزرگ		حفره کوچک		هیدرات تشکیل شده
b <sub>ij</sub> (K)	a <sub>ij</sub> (×10 <sup>3</sup> K.bar <sup>-1</sup> )	b <sub>ij</sub> (K)	a <sub>ij</sub> (×10 <sup>3</sup> K.bar <sup>-1</sup> )	
۴۶۳۸	۵/۴۵۵	۰	۰	پروپان
۶۰۴۵	۰/۳۴۰۳	۰	۰	سیکلو هگزان
۶۴۴۰	۱/۲۳۹۱	۰	۰	سیکلو بوتانن
۶۲۰۰	۱/۹۰۳۷	۰	۰	تترا هیدرو پیران

$$\frac{\mu_w^H - \mu_w^{MT}}{RT} = \ln[(1 + C_{small} f_g^G)^{-v_{small}}] \quad (18)$$

$$+ (1 + C_{large} f_{oc}^L)^{-v_{large}}$$

پارامترهای ثوابت لانگمویر برای گازها از داده های ارائه شده توسط مونک [۱۰] استفاده شده است ولی برای ترکیبات آلی غیر محلول در آب مانند سیکلو بوتانن، سیکلو پنتان، سیکلو هگزان و تترا هیدرو فوران با استفاده از داده های تعادلی (دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات) این مقادیر به دست آمده اند. برای به دست آوردن این پارامترها از روش Optimization توسط نرم افزار MATLAB استفاده می شود که در جدول (۳) این پارامترها آورده شده است.

فوگاسیته هیدروکربن های گازی در فاز گاز،  $f_g$ ، همچنین فوگاسیته بهبوددهنده غیر محلول در آب در فاز مایع،  $f_{oc}$ ، از معادله حالت PR محاسبه شده اند. نهایتاً رابطه نهایی به صورت معادله (۱۹) بیان می شود:

$$\left[ \frac{P_w^{MT} \exp\left(\frac{v_w^{MT} (P - P_w^{MT})}{RT}\right)}{x_w^L P_w^{sat} \exp\left(\frac{v_w^L (P - P_w^{sat})}{RT}\right)} \right] \times \quad (19)$$

$$[(1 + C_{small} f_g^V)^{-v_{small}} + (1 + C_{large} f_{oc}^L)^{-v_{large}}] - 1 = 0$$

در رابطه (۱۹) مقدار دما و فشار تعادلی با روش حدس و خطا قابل محاسبه است.

نمی کند و جهت ایجاد ساختار II فقط حفرات بزرگ را اشغال می نماید. سایر روابط مورد نیاز به صورت زیر بیان می شوند.

$$v_w^{MT} [sII] = (17.13 + 2.249 \times 10^{-4} T + 2.013 \times 10^{-6} T^2 + 1.009 \times 10^{-9} T^2) \times \left( \frac{10^{-30} N_A}{N_w^{MT}} \right) - 8.006 \times 10^{-9} P + 5.448 \times 10^{-12} P^2 \quad (MPa, K), [18] \quad (13)$$

$$P_w^{sat} = 10^{-6} \exp(7.6537 - \frac{5500.9332}{T} + 4.1539 \ln(T) - 0.0161277 \times T) \quad (MPa, K), [18] \quad (14)$$

$$v_w^L = -10.9241 + 2.5 \times 10^{-4} (T - 273.15) - 3.532 \times 10^{-4} \times (P - 0.101325) + 1.559 \times 10^{-7} (P - 0.101325)^2 \quad (cm^3 / mol, MPa, K) [19], [20] \quad (15)$$

$$P_w^{MT} = 0.1 \exp(17.332 - \frac{6017.6}{T}) \quad (K, MPa), [21] \quad (16)$$

### ۲-۲-۲ مدل سازی گاز پروپان در حضور بهبوددهنده های ترمودینامیکی غیر محلول در آب

این گروه از بهبوددهنده ها به دلیل اینکه ترکیب آلی می باشند و در آب حل نمی شوند تشکیل چهار فاز مایع-هیدرات-گاز-بهبوددهنده را می دهند این ترکیبات با توجه به اندازه مولکولی که دارند می توانند ساختار II یا H را ایجاد نمایند که در قسمت های آتی توضیح داده می شود.

### ۲-۲-۳ مدل ترمودینامیکی حضور بهبوددهنده های

#### ترمودینامیکی غیر محلول در آب با ساختار II

این ترکیبات با توجه به اندازه مولکولی که دارند درون حفرات بزرگ ساختار II قرار می گیرند و حفرات کوچک را مولکول های گازی اشغال می نمایند. در این حالت در فاز مایع فقط آب و مقداری گاز حل شده وجود دارد و فاز گاز و فاز ترکیب آلی خالص می باشند. برای مدل کردن شرایط چهار فازی مایع-هیدرات-گاز-ترکیب آلی بر مبنای فوگاسیته، فوگاسیته هر جزء باید در تمام فازها با هم برابر باشند. بنابراین فوگاسیته آب در فازهای مایع و هیدرات نیز طبق رابطه (۱) باید با هم برابر باشند:

$$f_w^L = f_w^H \quad (17)$$

اختلاف پتانسیل شیمیایی آب در حالت پر شده و در حالت خالی  $\Delta \mu_w^{MT-H}$  به فرم رابطه (۱۸) بیان می شود:

جدول (۴) پارامترهای ثابت لانگمویر برای ترکیبات آلی غیر محلول در آب با ساختار H هیدرات [۱۹]

حفره کوچک و متوسط		حفره بزرگ		هیدرات تشکیل شده
$b_{ij}(K)$	$a_{ij}(K.bar^{-1})$	$b_{ij}(K)$	$a_{ij}(K.bar^{-1})$	
۰	۰	۰	۰	پروپان
۰	۰	۰	۰	متیل سیکلوهگزان

جدول (۵) درصد میانگین خطای کل سیستمها

سیستم	$AADP(\%) = \left( \frac{1}{N_p} \right) \sum_i \left[ \frac{P_{calc,i} - P_{exp,i}}{P_{exp,i}} \right] \times 100$
آب + پروپان	۳/۱۹
آب + پروپان + تتراهیدروپیران	۴/۱۰
آب + پروپان + سیکلوهگزان	۳/۸۹
آب + پروپان + متیل سیکلوهگزان	۲/۳۳
آب + پروپان + سیکلوبوتان	۴/۱۶

#### ۴- نتایج مدل سازی و آزمایشگاهی

در این بخش مقادیر تجربی به دست آمده با نتایج حاصل از مدل سازی مقایسه شده است. در شکل های (۲) تا (۶) نتایج حاصل از داده های تعادلی تجربی اندازه گیری شده و داده های حاصل از مدل ارائه شده برای سیستم آب- پروپان- سیکلو هگزان، تتراهیدروپیران، متیل سیکلوهگزان، سیکلوبوتان به صورت نموداری نشان داده شده است.

همان طور که در شکل های (۲) تا (۶) دیده می شود، نتایج مدل سازی پیش بینی خوبی را نشان می دهد. در جدول (۵) درصد میانگین خطای کل برای سیستم های مورد بررسی نشان داده شده است.

در شکل (۷) تأثیر بهبوددهنده های CH، CB، THP و MCH بر شرایط تشکیل هیدرات پروپان نشان داده شده است. پروپان در حضور بهبوددهنده های CH، CB، THP و MCH، افزودن بهبوددهنده ها سبب تشکیل هیدرات پروپان در محدوده دمایی و فشاری کمتر نسبت به هیدرات پروپان خالص شده و در نتیجه با افزودن این بهبوددهنده ها هیدرات پروپان در شرایط راحت تری تشکیل می شود و اگر مقایسه ای بین این بهبوددهنده ها انجام شود سیکلو هگزان بیشترین اثر بر روی این شرایط را داشته است.

#### ۲-۲-۳- مدل ترمودینامیک در حضور بهبوددهنده های ترمودینامیکی غیر محلول در آب با ساختار H

هیدرات با ساختار H سه نوع حفره کوچک، متوسط و بزرگ دارد. حفرات کوچک و متوسط، توسط مولکول های گاز اشغال می شوند ولی حفره بزرگ با ترکیبات آلی غیر محلول در آب، که دارای اندازه مولکولی بزرگ تر هستند و ساختار H را تشکیل می دهند، اشغال می شود. مدل سازی برابری فوگاسیته های اجزاء در هر فاز در حالت تعادل انجام می شود:

$$f_w^L = f_w^H \quad (20)$$

مدل سازی این ساختار هیدرات همانند حالت قبل (بهبوددهنده نامحلول در آب با ساختار II) است فقط اختلاف پتانسیل شیمیایی آب در حالت پر شده و در حالت خالی  $\Delta\mu_w^{MT-H}$  برای هیدرات با ساختار H به فرم معادله (۲۱) بیان می شود:

$$\frac{\mu_w^H - \mu_w^{MT}}{RT} = \ln[(1 + C_{small} f_{HC}^V)^{-\nu_{small}} \times (1 + C_{Mesium} f_{HC}^V)^{-\nu_{Medium}} \times (1 + C_{Large} f_{OC}^L)^{-\nu_{Large}}] \quad (21)$$

در رابطه (۲۱) حفرات کوچک و متوسط توسط مولکول گاز اشغال می شود و حفرات بزرگ توسط ترکیب آلی، که پارامترهای ثابت لانگمویر با استفاده از داده های تعادلی دما- فشار به دست آمده اند. برای ساختار H، پارامترهای ثابت لانگمویر برای گازها به دلیل عدم وجود این مقادیر در مراجع و مقالات، با استفاده از داده های تعادلی و به روش Optimization به دست آمده است و برای ترکیبات آلی از روابط و مقادیر ارائه شده توسط میکلسن [۱۹] که به فرم معادله (۲۲) است، استفاده می شود.

$$C_{ij} = \frac{a_{ij}}{T} \exp(b_{ij} (\frac{1}{T} - \frac{1}{273.15})) \quad (22)$$

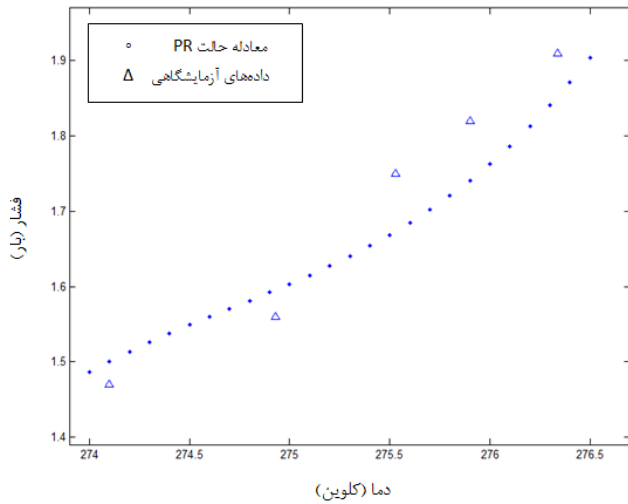
که نتایج حاصل از Optimization در جدول (۴) آمده است. همچنین برای این ساختار  $P_w^{MT}$  با استفاده از داده های تعادلی، رابطه ای ارائه شده است که به فرم معادله (۲۳) است:

$$P_w^{MT} = 0.1 \exp(18.4014 - \frac{6284.32}{T}) \quad (23)$$

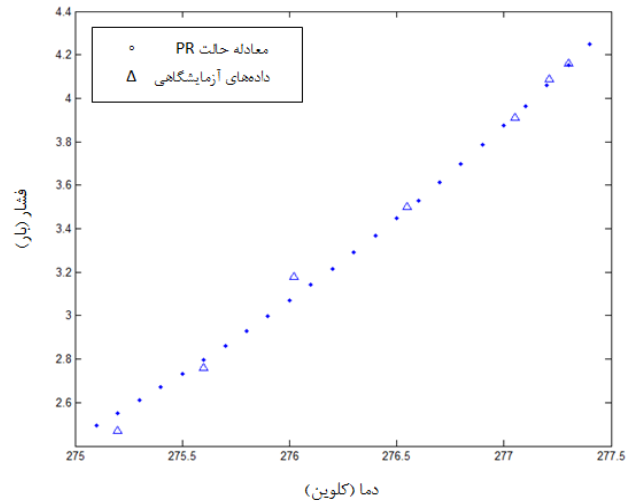
فوگاسیته گاز (هیدروکربن)  $f_{HC}$  و فوگاسیته بهبوددهنده (ترکیب آلی)  $f_{OC}$  از معادله حالت PR تعیین شده اند. نهایتاً رابطه نهایی به صورت زیر ارائه می شود:

$$\left[ \frac{P_w^{MT} \exp(\frac{\nu_w^{MT} (P - P_w^{MT})}{RT})}{x_w^L P_w^{sat} \exp(\frac{\nu_w^{sat} (P - P_w^{sat})}{RT})} \right] \times [(1 + C_{small} f_{HC}^V)^{-\nu_{small}} \times (1 + C_{Medium} f_{HC}^V)^{-\nu_{Medium}} \times (1 + C_{Large} f_{OC}^L)^{-\nu_{Large}}] - 1 = 0 \quad (24)$$

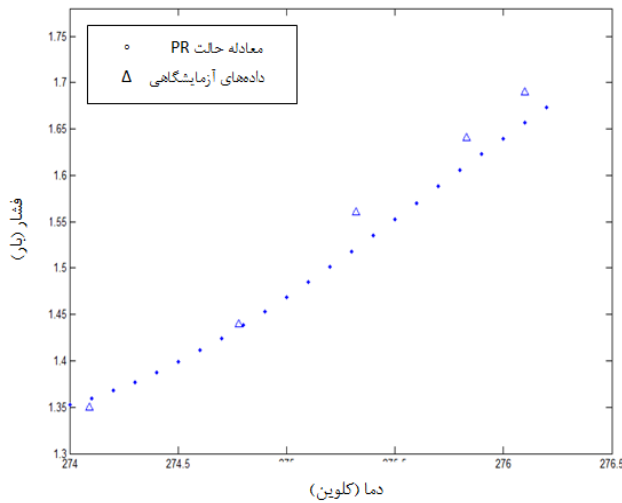
بررسی آزمایشگاهی و مدل سازی ترمودینامیکی تشکیل هیدرات پروپان در حضور بهبوددهنده های ترمودینامیکی نامحلول



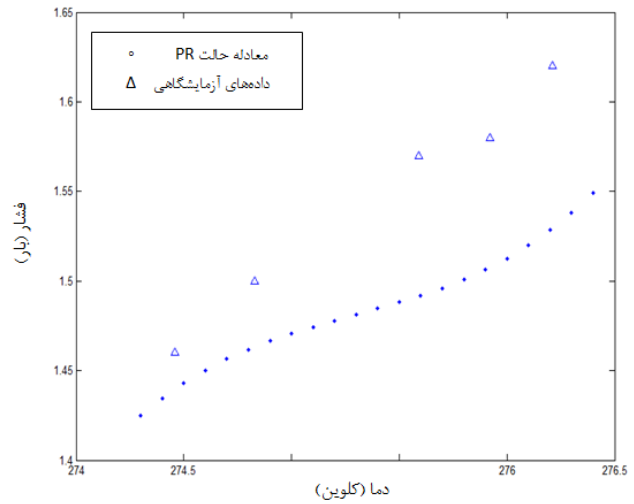
شکل (۳) مقایسه بین داده های تجربی و داده های مدل ارائه شده برای سیستم آب+ پروپان+ تراهدروپیران



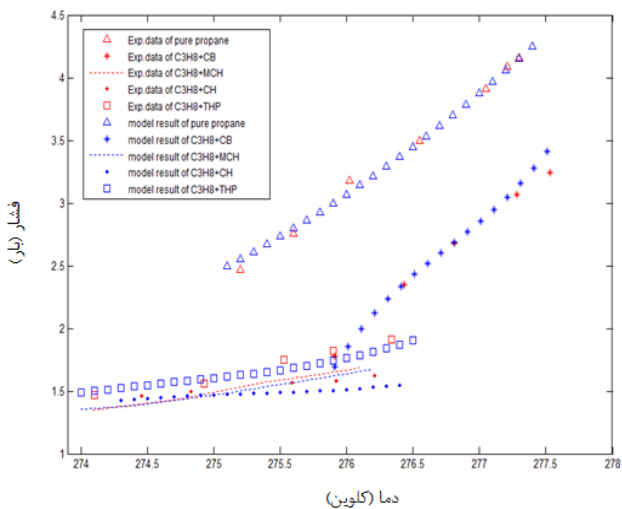
شکل (۲) مقایسه بین داده های تجربی و داده های مدل ارائه شده برای سیستم آب+ پروپان خالص



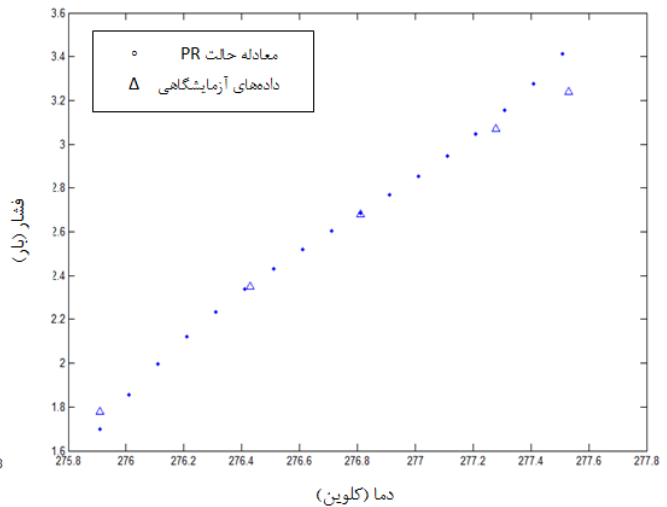
شکل (۵) مقایسه بین داده های تجربی و داده های مدل ارائه شده برای سیستم آب+ پروپان+ متیل سیکلوهگزان



شکل (۴) مقایسه بین داده های تجربی و داده های مدل ارائه شده برای سیستم آب+ پروپان+ سیکلوهگزان



شکل (۷) مقایسه آزمایشگاهی و مدل سازی بین اثر بهبوددهنده های THP، CH، CB و MCH بر روی تشکیل هیدرات پروپان



شکل (۶) مقایسه بین داده های تجربی و داده های مدل ارائه شده برای سیستم آب+ پروپان+ سیکلوبوتان

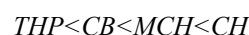
## ۵- جمع بندی

of clathrate hydrates in the absence and presence of methanol based on the genetic algorithm." *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 57, 286-294.

- [7] Moradi, G., & Khosravani, E. (2013) "Modeling of hydrate formation conditions for CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and their mixtures using the PRSV2 equation of state and obtaining the Kihara potential parameters for these components." *Fluid Phase Equilibria*, 338, 179-187.
- [8] Pahlavanzadeh, H., Kamran-Pirzaman, A., & Mohammadi, A. H. (2012) "Thermodynamic modeling of pressure-temperature phase diagrams of binary clathrate hydrates of methane, carbon dioxide or nitrogen+ tetrahydrofuran, 1, 4-dioxane or acetone." *Fluid Phase Equilibria*, 320, 32-37.
- [9] Babaei, S., Hashemi, H., Javanmardi, J., Eslamimanesh, A., & Mohammadi, A. H. (2012) "Thermodynamic model for prediction of phase equilibria of clathrate hydrates of hydrogen with different alkanes, alkenes, alkynes, cycloalkanes or cycloalkene." *Fluid Phase Equilibria*, 336, 71-78.
- [10] Klauda, J. B., & Sandler, S. I. (2000) "A fugacity model for gas hydrate phase equilibria." *Industrial & engineering chemistry research*, 39(9), 3377-3386.
- [11] Tumba, K., Reddy, P., Naidoo, P., Ramjugernath, D., Eslamimanesh, A., Mohammadi, A. H., & Richon, D. (2011) "Phase equilibria of methane and carbon dioxide clathrate hydrates in the presence of aqueous solutions of tributylmethylphosphonium methylsulfate ionic liquid." *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(9), 3620-3629.
- [12] Anderson, F. E., & Prausnitz, J. M. (1986) "Inhibition of gas hydrates by methanol." *AIChE journal*, 32(8), 1321-1333.
- [13] Mohammadi, A. H., & Richon, D. (2008) "Thermodynamic model for predicting liquid water-hydrate equilibrium of the water-hydrocarbon system." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(4), 1346-1350.
- [14] Sloan Jr, E. D., & Koh, C. (2007) "Clathrate hydrates of natural gases." CRC press.
- [15] Van derWaals, J.H., Platteeuw, J.C. (1959). *Adv. Chem. Phys.*, 2, 1.
- [16] Krichevsky, I. R., & Kasarnovsky, J. S. (1935) "thermodynamical calculations of solubilities of nitrogen and hydrogen in water at high pressures." *Journal of the American Chemical Society*, 57(11), 2168-2171.
- [17] Parrish, W. R., & Prausnitz, J. M. (1972) "Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures" *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 11(1), 26-35.
- [18] Munck, J., Skjold-Jørgensen, S., & Rasmussen, P. (1988) "Computations of the formation of gas hydrates." *Chemical Engineering Science*, 43(10), 2661-2672.
- [19] Madsen, J., Pedersen, K. S., & Michelsen, M. L. (2000) "Modeling of structure H hydrates using a langmuir adsorption model." *Industrial & engineering chemistry research*, 39(4), 1111-1114.

تکنولوژی تولید هیدرات جایگزین مناسبی برای گاز طبیعی مایع شده است. در این تحقیق، دستگاه آزمایشگاهی برای بررسی خواص ترمودینامیکی تشکیل هیدرات ساخته شد. این دستگاه قابلیت اندازه گیری دما و فشار تعادلی را دارد. آزمایش هایی با دما و فشار تعادلی سیستم گاز پروپان خالص و همچنین در حضور سیکلو هگزان، متیل سیکلو هگزان، تتراهیدروپیران و سیکلوبوتان در فشارهای مختلف اندازه گیری شد. به نتایج تحقیق به شرح زیر است:

- نتایج مدل با نتایج آزمایشگاهی مقایسه و دقت مدل مورد ارزیابی قرار گرفت. توافق خوبی بین داده های آزمایشگاهی و مدل سازی به دست آمد. درصد خطای مطلق در سیستم های پروپان خالص، آب + پروپان + تتراهیدروپیران، آب + پروپان + سیکلوبوتان، آب + پروپان + متیل سیکلو هگزان به ترتیب ۳/۱۹٪، ۴/۱۰٪، ۴/۱۶٪ و ۲/۳۳٪ به دست آمد.
- روابط تجربی مربوط به محاسبه پارامترهای مدل تأثیر بسزایی در نتایج مدل داشته و این تفاوت ها می تواند یک دست آویز غیرعلمی برای تطبیق غیرواقعی نتایج مدل با داده های آزمایشگاهی گردد.
- مقایسه ی بین اثر بهبود دهنده گی بین بهبود دهنده ها به صورت زیر است که CH بیشترین و THP کمترین اثر را داشته است:



## مراجع

- [1] M.A. Sedghamiz. (2012) "Experimental investigation of natural gas production and storage using hydrate method." MS thesis. University of Tehran.
- [2] Collett, T. S., Johnson, A. H., Knapp, C. C., & Boswell, R. (2009). Natural gas hydrates: a review.
- [۳] ورامینیان، فرشاد (۱۳۸۰) "انتقال گاز طبیعی توسط هیدرات"، رساله ی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه تهران.
- [4] Garapati, N., & Anderson, B. J. (2014) "Statistical thermodynamics model and empirical correlations for predicting mixed hydrate phase equilibria." *Fluid Phase Equilibria*, 373, 20-28.
- [5] Delavar, H., & Haghtalab, A. (2014) "Prediction of hydrate formation conditions using G E-EOS and UNIQUAC models for pure and mixed-gas systems." *Fluid Phase Equilibria*, 369, 1-12.
- [6] Khosravani, E., Moradi, G., & Sajjadifar, S. (2013) "An accurate thermodynamic model to predict phase behavior



## Experimental investigation and thermodynamic modeling of propane hydrate formation in presence of insoluble thermodynamic promoters

Lohon Ahadi<sup>1</sup>, Hasan Pahlavanzadeh<sup>1,\*</sup>

1. Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

---

### ABSTRACT

Positive applications of gas hydrates have been the subject of many studies nowadays. To make the industrial applications of these crystalline solid like compounds more feasible, some additives are normally added to the corresponding processes. Investigation of phase behavior of such systems is of interest for the industry. In the theoretical section of this work, a simple and reliable thermodynamic model were used to predicting pressure-temperature phase diagrams of the pure gas hydrates, and pure gas hydrates in the presence of water insoluble additives (CH, THP, CB, and MCH). The model is based on equality of fugacities in liquid and hydrate phases. The vdW-P is applied to model the hydrate phase. The PR for equation of state were suitable for predicting fugacity of hydrate formers in the gas phase. In the experimental part, an experimental set-up has been designed and tested. Using this apparatus, propane hydrate dissociation points in the presence of water insoluble have been measured and reported. The results of the model were compared with the experimental data. The percent of Absolute Average Deviation of model for pure propane, propane + THP+ water, water + propane + CB, water + propane + MCH were about 3.19%, 4.10%, 4.16% and 3.6%, respectively.

---

### ARTICLE INFO

Article history:

Received in: July 14, 2015

Revised from: April 12, 2016

Accepted: May 15, 2016

---

Key words:

Gas hydrate;

Thermodynamic model;

Water insoluble promoters;

Experimental data

---

All right reserved.

---

\* Corresponding author  
pahlavzh@modares.ac.ir