

مدل سازی ترمودینامیکی برای پیش بینی دما-فشار هیدرات مخلوط گازی با استفاده از روش الگوریتم ژنتیک

الهه شهبازی^۱، *علی وطنی^۲، سید مصطفی نوعی باغبان^۱

^۱مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

^۲تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی

avatani@ut.ac.ir

چکیده

پیش‌بینی فشار و دمای تشکیل هیدرات گاز طبیعی برای کاربردهای مختلف صنعتی از قبیل جداسازی و ذخیره‌سازی گاز بسیار اهمیت دارد. هدف این مقاله برای گسترش مدل ترمودینامیکی براساس معادله فوگاسیته، برای پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات مخلوط گازها از قبیل هیدرات‌های دوجزئی متان و اتان، متان و پروپان، و متان و کربن دی‌اکسید، متان + نیتروژن است. فوگاسیته اجزای تشکیل دهنده هیدرات در فاز گازی به‌وسیله معادله Peng-Robinson (PR) با قانون اختلاط کلاسیک تعیین شده است. مدل وندروالس پلاتیوو برای مدل‌سازی فاز هیدرات به‌کاربرده شده است. روش Kirchevsky - Kasarnovsky برای مدل‌سازی فاز گازی به‌کار برده شده است. در این پژوهش با استفاده از نرم افزار Matlab و روش الگوریتم ژنتیک معادلات بدست آمده را حل کردیم تا خطای محاسباتی را به حداقل مقدار ممکن کم کنیم. نتایج به‌دست آمده برای مخلوط گازها با داده‌های تجربی مقالات مختلف مقایسه شد و تطابق خوبی را نشان دادند. همچنین در مقایسه با مدل‌های مقالات دیگر بهترین پیش‌بینی را نشان داده است.

کلمات کلیدی:

هیدرات گازی، مدل سازی ترمودینامیکی، مخلوط گازها، مدل وندروالس پلاتیوو

نکات برجسته پژوهش

- به علت استفاده از روش الگوریتم ژنتیک برای بدست آوردن جواب معادلات پیچیده، خطای پیش‌بینی کمتری نسبت به مدل‌سازی‌های دیگر.
- گستردگی اجزای گازی، میتوان با استفاده از کدی که نوشته شده برای مخلوط گازهای مختلف پیش‌بینی دما و فشار را انجام داد.
- سرعت کمتر در بدست آوردن جواب معادلات،

۱. مقدمه

گاز طبیعی یکی از مهمترین منابع تامین انرژی در جهان است و مصرف آن روز به روز در حال افزایش است. روش‌های مختلفی برای انتقال و ذخیره‌سازی گاز وجود دارد که از جمله 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 می‌باشد 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. هیدرات‌های گازی ترکیبات غیر استوکیومتری و شبیه به یخ هستند که از تماس گازهای سبک مثل متان، اتان و ... با آب در فشارهای بالا یا دماهای پایین شکل می‌گیرند. نقطه قوت هیدرات‌های گازی ظرفیت ذخیره‌سازی بالای آن‌ها می‌باشد، به طوری که هر مترمکعب از هیدرات شامل ۱۶۰-۱۸۰ مترمکعب از گاز متان می‌باشد. هیدرات‌های گازی در دمای 20°C - و فشار اتمسفر نگهداری می‌شوند و در صورتی که بتوان هیدرات را در فشار بالا (۴۰-۸۰ بار) نگهداری نمود می‌توان دمای آن را تا ۱۸ درجه سانتی‌گراد بالا برد. علاوه بر تمامی مزایای شناخت هیدرات، پیدایش طبیعی هیدرات متان در پوسته زمین در صورت یافتن روش‌های اقتصادی مناسب در آینده‌ای نزدیک بیانگر منبع عظیم انرژی خواهد بود. به این منظور مطالعه ترمودینامیک و پایداری هیدرات بسیار مهم است. تقریباً تمامی فعالیت‌های اخیر انجام شده راجع به پیش‌بینی شرایط تشکیل کریستال هیدرات براساس علم ترمودینامیک شیمیایی استوار شده‌اند. مدل‌های ارائه شده همگی دارای فرضیات مشابهی هستند. مدل‌های ترمودینامیکی بر خلاف مدل‌های تجربی، از پایه‌های تئوری قویتری برخوردار هستند. بر همین اساس می‌تواند اثرات بین مولکولی را در مدل لحاظ کنند. پایه و اساس مدل‌های ترمودینامیکی موجود در زمینه پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات مدل ارائه شده توسط وندروالس پلاتیو در سال ۱۹۵۹ می‌باشد، که براساس ترمودینامیک آماری کلاسیک می‌باشد [1] و [2].

۲. مدل ترمودینامیکی

در ترمودینامیک کلاسیک آماری و اندروالس، پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات از آب خالص در دو مرحله می‌تواند انجام می‌گیرد. ابتدا آب خالص مایع وارد شبکه هیدرات خالی شده، سپس شبکه هیدرات خالی تشکیل شبکه هیدرات پر شده از آب را می‌دهد. در یک سامانه تعادل سه فازی جامد-محلول-بخار، پتانسیل شیمیایی آب در فاز بخار (هیدرات)، مایع (آب) و فاز جامد (یخ) با یکدیگر برابر هستند.

این مدل براساس محاسبه پتانسیل شیمیایی برای هیدرات اشغال شده با مولکول مهمان و پتانسیل شیمیایی فاز آب یا یخ می‌باشد. حالت تعادل نیز زمانی برقرار می‌شود که پتانسیل شیمیایی در این دو فاز برابر گردد [3].

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

در فرایند تشکیل هیدرات فرض می‌شود که آب ابتدا از حالت مایع یا یخ تبدیل به یک شبکه هیدرات تو خالی شده سپس این شبکه تو خالی تبدیل به شبکه هیدراتی پر شده توسط مولکول مهمان خواهد شد. شبکه هیدرات تو خالی در واقع یک حالت فرضی و غیر واقعی بوده که تنها برای انجام محاسبات به کار گرفته می‌شود و این حالت با علامت اختصاری β نمایش داده می‌شود. شبکه هیدرات نیز با علامت اختصاری H نمایش داده می‌شود. فاز L بسته به شرایط تشکیل هیدرات می‌تواند به صورت آب یا یخ به صورت آزاد باشد [4].

برای سادگی محاسبات در این مدل پتانسیل شیمیایی به صورت اختلاف پتانسیل میان شبکه هیدرات تو خالی و آب یا شبکه هیدرات پر شده بیان می شود. لازم به ذکر است که هیدرات تو خالی یک حالت فرضی بوده و عملاً وجود خارجی ندارد.

$$\begin{cases} \Delta\mu_w^{\beta-H} = \mu_\beta^H - \mu_w^H \\ \Delta\mu_w^{\beta-L} = \mu_\beta^L - \mu_w^L \end{cases} \rightarrow \Delta\mu_w^{\beta-H} = \Delta\mu_w^{\beta-L} \quad (2)$$

$\Delta\mu_w^{\beta-H}$ و $\Delta\mu_w^{\beta-L}$ اختلاف پتانسیل بین آب در هیدرات و فاز مایع و آب در فاز مرجع می باشد.

با محاسبه دو ترم سمت راست در معادله (۲) و تساوی این دو یک معادله غیر خطی پیچیده حاصل می شود که مجهول معادله فوق می تواند دما یا فشار تعادلی باشد به گونه ای که با ثابت و مشخص فرض کردن هر کدام پارامتر دیگر قابل محاسبه می باشد.

۱-۲ محاسبه پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات

به وسیله ترمودینامیک استاتیکی تعریف می شود در صورتی که $\Delta\mu_w^{\beta-L}$ به وسیله تعریف رابطه ها از ترمودینامیک کلاسیک به دست می آید. واندروالس و پلاتیوو با استفاده از فرضیات بالا، معادله (۳) را برای محاسبه پتانسیل آب در فاز هیدرات ارائه نمودند. با توجه به مفاهیم فوق اختلاف پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات و شبکه خالی از مهمان به صورت زیر ارائه می شود [5][6].

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = \mu_\beta^H - \mu_w^H = -RT \sum_i v_i \ln \left(1 - \sum_j \theta_{i,j} \right) \quad (3)$$

در رابطه (۳) $\theta_{i,j}$ اشغال جزئی ($\theta_{i,j} \in [0,1]$) حفره نوع i توسط جز مهمان ($\theta_{i,j}$ متان یا استون) j می باشد این پارامتر برای تعریف تعادل ترمودینامیکی و تعیین خصوصیات هیدرات بسیار مهم است و به صورت زیر تعریف می شود:

$$\theta_{i,j} = \frac{C_{i,j} \cdot f_j}{1 + \sum_j C_{i,j} \cdot f_j} \quad (4)$$

در معادله (۳)، v_i تعداد حفره های نوع i به ازای هر مول آب است.

v_i	small	large
SI	20	24
SII	20	28

برای محاسبه فوگاسیتهی اجزا گازی نیز از یکی از معادلات حالت رایج که در سامانه های هیدروکربنی قابل استفاده و کاربرد باشد مانند معادلات PR و SRK استفاده می شود. معادله های (۵) و (۶) به ترتیب معادلات PR و SRK را در فرم Z نشان می دهد [7].

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z + (B^2 - AB + B^3) \quad (5)$$

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (6)$$

ضریب فوگاسیته ϕ_i برای جز i بر طبق معادله PR و SRK به ترتیب با معادلات (۷) و (۸) محاسبه می شود.

$$\ln(\varphi_i) = \frac{b_i}{b_m}(Z-1) - \ln(Z-B) \quad (7)$$

$$- \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2}{a} \sum_j (a_i a_j)^{0/5} (1 - \delta_{ij}) y_i - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(\frac{Z + B(1 + \sqrt{2})}{Z + B(1 - \sqrt{2})} \right) \quad (8)$$

$$\ln(\varphi_i) = \frac{b_i}{b_m}(Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \left(\frac{2 \sum_j (a_i a_j)^{1/5} (1 - \delta_{ij}) y_i}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (8)$$

فوغاسیته جز i در مخلوط نیز به صورت معادله (9) تعریف می شود.

$$f_i = y_i \varphi_i P \quad (9)$$

مقادیر Cij به وسیله روش Parrish and Prausnitz با پارامترهای aij و bij در جدول زیر آمده است [8].

$$C_{ij} = \frac{a_{ij}}{T} \exp \left(\frac{b_{ij}}{T} \right) \quad (10)$$

جدول ۱: پارامترها aij و bij معادله (۱۳) برای اجزای مختلف هیدرات [8]

Hydrate formere	Small cavity		Large cavity	
	aij (× 10 ³ K.atm ⁻¹)	bij (K)	aij (K.atm ⁻¹)	bij (K)
CH4[SI]	0/7228	3187	23/35	2653
CH4[SII]	22/7	3453	100	1912
CO2[SI]	0/2474	3410	4246	2813
N2[SI]	1/617	29/5	6/078	2431
C2H6[SI]	0	0	3/039	3861
C2H6[SII]	0	0	240	2967
C3H8[SII]	0	0	5/455	4638

6-4-4 محاسبه پتانسیل شیمیایی فاز آبی

هولدر و همکاران روشی برای محاسبه اختلاف پتانسیل میان آب یا یخ آزاد با شبکه هیدرات تو خالی به صورت تابعی از دما و فشار ارائه نموده اند.

$$d \left(\frac{\Delta \mu_{o_w}^{\beta-L}}{RT} \right) = - \left(\frac{\Delta h_{o_w}^{\beta-L}}{RT^2} \right) dT + \left(\frac{\Delta v_{o_w}^{\beta-L}}{RT} \right) dP \quad (11)$$

با انتگرال گیری از معادله فوق نسبت به شرایط مرجع خواهیم داشت:

$$\frac{\Delta \mu_{o_w}^{\beta-L}}{RT} = \frac{\Delta V_{o_w}^{\beta-L}(T_o, P_o)}{RT_o} - \int_{T_o}^T \frac{\Delta h_{o_w}^{\beta-L}(T, P_o)}{RT^2} dT + \int_{P_o}^P \frac{\Delta V_{o_w}^{\beta-L}(T_o, P)}{RT} dP \quad (12)$$

در معادله فوق $\Delta h_{o_w}^{\beta-L}$ و $\Delta V_{o_w}^{\beta-L}$ با استفاده از ترمودینامیک کلاسیک به صورت زیر تعریف می شوند:

$$\Delta h_{o_w}^{\beta-L}(T) = \Delta h_{o_w}^{\beta-\alpha} - \Delta h_{o_w}^{L-\alpha} + \int_{T_o}^T [\Delta C p_{o_w}^{\beta-L} + \Delta \delta^{\beta-L}(T - T_o)] dT \quad (13)$$

$$\Delta V_w^{\beta-L}(P) = \Delta V_w^{L-\alpha} + \Delta(kv)_w^{\beta-L}(P - P_0) \quad (14)$$

لازم به ذکر است که معادله (۱۲) را به علت وجود اجزای حل شونده مانند متان در آب می توان به صورت زیر اصلاح نمود.

$$\frac{\Delta \mu_w^{\beta-L}}{RT} = \frac{\Delta V_w^{\beta-L}(T_0, P_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-L}(T, P_0)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_w^{\beta-L}(T_0, P)}{RT} dP - \ln \gamma_w(1 - x_k) \quad (13)$$

در رابطه فوق $x_{i,k}$ جز مولی اجزای حل شده در فاز آبی می باشد. مقدار انحلال جز گازی در آب نیز با استفاده از قانون هنری محاسبه می شوند.

$$x_{i,k} = \frac{f_i}{H_{i,w}(T) \exp\left(\frac{v_{i,k}(P_k - P_{0,w,s}(T_k))}{RT_k}\right)} \quad (14)$$

در معادله (۱۴)، $P_{0,w,s}$ ، $V_{i,k}$ ، f_i ، به ترتیب فوگاسیته، حجم مولی جزئی و فشار بخار آب خالص می باشد. ثابت هنری نیز از رابطه (۱۵) محاسبه می شود.

جدول (۱۰) مقدار ثابت های مورد نیاز برای محاسبه انحلال متان در آب را نشان می دهد.

$$\ln(H_i^{P,T}) = a + bT + cT^2 + \frac{d}{RT}P + \frac{e}{R}P + \frac{f}{2RT}P^2 \quad (15)$$

ثابت های مورد نیاز برای محاسبه انحلال متان، اتان و پروپان و همچنین معادلات ثابت هنری برای گازهای کربن دی اکسید و نیتروژن [8][9]

Gas	a	b	c	d	e	f
CH4	-7/037	0/1017	-0/0001426	100	-0/338	0/002457
C2H6	-176/7	1/236	-0/002045	100	52/1	0/01
C3H8	6/269	·/4191	-6/253*10 ⁻⁴	0	0	0
CO2	$\frac{8742}{T} \exp(159/868 - \frac{426}{T} - 21/6712 \times \ln(T) - 0/0011 \times T)$					
N2	$\frac{8433}{T} \exp(164/997 - \frac{619}{T} - 21/5601 \times \ln(T) - 0/00844 \times T)$					

با استفاده از معادلات ترمودینامیکی داده شده، و نرم افزار Matlab کد نویسی انجام شد و معادلات به دست آمده که پیچیده بودند و با روش های ساده حل نمی شدند با کمک الگوریتم ژنتیک حل شد و نتایج به دست آمد.

۳. نتایج و بحث

جدول ۳ مقایسه پیش بینی این مدل با داده‌های تجربی، سیستم هیدرات متان+اتان+ آب

فشار		دما (K)	درصد وزنی متان
محاسبه شده	تجربی		
۳/5	۳/۴۴۷	۲۸۰/۴	۹۵
۲/5۲	۲/۵۳	۲۷۷/۶	
2/1	۱/۸۴۱	۲۷۴/۸	
2/91	۲/۸۸۹	۲۸۰/۴	۹۰/۴
2/1	۲/۰۹۶	۲۷۷/۶	
۱/5۴	۱/۵۲۴	۲۷۴/۸	
۱/۷۲	۱/۷۵۸	۲۸۰/۴	۵۶/۴
۱/۲۶	۱/۲۸۹	۲۷۷/۶	
۰/۹۳	0/۹۴۵	۲۷۴/۸	
2/.		درصد میانگین خطای مطلق	

جدول ۴ مقایسه پیش بینی این مدل با داده‌های تجربی، سامانه هیدرات متان+کربن دی اکسید+ آب

فشار		دما (K)	درصد وزنی متان
محاسبه شده	تجربی		
۳/۸2	۳/۸۳	۲۷۷/۸	۹۲
۴/۱7	۴/۱۸	۲۷۹/۱	۸۷
۳/94	۳/۹۶	۲۷۹/۴	۷۸
۲/۰	۱/۹۹	۲۷۵/۶	۵۰
۱/85	۱/۸۸	۲۷۵/۹	۲۲
4/33	۴/۳۷	۲۸۲/۷	۱۵
2/4		درصد میانگین خطای مطلق	

جدول ۴ مقایسه پیش‌بینی این مدل با داده های تجربی، سامانه هیدرات متان+نیترژن+ آب

محاسبه شده	فشار		درصد وزنی متان
	تجربی	دما	
۳/01	۲/۹۹	۲۷۳/۷	۸۹/۲۶
۳/۴0	۳/۳۱	۲۷۴/۸	
۳/۷۶	۳/۷۳	۲۷۵/۶	
۴/۳۷	۴/۳۶	۲۷۷/۱	
۵/2۱	۵/۲۴	۲۷۹/۲	
۶/۶0	۶/۵۸	۳۸۱/۲	
۸/15	۸/۱۲	۳۸۳/۲	
۱۰/3۱	۱۰/۱	۳۳۸۵	
2/1	درصد میانگین خطای مطلق		

نتیجه گیری:

در این مقاله سعی شده است با توجه به اهمیت روش انتقال گاز به روش هیدرات، آشنایی بیشتری با پدیده هیدرات از نظر ترمودینامیکی ایجاد گردد. در همین راستا مدل ترمودینامیکی موجود در زمینه پیش‌بینی شرایط هیدرات اصلاح شده است. در مدل ترمودینامیکی به کار گرفته شده، برای مطالعه رفتار گاز از معادله PR استفاده شده است. در فاز هیدرات از مدل وندروالس و پلاتیوو استفاده شده است. برای نشان دادن صحت نتایج مدل برای سامانه‌های دو جزئی، فشار تشکیل هیدرات در دماهای مختلف و با ترکیبات مختلف با نتایج تجربی مقایسه شده‌اند. به گونه‌ای که این مدل توانسته است به خوبی با نتایج تجربی موجود در مقالات مطابقت داشته باشد. به علت اینکه معادلات بسیار پیچیده بودند حل آنها با روش‌های معمولی بسیار زمان گیر بود. ولی با استفاده از روش الگوریتم ژنتیک معادلات با درصد خطای کمتری و در زمان کمتری حل شد.

مراجع:

- [1] M.A. Sedghamiz . *Experimental investigation of natural gas production and storage using hydrate method* .MS thesis. University of Tehran .2012
- [2]John Carroll.*Natural gas hydrates*.second edition. Copyright © 2009, Elsevier Inc.
- [3] J. M. Herri .*Gas hydrate equilibria for Co₂-N₂ and CO₂-CH₄ gas mixtures- Experimental studies and thermodynamic modeling*. Fluid Phase Equilibria 301 (2011) 171–190
- [4] Ding –Yu and Donald B.Robinson. *A new two –constant equation of state*. Van Straien, S. J. D., 4th Intl. Heat Transfer Conf., Paris-Versailles, "Heat Transfer 1970", Vol. VI, paper B.7.b, 1970
- [5] A . Sadeghi .*Modeling of gas hydrate formation in the peresence of promoter surfactant*.MSc thesis. University of Isfahan.2009
- [6] Amir H.Mohammadi. *Development of Predictive Techniques for Estimating Liquid Water-Hydrate Equilibrium of Water-Hydrocarbon System*. Journal of Thermodynamics Volume 2009, Article ID 120481, 12 pages
- [6]Pierre Xans.*A simple correlation to evaluate binary interaction parameters of the Peng-Robinson equation of state: binary light hydrocarbon systems*. Fluid Phase Equilibria, 74 (1992) 85-93 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam
- [8] H.Pahlavanzadeh. *Thermodynamic Model for Prediction of Pressure – Temperature Phase Diagrams of Binary Clathrate Hydrates of Methane with Ethane, Propane, CO₂, H₂S and Nitrogen*. 1 National Iranian Conference on Gas Hydrate Sharif University of Technology, Tehran, Iran, 18-19 May 2011
- [9]A. naderifar. *Determination of Henry’s law constant of light hydrocarbon gases at low temperature*. J. Chem. Thermodynamics 51 (2012) 8–11