



Research Paper

Study of the kinetics of mixed gas hydrate formation from gas and liquefied gas refinery 1300

Mohsen Janani¹, Ali Borsalani¹, Alireza Azimi^{2,*}, Rasool Razmi³, Mostafa Narimani¹¹ Department of Chemical Engineering Omc.C., Islamic Azad University, Omidiyeh, Iran² Institute of Mining, Oil and Energy, Mahs.C., Islamic Azad University, Mahshahr, Iran³ Department of Chemical Engineering Dash.C., Islamic Azad University, Dashtestan Iran

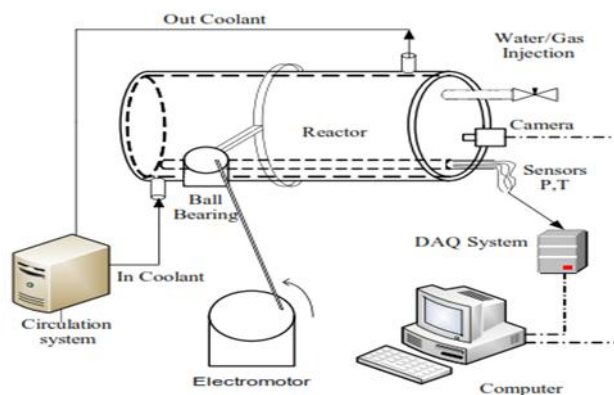
ARTICLE INFO

Received 2025-07-05
Accepted 2025-04-27
Available online 2026-05-14
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

Keywords:

Hydrate
Natural Gas
Kinetics
Mass Transfer Coefficient
Molecular Diffusion Coefficient

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Research subject: One of the common problems in natural gas transmission lines is congestion and pressure drop in gas transmission pipes due to the formation of gas hydrates. Gas hydrates are stable crystalline compounds that are formed from the contact of water molecules with some gas molecules of the right size and under the right thermodynamic conditions (low temperature and high pressure). These compounds are studied from both thermodynamic and kinetic perspectives. Despite many studies in the thermodynamic part of hydrates, the kinetics of hydrates require further study.

Research approach: To this end, in order to determine the equilibrium conditions of natural gas hydrate, 5 different experiments were conducted with a natural gas sample from Gas and Liquefied Gas Refinery 1300 in the temperature range of 285.5, 281.5, 276.21, 275.59, 273.92 Kelvin and pressure of 41.1, 28.2, 18.84, 13.4, 11.5 bar in a reactor using the constant volume method.

Main results: Based on the experimental data, the mass transfer coefficient was 0.243, 0.159, 0.153, 0.094, 0.131 meters per second, respectively, and the molecular diffusion coefficient was $4.516(\times 10^{-09})$, $4.785(\times 10^{-09})$, $1.175(\times 10^{-09})$, $2.847(\times 10^{-09})$, $1.147(\times 10^{-09})$ m²/s. These results show that with increasing reactor temperature (at constant pressure), the mass transfer coefficient decreases and the molecular diffusion coefficient increases. Also, with increasing pressure (at constant temperature), the mass transfer coefficient increases and the molecular diffusion coefficient decreases, which is consistent with empirical equations. Statistical analysis of the results revealed that the reactor pressure parameter has a greater effect on the mass transfer coefficient than temperature. Furthermore, statistical examination showed that temperature is a more influential parameter on the molecular diffusion coefficient (DAB) of natural gas in water.

* Corresponding author: Alireza.azimi@iau.ac.ir

Copyright© 2025, The Authors. This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License which permits Share (copy and redistribute the material in any medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution-NonCommercial terms.



نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی-پلیمر

آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

مقاله تحقیقاتی

بررسی سینتیک تشکیل هیدرات مخلوط گازی پالایشگاه گاز و گازمایع ۱۳۰۰

محسن جنانی^۱، علی برسلانی^۱، علیرضا عظیمی^{۲*}، رسول رزمی^۳، مصطفی نریمانی^۱
^۱ گروه مهندسی شیمی، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران
^۲ دانشکده معدن، نفت و انرژی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران
^۳ گروه مهندسی شیمی، واحد دشتستان، دانشگاه آزاد اسلامی، دشتستان، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: یکی از مشکلات معمول در خطوط انتقال گاز طبیعی گرفتگی و ایجاد افت فشار در لوله‌های انتقال گاز به علت تشکیل هیدرات‌های گازی است. هیدرات‌های گازی، ترکیبات بلوری پایدار هستند که از تماس مولکول‌های آب با برخی از مولکول‌های گازی با اندازه مناسب و تحت شرایط ترمودینامیکی مناسب (دمای پایین و فشار بالا) تشکیل می‌شوند. این ترکیبات از دو دیدگاه ترمودینامیکی و سینتیکی مطالعه می‌شوند. با وجود مطالعات فراوانی که در بخش ترمودینامیکی هیدرات صورت گرفته، سینتیک هیدرات‌ها نیازمند بررسی‌های بیشتری است.

روش تحقیق: بدین منظور برای تعیین شرایط تعادلی هیدرات گاز طبیعی، ۵ آزمایش مختلف با نمونه گاز طبیعی پالایشگاه گاز و گازمایع ۱۳۰۰ در محدوده دمایی ۲۸۵/۵، ۲۸۱/۵، ۲۷۶/۲۱، ۲۷۵/۵۹، ۲۷۳/۹۲ کلوین (K) و فشار ۱/۱، ۴۱/۱، ۲۸/۲، ۱۸/۸۴، ۱۳/۴، ۱/۵ بار (bar) در راکتوری به روش حجم ثابت انجام شد.

نتایج اصلی: بر اساس داده‌های آزمایشگاهی، ضریب انتقال جرم به ترتیب برابر ۰/۲۴۳، ۰/۱۵۹، ۰/۱۵۳، ۰/۰۹۴، ۰/۱۳۱ متر بر ثانیه و همچنین ضریب نفوذ مولکولی برابر $(\times 10^{-9})$ ۴/۵۱۶، $(\times 10^{-9})$ ۴/۷۸۵، $(\times 10^{-9})$ ۱/۱۷۵، $(\times 10^{-9})$ ۲/۸۴۷، $(\times 10^{-9})$ ۱/۱۴۷ مترمربع بر ثانیه به دست آمد. این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دمای راکتور (فشار ثابت)، ضریب انتقال جرم کاهش و ضریب نفوذ مولکولی افزایش یافته است، همچنین با افزایش فشار (دما ثابت)، ضریب انتقال جرم افزایش و ضریب نفوذ مولکولی کاهش یافته است که این مقادیر با معادلات تجربی همخوانی دارد. تحلیل آماری نتایج نشان داد که عامل فشار راکتور اثر بیشتری نسبت به دما بر روی ضریب انتقال جرم دارد. همچنین با بررسی آماری مشاهده شد که دما عامل مؤثرتری بر ضریب نفوذ مولکولی (DAB) گاز طبیعی در آب است.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۴/۰۴/۱۴
پذیرش: ۱۴۰۵/۰۲/۰۷
دسترس آنلاین: ۱۴۰۵/۰۲/۲۴
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

کلیدواژه‌ها

هیدرات
گاز طبیعی
سینتیک
ضریب انتقال جرم
ضریب نفوذ مولکولی

* نویسنده مسئول: Alireza.azimi@iau.ac.ir

کپی‌رایت © ۲۰۲۵، نویسندگان. این مقاله به صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.

۱ مقدمه

گاز طبیعی یکی از مهم‌ترین منابع انرژی پاک و سازگار با محیط زیست در جهان محسوب می‌شود که تقاضا برای جایگزینی آن به‌جای سایر سوخت‌های فسیلی روبه‌افزایش است [۱]. تشکیل هیدرات در خطوط لوله انتقال گاز، یکی از مهم‌ترین مشکلات شناخته‌شده در صنعت است که علاوه بر مسدود کردن خط لوله، خسارات جبران‌ناپذیری نیز به تجهیزات وارد می‌کند [۲]. هیدرات‌های گازی ترکیباتی بلوری شبیه به یخ هستند که از به دام افتادن مولکول‌های گاز در حفره‌های مولکول آب ایجاد می‌شوند. این حفره‌ها در اثر تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب حول مولکول گاز به وجود می‌آیند که با وجود نیروی واندروالس بین مولکول گاز و مولکول‌های آب، تحت شرایط دما و فشار مشخص پایدار می‌شوند [۳]. در سال ۱۸۱۰ هیدرات‌های گازی برای اولین بار در آزمایشگاه کشف شدند [۴]. بیشتر از ۱۰۰ مولکول وجود دارند که در صورت مخلوط شدن با آب می‌توانند تحت فشار و دمای مناسب هیدرات تشکیل دهند، بیشتر این مولکول‌ها در ترکیب گاز طبیعی وجود دارند [۵]. در دهه ۱۹۴۰ با کشف معضلات ناشی از تشکیل هیدرات در خطوط لوله، توجه صنعت نفت و گاز به ممانعت از تشکیل این ماده معطوف شد [۶]. سپس اولین مطالعات تجربی بر روی هیدرات‌ها برای تعیین شرایط ترمودینامیکی در اواخر دهه ۱۹۵۰ توسط کنتز و همکاران صورت گرفت [۷]. از آن زمان به بعد محققان بیشتری علاقه‌مند به کار بر روی روش‌های پیشگیری تشکیل هیدرات گازی شدند تا اینکه ماکاگون در سال ۱۹۶۶ متوجه شد که شرایط برای تشکیل هیدرات گازی در طبیعت وجود دارد [۸]. هزینه سالانه پیشگیری از تشکیل هیدرات‌های گازی در صنعت نفت و گاز یک میلیارد دلار است و رایج‌ترین روش جلوگیری از تشکیل هیدرات استفاده از بازدارنده‌های شیمیایی است [۹]. امینی و همکاران به بررسی سینتیک تشکیل هیدرات گاز طبیعی در آب خالص پرداختند [۱۰]. اسپیک و همکاران، شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی و ساختارهای مختلف آن را مورد بررسی قرار دادند [۱۱]. لیو و همکاران به بررسی شرایط تعادلی و ویژگی‌های ترمودینامیکی و سینتیکی هیدرات‌های گازی پرداختند [۱۲]. بین و همکاران به بررسی مدل‌های سینتیکی رشد هیدرات‌های گازی پرداختند [۱۳]. هیدرات‌های گازی همیشه مخرب نبوده و در بسیاری از شرایط از آن به‌عنوان پدیده مطلوب یاد شده است [۱۴]. چگالی انرژی هیدرات گاز متان ۲۵۰ برابر بزرگ‌تر از سوخت‌های فسیلی است و یک مترمکعب هیدرات گازی می‌تواند تقریباً ۱۶۴ مترمکعب گاز متان را در دما و فشار استاندارد در خود ذخیره کند. بنابراین استفاده از هیدرات گازی برای ذخیره‌سازی و انتقال گاز می‌تواند مقرون به صرفه و اقتصادی‌تر باشد [۱۵]. با توجه به اینکه هیدرات‌ها می‌توانند میزان مقادیر زیادی گاز در حجم‌های کوچک باشند، تعداد زیادی از محققان توجه خود را بر روی تولید هیدرات گازی برای دفع نهایی گازهای گلخانه‌ای و ذخیره‌سازی گازها نیز متمرکز کرده‌اند [۱۶]. از دیگر کاربردهای هیدرات می‌توان به شیرین‌سازی گازها، جداسازی اجزای سبک گاز طبیعی، نمک‌زدایی از آب دریا، انتقال گاز و... اشاره کرد [۱۷-۲۰]. عظیمی و همکاران تشکیل هیدرات را برای گازهای مختلف و مخلوط‌های گازی در غلظت‌های مختلف بررسی کردند [۲۱-۲۳]. خان و

همکاران اثر تریپوفان را در تشکیل هیدرات CO₂ برای شیرین‌سازی آب دریا مورد بررسی قرار دادند [۲۴]. لی یو و همکاران جداسازی و شیرین‌سازی گاز طبیعی محتوی H₂O و CO₂ با استفاده از هیدرات‌ها را مورد مطالعه قرار دادند [۲۵]. گی و همکاران، ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی با تشکیل هیدرات گازی در حضور بیوسورفکتانت لیگنین سولفونات را بررسی کردند [۲۶]. مو و همکاران به بررسی تشکیل هیدرات گاز متان در حضور تترابوتیل متیل اتر (TBME) پرداختند [۲۷]. هدف از این پژوهش، بررسی سینتیک تشکیل هیدرات گازی پالایشگاه گاز و گاز مایع ۱۳۰۰ است.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد

پالایشگاه گاز و گاز مایع ۱۳۰۰، در منطقه بی‌بی حکیمه در ۶۰ کیلومتری گچساران واقع شده است. گاز تولیدی این پالایشگاه توسط خطوط لوله ۸ و ۱۲ اینچی به خط لوله ارتباطی خوراک مجتمع پتروشیمی بندر امام منتقل می‌شود. برای بررسی سینتیک تشکیل هیدرات گاز طبیعی، مخلوط گازی این پالایشگاه به‌عنوان مطالعه موردی انتخاب شد. آب مقطر مورد استفاده در آزمایش‌ها از شرکت بحر زلال تهیه شد و نمونه گاز طبیعی با فشار اولیه ۶۶ bar با ترکیب درصد جدول (۱) از خط لوله انتقال گاز نمونه‌گیری شد.

جدول ۱ مشخصات مخلوط گازی پالایشگاه گاز و گاز مایع ۱۳۰۰

Table 1 Specifications of the gas mixture from the gas and liquefied gas refinery 1300

Component	Mol%
H ₂ S	0.95
N ₂	0.98
CO ₂	3.70
Methane	72.13
Ethane	12.30
Propane	6.18
i-Butane	0.75
n-Butane	1.72
i-Pentane	0.46
n-Pentane	0.44
C ₆	0.22

۲-۲ دستگاه تشکیل هیدرات

برای انجام آزمایش‌ها از راکتور ژاکت‌دار از جنس فولاد ضدزنگ (SS-۳۱۶) به حجم داخلی ۲۹۵ سانتیمتر مکعب و فشار عملیاتی ۱۵۰ bar استفاده شده است. به‌منظور افزایش اختلاط محتویات درون سل و همچنین انتقال حرارت بهتر بین محتویات درون سل و مایع خنک‌کننده در این سامانه از همزن الاکلنگی استفاده شده که با استفاده از حرکات نوسانی راکتور عمل اختلاط را صورت می‌دهد. محفظه داخلی راکتور مجهز به دو شیر سوزنی با تحمل فشار ۴۰۰ bar جهت تزریق و تخلیه آب و گاز است و در محفظه خارجی آن دو منفذ برای ورود و خروج ماده سردکننده (متانول) تعبیه شده است. از آنجایی که واکنش تولید هیدرات گرمازا است، سامانه خنک‌کننده باید بتواند به‌سرعت گرمای تولیدشده را دفع کند تا سرعت تشکیل هیدرات کاهش نیابد. چنانچه گرمای تشکیل هیدرات کاهش نیابد هیدرات

نحوه محاسبه ثوابت معادله حالت پنگ رابینسون در روابط (۳) و (۴) آمده است.

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} \quad b = \frac{0.0778RT_c}{P_c} \quad (3)$$

$$\alpha = (1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (4)$$

برای تعیین ضریب تراکم‌پذیری باید معادله درجه سوم زیر حل شود.

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (5)$$

$$A = \frac{a\alpha P}{R^2T^2} \quad B = \frac{bP}{RT} \quad (6)$$

برای محاسبه تعداد مول در مخلوط گاز طبیعی از ضریب تراکم‌پذیری مخلوط استفاده شده است. جهت به‌دست‌آوردن ضریب تراکم‌پذیری برای مخلوط گاز طبیعی برای تمام ثوابت معادلات (۳) و (۴) و (۶) از قوانین اختلاط استفاده شده است [۲۸].

برای تعیین تعداد مول‌های گاز در فاز هیدرات از موازنه کلی مولی استفاده شده است:

$$n_0 = n_v + n_h \quad (7)$$

در رابطه (۷)، n_0 مقدار مول ورودی گاز، n_v مقدار مول گاز در فاز گاز پس از تشکیل هیدرات و n_h تعداد مول گاز در فاز هیدرات است. یکی از مهم‌ترین عامل‌های سینتیکی ضریب انتقال جرم است، این عامل معیار مهمی از سرعت انتقال جرم است. با توجه به مقالات و تحقیقات گذشته رابطه زیر برای محاسبه ضریب انتقال جرم مورد استفاده قرار گرفته است [۲۹]:

$$\frac{dn}{dt \cdot A} = K_c \cdot \frac{(P_i - P_{eq})}{RT} \rightarrow Q = K_c \cdot \frac{(P_i - P_{eq})}{RT} \quad (8)$$

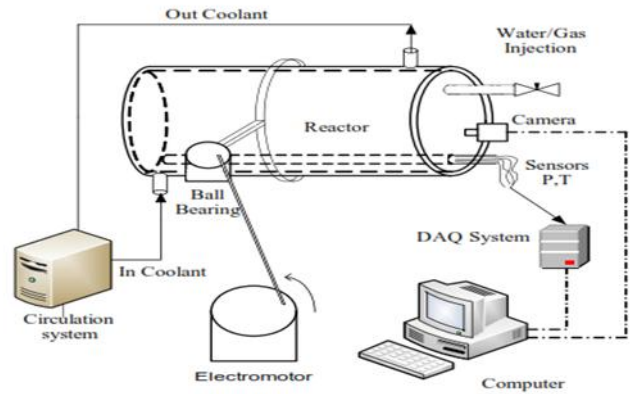
Q : شار مولی جذب گاز طبیعی برحسب $\frac{mol}{cm^2 \cdot s}$ ، P_i : ابتدایی برحسب (bar) ، P_{eq} : فشار نهایی برحسب (bar) ، R : ثابت جهانی گازها برابر با $\frac{83.14 \cdot bar \cdot cm^3}{mol \cdot K}$ و T : دمای راکتور برحسب (K) است. در این تحقیق ابتدا مقدار Q از رابطه $Q = \frac{dn}{dt \cdot A}$ تعیین می‌شود که dn : تغییرات مول در هر لحظه است. مقدار سطح مقطع انتقال جرم در هر آزمایش برابر با $A = 47.1 \text{ cm}^2$ بوده است. سپس مقدار $\frac{(P_i - P_{eq})}{RT}$ با توجه به داده‌های تجربی P_i و P_{eq} در هر لحظه تعیین می‌شود و با رسم Q برحسب $\frac{(P_i - P_{eq})}{RT}$ برای هر آزمایش مقدار K_c از روی شیب خط عبوری تعیین می‌شود.

ضریب نفوذ مولکولی نیز یکی از مهم‌ترین عامل‌های مؤثر در سرعت انتقال جرم است. برای تعیین این عامل روابط تجربی زیادی در دسترس نیست. در این تحقیق برای تعیین D_{AB} از رابطه‌ی ذیل استفاده شده است [۳۰]:

$$Q = 2C^* \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (9)$$

Q : شار مولی جذب گاز طبیعی برحسب $\frac{mol}{cm^2 \cdot s}$ ، C^* : مقدار غلظت گاز طبیعی حل شده در آب برحسب $\frac{mol}{cm^3}$ ، D : ضریب نفوذ گاز طبیعی در آب بر حسب

تشکیل شده تجزیه و از بین می‌رود. از این رو تمامی اتصالات و لوله‌های انتقال سیال مبرد به‌خوبی عایق شده و دمای راکتور با چرخش مایع سرد درون جداره راکتور و توسط گرداننده خنک‌کننده تنظیم می‌شود. برای اندازه‌گیری فشار راکتور از یک Pressure Transmitter با بازه عملکرد بین صفر تا ۱۰۰ bar به همراه نمایشگر دیجیتال با دقت ۰/۱ bar استفاده شده است. برای اندازه‌گیری دمای درون راکتور و سامانه خنک‌کننده توسط دو Temperature Transmitter به همراه نشان‌دهنده دیجیتال با دقت ۰/۱ K استفاده شده است. تغییرات فشار و دمایی در بازه‌های زمانی مختلف (از یک ثانیه تا چند دقیقه) توسط نرم‌افزار Graph View به کامپیوتر ارسال و ثبت می‌شود. در شکل (۱) طرح‌واره‌ای از دستگاه تشکیل هیدرات نشان داده شده است.



شکل ۱ طرح‌واره سامانه آزمایشگاهی مطالعه فرایند تشکیل هیدرات گازی
Figure 1 Schematic of the laboratory system for studying the process of gas hydrate formation

۲-۳ روش انجام آزمایش

نمونه‌ای از تغییرات دما-فشار برای اندازه‌گیری نقطه تعادل تشکیل هیدرات گازی در شکل (۲) نشان داده شده است. در قسمت A سامانه در حجم ثابت سرد می‌شود. این قسمت خطی شکل در وضعیتی به وجود آمده که هنوز هیچ‌گونه هیدرات گازی درون سامانه تشکیل نشده است. در ادامه سامانه تا دمایی کمتر از دمای تشکیل هیدرات سرد می‌شود. قسمت B در شکل، نشان‌دهنده ویژگی افت فشار همراه با تشکیل گرمازای تشکیل هیدرات است. هنگامی که فاز هیدرات تشکیل شد، سامانه در طول قسمت C به آرامی حرارت داده می‌شود تا زمانی که منحنی دما-فشار با قسمت A (حالتی که هیدرات گازی در سامانه وجود ندارد) برخورد کند و آخرین ذرات هیدرات تشکیل شده، تجزیه شوند.

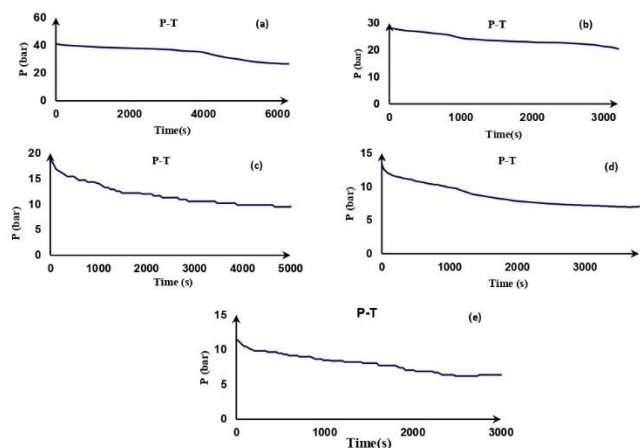
۲-۴ بخش تئوری

در این تحقیق برای محاسبه تعداد مول‌های گاز موجود در سامانه آزمایشگاهی از معادله زیر استفاده شد:

$$n = \frac{PV}{ZRT} \quad (1)$$

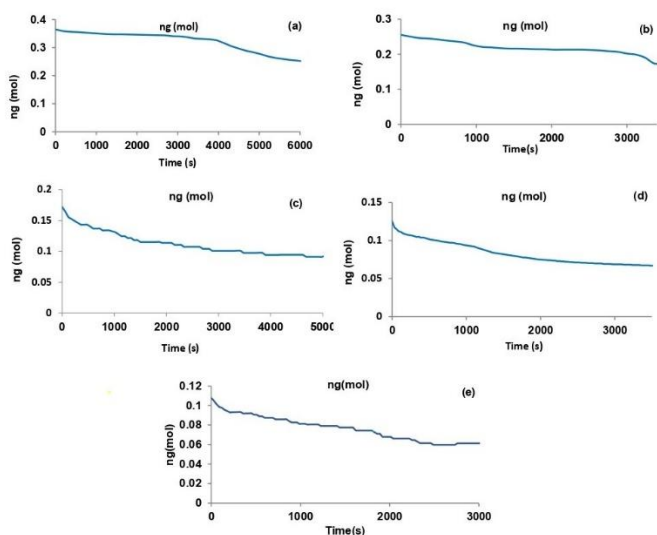
برای مخلوط گاز طبیعی در فشار بالا معادله حالت پنگ-رابینسون مورد استفاده قرار گرفته است [۲۸].

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (2)$$



شکل ۳ تغییرات فشار تشکیل هیدرات گاز کارخانه پالایشگاه گاز و گازمایع ۱۳۰۰ در آب در آزمایش اول (a)، آزمایش دوم (b)، آزمایش سوم (c)، آزمایش چهارم (d)، آزمایش پنجم (e)

Figure 3 Changes in the hydrate formation pressure of the gas from the gas and liquefied gas refinery 1300 in water during the first experiment (a), second experiment (b), third experiment (c), fourth experiment (d), fifth experiment (e)



شکل ۴ تغییرات میزان مول تشکیل هیدرات گاز کارخانه پالایشگاه گاز و گازمایع ۱۳۰۰ در آب در آزمایش اول (a)، آزمایش دوم (b)، آزمایش سوم (c)، آزمایش چهارم (d)، آزمایش پنجم (e)

Figure 4 Changes in the mole amount of hydrate formation of the gas from the gas and liquefied gas refinery 1300 in water during the first experiment (a), second experiment (b), third experiment (c), fourth experiment (d), fifth experiment (e)

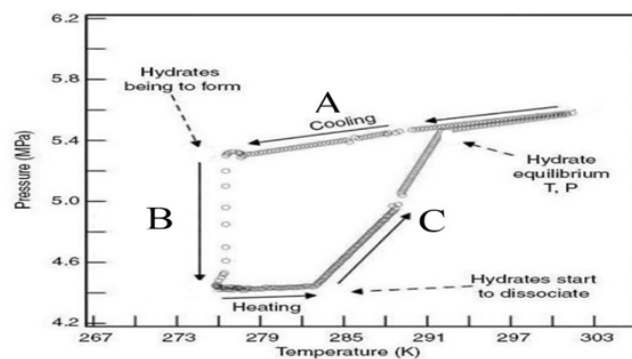
۳-۳ سینتیک مصرف گاز طبیعی پالایشگاه گاز و گازمایع ۱۳۰۰ در فرایند هیدرات شدن

در شکل (۵) میزان جذب و مصرف گاز طبیعی در راکتور در هر لحظه از زمان برای آزمایش اول تا پنجم نشان داده شده است که زمان برحسب ثانیه و مقدار مول برحسب گرم مول ست. مشاهده می‌شود با گذشت زمان مقدار مول گاز طبیعی در آب خالص افزایش می‌یابد و سرعت جذب در ابتدای فرایند زیاد است.

$\frac{Cm^2}{s}$ ، t : زمان برحسب s است. در این روش با رسم Q بر حسب \sqrt{t} می‌توان شیب خط را تعیین کرد و با جای‌گذاری مقدار شیب خط در رابطه‌ی (۱۰) ضریب نفوذ مخلوط گاز در هیدرات را تعیین کرد.

$$D_{AB} = \frac{\text{Slope}^2 + \pi}{4C^2} \quad (10)$$

برای این کار پس از تعیین سینتیک مصرف گاز طبیعی ابتدا مول اولیه گاز ورودی در راکتور محاسبه شده، سپس در هر لحظه مقدار مول گاز موجود در راکتور از مقدار مول اولیه کم شده تا میزان مصرف n_c گاز در هر لحظه محاسبه و تعیین شود. سپس با محاسبه Q و رسم آن بر حسب \sqrt{t} مقدار ضریب نفوذ تجربی گاز در هیدرات محاسبه می‌شود.



شکل ۲ تعیین نقاط تعادلی به روش حجم ثابت [۳]

Figure 2 Determination of equilibrium points by constant volume Method [3]

۳ نتایج و بحث

۳-۱ تغییرات فشار گاز طبیعی پالایشگاه گاز و گازمایع ۱۳۰۰ در تشکیل هیدرات

در شکل (۳) نمودار تغییرات فشار تشکیل هیدرات گازی برای ۵ آزمایش در هر لحظه نشان داده شده است که زمان برحسب ثانیه و فشار بر حسب بار است. مشاهده می‌شود که در ابتدای فرایند هیدرات با سرعت زیاد تشکیل می‌شود و با گذشت زمان به کمترین حد خود می‌رسد و سیر نزولی دارد که نشان از توقف تشکیل هیدرات است.

۳-۲ تغییرات مول گاز طبیعی پالایشگاه گاز و گازمایع ۱۳۰۰ در راکتور

برای محاسبه میزان مول گاز طبیعی از دما و فشار لحظه‌ای و حجم راکتور استفاده شده است. این مقادیر در بازه‌های ۳۰ ثانیه توسط نرم‌افزار Graph View ثبت شده است. سپس برای هر داده تجربی مقدار ضریب تراکم‌پذیری با استفاده از معادله حالت پنگ رایینسون محاسبه شد. در شکل (۴) تغییرات مول گاز طبیعی در راکتور در هر لحظه از زمان برای ۵ آزمایش نشان داده شده است که زمان بر حسب ثانیه و مقدار مول برحسب گرم مول است. چنانچه مشاهده می‌شود با گذشت زمان مقدار مول گاز طبیعی در راکتور کاهش می‌یابد و سرعت انحلال در ابتدای فرایند بیشتر است و با گذشت زمان به کمترین مقدار خود می‌رسد.

جدول ۳ مقادیر تجربی ضریب نفوذ بین مولکولی گاز طبیعی پالایشگاه گاز و

گازمایع ۱۳۰۰

Table 3 Experimental values of the intermolecular diffusion coefficient of natural gas from the gas and liquefied gas refinery 1300

Experiment Number	Avg temp (K)	Initial pressure (bar)	molecular diffusion coefficient (m ² /s)
1	285.5	41.1	4.516×10^{-9}
2	281.95	28.2	4.785×10^{-9}
3	276.21	18.84	1.175×10^{-9}
4	275.59	13.4	2.847×10^{-9}
5	273.92	11.5	1.147×10^{-9}

۳-۶ تحلیل آماری نتایج حاصل از آزمایش‌های تجربی

نتایج تحلیل آماری داده‌های تجربی با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش Design-Expert 13.0.1.0 x64 به صورت جدول (۳ و ۲) ارائه شده است. برای تحلیل آماری از روش طراحی آزمایش Response Method surface و Historical Data استفاده شده است. در این حالت دو عامل مؤثر بر سینتیک تشکیل هیدرات (به صورت زندوم) به نرم‌افزار داده شده است. عامل A فشار راکتور تشکیل هیدرات است. عامل B دمای متوسط راکتور است. نتیجه تغییرات عامل‌های فوق بر روی فاکتورهای R₁ ضریب انتقال جرم (K_c) و R₂ ضریب نفوذ بین مولکولی (D_{AB}) به صورت آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت و ثبت شد. در این مبحث تحلیل آماری اثر عامل‌های تنظیمی بر پاسخ‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۳-۷ تحلیل آماری عامل‌های مؤثر بر ضریب انتقال جرم

برای هر یک از آزمایش‌ها که در دماهای مختلف و فشارهای مختلف راکتور انجام شد مقادیر ضریب انتقال جرم به صورت آزمایشگاهی تعیین شد. این مقادیر در جدول (۲) به نرم‌افزار داده شده است.

پس از بررسی آماری رابطه زیر برای تخمین ضریب انتقال جرم (K_c) به دست آمد:

$$K_c = 0.17 + 0.18A - 0.11B + 0.011AB \quad (11)$$

با توجه به اینکه برهم‌کنش بین عامل‌های متغیر نیز در نظر گرفته شده است، رابطه آماری فوق برای میزان ضریب انتقال جرم به دست آمد. مدل فوق معتبر بوده و میزان خطا $R^2=0.99$ بوده است.

شکل (۶) نحوه تغییرات ضریب انتقال جرم با فشار راکتور را نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود با افزایش فشار راکتور، ضریب انتقال جرم (K_c) به شدت افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش فشار حلالیت گاز طبیعی در آب و هیدرات‌ها افزایش می‌یابد و به همین دلیل تعداد برخورد مولکول‌های گاز در سطح افزایش یافته و به تبع آن میزان انتقال جرم و مقدار ضریب انتقال جرم گاز طبیعی در آب افزایش می‌یابد.

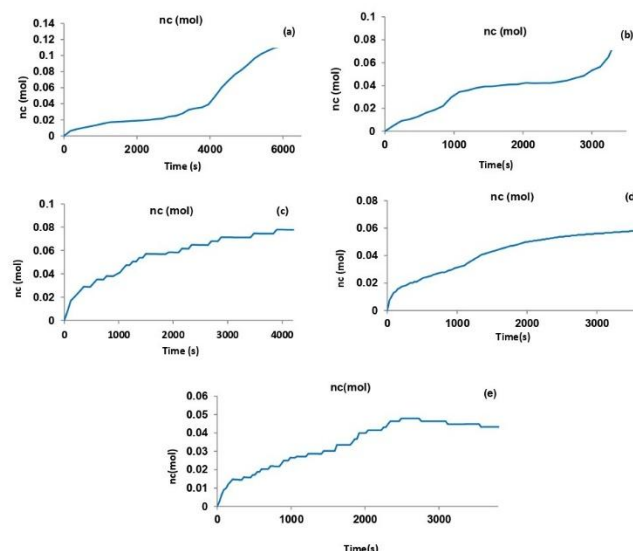


Figure 5 Changes in the mole amount of gas consumed from the gas and liquefied gas refinery 1300 in water during the first experiment (a), second experiment (b), third experiment (c), fourth experiment (d), fifth experiment (e)

۳-۴ ضریب انتقال جرم گاز طبیعی پالایشگاه گاز و گازمایع ۱۳۰۰ فرایند تشکیل هیدرات

مقادیر تجربی ضریب انتقال جرم گاز طبیعی پالایشگاه گاز و گازمایع ۱۳۰۰ در آب خالص برای هر پنج آزمایش طبق الگوریتم ارائه شده در رابطه (۸) محاسبه شد که در جدول شماره (۲) ارائه شده است.

جدول ۲ مقادیر تجربی ضریب انتقال جرم تشکیل هیدرات گاز طبیعی پالایشگاه گاز و گازمایع ۱۳۰۰

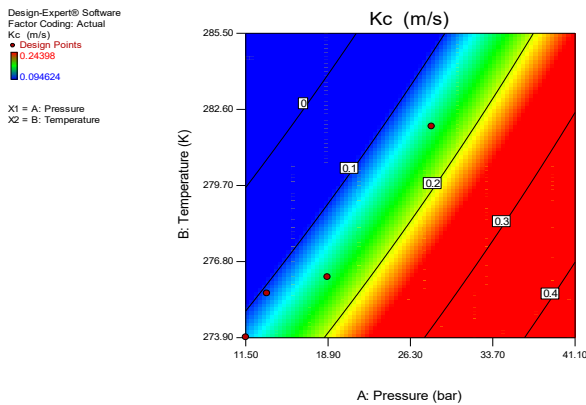
Table 2 Experimental values of the mass transfer coefficient for the formation of natural gas hydrates from the gas and liquefied gas refinery 1300

Experiment Number	Avg temp (K)	Initial pressure (bar)	Mass transfer coefficient (m/s)
1	285.5	41.1	0.24398
2	281.95	28.2	0.159689804
3	276.21	18.84	0.1536114
4	275.59	13.4	0.094624005
5	273.92	11.5	0.131786387

۳-۵ ضریب نفوذ مولکولی گاز پالایشگاه گاز و گازمایع ۱۳۰۰ تشکیل هیدرات

مقادیر تجربی ضریب نفوذ مولکولی گاز طبیعی پالایشگاه گاز و گازمایع ۱۳۰۰ در آب خالص برای هر پنج آزمایش طبق الگوریتم ارائه شده در روابط (۹ و ۱۰) محاسبه شد که در جدول شماره (۳) ارائه شده است.

باتوجه به اینکه برهم‌کنش بین عامل‌های متغیر نیز در نظر گرفته شده است رابطه آماری فوق برای میزان ضریب نفوذ بین‌مولکولی (D_{AB}) با میزان خطای رابطه $R^2=0.9975$ به‌دست آمد.



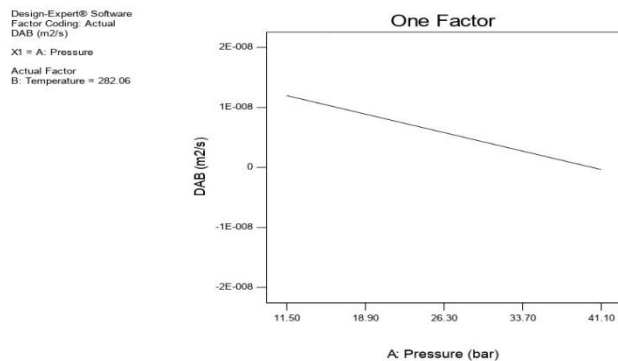
شکل ۸ تأثیر برهم‌کنش هم‌زمان عامل‌های دما و فشار راکتور بر میزان ضریب انتقال جرم (K_c)

Figure 8 The effect of the simultaneous interaction of temperature and pressure parameters of the reactor on the mass transfer coefficient (K_c)

شکل (۹) نحوه تغییرات ضریب نفوذ بین‌مولکولی (D_{AB}) با فشار راکتور را نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود با افزایش فشار راکتور، ضریب نفوذ بین‌مولکولی (D_{AB}) کاهش می‌یابد. مطالعات نشان داده است که ضریب نفوذ بین‌مولکولی در گازها به‌صورت تئوری با افزایش فشار کاهش می‌یابد و این به‌دلیل افزایش چگالی و تراکم محیط انتقال است که سبب کاهش سرعت انتقال مولکولی و همچنین کاهش ضریب نفوذ بین‌مولکولی در گاز می‌شود. در این تحقیق نیز با افزایش فشار ضریب نفوذ بین‌مولکولی به‌صورت غیرخطی کاهش یافت. معادلات تجربی فراوانی اثر فشار بر ضریب نفوذ بین‌مولکولی را تشریح می‌کنند که می‌توان به رابطه انسکاک و چاپمن اشاره کرد: باتوجه به معادله تجربی فوق ضریب نفوذ بین‌مولکولی با فشار رابطه عکس دارد [۳۱]:

$$D_{AB} = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{2(RT)^3}{\pi}} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \frac{1}{Np \delta_{AB}^2 \Omega_{D_{AB}}} \quad (13)$$

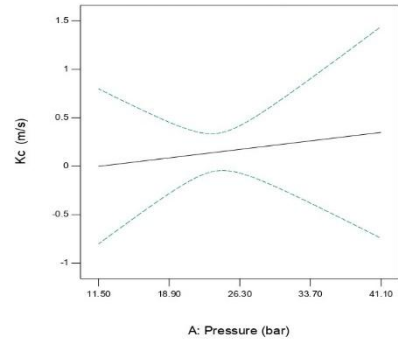
$$= 0.0018583 \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \frac{1}{p \delta_{AB}^2 \Omega_{D_{AB}}}}$$



شکل ۹ نحوه تغییرات ضریب نفوذ بین‌مولکولی (D_{AB}) با فشار راکتور

Figure 9 Variation of the intermolecular diffusion coefficient (D_{AB}) with reactor pressure

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
Kc (m/s)
-- 95% CI Bands
X1 = A: Pressure
Actual Factor
B: Temperature = 279.70

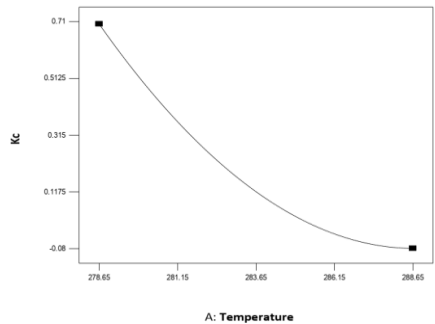


شکل ۶ نحوه تغییرات ضریب انتقال جرم (K_c) با فشار راکتور

Figure 6 Variation of the mass transfer coefficient (K_c) with reactor pressure

شکل (۷) نحوه تغییرات ضریب انتقال جرم با دمای راکتور را نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود با افزایش دمای متوسط راکتور، ضریب انتقال جرم (K_c) کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش دما حلالیت گاز طبیعی در آب و هیدرات کاهش می‌یابد و به همین دلیل میزان انتقال جرم و مقدار ضریب انتقال جرم گاز طبیعی در آب کاهش می‌یابد.

Design-Expert® Software
Kc
X1 = A: Temperature
Actual Factor
B: Pressure = 35.00



شکل ۷ نحوه تغییرات ضریب انتقال جرم (K_c) با دمای راکتور

Figure 7 Variation of the mass transfer coefficient (K_c) with reactor temperature

در اشکال فوق اثر تکی و منفرد عامل‌های مؤثر بر ضریب انتقال جرم (K_c) (بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش بین آن‌ها) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. حال به بررسی اثر برهم‌کنش بین عامل‌ها پرداخته می‌شود. شکل (۸) تأثیر برهم‌کنش هم‌زمان عامل‌های دما و فشار راکتور بر میزان ضریب انتقال جرم (K_c) را نشان می‌دهد.

۳-۸ تحلیل آماری عامل‌های مؤثر بر ضریب نفوذ بین‌مولکولی (D_{AB})
برای هر یک از آزمایش‌ها که در دماهای مختلف و فشارهای مختلف راکتور انجام شد مقادیر ضریب نفوذ بین‌مولکولی (D_{AB}) به‌صورت آزمایشگاهی تعیین شد. این مقادیر در جدول (۳) آمده است.
پس از بررسی آماری رابطه (۱۲) برای تخمین ضریب نفوذ بین‌مولکولی (D_{AB}) به‌دست آمد:

$$D_{AB} = 2.627 \times 10^{-9} - 6.252 \times 10^{-9}A + 7.832 \times 10^{-9}B + 2.201 \times 10^{-10}AB \quad (12)$$

۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش، دستگاه آزمایشگاهی ساده‌ای برای بررسی سینتیکی تشکیل هیدرات مخلوط گازی پالایشگاه گاز و گازمیع ۱۳۰۰ مورد استفاده قرار گرفته است. نتایج مهمی که از این تحقیق حاصل شده است به صورت زیر است:

- با افزایش دمای راکتور ضریب انتقال جرم (K_c) کاهش و همچنین با افزایش فشار ضریب انتقال جرم (K_c) به شدت افزایش می‌یابد. چون با افزایش دما، حلالیت گاز در آب کاهش و همچنین با افزایش فشار میزان حلالیت گاز در آب افزایش می‌یابد.
- با افزایش دمای راکتور ضریب نفوذ بین‌مولکولی (DAB) افزایش و همچنین با افزایش فشار ضریب نفوذ بین‌مولکولی (DAB) کاهش می‌یابد، چون با افزایش دما انرژی درونی و جنبش مولکولی گاز افزایش و همچنین با افزایش فشار، چگالی و تراکم محیط انتقال افزایش و در نتیجه سبب کاهش انتقال سرعت مولکولی می‌شود که این مقادیر با نتایج رابطه انساکاک و چاپمن هم‌خوانی دارد.
- تحلیل آماری نتایج نشان داد که عامل فشار راکتور اثر بیشتری نسبت به دما بر روی ضریب انتقال جرم دارد. همچنین با بررسی آماری مشاهده شد که دما عامل مؤثرتری بر ضریب نفوذ مولکولی (DAB) گاز طبیعی در آب است.

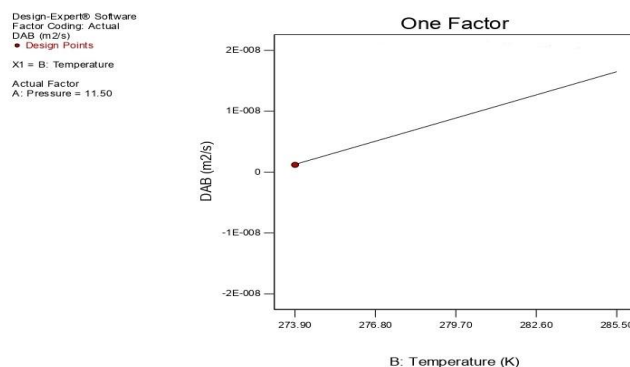
۵ قدردانی

این مقاله از پایان‌نامه دکتری با عنوان "مطالعه تجربی تشکیل هیدرات گاز طبیعی در حضور متیل دی‌اتانول آمین (MDEA) و بازدارنده‌های هیدرات با دوز کم (LDHI)" استخراج شده است که در گروه مهندسی شیمی، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران انجام شده است.

مراجع

1. Liu, L., Ryu, B. J., Sun, Z., Wu, N., Cao, H., Geng, W., et al., Monitoring and research on environmental impacts related to marine natural gas hydrates: Review and future perspective. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 65, 82–107, 2019.
2. S. Elhenawy., M. Khraisheh., F. Almomani., M.A. Al-Ghouti., M.K. Hassan., A. Al-Muhtaseb., Towards gas hydrate-free pipelines: a comprehensive review of gas hydrate inhibition techniques, *Energies* 15, 8551, 2022, <https://doi.org/10.3390/en15228551>.
3. Sloan E. D. and Koh C. A., "Clathrate hydrates of natural gases," 3rd ed., CRC Press, pp. 1-703, 2007.
4. Song Y, Yang L, Zhao J, et al. The status of natural gas hydrate research in China: a review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*;31:778-791,2014.
5. Oprea L, Stoianovici D, Chis T, Barsan D. A New Relationship for the Prediction of the Formation of Gas Hydrate in Fluids Petroleum., *J. Energy Res. Rev.*, vol. 13, 41-60, 2023.
6. Hammerschmidt, E. G., Formation of Gas. Hydrates in Natural Gas Transmission Lines, *Ind Eng Chem* , 26, 851-855, 1934.
7. D.L. Katz, D. Cornell, R. Kobayashi, F.H. Poettmann, J.A. Vary, J.R. Elenbaas, C.F. Weinaug, *Handbook Natural Gas Engineering*, McGraw Hill, New York, NY, 1959.

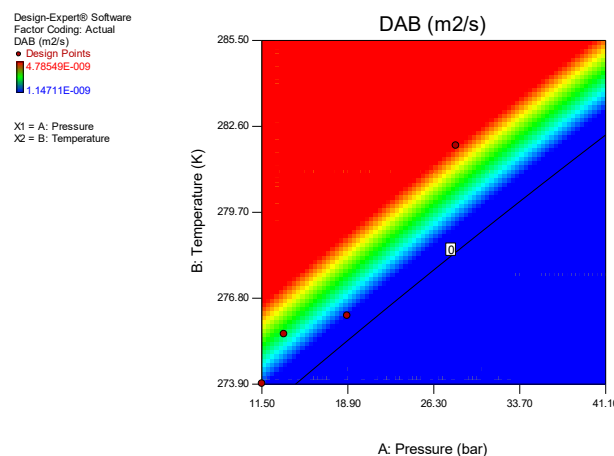
شکل (۱۰) نحوه تغییرات ضریب نفوذ بین‌مولکولی (DAB) با دمای راکتور را نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود با افزایش دمای متوسط راکتور، ضریب نفوذ بین‌مولکولی (DAB) افزایش می‌یابد. مطالعات گذشته نیز نشان داد که ضریب نفوذ بین‌مولکولی به صورت نظری با افزایش دما افزایش می‌یابد و این به دلیل افزایش انرژی درونی جنبش بین‌مولکولی در گازها است. در این تحقیق نیز با افزایش دما ضریب نفوذ بین‌مولکولی به صورت غیرخطی افزایش یافت. باتوجه به معادله تجربی انساکاک و چاپمن ضریب نفوذ بین‌مولکولی با دما با توان ۱/۵ وابسته است.



شکل ۱۰ نحوه تغییرات ضریب نفوذ بین‌مولکولی (DAB) با دمای راکتور

Figure 10 Variation of the intermolecular diffusion coefficient (DAB) with reactor temperature

در اشکال فوق اثر تکی و منفرد عامل‌های مؤثر بر ضریب نفوذ بین‌مولکولی (DAB) (بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش بین آن‌ها) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. حال به بررسی اثر برهم‌کنش بین عامل‌ها پرداخته می‌شود. شکل (۱۱) تأثیر برهم‌کنش هم‌زمان عامل‌های دما و فشار راکتور بر میزان ضریب نفوذ بین‌مولکولی (DAB) را نشان می‌دهد.



شکل ۱۱ تأثیر برهم‌کنش هم‌زمان عامل‌های دما و فشار راکتور بر میزان ضریب نفوذ بین‌مولکولی (DAB)

Figure 11 The effect of simultaneous interaction of temperature and pressure parameters in the reactor on the intermolecular diffusion coefficient (DAB)

- Hydrate Desalination via Tryptophan as a Biodegradable Hydrate Promotor. *Sustainability*, 15, 788, 2023, <https://doi.org/10.3390/su15010788>.
25. Liu . G., Zhu . L., Cao .W., Liu .H., He .Y., New Technique Integrating Hydrate-Based Gas Separation and Chemical Absorption for the Sweetening of Natural Gas with High H₂S and CO₂ Contents ., *ACS Omega* ., 40.,26180-26190, 2021.
 26. Ge . B.B, Li . X.Y, Zhong . D .L , Lu .Y.Y., Investigation of natural gas storage and transportation by gas hydrate formation in the presence of bio-surfactant sulfonated lignin., *Energy*, 244., 122665.,2022.
 27. Mu . L, Zhou . Z , Tan .Q, Li . X, Zhao . H, Qingyan Cui., Experimental investigation on the methane storage by forming sH hydrate., *Journal of Energy Storage*., 77, 109940.,2024.
 28. Ahuja, P, Chemical Engineering Thermodynamics, *PHI Learning Pvt. Ltd.*, 2008.
 29. Mohammadpour, A., Mirzaei, M., Azim, A., Dimensionless numbers for solubility and mass transfer rate of CO₂ absorption in MEA in presence of additives, *Chemical Engineering Research and Design* ., 151., 207–213., 2019.
 30. Mohammadpour, A., Mirzaei, M., Azim, A., Tababtae, S.M., The simultaneous effect of graphene oxide and sodium dodecyl sulphate nanoparticles on the kinetics of CO₂ absorption in amine solvent", *Advances in Environmental Technology*., 3 ., 163-174., 2018.
 31. Treybal R. E., "Mass Transfer Operations" 3rd Edition By Published By Mcgraw Hill Book Company 1980.
 8. Makogon YF ., Features of natural gas fields exploitation in permafrost zone. *Gazovaya Promyshlennost* ,5,14–15,1966.
 9. Raman.M, Kaoud.M, Aly.S, Awad.E.M., Natural Gas Hydrate Prevention By Using Combination Of Two Thermodynamic Hydrate Inhibitors {MEG+NaCl} & {MEG+KCl} , *Ijmerp*, 10 , 14243–14254,2020.
 10. Amini, M., Borsalani, A., Azimi, A., Narimani, M., & Mirzaei, M. (2024). An Experimental Study on the Kinetics of Natural Gas Hydrate Formation in Pure Water Using NF Unit Gas at Bandar Imam Petrochemical Plant. *Iranian Journal of Oil and Gas Science and Technology*. Volume 13, Issue 2 , 45, 2024 .
 11. Schicks, J.M., Gas hydrates in nature and in the laboratory: necessary requirements for formation and properties of the resulting hydrate phase., *ChemTexts* ,8, 13 ,2022. <https://doi.org/10.1007/s40828-022-00164-3>.
 12. Liu, Z ., Liu, X., Yang ,M ., Pang ,W ., Dou, B ., Song, Y., Thermodynamic and kinetic properties of gas hydrate phase transition from formation to decomposition with applications: A review., *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 12, Issue 6, 2024, 114614.
 13. Yin, Z ., Khurana, M ., Tan ,K, H., Linga P., A review of gas hydrate growth kinetic models, *Chemical Engineering Journal*, Volume 342, 2018, 9-29.
 14. Fakir, T.; Babaee, S.; Naidoo, P. Application of Gas Hydrate for the Treatment of Vinasse: Phase Equilibrium and Kinetic Investigations. *J. Chem. Eng.* 66, 504–514, 2021.
 15. Gajanayake Shashika M., Gamage Ranjith P., Li Xiao-Sen., Huppert Herbert., Natural gas hydrates – Insights into a paradigm-shifting energy resource., *Energy Reviews*, 2 ,100013., 2023. <https://doi.org/10.1016/j.enrev.2022.100013>
 16. Ganteda, R.R.; Burla, S.K.; Boggu, J.M.R.; Prasad, P.S.R. Efficient storage of methane in hydrate form using soybean powder. *Methane* 1, 201–209, 2022.
 17. Dong, H., Wang, J., Xie, Z., Wang, B., Zhang, L., and Shi, Q., Potential applications based on the formation and dissociation of gas hydrates. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 143, 110928, 2021, Doi: 10.1016/j.rser.2021.110928
 18. Sergeeva, M.S., Mokhnachev, N.A., Shablykin, D.N., Vorotyntsev, A. V., Zarubin, D.M., Atlaskin, A.A., Trubyanov, M.M., Vorotyntsev, I. V., Vorotyntsev, V.M., and Petukhov, A.N., 2021. Xenon recovery from natural gas by hybrid method based on gas hydrate crystallisation and membrane gas separation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 860., 103740., 2021. Doi: 10.1016/j.jngse.2020.103740.
 19. Cheng, C.; Wang, F.; Tian, Y.; Wu, X.; Zheng, J.; Zhang, J.; Li, L.; Yang, P.; Zhao, J. Review and prospects of hydrate cold storage technology. *Renew. Sustain. Energy Rev*, 117, 1094920., 2020.
 20. Zhang, L.; Sun, M.; Wang, T.; Yang, L.; Zhang, X.; Zhao, J.; Song, Y. An In-Situ MRI Method for Quantifying Temperature Changes during Crystal Hydrate Growths in Porous Medium. *Journal of Thermal Science* 31, 1542–1550, 2022.
 21. Azim, A., Manteghian, M., Determination of CO₂ hydrate interfacial tension in the solution *Journal of Chemical Engineering of Japan*., 44., 936-942, 2011.
 22. Azim, A., Mirzaei, M., "Determination of methane hydrate interfacial tension from measurement of induction time in methane hydrate crystallization, *Bulgarian Chemical Communications*, 47, 49 – 55, 2015.
 23. Azim, A., Mirzaei, M., Experimental evaluation and thermodynamic modeling of hydrate selectivity in separation of CO₂ and CH₄, *Chemical Engineering Research and Design*., 111., 262–268 ,2016.
 24. Khan, M.S.; Lal, B.; Abulkhair, H.; Ahmed, I.; Shariff, A.M.; Almatrafi, E.; Alsaiani, A.; Bamaga, O. Formation Kinetics Evaluation for Designing Sustainable Carbon Dioxide-Based