

مقایسه مدل‌های ترمودینامیکی پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات گازی از طریق شبیه‌سازی کامپیوتری

محمد علی فنایی شیخ الاسلامی، یاسین نوذری اول

دانشگاه فردوسی مشهد- دانشکده مهندسی- گروه مهندسی شیمی

fanaei@ferdowsi.um.ac.ir

چکیده

در این مقاله عملکرد چندین مدل مختلف ارائه شده توسط محققین در زمینه پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات گازی مورد مقایسه قرار گرفته است. مدل‌های مذکور عبارتند از: مدل بکار رفته در نرم افزار CSMHYD (تهیه شده توسط تیم تحت سرپرستی دکتر اسلون)، مدل بکار رفته در نرم افزار HYSYS، مدل چن-جو و مدل ارائه شده توسط آندرسون و همکاران. بر خلاف مدل چن-جو، مابقی مدل‌های مورد مقایسه بر پایه مدل واندروالس-پلاتو توسعه یافته‌اند. به منظور بررسی صحت عملکرد و میزان دقت مدل‌های فوق از داده‌های تجربی موجود در مقالات استفاده شده است. در بیان میزان خطا نیز از درصد انحراف میانگین مطلق فشار استفاده گردیده است. نتایج حاصله در مقایسه با داده‌های تجربی نشان می‌دهد که کمترین میزان خطا مربوط به مدل آندرسون و بیشترین میزان خطا مربوط به مدل استفاده شده در نرم افزار HYSYS می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: هیدرات گازی- شرایط تعادلی- مدل‌های ترمودینامیکی

۱- مقدمه

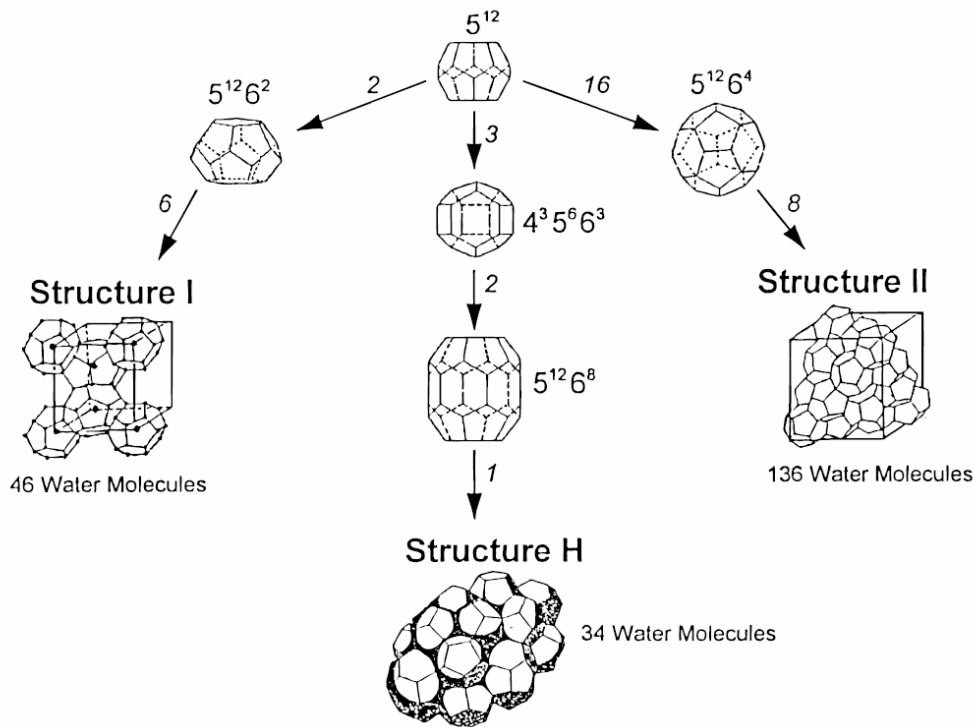
بیش از ۷۰ سال است که هیدرات‌های گازی بعنوان معضل خطوط انتقال گاز مطرح گردیده‌اند. لذا اکثر تحقیقات صورت گرفته در این زمینه مربوط به شرایط عملیاتی تشکیل هیدرات و تأثیر استفاده از مواد بازدارنده در جلوگیری از تشکیل آن می‌باشد. بهر حال در دو دهه اخیر، جنبه‌های مثبت استفاده از هیدرات‌های گازی در ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی و همچنین جداسازی مخلوط‌های گازی مد نظر قرار گرفته است. مطالعات نشان می‌دهد که هر متر مکعب هیدرات گازی حدود ۱۷۰ متر مکعب گاز طبیعی در شرایط استاندارد را در خود ذخیره می‌نماید. لذا با توجه به شرایط عملیاتی تولید و نگهداری

هیدرات های گازی، استفاده از هیدرات بمنظور ذخیره سازی و انتقال گاز طبیعی (NGH) با روشهای مرسوم فشرده سازی (CNG) و مایع نمودن (LNG) گاز طبیعی از نظر اقتصادی قابل رقابت است [۱]. برای طراحی واحدهای صنعتی تولید هیدرات گازی در اختیار داشتن مدل‌های ترمودینامیکی قابل اعتماد برای پیش‌بینی شرایط عملیاتی تشکیل هیدرات، ترکیب اجزاء و ساختار هیدرات از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد. از جمله مهمترین و اولین مدل‌های ارائه شده در این زمینه، مدلی است که در سال ۱۹۵۹ توسط واندروالس و پلاتو ارائه گردید [۲]. در این مدل از روابط ترمودینامیک کلاسیک برای محاسبه پتانسیل شیمیایی آب در ساختار هیدرات استاندارد (تهی)، و از روابط ترمودینامیک آماری برای محاسبه پتانسیل شیمیایی آب در ساختار هیدرات واقعی (پر) استفاده شده است. این مدل در سالهای بعد توسط تعداد زیادی از محققین اصلاح گردید. از جمله مهمترین این اصلاحات می‌توان به مدل ارائه شده توسط پاریش و پرازنیتز در سال ۱۹۷۲ اشاره نمود [۳]. فرم اصلاح شده مدل فوق توسط اسلون در سال ۱۹۹۸ مبنای محاسبات نرم افزار CSMHYD می‌باشد [۴]. چن و جو در سال ۱۹۹۸ مدلی را ارائه نمودند که بر اساس یک مکانیسم دو مرحله‌ای برای تشکیل هیدرات استوار گردیده است. اولین مرحله مربوط به یک واکنش شبه شیمیایی برای تشکیل هیدرات اولیه و دومین مرحله مربوط به جذب مولکولهای گازی کوچکتر در حفره‌های بهم پیوسته هیدرات اولیه (قفسه‌های 5^{12}) می‌باشد. این مدل هم برای گازهای خالص و هم برای مخلوط‌گازها توانایی انجام محاسبات تشکیل هیدرات را دارا می‌باشد [۵]. در سال ۲۰۰۲ بالارد و اسلون مدلی را بر پایه برابری فوگاسیته آب در فاز هیدرات با فازهای دیگر (آب یا یخ) ارائه دادند. در این مدل سعی شد تا دو فرضی را که در مدل واندروالس - پلاتو بکار رفته بود حذف کنند. فرض اول عبارت است از ایده‌آل بودن فاز هیدرات و فرض دوم یکسان بودن شرایط هیدرات خالی استاندارد برای تمامی ترکیبات گازی در یک ساختار مشخص می‌باشد [۶]. کلادا و سندلر نیز در سال ۲۰۰۳ بر پایه مدل واندروالس - پلاتو، مدلی را ارائه نمودند که توانایی پیشگویی شرایط تشکیل هیدرات را برای مخلوط‌های گازی دارا بوده و در آن از برابری فوگاسیته آب در فازهای مختلف استفاده شده است [۷]. آندرسون و همکاران در سال ۲۰۰۵ مدلی را بر اساس تئوری واندروالس و پلاتو ارائه نمودند که قابلیت پیش‌گویی شرایط تشکیل هیدرات را برای مخلوط‌های گازی دارا بوده و در آن از برابری وانت هوف برای محاسبه ثابت لانگمور استفاده گردیده است [۸]. در نرم افزار HYSYS نیز از مدل اصلاح شده پاریش و پرازنیتز جهت محاسبات تعادلی هیدرات استفاده شده است [۹]. در این مقاله ابتدا مدل پایه ای واندروالس - پلاتو و پاریش - پرازنیتز که مبنای بسیاری از مدل‌های دیگر می‌باشد، بطور خلاصه مورد بررسی قرار گرفته و سپس خصوصیات مدل‌های مورد مقایسه (چن - جو، آندرسون و مدل‌های بکار رفته در نرم افزارهای CSMYHD و HYSYS) ارائه شده است. نهایتاً عملکرد مدل‌های فوق در پیش‌بینی شرایط تعادلی و ساختار هیدرات، با داده‌های تجربی موجود در مقالات مورد مقایسه قرار گرفته است.

۲- بررسی مدل‌های مورد مقایسه

بیش از آنکه به بررسی مدل‌های ترمودینامیکی تشکیل هیدرات پرداخته شود، لازم است توضیحاتی درباره انواع ساختارهای هیدرات گازی داده شود تا درک مدل‌ها آسان تر گردد.

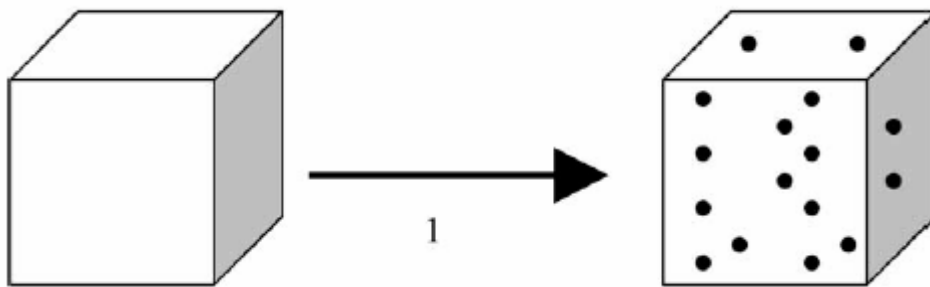
انواع ساختارهای کریستالی هیدرات عبارتند از: الف) ساختار نوع اول یا SI، ب) ساختار نوع دوم یا SII و ج) ساختار نوع سوم یا SH. تشکیل هر یک از ساختارهای فوق به نوع مولکولهای مهمان و برهمکنش بین آنها بستگی دارد. برای مثال هیدرات با ساختار SI برای مولکولهای کوچک (مانند متان و آرگون) و ساختار SII برای مولکولهای بزرگتر (مانند پروپان و بوتان) و ساختار SH بیشتر برای مولکولهای درشت (مانند هیدروکربنهایی با بیش از پنج اتم کربن) تشکیل می‌گردند. توجه شود که ساختار نوع سوم به دلیل داده‌های تجربی محدود، در این مقاله مورد بحث نمی‌باشد. هر یک از این ساختارها از دو نوع قفسه کوچک و بزرگ تشکیل شده‌اند. قفسه‌های کوچک در هر دو ساختار یکسان بوده و بصورت 5^{12} نمایش داده می‌شوند. این عدد نشان دهنده وجود ۱۲ وجه ۵ ضلعی در این نوع از قفسه‌ها می‌باشد. اما در مورد قفسه‌های بزرگ در ساختار نوع اول از عبارت $5^{12}6^4$ و در ساختار نوع دوم از عبارت $5^{12}6^4$ استفاده می‌شود (شکل ۱) [۴].



شکل ۱- شماتیک قفسه‌های موجود در انواع ساختارها

۲-۱- مدل واندروالس - پلاتو

مدل‌های ارائه شده در ۴۰ سال اخیر در زمینه محاسبات تعادلی تشکیل هیدرات، اکثراً توسعه مدل واندروالس- پلاتو و پاریش- پرازنیتز می‌باشند [۶]. در این مدل تشکیل هیدرات دو مرحله‌ای در نظر گرفته شده است. در مرحله نخست قفس‌های خالی هیدرات (هیدرات استاندارد) توسط آب خالص تشکیل می‌گردد (یک مرحله فرضی). مرحله دوم در واقع پر شدن ساختار قفسی هیدرات توسط ملکول‌های مهمان (سازنده‌ها) می‌باشد (شکل ۲). در مدل واندروالس- پلاتو به هیدرات تهی همانند مواد جاذب نگریسته می‌شود که ملکول‌های مهمان را در قفس‌های خود جذب می‌کنند، بدین منظور از تئوری جذب لانگمور استفاده شده است. از ترمودینامیک آماری برای محاسبه پتانسیل شیمیایی آب در ساختار هیدرات پر [۲] و از ترمودینامیک کلاسیک برای محاسبه پتانسیل شیمیایی آب در ساختار هیدرات استاندارد [۳] استفاده شده است.



شکل ۲- شماتیک مدل واندروالس - پلاتو

با توجه به ترمودینامیک آماری، واندروالس و پلاتو معادله زیر را برای محاسبه پتانسیل شیمیایی آب موجود در ساختار هیدرات ($\mu_{w,H}$) پیشنهاد نمودند:

$$\mu_{w,H} = g_{w,\beta} + RT \sum_m v_m \ln(1 - \sum_j \theta_{jm}) \quad (1)$$

جائیکه $g_{w,\beta}$ نشان دهنده پتانسیل شیمیایی آب موجود در ساختار هیدرات استاندارد (تهی) و θ_{jm} بیانگر کسری از قفسه های نوع m (بزرگ یا کوچک) است که توسط ملکول j ام (مهمان) تصرف شده است. v_m نیز نشان دهنده تعداد قفسه های نوع m به تعداد ملکول های آب می باشد. کسر تصرف قفسه های هیدرات توسط ملکول های مهمان را با استفاده از تئوری جذب لانگمور می توان بصورت زیر محاسبه نمود:

$$\theta_{jm} = \frac{C_{jm} f_{jm}}{1 + \sum_k C_{km} f_{km}} \quad (2)$$

جائیکه C_{jm} و f_{jm} بترتیب نشان دهنده فوگاسیته و ثابت لانگمور جزء j ام در قفسه نوع m ام می باشند. با استفاده از روابط ترمودینامیک کلاسیک، پاریش و پرازنیتز معادلات زیر را برای محاسبه پتانسیل شیمیایی آب موجود در ساختار هیدرات استاندارد و آب موجود در فاز آبی (μ_{w,L_w}) پیشنهاد نمودند:

$$\frac{g_{w,\beta}}{RT} = \frac{g_{w_0,\beta}}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{h_{w,\beta}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{V_{w,\beta}}{RT} dP \quad (3)$$

$$\frac{\mu_{w,L_w}}{RT} = \frac{g_{w_0,L_{pure}}}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{h_{w,L_{pure}}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{V_{w,L_{pure}}}{RT} dP + \ln a_{w,L_w} \quad (4)$$

جائیکه h_w و V_w بترتیب نشان دهنده آنتالپی و حجم آب می باشند. زیرنویس های L_w ، L_{pure} و β نیز بترتیب نشان دهنده فاز آبی، فاز آب مایع خالص و فاز هیدرات استاندارد (تهی) می باشند. در حالت تعادل ترمودینامیکی باید پتانسیل شیمیایی آب در ساختار هیدرات ($\mu_{w,H}$) با پتانسیل شیمیایی آب در فاز آبی (μ_{w,L_w}) برابر باشد. لذا با توجه به معادلات (۱) تا (۴) و بصورت سعی و خطا می توان شرایط تعادلی تشکیل هیدرات (فشار یا دما) را محاسبه نمود.

اختلاف عمده اغلب مدل هایی که بعد از مدل واندروالس- پلاتو ارائه شده اند در نحوه محاسبه ثابت لانگمور در معادله (۲) می باشد. برای محاسبه ثابت لانگمور باید از انتگرال گیری شش بعدی زیر استفاده نمود:

$$C_{jm} = \frac{1}{8\pi^2 kT} \int_V \exp(-\Phi(r, \theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma) / kT) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi d\alpha d\beta d\gamma \quad (5)$$

در رابطه فوق $\Phi = \sum_{j,m} \Phi_{jm}$ بیانگر تابع پتانسیل کل ناشی از برهمکنش همه اجزاء می باشد. این عبارت تابعی از مختصات

جزء مهمان بوده که در سیستم مختصات کروی با مؤلفه های r ، θ و ϕ نمایش داده شده اند. متغیرهای α ، β و γ زاویه های اولر نامیده می شوند که نشان دهنده حالت چرخشی- دورانی عنصر مهمان می باشند. از آنجا که محاسبه انتگرال فوق در گذشته امکان پذیر نبوده است، واندروالس و پلاتو با استفاده از تقریب سلول کروی متقارن برای قفسه و جزء مهمان،

انتگرال مذکور را ساده نمودند. در این حالت انتگرال فوق از حالت شش بعدی به صورت یک انتگرال تک بعدی تغییر یافته که در زیر نمایش داده شده است:

$$C_{jm} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp(-w(r)/kT) r^2 dr \quad (6)$$

جائیکه R نشان دهنده شعاع متوسط قفسه و $w(r)$ نشان دهنده تابع پتانسیل برهمکنش میزبان- مهمان می‌باشد. در مقالات ارائه شده توسط محققین معمولاً از مدل پتانسیل لونارد- جونز و یا مدل کیهارا برای محاسبه تابع پتانسیل w استفاده گردیده است. این نکته لازم به ذکر است که مدل پتانسیل لونارد- جونز دو پارامتری و مدل کیهارا سه پارامتری می‌باشد. پارامترهای موجود در این مدلها با استفاده از داده‌های تجربی محاسبه می‌شوند. روش دیگر برای بدست آوردن ثابت لانگمور محاسبه انتگرال شش بعدی موجود در معادله (۵) بکمک قوانین فیزیک کوانتوم می‌باشد، که به روش ab initio معروف است [۷].

۲-۲- مدل بکار رفته در نرم افزار CSMHYD

مدل استفاده شده در نرم افزار CSMHYD که توسط تیم تحت سرپرستی دکتر اسلون در سال ۱۹۹۸ ارائه شده است، بر پایه مدل واندروالس- پلاتو و پاریش- پرازنیتز استوار گردیده است. البته تغییراتی در مقادیر پارامترهای مورد استفاده و فرم معادلات داده شده است تا بعضی از محدودیت‌های مدل مرتفع گردد. به عنوان نمونه بجای استفاده از برابری پتانسیل شیمیایی از برابری فوگاسیته آب در فازها استفاده شده است. برای توضیحات بیشتر در این زمینه می‌توان به مراجع ۴ و ۶ مراجعه نمود.

۲-۳- مدل بکار رفته در نرم افزار HYSYS

در نرم افزار HYSYS نیز با توجه به توضیحات ارائه شده در دفترچه راهنمای آن از مدل واندروالس- پلاتو و پاریش- پرازنیتز استفاده گردیده است. البته پارامترهای موجود در مدل با توجه به اطلاعات تجربی در حالت‌های مختلف (حضور و یا عدم حضور فاز آبی) اصلاح گردیده اند [۹]. بهر حال جزئیات مربوط به نحوه اصلاح مدل و مقادیر حاصله برای پارامترهای آن منتشر نشده است.

۲-۴- مدل چن- جو

در مدل ارائه شده توسط چن و جو در سال ۱۹۹۸ یک مکانیزم دو مرحله‌ای برای تشکیل هیدرات پیشنهاد شده است [۵]. مرحله اول مربوط به تشکیل هیدرات اولیه مطابق با یک واکنش شبه شیمیایی استوکیومتریکی می‌باشد. در این مرحله قفسه‌های بزرگ هیدرات (قفسه‌های 5^{12}) که حاوی ملکول مهمان می‌باشند تشکیل می‌گردد. واکنش شبه شیمیایی در مرحله نخست را می‌توان به صورت زیر نمایش داد:



جائیکه G نشان دهنده نوع ملکول مهمان (گاز) و λ_2 نمایانگر تعداد مولکولهای گاز به ازای یک مولکول آب در ساختار هیدرات اولیه می‌باشد. در مرحله دوم قفسه‌های بزرگ به یکدیگر متصل شده و قفسه‌های کوچک را ایجاد می‌نمایند. سپس ملکول مهمان در قفسه‌های کوچک ایجاد شده بصورت غیراستوکیومتریکی جذب می‌شود (با استفاده از تئوری جذب لانگمور). این مرحله در واقع توجیه کننده رفتار غیراستوکیومتریکی هیدرات‌های گازی می‌باشد. بنابر این در این مدل همواره فرض بر این است که تمامی قفسه‌های بزرگ توسط ملکول مهمان اشغال شده ولی فقط بخشی از قفسه‌های کوچک (با توجه به شرایط عملیاتی) توسط ملکول مهمان اشغال می‌شود. مکانیزم دو مرحله‌ای بکار رفته در مدل چن- جو موجب ایجاد تفاوت‌های

عمده با مابقی مدل های نشأت گرفته از مدل واندروالس- پلاتو گردیده است. معادلات مدل فوق و مقادیر عددی پارامترهای مدل که در شبیه سازی مورد استفاده قرار گرفته اند در مرجع ۵ موجود است.

۵-۲- مدل آندرسون

در این قسمت به بررسی مدل ارائه شده توسط آندرسون در سال ۲۰۰۵ پرداخته شده است [۸]. این مدل قابلیت پیش گویی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات مخلوطهای گازی را دارا می باشد. آنچه که این مدل را از مدل های دیگر متمایز می کند سادگی و درعین حال دقت بالای آن می باشد. علت اصلی این موضوع را می توان در تابع پتانسیل بکار رفته برای محاسبه ثابت لانگمور جستجو کرد. در مدل آندرسون که از مدل واندروالس- پلاتو نشأت گرفته است، از همان تقریب سلول کروی برای ساده سازی انتگرال موجود در محاسبه ثابت لانگمور استفاده شده است. در مدل های قبلی، همانگونه که قبلاً اشاره گردید، برای محاسبه ثابت لانگمور از توابع پتانسیل دو پارامتری لونارد- جونز و یا سه پارامتری کیهارا استفاده شده است. از آنجا که هر دو تابع پتانسیل فوق از نوع نیمه تجربی می باشند، اساساً مقادیر بدست آمده از آنها نشان دهنده برهمکنش واقعی بین میزبان- مهمان نمی باشد. در مدل آندرسون سعی شده تا با استفاده از روش ab initio و داده های تجربی مولکول منفرد، به بیان تابع پتانسیل پرداخته شود، به گونه ای که از آن بتوان برای هیدرات مخلوطهای گازی نیز استفاده نمود. معادلات مورد استفاده در مدل آندرسون، نحوه محاسبه ثابت لانگمور و پارامترهای مورد استفاده در شبیه سازی در مرجع ۸ موجود است.

۳- نتایج حاصل از شبیه سازی

قبل از بررسی نتایج، لازم به ذکر است که برای استفاده از مدل های آندرسون و چن- جو اقدام به کد نویسی در محیط ویژوال بیسیک گردید. همچنین از نرم افزار CSMHYD ویرایش 1998 و نرم افزار HYSYS ویرایش 3.1 استفاده شد. برای مقایسه فشار تعادلی پیش بینی شده توسط مدل های مختلف و نتایج تجربی موجود در مقالات از خطای انحراف میانگین مطلق بصورت زیر استفاده گردید:

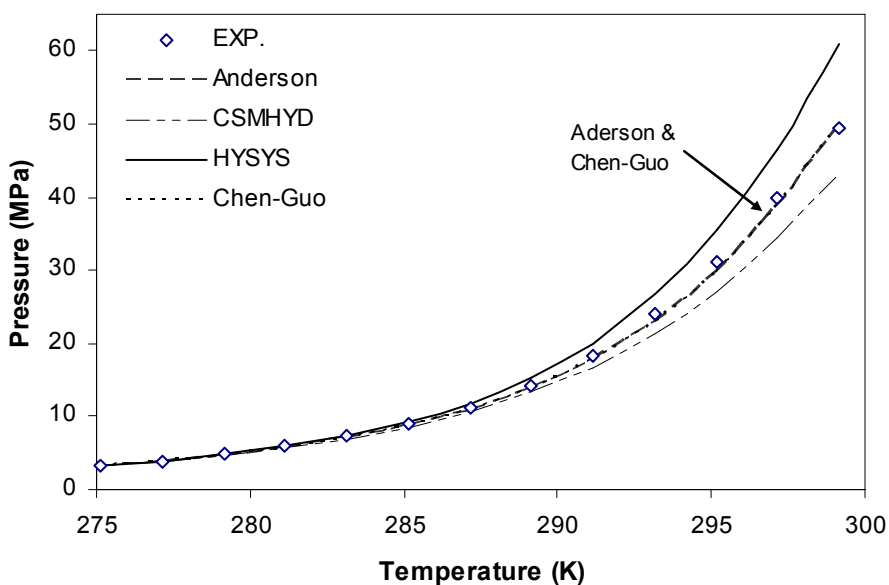
$$AADP\% = \frac{\sum_{i=1}^P \frac{|P_{i,calc} - P_{Exp}|}{P_{Exp}}}{N_p} \times 100 \quad (8)$$

جائیکه $P_{i,calc}$ و P_{Exp} به ترتیب نشان دهنده فشار تعادلی محاسبه شده توسط مدل و فشار آزمایشگاهی می باشند. N_p نیز نشان دهنده تعداد نقاط مورد مقایسه می باشد.

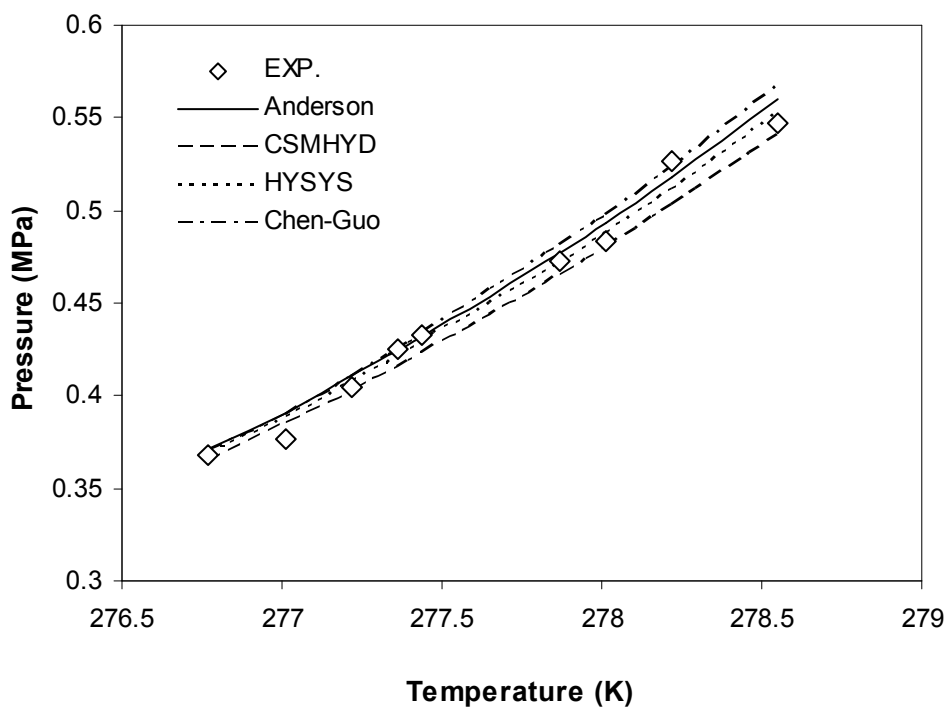
نتایج حاصله از چهار مدل مورد مقایسه همراه با داده های تجربی [۱۰ تا ۱۵]، به ترتیب برای متان خالص در شکل ۳، برای پروپان خالص در شکل ۴، برای مخلوط متان و اتان با دو ترکیب ۵۶/۴ و ۹۰/۴ درصد مولی متان در شکل ۵، برای مخلوط اتان و پروپان با ۳۰ درصد مولی اتان در شکل ۶، برای مخلوط متان و نیتروژن با ۸۹/۲۶ درصد مولی متان در شکل ۷ و برای گاز طبیعی، با درصد مولی ارائه شده در جدول ۱، در شکل ۸ نشان داده شده است. همچنین در جدول ۲ مقادیر $AADP\%$ و نوع ساختار پیش بینی شده برای هیدرات در هر حالت ارائه گردیده است.

جدول ۱- ترکیب درصد مولی گاز طبیعی مورد استفاده در شکل ۸

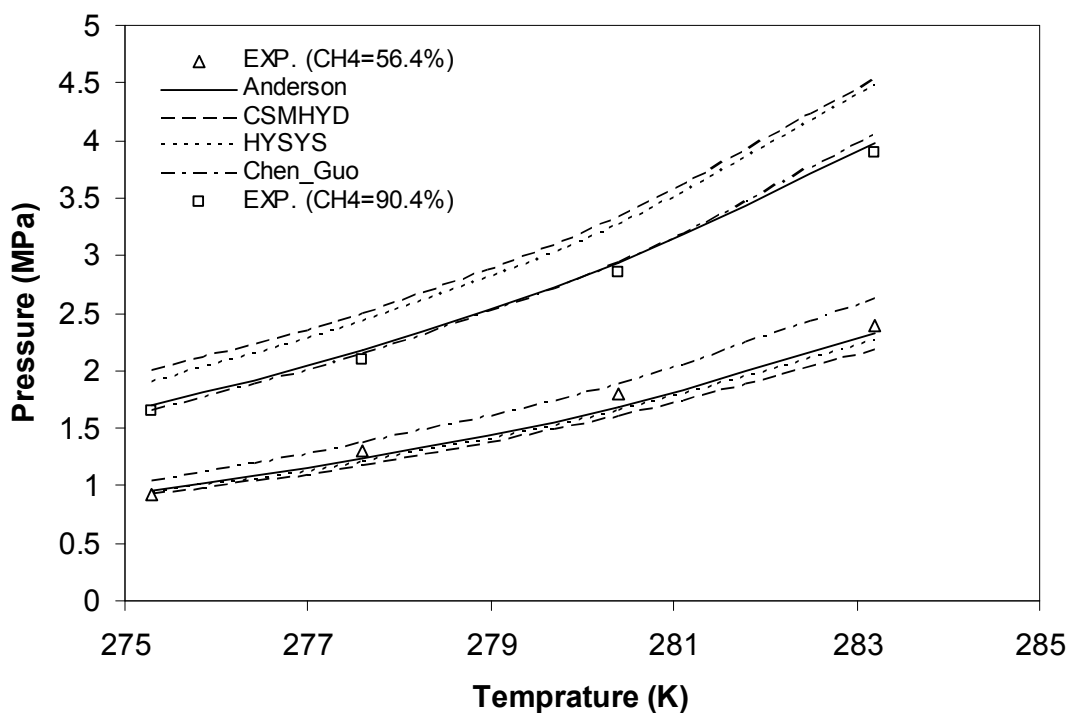
متان	۹۷/۵۲۷۵	اتان	۰/۸۷۹۷	پروپان	۰/۱۳۹۷	ایزوبوتان	۰/۰۱۴۹	نرمال بوتان	۰/۰۲۴۸	ایزو پنتان	۰/۰۱۸۰
نرمال پنتان	۰/۰۲۰۳	هگزان	۰/۰۲۲۲	هپتان	۰/۰۱۲۶	نیتروژن	۰/۹۳۰۳	دی اکسید کربن	۰/۴۱۰۰		



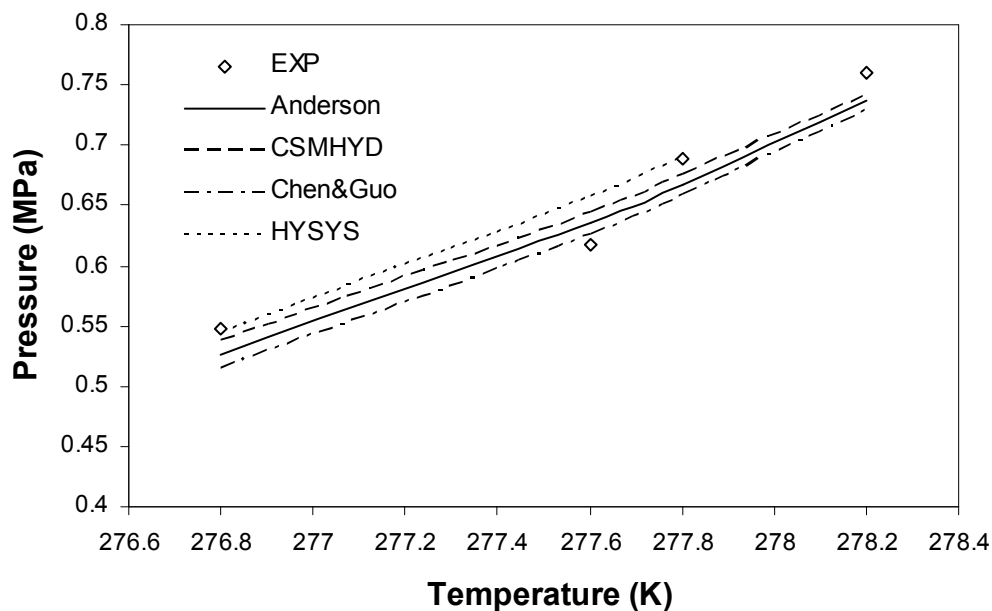
شکل ۳ - مقایسه نتایج پیش‌بینی مدل‌ها برای هیدرات‌های گاز متان خالص با داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۱۰].



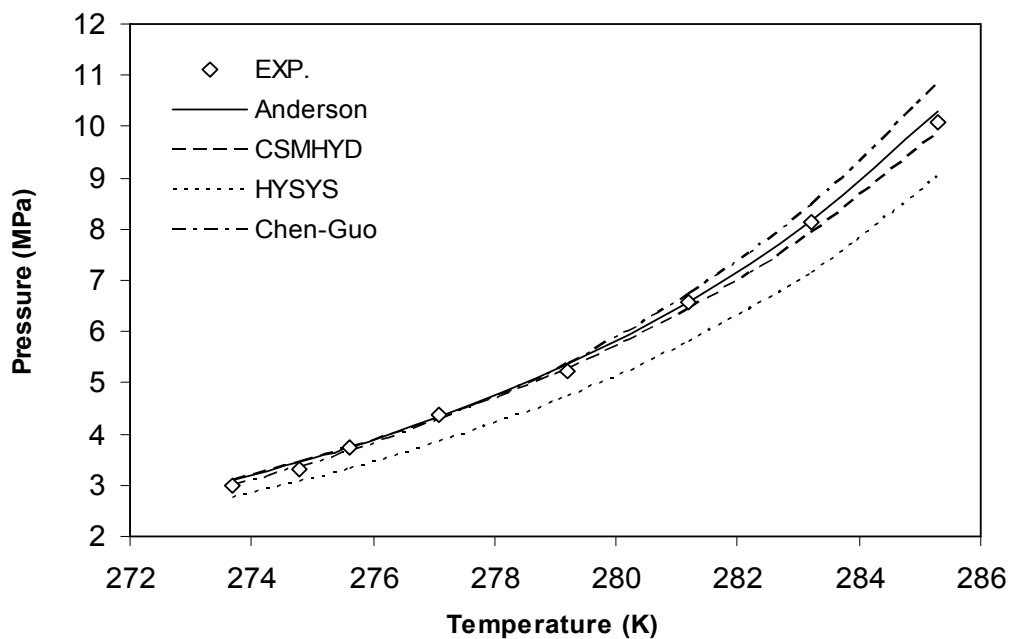
شکل ۴ - مقایسه نتایج پیش‌بینی مدل‌ها برای هیدرات‌های گاز پروپان خالص با داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۱۱].



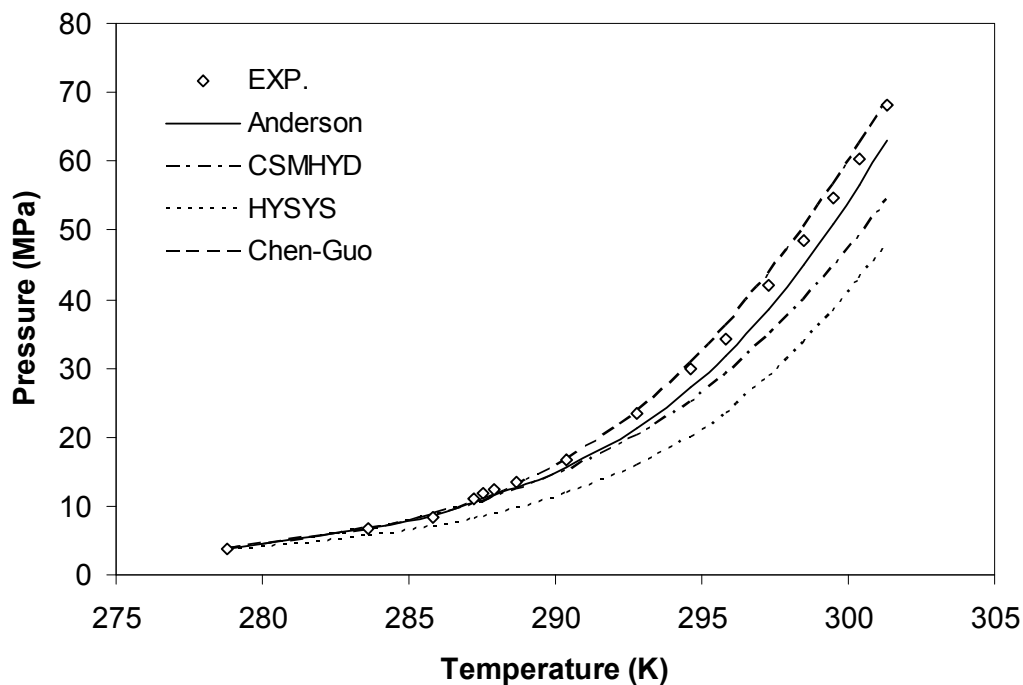
شکل ۵ - مقایسه نتایج پیش بینی مدلها برای هیدرات مخلوط گازهای متان و اتان (با دو درصد مولی ۵۶/۴ و ۹۰/۴ از متان) با داده های آزمایشگاهی مرجع [۱۲].



شکل ۶ - مقایسه نتایج پیش بینی مدلها برای هیدرات مخلوط گازهای پروپان و اتان (۳۰ درصد مولی اتان) با داده های تجربی مرجع [۱۳].



شکل ۷ - مقایسه نتایج پیش‌بینی مدل‌ها برای هیدرات مخلوط گازهای متان و نیتروژن (۸۹/۲۶ درصد مولی متان) با داده‌های تجربی مرجع [۱۴].



شکل ۸ - مقایسه نتایج پیش‌بینی مدل‌ها برای هیدرات گاز طبیعی (با درصد مولی نشان داده شده در جدول ۱) با داده‌های تجربی مرجع [۱۵].

جدول ۲ - مقادیر $AADP\%$ و ساختار پیش بینی شده توسط مدلها مربوط به شکل های ۳ تا ۸ .

مدل	Anderson	CSMHYD	HYSYS	Chen-Guo
CH4				
$AADP\%$	۲/۹۰	۷/۰۶	۶/۹۳	۲/۹۰
ساختار	I	I	I	I
C3H8				
$AADP\%$	۱/۴۸	۱/۷۶	۱/۲۵	۱/۶۱
ساختار	II	II	II	II
CH4+N2				
$AADP\%$	۱/۷۱	۲/۲۰	۱۰/۴۹	۲/۷۵
ساختار	I	I	I	I
CH4+C2H6				
$AADP\%$ (CH4=56.4%)	۴/۵۹	۸/۶۰	۵/۵۹	۷/۹۰
ساختار	I	I	I	I
$AADP\%$ (CH4=90.6%)	۲/۷۸	۱۸/۰۷	۱۵/۰۳	۲/۲۲
ساختار	II	I	I	II
C2H6+C3H8				
$AADP\%$	۳/۲۲	۲/۶۱	---	۳/۹۷
ساختار	II	II	II	II
N.G.				
$AADP\%$	۶/۱۳	۱۱/۶۷	۲۶/۸۳	۳/۳۹
ساختار	I+II	I+II	II+I	II+I

در ادامه برای مقایسه عملکرد مدلها از معیارهای زیر استفاده شده است:

۱- میزان سادگی مدل با توجه به تعداد پارامترهای بکار رفته در آن

۲- میزان درصد خطای انحراف میانگین مطلق فشار

۳- توانایی مدلها در تشخیص صحیح نوع ساختار هیدرات.

با توجه به معیار اول، مدل آندرسون را می توان ساده ترین مدل در نظر گرفت، چرا که نسبت به دیگر مدلها از تعداد

پارامترهای کمتری برخوردار است. علت این موضوع سادگی مدل بکار رفته در آن برای محاسبه ثابت لانگمور می باشد [۸].

برای مقایسه مدل ها با توجه به معیار دوم، مقادیر حاصله برای $AADP\%$ در جدول ۲ برای هر مدل متوسط گیری شده

است. نتایج حاصله بصورت نمودار میله ای در شکل ۹ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می گردد، مدل های

آندرسون و چن- جو دارای کمترین مقدار خطای متوسط و مدل بکار رفته در نرم افزار HYSYS دارای بیشترین مقدار خطا می باشد.

در ادامه عملکرد مدلها با توجه به معیار سوم (پیشگویی نوع ساختار هیدرات) مورد مقایسه قرار گرفته است. مقایسه نتایج

آزمایشگاهی موجود در مقالات با نتایج ارائه شده در جدول ۲ نشان می دهد که در مورد هیدرات گازهای متان، پروپان، متان-

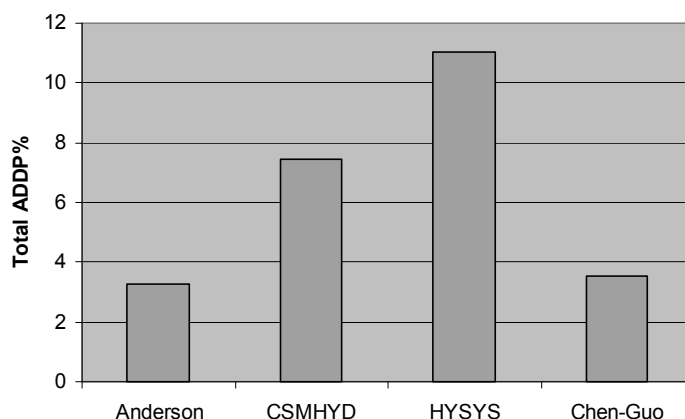
نیتروژن و متان- اتان (با درصد مولی ۵۶/۴ برای متان)، هر چهار مدل بدرستی ساختار هیدرات را پیشگویی نموده اند. اما در

مورد متان- اتان (با درصد مولی ۹۰/۴ برای متان)، نرم افزارهای HYSYS و CSMHYD توانایی پیشگویی صحیح ساختار

هیدرات را نداشته اند (ساختار نوع II صحیح می باشد [۸]). با توجه به نتایج آزمایشگاهی گزارش شده بوسیله محققین مشخص

شده است که ساختار هیدرات مخلوط اتان و متان در دمای ۲۷۴/۲ کلوین، در محدوده کسر مولی متان مابین ۰/۷۲ تا ۰/۷۵،

از نوع اول (SI) به نوع دوم (SII) تغییر می‌یابد [۱۶ و ۱۷]. به عنوان نمونه ساختار پیش‌بینی شده توسط چهار مدل مورد مقایسه برای مخلوط گازی متان- اتان با کسر مولی متان در محدوده ۰/۷۲ تا ۰/۸ در جدول ۳ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌گردد نرم افزارهای CSMHYD و HYSYS توانایی پیشگویی تغییر ساختار هیدرات مخلوط گازی متان- اتان را ندارند.



شکل ۹ - خطای کل متوسط برای مدل‌های مختلف.

جدول ۳- ساختار پیش‌بینی شده توسط مدل‌ها برای هیدرات مخلوط گازی متان- اتان.

مدل	جزء مولی متان	۰/۸۰	۰/۷۵	۰/۷۴	۰/۷۳	۰/۷۲
آندرسون	II	II	II	II	I	I
چن- جیو	II	II	II	II	I	I
CSMHYD	I	I	I	I	I	I
HYSYS	I	I	I	I	I	I

نکته قابل توجه دیگر وجود یک تغییر ساختار در داده‌های آزمایشگاهی مربوط به گاز طبیعی می‌باشد. این تغییر ساختار توسط جاگر و اسلون در دمای ۲۸۷/۷ کلوین برای گاز طبیعی (با ترکیب نشان داده شده در جدول ۱) گزارش شده است [۱۵]. مدل آندرسون و مدل CSMHYD این تغییر ساختار را به ترتیب در دمای ۲۸۸/۱ و ۲۸۷/۹ کلوین پیش‌بینی می‌کنند، در صورتی که مدل HYSYS و چن- جو این تغییر ساختار را نمی‌توانند پیشگویی کنند.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله عملکرد چهار مدل آندرسون، چن- جو، مدل بکار رفته در نرم افزار HYSYS و مدل بکار رفته در نرم افزار CSMHYD در پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات و در پیش‌گویی ساختار هیدرات، با داده‌های آزمایشگاهی مورد مقایسه قرار گرفته است. در مجموع با توجه به نتایج حاصله می‌توان گفت که مدل آندرسون نسبت به دیگر مدل‌ها از دقت و توانایی بیشتری در پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات و همچنین در پیشگویی نوع ساختار هیدرات ایجاد شده،

برخوردار است. مدل چن-جو نیز از دقت خوبی در محاسبه شرایط تعادلی تشکیل هیدرات برخوردار بوده ولی در مورد پیشگویی تغییر ساختار مخلوط گاز طبیعی از دقت کافی برخوردار نمی‌باشد. مدل بکار رفته در نرم افزار CSMHYD نسبت به مدل آندرسون و چن-جو از دقت کمتری برخوردار بوده و توانایی پیش بینی ساختار صحیح در هیدرات مخلوط اتان و متان را ندارد. مدل مورد استفاده در نرم‌افزار HYSYS نه تنها از دقت خوبی در پیش بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات برخوردار نمی‌باشد، بلکه در اکثر موارد توانایی پیشگویی ساختار صحیح هیدرات را نیز ندارد.

تشکر و قدردانی

این مقاله از پروژه «طراحی یک واحد نیمه صنعتی تولید هیدرات گازی» که از حمایت مالی شرکت ملی گاز استان خراسان برخوردار می‌باشد، استخراج شده است. لذا مراتب تقدیر و تشکر خود را از مدیر عامل محترم شرکت گاز استان خراسان جناب آقای مهندس غروی و مدیریت بخش پژوهش و فن آوری جناب آقای مهندس داوود آبادی، همچنین ناظر محترم طرح جناب آقای مهندس افشون اعلام می‌نمائیم.

مراجع

- 1- J. Javanmardi, Kh. Nasrifar, S. H. Najibi, M. Moshfeghian, "Economic evaluation of natural gas hydrate as an alternative for natural gas transportation", *Applied Thermal Eng.*, **25**, 1708-1728, (2005).
- 2- J. H. van der Waals, J. C. Platteuw, "Clathrate solutions", *Advances in Chemical Physics*, **2**, 1, (1959).
- 3- W. R. Parrish, J. M. Prausnitz, "Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures", *Industrial Eng. and Chemistry Design and Development*, **11**, 26-35, (1972).
- 4- E. D. Sloan, *Clathrate hydrates of natural gases*, Marcel Decker Inc., (1998).
- 5- G. J. Chen, T. M. Guo, "A new approach to gas hydrate modeling", *Chem. Eng. J.*, **71** 145-151, (1998)
- 6- A. L. Ballard, E. D. Sloan, "The next generation of hydrate prediction I. Hydrate standard states and incorporation of spectroscopy", *Fluid Phase Equilibria*, **194-197**, 371-383, (2002)
- 7- J. B. Klauda, S. I. Sandler, "Phase behavior of clathrate hydrates: a model for single and multiple gas component hydrates", *Chem. Eng. Sci.*, **58** 27-41, (2003).
- 8- B. J. Anderson, M. Z. Bazant, J. W. Tester, B. L. Trout, "Application of the cell potential method to predict phase equilibria of multicomponent gas hydrate systems", *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8153-8163, (2005).
- 9- HYSYS Manual version 3.1, AspenTech, (2001).
- 10- P. Gayet, C. Dicharry, G. Marion, A. Graciaa, J. Lachaise, A. Nesterov, "Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55 MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter", *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 5751-5728, (2005).
- 11- M.M. Mooijer-van den Heuvel, C. J. Peters, J. de Swaan Arons, "Gas hydrate phase equilibria for propane in the presence of additive components", *Fluid Phase Equilibria* **193**, 245-259, (2002).
- 12- W. M. Deaton, E. M. Frost, "Gas hydrates and their relation to the operation of natural gas pipelines", U.S. Bureau of Mines, Monograph 8, (1946).
- 13- A.L. Ballard, M. D. Jager, Kh. Nasrifar, "Pseudo-retrograde hydrate phenomena at low pressures", *Fluid Phase Equilibria*, **185**, 77-87 (2001).
- 14- D. H. Mei, J. Liao, J. T. Yang, T. M. Guo, "Experimental and modeling studies on the hydrate formation of a methane + nitrogen gas mixture in the presence of aqueous electrolyte solutions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4342-4347, (1996).
- 15- M. D. Jager, E. D. Sloan, "Structural transition of clathrate hydrates formed from a natural gas", *4th Inter. Conf. of Gas Hydrate*, Yokohama, Japan, (2002).
- 16- S. Subramanian, R. A. Kini, S. F. Dec, E. D. Sloan, "Evidence of structure II hydrate formation from methane+ethane mixtures", *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 1981-1999, (2000).
- 17- S. Subramanian, A. L. Ballard, R. A. Kini, S. F. Dec, E. D. Sloan, "Structural transitions in methane+ethane gas hydrates-Part I: Upper transition point and application", *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5763-5771, (2000).