

بررسی سینیتیک تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در راکتور همزن دار در شرایط حجم ثابت

امیر فرهادی^۱، وحید محبی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی فرآوری و انتقال گاز، دانشگاه صنعت نفت، دانشکده نفت اهواز

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعت نفت، دانشکده نفت اهواز

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۲/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۷/۱۲

پیام‌نگار: mohebbi@put.ac.ir

چکیده

هیدرات‌های گازی از دو دیدگاه ترمودینامیکی و سینیتیکی مطالعه می‌شوند. با وجود مطالعات فراوانی که در بخش ترمودینامیکی هیدرات صورت گرفته، سینیتیک هیدرات‌ها نیازمند مطالعه و بررسی‌های بیشتری است. در این کار، تشکیل هیدرات گاز کربن دی اکسید در یک راکتور همزن دار، در شرایط دما و حجم ثابت، بررسی شده است. نتایج آزمایشگاهی بیانگر این است که سرعت مصرف گاز در مرحله رشد بلورهای هیدرات، نسبتاً ثابت است. براساس داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده و با استفاده از مدل سینیتیکی ارائه شده، در هر آزمایش ضریب انتقال جرم تعیین شد. ضریب انتقال جرم با کاهش فشار ناشی از جذب گاز توسط هیدرات، کاهش می‌یابد. بهره‌گیری از نگرش انتقال جرم باعث ساده‌تر شدن معادلات و در نتیجه آسانی پیش‌بینی رشد هیدرات‌های گازی است.

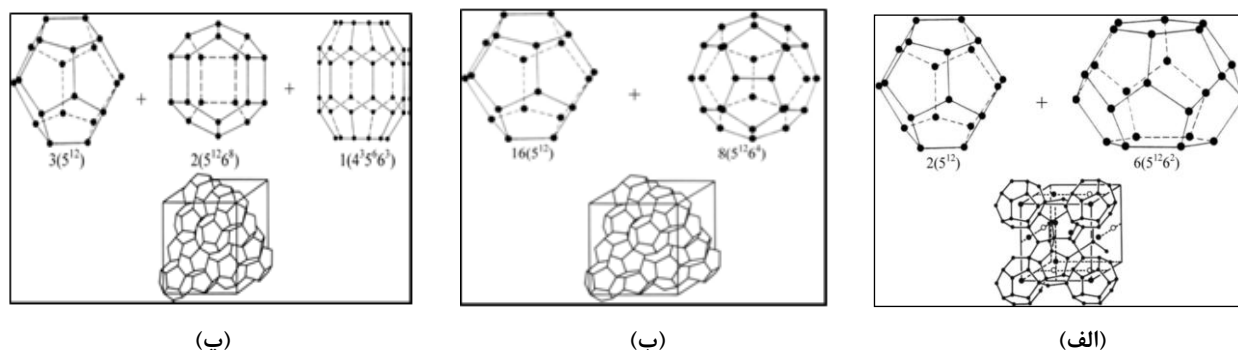
کلیدواژه‌ها: هیدرات‌های گازی، سینیتیک، ضریب انتقال جرم، کربن دی اکسید، راکتور همزن.

۱. مقدمه

هیدرات‌ها، جامدهای بلوری‌اند که در آن‌ها ترکیبات گازی سبک مانند متان، اتان، پروپان، کربن دی اکسید و نیتروژن به عنوان مولکول‌های مهمان در حفره‌های آبی، که نقش مولکول‌های میزبان را دارند، حبس می‌شوند [۱]. هیدرات‌های گازی، بسته به اندازه مولکول‌های گاز، می‌توانند سه نوع ساختار بلوری I، II و H تولید کنند [۲]. برای اولین بار، مطالعه روی هیدرات گازی به علت مشکلات حاصل از تشکیل هیدرات در خطوط انتقال مواد

هیدروکربنی، شروع شده و ماهیت تحقیق‌های انجام شده روی آن با هدف جلوگیری از تشکیل هیدرات و حل مشکلات ایمنی و فرایندی حاصل از آنها بوده است [۳ و ۴]. بررسی‌های آزمایشگاهی حاکی از این است که هیدرات گازی، ظرفیت بالایی برای ذخیره‌سازی گاز طبیعی دارد [۵]. همچنین، از هیدرات گازی در فرایند شیرین‌سازی آب، تغلیظ محلول‌ها و یا جداسازی برخی از گازها می‌توان بهره گرفت [۶-۹]. یکی دیگر از کاربردهای پیش‌بینی شده برای هیدرات گازی، استفاده از آن برای انتقال گاز طبیعی است [۱۰].

* اهواز، دانشگاه صنعت نفت، دانشکده نفت اهواز، گروه فرآوری و انتقال گاز



شکل ۱. شبکه بلوری هیدرات، (الف) ساختار I، (ب) ساختار II، (پ) ساختار H.

تاکنون مطالعات و تحقیقات بسیاری در مورد اندازه‌گیری سرعت تشکیل هیدرات در مرحله رشد انجام گرفته است. سرعت تشکیل هیدرات معمولاً به صورت سرعت گاز مصرف شده بیان می‌شود. در سال ۱۹۸۳، ویسنیاکاس و بیشنوی^۱ اولین مدل سینتیکی مورد قبول، مخصوصاً برای هیدروکربن‌ها را ارائه کردند. آنان سرعت تشکیل هیدرات را به صورت سرعت مصرف گاز در یک راکتور نیمه بسته محاسبه کردند و نتیجه گرفتند که سرعت وابسته به سطح تماس گاز-آب، فشار، دما و مقدار سرکردن است [۷]. انگلوز و همکاران^۲ در سال ۱۹۸۷، آزمایش‌های سینتیکی برای تشکیل هیدرات‌های اتان و متان را در دستگاهی آزمایشی انجام دادند و مدلی برای توضیح داده‌ها ارائه کردند که متشکل از نظریه‌های تبلور و انتقال جرم در سطح گاز-مایع بود. آنها رابطه زیر را برای سرعت رشد هیدرات ارائه کردند:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_p = K^* A_p (f - f_{eq}) \quad (1)$$

$$\frac{1}{K^*} = \frac{1}{K_r} + \frac{1}{K_d} \quad (2)$$

که در آن K^* ثابت کلی واکنش رشد هیدرات، K_r سرعت واکنش در سطح تماس شبکه خالی، K_d ثابت انتقال جرم گاز محلول از فاز محلول به سطح تماس آب-بلور، و A_p سطح تماس برای هر ذره هیدرات است. نیروی محرکه رشد اختلاف فوگاسیته گاز در حالت تعادلی و فوگاسیته گاز در دمای آزمایش است [۱۸].

هیدرات کربن دی اکسید، ماده برفی شکل و سفید رنگی است که در دمای کمتر از ۲۸۳ کلوین و در بازه فشاری گسترده‌ای می‌تواند وجود داشته باشد. این هیدرات به شکل ساختار I بلوری می‌شود که یک واحد سلولی آن متشکل از ۴۶ مولکول آب و ۸ مولکول کربن دی اکسید و دارای حفره‌های کوچک و بزرگ با نسبت ۱:۳ است [۱۱]. هر چند شواهد آزمایشگاهی در مورد ساختار نوع II این ماده در دمای نزدیک به نقطه ذوب یخ وجود دارد [۱۴-۱۲]. مطالعه در مورد هیدرات‌های گازی از دو دیدگاه ترمودینامیکی و سینتیکی انجام می‌شود. در مطالعه ترمودینامیکی شرایط دمایی و فشاری تشکیل هیدرات، و در مطالعه سینتیکی سرعت تشکیل رشد بلورهای هیدرات گازی را بررسی می‌کنند. امروزه، با توجه به روند رو به رشد مصرف بازدارنده‌های سینتیکی (که سرعت تشکیل هیدرات را تحت تأثیر قرار می‌دهند)، بررسی سینتیک تشکیل هیدرات گازی رو به افزایش است. برای تعیین سرعت تشکیل و رشد بلورهای هیدرات، از معادلات مختلفی استفاده می‌شود که پیچیده و نیازمند محاسبات بسیاری‌اند [۱۵].

۲. مدل‌سازی سینتیکی رشد هیدرات

تشکیل هیدرات در دو مرحله انجام می‌شود: ۱. هسته‌زایی؛ ۲. رشد بلور. مرحله هسته‌زایی عبارت است از مرحله‌ای که طی آن خوشه‌های اولیه شروع به رشد می‌کند تا هنگامی که به اندازه‌ای، به نام ابعاد بحرانی هسته، برسند. این مرحله تنها زمانی اتفاق می‌افتد که فاز آبی از مولکول‌های مهمان فوق اشباع شود. مرحله رشد مرحله‌ای است که در آن هسته‌های تشکیل شده شروع به رشد می‌کنند و قالب هیدرات را به وجود می‌آورند [۱۶].

1. Vysniauskas -Bishnoi

2. Englosez, et al.

3. $(f - f_{eq})$

هیدرات‌های گازی به کار گرفته شد. چندین آزمایش در حجم ثابت و دمای ثابت، در یک راکتور همزده برای اندازه‌گیری سرعت مصرف کربن دی اکسید انجام گرفت. بنابر مدل سینیتیکی با رویکرد انتقال جرم، ضرایب انتقال جرم در دما و فشارهای مختلف برای کربن دی اکسید در ضمن تشکیل هیدرات تعیین شد. در حالت کلی، بعد از مرحله هسته‌زایی شش مرحله برای رشد هیدرات می‌توان فرض کرد:

۱. انتقال جرم از فاز گاز به سطح مشترک گاز-مایع؛
۲. تعادل ترمودینامیکی در سطح مشترک گاز-مایع؛
۳. انتقال جرم به صورت نفوذ مولکولی از سطح مشترک گاز-مایع به لایه‌ای نازک از مایع؛
۴. انتقال جرم در فاز مایع؛
۵. انتقال جرم اطراف ذرات هیدرات به صورت نفوذ مولکولی؛
۶. واکنش تشکیل هیدرات.

در شکل (۱) مراحل یادشده در بالا را مشاهده می‌کنید. محبی و همکاران با توجه به آزمایش‌هایی که انجام دادند پی بردند که انتقال جرم در لایه مایع بعد از سطح مشترک گاز-مایع (مرحله سوم)، کنترل‌کننده تشکیل هیدرات است. به بیان دیگر، سایر مقاومت‌ها در برابر مقاومت انتقال جرم در این ناحیه چشم‌پوشیدنی است. بر همین اساس، روابط زیر را جهت ارائه مدلی برای آهنگ مصرف هیدرات به کار بردند [۲۰]:

اسکوبورگ^۱ و راسموسن، در سال ۱۹۹۴ براساس آنالیزهای بحرانی مدل انگلوز و همکاران در سال ۱۹۸۷، ساده‌سازی‌هایی انجام دادند؛ فرض شد که مقاومت در برابر مقاومت انتقال جرم در طول تشکیل هیدرات، برای نفوذ گاز حل شده از سطح تماس گاز-مایع به توده مایع است. در نتیجه، سرعت مصرف گاز از این قرار به دست آمد:

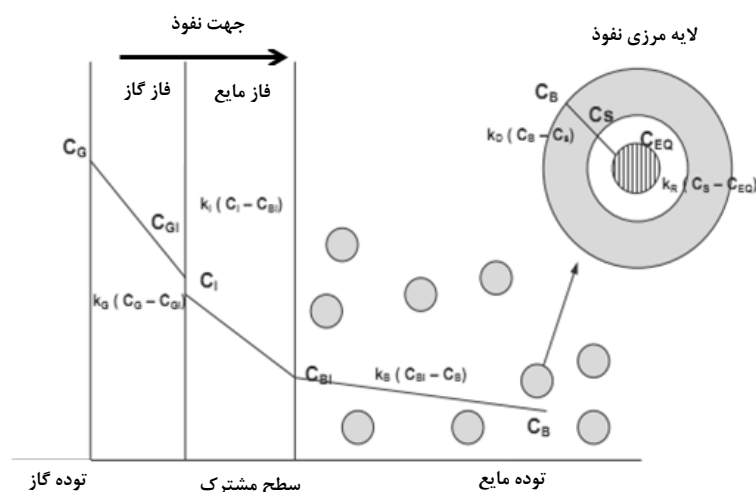
$$\frac{dn}{dt} = k_L A_{GL} C_w^o (x_{int} - x_b) \quad (3)$$

که در آن، k_L ، ضریب انتقال جرم در سطح گاز-مایع، x_{int} کسر مولی در مایع در حالت تعادل با گاز در سطح مشترک، و x_b کسر مولی گاز در توده مایع در حالت تعادل با فاز هیدرات برای شرایط عملیاتی راکتور است. معادله (۳) برای مخلوط گازها شامل هیدرات گاز طبیعی، به این قرار بیان می‌شود:

$$\frac{dn_T}{dt} = \sum_{i=1}^{NG} \left(\frac{dn_i}{dt} \right) = C_w^o \sum_{i=1}^{NG} k_{L,i} A_{GL} (x_{int,i} - x_{b,i}) \quad (4)$$

در سال ۲۰۱۲ محبی و همکاران با انجام آزمایش‌هایی پی بردند که در خلال تشکیل هیدرات، بیشترین مقاومت در برابر انتقال جرم در فاز مایع پیش می‌آید. آنها بر همین اساس، مدل ارائه شده اسکوبورگ و راسموسن را گسترش دادند [۲۰].

در این تحقیق، گاز کربن دی اکسید برای بررسی سینیتیک تشکیل



شکل ۲. طرح نموداری از انتقال جرم در خلال تشکیل هیدرات [۲۰].

1. Skovborg-Rasmussen

غلظت‌ها (ترکیب‌ها) است. آنها از محاسبات فلش برای تعیین ترکیب گاز در فاز مایع استفاده می‌کنند، در حالی که در مدل مجبی و همکاران، فرض شده است که ترکیب در فاز مایع (بعد از هسته‌زایی) شتابان به شرایط تعادلی متناظر تغییر می‌کند [۲۰].

به منظور محاسبه X_I و X_B ، از قانون هنری برای تعیین حلالیت گازهای سبک در آب استفاده می‌شود:

$$y_i P \phi_i^v = X H_i \quad (8)$$

که در آن ϕ_i^v ، y_i و H_i ، به ترتیب، ضریب فوگاسیته، ترکیب و ثابت قانون هنری برای جزء i هستند. ثابت هنری به شدت تابع دماست و از فشار پیروی ضعیفی می‌کند. در این تحقیق، سعی شده است برای بالا بردن دقت محاسبات اثر فشار نیز لحاظ شود؛ به همین خاطر معادله کریچوسکی - کازارونسکی^۱، به کار می‌گیرند [۲۱]:

$$\ln(H_{v,i}) = \ln H_{v,i}^{(P_1^S)} + \frac{\bar{v}_i^\infty (P - P_1^S)}{RT} \quad (9)$$

$$\frac{dn_H}{dt} = \frac{C_I - C_{eq}}{\left(\frac{1}{A_{V-L}}\right) \left(\frac{1}{k_L}\right)} = A_{V-L} k_L (C_I - C_{eq}) \quad (5)$$

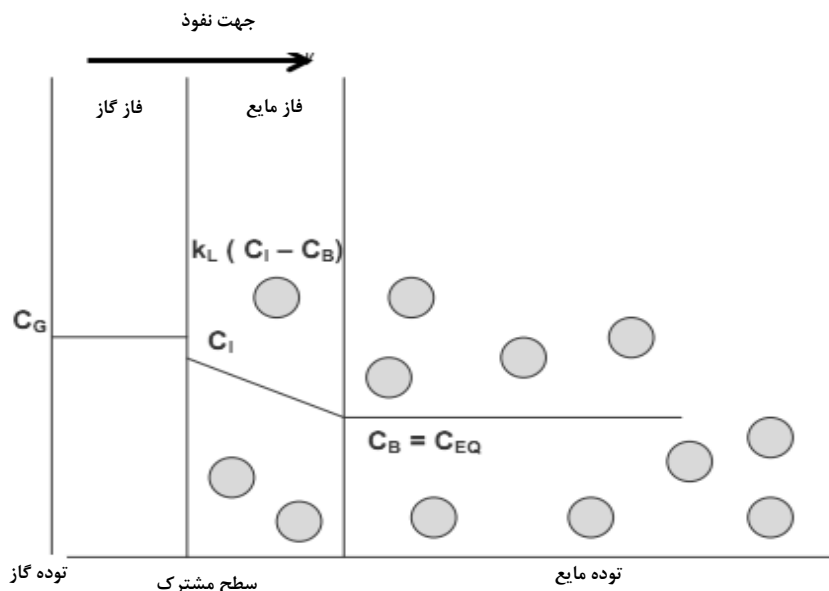
که C_I و C_{eq} ، به ترتیب؛ غلظت در سطح مشترک و غلظت در فاز مایع در حالت تعادل با گازند. در معادله بالا، A_{V-L} سطح مشترک گاز-مایع و k_L ضریب انتقال جرم در لایه مایع نزدیک به سطح مشترک گاز-مایع است. همچنین، در این مدل C_B (غلظت در توده مایع) و C_S (غلظت در نزدیکی ذرات هیدرات) و C_{eq} برابرند. بنابراین رابطه بالا را می‌توان از این قرار بازنویسی کرد:

$$\frac{dn_H}{dt} = A_{V-L} k_L (C_I - C_{eq}) = A_{V-L} k_L (C_I - C_B) \quad (6)$$

اگر C_W ، X_I و X_B ، به ترتیب، نمایانگر غلظت آب و کسر مولی گاز در سطح مشترک گاز-مایع و توده مایع باشند، سرانجام رابطه زیر برای سرعت مصرف گاز از طریق هیدرات حاصل می‌شود:

$$\frac{dn_H}{dt} = A_{V-L} k_L C_W (X_I - X_B) \quad (7)$$

مهم‌ترین تفاوت مدل ارائه شده با مدل اسکوبورگ در روش محاسبه



شکل ۳. طرح نموداری نیمرخ غلظت در خلال تشکیل هیدرات [۲۰].

1. Krichevsky-Kasarnovsky

در این روابط، T ، $H_{v,1}$ و $\bar{v}_v^\infty$ ، به ترتیب، بر حسب کلوین، مگا پاسکال و سانتی‌متر مکعب بر مول بیان می‌شوند. برای محاسبه فوگاسیته در معادله (۸)، از معادله حالت سوآو-ردلیش-کوانگ^۱ استفاده می‌شود [۲۳]. هم چنین X_B و X_I ، نیز، به ترتیب، در دمای سیستم و فشار عملیاتی^۲ و دمای سیستم و فشار تعادلی^۳ تعیین می‌شوند. در دمایی مشخص، فشار تعادلی تشکیل هیدرات با بهره‌گیری از ۳۷ داده آزمایشگاهی تعیین می‌شود [۲]. با استفاده از این داده‌ها یک چندجمله‌ای درجه سوم برای محاسبه فشار تعادلی تشکیل هیدرات به کار گرفته می‌شود (معادله (۱۲)). محدوده آزمایش در شکل (۴) نشان داده شده است که در محدوده ای میان منحنی تعادلی تشکیل هیدرات و منحنی فشار بخار-مایع گاز کربن دی اکسید است.

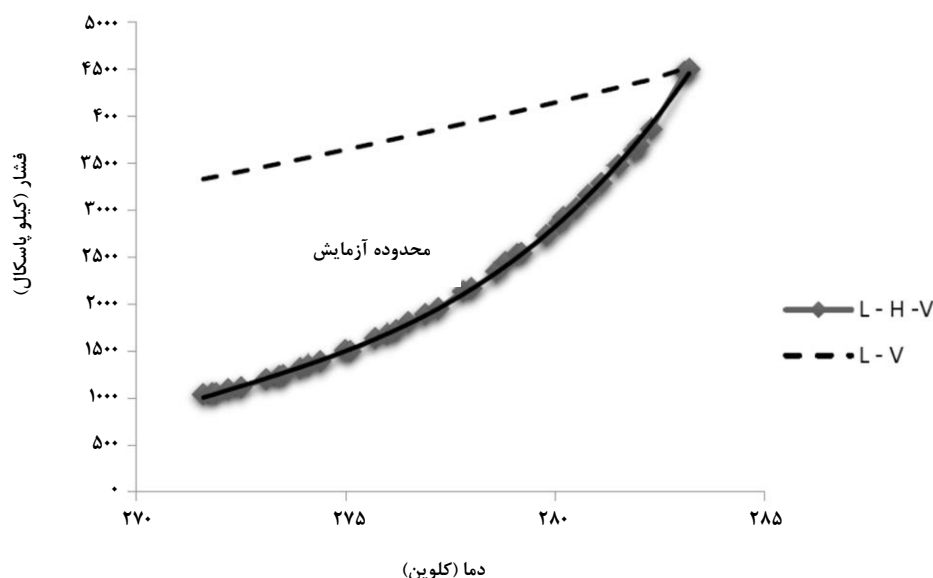
$$P_{Eq}(\text{kPa}) = 1.3554 (T/K)^3 - 110.62128 (T/K)^2 + 30.108505060 (T/K) - 27337322.7$$

$$(12) \quad \bar{v}_v^\infty = 1799.36 - 17.8218 T + 0.659297 T^2 - 1.0579$$

$$\times 10^{-4} T^3 + 6.2 \times 10^{-8} T^4 \quad (11)$$

که $H_{v,1}$ ثابت هنری حل شونده ۲ در حلال ۱ در دما و فشار سیستم، و $H_{v,1}^{(P^S)}$ ثابت هنری در دمای سیستم و در فشار P_1^S (فشار بخار حلال خالص) است که آن را معمولاً برابر فشار مرجع (معمولاً یک بار) در نظر می‌گیرند. $\bar{v}_v^\infty$ و R ، به ترتیب، نشانگر حجم مولی جزیی حل شونده در حلال و ثابت گازها $(\frac{J}{mole K})$ است. برای تعیین $H_{v,1}^{(P^S)}$ و $\bar{v}_v^\infty$ ، به ترتیب، از روابط زیر استفاده می‌شود [۲۲]:

$$\frac{\ln(H_{v,1}) = \frac{7668}{T} - 28.17}{1} + \times 10^{-4} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{7668}{T} \times 10^{-6} \left(\frac{1}{T^2} \right) + 997/2 \times 10^{-8} \left(\frac{1}{T^2} \right) \quad (10)$$



شکل ۴. منحنی فشار تعادلی هیدرات (L-H-V) و فشار بخار کربن دی اکسید (L-V) [۲].^۱

1. Soave-Redlich-Kwong

2. Operation Pressure

3. Equilibrium Pressure

دور بر دقیقه (rpm)	$A_{V-L} \times 10^6 (m^2)$
۲۵۰	۲۹٫۸
۳۰۰	۳۱٫۲
۳۵۰	۳۲٫۸

۴. نتایج و بحث

آزمایش‌ها در چهار دمای مختلف و در شرایط دمای ثابت و حجم ثابت در راکتوری مجهز به همزن مغناطیسی خارجی انجام گرفت. در شکل‌های (۳) تا (۶)، فشار راکتور و سرعت مصرف گاز را در خلال تشکیل هیدرات مشاهده می‌کنید. نقاط موجود در شکل‌ها بیانگر فشار گاز در آن لحظه‌اند که در طول تشکیل هیدرات، پیوسته کاهش می‌یابد که ناشی از مصرف گاز در فاز هیدرات است. همان‌طور که پیش‌بینی می‌شد، سرعت کاهش فشار در ابتدای هر آزمایش اندکی از انتهای آن کمتر است. از آنجا که حجم گاز (مقدار مول) در طول آزمایش ثابت است، مصرف، از فاز گاز به کاسته شدن از فشار گاز در طول آزمایش منجر خواهد شد. به منظور محاسبه سرعت مصرف گاز به وسیله هیدرات، منحنی درجه دومی بر نمودارهای مول-زمان برازش شد که شیب این منحنی در هر لحظه بیانگر سرعت مصرف گاز است. نتایج نشان می‌دهند که سرعت مصرف گاز توسط هیدرات تقریباً به صورت خطی با زمان تغییر می‌کند. در هر آزمایش، با اندازه‌گیری سرعت مصرف گاز، حلالیت گاز بنابر معادله (۸) تعیین شد، و سپس با استفاده از معادله (۷) ضریب انتقال جرم مشخص شده است، که مقادیر آن در در ابتدا و انتهای آزمایش در جدول (۲) ارائه شده است. بزرگی ضرایب انتقال جرم در حدود ضرایب انتقال جرم در حدود $10^{-5} m/s$ است. در شکل‌های (۱۰) تا (۱۳) تغییرات ضریب انتقال جرم را در طول آزمایش مشاهده می‌کنید. همان‌طور که مشخص است، با کاهش فشار در هر آزمایش، ضریب انتقال جرم نیز کاهش می‌یابد و در ابتدای آزمایش بیشینه مقدار خود را خواهد داشت و در انتهای آزمایش به کمترین مقدار می‌رسد که می‌توان این موضوع را از این قرار تفسیر کرد که اگر فرض شود تشکیل هیدرات یک تغییر فیزیکی است که تعدادی از مولکول‌های گاز و مولکول‌های گاز با هم ترکیب شده و فاز جامدی را به وجود می‌آورند. بنابراین، با

کلیه آزمایش‌ها در دمای ثابت و حجم ثابت انجام گرفت. قبل از تزریق آب، با استفاده از پمپ خلأ داخل راکتور را خلأ می‌کنند تا هر گونه هوا و گاز از داخل راکتور خارج شود. $10^{-6} m^3 \times 90$ آب مقطر برای هر آزمایش به داخل راکتور تزریق می‌شود. سپس راکتور را با گاز کربن دی‌اکسید تا فشاری کمتر از فشار تعادلی تشکیل هیدرات در دمای آزمایش، پر می‌کنند تا دستگاه سردساز (سیر کولاتور) به دمای مطلوب برسد. همزن را نیز در دوره‌های پایین قرار می‌دهند تا بتواند شرایط دمایی همگنی درون راکتور برقرار کند. هنگامی که دمای راکتور به دمای آزمایش رسید، فشار درون راکتور را تا فشار آزمایش با تزریق گاز کربن دی‌اکسید افزایش می‌دهند و دور همزن نیز روی دور مورد نظر قرار داده می‌شود. طراحی دستگاه چنان است که تشکیل هیدرات قابل رویت باشد. فشار راکتور هر سی ثانیه ثبت و طبق روابط زیر مقدار مول گاز و سرعت مصرف گاز تعیین می‌شود:

$$n_H = \frac{P \times (V_{reactor} - V_W)}{Z \times R \times T_{exp}} \quad (13)$$

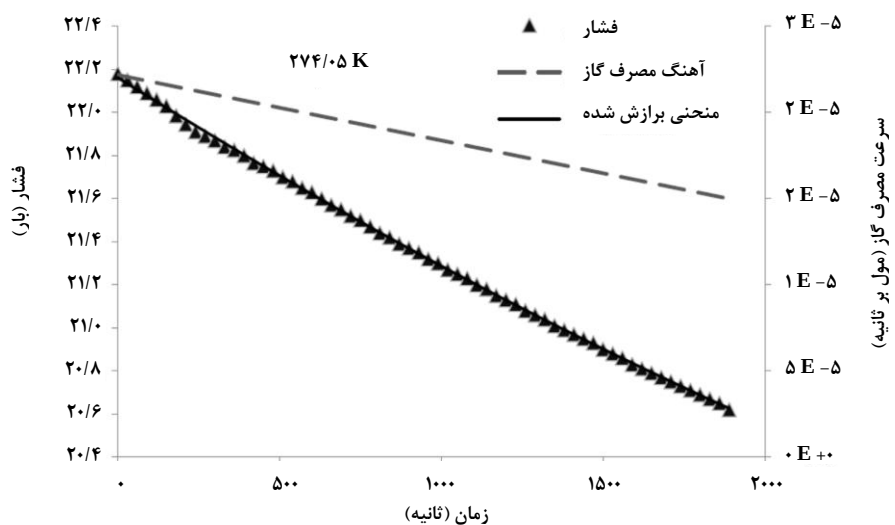
$$r_V = \frac{dn_H}{dt} = -\frac{n_{V,t+\Delta t} - n_{V,t}}{\Delta t} \quad (14)$$

که V_W و $V_{reactor}$ به ترتیب، حجم راکتور و حجم آب است. Z ، ضریب تراکم‌پذیری است که با معادله حالت سواو-ردلیش-کوانگ^۱ در T_{exp} و P (فشار در هر لحظه از آزمایش) تعیین می‌شود. همه آزمایش‌ها در محدوده‌ای بین منحنی تعادلی هیدرات و فشار بخار انجام می‌شود. با توجه به این‌که داخل راکتور به علت روزه‌ای که بر آن تعبیه شده قابل مشاهده است، برای تعیین سطح مشترک گاز-مایع ۴۰ تصویر در دوره‌های مختلف همزن، از روزه گرفته و سپس با اعمال پردازش تصویر^۲ در نرم‌افزار متلب، به‌عکس دیجیتالی تبدیل و مختصات نقاط سطح مشترک گاز-مایع به‌دست آورده می‌شود. معادله‌ای برای سطح مشترک به منظور محاسبه مختصات نقطه‌ای که در کل راکتور در روی سطح مشترک قراردارند تعیین می‌شود. سپس، با انتگرال‌گیری عددی در طولی معادل قطر راکتور، سطح مشترک گاز-مایع تعیین می‌شود. این عمل در سه دور مختلف از همزن انجام و متوسط سطح مشترک در هر یک از این دوره‌های همزن محاسبه می‌شود که در جدول (۱) درج شده است.

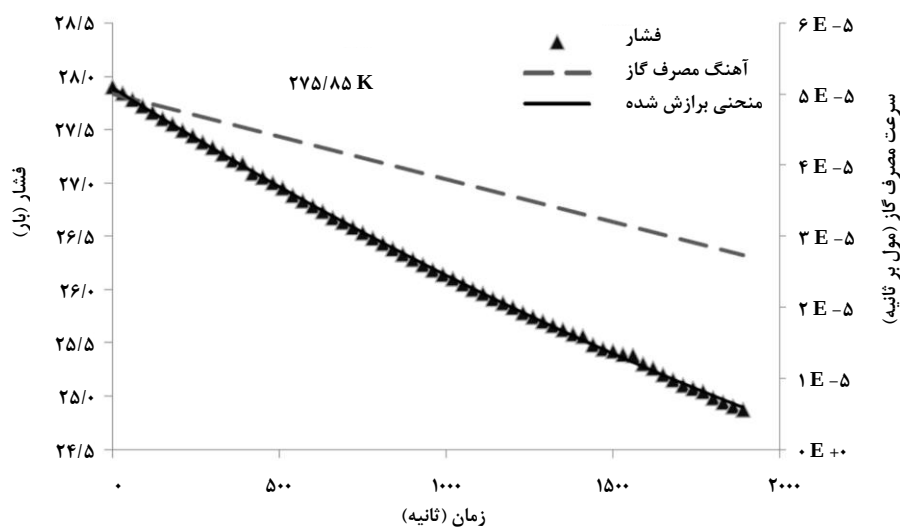
1. Soave- Redlich-Kwong
2. Image Processing

ضریب انتقال جرم است اما افزایش سرعت مصرف گاز در جهت افزایش ضریب انتقال جرم است. اما تأثیر افزایش سرعت مصرف گاز به مراتب از افزایش نیرو محرکه بیشتر است که در نهایت به افزایش ضریب انتقال جرم با افزایش فشار می‌انجامد.

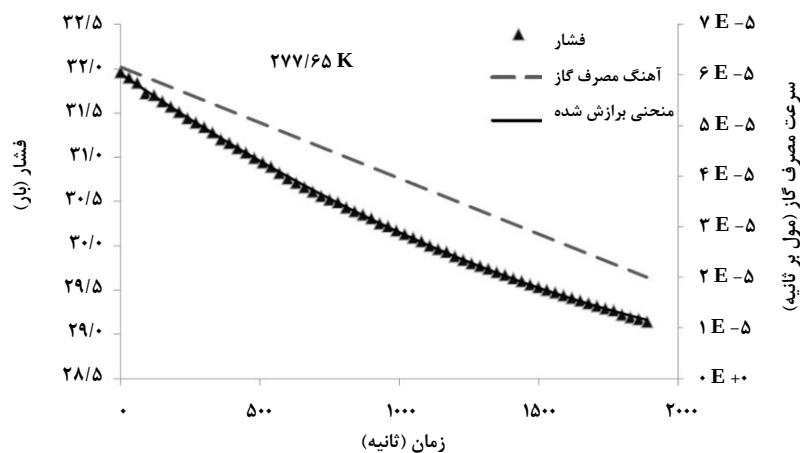
توجه به ماهیت جامد بودن فاز هیدرات، تشکیل هیدرات در فشارهای بالاتر نسبت به فشارهای پایین‌تر شدت بیشتری خواهد داشت و سرانجام منجر به افزایش ضریب انتقال جرم در فشارهای بالاتر می‌شود. در واقع، افزایش فشار موجب افزایش نیرو محرکه و سرعت مصرف گاز می‌شود که افزایش نیرو محرکه در جهت کاهش



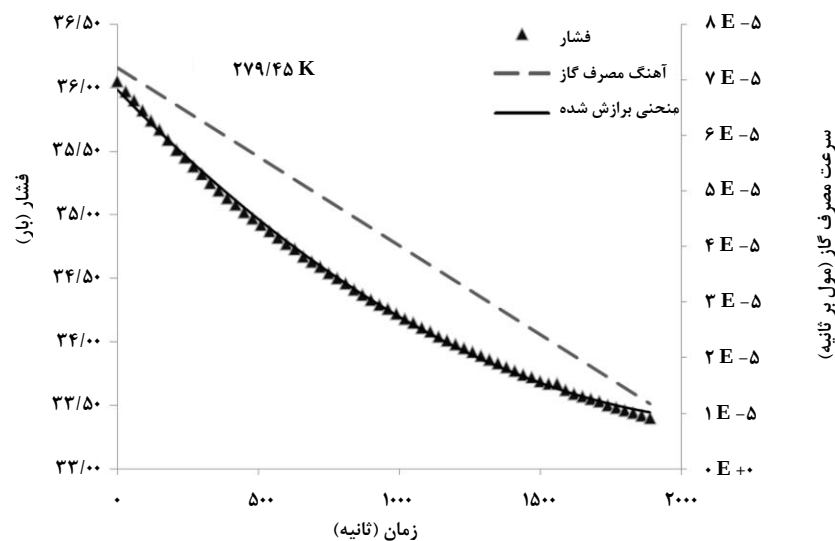
شکل ۶. فشار و سرعت مصرف کربن دی اکسید در خلال تشکیل هیدرات در دمای ۲۷۴/۰۵ K.



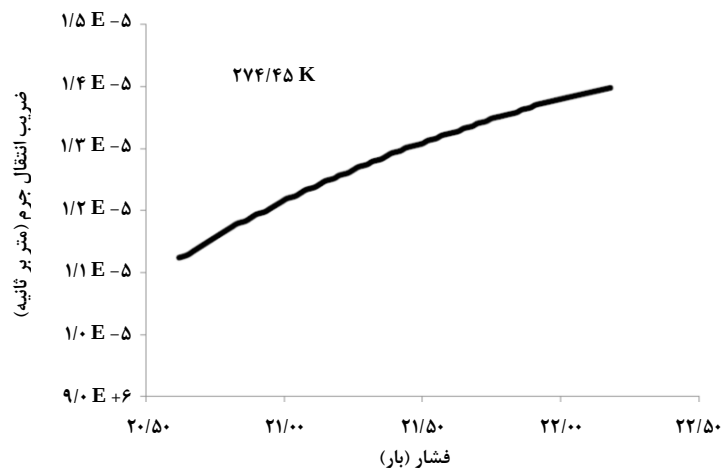
شکل ۷. فشار و سرعت مصرف کربن دی اکسید در خلال تشکیل هیدرات در دمای ۲۷۵/۸۵ K.



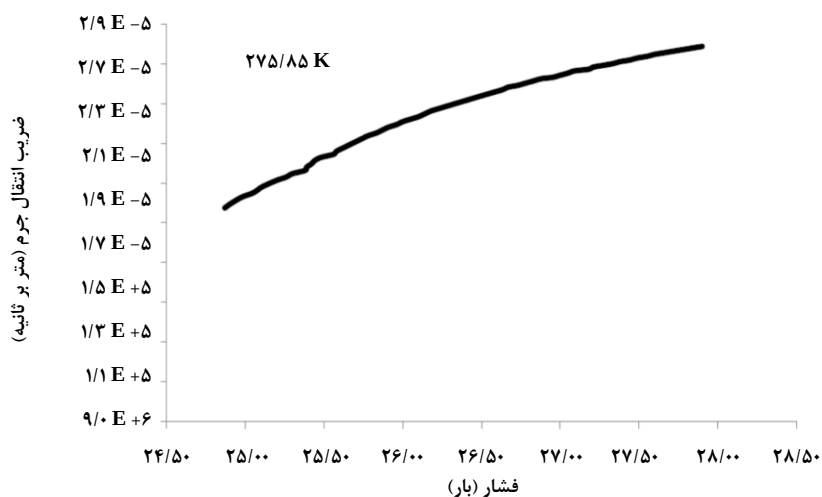
شکل ۸. فشار و سرعت مصرف کربن دی اکسید در خلال تشکیل هیدرات در دمای ۲۷۷/۶۵ K.



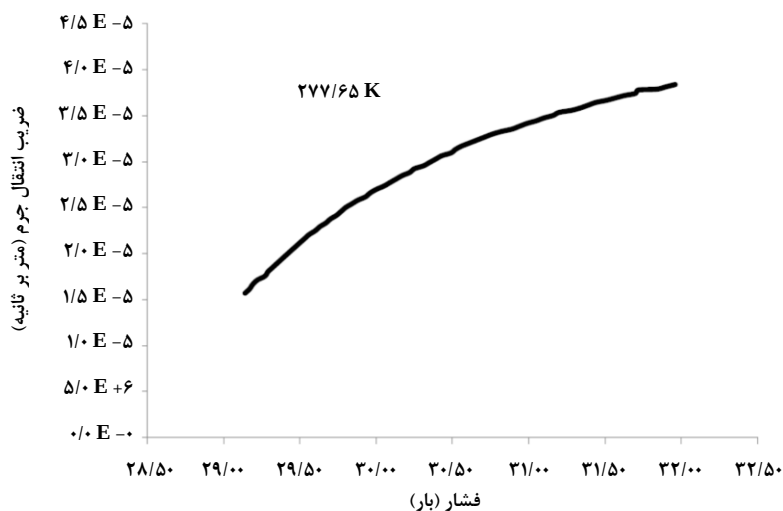
شکل ۹. فشار و سرعت مصرف کربن دی اکسید در خلال تشکیل هیدرات در دمای ۲۷۹/۴۵ K.



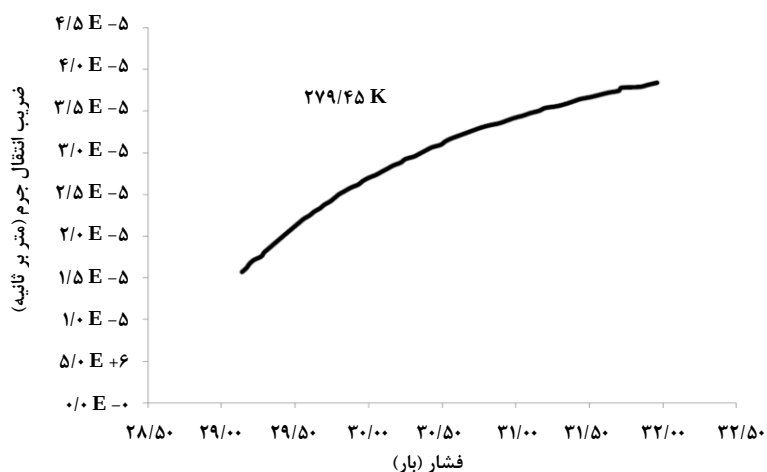
شکل ۱۰. ضرایب انتقال جرم کربن دی اکسید در خلال تشکیل هیدرات در دمای ۲۷۴/۴۵ K.



شکل ۱۱. ضرایب انتقال جرم کربن دی اکسید در خلال تشکیل هیدرات در دمای ۲۷۵/۸۵ K.



شکل ۱۲. ضرایب انتقال جرم کربن دی اکسید در خلال تشکیل هیدرات در دمای ۲۷۷/۶۵ K.



شکل ۱۳. ضرایب انتقال جرم کربن دی اکسید در خلال تشکیل هیدرات در دمای ۲۷۹/۴۵ K.

جدول ۲. فشار اولیه، فشار نهایی و ضرایب انتقال جرم محاسبه شده در آزمایش‌ها.

دمای آزمایش	فشار اولیه (kPa)	فشار نهایی (kPa)	ضریب انتقال جرم در فشار اولیه (m/s)	ضریب انتقال جرم در فشار نهایی (m/s)
۲۷۴٫۰۵	۲۲۱۸	۲۰۶۲	$۱٫۴۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۱٫۱۲ \times ۱۰^{-۵}$
۲۷۵٫۸۵	۲۷۹۰	۲۴۸۷	$۲٫۷۹ \times ۱۰^{-۵}$	$۱٫۹۷ \times ۱۰^{-۵}$
۲۷۷٫۶۵	۳۱۹۶	۲۹۱۴	$۳٫۸۴ \times ۱۰^{-۵}$	$۱٫۵۶ \times ۱۰^{-۵}$
۲۷۹٫۴۵	۳۶۰۵	۳۳۳۶	$۵٫۶۵ \times ۱۰^{-۵}$	$۱٫۱۷ \times ۱۰^{-۵}$

در صورتی که بتوان مخلوط را همگن در نظر گرفت، آهنگ مصرف گاز توسط فاز هیدرات از رابطه زیر بیان خواهد شد [۲۰]:

$$r_V = C_W \frac{X_I - X_B}{\frac{1}{A_{V-L} k_L} + \frac{1}{A_P} \left(\frac{1}{k_R} + \frac{1}{k_D} \right)} \quad (۱۵)$$

که در این رابطه X_I و X_B غلظت گاز (در این مقاله گاز کربن دی اکسید) در سطح مشترک و شرایط تعادلی‌اند و در طول آزمایش ثابت خواهند بود. همچنین، مقدار سطح جانبی ذرات هیدرات تعریف می‌شود و k_D و k_R ، به ترتیب، ثابت واکنش تولید هیدرات و ضریب انتقال جرم حول ذرات جامدند (شکل (۲)). از آنجا که آزمایش‌ها در دما و فشار ثابت انجام گرفتند، مقدار $\frac{1}{A_{V-L} k_L}$ (که تابع دما و فشار است) در رابطه (۱۵) نیز بدون تغییر است. به دلیل مصرف گاز و تولید ذرات هیدرات و رشد بلورهای فاز جامد، می‌توان انتظار داشت که مقدار A_P با گذشت زمان افزایش یابد. افزایش سطح ذرات هیدرات باعث کوچک شدن مخرج رابطه (۱۵) می‌شود و می‌توان انتظار داشت که منجر به افزایش سرعت مصرف گاز خواهد شد. در صورتی که در این تحقیق نشان داده شده که مقدار سرعت مصرف گاز تقریباً ثابت است. توجیهی که برای این پدیده می‌توان آورد از این قرار است که مقدار عبارت $\left(\frac{1}{k_R} + \frac{1}{k_D} \right)$ (مقاومت حول ذرات هیدرات) در مقایسه با $\frac{1}{A_{V-L} k_L}$ مقاومت در سطح مشترک گاز-مایع چشم‌پوشیدنی است. به این ترتیب، می‌توان رابطه (۱۵) را به شکل ساده‌تر مشابه رابطه (۵) بیان کرد. همچنین، می‌توان بیان کرد که فرایند تشکیل هیدرات، انتقال جرم در سطح مشترک

گاز-مایع کنترل‌کننده تشکیل هیدرات است. البته باید توجه کرد که این استدلال در راکتور همزن دار (محیط همگن) معتبر است و برای سیستم‌هایی با حرکت آرام یا بدون حرکت و ساکن قابل استناد نخواهد بود.

۵. نتیجه‌گیری کلی

در این تحقیق، آزمایش‌هایی برای بررسی سینیتیک تشکیل هیدرات گاز کربن دی اکسید در یک راکتور همزن دار و در دماهای متفاوت از ۲۷۴/۰۵ تا ۲۷۹/۴۵ کلون و حجم ثابت انجام گرفت. در هر آزمایش مقدار گاز مصرف‌شده توسط هیدرات، در شرایط دمای ثابت و حجم ثابت اندازه‌گیری شد و با به‌کارگیری مدل سینیتیکی بر پایه انتقال جرم، ضریب انتقال جرم در فشارهای مختلف برای هر دما محاسبه شد. همچنین، استدلال شد که با توجه به ثابت بودن سرعت تشکیل هیدرات، می‌توان از سایر مقاومت‌ها در برابر مقاومت سطح مشترک گاز-مایع صرف‌نظر کرد و به این ترتیب فرایند تولید هیدرات را از نوع کنترل‌کننده انتقال جرم دانست و لایه سطح مشترک را کنترل‌کننده انتقال جرم فرض کرد.

مقدار نیرو محرکه برابر با اختلاف غلظت در فشار عملیاتی و تعادلی در نظر گرفته شد و به این ترتیب، ضریب انتقال جرم در شرایط مختلف دما و فشار محاسبه شد. نتایج نشان می‌دهد که ضریب انتقال جرم با کاهش فشار، کاهش می‌یابد، زیرا سرعت تشکیل هیدرات در فشارهای پایین، کمتر است. که می‌توان آن را به این علت دانست که تشکیل هیدرات فرایندی فیزیکی برای تشکیل فاز

- [2] Sloan, E. D., "Clathrate Hydrates of Natural Gases", Second edition, Marcel Dekker, New York, (1998).
- [3] Hammerschmidt, E., "Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines", Industrial & Engineering Chemistry, 26, 851-5, (1934).
- [4] Huo, Z., Freer, E., Lamar, M., Sannigrahi, B., Knauss, D. M., Sloan, E. D., "Hydrate Plug Prevention by Anti-agglomeration", Chemical Engineering Science, 56, 4979-91, (2001).
- [5] Hao, W., Wang, J., Fan, S., "Evaluation and Analysis Method for Natural Gas Hydrate Storage and Transportation Processes, Energy Conversion and Management", 49, 2546-53, (2008).
- [6] Javanmardi, J., Moshfeghian, M., "Energy Consumption and Economic Evaluation of Water Desalination by Hydrate Phenomenon", Applied Thermal Engineering, 23, 845-57, (2003).
- [7] Park, K., Hong, S. Y., Lee, J. W., Kang, K. C., Lee, Y. C., Ha, M. G., "A New Apparatus for Seawater Desalination by Gas Hydrate Process and Removal Characteristics of Dissolved Minerals (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , B^{3+})", Desalination, 274, 91-6, (2011).
- [8] Nagata, T., Tajima, H., Yamasaki, A., Kiyono, F., Abe, Y., "An Analysis of Gas Separation Processes of HFC-134a from Gaseous Mixtures with Nitrogen-Comparison of two Types of Gas Separation Methods, Liquefaction and Hydrate-Based Methods, in Terms of the Equilibrium Recovery Ratio", Separation and Purification Technology, 64, 351-6, (2009).
- [9] Eslamimanesh, A., Mohammadi, A. H., Richon, D., Naidoo, P., Ramjugernath, D., "Application of Gas Hydrate Formation in Separation Processes: A review of experimental studies", The Journal of Chemical Thermodynamics, 46, 62-6, (2012).
- [10] Javanmardi, J., Nasrifar, K., Najibi, S. H., Moshfeghian, M., "Economic Evaluation of Natural Gas Hydrate as an Alternative for Natural Gas Transportation", Applied Thermal Engineering, 25, 1708-23, (2005).
- [11] Circone, S., Stern, L. A., Kirby, S. H., Durham, W., "CO₂ Hydrate: Synthesis, Composition, Structure Dissociation and a Comparison to sI CH₄ hydrate", Journal of Physical Chemistry, 107, (5529 – 5539), (2003).
- [12] Tabatabaei, A. R., "Phase Behaviour Modelling of Wax and Hydrates", PhD. Dissertation, Petroleum Eng., Heriot-Watt University, Scotland (UK), (1999).
- [13] Tabatabaei, A. R., Danesh, A., Tohidi, B., Todd, A., "A Consistent Thermodynamic model for Predicting Combined Wax-Hydrate in Petroleum Reservoir Fluids", Annals Newyork Academy of Sciences, 912, (392-402), (2000).
- [14] Tohidi, B., Danesh, A., Tabatabaei, A. R., Todd, A., "Vapour-Hydrate Equilibrium Ratio Charts for Heavy Hydrocarbon Compounds, Part-1 Structure-II Hydrates: Benzene, Cyclopentane, Cyclohexane and Neopentane", Ind. Eng. Chem., 36, (2871-2874), (1997).

جامد است که هر چه فشار بیشتر باشد تشکیل هیدرات شدت بیشتری خواهد داشت و به بیشتر شدن ضرایب انتقال جرم می‌انجامد. تعیین ضرایب انتقال جرم به پیش‌بینی سرعت رشد هیدرات یا به بیان دیگر، سرعت مصرف گاز می‌انجامد که می‌تواند در مدل‌سازی و پیش‌بینی فرایندهای دخیل در تشکیل هیدرات، بسیار مؤثر باشد. لازم به توضیح است که ضرایب به‌دست آمده در این تحقیق فقط برای سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده کاربرد دارد. به تعبیر دیگر، مهم‌ترین نتیجه تحقیق انجام شده، به‌دست آوردن روشی قابل توجیه برای برآورد کردن ضرایب انتقال جرم است.

شرح نمادها

A_P	سطح تماس برای هر ذره هیدرات
A_{V-L}	سطح مشترک گاز-مایع
f_{eq}	فוגاسیته گاز در حالت تعادلی
f	فוגاسیته گاز در دمای آزمایش
C_I	غلظت گاز در سطح مشترک
C_{eq}	غلظت گاز در فاز مایع در تعادل با گاز
C_B	غلظت در توده مایع
C_S	غلظت در نزدیک سطح هیدرات
C_W	غلظت آب
H	ضریب هنری
v_{ϕ}	ضریب فوگاسیته
$\bar{v}_2^{\infty}$	حجم مولی جزیی گاز
k_L	ضریب انتقال جرم در لایه مایع نزدیک سطح گاز-مایع
X_I	کسر مولی گاز در سطح مشترک
X_B	کسر مولی گاز در مایع

مراجع

- [1] Chen, G. J., Sun, C. Y., "Modeling of the formation conditions of structure- H hydrate", Fluid phase Equilibria, 204, 106-116, (2003).

- [15] Talaghat, M. R., "Experimental and Theoretical Investigation of Simple Gas Hydrate Formation with or without Presence of Kinetic Inhibitors in a Flow Mini-Loop Apparatus", *Fluid Phase Equilibria*, 279, (28–40), (2009).
- [16] Sedghamiz, M. A., "Experimental investigation of natural gas production and storage using hydrate method ".MS thesis, University of Tehran, (2012).
- [17] Vysniauskas, A., Bishnoi, P. R., "Kinetics of Methane Hydrate Formation", *Chemical Engineering Science*, 40, (299–303), (1985).
- [18] Englezos, P., Kalogerakis, N. E., Dholabhai, P. D., Bishnoi, P. R., "Kinetics of Gas Hydrate Formation from Mixtures of Methane and Ethane", *Chemical Engineering Science*, 42, (2659–2666) (1987).
- [19] Skovborg, P., Rasmussen, P., "A Mass Transport Limited Model for the Growth of Methane and Ethane Gas Hydrate", *Chemical Engineering Science*, 49 , (1131-1143), (1994).
- [20] Mohebbi, V., Naderifar, A., Behbahani, R., Moshfeghian, M., "Investigation of Kinetics of Methane Hydrate Formation During Isobaric and Isochoric Processes in an Agitated Reactor", *Chemical Engineering Science*, 76, (58-65), (2012).
- [21] Krichevsky, I. R., Kasarnovsky, J. S., "Thermodynamics Calculations of Solubilities of Nitrogen and Hydrogen in Water at High Pressure", *J. Am.Chem. Soc.* 572168, (1935).
- [22] Enick, R. M., Klara, S. M., "CO₂ Solubility in Water and Brine under Reservoir Conditions, *Chemical Engineering*", 90, (23-33), (1990).
- [23] Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", *Chemical Engineering Science*, 27, (1197-1203), (1972).
- [24] Naseh, M., Mohebbi, V., Behbahani, R., "Investigation of Ethane Hydrate Formation during Isobaric and Isothermal Conditions", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59, (3710-3716), (2014).