

تعیین شرایط تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی اتان و هیدرات گازی پروپان با روش سریع و مستقیم

اکبر ایراندوخت^{۱*} و حسین بریجانیان^۲

۱. استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

۲. مربی مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

دریافت: مرداد ۱۴۰۱ بازنگری: مهر ۱۴۰۱ پذیرش: آذر ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1964583.2051



20.1001.1.17359937.1401.16.3.8.4

چکیده

در این پژوهش، یک روش سریع و مستقیم برای تعیین شرایط تعادلی هیدرات گازی ارابه شده است. آزمایش‌ها با گاز اتان و پروپان و آب مقطر در یک سامانه واکنشگاهی فشار بالا PARR انجام شد. فشار تعادلی تشکیل هیدرات گازی اتان در دماهای ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ و ۱۴ °C و برای فشار تعادلی هیدرات گازی پروپان در ۲، ۴ و ۵ °C به صورت تجربی به دست آمد. مقدار عددی درصد انحراف مطلق نتیجه‌های به دست آمده از این روش با نتیجه‌های تجربی Deaton-Frost و سایر پژوهشگران و نیز با نتیجه‌های به دست آمده از پیش‌بینی نرم‌افزار AQUAlibrium برای هیدرات گازی اتان به ترتیب معادل ۴/۵۶، ۴/۷۹ و ۳/۲۷ است. همچنین، مقدار عددی درصد انحراف مطلق نتیجه‌های به دست آمده از این روش با نتیجه‌های Deaton-Frost و نتیجه‌های پیش‌بینی نرم‌افزار HWU برای هیدرات گازی پروپان به ترتیب ۱۰/۱۷ و ۱۳/۳۱ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: هیدرات گازی اتان، هیدرات گازی پروپان، تعادل ترمودینامیکی سه فازی، شرایط تعادلی تشکیل هیدرات

مقدمه

دی‌اکسید را در دمای ۷ °C مطالعه کرد [۱ و ۲]. پس از وی، تا ۱۵۰ سال هنوز هیدرات گازی تنها یک موضوع علمی و پژوهشی به حساب می‌آمد. در دهه ۱۹۲۰ خطوط لوله گازی زیادی در ایالات متحده آمریکا ساخته و بهره‌برداری شد. در فصل سرما یکی از خطوط لوله در مناطق سرد، دچار گرفتگی شد و عبور گاز از میان خط لوله متوقف شد. عامل توقف عبور

هیدرات‌های گازی جامدهای بلوری تشکیل شده از آب و گاز هستند. از حبس شدن مولکول‌های سبک گازی در بین حفره‌های مولکولی شبکه H₂O، ماده جامدی تشکیل می‌شود که به آن هیدرات گازی می‌گویند. دانشمند انگلیسی ژوزف پریستلی^۱ در زمستان ۱۷۷۸ نخستین بار هیدرات گازی کربن

مرور شده است [۴، ۱۶ و ۱۷]. بررسی یافته‌های پژوهشگران نشان می‌دهد که تعیین نقاط تعادلی تشکیل و یا تجزیه هیدرات‌های گازی کاری بسیار زمان‌بر است و گاهی تعیین یک نقطه تعادلی ترمودینامیکی بیش از ۲ تا ۳ روز زمان نیاز دارد [۱۶ تا ۱۹]. پیش از این، یک روش مستقیم سریع برای تعیین شرایط تعادل ترمودینامیکی هیدرات گاز متان ارایه شده است که این زمان را به حدود ۴ تا ۷ ساعت کاهش می‌دهد [۱۹]. در این پژوهش، کاربرد روش مستقیم سریع برای تعیین شرایط تعادلی تشکیل هیدرات‌های گازی اتان و هیدرات‌های گازی پروپان بررسی شد. همچنین، مقدار عددی درصد انحراف مطلق نتیجه‌های به‌دست‌آمده از این روش با نتیجه‌های تجربی Deaton-Frost و سایر پژوهشگران و نیز با نتیجه‌های به دست‌آمده از پیش‌بینی نرم‌افزارهای^۱ HWU و AQUAlibrium مقایسه شدند.

بخش تجربی

مواد

مواد به‌کاررفته در آزمایش‌ها آب مقطر و گازهای اتان و پروپان بود. سیلندر گاز اتان از شرکت Linde Gas UK Ltd و سیلندر گاز پروپان از شرکت Air Products تهیه شدند.

دستگاه‌ها و سامانه واکنشگاهی

سامانه واکنشگاهی به‌کاررفته یک دم‌فشار همزن‌دار PARR مدل Series 4560 Mini Reactor با حجم ۳۰۰ سانتی‌مترمکعب است. این واکنشگاه مجهز به یک همزن مغناطیسی (Magnetic drive) مدل A1120HC است. این همزن توسط یک موتور الکتریکی از نوع RW 20 S15 ساخت شرکت Janke & Kunel که قادر به تامین ۶۰ تا ۲۰۰۰ دور در دقیقه است به چرخش در می‌آید. همچنین، این

جریان گاز، تشکیل بلوک هیدرات جامد گازی در داخل خط لوله تشخیص داده شد. پس از این واقعه پژوهش‌های هیدرات‌های گازی به‌حوزه صنعت نفت و گاز وارد شد و شتاب بیشتری یافت. یافته‌های دانشمندان و پژوهشگران در زمینه ویژگی هیدرات‌های گازی، شرایط لازم برای تشکیل آن، ساختار هیدرات‌های گازی، نمودارهای سه فازی آب-هیدروکربن-هیدرات‌های جامد و کاربردهای هیدرات‌های گازی موضوع کتاب‌های چندی در این باره شده است [۳ تا ۵]. پژوهشگران روسی در سبیری غربی در اعماق ۲۱۶۴ متری به رگه‌هایی از معادن هیدرات‌های گازی متان دست یافتند [۶]. از این پس بررسی هیدرات‌های گازی به‌عنوان منبعی عظیم برای انرژی آینده موردتوجه پژوهشگران قرار گرفت. معادن هیدرات‌های گازی هم در نواحی قطب شمال [۶ و ۷] و هم در رسوب‌های اعماق اقیانوس‌ها [۸ و ۹] یافت می‌شود. تشکیل هیدرات‌های گازی در خطوط انتقال گاز طبیعی و خطوط انتقال نفت در زیر آب‌ها و نواحی سرد از مسایل جاری مهندسی گاز و نفت است [۱۲ و ۱۳]. امروزه تولید هیدرات‌های گازی و انتقال گاز طبیعی به‌شبهه هیدرات‌های گازی موردتوجه شرکت‌های مهندسی بزرگ در زمینه نفت و گاز قرار گرفته است [۵ و ۷]. پژوهشگران زیادی که در زمینه‌های متفاوت نظری و عملی فیزیک شیمی، شیمی فیزیک، مهندسی شیمی، حفاری و بهره‌برداری نفت و گاز طبیعی، زمین‌شناسی، زیست‌شناسی، هوافضا و مکانیک کار می‌کنند به انجام پژوهش‌ها درباره هیدرات‌های گازی مشغول هستند [۱، ۳، ۸ و ۹]. یکی از موارد مهم در پژوهش‌های هیدرات‌های گازی، تخمین و تعیین شرایط ترمودینامیکی تشکیل و یا تجزیه هیدرات‌های گازی است. هیدرات‌های گازی در زیر دمای انجماد آب نیز تشکیل می‌شوند [۱۴ و ۱۵]. برای بررسی شرایط تعادلی تشکیل و تجزیه هیدرات‌های گازی پژوهشگران از انواع واکنشگاه‌های تحت فشار استفاده می‌کنند. سابقه تاریخی توسعه انواع واکنش‌گاه‌های مطالعه‌های هیدرات‌های گازی توسط اسلون

1. Heriot-Watt University (HWU)

در شکل ۱ سامانه واکنشگاهی و اتاقک واپایش به همراه سیرکولاتور به کاررفته برای انجام آزمایش‌های هیدرات‌های گازی اتان و پروپان نشان داده شده است. طرحواره سامانه واکنشگاهی و سیرکولاتور به همراه اتصال‌های نصب شده پیش‌ازین ارائه شده است [۱۹].

روش انجام آزمایش‌ها

برای نشت‌یابی واکنشگاه از گاز نیتروژن استفاده شد. پس از اطمینان از عدم وجود نشتی، گاز نیتروژن تخلیه و گاز اتان یا پروپان جایگزین آن شد. سپس، چند بار واکنشگاه با گاز مورد نظر پر و خالی شد تا از خروج کامل نیتروژن اطمینان حاصل شود. پس‌از آن، ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر در آن ریخته شد. سپس، واکنشگاه در حمام اتیلن گلیکول قرار گرفت و همزن در ۲۰۰ دور بر دقیقه و دمای حمام در 40°C تنظیم شد. سامانه واکنشگاهی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 40°C نگه داشته شد. سپس، دمای حمام در مقداری که قرار بود در آن تشکیل هیدرات بررسی شود، تنظیم و اجازه داده شد تا حمام با بیشینه توان خود واکنشگاه را خنک کند. تغییرهای فشار و دما برحسب زمان ثبت می‌شد. حالتی که فشار با تغییر زمان ثابت ماند، در واقع حالت تعادل سه فازی آب مایع- هیدرات- گاز بود. بدون خارج کردن آب و گاز از واکنشگاه، مشابه همین آزمایش برای دماهای متفاوت انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

داده‌های آزمایشگاهی برای هیدرات گازی اتان

چون با تغییر دمای محیط، فشار محیط نیز تغییر می‌کند، از این رو، با داشتن فشار محیط، فشار مطلق در هر حالت به آسانی محاسبه می‌شود. در شکل ۲ داده‌های فشار- زمان در دماهای متفاوت برای بررسی تشکیل هیدرات اتان نشان داده شده است. فشاری که با گذشت زمان به صورت

سامانه واکنشگاهی مجهز به یک عدد کوپل برای عبور مایع خنک‌کننده یا گرم‌کننده کمکی از درون واکنشگاه است.

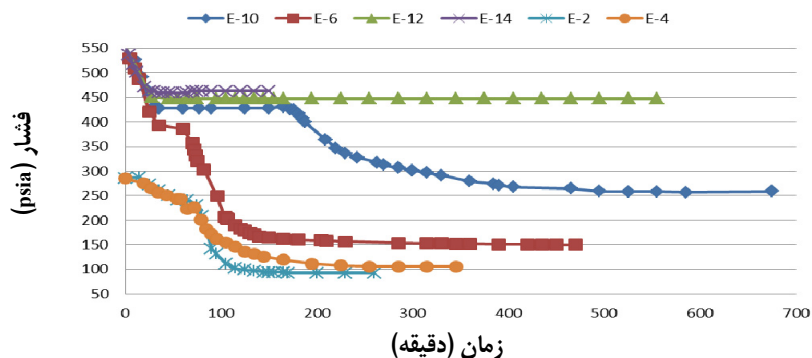
سامانه واکنشگاهی مجهز به یک فشارسنج مدل ASHCROFT بود که در گستره صفر تا ۲۰۰۰ psi فشار را نشان می‌داد. از سوی دیگر یک عدد گرم‌اجفت از نوع J برای نشان دادن رقمی دما درون واکنشگاه مورد استفاده، قرار داشت. سه عدد شیر سوزنی هم برای ورود و خروج مواد، روی واکنشگاه نصب شده بود که برای ورود و خروج گاز و مایع به درون واکنشگاه از آن‌ها استفاده می‌شد. برای ورود آب به واکنشگاه هم از یک عدد پمپ استفاده می‌شد که با یک لوله رابط به یکی دیگر از شیرهای ورودی واکنشگاه متصل گشته بود. در اتاقک واپایش که مدل 4842 بود متغیرهای سامانه شامل دما، فشار و دور همزن به صورت رقمی قابل مشاهده بود. در بخش دیگر اتاقک واپایش می‌شد در هنگام گرم کردن واکنشگاه شیب افزایش دما را در آن تعیین کرد. برای سرد کردن و گرم کردن محتوای واکنشگاه از یک دستگاه سیرکولاتور LAUDA مدل RC6 به همراه سامانه واپایش LAUDA مدل RCS استفاده شد.



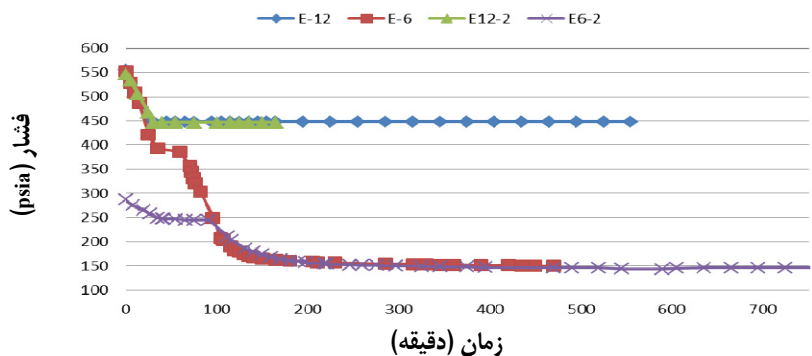
شکل ۱ واکنشگاه PARR و اتاقک واپایش مدل ۴۸۴۲ با سیرکولاتور LAUDA مدل RC6 با سامانه واپایش LAUDA مدل RCS برای انجام مطالعه‌های هیدرات‌های گازی

در فشار اولیه یکسان است. لیکن برای دمای 6°C (E-6) و E-6-2) آزمایش‌ها در فشارهای اولیه متفاوت انجام شده است، ولی مشاهده می‌شود که فشارهای تعادلی ترمودینامیکی برای هر دو دما یکسان می‌شود.

افقی مشاهده می‌شود، در واقع فشار تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی در دمای معین شده است. در شکل ۳ آزمایش‌های انجام شده در دماهای ۶ و 12°C که در هر دما دو بار تکرار شده، نشان داده شده است. آزمایش‌های تکراری برای دمای 12°C (E-12 و E-12-2)



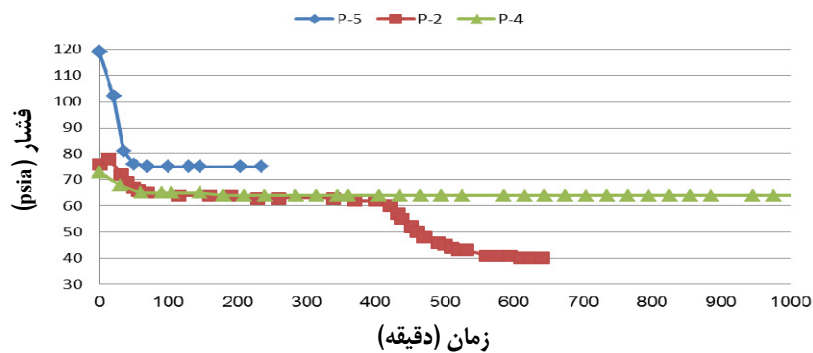
شکل ۲ تغییرهای فشار سامانه واکنشگاهی در برابر زمان در دماهای ۲، ۴، ۶، ۱۰، ۱۲ و 14°C (به ترتیب E-2، E-4، E-6، E-10، E-12، E-14) برای تعیین فشارهای تعادلی تشکیل هیدرات گازی اتان



شکل ۳ آزمایش‌های تکراری تعیین شرایط تعادلی تشکیل هیدرات گازی اتان در دماهای ۶ (E-6 و E-6-2) و 12°C (E-12 و E-12-2)

فشار تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات پروپان در دمای معین در جایی است که نمودار به صورت افقی در می‌آید.

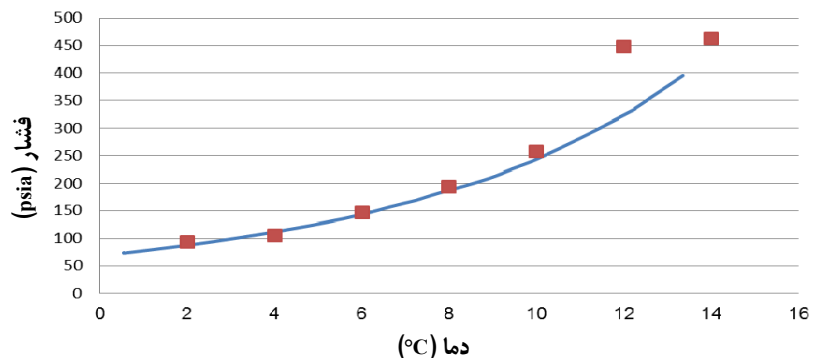
داده‌های آزمایشگاهی برای هیدرات گازی پروپان داده‌های فشار-زمان در دماهای متفاوت برای بررسی تشکیل هیدرات پروپان در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴ تغییرهای فشار - زمان در دماهای ۲ (P-2)، ۴ (P-4) و ۵ C° (P-5) برای تعیین فشارهای تعادلی تشکیل هیدرات گازی پروپان

بین یافته‌های این پژوهش و داده‌های Deaton-Frost درباره شرایط تشکیل هیدرات‌های گازی اتان و پروپان [۱۶ و ۱۷] انجام شده است. تفاوت اندک در فشارها به احتمال زیاد می‌تواند به دلیل تفاوت در ترکیب گاز پژوهش حاضر با ترکیب گاز پژوهش Deaton-Frost باشد.

مقایسه کیفی داده‌های آزمایشگاهی با داده‌های تجربی سایر پژوهشگران در این بخش داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده در این پژوهش برای هیدرات‌های اتان و پروپان با داده‌های تجربی پژوهشگران مقایسه شده است. در شکل‌های ۵ و ۶ مقایسه

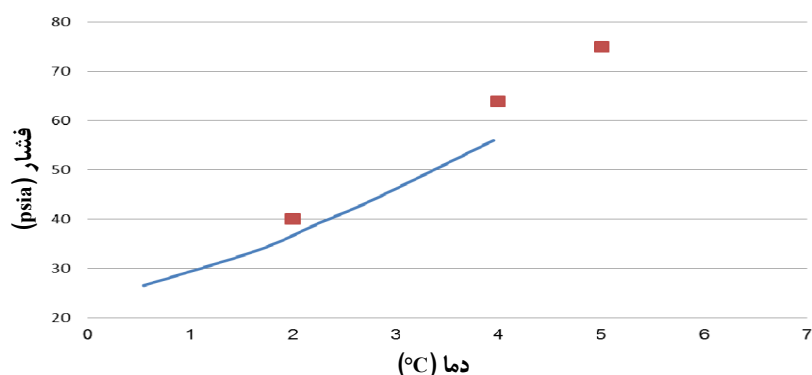


شکل ۵ مقایسه یافته‌های پژوهش حاضر (مربع‌ها) با نتیجه‌های Deaton-Frost (خط پر) در شرایط تعادل برای تشکیل هیدرات گازی اتان

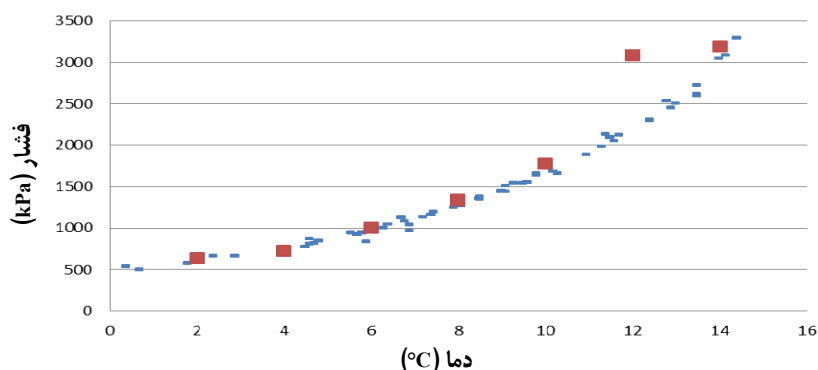
است. برپایه این شکل، بین داده‌های پژوهش حاضر و داده‌های منابع علمی دیگر مورد مقایسه، همخوانی بسیار خوبی وجود دارد.

در شکل ۷ داده‌های پژوهش حاضر و داده‌های منابع علمی دیگر^۱ [۱۶ و ۱۷] درباره شرایط تشکیل هیدرات گازی اتان مقایسه شده است. در این شکل دما و فشار به ترتیب بر حسب درجه سانتی‌گراد و کیلو پاسکال (kPa) بیان شده

1. Roberts (1940), Deaton-Frost (1946), Reamer (1962), Galloway (1970), Hand-Holder (1980), Holder-Grigoriou (1980) and Alvonitis (1988).



شکل ۶ مقایسه یافته‌های پژوهش حاضر (مربع‌ها) با نتیجه‌های Deaton-Frost (خط پر) در شرایط تعادل برای تشکیل هیدرات گازی پروپان

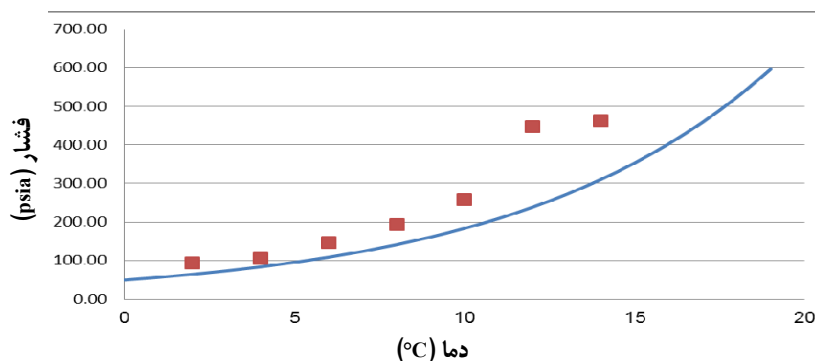


شکل ۷ مقایسه شرایط آزمایشگاهی تشکیل هیدرات گازی اتان در پژوهش حاضر (مربع‌ها) با داده‌های منابع علمی (نقاط آبی‌رنگ) [۱۶ و ۱۷]

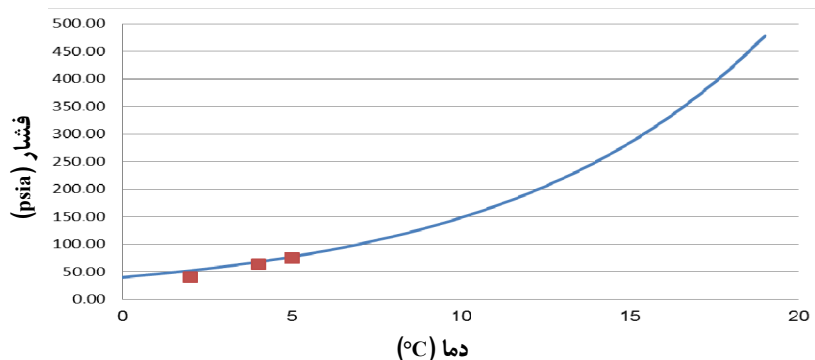
می‌شود. از این رو، برای هیدرات گازی اتان نرم‌افزار AQUALibrium نیز به کار گرفته شد. نرم‌افزار AQUALibrium در شرکت Gas Liquids Engineering توسعه یافته است [۲۱]. در این نرم‌افزار پایه کار نمودارهای تعادلی گاز-جامد کنتز^۱ است.

مقایسه کیفی داده‌های آزمایشگاهی در این پژوهش با نتیجه‌های نرم‌افزارهای HWU و AQUALibrium نرم‌افزار HWU در دانشکده مهندسی نفت دانشگاه هریوت-وات توسعه داده شده است [۲۰]. در شکل‌های ۸ و ۹ نتیجه‌های تجربی این پژوهش با نتیجه‌های نرم‌افزار یادشده مقایسه شده‌اند. می‌توان مشاهده کرد که شرایط تعادل هیدرات گازهای اتان و پروپان همخوانی خیلی خوبی با نتیجه‌های به دست آمده از این نرم‌افزار دارند. هرچند که برای تشکیل هیدرات گازی اتان در دماهای بالاتر از ۱۰ °C، انحراف پیش‌بینی این نرم‌افزار از داده‌های تجربی چشمگیر

1. Katz



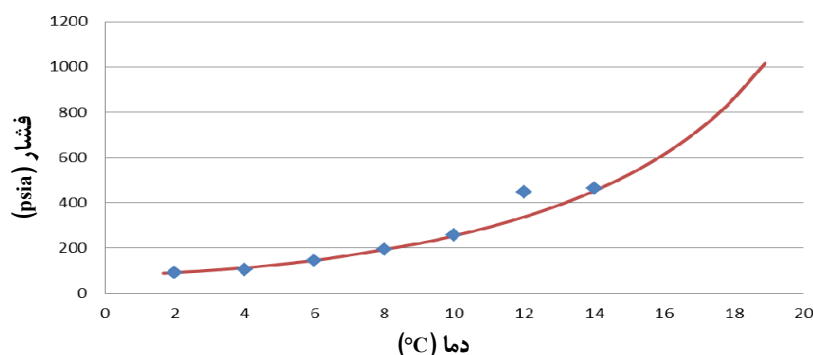
شکل ۸ مقایسه نتیجه‌های آزمایشگاهی پژوهش حاضر برای تشکیل هیدرات گازی اتان (مربع‌ها) و نتیجه‌های به‌دست آمده از پیش‌بینی نرم‌افزار HWU (خط پر)



شکل ۹ مقایسه نتیجه‌های آزمایشگاهی پژوهش حاضر برای تشکیل هیدرات گازی پروپان (مربع‌ها) و نتیجه‌های به‌دست آمده از پیش‌بینی نرم‌افزار HWU (خط پر)

نرم‌افزار AQUALibrium در هنگام اجرا برای گاز پروپان در گستره دمایی آزمایش‌های پژوهش حاضر، هیچ‌گونه خروجی از خود نشان نداد. به‌بیان‌دیگر، در گستره دمایی آزمایش‌های این پژوهش برای گاز پروپان، به‌کارگیری این نرم‌افزار امکان‌پذیر نبود.

در شکل ۱۰ مقایسه نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آزمایش‌های پژوهش حاضر برای تشکیل هیدرات گازی اتان با نتیجه‌های به‌دست‌آمده از پیش‌بینی نرم‌افزار AQUALibrium، آورده شده است. لازم به یادآوری است که فشارها با واحد psia بیان شده‌اند. همان‌گونه که این شکل نشان می‌دهد، همخوانی خیلی خوبی بین داده‌های پژوهش حاضر و تخمین فشارهای تشکیل هیدرات با این نرم‌افزار وجود دارد.



شکل ۱۰ مقایسه نتیجه‌های آزمایشگاهی پژوهش حاضر برای تشکیل هیدرات گازی اتان (مربع‌ها) و نتیجه‌های به‌دست آمده از پیش‌بینی نرم افزار AQUALibrium (خط پر)

به‌دست آمد. از آنجایی که این مقدار از مقدار بحرانی با در نظر گرفتن ۵٪ احتمال خطر که برابر با ۲ است، بزرگتر است، فشار هیدرات اتان برای دمای 12°C به‌عنوان داده‌ای مشکوک از محاسبه‌ها حذف شد. مقایسه درصد انحراف داده‌های فشار هیدرات اتان و پروپان نسبت به نتیجه‌های سایر پژوهشگران و نرم‌افزارها به‌ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ آورده شده است.

مقایسه کمی داده‌های آزمایشگاهی اتان و پروپان در این پژوهش با نتیجه‌های سایر پژوهشگران و نرم‌افزارها مشاهده شکل‌های ۵ و ۷ و ۸ و ۱۰ برای مقایسه داده‌های فشار تشکیل هیدرات اتان نشان می‌دهد که نتیجه آزمایش مربوط به دمای 12°C با سایر داده‌ها در دماهای دیگر سازگار نیست. مقدار عددی انحراف معیار استانداردشده برای فشار دمای 12°C که در واقع نسبت انحراف از بهترین نمودار برازش‌شده به انحراف معیار تخمین است، معادل $2/15$

جدول ۱ درصد انحراف داده‌های فشار هیدرات گازی اتان

درصد انحراف				فشار تجربی (psia)	دما ($^{\circ}\text{C}$)
نرم‌افزار		Deaton-Frost	پژوهش‌های دیگر		
AQUALibrium	HWU				
۸,۰۱	۳۰,۷۶	۵,۵۸	۱۲,۰۳	۹۳	۲
-۷,۰۰	۲۱,۰۸	-۵,۸۷	-۱,۸۳	۱۰۶	۴
-۰,۲۵	۲۷,۵۳	۴,۴۷	۵,۰۶	۱۵۰	۶
-۲,۷۶	۲۷,۱۹	۳,۳۷	۳,۱۵	۱۹۴	۸
۰,۸۴	۲۸,۵۸	۵,۳۰	۳,۵۴	۲۵۷	۱۰
-۰,۳۴	۳۳,۰۷	۶,۷۱	۶,۸۰	۴۶۳	۱۴
-۳,۹۳	۳۰,۶۷	۳,۳۷	۳,۴۷	۴۴۷	تکرار ۱۴
۳,۰۰	۲۵,۵۴	۱,۸۵	۲,۴۶	۱۴۶	تکرار ۶

نتیجه گیری

یافتن شرایط دما- فشار تعادل ترمودینامیک هیدرات به طور معمول با برون یابی نمودار گرم شدن و یافتن نقطه تلاقی آن با نمودار سرد شدن صورت می گیرد که این عملیات نیازمند زمان خیلی زیادی است. در روش ابداعی در این پژوهش شرایط تعادل ترمودینامیکی هیدرات اتان و پروپان به صورت مستقیم به دست می آید و نیازمند برون یابی نیست. در این روش نمودار گرم شدن و نیز برون یابی حذف می شود و زمان مورد نیاز نیز خیلی کوتاهتر است. شرایط تعادلی با این روش برای تشکیل هیدرات گازی اتان در دماهای متفاوت ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ و ۱۴° C برای هیدرات گازی پروپان در دماهای ۲، ۴ و ۵° C به دست آمد. مقایسه نتیجه های به دست آمده از این پژوهش با نتیجه های Deaton-Frost و نیز نتیجه های تجربی ارایه شده توسط سایر پژوهشگران همخوانی خیلی خوبی از خود نشان داد. همچنین، مقایسه نتیجه های تجربی این پژوهش با پیش بینی نرم افزارهای HWU و AQUAlibrium نشان می دهد که همخوانی خیلی خوبی بین آنها وجود دارد. با توجه به نتیجه های به دست آمده، روش ارایه شده در این پژوهش برای مطالعه های هیدرات گازی به طور کامل قابل اعتماد است.

جدول ۲ درصد انحراف داده های فشار هیدرات گازی پروپان

درصد انحراف		فشار تجربی (psia)	دما (°C)
نرم افزار HWU	Deaton-Frost		
-۳۰٫۸۰	۷٫۸۴	۴۰	۲
-۶٫۰۶	۱۱٫۷۲	۶۴	۴
-۳٫۰۹	۱۰٫۹۷	۷۵	۵

میانگین درصد انحراف مطلق داده های فشار هیدرات گازی اتان برای پژوهش های دیگر، Deaton-Frost، نرم افزار HWU و AQUAlibrium به ترتیب برابر با ۴٫۷۹، ۴٫۵۶، ۲۸٫۰۵ و ۳٫۲۷ است. همچنین، میانگین درصد انحراف مطلق داده های فشار هیدرات گازی پروپان برای Deaton-Frost و نرم افزار HWU به ترتیب برابر با ۱۰٫۱۸ و ۱۳٫۳۲ است. این مقادیر (به غیر از مقدار مربوط به نرم افزار HWU برای فشار هیدرات گازی اتان) نشان دهنده همخوانی خوب داده های این پژوهش در مقایسه با نتیجه های سایر پژوهشگران و نرم افزارها است.

مراجع

- [1] Bereces, E.M.; Aches, B.; "Gas Hydrate", Translated by Paksy, L., Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, 1983.
- [2] Kianfar, E.; Hajimirzaee, S.; Faghii, S.M.; Applications, Structure, Formation, Separation Process and Thermodynamics (Chapter 8) in "Advances in Chemistry Research" Volume 62, Edited by Taylor, James C., Nova Science Publishers, 8, 233-262, 2020.
- [3] Waite, W.; Boswell, R.; Dallimore, S.; "Frozen Heat a Global Outlook on Methane Gas Hydrates", Volume 1, United Nations Environment Program, U.S., 2014.
- [4] Sloan, E.D.; "Hydrate Engineering", Edited by Bloys, J.B., Society of Petroleum Engineers Inc., Texas, 2000.
- [5] Ruppel, C.; "Gas Hydrate in Nature"; Department of the Interior; U.S. Geological Survey, Fact Sheet, 2017-3080, 2018.
- [6] Makogon, Y.F.; "Hydrates of Hydrocarbons", 2nd Ed., Penn Well Publishing Co., Oklahoma, 1997.
- [7] Demirbas Ayhan; Green Energy and Technology, Methane Gas Hydrate; Springer-Verlag London Limited 2010.

- [8] Zhang, B.; Yu, C.; IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 300, 1-6, 2019.
- [9] Bai, C.; Su, P.; Su, X.; Guo, J.; Cui, H.; Han, S.; Zhang, G.; Frontiers in Earth Science 10, 876134, 2022.
- [10] Tinivella, U.; Accaino, F.; Vedova, D.B.; Geo-Marine Letters 28(2), 97-106, 2008.
- [11] Asaoka, T.; Higashi, N.; Ono, M.; Matsuo, T.; Kumano, H.; Cho, H.; Okada M.; Transactions of the JSME, 80(820), 1-10, 2014
- [12] Sloan, E. Dendy; Natural Gas Hydrates; SPE 23562, 1991.
- [13] Dalmazzone, C.; Herzhaft, B.; Rousseau, L.; Le Parlouer, P.; SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE-84315-MS, 2003.
- [14] Kayode, I.; Deering, C.E.; Marriott, R.A.; Energies 13, 6295-6304, 2020.
- [15] Podenko, L.S.; Nesterov, A.N.; Drachuk, A.O.; Molokitina, N.S.; Reshetnikov, A.M.; Russian Journal of Applied Chemistry 86(10), 1509-1514, 2013.
- [16] Sloan, E. Dendy; "Clathrate Hydrates of Natural Gases", 2nd Ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
- [17] Sloan, E. Dendy; Carolyn, A. Koh, "Clathrate Hydrates of Natural Gases", 3rd Ed., CRC Press, Boca Raton, 2008.
- [18] Tohidi, B.; Burgass, R.W.; Danesh, A.; Østergaard K.K.; Todd A.C.; Improving the Accuracy of Gas Hydrate Dissociation Point Measurements, in "Gas Hydrates: Challenges for the Future"; Annals of the New York Academy of Sciences, New York, 2000.
- [19] Irandoukht, A.; Brijanian, H.; Dehghani-Mobarakeh, M.; Journal of Applied Research in Chemistry 8(2), 27-35, 1393.
- [20] Østergaard, K.K.; Tohidi, B., Danesh, A.; Todd, A.C.; Burgass, R.W.; SPE Production & Facilities 15(4), 228-233, 2000.
- [21] Carroll, John J.; "Natural Gas Hydrates A Guide for Engineers", 2nd Ed., Gulf Professional Publishing, Texas, 2002.

Determination of thermodynamic equilibrium conditions of ethane and propane gas hydrates using a direct and fast empirical method

A. Irandoukht^{1,*}, H. Brijanian²

1. Assisand Prof. of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.
2. Instructor of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

Abstract: In this article, a direct and fast method was developed for determination of thermodynamic equilibrium conditions. The thermodynamic equilibrium pressure for ethane hydrate formation at 2, 4, 6, 8, 10, 12, and 14 °C and for propane hydrate formation at 2, 4 and 5 °C were experimentally determined. Comparison of the obtained data for ethane hydrate pressure to that of Deaton-Frost and also to those predicted by AQUAlibrium software showed the average absolute deviation percent of 4.56, 4.79, and 3.27, respectively. In addition, comparison of the obtained data for propane hydrate pressure to that of Deaton-Frost and HWU software, showed the average absolute deviation percent of 10.17, and 13.31, respectively.

Keywords: Ethane gas hydrate, Propane gas hydrate, Three- phase equilibrium, Hydrate formation equilibrium conditions