

بررسی معادله حالت تجمعی در پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات گازی

مرتضی عطار*

کارشناس فرایند، سکوی نفتی بلال شرکت نفت فلات قاره

چکیده

چاه های گازی بدلیل بعضی شرایط خاص از قبیل فشار بالای ته چاهی، دمای پایین سر چاهی متاثر از پدیده ژول تامسول در شیرهای کاهنده سر چاهی، خطوط انتقال گاز، عملیات گازرانی در چاه و ... به جهت پدیده تشکیل هیدرات همواره دچار مشکلات عدیده ای می باشند و ضروری است که از تشکیل هیدرات جلوگیری نمود. با تعیین نمودار فازی جهت پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات می توان با اعمال شرایطی از طریق بالا نگه داشتن دمای گاز نسبت به دمای تشکیل هیدرات از تشکیل این پدیده جلوگیری نمود. بدین منظور در این تحقیق با توجه به اهمیت موضوع، به پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات میدان گازی سلمان و لاوان واقع در منطقه خلیج فارس پرداخته شده است. در این تحقیق برای پیش بینی تشکیل هیدرات از مدل ترمودینامیک آماری Van der Waals-Platteeuw و برای محاسبه فوگاسیته اجزای گازی در فاز بخار از معادله حالت تجمعی استفاده شده است. استفاده از تئوری تک لایه ای ثابت جذب لانگمویر و پارامترهای بهینه Kihara و مقایسه نتایج مدل ارائه شده با داده های تجربی و روش های مطرح شده بر اساس سنگینی مخصوص گاز و فشار- دما جهت پیش بینی تشکیل هیدرات، نشان دهنده دقت بالای این مدل می باشد.

کلمات کلیدی

هیدرات، گاز طبیعی، معادله حالت تجمعی، فشار، دما

نکات برجسته پژوهش

- متداول ترین مدل ترمودینامیکی که برای پیش بینی خواص یک فاز گازی استفاده می شود معادله حالت است که ارتباط بین کمیت های فشار، دما و حجم یک گاز را برای یک ماده خالص و یا یک مخلوط گازی برقرار می کند. در حالت کلی سیالاتی که دارای پیوند هیدروژنی هستند را سیالات تجمعی¹ (AEOS) می گویند. معادلات حالت تجمعی برای مخلوط هایی که یک جزء تجمعی داشته باشند، جواب های دقیقتری نسبت به معادلات حالت معمولی ارائه می دهند.

* E-mail: m.attar694@gmail.com

1-Associated Fluid

۱- مقدمه

هیدرات گاز طبیعی ترکیب کریستالی جامدی است که از ترکیب آب و گاز به وجود می آید و در آن مولکول های گاز (مهمان) درون حفرات شبکه و آب (میزبان) که از طریق پیوند هیدروژنی بین مولکول های آب به وجود آمده است، گیر می افتد که بسته به اندازه ی ملکولی گاز می توانند سه نوع ساختار I و II و H را تشکیل دهند. تشکیل هیدرات در محیط هایی که آب به همراه گاز طبیعی موجود باشد به فشار و ترکیب گاز بستگی دارد. هیدرات های گاز مشکلی برای صنعت نفت و گاز تلقی می شوند، چرا که تشکیل کریستال هیدرات می تواند لوله های انتقال و تجهیزات فرآیندی را مسدود کرده و تخریب کند.

تاریخچه هیدرات گازی را می توان به سه دوره اصلی تقسیم نمود:

دوره اول، (هیدرات یک پدیده جالب علمی و آزمایشگاهی) - این دوره در سال ۱۸۱۰ از زمان کشف هیدرات توسط سر هامفری دیوی شروع شده و تا به حال ادامه دارد. این دوره از لحاظ نحوه تشکیل هیدرات به طور علمی و چگونگی تجمع مولکول های آب و گاز در یک فاز جامد (هیدرات) پدیده ای قابل توجه است.

دوره دوم، (هیدرات مساله مهم در صنایع گاز طبیعی) - این دوره تقریباً از سال ۱۹۳۴ توسط هامر اشمیت با بیان اینکه عامل بسته شدن خطوط لوله گاز طبیعی تشکیل هیدرات می باشد شروع شده است و تا حال به عنوان مشکل اساسی برای تولید کنندگان و فرآوران گاز طبیعی قلمداد می شود. دیتون و فروست را می توان از فعالترین محققین این دوره نام برد که برای اولین بار آزمایشاتی را در این زمینه انجام داده اند.

دوره سوم، (زمان پیدایش هیدرات، ذخایر موجود هیدراته گاز طبیعی) - این دوره از اواسط دهه ۷۰ میلادی با کشف این حقیقت که طبیعت میلیون ها سال پیش از بشر هیدرات ها را تولید نموده، شروع و تاکنون ادامه دارد. این هیدرات ها در نواحی یخچالی اقیانوس های عمیق و همچنین در خارج از جو زمین (سیارات) وجود دارد. عصر حاضر محل تلاقی هر سه دوره تاریخچه هیدرات می باشد.

در این تحقیق با توجه به انسداد خطوط لوله های نفت و گاز در اثر تشکیل کریستال هیدرات گاز و همچنین نگرشی دیگر به هیدرات های گازی به عنوان یک پتانسیل عظیم در زمینه انتقال گاز و منبع عظیم انرژی در آینده، شیرین سازی آب دریا، دفع گاز گلخانه ای CO₂ بشکل هیدرات جامد ... سعی شده است با استفاده از مدل ترمودینامیک آماری Platteeuw - Vander Waals و همچنین استفاده از معادله حالت تجمعی (AEOS) جهت محاسبه فوگاسیته هر جزء در فاز گاز، بتوان نمودار فازی مناسبی از پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات ارائه نمود. مقایسه نتایج بدست آمده از این مدل نشانگر دقت بالای مدل ارائه شده نسبت به مدل هایی است که بر اساس وزن مخصوص گاز و یا دما- فشار، تشکیل هیدرات را پیش بینی می کنند.

۲- مدل سازی

برای توجیه پتانسیل بین مولکولی بین یک مولکول آب از دیواره حفره و یک مولکول حل شده (میهمان)، در سال ۱۹۵۹، Vander Waals-Platteeuw از تابع پتانسیل Lennard-Jone استفاده کردند. در سال ۱۹۶۳، Sinanoglu و McKoy پیشنهاد کردند که پتانسیل کروی Kihara برای مولکولهای بزرگتر و غیر کروی بهتر می باشد. البته به شرط آن که پارامترهای این پتانسیل از داده های آزمایشگاهی تجزیه هیدرات محاسبه شوند. انرژی پتانسیل، بین مولکول میهمان و هر یک از مولکولهای آب (Φ)، به نیروی F وارد از هر کدام به دیگری با رابطه $F = -\partial\Phi/\partial r$ مربوط می شود. r فاصله دو مولکول از هم است. Φ تابعی از فاصله بین مولکول ها می باشد و برای تمام انواع مولکولها یکسان در نظر گرفته می شود. این تابع به صورت زیر است:

$$\Phi(r) = \infty \quad \text{for } r \leq (a_g + a_w) \quad (1)$$

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^6 \right] \quad \text{for } r > (a_g + a_w) \quad (2)$$

که σ فاصله کره از انرژی پتانسیل صفر (که تمامی نیروهای جاذبه و دافعه با هم برابرند)، α شعاع هسته کروی، ϵ حداکثر پتانسیل جذب ($r = \sqrt[6]{2\sigma}$) است. در واقع این همان پتانسیل Kihara است. Sinanoglu و McKoy متوسط تمام بر همکنش های بین جفت مولکولهای میهمان و مولکولهای آب، برای z_i مولکول آب روی سطح حفره کروی را به صورت تابع پتانسیل زیر نشان دادند.

$$\omega(r) = 2Z\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(\sigma^{10} + \frac{a}{R} \sigma^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left(\sigma^4 + \frac{a}{R} \sigma^5 \right) \right] \quad (3)$$

$$\sigma^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right] \quad (4)$$

$N=4,5,10,11$

که در آن، $\omega(r)$ میانگین مجموع نیروها در حفره ها است که در این مدل بر همکنشهای بین مولکولی میهمان با نزدیکترین مولکولهای آب که در همسایگی مولکول میهمان به صورت کروی در اطراف آن، حفره را تشکیل می دهند قرار دارند. Z : عدد کئوردیناسیون (تعداد مولکول های آبی که یک حفره را تشکیل می دهند). R : شعاع حفره آزاد (با فرض کروی بودن حفره). r : فاصله مولکول میهمان از مرکز حفره.

لازم بذکر است که پارامترهای ϵ ، σ و α که به پارامترهای Kihara معروفند و از ضرایب ویریا بدست می آیند و برای هر مولکول میهمان یک مقدار معینی دارند و با تفاوت در نوع حفره تغییر نکرده و مقادیرشان با توجه به داده های تجربی در تعادل هیدرات برای هر مولکول میهمان (گاز) تعیین می شود. از طرف دیگر R و Z یک مقدار معینی برای هر نوع حفره دارند که با نوع مولکول میهمان تغییر نکرده و با پراش اشعه X بدست می آید. از نقطه نظر ترمودینامیکی، تعادل هیدرات حالتی است که بین پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات و پتانسیل شیمیایی آب در فاز غنی از آب یا یخ تساوی زیر برقرار باشد.

$$\mu_W^H = \mu_W^L \quad (5)$$

$$\mu_W^B - \mu_W^H = \mu_W^B - \mu_W^L \quad (6)$$

$$\Delta\mu_W^H = \Delta\mu_W^L \quad (7)$$

μ_W^B پتانسیل شیمیایی شبکه خالی هیدرات بعنوان یک حالت مرجع. $\Delta\mu_W^L$ و $\Delta\mu_W^H$ به ترتیب اختلاف پتانسیل شیمیایی بین آب و شبکه خالی هیدرات در فاز هیدرات و فاز غنی از آب یا یخ می باشد. طبق مدل ترمودینامیک آماری واندروالس-پلاتیو (با فرض تشابه بین تشکیل هیدرات و جذب همدما) برای اختلاف پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات و شبکه خالی داریم:

$$\Delta\mu_W^H(T, P) = \mu_W^B - \mu_W^H = -RT \sum_m^N \text{Cavity} U_m \ln [1 - \sum_j \theta_{mj}] \quad (8)$$

به طوریکه U_m تعداد حفره های نوع m به ازای مولکول های آب در شبکه ساختاری هیدرات و θ_{mj} جزء پر شده حفره m توسط مولکول گاز میهمان j می باشد و بر اساس تئوری ثابت جذب لانگمویر خواهیم داشت:

$$\theta_{mj} = \frac{C_{mj}(T).f_i(T,P)}{1 + \sum_j C_{mj}.f_i(T,P)} \quad (9)$$

در معادله فوق $f_i(T, P)$ فوگاسیته جزء i در فاز گازی می باشد.

C_{mj} نیز ثابت لانگمویر بوده و برهمکنش های میان آب-گاز در حفره (m) را بیان می نماید که در این تحقیق از رابطه واندروالس-پلاتیو بر اساس تئوری لنارد-جونز-دیونشایر بهره گرفته شده است که بدین منظور از روش حل انتگرال عددی سیمپسون استفاده شده است.

$$C_{mj} = \frac{4\pi}{KT} \int_0^{R-a} \exp\left[-\frac{\varpi(r)}{KT}\right] r^2 d(r) \quad (10)$$

k ثابت بولتزمن، $\omega(r)$ تابع پتانسیل حفره متقارن کروی است که تابع شعاع حفره، عدد کئوردیناسیون و نوع بر همکنش های مهمان-میزبان می باشد (۳). r فاصله شعاعی از مرکز حفره تا مرکز مولکول مهمان، R شعاع حفره کروی در هیدرات و a شعاع مولکول مهمان است و در روابط (۴)-(۱) به این مقوله اشاره شده است [1-3].

برای پیش بینی شرایط تشکیل و یا تجزیه کریستال هیدرات روش های مختلفی وجود دارند که بطور کلی می توان آنها را به دو دسته تقسیم نمود:

۱- روش های تجربی: (روش ضریب توزیع، منحنی های وزن نسبی گاز و ...) که عمدتاً در بخش صنعت استفاده می شوند و البته با پیشرفت سایر روش ها از میزان استفاده آنها کاسته می شود.

۲- مدل های ترمودینامیکی: تقریباً تمام فعالیت های انجام شده اخیر راجع به پیش بینی شرایط تشکیل کریستال هیدرات بر اساس علم ترمودینامیک شیمیایی و فرضیات مشابه استوار شده است.

متداول ترین مدل ترمودینامیکی که برای پیش بینی خواص یک فاز گازی استفاده می شود معادله حالت است که ارتباط بین کمیت های فشار، دما و حجم یک گاز را برای یک ماده خالص و یا یک مخلوط گازی برقرار می کند، به همین منظور در این تحقیق از معادله حالت تجمعی برای محاسبه فوگاسیته هر جزء در فاز گازی بر اساس روابط زیر استفاده شده است. نتایج بدست آمده از این مدل با داده های آزمایشگاهی و روش های تجربی (بر اساس سنگینی مخصوص گاز و فشار یا دمای گاز) مقایسه گردید. [1-7,9]

در حالت کلی سیالاتی که دارای پیوند هیدروژنی هستند را سیالات تجمعی (Associated Fluid) می گویند. معادلات حالت تجمعی (AEOS) برای مخلوط هایی که یک جزء تجمعی داشته باشند، جواب های دقیقتری نسبت به معادلات حالت معمولی ارائه می دهند. در تئوری سیال تجمعی فرض می شود که ضریب تراکم پذیری از دو بخش فیزیکی (Z^{ph}) و شیمیایی (Z^{ch}) تشکیل شده است. برای بخش فیزیکی می توان از معادلات حالت مختلف مانند معادله حالت Peng-Robinson، RK، SRK و غیره استفاده کرد و بخش شیمیایی را نیز می توان از مقالات مختلف استخراج کرد. [1-3, 10-17]

برای ترم دوم به بعد معادله حالت ویریل ضریب تراکم پذیری برابر خواهد بود با:

$$Z = \frac{PU}{RT} = 1 + \frac{B}{U} \dots\dots\dots (11)$$

B ضریب دوم ویریل است که بر اساس معادله پرازنیتز (۱۹۸۶)، طبق معادله (۱۲) به دو قسمت فیزیکی و شیمیایی تقسیم شده است.

$$B = B^{ch} + B^{ph} \dots\dots\dots (12)$$

از ترکیب معادلات (۱۱) و (۱۲) خواهیم داشت:

$$Z = 1 + \frac{B^{ch} + B^{ph}}{U} = \left(1 + \frac{B^{ch}}{U}\right) + \left(1 + \frac{B^{ph}}{U}\right) - 1 \dots\dots\dots (13)$$

که با توجه به معادله (۱۱) می توان نوشت.

$$Z = \frac{PU}{RT} = Z^{ch} + Z^{ph} - 1 \dots\dots\dots (14)$$

Z^{ch} و Z^{ph} به ترتیب ضرایب تراکم پذیری حاصل از تقابل فیزیکی و شیمیایی می باشند.

در این تحقیق برای بخش فیزیکی از معادله حالت Peng-Robinson به صورت زیر استفاده شده است.

$$Z^{ph} = \frac{U}{U-b} - \frac{a\alpha U}{RT(U^2+2bU-b^2)} \quad (15)$$

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (16)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (17)$$

که در معادلات (۱۶) و (۱۷) مقادیر Ω_a و Ω_b برای تمامی اجزا ثابت و بترتیب برابر ۰/۴۵۷۲۴ و ۰/۰۷۷۸۰ می باشد.

$$\alpha = (1 + m(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (18)$$

$$m = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.1644\omega^2 + 0.016667\omega^3 \quad (19)$$

با استفاده از قوانین اختلاط (Mixing Rules) در مخلوط ها برای بدست آوردن پارامترهای a و b خواهیم داشت:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad (20)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (21)$$

y_i کسر مولی جزء i و K_{ij} نیز پارامتر برهمکنش متقابل استاندارد می باشد. همچنین برای محاسبه ضریب تراکم پذیری بخش شیمیایی طبق معادله (۲۱) داریم:

$$Z^{ch} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{K}{p^0}\right)\left(\frac{RT}{U}\right)\right]} \quad (22)$$

در معادله (۲۲) K ثابت تعادل تجمعی بوده که بصورت معادله زیر بیان می شود.

$$\ln K = \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta H}{T} + \Delta S \right) \quad (23)$$

ΔH و ΔS نیز بترتیب آنتالپی و آنتروپی تجمعی می باشد.

$$\Delta H = \Delta H^0 + \Delta C_p^0 (T - T^0) \quad (24)$$

$$\Delta S = \Delta S^0 + \Delta C_p^0 \ln \left(\frac{T}{T^0} \right) \quad (25)$$

با قرار دادن معادلات (۲۴) و (۲۵) در معادله (۲۳) خواهیم داشت:

$$\ln K = \left[\frac{(\Delta H^0(T_0) + \Delta C_p^0)}{RT} \right] + \left[\frac{1}{R(\Delta S^0(T_0) - \Delta C_p^0 - \Delta C_p^0 \ln T_0)} \right] + \left[\left(\frac{\Delta C_p^0}{R} \right) \ln T \right] \quad (26)$$

با استفاده از روش های بکار گرفته شده در این تحقیق (PR-AEOS) و بر اساس معادله (۱۴) ضریب تراکم پذیری در حالت کلی برابر خواهد بود با:

$$Z = \frac{PU}{RT} = \frac{U}{U-b} - \frac{a\alpha U}{RT(U^2+2bU-b^2)} + \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{K}{p^0}\right)\left(\frac{RT}{U}\right)\right]} - 1 \dots \dots \quad (27)$$

شش پارامتر تنظیمی در معادله (۲۶) وجود دارد که سه پارامتر ΔS^0 و ΔH^0 و ΔC_p^0 جهت بدست آوردن ثابت تعادل تجمعی معادله (۲۳) و سه پارامتر P_c و T_c و ω نیز مربوط به ترم های فیزیکی معادله حالت بکار گرفته در این تحقیق است (۵۴) که می توان از طریق برآزش با دادهای تعادلی تجربی بدست آورد. با این تفاسیر بر اساس معادله حالت تجمعی (Anderko ۱۹۹۱) ضریب فوگاسیته به صورت معادله (۲۸) محاسبه خواهد شد.

$$\ln(\Phi_i Z) = \ln(\Phi_i^{ch} Z^{ch}) + \ln(\Phi_i^{ph} Z^{ph}) \quad (28)$$

از آنجاییکه $\Delta\mu_W^H$ صرفاً تابعی از فشار و دما است طبق رابطه ترمودینامیکی کلاسیک بر پایه معادله پاریش- پرازنیتز خواهیم داشت:

$$\frac{\Delta\mu_W^H(T,P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_W^H(T_0,P_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w(T)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_w(T)}{RT} dP - \ln(\gamma_w x_w) \quad (29)$$

در معادله (۲۹) در شرایطی که در فاز مایع هیچ حل شونده ای وجود نداشته باشد، ضریب اکتیویته آب در فاز مایع را می توان بدون ایجاد خطای قابل ملاحظه ای برابر یک فرض نمود. در صورتیکه هر نوع ماده افزودنی از قبیل بازدارنده ها (ترمودینامیکی، الکترولیتی و) و یا مواد بهبود دهنده در سیستم وجود داشته باشد، ضریب اکتیویته آب در فاز مایع را باید با استفاده از مدل های متداول محاسبه ضریب اکتیویته محاسبه نمود. در معادله فوق ΔV_w اختلاف حجم مولی برای آب یا یخ با فاز هیدرات است که در این تحقیق ΔV_w برابر مقدار ثابت ΔV_w^0 در نظر گرفته شده است. همچنین Δh_w اختلاف آنتالپی مولی برای آب یا یخ با فاز هیدرات است و به صورت معادله (۳۰) بیان می شود. با بکار گیری روابط فوق و ترکیب معادله (۸) و (۲۹) می توان فشار تشکیل هیدرات در دمای مورد نظر را بدست آورد. به منظور محاسبه معادله (۲۹) از پارامترهای تجربی Sloan که در جدول (۱) ارائه شده، و فشار مرجع نیز از معادله پاریش و پرازنیتز استفاده شده است.

$$\Delta h_w = \Delta h_w^0 + \int_{T_{ref}}^T \Delta C_{pw} \cdot dT \quad (30)$$

جدول (۱) - پارامترهای تجربی Sloan(1998)

پارامترها	ساختار II	ساختار I
$\Delta\mu_w^0$ (J/mol)	1297	937
Δh_w^0 (J/mol)†	1389	1025
ΔV_w^0 (J/mol)#	3	3.4

† برای فاز آب، $60.9/5$ (J/mol) مقادیر جدول فوق برای فاز یخ کسر می شود.

برای فاز آب $1/60.1$ (cm³/mol) به مقادیر جدول فوق برای فاز یخ اضافه می شود.

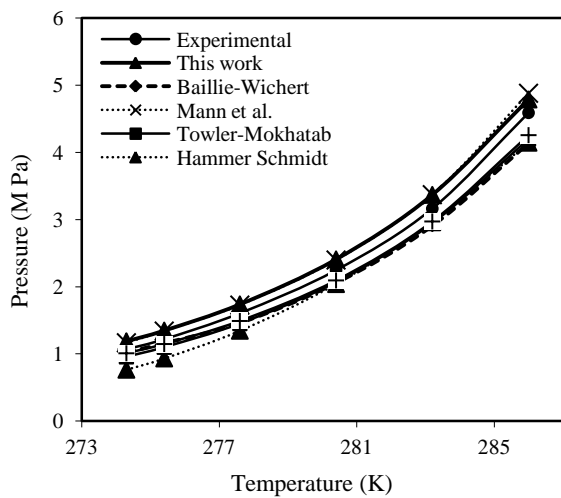
طبق داده های Sloan خواهیم داشت:

$$\Delta C_{pw} = 38.12 - 0.0336(T - 273.15) \quad (31)$$

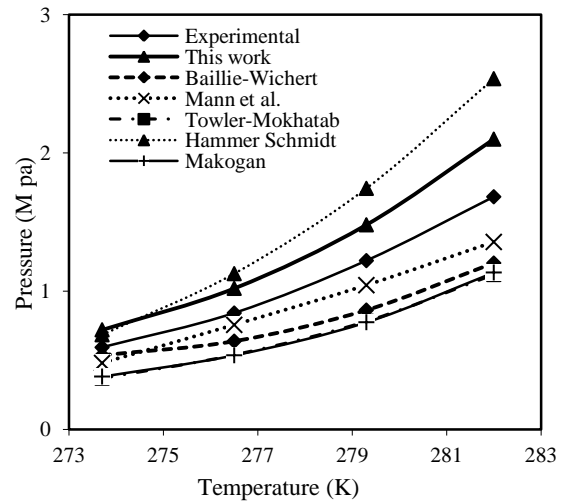
با بکار گیری روابط فوق و ترکیب معادله (۸) و (۲۹) می توان فشار تشکیل هیدرات در دمای مورد نظر را بدست آورد. در ادامه این تحقیق نتایج بدست آمده از این مدل با نتایج آزمایشگاهی و روش های تجربی برای چند نمونه از ترکیبات گازی مختلف جدول (۲) مقایسه گردید. نتایج حاصله به صورت شکا های (۱،۵) ارائه شده است که نشان دهنده دقت بالا و همگرایی این مدل می باشد.

جدول (۲) : اجزاء ترکیبات گازی تشکیل دهنده هیدرات

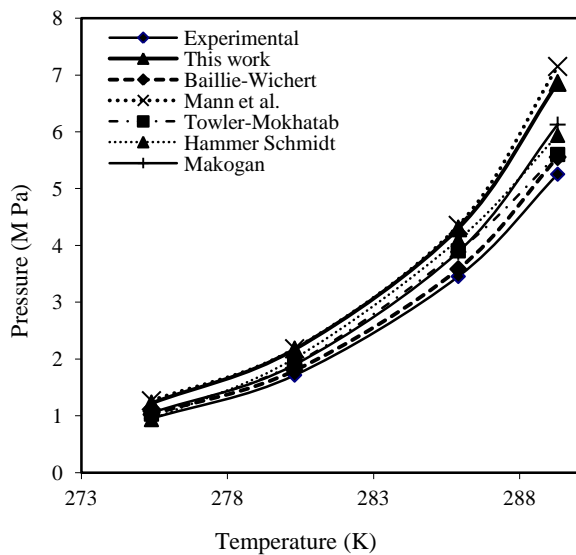
	N2	C ₁	CO2	C ₂	C ₃	iC ₄	nC ₄	H2S
A	0.00	52.55	31.40	8.12	4.74	1.31	1.88	0.00
B	1.20	90.60	0.90	3.80	1.50	0.00	2.00	0.00
C	1.10	87.80	3.25	4.00	2.10	0.00	1.50	0.25
D	7.70	65.40	0.20	12.70	10.30	0.00	3.70	0.00
E	0.64	86.41	0.00	6.47	3.57	0.99	1.14	0.00



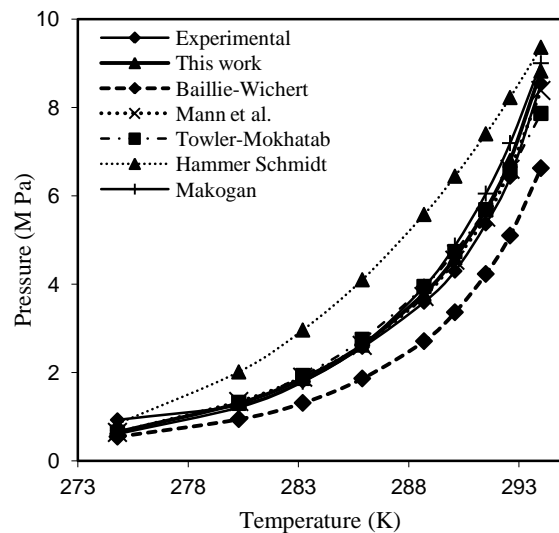
شکل (۲) : نمودار تعادلی تشکیل هیدرات گازی A



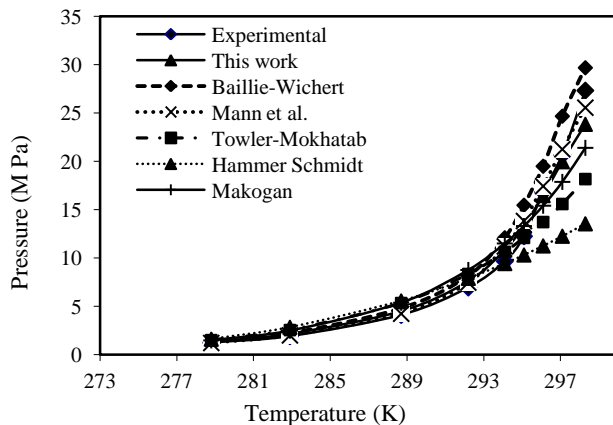
شکل (۱) : نمودار تعادلی تشکیل هیدرات گازی B



شکل (۴) : نمودار تعادلی تشکیل هیدرات گازی C



شکل (۳) : نمودار تعادلی تشکیل هیدرات گازی D

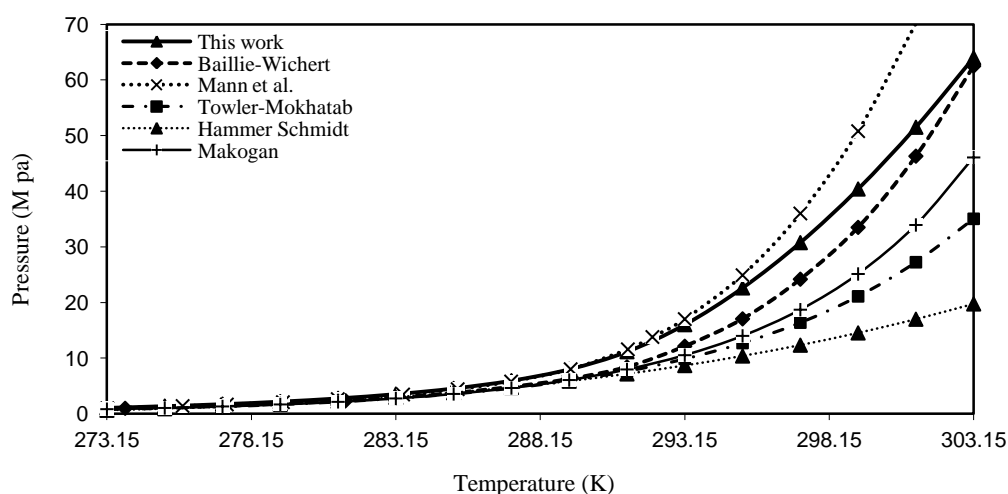


شکل (۵) : نمودار تعادلی تشکیل هیدرات گازی E

با توجه به مطالب فوق، در ادامه با استفاده از این مدل نمودار تعادلی تشکیل هیدرات چاه گازی لاوان-۳ واقع در منطقه لاوان و چاه های گازی میدان سلمان شکل (۷ و ۶) که هدف اصلی این تحقیق می باشد، ارائه گردید. آنالیز مربوط به ترکیبات چاه گازی لاوان-۳ واقع در منطقه لاوان و میدان سلمان به منظور عملیات گاز رانی در چاه بر اساس روش های UOP-9 و ASTM D-1945 در جداول (۳) و (۴) ارائه شده است.

جدول (۳) : ترکیبات چاه گازی لاوان-۳

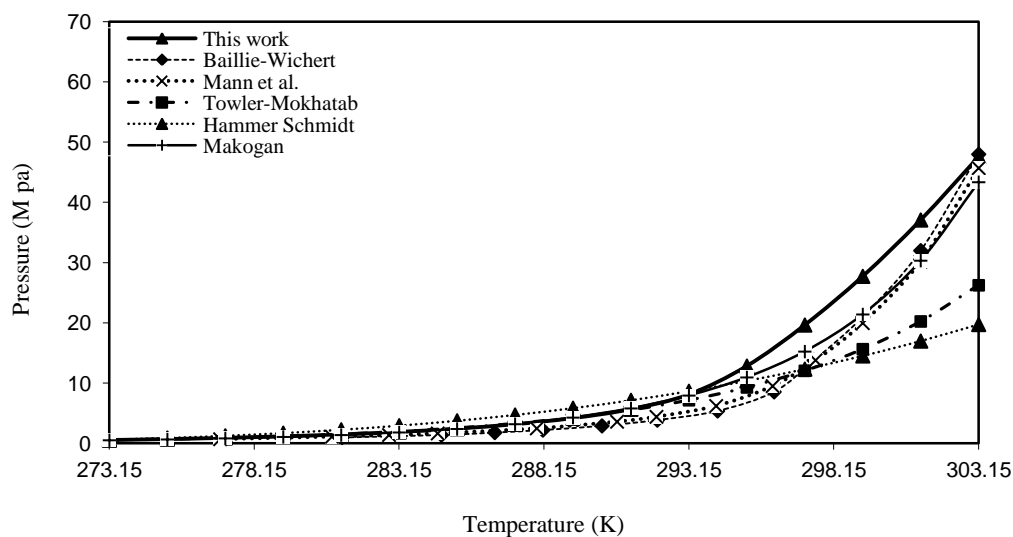
H ₂ S	N ₂	CO ₂	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
0.03	0.80	4.40	88.40	4.20	1.13	0.28	0.30	0.15	0.10	0.09	0.07	0.04	0.01



شکل (۶) : نمودار تعادلی تشکیل هیدرات چاه گازی لاوان-۳

جدول (۴) : ترکیبات گازی میدان سلمان

H ₂ S	N ₂	CO ₂	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	C ₆	C ₇	C ₈
2.00	1.90	3.80	71.20	10.40	6.44	0.90	1.96	0.51	0.56	0.24	0.08	0.01



شکل (۷) : نمودار تعادلی تشکیل هیدرات میدان گازی سلمان

۳- نتیجه گیری

- ۱- نمودارهای ارائه شده نشان دهنده این است که نتایج بدست آمده در این مدل به خوبی با مقادیر تجربی تطابق دارند، و با توجه به اینکه آب یک ماده تجمعی است، استفاده از یک ترم تجمعی در معادله حالت جهت محاسبه فوگاسیته اجزاء گازی تشکیل دهنده شبکه کریستالی هیدرات می تواند روش مناسبی جهت پیش بینی فشارهای تشکیل هیدرات باشد.
- ۲- با توجه به نتایج بدست آمده در این تحقیق متوجه خواهیم شد که بر خلاف مدل های تجربی، مدل های ترمودینامیکی از پایه تئوری قوی تری برخوردارند و بر همین اساس می توانند اثرات بین مولکولی را در مدل لحاظ کنند.
- ۳- بر اساس نتایج بدست آمده مشاهده می شود که در فشار و دماهای پایین مدل های تجربی و مدل بکار گرفته شده در این تحقیق نسبت به داده های آزمایشگاهی از همخوانی خوبی برخوردارند و با افزایش فشار و دما تشکیل هیدرات از دقت مدل های تجربی کاسته شده، بطوریکه رابطه Hammer Schmidt و Mann et al. به ترتیب حداکثر و حداقل خطا را دارا می باشند.
- ۴- با توجه به مقایسه میزان خطاها می توان اظهار داشت که رابطه Mann et al. در دماهای پایین تر نسبت به روابط تجربی بکار گرفته شده دیگر در این تحقیق از همگرایی قابل قبولی برخوردار بوده بنحوی که میتوان این معادله را به عنوان رابطه تجربی مناسبی جهت پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات در صنعت بکار برد..

مراجع

- [1] E.Dendy Sloan, Carolyn A. Koh, Clathrate Hydrates of Natural gases, 3rd Edition, CRC Press., Taylor & Francis Group, (2008).
- [2] J. H. Vander Waals, J. C. Platteeuw, Adv. Chem. Phys., 2 (1959), 1.
- [3] Katz, D.L., Handbook of natural gas engineering, McGraw-Hill Book Company, New York (1959) 208.
- [4] Gas Hydrate.....
- [5] Baillie C., Wichert E. Chart gives hydrate formation temperature for natural gas. Oil & Gas J. 1987; 85 (4): 37-9.
- [6] Mann SL, McClure LM, Poettmann FH, Sloan ED. Vapor-solid equilibrium ratios for structure I and Structure II natural gas hydrates. Proc. 69th Annual Gas Proc. Assoc. Conv. San Antonio, TX, March 13-14, 1989.
- [7] Elgibaly AA, Elkamel AM. A new correlation for predicting hydrate formation conditions for various gas mixtures and inhibitors. Fluid Phase Equil. 1998; 152: 23-42.
- [8] Towler BF, Mokhtab S. Quickly estimate hydrate formation conditions in natural gases. Hydro. Proc. April 2005: 61-2.
- [9] S., Adisasmito, E.D., Sloan, J. Chem. Eng. Data, 37, (1992) 343.
- [10] M. A. Clarke, P.R. Bishnoi, Fluid Phase Equilibria 220 (2004) 21-35
- [11] Abbott, M. M., "Cubic Equation of State: An Interpretive Review," Equations of State in Engineering and Research, Adv. in Chemistry Ser., 182, K. C. Chao and R. L. Robinson eds., American Chemical Society, Washington, DC, p. 47-1979.
- [12] H.-J., Ng, Petrunia, J.P., Robinson, D.B., Fluid Phase Equilib., 1, (1977). 283.
- [13] H.-J., Ng, J.P., Petrunia, D.B., Robinson, Fluid Phase Equilib., 1, (1978). 77.
- [14] Anderko, A., "A Simple Equation of State Incorporating Association", Fluid Phase Equilib., 45, 39-67 (1989a).
- [15] Anderko, A., "Extension of the AEOS Equation of State to Systems Containing Any Number of Association and Inert Component", Fluid Phase Equilib., 50, 21-51 (1989b).
- [16] Anderko, A., "Calculation of Vapor-Liquid Equilibria at Elevated Pressures by Means of an Equation of State Incorporating Association", Chem. Eng. Sci. 44, 731-725 (1989c).
- [17] Anderko, A., "Phase Equilibria in Aqueous System from an Equation of State Based on the Chemical Approach", Fluid Phase Equilib., 65, 89-110 (1991).