



سیزدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران
و اولین کنفرانس بین‌المللی منطقه‌ای مهندسی شیمی و نفت

بررسی آزمایشگاهی تعیین نیروی محرکه مناسب در فرایند تشکیل هیدرات اتان در حجم ثابت

هادی صف شکن¹، فرشاد ورامینیان²، بهمن زارع نژاد³

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان

Safshekan87977@gmail.com

چکیده

در این تحقیق، داده های آزمایشگاهی سینتیکی برای تعیین نیروی محرکه مناسب در فرایند تشکیل هیدرات اتان در حجم ثابت با استفاده از دستگاه آزمایشگاهی ساده ای به دست آمده شد. برای بررسی نیروی محرکه موثر در فرآیند تشکیل هیدرات، آزمایش‌ها در دو دسته اختلاف فشار ثابت و فراتبرید ثابت، در محدوده دمایی 273 تا 283 کلوین و محدوده فشار 60 تا 400 psig انجام شد. سپس برای تعیین نیروی محرکه مناسب، تغییرات فشار با زمان که معیاری از سرعت مصرف گاز در فرایند تشکیل هیدرات می‌باشد، محاسبه شد. در نهایت این گونه نتیجه‌گیری شد که نیروی محرکه موثر در فرآیند تشکیل هیدرات اختلاف فشار می‌باشد. با توجه به این نتیجه معادله‌ای مستقل از دما برای فشار به دست آمد که با داشتن فشار اولیه، بدون انجام آزمایش، فشار را در هر لحظه محاسبه می‌کند.

¹ دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان

² عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان

³ عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان



واژه‌های کلیدی: سینتیک، اتان، نیروی محرکه، اختلاف فشار ثابت، فراتبرید

1 - مقدمه

هیدرات در سیستم‌هایی که شامل آب و مولکول‌های کوچکی از قبیل متان، پروپان، دی اکسید کربن و نیتروژن هستند می‌تواند تشکیل شود. هیدرات‌های گازی محلول‌های جامدی هستند که در ساختمان آن‌ها مولکول‌های آب با پیوند هیدروژنی خود ایجاد فضاهای خالی می‌کنند و در دما و فشار خاص، مولکول‌های با اندازه کوچک می‌توانند در این فضاهای خالی جای گیرند و ایجاد کریستال هیدرات کنند. به این مولکول‌ها، مهمان گفته می‌شود و مولکول‌های آب میزبان هستند. در این نوع کریستال‌ها هیچ نوع پیوند شیمیایی بین مولکول‌های آب و گاز رخ نمی‌دهد و تنها عامل پایداری کریستال هیدرات، پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های میزبان و نیروهای واندروالسی است که بین مولکول‌های میزبان-مهمان به وجود می‌آید [1].

امروزه با توجه به افزایش ذخیره‌سازی گاز توسط هیدرات‌های گازی و نیز جلوگیری از تشکیل هیدرات‌های گازی در تجهیزات فرایندی به‌خصوص در خطوط انتقال، هیدرات‌های گازی مورد توجه زیادی قرار گرفته است [2]. علاوه بر آن یک عقیده جدید این است که ضریب‌های مختلفی تشکیل هیدرات را کنترل می‌کنند و هم‌چنین بر سرعت تشکیل آن اثر می‌گذارند. و با توجه به این نظر، ضروری است که توجه ویژه‌ای به سینتیک تشکیل هیدرات و ضریب‌های موثر آن داشته باشیم.

یکی از ضریب‌های موثر در تشکیل هیدرات گازی نیروی محرکه است، که به فوق اشباعیت⁴ معروف است [3,4]. به طور کلی نیروی محرکه لازم برای کریستالیزاسیون هیدرات اختلاف میان انرژی‌های آزاد گیبس محلول و فاز کریستال‌ها می‌باشد. مولین⁵ در سال 1993 نیروی محرکه برای کریستالیزاسیون (تبلور) را بر حسب فوق اشباع تعریف می‌کند [4]. اسلون⁶ همین روش را برای تشکیل هیدرات پیشنهاد کرده که در آن به جای غلظت از لگاریتم فشار، که منحنی تعادلی هیدرات را بیان می‌کند، استفاده شده بود [5]. ویسنیاسکاس و بیشنوی⁷ در سال‌های 1983 و 1985 برای ایجاد نیروی محرکه موثر برای هسته‌زایی و رشد کریستال‌ها از محلول فوق سرد استفاده کردند. این نیروی محرکه که به درجه فراتبرید (زیر سرد) معروف است به صورت تفاوت بین دمای تعادلی هیدرات در فشار آزمایش و دمای آزمایش تعریف می‌شود [6,7]. با توجه به مدل ورامینیان - دانش نیروی محرکه موثر بر تولید هیدرات اختلاف دمای تعادلی و دمای آزمایش است [2].

با توجه به این که شرایط تشکیل هیدرات گازی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد، در این کار به بررسی آزمایشگاهی و تعیین نیروی محرکه تشکیل کریستال هیدرات اتان در حجم ثابت مورد توجه قرار گرفته است.

⁴ Supper Saturation

⁵ Mullin

⁶ Sloan

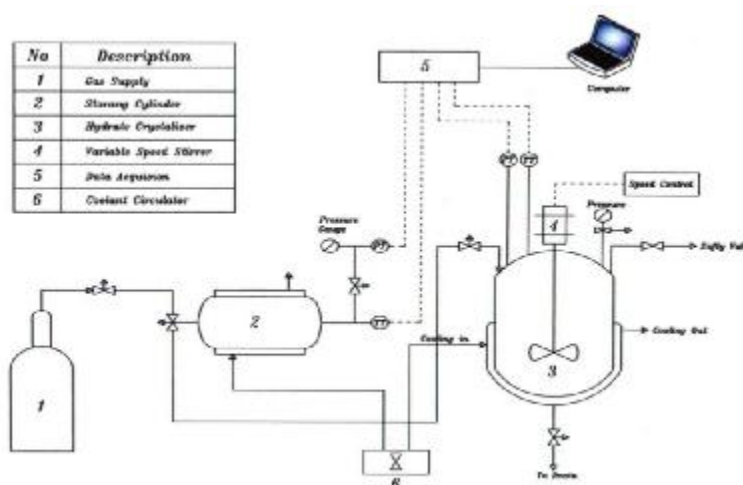
⁷ Vysniauskas and Bishnoi



سیزدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران
و اولین کنفرانس بین‌المللی منطقه‌ای مهندسی شیمی و نفت

2 - دستگاه آزمایشگاهی و مواد مصرفی

برای انجام آزمایش‌ها از یک راکتور همزن دار با قابلیت کار در فشار بالا استفاده می‌شود. علاوه بر راکتور از تجهیزات جانبی دیگری شامل حمام سردکن، مخزن ذخیره گاز، دستگاه جمع‌آوری اطلاعات دما-فشار به صورت دیجیتالی در هر لحظه و پمپ خلاء نیز استفاده می‌شود که نمای کلی بخش‌های مختلف دستگاه آزمایش و نحوه ارتباط آن‌ها در شکل (1) نشان داده شده است.



شکل 1 - نحوه ارتباط بخش‌های مختلف دستگاه آزمایش

هم زن این راکتور یک هم زن مغناطیسی است. این هم زن توسط یک موتور 3 فاز ضد جرقه و با حداکثر دور موتور 910 دور در دقیقه می‌چرخد. راکتور مجهز به یک ژاکت حرارتی است که سیال خنک کن از دستگاه سرد کن به قسمت پایین ژاکت وارد شده و از قسمت بالایی ژاکت خارج می‌شود تا اطمینان کافی از تماس کامل بدنه راکتور با سیال خنک کن ایجاد شود. فشار سنج به کار رفته در این کار از نوع Pressure Transmitter و از نوع Druck PTX 1400 می‌باشد. و با دقت $\pm 0/1$ بار تنظیم شده‌اند. حس‌گر دمای به کار رفته در این کار از نوع PT 100 می‌باشد که با دقت $\pm 0/1$ کلوین تنظیم شده است. در این تحقیق از گاز اتان با درجه خلوص 99/99 از کارخانه Air Product خریداری و آب لازم هم از آب مقطر بدون یون سه بار تقطیر استفاده شده است.

3 - روش انجام آزمایش



ابتدا با استفاده از پمپ خلا، خلا مناسب در راکتور ایجاد می شود. برای همه آزمایش ها مقدار 750 سی سی آب مقطر به داخل راکتور تزریق می شود. بعد از تزریق آب مقطر به درون راکتور، حمام سرد کن روشن می شود تا جریان سیال سرد کن در داخل ژاکت حرارتی برقرار شود. بعد از ثابت شدن دمای راکتور بر روی دمای مورد نظر برای انجام آزمایش، با تزریق گاز، فشار گاز تا فشار مورد نظر افزایش می یابد. بعد از افزایش فشار همزن روشن می شود. با شروع به کار همزن، مولکول های گاز از فاز گازی در فاز آبی حل می شوند و با گذشت زمان، در فاز مایع حالت فوق اشباع ایجاد می شود. فرایند تشکیل هیدرات یک فرایند کریستالیزاسیون است که مستلزم تشکیل هسته های اولیه در محلول فوق اشباع است. بعد از تشکیل اولین هسته های هیدرات، مصرف گاز برای تشکیل فاز هیدرات شروع شده و در این لحظه افت فشار ناگهانی گاز اتفاق می افتد. تشکیل هیدرات یک فرایند گرمازا می باشد بنابراین به همراه افت فشار ناگهانی گاز، درجه حرارت راکتور افزایش می یابد. با توجه به این که آزمایش در دمای ثابت انجام می شود بنابراین این افزایش دمای راکتور را باید با کاهش دمای سیال سردکن پایین آورد. از این مرحله به بعد، فشار راکتور تا رسیدن به فشار تعادلی کاهش می یابد. پس از ثابت ماندن فشار بر روی فشار تعادلی آزمایش تشکیل هیدرات به اتمام می رسد.

4 - طراحی آزمایش ها

چون در این تحقیق هدف پیدا کردن نیروی محرکه موثر بر فرایند تشکیل هیدرات می باشد، بنابراین نیروی محرکه دمایی و فشاری برای گاز خالص اتان بررسی می شود. برای این منظور دو دسته آزمایش را در دو حالت اختلاف فشار ثابت و فرا تبرید ثابت برای تشکیل هیدرات گازی اتان طراحی شد که در جدول های (1) و (2) آورده شده است.

جدول 1: اطلاعات مربوط به فشار و دمای آزمایش های اختلاف فشار ثابت برای تشکیل هیدرات اتان

دسته آزمایش	شماره آزمایش	دما (K)	فشار اولیه زمایش (psi)	اختلاف فشار (psi)
1	1	277	357	238
1	2	276	340	237
1	3	275	332	242
1	4	274	320	240
1	5	273	308	240



جدول 2: اطلاعات مربوط به فشار و دمای آزمایش‌های فراتبرید ثابت برای تشکیل هیدرات اتان

دسته آزمایش	شماره آزمایش	دما (K)	فشار اولیه آزمایش (psi)	فرا تبرید (K)
2	1	283	362	3
2	2	280	231	3
2	3	277	150	3
2	4	274	106	3

5 - نتیجه‌ها و محاسبات به دست آمده

به منظور تعیین نیروی محرکه مناسب با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی می‌توان شیب مماس بر منحنی کاهش فشار در لحظات ابتدایی فرایند تشکیل هیدرات را با یکدیگر مقایسه کرد. پس از تنظیم شرایط اولیه و ثابت نگه داشتن درجه حرارت، گازی که به داخل آب جذب و صرف تولید کریستال هیدرات می‌شود، جبران نمی‌شود و بنابراین از فشار سیستم دائماً کاسته می‌شود. فشار با زمان کاهش می‌یابد تا زمانی که در شرایط تعادل ثابت می‌شود. در واقع شیب مماس بر منحنی کاهش فشار معیاری از سرعت انجام واکنش تشکیل هیدرات می‌باشد، که هر چه قدر مطلق این شیب بزرگتر باشد سرعت انجام شدن فرایند بیشتر خواهد شد. ابتدا با در دست داشتن منحنی تغییرات فشار بر حسب زمان، تغییرات فشار را در زمان‌های اولیه برای هر دو حالت اختلاف فشار ثابت و اختلاف دمای ثابت، به دست آورده شد که در جداول (3) و (4) داده شده است.

جدول 3: تغییرات فشار با زمان (dp/dt) برای تشکیل هیدرات در دماهای مختلف در حالت اختلاف فشار ثابت 240 psi

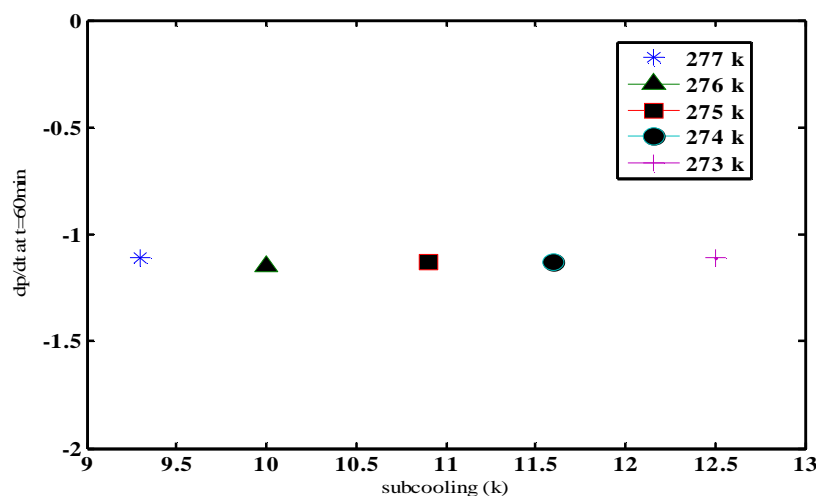
دما (k) \ زمان (min)	277	276	275	274	273
0	-1/9	-2/06	-2/03	-2/36	-2/4
20	-1/73	-1/78	-1/8	-2	-2/05
40	-1/55	-1/54	-1/56	-1/65	-1/67
60	-1/38	-1/35	-1/40	-1/41	-1/38
80	-1/11	-1/15	-1/13	-1/13	-1/11



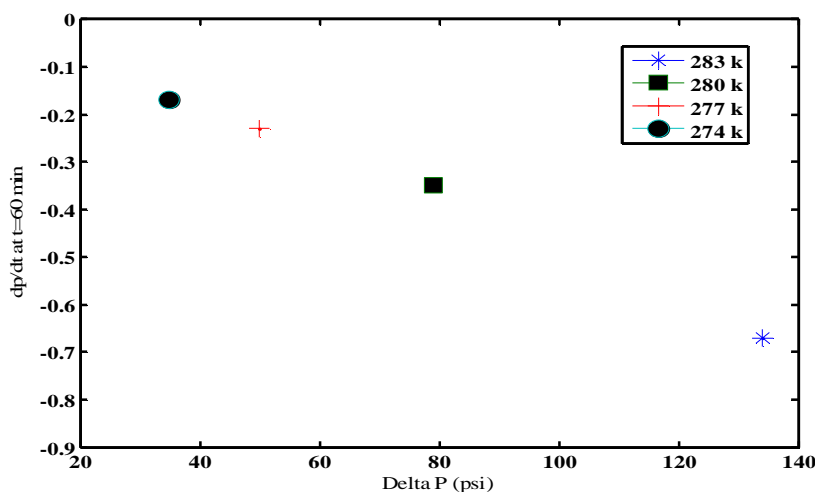
جدول 4: تغییرات فشار با زمان (dp/dt) برای تشکیل هیدرات در دماهای مختلف در حالت اختلاف دمای ثابت 3 K

دما (k) \ زمان (min)	283	280	277	274
0	-1/05	-0/59	-0/51	-0/4
20	-0/9	-0/49	-0/39	-0/3
60	-0/67	-0/35	-0/23	-0/17
100	-0/49	-0/25	-0/14	-0/09
120	-0/42	-0/21	-0/1	-0/08

و با توجه به جداول بالا برای حالت اختلاف فشار ثابت پس از گذشت تقریباً 10 دقیقه از آغاز فرایند تشکیل هیدرات، مقدار تغییرات فشار بر حسب زمان برابر می شود و این در حالی است که برای حالت اختلاف دمای ثابت تا پایان آزمایش چنین برابری بدست نمی آید. بنابراین همان طور که انتظار داشتیم در ابتدا که مقدار فشار زیاد است، مقدار قدرمطلق شیب مماس بر منحنی کاهش فشار، زیاد است یعنی در ابتدا مقدار نیروی محرکه ماکزیمم است ولی با کاهش فشار، نیروی محرکه نیز کاسته می شود تا در فشار تعادلی که به صفر می رسد. در نهایت با استفاده از نمودار تعادل سه فازی اتان می توان نتایج مربوط به تغییرات فشار با زمان را در حالت های اختلاف فشار ثابت و اختلاف دمای ثابت بدست آورد. که نتایج آن ها در شکل (2) و (3) آمده است.



شکل 2: تغییرات فشار بر حسب فراتبرید در دماهای مختلف برای تشکیل هیدرات



شکل 3: تغییرات فشار بر حسب اختلاف فشار در دماهای مختلف برای تشکیل هیدرات

همان‌طور که از نمودارهای بالا مشخص است تغییرات فشار با زمان در دماهای مختلف فقط در حالتی که ΔP متغیر است متفاوت می‌باشد. برای اختلاف فشارهای بزرگتر مقدار قدر مطلق شیب مماس بر منحنی بیشتر است. پس می‌توان به این نتیجه رسید که نیروی محرکه موثر در فرایند تشکیل هیدرات اختلاف فشار می‌باشد. با توجه به این نتیجه می‌توان برای حالت اختلاف فشار ثابت رابطه‌ای به دست آورد که با داشتن فشار اولیه، بدون انجام آزمایش، فشار را در هر لحظه محاسبه کند. برای این منظور اگر تغییرات فشار متوسط (میانگین تغییرات فشار در دماهای مختلف برای یک زمان یکسان) را بر حسب زمان رسم کنیم، با برازش داده‌ها با استفاده از نرم-افزار Table Curve می‌توان رابطه‌ای به صورت زیر نوشت:

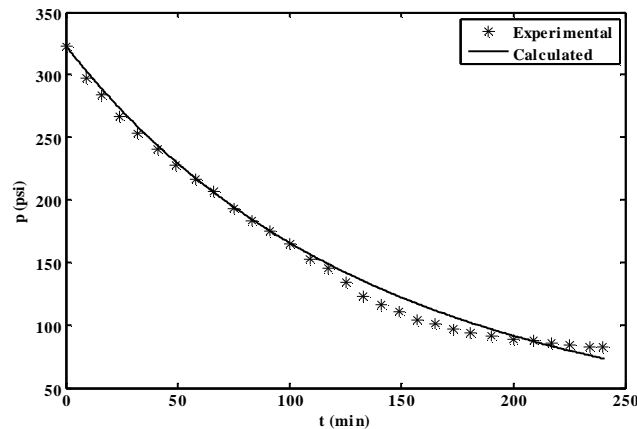
$$-\frac{dp}{dt} = 0.01 + 2.16 \exp\left(-\frac{t}{120.6}\right) \quad (1)$$

که با انتگرال‌گیری از رابطه بالا می‌توان نوشت:

$$p = -0.01t + 260.5 \exp\left(-\frac{t}{120.6}\right) + d \quad (2)$$

که d هم با توجه به فشار اولیه آزمایش به دست می‌آید.

حال برای درستی رابطه بدست آمده آزمایش مربوط به دمای 274 کلوین و فشار اولیه 320psi را با رابطه به دست آمده مقایسه شده که در شکل (4) نشان داده شده است.



شکل 4: منحنی تغییرات فشار تشکیل هیدرات اتان در دمای 274 کلون

6 - بحث و نتیجه گیری

در این تحقیق برای بررسی نیروی محرکه موثر در فرایند تشکیل هیدرات، آزمایش‌ها در دو دسته اختلاف فشار ثابت و فراتبرید ثابت، انجام شد. و سپس برای تعیین نیروی محرکه مناسب، تغییرات فشار با زمان که معیاری از سرعت مصرف گاز در فرایند تشکیل هیدرات می‌باشد، بررسی شد. پس این نتیجه حاصل شد که نیروی محرکه موثر در فرایند تشکیل هیدرات اختلاف فشار می‌باشد. با توجه به این نتیجه برای حالت اختلاف فشار ثابت رابطه‌ای به دست آمد که با داشتن فشار اولیه، بدون انجام آزمایش، فشار را در هر لحظه محاسبه می‌کند. همان‌طور که از شکل (6) مشخص است داده‌های آزمایشگاهی با داده‌هایی که از رابطه به دست آمده است، مطابقت خیلی خوبی دارد. نکته قابل توجه این است که نیروی محرکه تشکیل هیدرات اتان در حجم ثابت در هر شرایطی از دستگاه آزمایش تابعی از درجه حرارت نمی‌باشد.

تشکر و قدر دانی

به این وسیله از حمایت و پشتیبانی شرکت گاز استان سمنان و دانشگاه سمنان در انجام این تحقیق تشکر و قدر دانی می‌شود.

نشانه‌ها

T: درجه حرارت مطلق

P: فشار

ΔT : فراتبرید

ΔP : اختلاف فشار بین فشار اولیه آزمایش و فشار تعادلی در دمای آزمایش



t: زمان

dP/dt: تغییرات فشار با زمان

مراجع

- [1] Hammerschmidt, E. G. "Formation of Gas Hydrate in Natural Gas Transmission Lines", Ind. Eng. Chem. 26(8), pp.851-855, 1934.
- [2] Varaminian F., "Transportation of Natural Gas By Hydrates", Ph.D. Thesis, Tehran University, Iran 2000.
- [3] Kashchiev, "Nucleation; Basic Theory with Applications", Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000.
- [4] Mullin, J.W., "Crystallization", Third edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1993.
- [5] Sloan E. D. "Clathrate Hydrates of Natural Gases", Second ed, Mrcel, New York, 1998.
- [6] A. Vysniauskas, P.R. Bishnoi, "A Kinetic Study Of Methane Hydrate Formation" Chem. Eng. Sci. 38, 1983.
- [7] A. Vysniauskas, P.R. Bishnoi, "A Kinetic Ethane Hydrate Formation" Chem. Eng. Sci. 40 (2), PP.299-303, 1985.



An Investigation on the Importance of Efficient Driving Forces on Gas Hydrate Formation in Constant Volume

H. Safshekan, F. Varaminian, B. Zarenezhad

School of Chemical, Gas and Petroleum Engineering, Semnan University, Iran

* Corresponding author: Email: Safshekan87977@gmail.com

Abstract

In this study, experimental kinetic data were obtained for determination of the effective driving force in the process of ethane hydrate formation in constant volume using a simple laboratory. For evaluation of the effective driving force of hydrate formation, several experiments were conducted in two series, constant pressure gradient and constant subcooling, in temperature range 273 – 283 K and pressure range 60 – 400 psig. Then to determine the appropriate driving force, pressure changes with time, which is the criterion of consumption rate of gas in hydrate formation process, was calculated. Finally it was concluded that pressure gradient is effective driving force in hydrate formation process. According to this conclusion, an independent temperature equation was obtained for the pressure which enables us to calculate the instantaneous pressure with using the initial pressure.

Keywords: kinetic, ethane, driving force, pressure gradient, subcooling