

بررسی سینتیک تشکیل هیدرات اتان و دی‌اکسید کربن در فرآیند فشار ثابت و هیدرات متان و اتان در فرآیند حجم ثابت درون رآکتور همزن دار

فرناز فتح باهری^۱، فیروز طبخی^۲، امیرعباس ایزدپناه^{۳*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران
^۲ استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران
^۳ استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

نوع مقاله: ترویجی

دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۳۰ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۱/۲۶

چکیده

در این پژوهش، مدل سینتیکی ارائه شده توسط کاشچیو و فیروزآبادی استفاده شده است که سرعت تشکیل هیدرات را با در نظر گرفتن سرعت رشد و هسته‌زایی محاسبه می‌کند، درحالی‌که مدل‌های ارائه شده بر اساس تئوری تبلور، سرعت تشکیل هیدرات را فقط در مرحله رشد بررسی می‌کنند. سرعت رشد و هسته‌زایی و پارامترهای تأثیرگذار روی این دو پدیده در این کار مورد بررسی قرار گرفته‌اند. علاوه بر این سرعت مصرف گازهای اتان و دی‌اکسید کربن در فرآیند فشار ثابت و گازهای اتان و متان در فرآیند حجم ثابت با استفاده از این مدل به دست آمد. نتایج حاصل از مدل با داده‌های تجربی مقایسه شده است و نشان داده شد که مدل سینتیکی به کار برده شده فقط برای حالت فشار ثابت قابل استفاده است.

کلمات کلیدی: هیدرات‌های گازی، رشد، هسته‌زایی، مدل سینتیکی، تبلور

مقدمه

هیدرات‌های گازی بلورهای جامد یخ‌مانندی هستند که از برهم‌کنش مولکول‌های گاز (مهمان) و آب (میزبان) به وجود می‌آیند. مولکول‌های گاز، درون حفره‌های شبکه‌ای از مولکول‌های آب که به دلیل پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب به وجود آمده است، به دام می‌افتند، به همین دلیل به هیدرات‌های گازی اندرون‌گیر هم گفته می‌شود. گازهای سبک مانند متان، اتان، پروپان، سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن و دیگر گازها هنگام تماس با آب، در شرایط دما و فشار مناسب هیدرات تشکیل می‌دهند. ساختار بلوری هیدرات وابستگی زیادی به این مولکول مهمان، دما و فشار دارد [۱، ۲].

به‌محض کشف هیدرات و آگاهی از تشکیل آن در خطوط انتقال گاز، هیدرات به‌عنوان یک مشکل اساسی در صنعت نفت و گاز مطرح گردید و از این‌رو به آن اهمیت ویژه‌ای داده شد. از آنجاکه تشکیل هیدرات منجر به انسداد خطوط انتقال گاز و تجهیزات بزرگ مانند مبدل‌های حرارتی، کمپرسورها و پمپ‌ها می‌شود، از آن به‌عنوان مشکل اساسی در صنایع یاد شده است [۳]. از طرفی این پدیده همیشه مخرب نبوده و در بسیاری از شرایط از آن به‌عنوان یک پدیده مطلوب یاد شده است [۴].

کارهای زیادی در زمینه ترمودینامیک هیدرات انجام گرفته است، ولی در زمینه سینتیک هنوز کار بسیار زیادی لازم است؛ بنابراین برخلاف ترمودینامیک هیدرات، سینتیک هیدرات هنوز به‌خوبی درک نشده است [۵]. فریر و همکاران فرض نمودند، انتقال حرارت محدودکننده فرآیند تشکیل هیدرات است. در مدل آن‌ها انتقال حرارت از سطح هیدرات به توده مایع جایگزین انتقال جرم از فصل مشترک گاز-مایع به سطح هیدرات شد [۶]. گادمانسون و مورک بر اساس تئوری انتقال جرم مدلی را ارائه نمودند که به مدل حباب به بلور معروف است. در این مدل با در نظر گرفتن نیروی محرکه برحسب اختلاف غلظت رابطه‌ای برای محاسبه سرعت کلی تشکیل هیدرات بر واحد حجم مایع ارائه شد [۷]. گومز و همکاران نیز با فرض کنترل فرآیند رشد هیدرات به‌وسیله انتقال حرارت مدلی را ارائه نمودند که شامل یک موازنه انرژی تک‌بعدی و ناپایا، بدون در نظر گرفتن ترم جابه‌جایی و باوجود یک ترم ذخیره مربوط به تشکیل هیدرات در سیستم است، در واقع این مدل یک معادله تجربی با دو پارامتر ثابت شده است [۸]. چن و همکارانش به بررسی سینتیک تشکیل هیدرات متان در حضور تتراهیدروفوران درون یک رآکتور ستونی حباب‌ساز پرداختند و یک مدل سینتیکی را ارائه نمودند. مدل ارائه شده به‌وسیله این گروه اولین مدلی بود که تشکیل هیدرات را درون یک رآکتور ستونی حباب‌ساز بررسی می‌نمود [۹]. ورامینیان و همکاران نیز مدلی را ارائه نمودند، که فقط برای حالت حجم ثابت کاربرد دارد. این گروه واکنش را به‌صورت یک واکنش شیمیایی همگن در شرایط دما و حجم ثابت فرض نمودند. مدل آن‌ها برای ساختار نوع اول و دوم کاربرد دارد و پارامترهای آن فقط تابعی از غلظت اجزا است [۱۰، ۱۱]. مدل سینتیکی ارائه شده به‌وسیله سان و همکاران برای تشکیل هیدرات در یک سیستم امولسیون آب و نفت که مولکول‌های آب به‌صورت قطره‌های پخش شده درون فاز نفت در نظر گرفته می‌شوند، قابل استفاده بود. مولکول‌های گاز درون فاز نفت حل شده، با قطره‌های آب واکنش داده و هیدرات را تشکیل می‌دهند. حرارت آزاد شده از این فرآیند از لایه هیدرات به فاز نفت انتقال می‌یابد [۱۲]. کاشچیو و فیروزآبادی یک مطالعه جامع و شامل بر اساس اصول تبلور و هسته‌زایی کلاسیک، روی سینتیک هسته‌زایی و رشد هیدرات انجام دادند. آنان بر اساس تئوری تبلور، مدلی را برای بررسی سینتیک تشکیل هیدرات ارائه نمودند [۱۳، ۱۴].

در این پژوهش، سرعت رشد و هسته‌زایی و پارامترهای تأثیرگذار روی این دو پدیده با استفاده از مدل کاشچیو و فیروزآبادی بررسی شده است. علاوه بر این سرعت مصرف گازهای اتان و دی‌اکسید کربن در فرآیند فشار ثابت و گازهای اتان و متان در فرآیند حجم ثابت به دست آمد. هدف بررسی دقت این مدل برای دو حجم ثابت و فشار ثابت است. نتایج حاصل از مدل با داده‌های تجربی ارائه شده به وسیله زارع نژاد و همکاران [۱۵] مقایسه شده و نشان داده است که مدل سینتیکی اشاره شده فقط برای حالت فشار ثابت قابل استفاده است.

مدل سینتیکی تشکیل هیدرات بر اساس تئوری تبلور

مدل کاشچیو و فیروزآبادی برای بررسی سینتیک تشکیل هیدرات می‌تواند به‌عنوان یک مدل کامل معرفی گردد. این مدل که در این کار استفاده شده، سرعت کلی تبلور هیدرات و سرعت رشد و هسته‌زایی را به‌صورت جداگانه ارائه می‌دهد. علاوه بر این، می‌توان تأثیر پارامترهایی مانند کشش سطحی و نیروی محرکه را روی سرعت هسته‌زایی و رشد بررسی نمود.

در این مدل برای به دست آوردن مول‌های گازی مصرف نشده هنگام تشکیل هیدرات ساده از رابطه ۱ استفاده می‌شود:

$$M(t) = M_0 - \left[\frac{b \rho_h V_s G^{3m} J}{(1+3m) M_h} \right] t^{1+3m} \quad (1)$$

در رابطه‌ی بالا $t(s)$ زمان، $M(t)$ تعداد مول‌های گازی باقیمانده و M_0 تعداد مول‌های گازی اولیه است. V_s حجم اولیه محلول، با در نظر گرفتن فرآیند رشد به‌وسیله نفوذ حجمی گاز مقدار m برابر با 0.5 در نظر گرفته شده است و ρ_h چگالی هیدرات است که از رابطه ۲ قابل محاسبه است:

$$\rho_h = \frac{N_w M_{w_{H_2O}} + \sum_{j=1}^c \sum_{i=1}^n y_{ij} v_i M_{w_j}}{N_{Ava} V_{cell}} \quad (2)$$

در این رابطه، N_w تعداد مولکول‌های آب در هر واحد ساختمانی، N_{Ava} عدد آووگادرو، M_{w_j} جرم مولکولی جز z که گاز تشکیل دهنده هیدرات است، V_{cell} حجم هر واحد ساختمانی، v_i تعداد حفره‌های نوع i به ازای هر مولکول آب در هر واحد ساختمانی، y_{ij} کسر پر شدن حفره‌های نوع i به‌وسیله جزء z که با استفاده از نرم‌افزار HYDOFF به دست آمده است، n تعداد انواع حفره‌ها در یک واحد ساختمانی هیدرات و c تعداد اجزاء در فاز هیدرات است.

در رابطه (۱) جرم مولکولی هیدرات است که از رابطه ۳ به دست می‌آید:

$$M_h = n_w \times M_{w_{H_2O}} + \sum_j M_{w_j} X_{hj} \quad (3)$$

در این رابطه n_w عدد هیدرات استوکیومتری است و از تقسیم تعداد مولکول‌های آب در هر واحد ساختمانی هیدرات، یعنی N_w ، بر تعداد حفره‌های موجود به دست می‌آید. از طرفی X_{hj} کسر مولی مولکول مهمان z در فاز هیدرات است. جرم مولی آب برابر با $18/01528$ گرم بر مول در نظر گرفته شده است.

ضریب شکل بی‌بعد، b ، وابسته به نوع هسته‌زایی است. برای بلورهای کروی، این ضریب برابر با $\pi^4/3$ و برای بلورهای کلاهکی تشکیل شده روی سطح جامد با زاویه تر کنندگی θ داریم:

$$b = \frac{4\pi}{3} \psi(\theta) \quad ; \quad 0 \leq \theta \leq 180^\circ \quad (4)$$

که تابع $\psi(x)$ از معادله زیر به دست می آید:

$$\psi(x) = \frac{1}{4}(2 + \cos x)(1 - \cos x)^2 \quad (۵)$$

برای فرآیند رشد بلورهای هیدرات، اگر مستقل از زمان در نظر گرفته شود، سرعت رشد به صورت رابطه ۶ ارائه شده است:

$$G = Q(e^{\Delta\mu/kT} - 1) \quad , \quad Q(m^2/s) = 2\varepsilon v_h DC_e \quad (۶)$$

ε در این رابطه، ضریب چسبندگی^۱ واحدهای ساختمانی در سطح بلور است و مقادیر کوچک تر یا مساوی یک را شامل می شود. $D(m^2 s^{-1})$ ، ضریب نفوذ مولکول های گاز در توده محلول، $\Delta\mu(J)$ ، نیرو محرکه تشکیل هیدرات یا همان فوق اشباع است، $C_e(m^{-3})$ غلظت گاز حل شده در تعادل فازی بین هیدرات و محلول و یا به عبارتی غلظت در نیرو محرکه صفر است. $T(K)$ دمای مطلق و k ثابت بولتزمن و $v_h (nm^3)$ حجم هیدرات است.

بر اساس رابطه ارائه شده، نیرو محرکه در هر دما و فشار را می توان با استفاده از رابطه ۷ به دست آورد:

$$\Delta\mu = kT \left[\frac{\varphi(P, T)P}{\varphi(P_e, T)P_e} \right] + \Delta v_e (P - P_e) \quad (۷)$$

که داریم:

$$\Delta v_e = n_w v_w - v_h \quad (۸)$$

P در رابطه بالا فشار آزمایشگاهی و P_e فشار تعادلی هیدرات در دمای آزمایشگاهی است. $\varphi(T, P_e)$ ضریب فوگاسیته گاز در دما و فشار تعادلی و $\varphi(T, P)$ ضریب فوگاسیته گاز در دما و فشار آزمایشگاهی است. هنگام ثابت بودن هسته زایی، سرعت هسته زایی مستقل از زمان است و $J(t) = J$ است. J که سرعت هسته زایی ایستا نامیده می شود، به صورت زیر بیان می شود:

$$J = A e^{\Delta\mu/kT} \exp(-4c^3 v_h^2 \sigma_{ef}^3 / 27kT\Delta\mu^2) \quad (۹)$$

در رابطه فوق، c ضریب شکل عددی است که برای خوشه های کروی در هسته زایی همگن، خوشه های کلاهکی با هسته زایی روی یک جسم خارجی و لنز مانند با هسته زایی در فصل مشترک بخار-مایع در هسته زایی ناهمگن، برابر با مقدار زیر است:

$$c = (36\pi)^{1/3} \quad (۱۰)$$

σ_{ef} انرژی سطحی مخصوص مؤثر است. σ برابر با مقدار عددی 20 mJ.m^{-2} که همان مقدار انرژی سطحی مخصوص بین یخ و آب است، در نظر گرفته می شود. به طور کلی برای σ_{ef} رابطه زیر پیشنهاد شده است:

$$\sigma_{ef} = \Psi \sigma \quad (۱۱)$$

ضریب Ψ مقادیر عددی بین صفر تا یک را شامل می شود و از رابطه ۱۲ به دست می آید:

$$\Psi = [\psi(\theta)]^{1/3} \quad (۱۲)$$

ضریب سینتیکی A برابر است با:

¹ Sticking coefficient

$$A = \frac{z\varepsilon(4\pi c)^{1/2}v_h^{1/3}DC_e n^{*1/3}}{v_w} \quad (13)$$

z ضریب زدوویچ^۲ برابر با مقدار عددی ۰٫۱ تا ۱ است. v_w حجم یک مولکول آب درون محلول است که برابر با ۰٫۰۳ نانومتر مکعب در نظر گرفته می‌شود.

در رابطه فاکتور سینتیکی، کمیت n^* که نشان دهنده اندازه هسته‌ها است، از رابطه ۱۴ به دست می‌آید:

$$n^* = \frac{8c^3 v_h^2 \sigma_{ef}^3}{27\Delta\mu} \quad (14)$$

در حقیقت این کمیت تعداد واحدهای ساختمانی‌ای است که برای تشکیل آن‌ها به یک مقدار بیشینه کار نیاز است. مقدار کار بیشینه‌ای که به آن اشاره شد، از رابطه ۱۵ قابل محاسبه است:

$$W = \frac{8c^3 v_h^2 \sigma_{ef}^3}{27\Delta\mu} \quad (15)$$

نتایج و بحث در نتایج

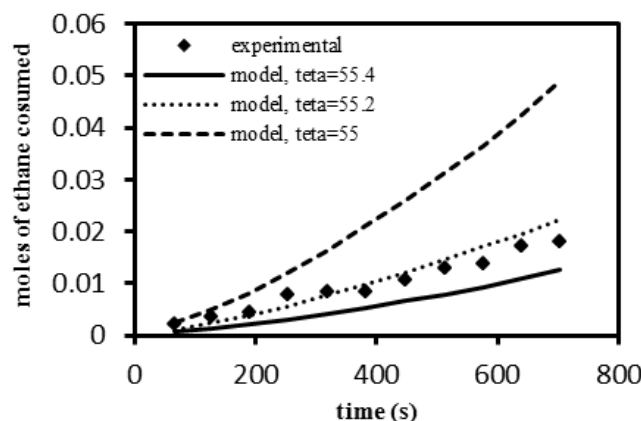
تشکیل هیدرات بسته به نوع فرآیند، می‌تواند در فشار ثابت یا در حجم ثابت انجام شود. در مدل استفاده شده، برای به دست آوردن سرعت مصرف گاز که بیان‌گر سرعت تشکیل هیدرات است، اطلاع از سرعت هسته‌زایی و رشد و وابستگی آن‌ها به عواملی مانند نیرومحرکه و کشش سطحی لازم است؛ بنابراین علاوه بر سرعت کلی تشکیل هیدرات به بررسی سرعت رشد و هسته‌زایی پرداخته شده است.

۱- شرایط فشار ثابت

در این قسمت مدل‌سازی تشکیل هیدرات اتان و دی‌اکسید کربن به‌عنوان مثال در شرایط دما و فشار ثابت انجام شده است. از آنجاکه فرآیند فشار ثابت است، نیرومحرکه تشکیل هیدرات ثابت است، بنابراین سرعت هسته‌زایی و رشد نیز ثابت است. درصد متوسط خطای نسبی با استفاده از رابطه ۱۶ محاسبه و برای هر آزمایش گزارش شده است.

$$\%ADDE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\text{Cal.}(i) - \text{Exp.}(i)|}{\text{Exp.}(i)} \quad (16)$$

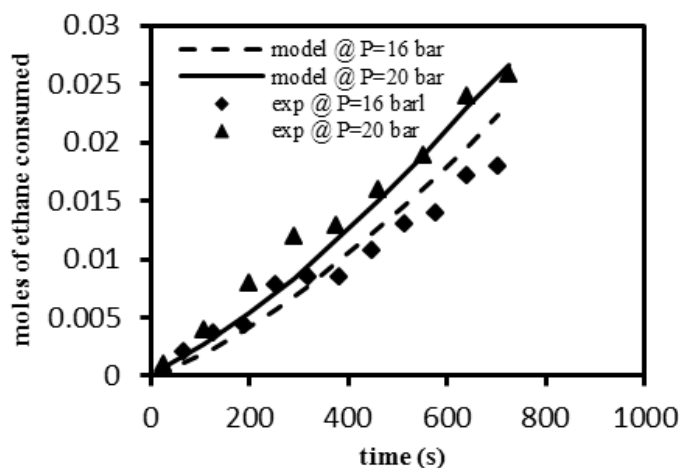
در شکل ۱ مقدار مصرف گاز اتان در دما و فشار ثابت نشان داده شده است.



شکل ۱. تأثیر کشش سطحی روی مقدار مصرف گاز اتان در دمای ۲۷۷/۱۵ کلوین و فشار ۱۶ بار

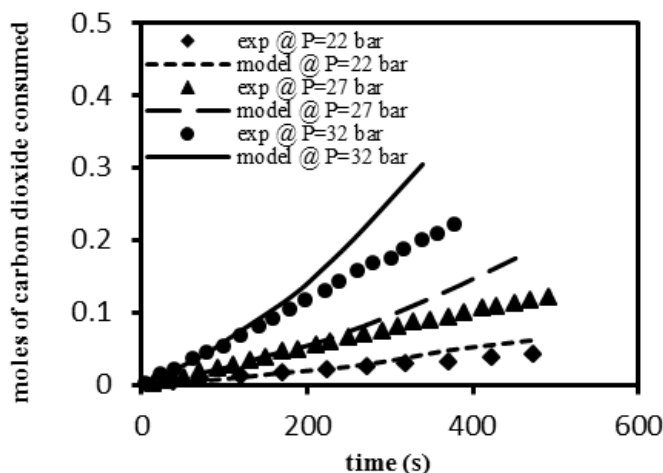
از آنجاکه مقدار کشش سطحی با برآزش کردن زاویه تر کنندگی به دست می‌آید، زاویه‌ای که در آن هم‌خوانی خوبی بین مقادیر آزمایشگاهی و مدل وجود دارد، برابر با $55/2$ درجه است. افزایش یا کاهش زاویه به اندازه $0/2$ درجه تأثیر قابل توجهی روی مقدار مصرف گاز خواهد گذاشت. در واقع زاویه $55/2$ درجه، مقدار بهینه برای زاویه تر کنندگی اتان در دمای $277/15$ کلوین و فشار 16 بار است.

در شکل ۲ مقدار مصرف گاز اتان در دمای $277/15$ کلوین و در دو فشار 16 و 20 بار با هم مقایسه شده است. افزایش فشار به معنی افزایش نیرومحرکه تشکیل هیدرات است، بنابراین همان‌طور که انتظار می‌رود در نمودار هم با افزایش فشار و به دنبال آن افزایش نیرومحرکه مقدار مصرف گاز نیز افزایش یافته است؛ یعنی افزایش فشار باعث می‌شود هیدرات با سرعت بیش‌تری تشکیل شود. درصد متوسط خطای نسبی برای مدل‌سازی در فشار 16 بار برابر با $21/45$ درصد و در فشار 20 بار $15/65$ درصد به‌دست‌آمده است. مقادیر به‌دست‌آمده برای این دو آزمایش در جدول ۱ آمده است.



شکل ۲. تأثیر فشار آزمایشگاهی روی مقدار مصرف گاز اتان در دمای $277/15$ کلوین

در شکل ۳ مقدار مصرف گاز دی‌اکسید کربن با گذشت زمان در دمای $275/15$ کلوین و در فشارهای 22 ، 27 و 32 بار با هم مقایسه شده است.



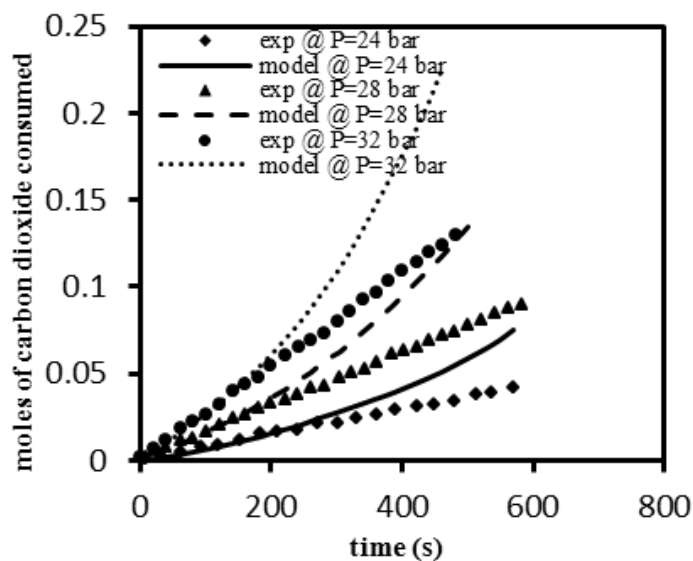
شکل ۳. تأثیر فشار آزمایشگاهی روی مقدار مصرف گاز دی‌اکسید کربن در دمای $275/15$ کلوین

در اینجا نیز با افزایش فشار، هیدرات با سرعت بیش تری تشکیل شده است. درصد متوسط خطای نسبی برای آزمایش در فشارهای ۲۲، ۲۷ و ۳۲ بار به ترتیب ۱۸٫۵۶، ۲۰٫۱۹ و ۲۶٫۱۳ درصد گزارش شده است.

جدول ۱. مقادیر به دست آمده برای گاز اتان در فشار ۱۶ و ۲۰ بار و در دمای ۲۷۷٫۱۵ کلوین

گاز اتان در دمای ۲۷۷٫۱۵ کلوین و فشار ۲۰ بار (آزمایش ۲)	گاز اتان در دمای ۲۷۷٫۱۵ کلوین و فشار ۱۶ بار (آزمایش ۱)	کمیت
۷٫۲۷	۷٫۲۷	P_e (bar)
۵۶٫۶	۵۵٫۲	θ (deg)
۰٫۸۴۹	۰٫۶۷۹	$\Delta\mu/kT$
$۳٫۴۷ \times 10^{-۸}$	$۱٫۱۵ \times 10^{-۹}$	J ($m^{-3}.s^{-1}$)
$۲٫۰ \times 10^{-۱۱}$	$۹٫۸ \times 10^{-۱۲}$	G ($m^2.s^{-1}$)
۱۶۸٫۱۴	۱۶۸٫۱۴	M_h ($gr.mol^{-1}$)
۰٫۹۶۷	۰٫۹۶۷	ρ_h ($gr.cm^{-3}$)
۰٫۵	۰٫۵	m
۰٫۵۴	۰٫۵۲	b
۱۵۰	۱۵۰	V_s (cm^3)

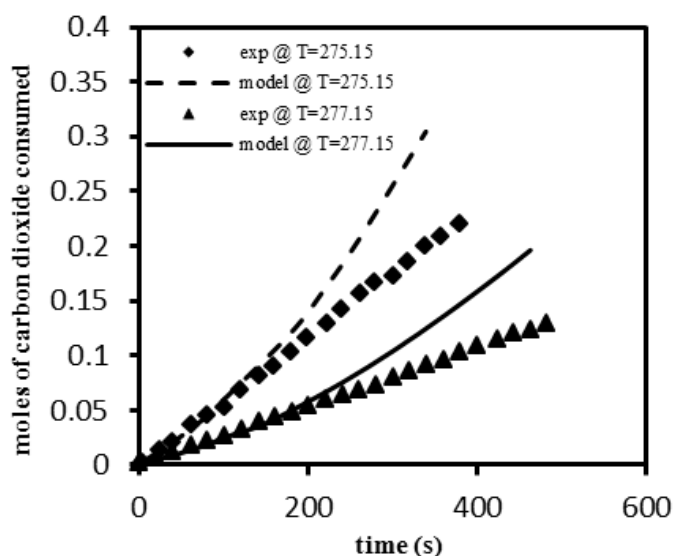
در شکل ۴ مقدار مصرف گاز دی اکسید کربن با گذشت زمان در دمای ۲۷۷٫۱۵ کلوین و در فشارهای ۲۴، ۲۸ و ۳۲ بار با هم مقایسه شده است. در اینجا نیز همانند دو نمودار دیگر با افزایش فشار، هیدرات با سرعت بیش تری تشکیل شده است. درصد متوسط خطای نسبی برای مدل سازی اول ۲۲٫۸ درصد و برای آزمایش های بعدی به ترتیب ۲۸٫۶۲ و ۲۹٫۸۴ درصد به دست آمده است.



شکل ۴. تأثیر فشار آزمایشگاهی روی مقدار مصرف گاز دی اکسید کربن در دمای ۲۷۷٫۱۵ کلوین

در این قسمت تأثیر عامل مهم دیگر یعنی دمای آزمایشگاهی در مقدار مصرف گاز مورد بررسی قرار گرفته است. در شکل ۵ مقدار مصرف گاز دی‌اکسید کربن در دو دمای ۲۷۵/۱۵ و ۲۷۷/۱۵ کلوین در فشار آزمایشگاهی ۳۲ بار نشان داده شده است.

همان‌طور که انتظار می‌رفت در این نمودار هم با افزایش دما در فشار ثابت، مقدار مصرف گاز کاهش یافته است. افزایش دما به دلیل کاهش نیرومحرکه، باعث کاهش مصرف گاز و سرعت تشکیل هیدرات می‌شود. همان‌طور که در نمودارهای ۱ تا ۵ مشاهده شد، نتایج به دست آمده از مدل برای گاز اتان و دی‌اکسید کربن، در ابتدای آزمایش هم‌خوانی بیشتری با نتایج آزمایشگاهی دارد که دلیل این اختلاف می‌تواند کاهش نیرومحرکه تشکیل هیدرات با گذشت زمان باشد و به عبارتی با گذشت زمان مقاومت در برابر انتقال جرم افزایش یافته و مول‌های گازی کم‌تری نسبت به مقدار به دست آمده در مدل صرف تشکیل هیدرات می‌شود.

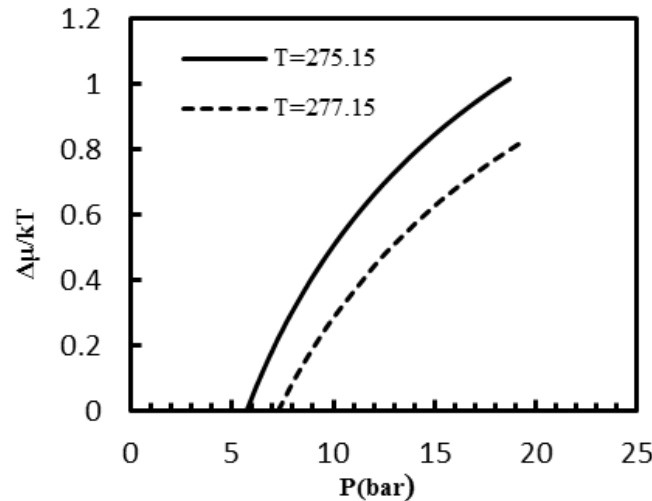


شکل ۵. تأثیر دمای آزمایشگاهی روی مقدار مصرف گاز دی‌اکسید کربن در فشار ۳۲ بار

۲- شرایط حجم ثابت

در این قسمت نتایج آزمایش‌ها در شرایط حجم ثابت آمده است؛ بنابراین به دلیل مصرف گاز، فشار در طول آزمایش کاسته می‌شود. به دلیل تغییر فشار و نیرومحرکه در این قسمت، در هر فشاری یک مقدار متفاوت برای سرعت هسته‌زایی و رشد خواهیم داشت.

یکی از پارامترهای بسیار مهم در پیش‌بینی تشکیل هیدرات نیرومحرکه است. طبق رابطه به دست آمده در مدل برای نیرومحرکه، این پارامتر وابسته به دما و فشار است. در شکل ۶ نمودار تغییرات نیرومحرکه بی‌بعد برای گاز اتان، با تغییر فشار سیستم در دو دمای ۲۷۵/۱۵ و ۲۷۷/۱۵ کلوین آمده است.

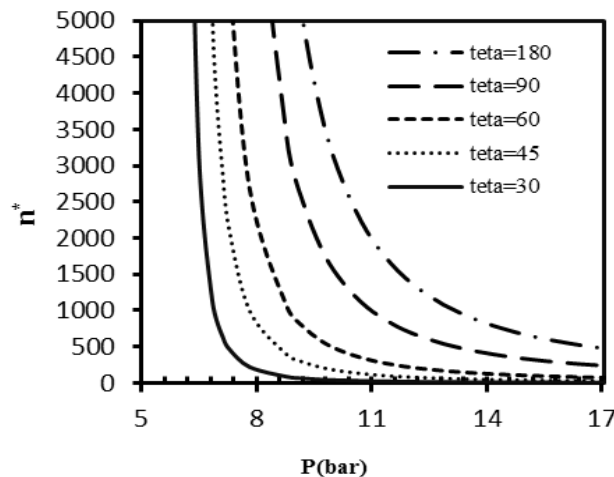


شکل ۶. تغییرات نیرومحرکه بی بعد با فشار برای گاز اتان در دو دمای مختلف

مطابق با نمودار، با افزایش فشار سیستم، نیرومحرکه نیز افزایش می یابد. به عبارتی هر چه اختلاف فشار آزمایشگاهی از فشار تعادلی که برابر با ۵٫۷ بار در دمای ۲۷۵٫۱۵ کلوین و ۷٫۲ بار در دمای ۲۷۷٫۱۵ کلوین است، بیش تر باشد، نیرومحرکه نیز بیش تر خواهد بود.

تعداد خوشه ها یا تعداد واحدهای ساختمانی هسته هایی که برای تشکیل آن ها به یک مقدار بیشینه کار نیاز است و مقدار کار انجام شده برای تشکیل هسته ها، دو پارامتر مهم در بررسی سینتیک تشکیل هیدرات است. در نمودارهای ۲ و ۳ تأثیر نیرومحرکه و کشش سطحی روی دو پارامتر ذکر شده بررسی شده است. در شکل ۷ تعداد واحد ساختمانی هسته های گاز اتان در دمای ۲۷۵٫۱۵ کلوین، به صورت تابعی از فشار در زاویه های تر کنندگی مختلف نشان داده شده است. در این نمودار مقدار نیرومحرکه با ثابت نگه داشتن دما در مقدار ۲۷۵٫۱۵ کلوین و تغییر فشار، تغییر می کند. زاویه ۱۸۰ درجه که مطابق با هسته زایی همگن است و زوایای تر کنندگی ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ درجه برای هسته زایی ناهمگن کلاهیکی بررسی شده اند.

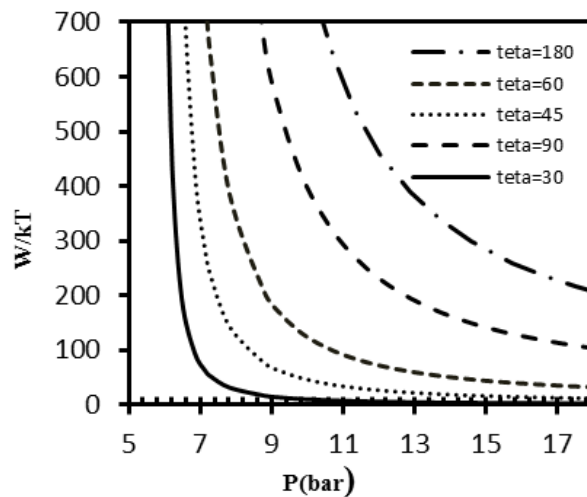
این شکل نشان می دهد، تعداد واحدهای ساختمانی مورد نیاز برای تشکیل یک هسته پایدار با زاویه تر کنندگی رابطه مستقیم و با فشار رابطه عکس دارد. همان طور که از رابطه ۱۴ پیشنهاد شده برای تعداد واحد ساختمانی هسته ها انتظار می رفت ناهمگنی و افزایش فشار باعث کاهش این تعداد می شود.



شکل ۷. تعداد واحد ساختمانی هسته های گاز اتان نسبت به فشار در زوایای تر کنندگی مختلف در دمای ۲۷۵٫۱۵ کلوین

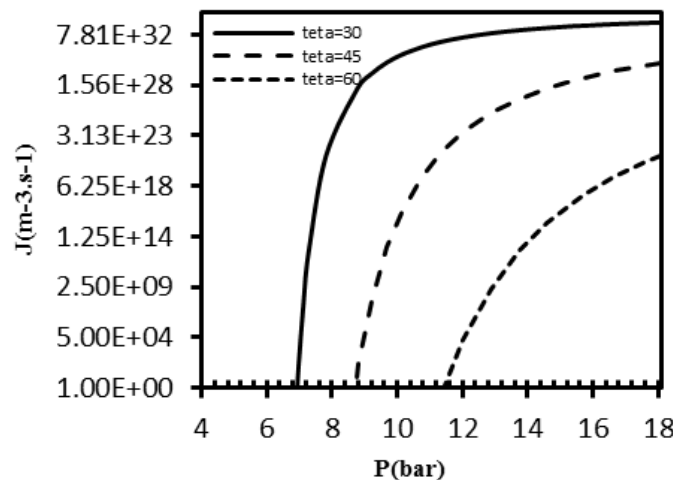
در شکل ۸ یک رفتار مشابه در بیشینه کار لازم برای تشکیل واحدهای ساختمانی اشاره شده مشاهده می‌شود. همان‌طور که انتظار می‌رفت، مقدار انرژی لازم برای تشکیل این واحدهای ساختمانی با زاویه تر کنندگی رابطه مستقیم و با فشار رابطه عکس دارد. این شکل نشان می‌دهد در یک فشار خاص مقدار کار لازم برای هسته‌زایی ناهمگن که زاویه‌های کم‌تر از ۱۸۰ درجه نشان دهنده آن است، کم‌تر و به عبارتی هسته‌زایی ناهمگن متداول‌تر از هسته‌زایی همگن است.

بنابراین هر چه زاویه تر کنندگی کم‌تر باشد و یا هیدرات و سطح همدیگر را بهتر تر کنند، هسته‌زایی با صرف انرژی کم‌تر اتفاق خواهد افتاد.



شکل ۸. مقدار کار لازم برای تشکیل واحدهای ساختمانی هسته‌های اتان نسبت به فشار در زوایای تر کنندگی مختلف و در دمای ۲۷۵/۱۵ کلوین

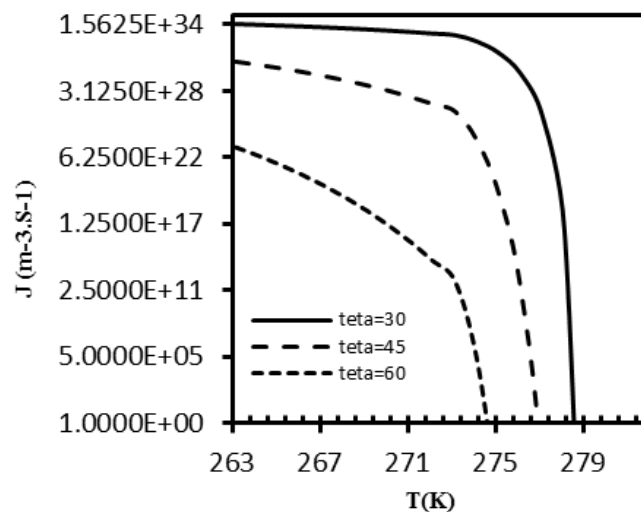
شکل ۹ وابستگی سرعت هسته‌زایی به فشار را در شرایط هم‌دما و در دمای ۲۷۵/۱۵ کلوین روی نمودار نیمه لگاریتمی نشان می‌دهد. این نمودارها برای هسته‌زایی ناهمگن کلاهی می‌باشند که در سه زاویه مختلف ۳۰، ۴۵ و ۶۰ درجه این تغییرات نشان داده شده است.



شکل ۹. سرعت هسته‌زایی ناهمگن گاز اتان نسبت به فشار در دمای ۲۷۵/۱۵ کلوین

با توجه به شکل ۹ سرعت هسته‌زایی با افزایش فشار به‌طور ناگهانی افزایش می‌یابد که دلیل آن، افزایش نیرو محرکه با افزایش فشار است. از طرفی تأثیر فشار هنگامی که هیدرات و سطح همدیگر را بیش‌تر خیس می‌کنند، بیش‌تر است. با در نظر گرفتن هسته‌زایی همگن حتی در فشارهای بالا سرعت هسته‌زایی بسیار ناچیز به‌دست می‌آید و این نشان‌دهنده این است که در این دما هسته‌زایی همگن و هسته‌زایی ناهمگن با زاویه‌های تر کنندگی بزرگ فقط در فشارهای بسیار بالا اتفاق می‌افتد.

در شکل ۱۰ سرعت هسته‌زایی هیدرات گاز اتان نسبت به دما در فشار ثابت ۱۰/۴۸ بار و در سه زاویه تر کنندگی ۳۰، ۴۵ و ۶۰ نشان داده شده است.

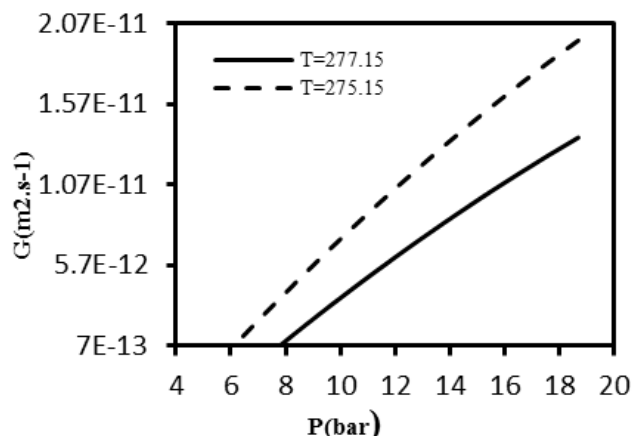


شکل ۱۰. سرعت هسته‌زایی گاز اتان نسبت به دما در فشار ۱۰/۴۸ بار

سرعت هسته‌زایی با افزایش دما که به معنای کاهش نیرو محرکه تشکیل هیدرات است، کاهش می‌یابد. از طرفی با افزایش زاویه تر کنندگی نیز مقدار سرعت هسته‌زایی کاهش یافته است و این بدین معنی است که هر چه به سمت هسته‌زایی ناهمگن با زوایای تر کنندگی بزرگ‌تر و هسته‌زایی همگن پیش می‌رویم هسته‌زایی در دماهای پایین‌تر اتفاق می‌افتد.

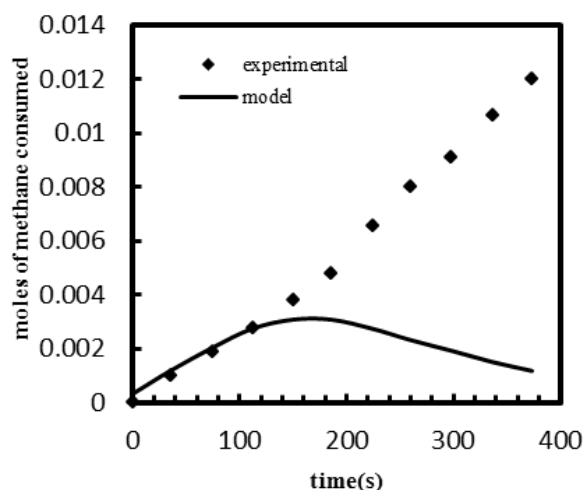
همان‌طور که در دو شکل ۹ و ۱۰ ملاحظه می‌شود، در هر زاویه‌ای یک مقدار آستانه برای فشار و دما وجود دارد که این مقادیر از فشار تعادلی بیش‌تر و از دمای تعادلی کم‌تر است. این فشار و دما، فشار و دمای لازم برای رسیدن محلول به حالت فوق اشباع است. با افزایش زاویه و یا کاهش تمایل به تر کنندگی سطح، دمای آستانه به سمت دماهای پایین‌تر و فشار آستانه به سمت فشارهای بالاتر سوق می‌یابد.

در شکل ۱۱ وابستگی سرعت رشد به نیرو محرکه تشکیل هیدرات اتان در دماهای ۲۷۵/۱۵ و ۲۷۷/۱۵ کلوین نشان داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش فشار که به معنای افزایش نیرو محرکه است، سرعت رشد افزایش یافته و با افزایش دما در یک فشار خاص نیرو محرکه و در نهایت سرعت رشد کاهش می‌یابد.



شکل ۱۱. سرعت رشد هیدرات اتان نسبت به فشار در دو دمای مختلف

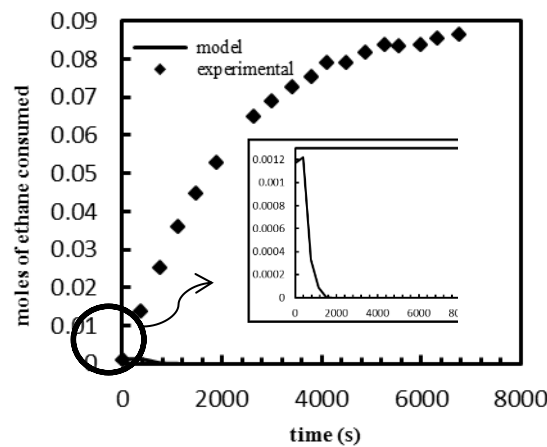
در این قسمت مقدار مصرف گاز متان با گذشت زمان و در شرایط حجم ثابت مدل سازی شده است. این مدل سازی برای دمای ثابت ۲۷۵/۱۵ کلوین و فشار اولیه ۴۸/۵ بار انجام شده است. نتایج در شکل ۱۲ نشان داده شده است.



شکل ۱۲. مقدار مول متان مصرف شده با گذشت زمان در دمای ۲۷۵/۱۵ کلوین و فشار اولیه ۴۸/۵ بار

با استفاده از این مدل برای آزمایش حجم ثابت، مشاهده می شود بعد از یک فاصله زمانی، نتایج آزمایشگاهی و مدل با یکدیگر همخوانی ندارند. برای مثال در شکل ۱۲ فقط در ۱۵۰ ثانیه اول این نتایج مطابقت دارند و پس از آن مدل سازی، کاهش در مقدار مول های مصرفی را با گذشت زمان نشان می دهد. دلیل این موضوع این است که تغییر در نیرو محرکه تأثیر چندانی روی سرعت رشد نمی گذارد، در حالی که سرعت هسته زایی شدیداً به مقدار نیرو محرکه حساس است. برای مثال در فشار ۴۷/۳ بار مقدار سرعت رشد $۱۰^{-۱۱} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ و $۱/۳۳ \times ۱۰^{-۹} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ است و زمانی که فشار به ۴۷/۱ بار می رسد، مقدار سرعت رشد و هسته زایی به ترتیب برابر با $۱/۳۱ \times ۱۰^{-۱۱} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ و $۳/۶ \times ۱۰^{-۸} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ خواهد بود. مشاهده شده که تأثیر کاهش فشار روی سرعت هسته زایی بسیار بیش تر از تأثیر فشار روی سرعت رشد است. در این قسمت نیز همانند مدل سازی فرآیند در فشار ثابت، کشش سطحی مؤثر با برآزش کردن زاویه در ۴۵/۷ درجه به دست آمده است.

مدل‌سازی مقدار گاز اتان مصرف شده با گذشت زمان در دما و فشار ۲۷۷/۱۵ کلوین و ۱۸٫۷ بار و در شرایط حجم ثابت در شکل ۱۳ آمده است.



شکل ۱۳. مقدار مول اتان مصرف شده با گذشت زمان در دمای ۲۷۷/۱۵ کلوین و فشار اولیه ۱۸٫۷ بار

در این نمودار نیز رفتاری مشابه با رفتار گاز متان در حالت حجم ثابت مشاهده می‌شود، با این تفاوت که در این نمودار به علت تغییرات زیاد فشار نتایج مدل‌سازی با نتایج آزمایشگاهی اختلاف زیادی دارد.

نتیجه‌گیری

در حالت فشار ثابت، به دلیل ثابت بودن نیرومحرکه، عدد یکتایی برای سرعت رشد و هسته‌زایی به دست می‌آید ولی در حالت حجم ثابت با گذشت زمان و رسیدن فشار به فشار تعادلی، مقدار نیرومحرکه کاهش یافته و در نهایت صفر می‌شود.

با افزایش نیرومحرکه و کاهش کشش سطحی تعداد واحدهای ساختمانی هیدرات که برای تشکیل آن‌ها یک مقدار بیشینه کار نیاز است و همچنین مقدار کار لازم برای تشکیل هسته‌ها کاهش می‌یابد؛ بنابراین افزایش فشار، کاهش دما و همچنین کاهش زاویه تر کنندگی باعث بهبود فرآیند تشکیل هیدرات خواهد شد. سرعت هسته‌زایی که یکی از پارامترهای مهم در به دست آوردن سرعت تشکیل هیدرات است، نیز با افزایش نیرومحرکه و کاهش کشش سطحی، افزایش می‌یابد؛ بنابراین سرعت هسته‌زایی همگن کم‌تر از هسته‌زایی ناهمگن خواهد بود و هسته‌زایی همگن فقط در دماهای بسیار پایین و فشارهای بسیار بالا اتفاق خواهد افتاد.

با بررسی نتایج حاصل از این دو آزمایش فشار ثابت و حجم ثابت نتیجه می‌گیریم مدل‌سازی سینتیک تشکیل هیدرات با استفاده از مدل ارائه شده توسط کاشچیو و فیروزآبادی فقط برای حالت فشار ثابت کاربرد دارد. چون سرعت هسته‌زایی به مقدار نیرومحرکه بسیار حساس است و در آزمایش حجم ثابت فشار افت می‌کند، به دنبال آن سرعت هسته‌زایی نیز با شدت بیش‌تری افت کرده و روی مقدار مول گاز مصرف شده تأثیر گذاشته و مقادیری بسیار کم‌تر از مقادیر واقعی را به دست می‌دهد.



فهرست علائم

N_{Ava}	Avogadro's Number
$k (m^2.kg/s^2.K^1)$	Boltzmann Constant
m	Constant
c	Constant for Spherical Nucleus
b	Dimensionless Shape Factor
$\Delta\mu (J)$	Driving Force
$C_e (m^{-3})$	Equilibrium Solubility of The Gas Component
$D (m^2/s)$	Gas Diffusivity in the Aqueous Solution
$M(t) (mole)$	Gas Mole Number
G	Growth Constant
X_{hj}	Hydrate Composition of Gas
$\rho_h (gr/cm^3)$	Hydrate Density
n_w	Hydration Number
$M_o (mole)$	Initial Gas Mole Number
$A (m^{-3}.s^{-1})$	Kinetic Parameter for Hydrate Formation
$M_w (gr/mole)$	Molecular Weight
$M_h (gr/mole)$	Molecular Weight of Hydrate
$J (m^{-3}.s^{-1})$	Nucleation Rate
W	Nucleation Work
n^*	Number of Building Units
v_i	Number of Cavities
N_w	Number of Water Molecule
$P (bar)$	Pressure
$V_s (cm^3)$	Solution Volume
ε	Sticking Coefficient
$Q (m^2/s)$	Supersaturation-Independent Kinetic Factor
$\sigma (J/m^3)$	Surface Energy
Ψ	Surface Energy Factor
$T (K)$	Temperature of System
y_{ij}	The Fractional Filling
$t(s)$	Time
$v\Delta (nm^3)$	Volume Difference
$v_h (nm^3)$	Volume Hydrate Building Unit
$V_{cell} (nm^3)$	Volume of Hydrate Unit Cell
$v_w (nm^3)$	Volume of Water Molecule
$\theta (deg)$	Wetting Angle
$\psi(x)$	Wetting Factor
z	Zeldovich Factor

زیرنویس‌ها

ef	Effective
e	Equilibrium
h	Hydrate
w	Water

- [1] E. D. Sloan Jr and C. Koh, Clathrate hydrates of natural gases: CRC press,., third edition, 2007.
- [2] J. Rajnauth, M. Barrufet, and G. Falcone, "Hydrate formation: considering the effects of pressure, temperature, composition and water," *Energy Science and Technology*, vol. 4, pp. 60-67, 2012.
- [3] S. Al-Adel, J. A. Dick, R. El-Ghafari, and P. Servio, "The effect of biological and polymeric inhibitors on methane gas hydrate growth kinetics," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 267, pp. 92-98, 2008.
- [4] M. Atilhan, E. Deniz, F. Benyahia, and S. Aparicio, "Advances of Natural Gas Technology," Chapter 7, pp. 193 – 212, 2012.
- [5] C. P. Ribeiro and P. L. Lage, "Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions," *Chemical Engineering Science*, vol. 63, pp. 2007-2034, 2008.
- [6] E. M. Freer, M. S. Selim, and E. D. Sloan, "Methane hydrate film growth kinetics," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 185, pp. 65-75, 2001.
- [7] M. Mork and J. S. Gudmundsson, "Hydrate formation rate in a continuous stirred tank reactor: experimental results and bubble-to-crystal model," in *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates*, Yokohama, 2002.
- [8] J. R. Avendaño-Gómez, R. Limas-Ballesteros, and F. García-Sánchez, "Modeling of trichlorofluoromethane hydrate formation in aw/o emulsion submitted to steady cooling," *International journal of thermal sciences*, vol. 45, pp. 494-503, 2006.
- [9] Y.-T. Luo, J.-H. Zhu, S.-S. Fan, and G.-J. Chen, "Study on the kinetics of hydrate formation in a bubble column," *Chemical engineering science*, vol. 62, 2007, pp. 1000-1009.
- [10] P. Naeiji and F. Varaminian, "Experimental study and kinetics modeling of gas hydrate formation of methane-ethane mixture," *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, vol. 38, pp. 273-283, 2013.
- [11] M. Karamoddin, F. Varaminian, and M. Daraee, "Experimental measurement and kinetic modeling of ethane gas hydrate in the presence of sodium dodecyl sulfate surfactant," *Gas Processing Journal*, vol. 1, pp. 1-12, 2013.
- [12] L. Mu, S. Li, Q.-L. Ma, K. Zhang, C.-Y. Sun, G.-J. Chen, et al., "Experimental and modeling investigation of kinetics of methane gas hydrate formation in water-in-oil emulsion," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 362, pp. 28-34, 2014..
- [13] D. Kashchiev and A. Firoozabadi, "Nucleation of gas hydrates," *Journal of crystal growth*, vol. 243, pp. 476-489, 2002.
- [14] D. Kashchiev and A. Firoozabadi, "Induction time in crystallization of gas hydrates," *Journal of crystal growth*, vol. 250, pp. 499-515, 2003..
- [15] B. ZareNezhad, M. Mottahedin, and F. Varaminian, "A new approach for determination of single component gas hydrate formation kinetics in the absence or presence of kinetic promoters," *Chemical Engineering Science*, vol. 137, pp. 447-457, 2015.