

Kinetic Modeling of Carbon Dioxide Replacement in Methane Hydrate Structure

Vafa Feyzi, Vahid Mohebbi*

Ahvaz Petroleum Faculty, Petroleum University of Technology (PUT),
Ahvaz, Iran

Abstract

Research subject: Methane hydrate reservoirs as an unconventional resource of natural gas can secure demand of energy in the world for many years. Efficient production from this resource is the subject of concern. CO₂-Methane replacement is a novel method for gas production from naturally occurring methane hydrate deposits such that methane production and CO₂ storage occur simultaneously.

Research approach: In this study a new kinetic model is proposed for CO₂-Methane replacement in the hydrate structure. The kinetic model is developed based on the mechanism proposed for replacement in the hydrate structure in the presence of excess water in a slurry phase of methane hydrate. According to this mechanism, partial breakage of methane hydrate cages, methane-CO₂ substitution, and formation of CO₂ hydrate proceed simultaneously. Methane hydrate dissociation and CO₂ hydrate formation kinetic parameters were evaluated experimentally and fitted using polynomial functions of pressure and temperature.

Main results: Evaluation of the effects of pressure and temperature on the replacement efficiency showed that higher replacement efficiency was obtained at higher temperatures and lower pressures. Therefore the replacement kinetic was controlled by methane hydrate dissociation step. Indeed, higher temperature and lower pressure favored dissociation of methane hydrate. At 278.15 K, the replacement efficiency decreased from 15.78 to 8.80 as the total pressure increased from 55 to 65 bar. However, at 280.15 K, it decreased from 26.98 to 15.91 by decreasing the total pressure from 60 to 70 bar. At a same pressure of 60 bar, the replacement efficiency was 20.96 and 11.59 for 280.15 K and 278.15 K, respectively.

key words

Gas Hydrate, Methane
Carbon Dioxide
Replacement
Kinetic

*To whom correspondence should be addressed:
mohebbi@put.ac.ir

کلمات کلیدی

هیدرات گازی

متان

دی اکسید کربن

جایگزینی

سینتیک

مدل سازی سینتیک پدیده جایگزینی دی اکسید کربن در ساختار هیدرات گازی متان

وفا فیضی، وحید محبی*

گروه مهندسی گاز، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

چکیده

مخازن هیدرات متان به عنوان منبعی غیرمعمول از گاز طبیعی می‌توانند سهم عمده‌ای در تأمین انرژی مورد نیاز دنیا برای سالیان متمادی داشته باشند. طی سال‌های اخیر تولید از این منابع توجه زیادی را به خود جلب کرده است. جایگزینی دی اکسید کربن با متان در این مخازن هیدرات‌های گازی روش جدیدی است که ضمن استحصال متان به صورت طبیعی باعث ذخیره‌سازی دی اکسیدکربن خواهد شد. در این تحقیق، مدل سینتیکی جدیدی برای پدیده جایگزینی متان - دی اکسید کربن در ساختار هیدرات‌های گازی پیشنهاد شده است. جایگزینی متان - دی اکسید کربن روشی پیشنهادی برای تولید گاز از مخازن هیدرات متان است که در نتیجه آن تولید متان و ذخیره دی اکسید کربن به صورت هم‌زمان رخ می‌دهد. این مدل بر-اساس سازوکار پیشنهادی برای پدیده جایگزینی در فاز دوغابی از هیدرات متان ارائه شده است. براساس این مدل، تجزیه هیدرات متان و تشکیل هیدرات دی اکسید کربن به صورت هم‌زمان اتفاق می‌افتد. بنابراین پارامترهای سینتیکی تشکیل هیدرات دی اکسید کربن و تجزیه هیدرات متان به صورت آزمایشگاهی محاسبه شده و به صورت توابعی از دما و فشار برازش شده‌اند. بررسی اثر شرایط عملیاتی بر بازده جایگزینی نشان داد که بازده جایگزینی در فشارهای پایین تر و دماهای بالاتر بیشتر است. این رفتار نشان می‌دهد که سازوکار کنترل کننده سرعت برای پدیده جایگزینی در ساختار هیدرات، تجزیه هیدرات متان است، زیرا سرعت تجزیه هیدرات در دماهای بالاتر و فشارهای پایین تر بیشتر است. بر اساس نتایج حاصل از این مدل در دمای ۲۷۸/۱۵ کلوین با افزایش فشار از ۵۵ تا ۶۵ بار، بازده جایگزینی از ۱۵/۷۸ تا ۸/۸۰ کاهش پیدا کرد. همچنین در دمای ۲۸۰/۱۵ کلوین با افزایش فشار از ۶۰ تا ۷۰ بار، بازده جایگزینی از ۲۶/۸۹ تا ۱۵/۹۱ کاهش یافته است. در فشار یکسان ۶۰ بار، بازده جایگزینی در دماهای ۲۸۰/۱۵ کلوین و ۲۷۸/۱۵ کلوین به ترتیب ۲۰/۹۶ و ۱۱/۵۹ بود.

*عهده دار مکاتبات:

مقدمه

با افزایش روز افزون مصرف انرژی در جهان، تلاش ها برای یافتن منابع جدید انرژی افزایش پیدا کرده است. با وجود تلاش های فراوان برای تأمین انرژی مورد نیاز از منابع تجدید پذیر، منابع فسیلی تا سال های متمادی نقش اصلی را در تأمین انرژی مورد نیاز دنیا ایفا خواهند کرد. از بین انواع مختلف انرژی های فسیلی، گاز طبیعی را می توان به عنوان پاک ترین انرژی فسیلی با کمترین میزان تولید دی اکسید کربن نام برد. گاز طبیعی را می توان جایگزین مناسبی برای سایر منابع فسیلی دانست. اخیراً منابع عظیمی از گاز طبیعی به صورت هیدرات گازی کشف شده اند که در صورت استخراج، می توانند انرژی مورد نیاز دنیا را تا سالیان متمادی تأمین کنند. منابع هیدرات گاز طبیعی را که به صورت عمده از متان تشکیل شده اند می توان در حاشیه اقیانوس ها و مناطق مختلفی از قطب شمال یافت [۱]. شرایط ترمودینامیکی شامل فشار و دما در اعماق خاصی از زمین سبب شده است که در صورت حضور متان در کنار آب، هیدرات گازی متان با ساختاری جامد و شبه یخ شکل بگیرد و حجم عظیمی از گاز متان درون قفسه های هیدرات (Hydrate Cages) به دام بیفتد. بر اساس تخمین اولیه، میزان متان موجود در مخازن هیدرات گازی متان دو برابر کل منابع فسیلی موجود در جهان است [۲].

روش های مختلفی برای بهره برداری از منابع هیدرات متان پیشنهاد شده است که در سه دسته طبقه بندی می شوند. روش اول براساس کاهش فشار تا فشار های پایین تر از فشار تعادلی هیدرات متان است [۳-۸]. در این حالت هیدرات متان ناپایدار خواهد بود و در نتیجه تجزیه می شود. روش دوم براساس افزایش دما تا دمای بالاتر از دمای تعادلی هیدرات متان است. تحت این شرایط، هیدرات متان ناپایدار بوده و شروع به تجزیه کرده تا متان به صورت گاز آزاد شود [۹-۱۰]. در روش سوم، محلول های بازدارنده تشکیل هیدرات مانند انواع الکل ها و گلیکول ها (Hydrate Inhibitor Solutions) به هیدرات تزریق می شوند تا منحنی تعادلی هیدرات را به فشار های بالاتر و دماهای پایین تر جابجا کنند [۱۱-۱۲]. تحت شرایط جدید هیدرات متان ناپایدار خواهد بود و شروع به تجزیه خواهد کرد. روش های پیشنهادی برای تولید متان از منابع هیدرات دارای مشکلات عمده ای هستند که اجرایی کردن آنها را به تعویق انداخته است که مهمترین آنها عبارت از مصرف بالای انرژی، تولید مقادیر فراوان آب، تولید شن، کاهش مقاومت مکانیکی زمین و مشکلات زیست محیطی است [۲]. اخیراً روش جدیدی برای تولید متان از منابع هیدرات متان پیشنهاد شده است که نسبت به روش های پیشین مناسب تر و جذاب تر است. در این روش

که به عنوان روش جایگزینی (Replacement) شناخته شده است، گاز دی اکسید کربن به هیدرات متان تزریق می شود تا جایگزین مولکول های متان در قفسه های هیدرات شود. در دمای ثابت، فشار تعادلی برای تشکیل هیدرات دی-اکسید کربن پایین تر از فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان است [۱۳ و ۱۴]. بنابراین تحت یک دما و فشار مشخص، در حضور گازهای متان و دی اکسید کربن تمایل برای تشکیل هیدرات دی اکسید کربن بیشتر از هیدرات متان است. حضور دی اکسید کربن در مجاورت هیدرات متان سبب خروج متان از قفسه های هیدرات و جایگزینی آنها با دی اکسید کربن جهت تشکیل هیدرات پایدارتر می شود [۱۵]. با این روش می توان به صورت هم زمان متان را استخراج کرد و گاز دی اکسید کربن با اثرات زیاد گلخانه ای را در اعماق زمین ذخیره سازی نمود. علاوه بر این، روش مذکور بسیاری از مشکلات روش های قبلی تولید از منابع هیدرات متان را ندارد، به عنوان مثال، مصرف انرژی پایین تر است، آب و شن حین استخراج تولید نمی شوند و همچنین، مقاومت مکانیکی زمین حفظ می شود.

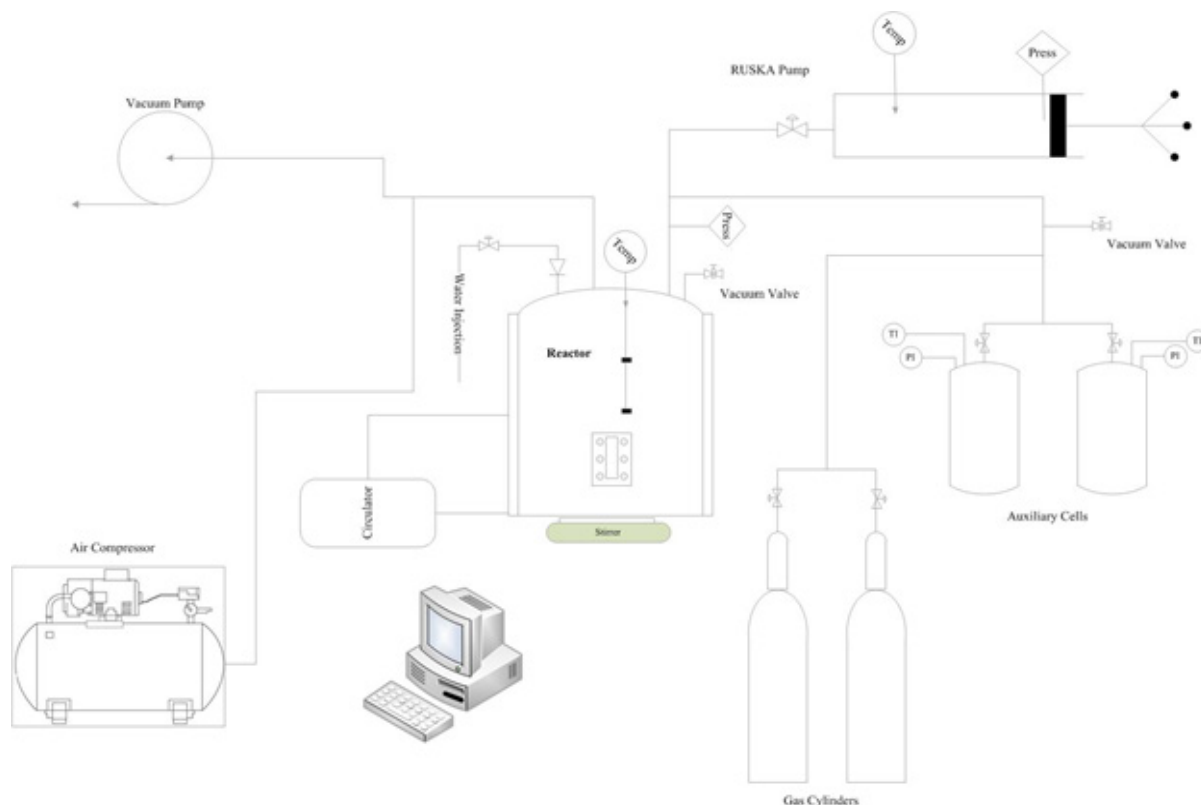
امکان پذیری پدیده جایگزینی متان و دی اکسید کربن در ساختار هیدرات مورد بررسی قرار گرفته است [۱۵-۱۸]. مطالعات آزمایشگاهی در محیط های متخلخل [۱۹] و همچنین محاسبات شبیه سازی مولکولی پدیده ی جایگزینی دی اکسید کربن و متان را در ساختار هیدرات تأیید می کنند [۲۰]. نتایج مطالعات آزمایشگاهی نشان می دهد که با استفاده از گاز دی اکسید کربن به صورت خالص می توان حداکثر تا ۶۴٪ از متان موجود در ساختار هیدرات را استخراج کرد و دی اکسید کربن را جایگزین آن نمود. این در حالی است که در صورت استفاده از ترکیب گازی دی اکسید کربن و نیتروژن می توان این محدودیت را کاهش داد و تا ۸۵٪ از متان را استخراج نمود [۲۱ و ۲۲]. آزمایش های انجام شده بر درصد پرشوندگی قفسه های هیدرات (Cage Occupancy) نشان می دهد طی آزمایش، متان موجود در قفسه های بزرگتر کاهش می یابد و مولکول های دی اکسید کربن جایگزین آنها می شوند. این در حالی است که متان موجود در قفسه های کوچکتر دست نخورده باقی می ماند [۲۳]. با مقایسه اندازه و قطر مولکول های دی اکسید کربن با قطر قفسه های بزرگ و کوچک هیدرات این رفتار قابل توجیه است. به عبارت دیگر مولکول های دی اکسید کربن بزرگتر از اندازه قفسه های کوچک هستند و نمی توانند وارد آنها شوند. حال چون نسبت تعداد قفسه های بزرگتر به قفسه های کوچکتر ۳ به ۱ است، در نهایت با در نظر گرفتن محدودیت های سینتیکی حدود ۶۴٪ از متان قابل استخراج خواهد بود. با توجه

بر استخراج متان از منابع هیدرات به روش جایگزینی دی اکسید کربن و متان مورد استفاده قرار گیرد. در این پژوهش سعی شده است بر اساس روابط سینتیکی مربوط به تشکیل و تجزیه هیدرات گاز های متان و دی اکسید کربن مدلی سینتیکی برای پدیده جایگزینی دی اکسید کربن در هیدرات متان ارائه و به کمک آن اثر پارامترهای مختلف بر میزان جایگزینی بررسی شود.

۲ تجربی

در این تحقیق هدف ارائه مدلی سینتیکی برای پیش بینی پدیده جایگزینی در هیدرات بر اساس پارامترهای سینتیکی مربوط به تشکیل و تجزیه هیدرات گاز های متان و دی اکسید کربن است. به این منظور، ابتدا آزمایش های سینتیکی تشکیل هیدرات دی اکسید کربن و تجزیه هیدرات متان در راکتور همزن دار در

به اینکه مولکول های نیتروژن کوچکتر هستند، در صورت استفاده از ترکیب گازی دی اکسید کربن و نیتروژن می توان متان موجود در قفسه های کوچکتر را با نیتروژن جایگزین کرد و بازده جایگزینی را افزایش داد. مشکل عمده روش جایگزینی برای استخراج متان از مخازن هیدرات مسئله سینتیک آن است. به عبارت دیگر، کندی واکنش جایگزینی در ساختار هیدرات سبب کاهش میزان تولید متان می شود. برای غلبه بر این مشکل پیشنهادهایی ارائه شده است. به عنوان مثال، استفاده از دی اکسید کربن مایع یا امولسیون دی اکسید کربن در آب سبب افزایش سرعت جایگزینی می شود [۲۴-۲۶]. با توجه به اینکه پدیده هیدرات پدیده ای تصادفی (Stochastic) است، رفتار سینتیکی پدیده جایگزینی ناشناخته باقی مانده است. به همین دلیل مدل های سینتیکی برای پیش بینی پدیده جایگزینی



شکل ۱. طرح واره دستگاه آزمایشگاهی بررسی هیدرات
Figure 1. Scheme of the experimental setup

فشار و دمای ثابت در شرایط مختلف صورت گرفته است. نمای دستگاه مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است. دستگاه مورد استفاده در این تحقیق شامل راکتور همزن دار دو جداره با پنجره های شیشه ای بود که جریانی از ضدیخ به صورت پیوسته از پوسته آن توسط سیرکولاتور عبور داده شد. دمای درون راکتور قابل تنظیم بوده و دما و فشار درون راکتور به صورت

بسیار محدود هستند. بیشتر مطالعات سینتیکی انجام شده در مورد پدیده جایگزینی در ساختار هیدرات به شبیه سازی های مولکولی و روش های طیف سنجی مانند Raman، NMR و MRI محدود می شوند. از این رو، ارائه مدل سینتیکی معقولی برای پیش بینی رفتار پدیده جایگزینی در ساختار هیدرات های گازی می تواند بسیار راه گشا باشد. چنین مدلی می تواند در شبیه سازی عددی و بررسی پارامترهای مختلف مؤثر

در مدل های سینتیکی انتقال جرمی که برای راکتور های همزن دار استفاده می شوند، فرض بر آن است که مقاومت اصلی فرایند مربوط به عبور گاز از سطح مشترک آب و گاز باشد [۲۷ و ۲۸]. در این دیدگاه، از سایر مقاومت ها مانند انتقال دما، انتقال جرم در توده فاز مایع، نفوذ درون ذرات هیدرات و مقاومت مربوط به واکنش در سطح ذرات هیدرات صرف نظر می شود. با توجه به اینکه آزمایش ها درون یک راکتور همزن دار صورت گرفته است صرف نظر کردن از این مقاومت ها در مقابل مقاومت مربوط به عبور گاز از سطح مشترک منطقی به نظر می رسد. مدل های سینتیکی انتقال جرمی را می توان برای فرایندهای تشکیل و تجزیه هیدرات های گازی استفاده کرد. در ادامه فرمول بندی این مدل ها ارائه خواهند شد. با فرض وجود تعادل بین توده فاز مایع و فاز هیدرات سرعت مصرف گاز حین تشکیل هیدرات را می توان به صورت زیر نشان داد.

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)^{Formation} = k_{\mu}^f A_{g-i}(\Delta\mu), \quad \Delta\mu = \mu_g - \mu_l \quad (3)$$

در این رابطه K_{μ}^f ضریب انتقال جرم تشکیل هیدرات، A_{g-i} ، مساحت سطح مشترک فازهای مایع و گاز و $\Delta\mu$ اختلاف پتانسیل شیمیایی بین فاز گاز و مایع است. پتانسیل شیمیایی در فاز گاز به صورت زیر تعریف می شود.

$$\mu_g = \mu_g^0 + RT \ln(f_g) \quad (4)$$

پتانسیل شیمیایی در فاز مایع به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$\mu_l = \mu_{l,P_{eq}}^{gas} + \mu_{l,P_{eq}}^{water} \quad (5)$$

$$\mu_l = \mu_l^0 + RT X_{P_{eq}} \left(\ln(f_{g,P_{eq}}) \right) + (1 - X_{P_{eq}}) \int_0^{P_{eq}} V^w dP \quad (6)$$

در رابطه (۶) $X_{P_{eq}}$ میزان حلالیت گاز در آب در دمای عملیاتی و فشار تعادلی متناظر با آن به صورت نسبت مولی و V^w حجم مولی آب است. با توجه به حلالیت پایین گازهای دی اکسید کربن و متان در آب می توان از مقدار $X_{P_{eq}}$ در رابطه (۶) صرف نظر کرد، بنابراین:

$$\Delta\mu = \mu_g^0 - \mu_l^0 + RT \ln(f_g) - \int_0^{P_{eq}} V^w dP \quad (7)$$

در فشار تعادلی نیرو محرکه برای تشکیل هیدرات برابر صفر است، بنابراین:

$$0 = \mu_g^0 - \mu_l^0 + RT \ln(f_{g,P_{eq}}) - \int_0^{P_{eq}} V^w dP \quad (8)$$

از تفریق دو رابطه فوق رابطه (۹) حاصل می شود:

$$\Delta\mu = RT \left(\ln(f_g) - \ln(f_{g,P_{eq}}) \right) = RT \ln \left(\frac{f_g}{f_{g,P_{eq}}} \right) \quad (9)$$

پیوسته توسط حسگرهای دمایی و فشاری اندازه گیری و ثبت شدند. گاز تشکیل دهنده هیدرات با خلوص بسیار بالا به کمک پمپ از مخزن های ذخیره سازی به راکتور تزریق شد. پمپ از نوع RUSKA با دقت ۰/۰۱ سانتی متر مکعب بود. میزان گاز تزریق شده در هر زمان به کمک حجم سیلندر پمپ و دما و فشار در هر لحظه اندازه گیری شد. ابتدا آزمایش های تشکیل هیدرات دی اکسید کربن در محدوده دمایی ۲ تا ۷ درجه سانتیگراد و محدوده ی فشاری ۱۵/۷۲ تا ۳۵/۵۰ بار برای چهار سطح دمایی و سه سطح فشاری و در مجموع ۱۲ آزمایش انجام شدند. بدین منظور، پس از ایجاد خلأ در راکتور، به میزان ۱۰۰ سانتی متر مکعب آب مقطر درون آن تزریق شد. سپس دمای راکتور در میزان مورد نظر تنظیم و گاز دی اکسید کربن درون آن تزریق شد و فشار درون راکتور بر میزان مورد نظر قرار داده شد. فشار راکتور پس از گذر بازه زمانی ثابت ماندن فشار سامانه، شروع به کاهش کرد. این پدیده تقریباً همزمان با کدروی آب درون راکتور رخ داد. با مشاهده کاهش فشار، گاز به صورت پیوسته توسط پمپ به درون راکتور تزریق شد تا فشار در میزان مورد نظر ثابت بماند. این شرایط به مدت یک ساعت ادامه داده شد. سری دوم آزمایش ها مربوط به تجزیه هیدرات متان بود که در محدوده ی دمایی ۲ تا ۹ درجه سانتی گراد و محدوده ی فشاری ۲۵/۱۸ تا ۵۹/۷۶ بار در پنج سطح دمایی و سه سطح فشار و در مجموع به تعداد ۱۵ آزمایش انجام شد. بدین منظور، ابتدا هیدرات متان به طور مشابه با روش توضیح داده شده برای دی اکسید کربن، تولید شد. سپس به منظور تجزیه آن در دمای ثابت، فشار درون راکتور تا فشار های پایین تر از فشار تعادلی هیدرات متان کاهش داده شد. به منظور ثابت نگه داشتن فشار آزمایش پیستون پمپ به صورت پیوسته به عقب کشیده شد تا گاز آزاد شده طی تجزیه هیدرات از راکتور خارج شود و فشار درون راکتور ثابت بماند. حجم پمپ با زمان ثبت شد تا بر اساس آن و میزان دما و فشار درون پمپ در هر لحظه سرعت تولید گاز متان حین تجزیه هیدرات اندازه گیری شود. روابط زیر جهت اندازه گیری سرعت تشکیل و تجزیه هیدرات استفاده شدند.

$$n_{pump} = \frac{P_{pmp} \times V_{pmp}}{Z \times R \times T_{pmp}} \quad (1)$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{(n_{pump})_t - (n_{pump})_{t+\Delta t}}{\Delta t} \quad (2)$$

۳ مدل سینتیکی

نتایج به دست آمده از آزمایش های تشکیل هیدرات دی اکسید کربن و تجزیه هیدرات متان بر اساس مدل سینتیکی انتقال جرمی مدل سازی شده اند.

باور هستند که در فرایند جایگزینی دی اکسید کربن با متان، ابتدا هیدرات متان به صورت کامل تجزیه می شود و سپس دی اکسید کربن با استفاده از آب باقی مانده از تجزیه هیدرات متان هیدرات جدید را تشکیل می دهد [۳۲-۳۴]. عده ای دیگر بر این باور هستند که تجزیه کامل هیدرات متان رخ نمی دهد و طی فرایند جایگزینی ساختار قفسه های هیدرات دست نخورده باقی می ماند [۳۵-۳۷]. با توجه به نتایج طیف سنجی MRI مبنی بر عدم تولید آب طی فرایند جایگزینی [۳۸]، می توان گفت طی این فرایند هیدرات به صورت کامل تجزیه نمی شود. با فرض صحت دیدگاه دوم، مدلی سینتیکی جهت پیش بینی پدیده جایگزینی در هیدرات های گازی در حضور آب اضافه (Excess Water) پیشنهاد شده است که طبق آن، فرایند جایگزینی در دوغابه ای (Slurry) از هیدرات صورت خواهد گرفت. سازوکار پیشنهادی در شکل ۲ نمایش داده شده است.

با توجه به وجود آب، دی اکسید کربن حل شده می تواند به صورت هم زمان در واکنش جایگزینی و تشکیل هیدرات ترکیبی CO_2/CH_4 شرکت کند. بنابراین دو پدیده: (۱) جایگزینی دی اکسید کربن با متان در ساختار هیدرات موجود و (۲) تشکیل هیدرات ترکیبی جدید از آب موجود در سامانه، به طور هم زمان اتفاق می افتند. با توجه به اینکه اندازه مولکول های دی اکسید کربن از قطر قفسه های کوچک هیدرات بزرگتر

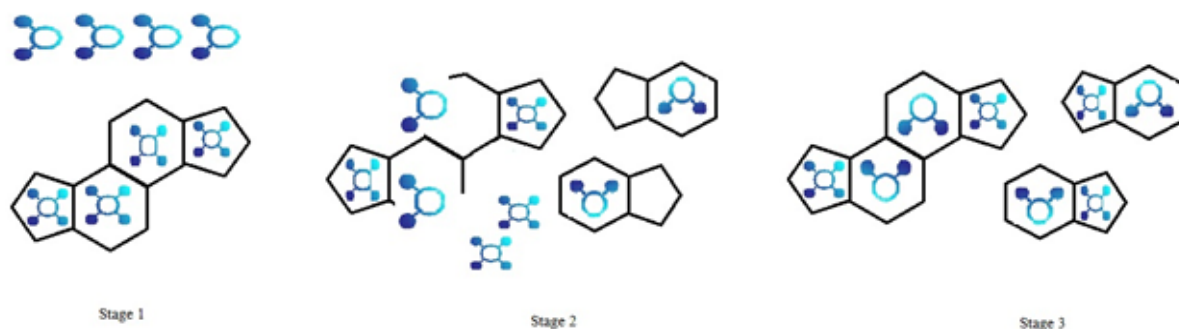
در نهایت با جایگذاری رابطه (۹) در رابطه (۳) معادله زیر به دست می آید:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{Formation}} = k_{\mu}^f A_{g-l} \left(RT \ln \left(\frac{f_g}{f_{g,Pq}} \right) \right) \quad (10)$$

برای تجزیه هیدرات نیز فرض می شود که مفروضات مدل سینتیکی تشکیل هیدرات صادق باشد، یعنی مقاومت کنترل کننده سرعت تجزیه هیدرات، مقاومت انتقال گاز از سطح مشترک گاز و مایع باشد. به صورت مشابه برخی از محققان دیگر فرض کرده اند که عامل کنترل کننده سرعت حین تجزیه هیدرات متان و دی اکسید کربن انتقال جرم از فاز مایع به فاز گاز باشد [۲۹]. با این مفروضات می توان سرعت تولید گاز طی آزمایش های تجزیه هیدرات را به صورت زیر مدل کرد:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{Dissociation}} = k_{\mu}^d A_{g-l} \left(RT \ln \left(\frac{f_{g,Pq}}{f_g} \right) \right) \quad (11)$$

در این رابطه، K_{μ}^d ضریب انتقال جرم تجزیه هیدرات است. لازم به ذکر است که ضرایب بی دوامی (Fugacity) در فاز گاز توسط معادله Peng-Robinson محاسبه شده اند. همچنین، شرایط تعادلی تشکیل هیدرات با انجام مدل سازی ترمودینامیکی هیدرات به روش Chen-Guo پیش بینی شده است [۳۰ و ۳۱]. داده های به دست آمده از سرعت مصرف و تولید گاز در



شکل ۲. سازوکار سینتیکی جایگزینی دی اکسید کربن در دوغابه ای از هیدرات متان
Figure 2. The proposed mechanism for carbon dioxide replacement in a slurry of methane hydrate

است، فرض می شود که پدیده جایگزینی تنها در قفسه های بزرگتر اتفاق بیفتد و قفسه های کوچکتر پر از متان باقی بمانند. بنابراین در مرحله دوم، قفسه های بزرگتر هیدرات موجود به صورت جزئی تخریب می شوند و مولکول های متان از آنها خارج می شود. به علت وجود مولکول های دی اکسید کربن اطراف قفسه های هیدرات نیرومحرکه کافی برای پر کردن قفسه های نیمه باز با دی اکسید کربن وجود خواهد داشت. به صورت هم زمان ذرات جدیدی از هیدرات که

آزمایش های تولید هیدرات دی اکسید کربن و تجزیه هیدرات متان بر روابط (۱۰) و (۱۱) برازش شده و مقادیر ضریب انتقال جرم تشکیل هیدرات دی اکسید کربن (K_{μ}^f) و ضریب انتقال جرم تجزیه هیدرات متان (K_{μ}^d) بر حسب دما و فشار اندازه گیری شدند. همانگونه که پیشتر اشاره شد، به دلیل تصادفی بودن ماهیت پدیده های مرتبط با هیدرات، سازوکار پدیده جایگزینی در ساختار هیدرات ناشناخته باقی مانده است. در این مورد دو دیدگاه وجود دارد: برخی بر این

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{CO_2}^{formation} = \left(\frac{-3}{4}\right) * k_{\mu,CO_2}^f A_{g-l} \left(RT \ln \left(\frac{f_g}{f_{g,Peq}} \right) \right) \quad (14)$$

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{CH_4}^{formation} = \left(\frac{-1}{4}\right) * k_{\mu,CO_2}^f A_{g-l} \left(RT \ln \left(\frac{f_g}{f_{g,Peq}} \right) \right) \quad (15)$$

در نهایت سرعت مصرف دی اکسید کربن و تولید متان به صورت زیر بیان شده است:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{CO_2} = \left(\frac{-3A_{g-l}}{4}\right) * \left(k_{\mu,CO_2}^f RT \ln \left(\frac{f_g}{f_{g,Peq}} \right)_{CO_2} + k_{\mu,CH_4}^d RT \ln \left(\frac{f_g}{f_{g,Peq}} \right)_{CH_4} \right) \quad (16)$$

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{CH_4} = \left(\frac{A_{g-l}}{4}\right) * \left(3k_{\mu,CH_4}^d RT \ln \left(\frac{f_g}{f_{g,Peq}} \right)_{CH_4} - k_{\mu,CO_2}^f RT \ln \left(\frac{f_g}{f_{g,Peq}} \right)_{CO_2} \right) \quad (17)$$

بازده جایگزینی با تعریف نسبت مقدار مول دی اکسید کربن مصرف شده به مقدار مول اولیه دی اکسید کربن در فاز گاز، به صورت زیر محاسبه می شود:

$$Replacement\ Efficiency = \frac{Moles\ of\ consumed\ CO_2}{Initial\ moles\ of\ CO_2\ in\ gas\ phase} \quad (18)$$

۴ نتایج و بحث

نتایج مربوط به آزمایش های سینتیکی تشکیل هیدرات دی اکسید کربن در جدول ۱ آمده است. این آزمایش ها در چهار سطح دمایی و سه سطح فشاری برای هر دما انجام شده اند. در هر آزمایش نرخ مصرف گاز دی اکسید کربن حین تشکیل هیدرات اندازه گیری شده است و نتایج آن با استفاده از رابطه (۱۰) مدل شده و در نتیجه آن مقدار ثابت سینتیکی اندازه گیری شده است.

به منظور استفاده از نتایج به دست آمده از آزمایش

قفسه های بزرگ آن با دی اکسید کربن پر شده است، شکل میگیرد. در مرحله سوم مولکول های متان که از هیدرات خارج شده بودند قفسه های کوچکتر هیدرات جدید را پر خواهند کرد. در نهایت ذراتی از هیدرات ترکیبی CO_2/CH_4 وجود خواهد داشت که قفسه های بزرگتر آن با دی اکسید کربن و قفسه های کوچکتر با متان پر شده است. فرض می شود سرعت آزاد شدن متان و مصرف دی اکسید کربن در واکنش جایگزینی با یکدیگر مساوی و برابر با سرعت تجزیه قفسه های بزرگتر هیدرات متان باشند. با توجه به اینکه نسبت تعداد قفسه های بزرگتر به تعداد قفسه های کوچکتر در ساختار هیدرات متان ۳ به ۱ است، سرعت مصرف دی اکسید کربن و تولید متان در واکنش جایگزینی به صورت زیر بیان شده است:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{CO_2}^{replacement} = \left(\frac{-3}{4}\right) * k_{\mu,CH_4}^d A_{g-l} \left(RT \ln \left(\frac{f_g}{f_{g,Peq}} \right) \right) \quad (12)$$

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{CH_4}^{replacement} = \left(\frac{3}{4}\right) * k_{\mu,CH_4}^d A_{g-l} \left(RT \ln \left(\frac{f_g}{f_{g,Peq}} \right) \right) \quad (13)$$

به صورت هم زمان متان و دی اکسید کربن برای تولید هیدرات ترکیبی جدید مصرف می شوند. با توجه به اینکه قفسه های بزرگ توسط دی اکسید کربن و قفسه های کوچکتر توسط متان پر می شوند و نسبت تعداد آنها ۳ به ۱ است، نرخ مصرف به صورت زیر بیان شده است:

جدول ۱. نتایج مربوط به آزمایش های سینتیکی تشکیل هیدرات دی اکسید کربن
Table 1. Results of kinetic experiments for carbon dioxide hydrate formation

Experiment	T (K)	DSS	P (MPa)	Moles consumption rate (mol/s)×10 ⁵	K _μ ^f ×10 ⁵ (mol ² s/m ⁴ kg)
1	274.15	0.1	1.572	2.47	8.77
2	274.15	0.15	1.664	3.14	5.68
3	274.15	0.2	1.768	3.47	3.17
4	276.15	0.1	1.964	1.21	2.52
5	276.15	0.15	2.080	2.10	2.31
6	276.15	0.2	2.210	3.12	2.41
7	278.15	0.1	2.474	2.04	4.57
8	278.15	0.15	2.620	2.75	3.27
9	278.15	0.2	2.784	3.52	2.82
10	280.15	0.1	3.156	1.92	4.85
11	280.15	0.15	3.342	2.72	3.17
12	280.15	0.2	3.550	3.70	2.86

مقادیر ثابت برای رابطه بالا در جدول ۲ آمده است. آزمایش های تجزیه هیدرات متان در پنج سطح دمایی و سه سطح فشاری برای هر دما و در مجموع به تعداد ۱۵ آزمایش انجام شده اند. پس از تشکیل هیدرات متان، در دما و فشار ثابت آزمایش، هیدرات متان تجزیه شده است و مطابق تغییرات حجم پمپ نرخ تولید گاز متان طی فرایند تجزیه هیدرات محاسبه شده است. در نهایت با استفاده از نرخ تولید گاز متان، مقدار ثابت سینتیکی تجزیه هیدرات متان مطابق معادله (۱۱) محاسبه شده است. نتایج آزمایش های تجزیه هیدرات متان در جدول ۳ آورده شده است.

های سینتیکی تشکیل هیدرات دی اکسید کربن در مدل سینتیکی پیشنهادی برای پدیده جایگزینی در هیدرات، مقادیر ارائه شده در جدول ۱ برای به صورت چند جمله ای تابع دما و فشار برازش شده اند. معادله زیر تابعیت K_{μ, CO_2}^f از دما و فشار را نشان می دهد (در این رابطه، $DSS = \frac{P - P_{eq}}{P}$ و $T_n = \frac{T - T_{min}}{T_{max} - T_{min}}$ است).

$$k_{\mu, CO_2}^f = a + b * T_n + c * DSS + d * T_n^2 + e * (T_n * DSS) + f * P_n^2 + g * T_n^3 + h * (T_n^2 * DSS) + j * (DSS^2 * T_n)$$

جدول ۲. مقادیر ثابت معادله تابعیت K_{μ, CO_2}^f از دما و فشار

Table 2. Constant parameters in the relation proposed for K_{μ, CO_2}^f as a function of pressure and temperature

R^2	$j \times 10^3$	$h \times 10^3$	$g \times 10^4$	$f \times 10^4$	$e \times 10^3$	$d \times 10^4$	$c \times 10^4$	$b \times 10^4$	$a \times 10^4$
0.9518	1.782	-1.29	-2.55	6.717	1.032	6.557	-7.192	-4.274	1.504

جدول ۳. نتایج مربوط به آزمایش های سینتیکی تجزیه هیدرات متان

Table 3. Results of kinetic experiments for methane hydrate formation

Experiment	T (K)	DSS	P (MPa)	Moles consumption rate (mol/s) $\times 10^6$	$K_{\mu}^f \times 10^5$ (mol ² s/m ⁴ kg)
1	274.15	0.05	2.758	1.11	0.31
2	274.15	0.1	2.632	6.39	0.96
3	274.15	0.15	2.518	12.93	1.09
4	276.15	0.05	3.332	1.07	0.32
5	276.15	0.1	3.18	5.64	0.81
6	276.15	0.15	3.042	10.43	1.09
7	278.15	0.05	4.034	1.16	0.28
8	278.15	0.1	3.85	4.52	0.64
9	278.15	0.15	3.684	9.91	1.18
10	280.15	0.05	4.9	3.82	1.30
11	280.15	0.1	4.678	9.67	1.65
12	280.15	0.15	4.474	20.61	2.52
13	282.15	0.05	5.976	7.45	1.62
14	282.15	0.1	5.704	9.93	1.86
15	282.15	0.15	5.456	25.9	5.17

جدول ۴. مقادیر ثابت معادله تابعیت K_{μ, CH_4}^d از دما و فشار

Table 4. Constant parameters in the relation proposed for K_{μ, CH_4}^d as a function of pressure and temperature

R^2	$j \times 10^3$	$h \times 10^3$	$g \times 10^4$	$f \times 10^4$	$e \times 10^3$	$d \times 10^4$	$c \times 10^4$	$b \times 10^4$	$a \times 10^4$
0.9628	6.315	5.542	-3.548	-1.941	-1.577	-1.144	4.822	6.461	-1.737

به کمک روابط به دست آمده برای ثوابت سینتیکی تشکیل هیدرات دی اکسید کربن (K_{μ, CO_2}^f) و تجزیه هیدرات متان (K_{μ, CH_4}^d) می توان پدیده جایگزینی دی اکسید کربن - متان در ساختار هیدرات را با استفاده از روابط (۱۶) و (۱۷) در مدل پیشنهادی شبیه سازی کرد. به این منظور، فرامنه (Scenario) جایگزینی در شرایط عملیاتی مختلف در جدول ۵ بررسی شد. دما و فشار برای نزدیکی به شرایط دما و فشار مخازن هیدرات گازی انتخاب شدند. بر اساس نتایج حاصل از این موارد می توان اثر دما و فشار را بر میزان جایگزینی در ساختار هیدرات بررسی کرد. لازم به ذکر است که

پارامتر سینتیکی تجزیه هیدرات متان (K_{μ, CH_4}^d)، به صورت تابعی از دما و فشار برازش شده است. معادله زیر تابعیت K_{μ, CH_4}^d را از دما و فشار نشان می دهد (در این رابطه، $DSS = \frac{P_{eq} - P}{P}$ و $T_n = \frac{T - T_{min}}{T_{max} - T_{min}}$ است).

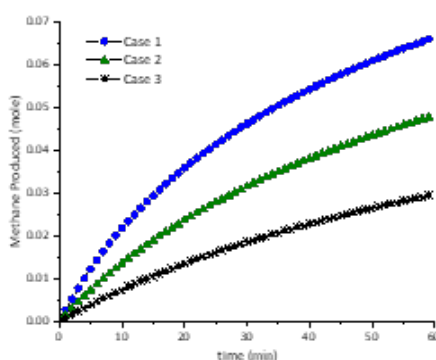
$$k_{\mu, CH_4}^d = a + b * T_n + c * DSS + d * T_n^2 + e * (T_n \times DSS) + f * P_n^2 + g * T_n^3 + h * (T_n^2 \times DSS) + j * (DSS^2 \times T_n)$$

مقادیر ثابت برای رابطه بالا در جدول ۴ آمده است.

جدول ۵. شرایط عملیاتی موارد بررسی شده برای پدیده جایگزینی

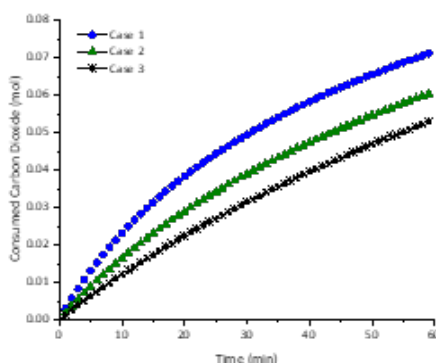
Table 5. Operational conditions for different cases considered for replacement

	Temperature (K)	Pressure (bar)
Case 1	278.15	55
Case 2	278.15	60
Case 3	278.15	65
Case 4	280.15	60
Case 5	280.15	65
Case 6	280.15	70



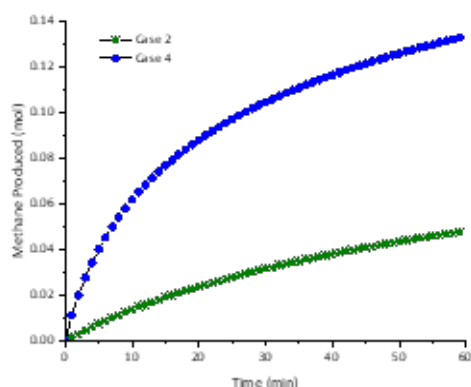
شکل ۳. اثر فشار بر میزان متان آزاد شده طی فرایند جایگزینی

Figure 3. Effect of pressure on the amount of deliberated methane during the replacement process

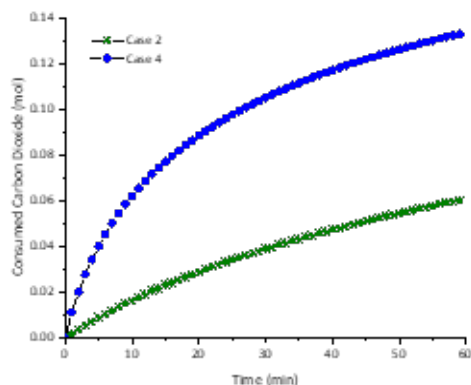


شکل ۴. اثر فشار بر میزان دی اکسید کربن مصرف شده طی فرایند جایگزینی

Figure 4. Effect of pressure on the amount of consumed carbon dioxide during the replacement process



شکل ۵. اثر دما بر میزان متان آزاد شده طی فرایند جایگزینی
Figure 5. Effect of temperature on the amount of deliberated methane during the replacement process



شکل ۶. اثر دما بر میزان دی اکسید کربن مصرف شده طی فرایند جایگزینی
Figure 6. Effect of temperature on the amount of consumed carbon dioxide during the replacement process

درصد ترکیب اولیه فاز گاز برابر با ۴۰٪ متان و ۶۰٪ دی اکسید کربن بود. شکل های ۳ و ۴ اثر افزایش فشار عملیاتی بر میزان متان تولیدی و دی اکسید کربن مصرف شده در دمای ثابت را نشان می دهند. مطابق جدول ۵ در موارد ۱ تا ۳ دما ثابت و برابر ۲۷۸/۱۵ K بود و فشار به ترتیب افزایش یافت. شکل های ۳ و ۴ نشان داد که با افزایش فشار در دمای ثابت میزان تولید متان و مصرف دی اکسید کربن کاهش یافت. بنابراین در فرایند جایگزینی در ساختار هیدرات فشارهای پایین تر مطلوب هستند. با کاهش فشار، نیرومحرکه تجزیه هیدرات متان و در نتیجه سرعت

شکل ۶. اثر دما بر میزان دی اکسید کربن مصرف شده طی فرایند جایگزینی
Figure 6. Effect of temperature on the amount of consumed carbon dioxide during the replacement process

Case	The produced CH ₄ (mol)	The consumed CO ₂ (mol)	Final Methane concentration (mole %)	Final Pressure (bar)	Efficiency
1	0.066	0.0711	49.5	56.82	15.78
2	0.0477	0.0603	46.4	61.25	11.59
3	0.0295	0.0528	44.1	65.61	8.80
4	0.133	0.132	61.5	60.58	26.89
5	0.118	0.120	57.3	64.65	20.96
6	0.102	0.106	49.8	74.28	15.91

علائم و نشانه ها

- $A_{(g-l)}$: مساحت سطح مشترک گاز- مایع (m^2)
 f_g : بی دوامی در فاز گاز (bar)
 k_{μ}^d : ضریب انتقال جرم تجزیه هیدرات (mol^2s/m^4kg)
 k_{μ}^f : ضریب انتقال جرم تشکیل هیدرات (mol^2s/m^4kg)
 n : تعداد مول (mol)
 P : فشار (bar)
 R : ثابت جهانی گازها ($J/mol.K$)
 T : دما (K)
 V^w : حجم مولی آب (m^3)
 x : نسبت مولی در فاز مایع (-)
 $\Delta\mu$: اختلاف پتانسیل شیمیایی در فاز گاز و مایع (J/mol)

تجزیه هیدرات متان افزایش می یابد. شکل های ۵ و ۶ اثر دما را بر میزان متان تولیدی و دی اکسید کربن مصرفی در فشار ثابت نشان می دهند. مطابق جدول ۵ در موارد ۲ و ۴ فشار ثابت و برابر ۶۰ بار بود. بر اساس این شکل ها، با افزایش دما در فشار ثابت تولید متان و مصرف دی اکسید کربن حین جایگزینی در ساختار هیدرات افزایش پیدا می کنند. بنابراین دماهای بالاتر برای فرایند جایگزینی مطلوب تر هستند. این امر بدین علت است که با افزایش دما، با توجه به گرماگیر بودن پدیده تجزیه هیدرات سرعت تجزیه هیدرات بیشتر خواهد بود و در نتیجه تعداد بیشتری از قفسه ها به حالت نیمه شکسته در می آیند و جایگزینی متان - دی اکسید کربن در آنها اتفاق می افتد.

جدول ۶ نتایج حاصل از تحلیل موارد بررسی شده در این تحقیق را نشان می دهد. با توجه به مشاهدات فوق می توان نتیجه گرفت که سرعت جایگزینی متان - دی اکسید کربن در ساختار هیدرات، توسط سرعت تجزیه هیدرات متان کنترل می شود. زیرا مشاهده شد که با افزایش دما و کاهش فشار، بازده جایگزینی افزایش یافت. این درحالی است که در دماهای بالاتر و فشارهای پایین تر، سرعت تجزیه هیدرات متان افزایش یافت.

نتیجه گیری

در این مقاله مدل سینتیکی جدیدی برای فرایند جایگزینی متان و دی اکسید کربن در ساختار هیدرات های گازی ارائه شده است. مدل پیشنهادی بر اساس سازوکار در نظر گرفته شده برای پدیده جایگزینی در ساختار هیدرات گازی ارائه شده است. طبق سازوکار پیشنهادی، پدیده جایگزینی در ساختار هیدرات با تجزیه هیدرات متان و تشکیل هیدرات دی اکسید کربن همراه است. بررسی اثر شرایط عملیاتی بر بازده جایگزینی نشان داد در دمای ثابت با افزایش فشار، میزان بازده جایگزینی کاهش یافت. در حالی که افزایش دما در فشار ثابت سبب افزایش بازده جایگزینی شد. این رفتار نشان داد که مرحله کنترل-کننده سرعت در پدیده جایگزینی دی اکسید کربن و متان مرحله تجزیه هیدرات متان است. زیرا با افزایش دما و کاهش فشار، سرعت تجزیه هیدرات متان افزایش یافت. بر اساس این نتایج می توان نتیجه گرفت که برای افزایش میزان تولید متان از مخازن هیدرات گازی باید شرایط را برای تجزیه بیشتر هیدرات متان فراهم کرد، برای مثال می توان روش جایگزینی را به صورت هم زمان با روش های دیگری مانند روش کاهش فشار و روش افزایش دما ترکیب کرد.

مراجع

- [1] Makogon, Y.F., Holditch, S.A. and Makogon, T.Y., Natural gas-hydrates—A Potential Energy Source for the 21st Century, *Journal of petroleum science and engineering*, 56(1-3), 14-31, 2007.
- [2] Xu, C.G. and Li, X.S., Research Progress on Methane Production From Natural Gas Hydrates, *RSC Advances*, 5(67), 54672-54699, 2015.
- [3] Ji, C., Ahmadi, G. and Smith, D.H., Natural Gas Production From Hydrate Decomposition by Depressurization, *Chemical Engineering Science*, 56(20), 5801-5814, 2001.
- [4] Haligva, C., Linga, P., Ripmeester, J.A. and Englezos, P., Recovery of Methane From a Variable-volume Bed of Silica Sand/Hydrate by Depressurization, *Energy & Fuels*, 24(5), 2947-2955, 2010.
- [5] Li, X.S., Zhang, Y., Li, G., Chen, Z.Y. and Wu, H.J., Experimental Investigation into the Production Behavior of Methane Hydrate in Porous Sediment by Depressurization with a Novel Three-dimensional Cubic Hydrate Simulator, *Energy & Fuels*, 25(10), 4497-4505, 2011.
- [6] Gao, Y., Yang, M., Zheng, J.N. and Chen, B., Production Characteristics of Two Class Water-excess Methane Hydrate Deposits During Depressurization, *Fuel*, 232, 99-107, 2018.
- [7] Zhan, L., Wang, Y. and Li, X.S., Experimental Study on Characteristics of Methane Hydrate Formation and Dissociation in Porous Medium with Different Particle Sizes Using Depressurization, *Fuel*, 230, 37-44, 2018.
- [8] Wang, Y., Feng, J.C. and Li, X.S., Pilot-scale Experimental Test on Gas Production From Methane Hydrate Decomposition Using Depressurization Assisted with Heat Stimulation Below Quadruple Point, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 131, 965-972, 2019.
- [9] Misyura, S.Y., Effect of Heat Transfer on the Kinetics of Methane Hydrate Dissociation, *Chemical Physics Letters*, 583, 34-37, 2013.
- [10] Fitzgerald, G.C. and Castaldi, M.J., Thermal Stimulation Based Methane Production From Hydrate Bearing Quartz Sediment, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(19), 6571-6581, 2013.
- [11] Fan, S., Zhang, Y., Tian, G., Liang, D. and Li, D., Natural Gas Hydrate Dissociation by Presence of Ethylene Glycol, *Energy & fuels*, 20(1), 324-326, 2006.
- [12] Yuan, Q., Sun, C.Y., Yang, X., Ma, P.C., Ma, Z.W., Li, Q.P. and Chen, G.J., Gas Production From Methane-Hydrate-Bearing Sands by Ethylene Glycol Injection Using a Three-dimensional Reactor, *Energy & Fuels*, 25(7), 3108-3115, 2011.
- [13] Adisasmito, S., Frank III, R.J. and Sloan Jr, E.D., Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 36(1), 68-71, 1991.
- [14] Koh, D.Y., Kang, H., Lee, J.W., Park, Y., Kim, S.J., Lee, J., Lee, J.Y. and Lee, H., Energy-efficient natural gas hydrate production using gas exchange, *Applied Energy*, 162, 114-130, 2016.
- [15] Ohgaki, K., Takano, K., Sangawa, H., Matsubara, T. and Nakano, S., Methane Exploitation by Carbon Dioxide from Gas Hydrates—Phase Equilibria for CO₂-CH₄ Mixed Hydrate System—, *Journal of chemical engineering of Japan*, 29(3), 478-483, 1996.
- [16] Dholabhai, P.D. and Bishnoi, P.R., Hydrate Equilibrium Conditions in Aqueous Electrolyte Solutions: Mixtures of Methane and Carbon Dioxide. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 39(1), 191-194, 1994.
- [17] Seo, Y.T., Lee, H. and Yoon, J.H., Hydrate Phase Equilibria of the Carbon Dioxide, Methane, and Water System. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 46(2), 381-384, 2001.
- [18] Zhou, X., Fan, S., Liang, D. and Du, J., Determination of Appropriate Condition on Replacing Methane From Hydrate with Carbon Dioxide, *Energy Conversion and Management*, 49(8), 2124-2129, 2008.
- [19] Smith, D.H., Seshadri, K. and Wilder, J.W., Assessing the Thermodynamic Feasibility of the Conversion of Methane Hydrate into Carbon Dioxide Hydrate in Porous Media, in *First National Conference on Carbon Sequestration*. 2001.
- [20] Yezdimer, E.M., Cummings, P.T. and Chialvo, A.A., Determination of the Gibbs Free Energy of Gas replacement in SI Clathrate Hydrates by Molecular Simulation, *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(34), 7982-7987, 2002.

- [21] Park, Y., Kim, D.Y., Lee, J.W., Huh, D.G., Park, K.P., Lee, J. and Lee, H., Sequestering Carbon Dioxide into Complex Structures of Naturally Occurring Gas Hydrates, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(34), 12690-12694, 2006.
- [22] Shin, K., Park, Y., Cha, M., Park, K.P., Huh, D.G., Lee, J., Kim, S.J. and Lee, H., Swapping phenomena occurring in deep-sea gas hydrates, *Energy & Fuels*, 22(5), 3160-3163, 2008.
- [23] Seo, Y., Lee, S. and Lee, J., Experimental Verification of Methane Replacement in Gas Hydrates by Carbon Dioxide, *Chemical Engineering Transactions*, 32, 163-168, 2013.
- [24] Yuan, Q., Sun, C.Y., Liu, B., Wang, X., Ma, Z.W., Ma, Q.L., Yang, L.Y., Chen, G.J., Li, Q.P., Li, S. and Zhang, K., Methane Recovery From Natural Gas Hydrate in Porous Sediment Using Pressurized Liquid CO₂, *Energy Conversion and Management*, 67, 257-264, 2013.
- [25] Zhou, X., Fan, S., Liang, D. and Du, J., Replacement of Methane From Quartz Sand-bearing Hydrate with Carbon Dioxide-in-Water Emulsion, *Energy & Fuels*, 22(3), 1759-1764, 2008.
- [26] Yuan, Q., Wang, X.H., Dandekar, A., Sun, C.Y., Li, Q.P., Ma, Z.W., Liu, B. and Chen, G.J., Replacement of Methane from Hydrates in Porous Sediments with CO₂-in-Water Emulsions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(31), 12476-12484, 2014.
- [27] Skovborg, P. and Rasmussen, P., A Mass Transport Limited Model for the Growth of Methane and Ethane Gas Hydrates, *Chemical Engineering Science*, 49(8), 1131-1143, 1994.
- [28] Mohebbi, V., Behbahani, R.M. and Naderifar, A., A New Approach for Modeling of Multicomponent Gas Hydrate Formation, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(3), 706-716, 2017.
- [29] Svandal, A. and Kvamme, B., Modeling the dissociation of carbon dioxide and methane hydrate using the phase field theory, *Journal of mathematical chemistry*, 46(3), 763-769, 2009.
- [30] Chen, G.J. and Guo, T.M., Thermodynamic Modeling of Hydrate Formation Based on New Concepts, *Fluid Phase Equilibria*, 122(1-2), pp.43-65, 1996.
- [31] Chen, G.J. and Guo, T.M., A New Approach to Gas Hydrate Modelling, *Chemical Engineering Journal*, 71(2), 145-151, 1998.
- [32] Ota, M., Abe, Y., Watanabe, M., Smith Jr, R.L. and Inomata, H., Methane Recovery From Methane Hydrate Using Pressurized CO₂, *Fluid Phase Equilibria*, 228, 553-559, 2005.
- [33] Ota, M., Morohashi, K., Abe, Y., Watanabe, M., Smith Jr, R.L. and Inomata, H., Replacement of CH₄ in the Hydrate by Use of Liquid CO₂, *Energy Conversion and Management*, 46(11-12), 1680-1691, 2005.
- [34] Li, Z., Guo, X., Yang, L. and Ma, X., Exploitation of Methane in the Hydrate by Use of Carbon Dioxide in the Presence of Sodium Chloride, *Petroleum Science*, 6(4), 426-432, 2009.
- [35] Lee, S., Lee, Y., Lee, J., Lee, H. and Seo, Y., Experimental Verification of Methane-Carbon Dioxide Replacement in Natural Gas Hydrates Using a Differential Scanning Calorimeter, *Environmental science & technology*, 47(22), 13184-13190, 2013.
- [36] Wu, G., Tian, L., Chen, D., Niu, M. and Ji, H., CO₂ and CH₄ Hydrates: Replacement or Co-growth?, *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(22), 13401-13409, 2019.
- [37] Xu, C.G., Cai, J., Yu, Y.S., Chen, Z.Y. and Li, X.S., Research on Micro-Mechanism and Efficiency of CH₄ Exploitation via CH₄-CO₂ Replacement From Natural Gas Hydrates, *Fuel*, 216, 255-265, 2018.
- [38] Ersland, G., Husebø, J., Graue, A., Baldwin, B.A., Howard, J. and Stevens, J., Measuring Gas Hydrate Formation and Exchange with CO₂ in Bentheim Sandstone Using MRI Tomography. *Chemical Engineering Journal*, 158(1), 25-31, 2010.