



Universitetet
i Stavanger

DET TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FAKULTET

BACHELOROPPGAVE

Studieprogram/spesialisering: Petroleum	Vår semesteret, 2011 Åpen
Forfatter: Andreas Hanekamhaug (204516)	 (signatur forfatter)
Fagansvarlig: Thor Martin Svartås Veileder(e): Thor Martin Svartås	
Tittel på bacheloroppgaven: Effekt av molar vann – gass forhold og kjølerate på dannelsen av sII hydrat. Engelsk tittel: Effect of liquid water – gas ratio and cooling rate on sII hydrate formation.	
Studiepoeng: 15	
Emneord: sII gasshydrat, molar vann – gass forhold, kjølerate, nukleasjon, krystallvekst.	Sidetall:45..... + vedlegg/annet:10..... Stavanger, ...16.05.2011..... dato/år

Forord.

Ved oppstarten etter nyttår 2011 var jeg mest glad for at jeg i det hele tatt fikk halt i land en kandidatoppgave. Etter hvert har det utviklet seg større interesse for emnet som har gjort oppgaven lettere. Den praktiske delen av oppgaven gjorde den både spennende og krevende, noe som kommer godt med når mestringsfølelsen siger innpå. Oppgaven har vært tidkrevende med både oppturer og nedturer, men jeg sitter igjen med én tanke; jeg kunne aldri fått en bedre oppgave.

Først og fremst vil jeg takke professor Thor Martin Svartås for den gode vilje til å la meg skrive en kandidatoppgave hos han. Hans vilje og engasjement til å lære vekk er smittsomt og skaper økt interesse rundt emnet om hydrater. Like mye vil jeg takke doktorgradstudent Wei Ke for å la meg få låne eksperimentalt utstyr som egentlig er tilrettelagt for han. I tillegg vil jeg takke han for hans tålmodige hjelp med de endeløse utregningene, og hans vilje til å hjelpe når det trengtes som mest. Uten han ville det vært meget vanskelig.

Tilslutt vil jeg takke resten av gjengen på laboratoriet for svar på stilte spørsmål, og for en hyggelig stemning.

Sammendrag.

I denne oppgaven er det blitt utført et minimums antall forsøk for å kunne finne ut om den gjennomsnittelige stokastiske effekten av mol vann – gass forhold (Del I) og kjølerate (Del II) har noe å si på dannelsen og krystallvekst av sll hydrater. Det ble kun brukt destillert vann (DIW) og en to – komponent syntetisk naturgass (SNG-2) i samtlige forsøk.

Del I:

For å få mest mulig effekt av det molare vann – gass forholdet ble alt annet holdt konstant. Kjøleraten ble holdt på 6 °C/h, røreraten på 660 rpm, initialt trykk på 95,0 bar og temperatur på 23.5 °C. Det ble utført et bestemt antall forsøk på fire forskjellige molare forhold i en isochorisk (konstant volum) trykktett celle på 145 ml. 10 ml, 20 ml, 50 ml, 100 ml initialt volum av DIW ble valgt for de forskjellige molare vann – gass forholdene. Dette tilsier de molare forholdene på 0,8508, 1,8378, 6,0455 og 25,5253.

I resultatene kunne det konkluderes med at forskjellige mol vann – gass forhold ikke har noen effekt på verken nukleasjonsrate eller krystallvekst. Det kan imidlertid trekkes inn at moderate verdier av molart vann og gass forhold i nærheten av et teoretisk støkiometrisk hydratnummer, 5,67 til 6, konsumerte mer gass i krystallvekst, sammenlignet med mol vann – gass verdier med overflødig mengde av gassmolekyler eller vannmolekyler.

Del II:

I likhet med det molare vann – gass forholdet ble alt annet enn kjøleraten holdt konstant. Forsøkene for nukleasjonsraten ble utført med 10 ml DIW i et bestemt antall, mens forsøkene av krystallvekst ble utført med 1x 100 ml DIW. Initialt trykk og temperatur ble holdt konstant på 95.0 bar og 23.5 °C, og en røerate på 660 rpm. De forskjellige kjøleratene utøvet på systemet er henholdsvis 12 °C/h, 6 °C/h, 3 °C/h og 1,5 °C/h.

Det kunne konkluderes med liten eller ingen effekt på gjennomsnittlig nukleasjonsrate, men en mer signifikant effekt på krystallvekst ved en økning i kjølerate tilsa en økning i gasskonsumet i mol pr. minutt. Det som også kunne konkluderes var at observasjoner for krystallvekst i en periode på 10 minutter kan være for lite ved lave kjølerater, da det er mulig at prosessen ikke har stabilisert seg etter punktet for spontan hydratvekst (PSN).

Nomenklatur.

dT/dt	; kjølerate ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$)
t_i	; induksjonstid (min)
T_{eq}	; likevektstemperatur ($^{\circ}\text{C}$)
T_0	; målt temperatur ved hydratdannelse ($^{\circ}\text{C}$)
ΔT	; underkjøling ($^{\circ}\text{C}$)
J	; nukleasjonsrate ($\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$)
b	; dimensjonløs termodynamisk parameter, 0,38
M_w	; Molekylvekt
z	; kompressibilitetsfaktoren, 0,796345
R	; universal gasskonstant, 8,314472 J/Kmol
ΔG	; Gibbs frie energi
P_{regr}	; regresjonstrykket (bar)
ΔP	; gasskonsum (bar)
P_0	; målt trykk ved hydratdannelse (bar)

Innholdsfortegnelse.

Innhold

DET TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FAKULTET	i
BACHELOROPPGAVE.....	i
Forord	ii
Sammendrag	iii
Nomenklatur	iv
Innholdsfortegnelse	v
1 Innledning.....	1
1.1. Litt bakgrunn om gasshydrater	1
1.2 Definisjonen på oppgaven.....	1
2.3 Historie	2
2.3 Utfordringer ved hydratdannelse.....	3
2.3 Oppbygning	4
2.3.1 Struktur I.....	5
2.3.2 Struktur II.....	6
2.3.1 Struktur H	6
2.3.1 Oppsummering sl, sII og sH	7
2.4 Kinetikk (dannelse og oppløsning)	8
2.4.1 Induksjonstid	8
2.4.2 Hydratvekst	13
2.4.3 Oppløsning	15
2.5 Hydratinhibitorer.....	16
2.5.1 Termodynamiske Hydratinhibitorer, THI.....	16
2.5.2 Kinetiske Hydratinhibitorer, KHI.....	16
2.5.3 Anti Agglomeranter, AA	17
3. Utstyr og utførelse.....	19
3.1 Hydratcelle	21
3.2 Varmebad	22
3.3. SNG-2 (Syntetisk Naturgass – to komponenter)	23
3.4 Montering.....	23
3.5 Utførelse	23
4. Analyse	25

4.1	Analyse av nukleasjonsrate	25
4.2	Analyse av krystallvekst.....	28
4.3	Usikkerhet og standardavvik.	30
5.	Resultat og diskusjon.....	31
5.1	Del I – Effekt av molar vann – gass forhold	31
5.1.1	Nukleasjonsrate	32
5.1.2	Krystallvekst.....	33
5.2	Del II – Effekt av kjølerate	36
5.2.1	Nukleasjonsrate	38
5.2.2	Krystallvekst.....	39
6	Konklusjon	42
7	Forslag til fremtidig arbeid	43
8	Referanser	44
	APPENDIKS.....	46
	APPENDIKS A	46
	APPENDIKS B	49

1 Innledning

1.1. Litt bakgrunn om gasshydrater

Gasshydrater er fast stoff satt sammen av vann og gass. Stoffet er meget likt frosset vann, is, og kan forekomme som “bløte” hydrater, slaps, eller veldig fast, som er mest normalt. Gasshydrater kan forekomme naturlig eller skapes kunstig i miljø ved lav temperatur og høyt trykk hvor hydrokarboner er i kontakt med vann.

Gasshydrater dannes som regel ved temperaturer over 0 °C og kan, med nok oksygentilstede, antennes ved at lettere hydrokarboner supplerer sin egen forbrenning. Gassmolekyler fra hydrokarbonene blir fanget i gitterstrukturer til vannmolekylene som er bygget opp av hydrogenbindinger, og strukturen stabiliseres [1]. Disse fangede molekylene som gjester krystallstrukturen til vannet må være lette gassmolekyler som metan, etan, propan, i-butan, n-butan, nitrogen, karbondioksid og hydrogensulfid [2].



Figur(1): Brennende metan hydrat[9]

Interessen for gasshydrater i oljevirkomheten eksploderte da det ble påvist at de kunne være årsaken til at flere rørledninger for transport og produksjon av olje og gass ble tettet (plugged). Gasshydrater er blitt et stort problem for olje og gass virksomheter verden over ved at de kan føre til nedsatt produksjon, eller full stopp ved større hydratplugging. Problemet med gasshydrater har økt siden det først ble oppdaget som et problem da vi stadig borer brønner på dypere vann. Ved dypere vann får reservoarfluid og gass lengre tid på å bli nedkjølt før det kommer opp til overflaten og vil derfor øke sjansen for hydratdannelse i produksjonsstrengen. Spesielt ved produksjonsstopp, hvor vann og gass nedkjøles fra reservoartemperatur til sjøtemperatur under høyt trykk.

For å unngå hydratdannelse kan det i dag benyttes flere metoder som hindrer problemet å oppstå. Oppvarming eller isolering av rørledninger fra havbunnen og opp til overflaten er et alternativ, men kostbart. Det blir i dag mest brukt forskjellige typer inhibitorer for å hindre dannelse av hydrat. Det blir ikke fokusert på inhibitorer i dette prosjektet, men blir nevnt da medstuderende kollegaer arbeidet med forskjellige typer inhibitorer på det samme laboratoriet.

1.2 Definisjonen på oppgaven

Denne oppgaven bygger på Ph. D. student Wei Ke, ved UiS, sine forsøk for å undersøke om variasjon av molar vann – gass rate av initialt fritt vann og gass i et system under røring med konstant volum og kjølerate har noe å si på både kimdannelse (nukleasjon) og vekstfase i sI Hydrat. Resultatet ble at det ikke kunne trekkes noen konklusjon som tilsa at molar vann – gass rate hadde noe å si på nukleasjons raten, men at derimot høyere rate av vann – gass gjorde forsøkene mer stokastisk, med det samme resultatet for vekstfasen [3].

I denne oppgaven skal nøyaktig det samme prinsippet utøves, bare med sII hydrat. Det blir en oppgave som skal utarbeide en konklusjon på lik linje som det Wei Ke utarbeidet med sI hydrat. I tillegg, for å gjøre oppgaven mer omfattende, skal det utarbeides en konklusjon om kjøleraten ved konstant molar vann – gass rate har noe å si på hydratdannelse og vekstfase.

2 Teori om Gasshydrater

2.3 Historie

Vinterstid i år 1778 åpnet Joseph Priestley vinduene på laboratoriet sitt i Birmingham for å utføre forsøk i kalde omgivelser. Over natten kunne han observere at vann og SO₂ frøs til is. Han ble med dette den første til å bevitne dannelsen av hydrater. Selv om Priestley muligens kunne ta æren for å være den første til å lage gasshydrater i et laboratorium, var det ikke før over 30 år senere at den engelske forskeren Sir Humphrey Davy dokumenterte gasshydrater som et faktum. Det var han som først oppdaget naturgass hydrater i 1810, uavhengig av Priestley's resultater, og senere dokumenterte resultatene i 1811 [1].

Davy's assistent, Michael Faraday, som er minst like kjent, studerte videre på hydrater av klor, og kunne i 1823 dokumentere komposisjonen av disse hydratene. Selv om resultatene ikke var helt nøyaktige blir dette sett på som første gangen komposisjonen av hydrater ble målt [4].

Davy og Faraday's resultater hadde lite å si på det tidspunktet det ble dokumentert, og det skulle også vise seg å være vanskelig å interessere seg for hydrater før over et århundre senere. I løpet av de neste 123 årene, i perioden 1811 til 1934, ble bare omtrent 50 publikasjoner utgitt. De tidligste forsøkene utover det 19. århundre fokuserte på å finne ut hvilke stoffer som under hvilke temperaturer og trykk, dannet hydrater. De fleste viktige stoffene som danner hydrater ble funnet i denne perioden. De personene som stod bak mesteparten av målingene for hydratdannelse fra denne perioden, var de franske kjemikerne Villard og de Forcrand [4].

Viktigheten av gasshydrater i industrien, olje industrien spesielt, ble ikke erkjent før i det andre kvartal i det 20. århundre [4]. Det var da USA i 1920 årene hadde bygget transportrør fra gassfelt til forbrukermarkedet at det ble oppdaget at is blokkerte gasstrømmen, noe som var rart da isen ble dannet ved temperaturer over frysepunktet for vann. I 1934 kunne Hammersmidt, ved hjelp av Schroedingers publikasjoner om hydrater, konkludere med at disse blokadene av is var hydratplugg, og ikke vanlig is som først antatt. Dette førte til en regulering av vann i gassrør for å forhindre hydratdannelse så mye som mulig på den tiden [1].

Året 1934 blir markert som et stort høydepunkt for både forståelse av hydrater i industrien og starten på den moderne forskningstiden for naturgass hydrater [1]. Etter 1934 og senere er studier på hydrater blitt mer spesifisert og omfattende, men noen høydepunkter er verdt å nevne.

Ikke lenge etter Hammersmidt begynte professor D.L. Katz og hans studenter å foreta eksperimenter på tilstanden til hydrater for hver gasskomposisjon. I 1941 kunne Katz konkludere med to metoder som kunne brukes for å kunne forutse hvilke områder og betingelser for at en hydratdannelse skulle kunne utvikle seg [1].

I perioden 1949 og ut i 1950 årene tok von Stackelberg tak i 20 år med forsøk av røntgen diffraksjon av krystallene til hydrater. Hans innsats, sammen med flere andre forskere, resulterte i de to første krystallstrukturene, struktur 1 (sI) og struktur 2 (sII) til hydrater [1].

I 1959 utviklet van der Waals og Platteeuw (vdWP) en statistisk modell[1] for predikering av hydratområder (for alle naturgasser). Denne har senere blitt forbedret. I 1972 utviklet Parrish og Prausnitz en numerisk løsningsmetode av den statistiske modellen til vdWP. Modellen ble bygget inn i et dataprogram der de termodynamiske egenskapene til hydrat fra virkelige gassblandinger kunne bli utregnet [2].

Fra 1959 til 1967 utførte Jeffery og McMullan flere forsøk av krystallstrukturen til hydratene. Disse forsøkene resulterte i at det kunne konkluderes med at hydrater er et medlem av såkalte clathrater (Powell 1948), som er fra det latinske ordet clathratus og betyr “å bure inne” eller “å danna bur” (eng. “to encage”) [1].

Den tredje eksisterende krystallstrukturen for hydrater, struktur H (sH), ble ikke funnet før 1987, av Ripmeester og hans kolleger [1].

2.3 utfordringer ved hydratdannelse

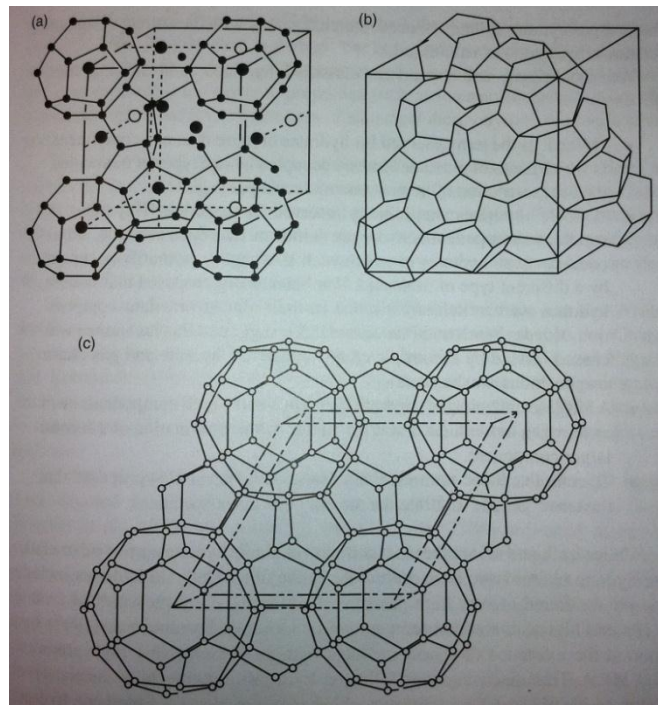
For at olje og gass industrien skal tjene penger er det viktig at reservoarfluider, som olje og gass, får strømme fritt i produksjonsrør, prosesseringsrør og transportrør. Ved dannelse av en hydratplugg et sted i systemet vil det kunne bety enorme økonomiske konsekvenser, samt en stor økning i helsemessige risikoer [1]. Hydratdannelse er ikke bare et problem ved at det kan vokse inne i rør og forårsake plugging og stans. Hydrater kan sette ventiler ut av funksjon, blokkere blowout preventers (BOP'er) ved at de ikke kan lukkes fullstendig (eller åpnes fullstendig), blokkere annulus (ringrom) og foringsrør under boring (som igjen fører til andre problemer) og forårsake uventet gasskick ved boring hvis hydrater allerede er dannet i formasjonen [5].

Det er når slike ting skjer at det blir kostbart for bransjen, og farlig for ansatte. Ved diskusjon om de økonomiske konsekvensene kommer produksjonsstans ut som den største konsekvensen, men fjerning av hydrater, som er en tidkrevende prosess, kan være meget kostbart. I tillegg kan utstyr bli ødelagt både ved dannelse og fjerning av hydrater. Fjerning av hydrater kan ta alt fra noen timer til flere uker, og i noen tilfeller er det nesten helt umulig. Dette må gjøres så kontrollert som mulig for å unngå at rørledningen sprenger eller at hydratklumpen blir skutt som et prosjektil og skape videre problemer. Hvis dette mot formodning skulle skje kan produksjon og liv gå tapt [24].

- I forbindelse med dette er det utviklet forskjellige metoder for å hindre at hydrater i det hele tatt oppstår [1]:
- Termodynamiske beskyttelser. Ved oppvarming eller isolasjon der temperaturen holdes over temperaturen for hydratdannelse ved det opererte trykket til systemet.
- Trykkreduksjon. For å skyve betingelsene over til fri hydrat sone, hvis produksjon ennå er lønnsomt.
- Fjerne vannet. Vann i væske og gass fase vil kunne bli separert ut fra systemet, og den gjensittende gassen kan bli tørket for vann med alkohol, glykol etc.
- Tilsetning av kjemiske inhibitorer. Termodynamiske inhibitorer (THI) og lavdose inhibitorer (LDHI) som kinetiske hydrat inhibitorer (KHI) og anti agglomerater (AA).

2.3 Oppbygning

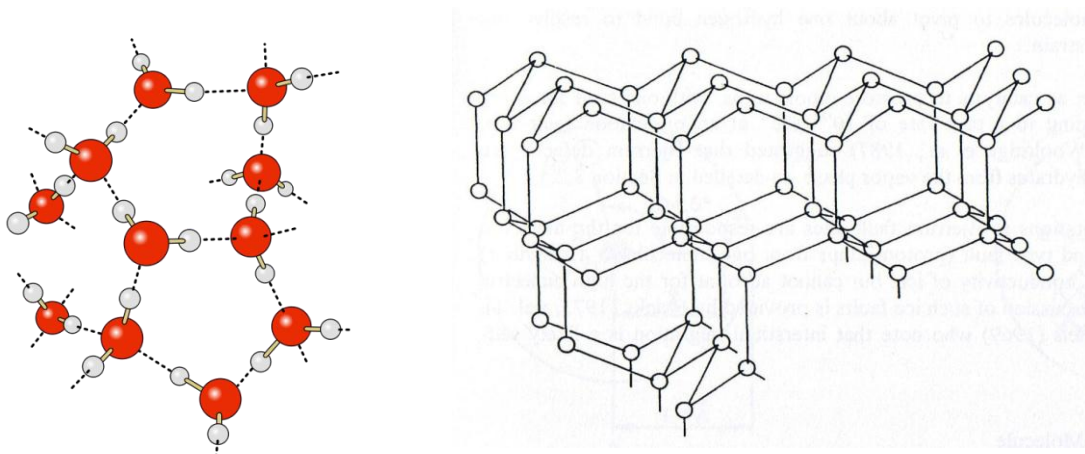
Alle de vanligste gasshydratene hører til i de tre forskjellige krystallstrukturene, kubisk struktur I (sI), kubisk struktur II (sII), eller heksagonal struktur H (sH) som vist i bildet under.



Figur (2): a) krystallstruktur I (sI), b) sII, og c) sH [1]

De to vanligste er sI og sII innenfor olje og gass virksomheter. Siden det er mange kjemiske egenskaper til felles mellom is og hydrater vil det være en fordel å vite litt om oppbygningen til is [1].

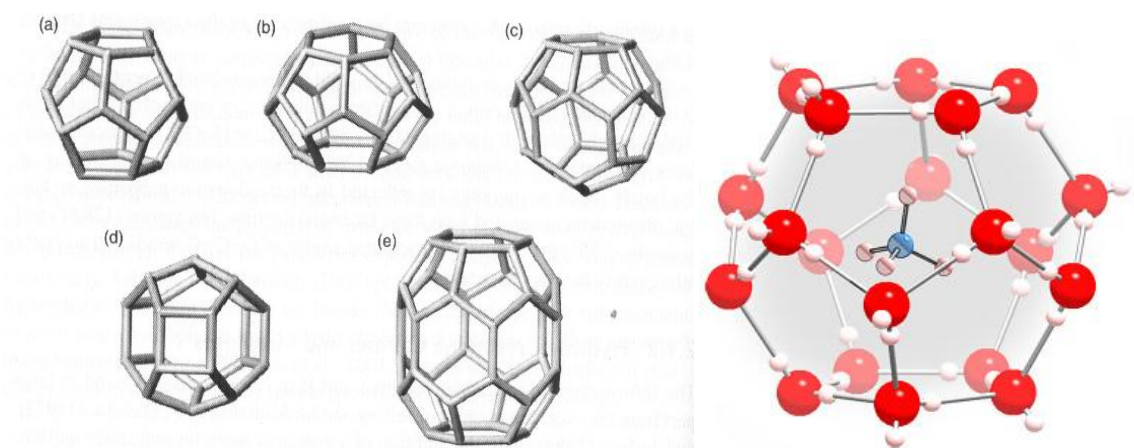
Den mest kjente formen for vann i solid form er is Ih (heksagonal is) med den molekulære strukturen som vist til høyre i bilde (3) under. Den blir dannet ved at hvert vannmolekyl inneholder to positive og to negative poler. Når vann fryser vil de negative polene tiltrekke seg de positive polene på andre molekyler i nærheten og danne hydrogenbindinger. Disse bindingene i vannmolekylet vil feste hvert vannmolekyl til 4 andre molekyler og danne en krystallstruktur [1].



Figur (3): Til venstre; hydrogenbindinger. Til høyre; krystallstruktur til is.[10,1]

Ved hydratdannelse vil også vannmolekylene binde seg ved hydrogenbindinger, men i motsetning til is er ikke strukturen til hydratene bygget opp som et homogent gitternettverk. I stedet vil vannmolekylene danne strukturer bestående av hulrom i forskjellige størrelser. Det er disse størrelsene som definerer strukturen til hydratene som igjen kommer an på hvilke gasskomposisjon som er i kontakt med vannet. Det er gassmolekyler med størrelser mellom 3 og 7 Å som kan passe inn i hulrommene, med normalt bare ett molekyl i hvert hulrom. I hydratstrukturen er vannmolekylet kalt et vertsmolekyl, mens gassmolekylet som er fanger i gitterstrukturen blir kalt for et gjestemolekyl. Beskrivelsen av disse hulrommene er gitt etter hvilken struktur som dannes, avhengig av gasskomposisjon, trykk og temperatur. Benevnelsen $n_i^{m_i}$ gjør det lettere å beskrive disse hulrommene, der n_i er antall kanter en av flatene i strukturen har ved i flater (dvs. at strukturen kan ha forskjellig antall flater), og m_i er antall flater med n_i kanter. Eksempelvis hvis strukturen skulle ha 12 sideflater, og alle sideflatene var pentagonale ville benevnelsen bli 5^{12} ($n_i = 5$, $m_i = 12$) [1].

Innenfor olje og gass industrien, hvor det er naturgass som vil lage hydrater med vann, er det fem typer hulromstrukturer: pentagonal dodecahedron (5^{12}), tetrakaidecahedron ($5^{12}6^2$), heksakaidecahedron ($5^{12}6^4$), irregulær dodecahedron ($4^35^66_3$), og icosahedron ($5^{12}6^8$). De blir i hydratstrukturene igjen skilt i forskjellige størrelser, der sI og sII har små og store hulrom, mens sH har små, middels og store hulrom [4].



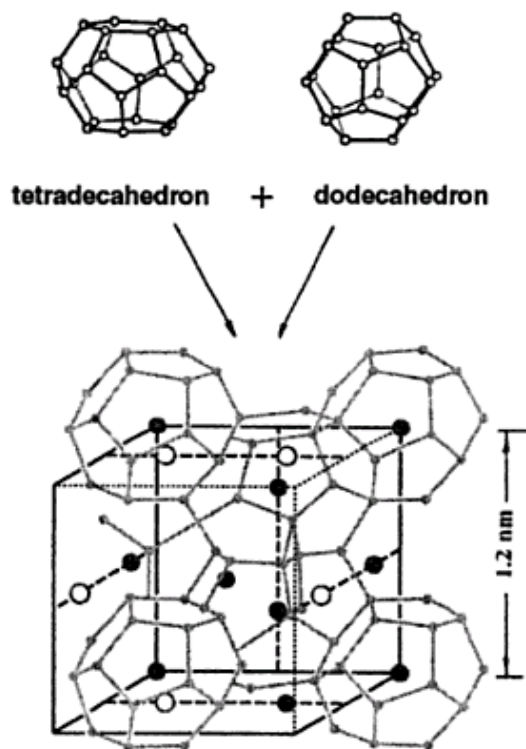
Figur (4): Til venstre: Illustrasjon av hulromstrukturene presentert i naturgass hydrater; a) pentagonal dodecahedron, b) tetrakaidecahedron, c) heksakaidecahedron, d) irregulær dodecahedron, og e) icosahedron. Til høyre: Metanmolekyl i et pentagonal dodecahedron hulrom[1,15].

Det er dannelsen av disse hulrommene som forteller oss hvilke strukturtype som blir dannet. Det er bare ett molekyl som får plass i hvert hulrom. De forskjellige strukturene har forskjellige størrelser på hulrommene, noe som betyr at større molekyler i naturgass ikke får plass i de små hulrommene. Det er derfor gasskomposisjonen bestemmer hvilke hydratstruktur som vil bli dannet [6].

2.3.1 Struktur I

Struktur I er den enkleste hydratstrukturen av de tre som blir nevnt og består bare av 46 vannmolekyler. Strukturen blir bygget opp av to forskjellige hulromstrukturer: pentagonal dodecahedron som lite hulrom og tetrakaidecahedron som stort hulrom. I en strukturcelle er

det totalt 8 hulromstrukturer, 2 små og 6 store. Gassmolekylene som danner sI hydrat er metan, etan, karbondioksid og hydrogensulfid. I de små hulrommene kan gjestemolekyler fra metan, karbondioksid og hydrogensulfid fanges, som også kan også okkupere de store hulrommene. Mens etan bare kan gjeste de store hulrommene [1][4].



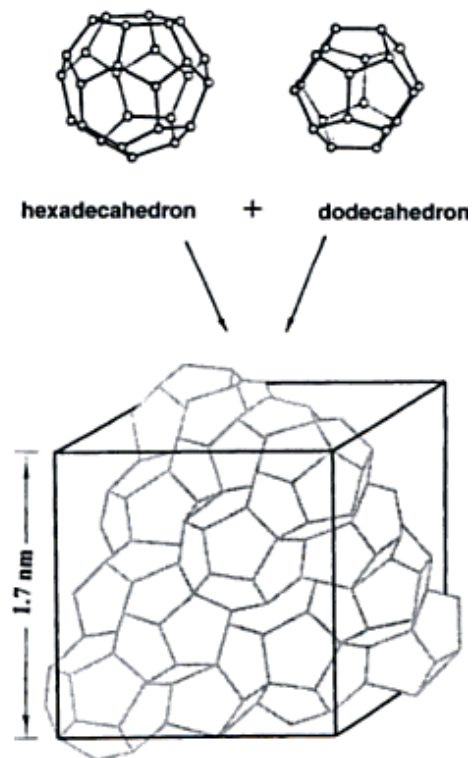
Figur (5): Struktur I med hulromstrukturene som bygger en strukturcelle[1].

2.3.2 Struktur II

Den andre strukturen sII er mer komplisert enn sI hydrat og består av 136 vannmolekyler. Denne strukturcellen er også bygget opp av to hulromstrukturer: pentagonal dodecahedron som små hulrom og heksakaidecahedron som store hulrom. I en strukturcelle er det totalt 24 hulromstrukturer, 16 små og 8 store (se bilde (6)). De mest kjente gassmolekylene som danner sII hydratstruktur fra naturgass er nitrogen, propan og isobutan. Propan og isobutan vil bare gjeste de store hulrommene, mens nitrogen vil gjeste både de små og store [1][4].

2.3.1 Struktur H

Denne strukturtypen er mye mindre vanlig enn sI og sII hydrat. For at sH hydrat skal kunne dannes trengs et lite gassmolekyl og en sII hydratdanner som propan, nitrogen, eller isobutan. Strukturcellen blir bygget opp av tre hulromstrukturer: pentagonal dodecahedron som små hulrom, irregulær dodecahedron som mellomstore hulrom, og irregulær icosahedron for store hulrom. Strukturcellen består av totalt 34 vannmolekyler og 6 hulrom, 3 små, 2 medium, og 1 stor [4].

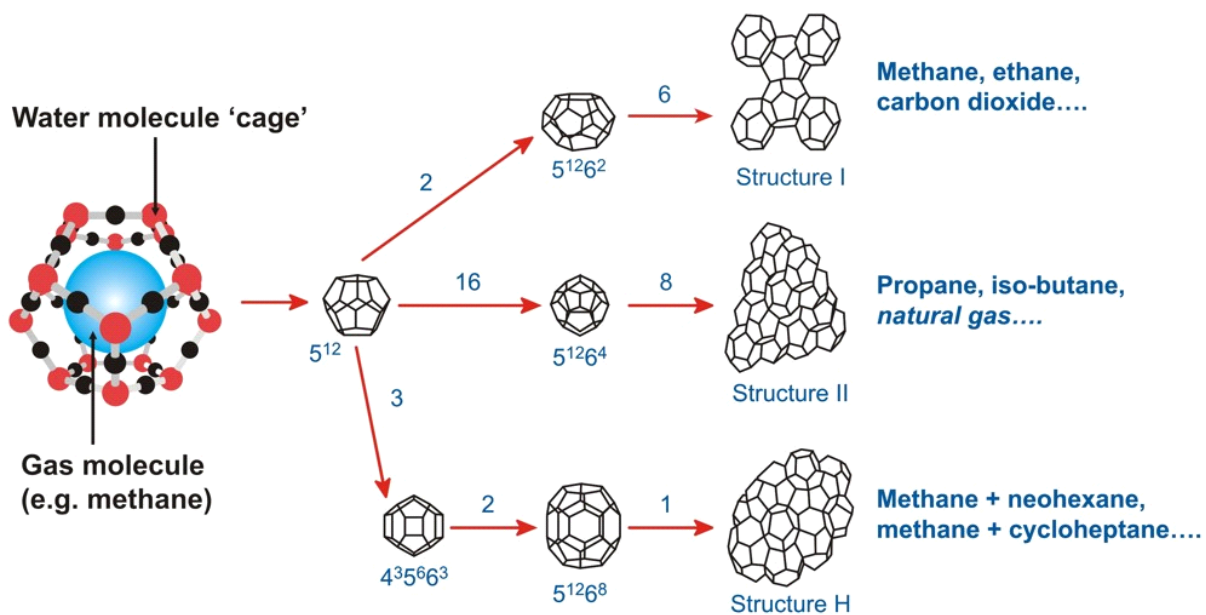


Figur (6): Struktur II med hulromstrukturene som bygger en strukturcelle[1].

2.3.1 Oppsummering sI, sII og sH

Geometry of Cages							
Hydrate crystal structure	I		II		H		
Cavity	Small	Large	Small	Large	Small	Medium	Large
Description	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Number of cavities/unit cell	2	6	16	8	3	2	1
Average cavity radius ^a (Å)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.94 ^b	4.04 ^b	5.79 ^b
Variation in radius ^c (%)	3.4	14.4	5.5	1.73	4.0*	8.5*	15.1*
No. of water molecules/cavity ^d	20	24	20	28	20	20	36

Figur (7): En oversikt over geometrien til hulrommene og strukturcellen[1].



Figur (8): Illustrerer geometrien fra figur(7)[16].

2.4 Kinetikk (dannelse og oppløsning)

Det mest krevende ved hydratfenomenet er hvordan hydratene dannes, vokser og oppløses. Grunnen til dette er fordi disse egenskapene er tidsavhengige og krever mer fra laboratoriske systemer enn ellers. Kinetikken som omhandler hydratdannelse og oppløsning kan deles inn i tre hovedfaser:

1. Induksjonstid (med nukleasjon)
2. Hydratvekst
3. Oppløsning

Denne delen vil følge oppsettet til referanse [1] og bruke referanse [2] til hjelp (all informasjon er fra referanse [1], og er derfor ikke referert i teksten).

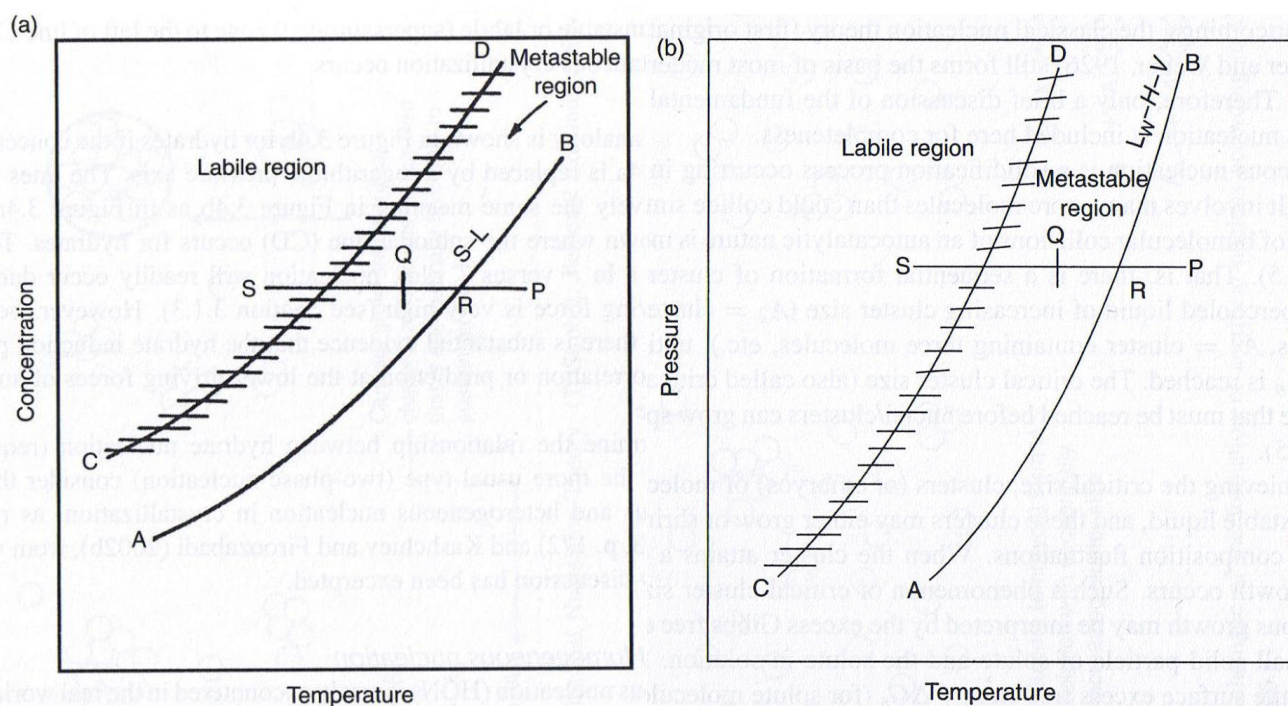
2.4.1 Induksjonstid

Induksjonstiden blir definert som tiden det tar fra starten av forsøket til og med kimdannelse (nukleasjon). Kimdannelsen er den prosessen der vann og gassmolekyler så vidt begynner å lage små ansamlinger av begynnende hydratstrukturer, men som ikke er store nok til å videreutvikles til større vekst av ansamlingene. Denne prosessen skjer innenfor et område som kalles for et metastabilt område. I dette området vil dannelse og oppløsning av disse begynnende hydratstrukturene skje med like stor sannsynlighet. Det eksisterer derfor ikke stabilt hydrat i det metastabile området, utenom hydrater som allerede er dannet ved en lavere temperatur. De hydratene som allerede kan ha blitt dannet i tilfeller det er stabilt hydrat i det metastabile området vil ikke oppløses før de har passert likevektskurven ved oppvarming.

Hypotesene for hydrat nukleasjon er i dag basert på kunnskaper av hvordan vann fryser til is, oppløsningen av hydrater i vann, og computersimuleringer av disse. Bevis fra eksperimentelle data viser til at nukleasjon er en stokastisk mulig prosess, der det ikke er sikkert å finne ut når nukleasjonen vil finne sted.

Nukleasjon og krystallvekst kan lett sammenlignes med krystallasjonsprosesser som utfeller salt fra en løsning. Saltkrystallasjon kan være i et metastabilt område for en løsning som er overmettet. En saltløsning som er overmettet defineres ved at den inneholder mer oppløst stoff enn det den egentlig kan ved den gitte temperaturen. Som hydrater, vil løsningen ved et gitt punkt komme ut av det metastabile området og en spontan utfelling vil oppstå. Det er også identisk oppførsel i det metastabile området, der det kan tilsettes et frø (kunstig kim), og en krystallasjonsprosess vil starte spontant.

I bildet under er det en grei illustrasjon om hva som nettopp ble forklart. Kurven AB viser hvor løsningen er i likevekt. Til høyre for AB er løsningen umettet og spontan krystallasjon umulig (punkt P). Mellom kurvene AB og CD finnes det metastabile området hvor spontan krystallasjon vil oppstå hvis et frø eller et saltkorn ble tilsatt i løsning (punkt Q). Ellers vil spontan krystallasjon være usannsynlig. Grensen mellom det metastabile området og det spontane utfellingsområdet er kurven CD. Punktet S ligger i det spontane utfellingsområdet der utfelling er høyst sannsynlig, altså til venstre for kurven CD.

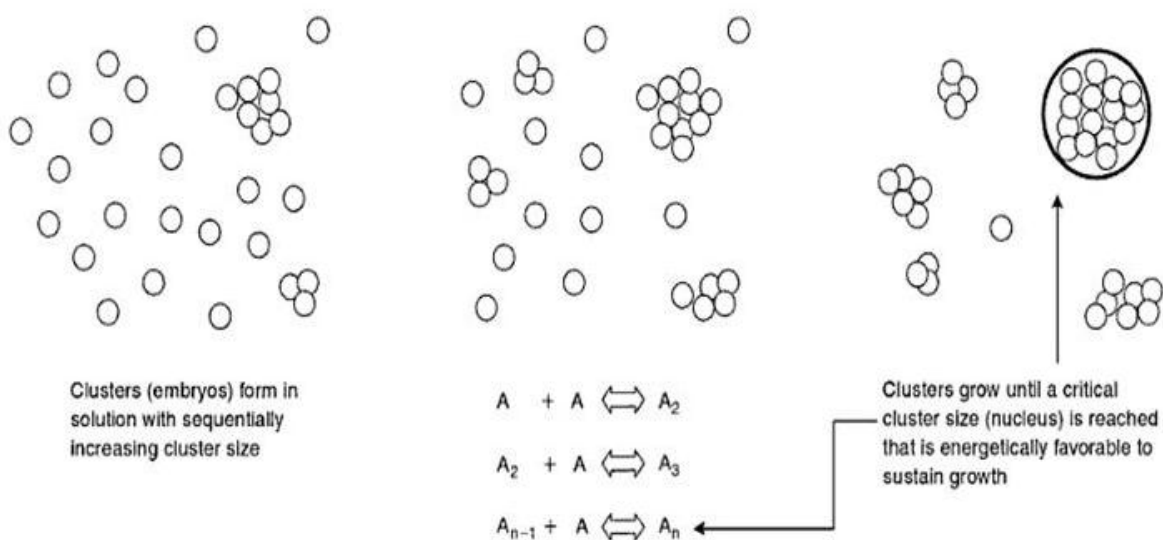


Figur (9): (a) Krystallformasjon som en funksjon av underkjøling relativ til likevektskurven AB og kurve for spontan vekst CD. (b) Hydratformasjon som en funksjon av underkjøling relativ til likevektskurven AB og kurven for spontan vekst CD [1].

Sammenligningene kan trekkes ved at hvis man erstatter konsentrasjonen i den loddrette aksens i Bilde (9a) med en logaritmisk trykkskala (Bilde (9b)), fås det samme prinsippet for hydratdannelse og krystallvekst av hydrater. Siden hydratdannelsen er stokastisk er det noe mer uklart hvor CD ligger for hydratsystemet enn for saltløsninger, men kurvene AB og CD i både (9a) og (9b) har samme betydning. Vanligvis for hydrater vil hydratdannelse og vekst allerede starte ved kurven CD i det metastabile området, men kan også la seg vente til det befinner seg til venstre og på utsiden av det metastabile området og kurven CD. Ved slike tilfeller vil nukleasjon og vekst skje spontant. Dette kan summeres opp i tre faser:

1. Den stabile sonen til høyre for likevekt hvor krystallisasjon er umulig
2. Den metastabile sonen hvor spontan krystallisasjon er usannsynlig men mulig.
3. Den ustabile sonen hvor spontan krystallisasjon skjer.

Disse tre fasene er videre brukt for å beskrive teoriene om homogen nukleasjon (HON) og heterogen nukleasjon (HEN). Homogen nukleasjon er en herdingsprosess som skjer i et system uten fremmedpartikler, noe som er meget sjeldent i den virkelige verden. HON går ut på at det er sekvenser av klynger med molekyler som øker i størrelse inntil de har nådd en kritisk størrelse A_n (hvor A_2 = klynge med 2 molekyler, A_3 = klynge med 3 molekyler, osv.). Dette skjer i den metastabile sonen eller området, og klyngene kan vokse og oppløses med like stor sannsynlighet før den kritiske størrelsen er nådd. Når den kritiske størrelsen er nådd kan videre hydratvekst skje spontant. Under er det illustrert hvordan denne prosessen foregår.



Figur (10): Klynger av molekylerne til vann og gass dannes og oppløses under nukleasjonsprosessen til de når en kritisk størrelse. Ved den kritiske størrelsen vil energibarrieren for videre vekst overvinnes og stabile nuklider gjør at hydratet vokser spontant i systemet [1].

I det punktet klyngene oppnår kritisk størrelse vil klyngene overgå en energibarriere. Denne energien kan beskrives med overskuddet av Gibbs frie energi (ΔG) under veksten. Gibbs frie energi blir styrt av entropi og entalpi gitt fra formelen

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1)$$

Ved gradvis økning av størrelsen til klyngene vil også ΔG øke i samme grad, helt til et kritisk maksimumspunkt for både størrelse på klyngene og ΔG nås, hvor deretter hydrater vil dannes spontant. Ved dette punktet er den frie energien gitt betegnelsen ΔG_{Krit} og er en funksjon av overflatespenningen σ som finnes i kontaktflaten mellom klyngene med molekyler og vannet, og radiusen til disse klyngene ved den kritiske størrelsen, r_{Krit} . ΔG_{Krit} er gitt som

$$\Delta G_{Krit} = \frac{4}{3}\pi r_{Krit}^2 \sigma. \quad (2)$$

Når klyngene starter å vokse vil det først eksistere negativ entropi (ΔS) i systemet. Dette er fordi systemet er initialt i uorden. For at klyngene skal fortsette å vokse må vannmolekylene først ordnes i en gitterstruktur. Entropien ligger i struktureringen ved klyngenes overflate og blir definert av ΔG_s som er en funksjon av radiusen til klyngene og overflatespenningen i kontaktflaten mellom klyngene og vannet til systemet. ΔG_s gis ved

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \sigma, \quad (3)$$

der r er klyngens radius og σ er overflatespenningen. ΔG_s tilsvarer $T\Delta S$ i ligning (1).

Entalpien, ΔH , er bundet opp mot volumet av klyngen ved betegnelsen ΔG_v , og beskriver energien i den delen av klyngen som har ferdig struktur. ΔG_v gis ved

$$\Delta G_v = \frac{4}{3}\pi r^2 \Delta g_v, \quad (4)$$

der Δg_v er endringen i fri energi per volumenhet og r er klyngens radius.

Fra ligning (1) kan man nå sette en ny ligning for Gibbs frie energi:

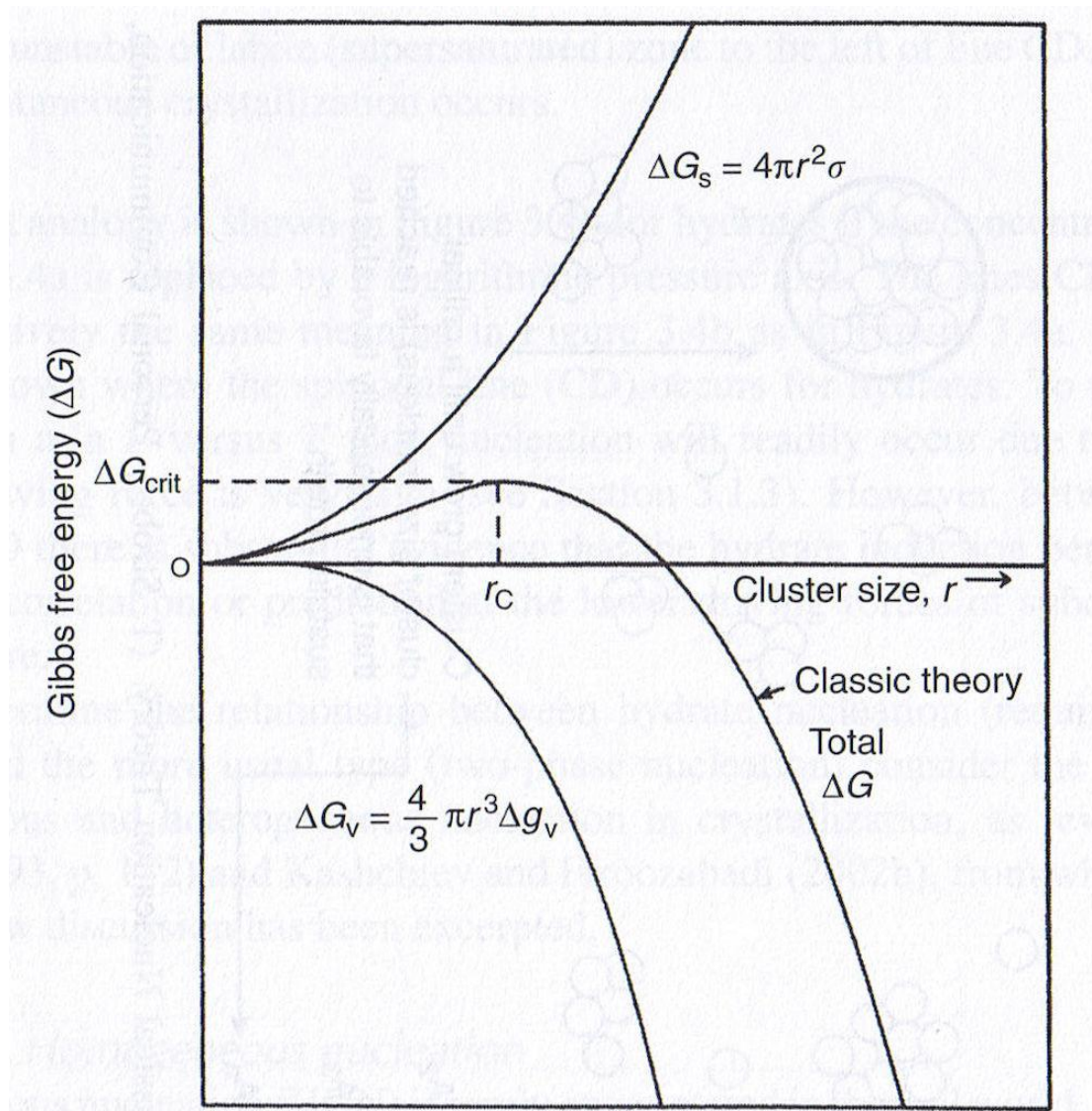
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (5a)$$

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^2 \Delta g_v. \quad (5b)$$

Siden Δg_v er negativ vil ΔG_s og ΔG_v være av motsatt fortegn, og i tillegg være forskjellige funksjoner av klyngens radius r . Men siden de begge er funksjoner av r vil den negative verdien av ΔG_v være mer enn verdien av ΔG_s , slik at endringen i den frie energien vil få et toppunkt som illustrert i bilde (11) på neste side. Dette toppunktet viser den mengden energi som skal til for å få klynger med stor nok radius (kritisk radius) til spontan hydrattdannelse, og er gitt i ligning (2). Ved å derivere ligning (5b) og sette ligningen lik null finner man den kritiske radiusen:

$$r_c = \frac{-2\sigma}{\Delta g_v} \quad (6)$$

og setter ligning (6) inn i ligning (5b) for å finne ligning (2).



Figur (11): Grafen i midten viser total fri energi i systemet og illustrerer energibarrieren som må overgå for at hydrater skal kunne vokse spontant. Grafen som går oppover illustrerer entropien og grafen som går nedover illustrerer entalpian[1].

Den mer vanlige hendelsen av hydratnukleasjon er den heterogene. Det er nærmest umulig å unngå at fremmedpartikler ikke slipper inn i systemet, og som oftest vil en nukleasjon skje med involvering av fremmede partikler som støv, mikropartikler eller en overflate. Det er logisk at sannsynligheten for hydratnukleasjon er større på en todimensjonal overflate enn i et tredimensjonalt system der gass bare er i kontakt med vann, og vann bare er i kontakt med gass.

Kontaktvinkelen mellom krystallet til hydratet og overflaten som hydratet ligger på er relatert til ϕ , som er en faktor som er multiplisert med ΔG_{Krit} fra homogent nukleasjon for å få verdien $\Delta G'_{\text{Krit}}$ til å bli mindre ved HEN. Vi får:

$$\Delta G'_{\text{Krit}} = \phi \times \Delta G_{\text{Krit}} \quad (7)$$

$$\phi = \frac{[(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta^2)]}{4} \quad (8)$$

hvor $0 \leq \phi \leq 180$.

Hvis kontaktvinkelen $\phi = 180$ vil $\Delta G'_{\text{Krit}}$ være like stor som ΔG_{Krit} . Hvis kontaktvinkelen $\phi = 0$ vil også ΔG_{Krit} være 0. Vi kan med dette se at fremmede overflater effektivt senker den totale frie energien som skal til for å oppnå et kritisk punkt, som kreves for å få en spontan vekst av hydrat.

Siden hydrater initialt oppstår i grensen mellom vann og gassfase, er de fleste molekylære modellene av hydrat nukleasjon fokusert i dette området. Det er flere hypoteser om hvordan hydratdannelsen skjer i grensen mellom vann og gassfasen, men de gir alle et felles resultat, som sier at halvferdige hulrom, etter nukleasjonen har nådd et kritisk punkt, absorberer gassmolekyler som gjester hulrommene. Så vil hulrommene bli fullstendige ved at vannmolekylene vil bygge strukturen ferdig. Siden vannmolekylene i strukturen av hulrommene alltid peker utover på grunn av hydrogen bindingene vil det igjen føre til videre vekst.

Helt til slutt er det tre viktige ting å notere seg angående induksjonstiden til hydrater:

1. Induksjonstidene kan være veldig forskjellige på grunn av at nukleasjon av hydrater er en stokastisk prosess og derfor uforutsigbar
2. Induksjonstiden er avhengig av apparatet som blir brukt til å kjøle ned systemet
3. Induksjonstiden er avhengig av vannets historie, gasskomposisjon, og om fremmedpartikler eller en fremmed overflate, er til stede.

Når man tenker seg at hydratdannelse er en stokastisk prosess kan dette bety flere ting. Det er ikke bare antallet molekyler i klyngene innenfor en tidsperiode som er stokastisk, også når den første nukliden, eller hydratet, dannes er helt uforutsigbar. Altså når klyngene når en kritisk størrelse for å kunne starte spontan vekst er også tilfeldig[3].

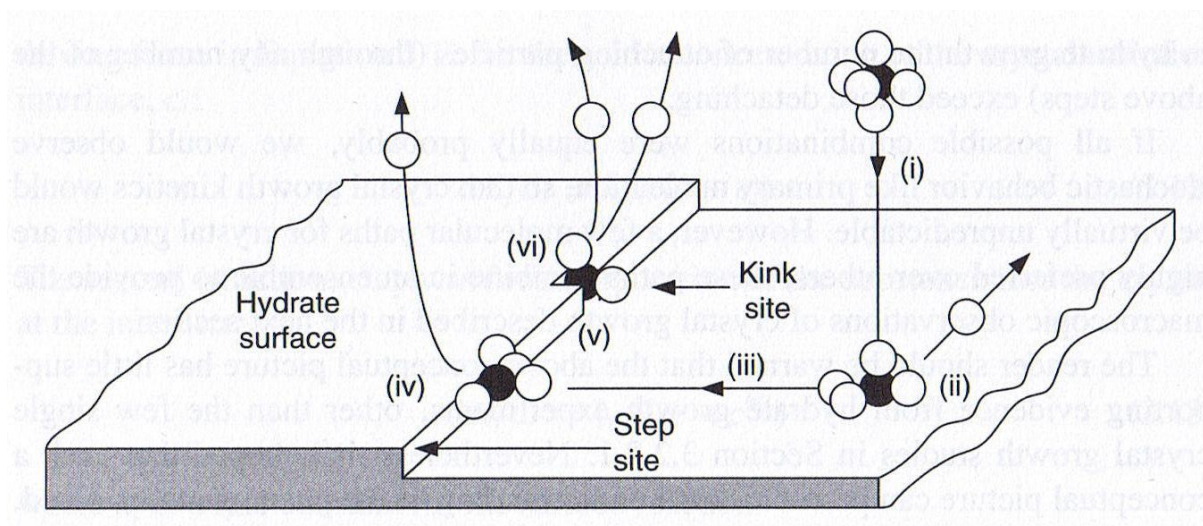
2.4.2 Hydratvekst

Etter nukleasjonen av hydrat vil systemet komme inn i en fase som kalles for hydratvekst. Vekstfasen er langt i fra så vanskelig å modellere på grunn av den fraværende stokastiske prosessen, som er så veldig tilstede i nukleasjonen av hydrat. På molekylært nivå blir hydratvekst betraktet som en kombinasjon av tre faktorer:

1. Kinetikken av krystallvekst ved hydratoverflaten
2. Masse og vekstransport av komponenter til den voksende krystalloverflaten.
3. Varmetransport fra hydratoverflaten og ut av systemet (dannelsen av hydrater er en eksotermisk prosess)

I følge [1] er hydratvekst skildret med syv trinn totalt. Alle syv trinnene trenger tid og blir derfor kalt for kinetikk for hydratvekst. Leseren bør også vite at konseptet har lite støtte fra eksperimentelle forsøk, men at disse syv trinnene gir en god teoretisk forståelse i det konseptuelle plan. De syv trinnene er:

- i. Et gjestemolekyl i en midlertidig vannklynge blir transportert til den voksende krystalloverflaten. Klyngen blir dratt mot overflaten ved hjelp av den lavere Gibbs frie energi i krystalloverflaten.
- ii. Klyngen blir absorbert på krystalloverflaten. Overflaten utøver et kraftfelt på vannet som resulterer i at klyngen kommer til overflaten.



Figur (12): Hypotetisk bilde av hydratvekst på et krystall[1].

- iii. Klyngen diffunderer over overflaten til et nytt og ytterste steg i krystallet. Siden kraftfeltet er normalt på krystalloverflaten, kan klyngen nå bare diffundere i to dimensjoner langs krystalloverflaten.
- iv. Klynger fester seg til steget, og flere vannmolekyler forsvinner for at klyngen skal kunne feste seg til krystallet. Klyngen sitter nå i et steg som passer den godt fordi steget og overflaten utøver to kraftfelt på klyngen.
- v. Det er nå bare plass til at klyngen kan bevege seg i en endimensjonal retning langs steget. Klyngen vil diffundere mens den beveger seg langs steget helt til den fester seg i en krok eller et defekt punkt i steget.
- vi. Klyngen fester seg i det defekte området i steget. Kreftene utøves akkurat som om det var en ball som kom trillende ned en bakke med flere hindre som den måtte rundt for å komme helt ned. De siste vannmolekylene som ikke er ønsket i veksten diffunderer vekk.
- vii. Klyngen er nå fastlåst i tre dimensjoner.

Ved (ii), (iv) og (vi) hvor klyngen er integrert i krystalloverflaten, vil klyngen omstrukturere seg slik at det vil kunne gjeste et passende gassmolekyl. Overflødige vannmolekyler vil bli frigitt og klyngen vil da ha omstrukturert seg til et passende hulrom. Hvis man tenker seg at klyngen har laget et hulrom med betegnelsen 5^{12} , men gassmolekylet er et propanmolekyl, som ikke får plass i et 5^{12} hulrom, vil da klyngen omstrukturere seg slik at det blir laget et større hulrom slik at propanmolekylet kan få plass. Det vil involvere tid for at klyngen skal

kunne omstrukturere seg, og dette kan være en kinetisk egenskap som påvirker vekstraten for hydratet.

Med tanke på Avogadro's tall av molekyler i et mol vil det være mange molekyler med i prosessen forklart i de syv trinnene over. Det vil derfor være feil å tenke seg at alle klyngene på molekylært nivå fulgte de syv punktene til punkt og prikke. Noen klynger kan rett og slett hoppe rett inn i det defekte området i steget uten noe særlig diffusjon, andre klynger kan diffundere helt, og må enten gå igjennom nukleasjonsprosessen om igjen, eller bli en del av et annet hulrom.

Hydratvekst blir i følge [1] påvirket av tre hovedmodeller:

1. Kinetisk indre vekst
2. Massetransport
3. Varmetransport

Der kinetikken i molekylene har noe å si på tiden, som i eksempelet med hulrom og propan over. Der massetransporten har noe å si ved størrelse på kraftfeltene som transporterer klyngene til overflateområdet. Og der varmetransporten har noe å si fordi systemet utgjør en eksotermisk prosess og fjerning av varme er essensielt. Det er vist i nyere tid at masse og varmetransporten kan ha mer å si på hydratveksten enn den indre vekstkinetikken.

2.4.3 Oppløsning

Hydratoppløsning spiller en viktig nøkkelrolle i produksjonen av naturgass fra naturlige hydrat reservoarer og fjerning av hydratplugger fra prosess- og transportrør.

Hydratoppløsning er en endoterm prosess hvor varme må tilføres for at hydrogenbindingene i vannet skal løsne, og for at bindingene mellom vannmolekylene og gjestemolekylene skal forsvinne.

For å tilføre varme til en endotermisk prosess er det ikke nødvendig å varme opp systemet. Det behøver ikke være nødvendig å tilføre varme til hydratet for at det skal oppløses, selv om varme kanskje er den mest brukte løsningen for å løse opp hydrater på et laboratorisk basis. Andre løsninger som å senke trykket slik at hydratmiljøet skyves på utsiden av likevektskurven i den gitte temperaturen vil skape hydratoppløsning. Man kan også sprøyte inn termodynamiske inhibitorer, som forskyver hele likevektsgrensen for hydratet, eller bruke en blanding av alle tre metodene.

Oppløsning av hydrater bygges på modeller om varmetransport, noe som gjør det lett å forutsi når hydratet vil være fullstendig oppløst. Dette er en prosess langt i fra så stokastisk og vanskelig å forutsi som prosessen om nukleasjon og hydratdannelse. Noe som er til fordel for olje- og gassindustrien innenfor håndtering av gasshydrater som en utfordring[1].

2.5 Hydratinhibitorer

I denne oppgaven er det ikke blitt utført forsøk på effekten av forskjellige kjemiske hydratinhibitorer, men det er en viktig del av dagens oversikt over teorien til naturgass hydrater. De er derfor viktige å nevne.

Det finnes tre typer kjemiske inhibitorer for hydratdannelse:

1. Termodynamiske Hydratinhibitorer (THI)
2. Kinetiske Hydratinhibitorer (KHI)
3. Anti Agglomerater (AA)

2.5.1 Termodynamiske Hydratinhibitorer, THI

Termodynamiske hydratinhibitorer består normalt av ”frostvæsker” som metanol, eller etylen glykolen som MEG (monoetylenglykol), DEG (dietylenglykol) og TEG (trietylenglykol), og senker dannelsesstemperaturen for hydrat ved et gitt trykk. Dvs. at THI forandrer likevektsskurven for hydrater til lavere temperatur og høyere trykk slik at området hvor hydrater kan eksistere blir redusert ned mot venstre for den opprinnelige likevektsskurven. Molekylvekten (M_w) for THI er relativ lav med sammenligning til lavdose inhibitorene KHI og AA. Molekylvekten til MEG er for eksempel bare 62 [25].

THI er det klart mest brukte kjemikaliet for å forhindre hydratdannelse, og er ennå det mest brukte på norsk sokkel. På grunn av krav fra SFT ønsker ikke Statoil, der de er operatør, å nytte lavdose hydratinhibitorer, som de kinetiske inhibitorene, på norsk sokkel [25]. THI er tilsatt med store konsentrasjoner (20-60 vekt% av produsert vannmengde) [1] for effektiv inhibering og det kreves derfor ofte store mengder av slike kjemikalier.

Det er flere ulemper med THI i sammenligning til de to andre kjemiske hydratinhibitorene. Fraktutgiftene er store, og det er ikke fullstendig gjenvinning av det kjemiske stoffet da mye går tapt til gassfasen fra vannfasen. Grunnet så stor vekt% trengs store lagringsfasiliteter offshore og utbygningskostnader er dyrt [25]. Noen av stoffene som blir brukt er også brannfarlige og giftige [8], som for eksempel metanol, som fører til større risiko for personell. Metanol blander seg også lett med propan og ødelegger noe av effekten til propan, noe som resulterer i laver salgpris.

2.5.2 Kinetiske Hydratinhibitorer, KHI

Lavdose hydrat inhibitor (LDHI) KHI er i mye større grad en spennende inhibitor. KHI har bare blitt brukt i praksis i overkant av 15 år. Grunnen til at det er en lavdose hydrat inhibitor er fordi det krever mye mindre vekt% av KHI enn det av THI som beskrevet tidligere. Vekt% for KHI ligger på en typisk 0.1 – 1.0 (0.5 – 2.0 [1]) av produsert vannmengde [25].

Alle de KHI som en kjenner til er vannløselige polymerer. Vanligvis vil det også være mindre organiske molekyler tilsatt som en synergist. Polyvinylpyrrolidon (PVP) og Polyvinylcaprolactam (PVCap) er to forskjellige slike KHI polymerer [ref. samtaler med Thor

Martin Svartås], og er mye brukt i eksperimenter utført i hydratlaboratoriet på Universitetet i Stavanger.

KHI motvirker hydratdannelse ved å forsinke, blokkere eller redusere prosessene for dannelse til et nivå en kan operere med innenfor en begrenset periode, ved for eksempel en nedstenging. KHI forandrer ikke de termodynamiske egenskapene til fluidet for å forhindre dannelse av hydrat, men øker temperaturen på underkjølingen (ΔT) ved at hydrater bruker lenger tid på å dannes og derfor senker, i teorien, temperaturen og øker likevektstemperaturen for trykket. Hvis en vet hvor lang tid det tar for gass å komme opp fra havbunnen og opp til toppen, kan man finne ut hvilken underkjøling man minst må ha, for å unngå dannelse av hydrater før naturgassen når sjøoverflaten:

$$\Delta T = \frac{4\sigma}{C \cdot L} \quad (9)$$

Der underkjølingen er proporsjonal med væskekrystaloverflate kraften (σ), men invers proporsjonal med lengden mellom polymer strengene på krystalloverflaten, og en konstant, C . Hvis mengden av polymerer som fester seg til overflaten øker, vil avstanden mellom strengene minke, og derfor øke underkjølingen som en kan se fra formel (9) [1].

Den definitive mekanismen for hvordan KHI egentlig virker er ennå ikke utviklet, men det er så langt foreslått to metoder. Den ene er et forslag utviklet fra arbeidet til Kelland M.A i 2006, der det menes at KHI angriper klyngene med vann og gassmolekyler i nukleasjonsfasen, og hindrer klyngene å vokse til en kritisk størrelse. Den andre mekanismen er utviklet fra et mye større antall forsøk og mener KHI hindrer krystallvekst av hydrater. Det foreslås at polymerene absorberes til overflaten av krystallet og hindrer veksten ved å legge seg i veien og deformere hulrommene i hydratstrukturen til krystallet [1].

KHI er ikke giftige, men de er sent nedbrytbare, og konsekvensene for miljøet er ennå ikke fullstendig kartlagt. Det er derfor strengere krav på KHI en THI. Ved bruk av KHI vil ingenting gå tapt til gassfasen fra vannfasen og det er derfor mulig å gjenvinne mest mulig uten at det trengs påfyll hele tiden. Dette gjør at fraktkostnadene går ned og at utbygningkostnadene offshore ikke blir så høye. KHI er til gjengjeld delvis dyre stoffer og prisen er ennå veldig høy. Det er også viktig å bruke riktig vekt% i væskeblandingen for å få optimal hydratinhibitering. Hvis blandingen inneholder for lav dose av KHI kan resultatet bli en stimulering av nukleasjon og krystallvekst. Dvs at KHI kan franskynde dannelsen av hydrat, og dermed virke mot sin effekt. Dette er konklusjon utarbeidet ved UiS og det forskes ennå på fenomenet[25]. Den ideelle M_w for en KHI som har optimal effekt er i et område på 1500 til 3000 [2].

2.5.3 Anti Agglomeranter, AA

AA metoden ble startet av Behar og Sugier i Frankrike i 1987 på l'Institut Francais du Petrole. IFP [1]. Metoden som IFP baserte seg på var at en kunne bruke en surfaktant som danner en meget stabil hinne (emulsjon) mellom vann og væsker av hydrokarboner. IFP's emulsjon er så sterk at den ikke bryte når hydrat blir dannet. Hydratet blir dermed oppløst inne i en hinne av denne emulsjonen og blir dermed forhindret i å agglomerere[1].

Senere ble det utviklet et annen type AA. Denne gruppen AA danner ikke emulsjon som anti agglomeratene til IFP. Denne typen AA har en hydrofil og en hydrofob del. Den hydrofile

delen binder seg til overflaten på hydratet mens den hydrofobe delen virker som en hale som trekker oljepartikler til AA partikkelen, og den blir dekket med et lag av olje. Dette hindrer videre vekst ved å holde vann utenfor hydratsystemet som allerede er dannet, og hydratpartiklene kan transporteres med fluidstrømmen som løse partikler uten å danne pluggen i rørsystemet. Dette kan derimot bare skje hvis det er hydrokarboner i væskefase tilgjengelig [1].

AA er i likhet med KHI en lavdose hydrat inhibitor og ligger på normalt rundt 1.0 vekt% av produsert vannmengde[1]. Det er den mest effektive hydratinhibitoren på kaldt og dypt vann. Anti agglomerater kan holde ut i underkjølinger opp til 20 grader. ($\Delta T \leq 20$) noe som gjør dem veldig effektive mot hydratdannelse ved produksjon av olje på de aller dypeste havbunnene. Begrensningene for AA er at de virker kun sammen med olje eller kondensat og at det kan forårsake høye vannkutt. De er i tillegg giftige og forbudt i Nordsjøen [25].

3. Utstyr og utførelse

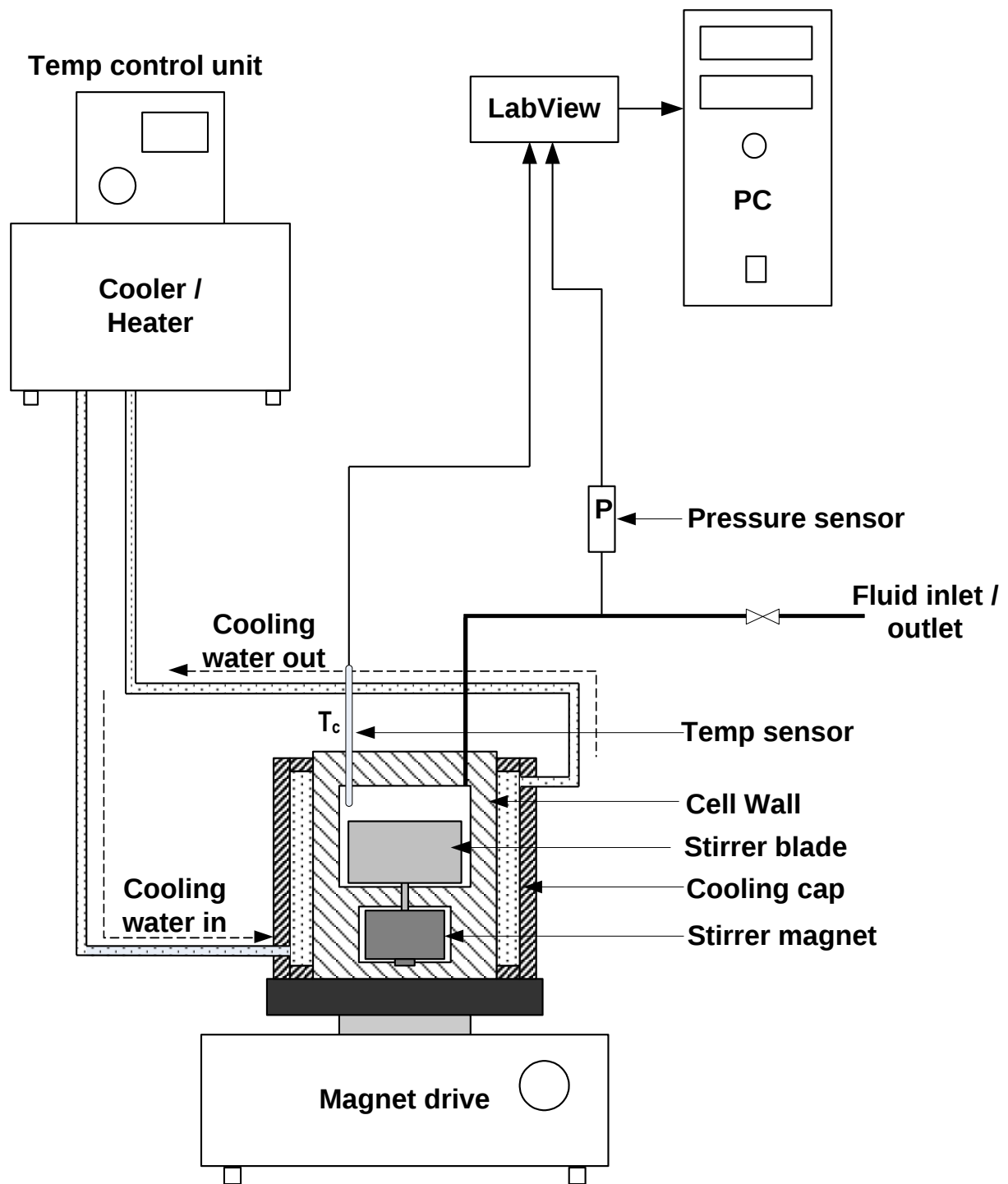
Forsøkene om hydratdannelse ble i denne oppgaven utført i en lukket celle av titan med et konstant volum (isochoric celle) på 145ml. Systemet ble trykksatt av SNG-2, en syntetisk naturgass bestående av to komponenter; metan(92.50 mol%) og propan(7.50 mol%). Denne gassen vil danne sII hydrat. Alle forsøkene er utført med destillert vann (avionisert vann), DIW, i forskjellige mengder.

Ved hydratdannelse i en slik celle vil en ved hjelp av et loggeprogram først kunne se en liten endring i temperatur og trykk. Rett før dette, eller helt i begynnelsesfasen av temperaturøkningen, er det første tegnet til nukleasjon av hydrater. Det er ved dette punktet klyngene av molekyler når den kritiske størrelsen og nuklerer. Temperaturøkningen observeres på grunn av at hydratdannelse er en eksotermisk prosess. Videre vil en kunne observere et større trykkfall. Dette er fordi gassmolekylene blir fanget i hulrommene til hydratet som vokser og forsvinner fra den frie gassfasen. Det er denne fasen som blir observert som krystallvekst. Oppløsningen av hydratet var av ingen interesse i denne oppgaven og ble derfor ikke like nøye observert.

Trykk og temperatur ble logget mot tid i ”LabVIEW – x-y logger” (loggeprogramet som ble brukt) hvert 3. sekund og kunne senere bli ytterligere analysert ved hjelp av Microsoft excel, CSMHyd og KaleidaGraph 4.0 (et grafisk analyseprogram). Den laboratoriske modellen for systemet som er brukt blir illustrert i bilde (13) på neste side og består av følgende komponenter:

- Temp Control Unit (varmebad): Julabo F-34 maks trykk på 18 bar ($\pm 0.01^{\circ}\text{C}$)
- Trykksensor: Rosemont versjon 3051, maks 276bar ($\pm 0.025\%$ av full skala)
- Lab-skala titan celle med konstant volum på 145 ml.
- Magnetdriver: IKA REO basic C, 660 rpm
- Temperaturmåler: Teck Skotselv Instrumentering, pt 100 class B ($\pm 0.03^{\circ}\text{C}$)
- Nåleventiler for gass av Autoclave Engineers
- PC med LabVIEW program.
- Et slags rørsystem fra gassflaske til celle og ut i avsug.

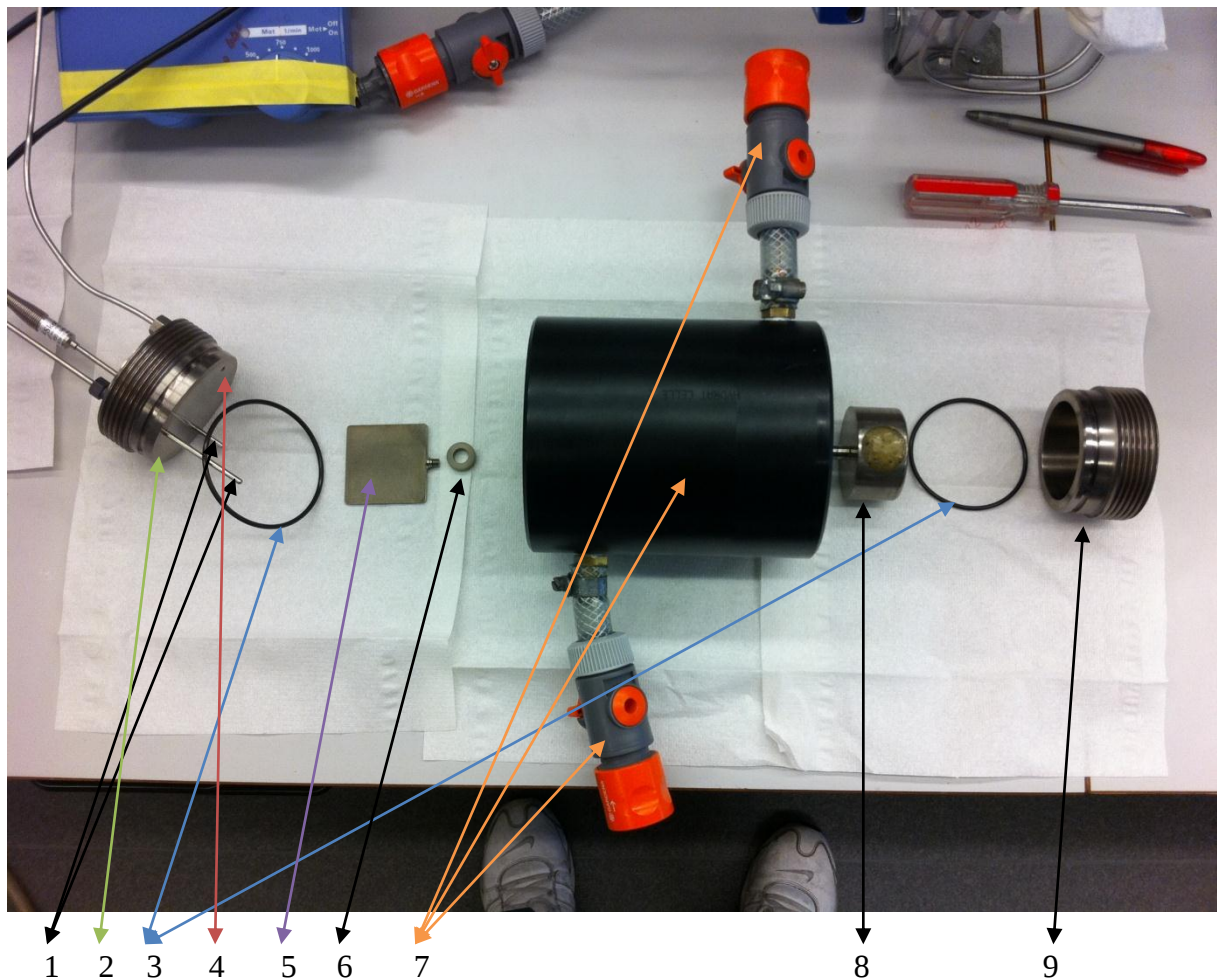
(Bilder av alt utstyr ligger i APPENDIKS)



Figur (13): Skisse av systemet og titan cellen [ref. T.M. Svartås]

3.1 Hydratcelle

Forsøkene utført i forbindelse med denne oppgaven ble utført på celle #2 i Hydrat Laboratoriet på Universitetet i Stavanger. Den ble utviklet av Thor Martin Svartås og Einar Tostensen fra IRIS [ref. Thor Martin Svartås]. Cellen er en lab-skala celle laget av titan og er isochoric 145ml. Cellen består av en kjølekappe med to åpninger, cellevegg, røreblad, plastring (ring av hard plast), topplokk med to temperaturmålere og gassåpning for fylling og tømning, røremagnet med kulelager, bunnlokk/magnethus og 2 o-ringer.



- 1: Temperaturmåler. Den korte måler temperaturen til gassen, den lange til vannet.
- 2: Topplukk
- 3: To O – ringer
- 4: Gassåpning for fylling og tømning
- 5: Røreblad
- 6: Plastringen
- 7: Kjølekappen med to åpninger for gjennomstrøm
- 8: Røremagnet med kulelager ned mot magnethuset
- 9: Magnethus



Figur(14): kulelageret til magneten

Magnetdriveren spinner røremagneten i retningen med klokken. For at ikke rørebladet skal skru seg selv opp ved motstanden fra vannet og senere hydratet må den skrus på i retning mot klokken. Altså motsatt vei av det som er normalt. Åpningene i kjølekappen er for å få

gjennomstrøm av vann, som er det som regulerer temperaturen inne i cellen. Ved montering av cellen vil en kunne observere at den inneholder et volumsområde i magnethuset rundt røremagneten. Dette er et volum på ca. 7 ml etter montering og kan neglisjeres ved å fylle rommet med DIW under monteringen. Det anbefales å se i APPENDIKS for nærmere informasjon om dette.

Røremagneten er koblet til rørebladet via en liten aksling som går opp igjennom et lite hull fra magnethuset og inn i hovedrommet til cellen. Dette hullet blir tettet av plastringen etter at magnethuset er skrudd fast. Topplokket er det siste som blir skrudd fast på cellen. Cellen kobles og festes godt fast til nåleventilene for regulering av gasstrømmen inn og ut av cellen, før varmebadet tilkobles og ventilene åpnes.

3.2 Varmebad

Varmebadet har som funksjon å kjøle ned og varme opp cellen, og inneholder en tank med DIW hvor temperaturforandringene skjer. Badet er koblet opp mot et rørsystem som kan kobles opp som en krets. Slangen som sender vann ut fra varmebadet tilkobles den nederste tilkoblingen på cellen, og slangen, som fullfører kretsen og sender vann inn i varmebadet igjen, tilkobles den øverste tilkoblingen.

Varmebadet programmeres til å utføre ønsket temperaturforandringer på cellen. Programmet kan inneholde 60 reguleringssteg i hver "loop" og hver "loop" kan repeteres 6 ganger før minnet til varmebadet går tomt. I forsøkene knyttet til denne oppgaven ble flere temperaturprofiler brukt.

Under er det et eksempel på hvordan programmeringen av varmebadet ville blitt for å utføre et forsøk på nukleasjon og krystallvekst av molar vann – gass rate med en kjølerate på 6 °C/h og trykk på 95bar:

Steg #0: Stabilisere cellen på 23.50 °C i 10 minutter.

Steg #1: Kjøle ned cellen fra 23.50 °C til 1 °C i løpet av 3 timer og 45 minutter (6 °C/h).

Steg #2: Stabilisere cellen på 1 °C og observere videre hydratvekst i 5 timer.

Steg #3: Varme opp cellen fra 1 °C til 23.50 °C i løpet av 2 timer (11.25 °C/h).



Figur (15): Varmebadet som er brukt i forsøkene.

3.3. SNG-2 (Syntetisk Naturgass – to komponenter)

Syntetisk naturgass med to komponenter (propan og metan) er brukt for dannelse av sII hydrat:

Komponenter		SNG mol%
CH ₄	Metan	92.50
C ₃ H ₈	Propan	7.50

Tabell 1: SNG komponenter



Figur (16): SNG-2 gasstank informasjon.

3.4 Montering

For å unngå lekkasjer og feil som kan spolere forsøk er det viktig at cellen blir montert riktig før hvert eneste forsøk. Det er viktig å sjekke at O-ringer ikke er defekte og utvidet (O-ringene har en tendens til å utvide seg ved kontakt med hydrokarboner, uten at det trengs å forklares). Før cellen monteres, må den være grundig vasket med DIW og blåsetørket. Cellen monteres i følgende oppsett:

1. O-ringene smøres med høytrykksfett og gjengene til topplokket og magnethuset smøres med kobberpasta hvis det er nødvendig.
2. Rørebladet og røremagneten skrus sammen i en retning mot klokken. De kobles sammen via et hull gjennom cellen. Det er viktig å huske at plastringen blir plassert i koblingen før rørebladet skrus på. Det skal ikke skrus til hardt, da røreeffekten vil skru bladet ytterligere ved røring.
3. Mellom 10 og 15 ml DIW fylles i magnethuset hvor røremagneten skal plasseres. En sprøytespiss brukes til å fjerne alle luftbobler som blir hengene fast under vannoverflaten.
4. Magnethuset skrus så på ved hjelp av en spesiell tang. Overflødig vann vil komme opp i hovedrommet til cellen. Dette tømmes ut og cellen tørkes ved lett berøring av papir.
5. DIW i varierende mengder (10/20/50/100 ml) tilsettes i cellen. Cellen settes på magnetdriveren og topplokket skrus på, uten å måtte anstrenge.
6. Gassrøret/tubingen fra topplokket på cellen monteres til rørsystemet fra gasstanken, og skrus godt til.
7. Cellen tilkobles varmebadet og ventilene på slangene til varmebadet åpnes. Cellen er nå klar.

3.5 Utførelse

Klargjort celle fylles først med gass som allerede ligger i rørsystemet fra gasstanken. Det er viktig å sjekke at ventilen til blødning av cellen er lukket. Så blir gasstankens hovedventil, sikkerhetsventil og måleventil (se APPENDIKS) åpnet der måleventilen settes på 35 bar.

Fordi cellen kun er trykktett, og ikke vakuumtett, må rester av luft drives ut av cellen før forsøket kan starte. Dette gjøres ved å fylle cellen med gass til et trykk på 35 bar ved røring,

og blø av dette til atmosfærisk trykk med en trykkreduksjon på omtrent 4 bar per avlesning i LabVIEW (hvert 3. sekund) etter at trykket har stabilisert seg. Ved fylling må ventilen som åpner for tilførsel av gass fra gasstanken, og ventilen som åpner og lukker cellen, være åpne. Røringen skal alltid være skrudd av ved avblødning og ventilen som åpner for tilførsel av gass skal være lukket. Når trykket har nådd atmosfærisk trykk lukkes avblødningsventilen, og det røres igjen. Når trykket har stabilisert seg, skrus røring av og avblødningsventilen åpnes nok en gang. Cellen fylles igjen opp til 35 bar, og prosessen repeteres.

Denne prosessen kalles for ”purging” og fortynner luften som initialt var tilstede i cellen. Ved første purging fortynnes luften 35 ganger, og 35 nye ganger ved å gjøre det igjen. Dette tilsier at luften har blitt fortynnet $35 \times 35 = 1200$ ganger ved ideell gasslov med kompressibilitet lik 1.

Etter den siste avblødningen lukkes ventilene på ventiltreet (APPENDIKS) og måleventilen på gasstanken åpnes til 95 bar. Cellen åpnes forsiktig og fylles opp. Etter at trykket har stabilisert seg på 95 bar ved røring og lukkede ventiler er forsøket klart til å kjøres og logges i LabVIEW. Et nytt program startes i LabVIEW samtidig som varmebadet kjøres. Gassflaskens 3 ventiler stenges.

Når varmebadet har kjørt de programmerte stegene kan LabVIEW avsluttes og cellen kan tømmes uten røring. Deretter blir cellen demontert og vasket på lik linje som den ble montert.

4. Analyse

For å komme frem til resultatene i denne oppgaven ble det brukt grafisk analyse ved hjelp av LabVIEW – x-y logger, Excel og KaleidaGraph. Det ble logget trykk (bar) og temperatur (°C) hvert 0,05 minutt, som tilsvarer hvert 3. sekund. Data fra LabVIEW åpnes i Excel, og analyseres i KaleidaGraph.

I alle forsøkene i Del I av oppgaven er initialt trykk og temperatur, samt kjølerate og rørrate holdt konstant. Dette ble holdt konstant for å observere størst mulig effekt ut fra det molare vann – gass forholdet ($\gamma_m = 0,8508/1,8378/6,0455/25,5253$). Alle forsøkene startet med et trykk på 95.0 bar og en temperatur på 23.5 °C. Kjøleraten på 6 °C/time (°C/h) ble brukt på samtlige forsøk og rørraten på 660 rpm ble holdt konstant under hele prosessen. I likhet med Del I ble Del II også utført med initialt trykk på 95.0 bar, temperatur på 23.5 °C og rørrate på 660 rpm for samtlige forsøk. Det som er forandret her er kjøleraten og det molare vann – gass forholdet. I denne delen blir det molare vann – gass forholdet beholdt konstant ($\gamma_m = 0,8508$) for alle forsøkene, mens det nå ble forandret på kjøleraten ($dT/dt = 12$ °C/h, 6 °C/h, 3 °C/h, 1.5 °C/h). Ved kun å forandre på kjøleraten vil en kun finne effekten av akkurat dette, og det er det vi er ute etter.

I KaleidaGraph finner man punktet for spontan nukleasjon ved å analysere grafen og deretter se i loggedata. Ved dette punktet avleses temperatur og trykk, der trykket blir brukt til å finne likevektstemperaturen T_{eq} som er viktig for å finne graden av underkjølingen til hydratat ved det forsøket det gjelder.

Underkjølingen blir funnet ut fra parametrene T_{eq} og T_0 ved formelen

$$\Delta T = T_{eq} - T_0, \quad (I)$$

der T_{eq} blir funnet fra P_0 ved hjelp av utregningsprogrammet CSMHyd, og T_0 er den målte temperaturen ved hydrattdannelse.

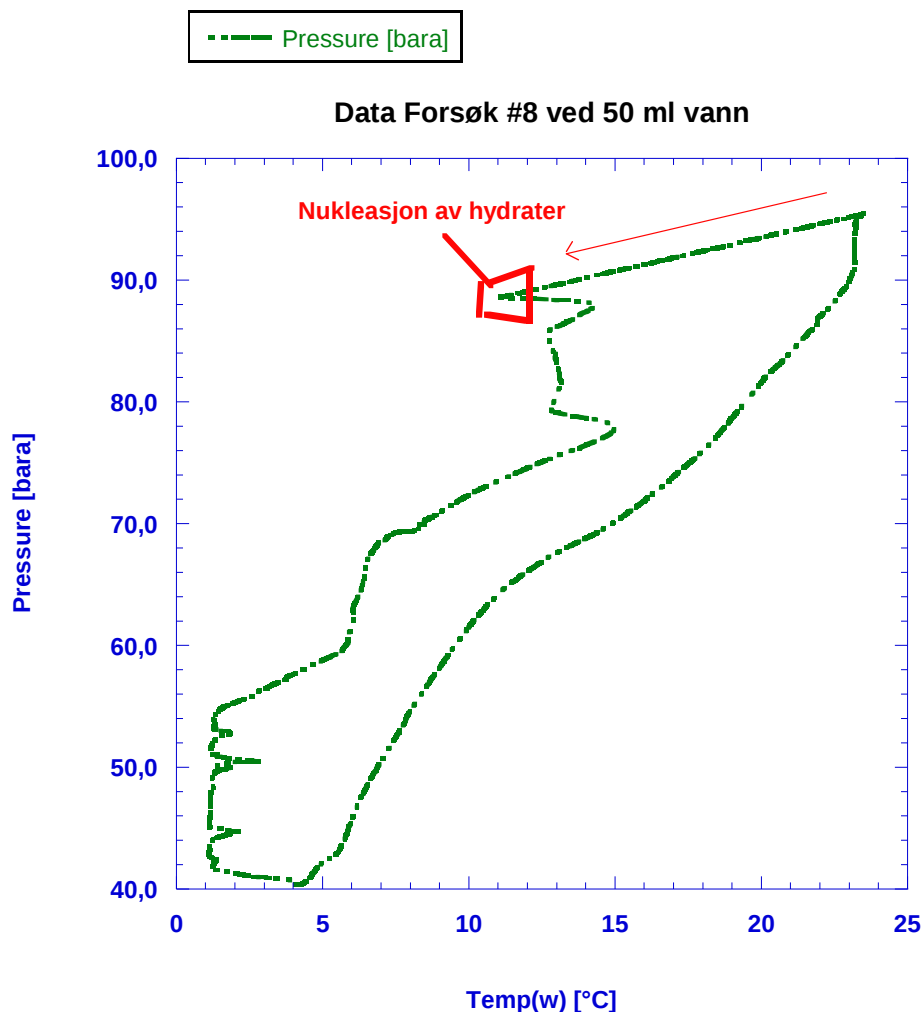
Underkjølingen er igjen viktig for å finne induksjonstiden. Ved konstant kjølerate er induksjonstiden, t_i , lineært relatert til graden av underkjølingen gitt ved formelen

$$t_i = \frac{\Delta T}{dT/dt}, \quad (II)$$

der dT/dt er kjøleraten.

4.1 Analyse av nukleasjonsrate

Punktet hvor vann – gass blandingen først danner hydrater er lett å kunne se grafisk ved logging av trykk og temperaturforandringer i cellen ved konstant kjølerate og røreomdreininger, og kalles for PSN (point of spontaneous nucleation). Ved nukleasjon av hydrater oppstår en økning i temperatur, og noen ganger trykk, fordi prosessen er eksotermisk. Dette er synlig ved å observere den første temperaturøkningen i loggesystemet.



Figur (17): Forsøk #8 med 50 ml vann (molar vann – gass forhold: $\gamma_m = 6,0455$). Rød firkant viser hvor hydratdannelsen starter – nukleasjon av hydrater der varmeutvekslingen blir observert [figur av A. Hanekamhaug].

For at klyngene i blandingen skal danne hydrater trenger de å nå en kritisk størrelse for å nå den kritiske energien gitt fra Gibbs frie energi. Raten av nuklasjoner kan finnes ut ved flere metoder og observasjoner. En veldig enkel metode er telling av nuklider ved hjelp av et kamera [17], men er ikke mulig i vårt tilfelle med ugjennomsiktig celle. Vi kan bruke punktet hvor det først er tegn til gassforbruk utenom den konstante temperatur og trykkreduksjonen ved konstant kjøling til også å finne punktet PSN. Raten kan også finnes ved hjelp av temperaturrespons i systemet.

For denne oppgaven vil nukleasjonsraten bli funnet ved hjelp av modellen til Kashchiev D. [18]. Dette er fordi Wei Ke sine eksperimenter av sI hydrat [3], som denne oppgaven bygges ut fra, ble analysert ved hjelp av denne modellen. Det er også en annen modell av Hailu K. Abay [19], som bygger på sannsynligheten til PSN, som også kan brukes i dette tilfellet. Den er mye lettere å praktisere, men dette ble introdusert for sent med tanke på arbeidet som allerede var gjort med Kashchiev sin modell og tiden som gjenstod før innlevering.

Modellen til Kashchiev [18] er en tidsavhengig modell for gjennomsnittlig nukleasjonsrate, J ($\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$). I følge modellen kan nukleasjonsraten, ved konstant kjølerate, bli funnet ved hjelp av formelen

$$J = K_J \left[-\frac{b}{1 - \frac{\Delta T}{T_{eq}} \left(\frac{\Delta T}{T_{eq}} \right)^2} \right], \quad (III)$$

eller

$$J = K_J \exp \left[-\frac{b \left(\frac{\Delta T}{T_{eq}} \right)^2}{\frac{\Delta T}{T_{eq}}} \right] \quad (IIIa)$$

der T_{eq} og ΔT er likevektstemperaturen og den tidsavhengige underkjølingen på PSN trykket, og $\Delta T/T_{eq}$ er den relative graden av underkjøling ved tid i minutter før PSN. Formelen involverer også en kinetisk faktor K_J ($\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$), og en dimensjonløs termodynamisk parameter, b . Den kinetiske faktoren ble satt til $1,00\text{E}+21$ (10^{21}) $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ og den termodynamiske parameteren ble satt 0,38 som anbefalt av Kashchiev [18]. Wei Ke brukte også disse verdiene i utregningene av sI hydrat [3], men den kinetiske faktoren blir mest satt ut ifra HEN og HON. Siden begge utfører forsøk med HEN vil den kinetiske faktoren være nesten helt lik. Den termodynamiske parameteren, b , er derimot et annet kapittel.

Den termodynamiske parameteren blir funnet fra formelen

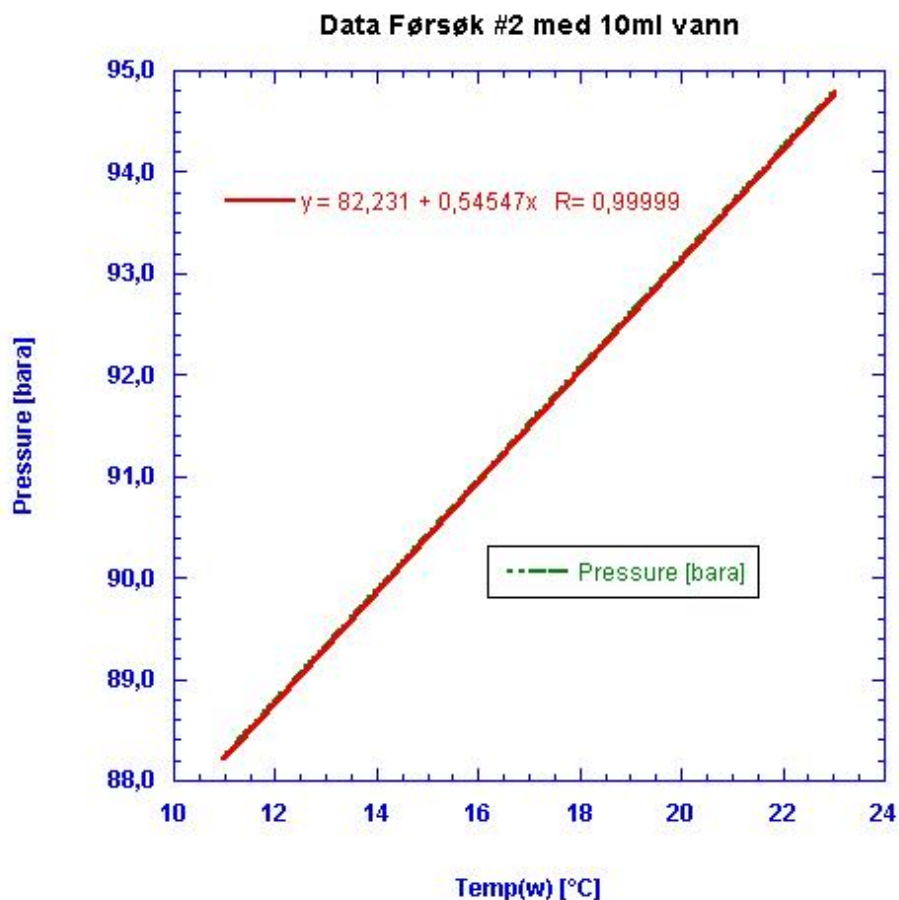
$$b = \frac{k_n v_0^2 \gamma_{ef}^3}{k T_e \lambda^2}, \quad (IV)$$

der $k_n = 16\pi/3$ for sfæriske nuklider eller $k_n = 32$ for kubiske nuklider, $v_0 = 0.1\text{nm}^3$, $\gamma_{ef} = 20\text{mj/m}^2$, $T_e = 300\text{K}$ og $\lambda = 10kT_e$. Parameteren b vil ligge i et område som er større enn 0,2 i følge Kashchiev [18]. Det er sannsynlig at verdien b er noe forskjellig i sII hydrat enn det den er i sI hydrat. Dette er fordi det er et mindre antall av små hulrom som blir fylt med et gassmolekyl i sII hydrat enn i et sI hydrat og fordi propan, som danner sII hydrat, vil kun passe i det store hulrommene til krystallstrukturen, mens metan, som danner sI hydrat kan bli fanget i både store og små hulrom, men vil helst bli fanget i små hulrom for å danne mest mulig stabilt hydrat [ref. Samtale med Thor Martin Svartås]. Dersom det skulle vise seg at den brukte b verdien har stort avvik fra b verdien for sII hydrat, vil det ved en senere anledning være enkelt å skifte benyttet b verdi.

Det skal også noteres, i følge Wei Ke [20], at både K_J og b er generelt avhengig av konsentrasjonen til løsningen og den eksperimentale temperaturen. Men dette kan bli ignorert eller neglisjert hvis temperaturforandringen i analyseperioden er relativ liten, og hvis systemet er i en veldig tidlig fase av krystallisering. I denne oppgaven er nukleasjonsraten estimert ut fra de 10 siste minuttene før PSN, og med for eksempel en kjølerate på $6\text{ }^\circ\text{C/h}$ vil det i løpet av disse 10 minuttene bare være en temperaturforandring i underkant av $1\text{ }^\circ\text{C}$. Denne temperaturforandringen er relativ liten, og vil derfor ikke ha noen signifikant effekt på verdiene K_J og b . Dette gjør den relative underkjølingen til den mest dominerende parameteren for estimeringen av nukleasjonsraten, J . Beregninger av gjennomsnittlig nukleasjonsrate innebærer en enorm prosess i Excel, og er derfor ikke forklart.

4.2 Analyse av krystallvekst

Krystallveksten blir funnet ved å analysere gasskonsumet i forsøkene. Gasskonsumet brukes til å bestemme hvor mye av gassen som ved enhver temperatur befinner seg i hydratet, og kan derfor brukes som en indikasjon på hvordan hydrater vokser. For å finne ut hvor mye gass som befinner seg i hydratet må en først finne ut hvor mye trykket faller som følge av nedkjølingen (temperaturforandringen). Dette gjøres i KaleidaGraph ved hjelp av lineær regresjon på grafen av trykk mot temperatur fra start til PSN. Ved lineær regresjon finner man funksjonsuttrykket for en lineær linje, y .



Figur (18): En lineær regresjon på grafen av trykk mot temperatur fra start til PSN gir et funksjonsuttrykk av trykk ved enhver temperatur. R er relasjonskoeffisienten som angir hvor godt målingene for P og T stemmer overens med den lineære funksjonen. Hvis $R = 1$, passer alle målingene perfekt [figur av A. Hanekamhaug].

Funksjonsuttrykket legges inn i formelvinduet til KaleidaGraph og brukes til utregning av regresjonstrykket til hele grafen, fra start til PSN til stopp av hydratvekst til oppløsning og slutt. Regresjonstrykket brukes så til å finne gasskonsumet ved hjelp av formelen

$$\Delta P = P_{regr} - P_0. \quad (V)$$

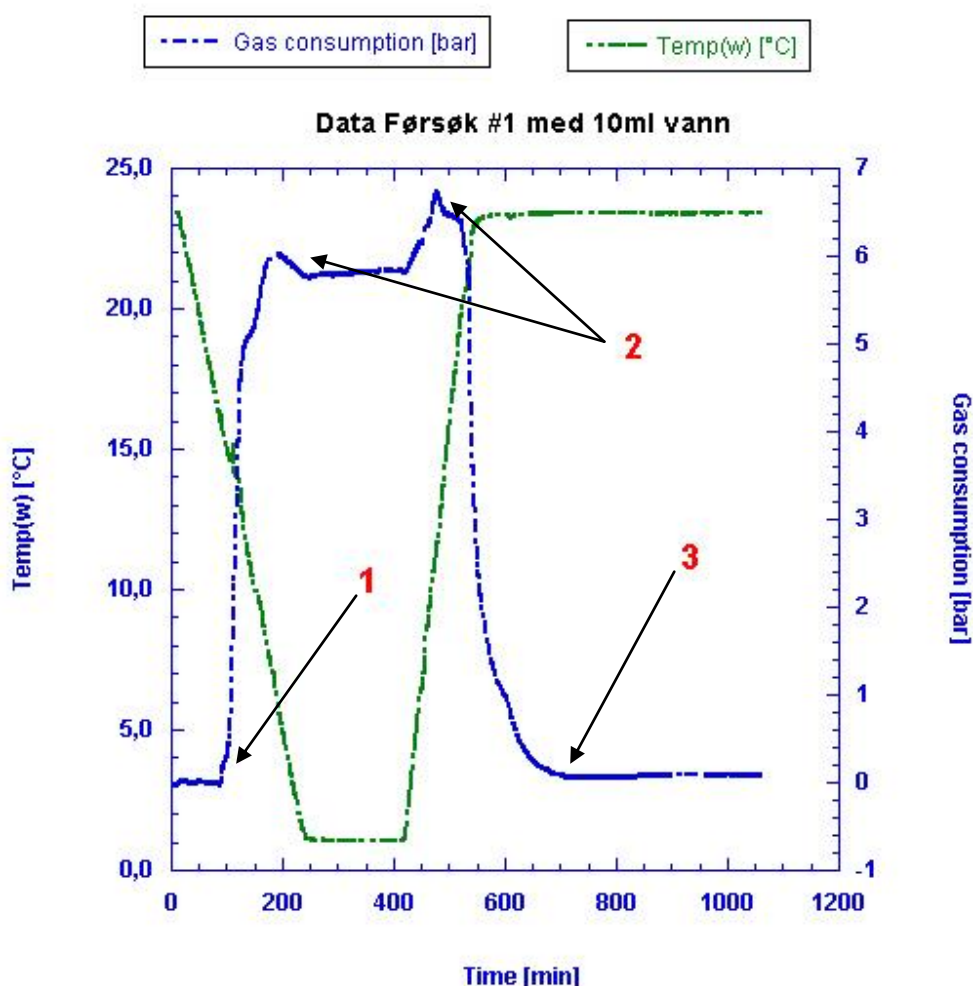
Etter PSN vil en kunne observere en større trykkreduksjon (se figur (17) under punktet for hydratdannelse). Det er denne trykkreduksjonen som kan gi et estimat for krystallveksten ved å bruke den reelle gass loven for isochoriske systemer:

$$\Delta n = \frac{V}{zRT} \Delta P, \quad (VI)$$

der Δn er det molare gasskonsumet, V er SNG-2 volum, z er kompressibilitetsfaktoren, R er den universale gasskonstanten, T er den målte eksperimentale verdien og ΔP er i denne formelen trykkforandringen. Hvis vi tenker oss at V/zRT holdes forholdsmessig konstant vil

$$\Delta n \propto \Delta P, \quad (VII)$$

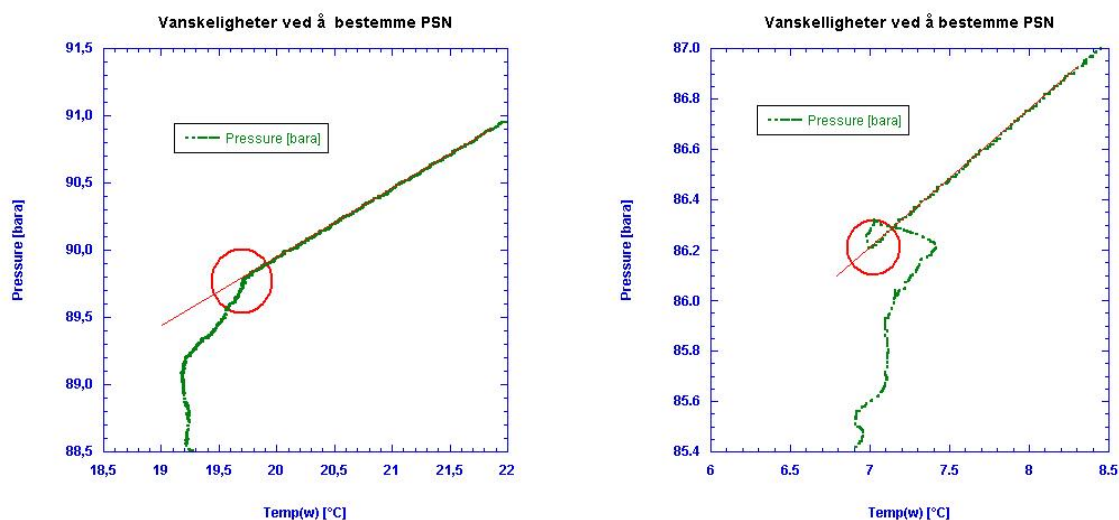
som indikerer at mengden gasskonsum er direkte proporsjonal med trykkforandringen.



Figur (19): Gasskonsum i dobbelt Y plott med temperatur i celsius og gasskonsum i bar som funksjon av tid. 1. Hydratet dannes og gass konsumeres. 2. Hydratmengden er størst ved en temperatur på 2-3 grader celsius, men holdes konstant når temperaturen holdes konstant. 3. Hydratet er oppløst og det er gasskonsumet faller tilbake til 0 [figur av A. Hanekamhaug].

4.3 Usikkerhet og standardavvik.

I de utførte forsøkene forbindes det en del usikkerhet i målingene i form av tekniske, systematiske og tilfeldige målinger. I alle resultatene og utregningene er det tatt med standardavvik for modellene som er brukt (dvs. at alle måledata og utregningsdata, ikke usikkerhet fra utstyr og apparat). De tilfeldige usikkerhetene baserer seg på avlesninger av loggedata og tabeller med informasjon av utførte forsøk. Her kan det være noen avvik ved unøyaktighet, da det ikke var like lett å velge det mest riktige PSN på enkelte forsøk. Noen ganger kan det bli hydratdannelse i systemet, uten at de vokser noe særlig, og derfor utgjør bare en mindre temperaturforandring som kan være vanskelig å bestemme.



Figur (20): Grafen til venstre viser at det er noe verre å finne punktet for hydratdannelse enn i grafen til høyre. Punktet blir funnet i tabellene som utgjør loggedataene, og ved logging hvert 3 sekund kan det være vanskelig å finne det riktige punktet uten noe særlig indikasjon på temperatur eller trykkforandring, som grafen til venstre viser [figur av A. Hanekamhaug].

I tillegg er forsøkene utført ved HEN, noe som gjør forsøkene enda mer stokastiske enn ved en HON (HON egentlig bare mulig i teorien). For god nøyaktighet er det derfor viktig å ha et tilstrekkelig antall forsøk [1], noe som etter min mening kunne vært nødvendig i denne oppgaven (altså en økning i antall forsøk), hvor det ble utført 6-8 forsøk i hvert eksperiment. Se for eksempel forskjellen på temperaturen ved hydratdannelse med DIW i de to grafene i figur (20) over, noe som tilsier stor spredning av sannsynligheten for hydratdannelse.

I HEN har renheten i systemet mye å si for utfallet, og hvis cellen ikke ble rengjort like godt hver gang, kan dette ha forandret på forsøkets resultat. I tillegg, som et avvik fra normalen, er underkjølingen ved dannelse av hydrat apparatavhengig og ikke en universal parameter for alle typer utstyr. Til gjengjeld er underkjølingen et mindre avvik fra apparat til apparat så lenge målingene refererer til det samme forholdet i det samme apparatet.

De tekniske og systematiske usikkerhetene er bundet opp mot apparater og utstyr. Disse usikkerhetene er ikke tatt med i noen utregninger da det heller ble satt et endelig standardavvik for resultatene.

5. Resultat og diskusjon

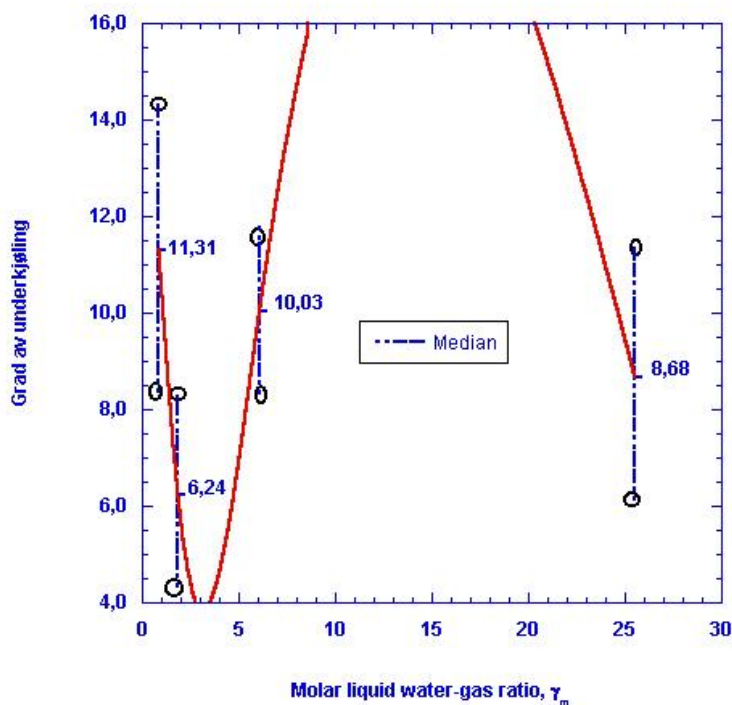
5.1 Del I – Effekt av molar vann – gass forhold

De målte verdiene til effekten av de molare vann – gass forholdene på induksjonstid og underkjøling i PSN av SNG2 er presentert i Tabell 2. Tabellen viser den gjennomsnittlige underkjølingen ΔT , og den gjennomsnittlige induksjonstiden etter henholdsvis formel (I) og (II), med det tilhørende standardavviket. Gjennomsnittet er basert på totalt 7 forsøk for hver molar vann – gass forhold (γ_m). Større tabelloversikt finnes i APPENDIKS A.

Initialt molar vann – gass forhold (γ_m).	Induksjonstid (min)	Underkjøling (°C)
0,8508	114,54±31,20	11,31±3,05
1,8378	62,91±20,27	6,24±2,02
6,0455	100,68±19,00	10,03±1,79
25,5253	86,95±26,78	8,68±2,66

Tabell 2. Tabell viser resultater av nuklasjonsforsøk med varierende molar vann – gass forhold (γ_m) i cellen.

Figuren under viser den gjennomsnittlige graden av underkjølingen $\pm$ SD for de forskjellige molare vann – gass forholdene.

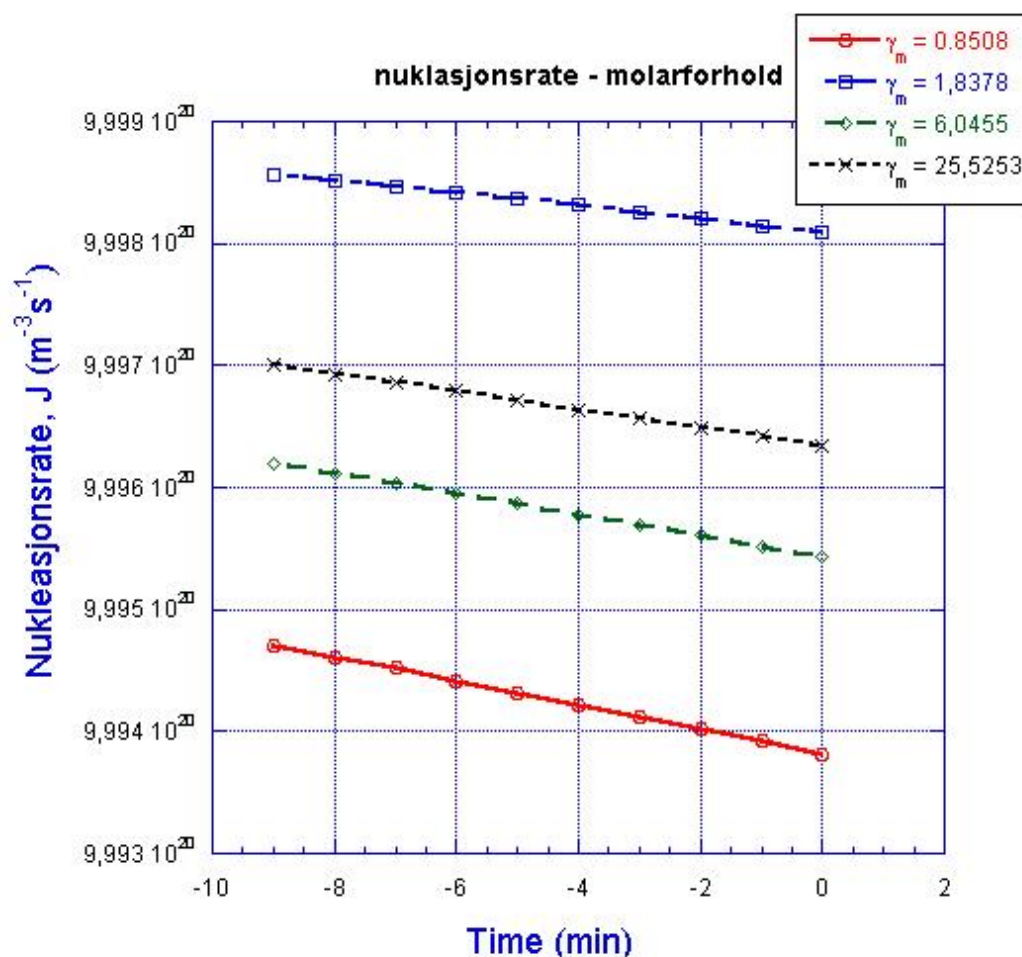


Figur (21). Grafen viser graden av underkjøling som en funksjon av molar vann – gassforhold. Den røde kurven er den kubiske spliden innpasset i den gjennomsnittlige underkjølingen for å vise forandringen i ΔT mellom de forskjellige molare vann – gass forholdene.

I [3] konkluderer Wei Ke med at standardavviket øker ved økning i det molare forholdet mellom vann og gass, som tydelig indikerer at jo høyere molart forhold mellom vann og gass, jo mer stokastisk er nukleasjonsprosessen. Dette er ikke tilfellet for forsøkene utført i denne oppgaven. I dette tilfellet er det helt motsatt. Her er det minste molare forholdet mellom vann og gass det mest stokastiske. Økningen av det molare vann – gass forholdet ser deretter ikke ut til ha noen videre effekt på standardavviket. Dette kan være fordi at det ble utført for få forsøk til å kunne få et godt nok resultat til å trekke en fullstendig konklusjon på om det molare vann – gass forholdet øker standardavviket ved økt forhold.

5.1.1 Nukleasjonsrate

Basert ut i fra formel (IIIa) ble den gjennomsnittelige nukleasjonsraten for de forskjellige molare forholdene mellom vann og gass kalkulert langs kjøleprosessen for de siste 10 minuttene før hydratdannelse. I figuren under er punktet for spontan hydratdannelse satt til tiden 0, og tiden før PSN satt til negativ tid for å vise en nedtelling til PSN.



Figur (22). Gjennomsnittelig nukleasjonsrate, $J \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$ over de siste 10 minuttene mot PSN for de forskjellige molare forholdene mellom vann og gass.

Ut fra figur (22) kan en se at det molare vann – gass forholdet (γ_m) ikke har noen signifikant effekt på nukleasjonsraten siden alle tallene er relativt nærme verdien av den kinetiske

faktoren på $1.0 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Det er faktisk bare en differanse på 0,05 % fra den høyeste til den laveste verdien. Det som interesserer meg ved grafen av nukleasjonsraten er at det molare forholdet for vann og gass ved 20 ml vann i cellen har den høyeste nukleasjonsraten. Dette var også tilfellet for sI hydrat ved forsøk utført av Wei Ke [3]. Den mer vanlige heterogene nukleasjonen, som også blir utført i dette tilfellet blir normalt kontrollert av urenheter eller overflate areal i kontakt med væskefasen i systemet. Dette er fordi mer overflate reduserer terskelen for grenseflatespenningen, og den kritiske størrelsen for hydratdannelse minker [3], noe som øker nukleasjonsraten.

Ved 20ml vann og en rørate på 660 rpm inne i cellen vil vannet bli kastet inn i celleveggen og nærmest dekke hele veggen, noe som øker overflatearealet. Grunnen til at jeg tror 20 ml vann kan dekke mer av cellen enn 10 ml og 50 ml (og 100ml) er at 10ml er for lite vann til å dekke nok overflate, og har derfor også den lavest nukleasjonsraten. 50 ml blir igjen litt for mye til at vannet blir kastet høyt nok oppover veggen på innsiden av cellen, da det i tillegg vil være mer vann i gass fasen ved 20 ml vann enn ved 50 ml vann pga den mindre mengden vann (lettere å bevege med større rom for bevegelse) som blir kastet rundt i cellen. Ved 100 ml vann vil det begynne å dekke det samme overflatearealet og derfor nå omtrent den samme nukleasjonraten. Overstående er én mulig forklaring, men den er på ingen måte dokumentert.

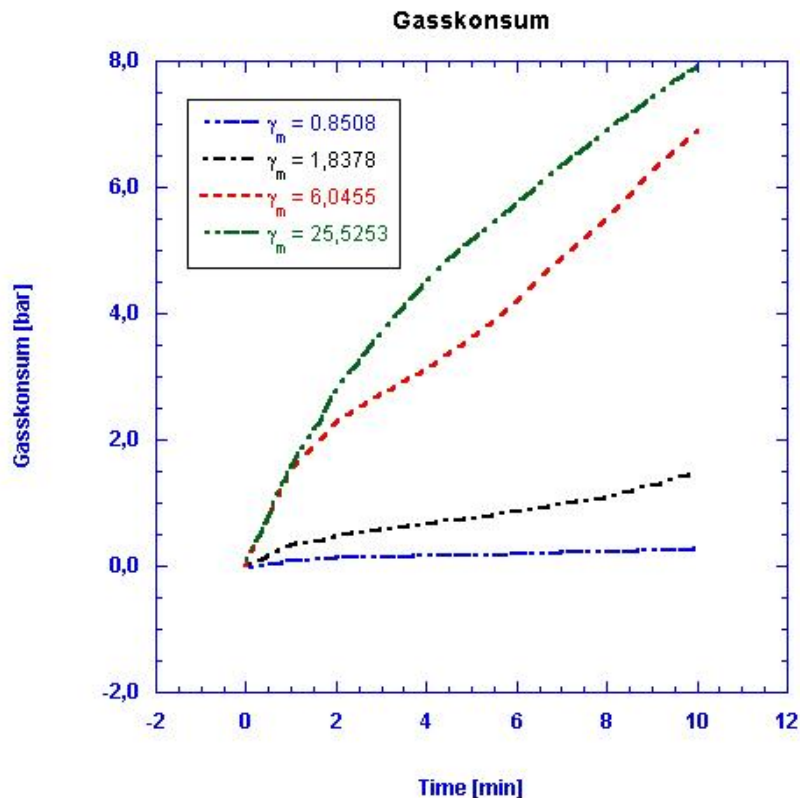
5.1.2 Krystallvekst

Siden den gjennomsnittlige nukleasjonsraten for de molare vann – gass forholdene ble bestemt i løpet av de 10 siste minuttene før PSN vil derfor krystallveksten bli bestemt i løpet av de 10 første minuttene etter PSN. Den reelle gassformelen er brukt for å finne gasskonsumet, som forklart i avsnitt 4.2, der kompressibilitetsfaktoren $z = 0,796345$. Kompressibilitetsfaktoren for SNG2 ble funnet ved bruk av dataprogrammet AGA8, og holdt konstant ved alle utregninger selv om det er noen små forandringer i trykk og temperatur. Dette er også grunnen til at det bare blir målt krystallvekst de første 10 minuttene etter PSN, hvor trykk og temperaturforandringene er så små at forandringen i kompressibilitetsfaktoren kan neglisjeres [3]. Også i diskusjonen er det tatt med det støkiometriske mol forholdet av sII hydrat, som er 5,67. Hvordan man kommer frem til dette tallet er forklart i APPENDIKS B.

Noen forskningsgrupper [21,22] har funnet ut at graden av underkjøling kan påvirke krystallveksten til sI hydrater, det er derfor prøvd å holde en relativt lik underkjøling. Det er derimot noen avvik, men dette kan sees tilbake i resultatene, noe som bekrefter det samme resultatet for sII hydrat som for sI hydrat. Tabellen under viser krystallveksten for de forskjellige molare forholdene mellom vann og gass.

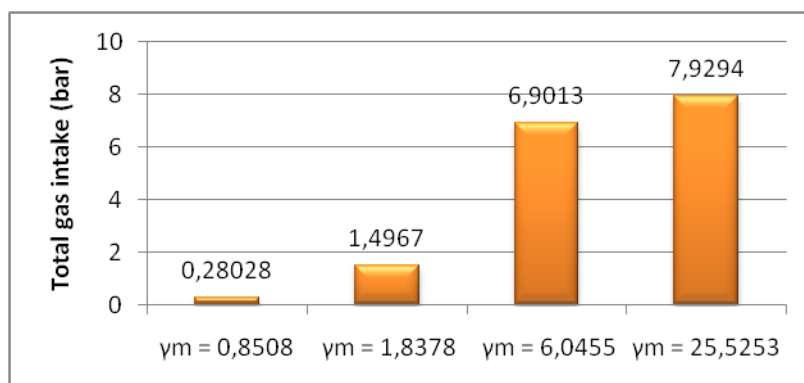
Initialt molar vann – gass forhold (γ_m).	Total gasskonsum (mol).	Initial krystallvekstrate (mol/min)	Gjennomsnittlig krystallvekstrate (mol/min)
0,8508	0,0080	0,00075	0,0008
1,8378	0,0100	0,00096	0,0010
6,0455	0,0350	0,00453	0,0035
25,5253	0,0192	0,00184	0,00192

Tabell 3. Resultater av krystallveksteksperimentene med den varierende mengden av molar vann – gass forhold.



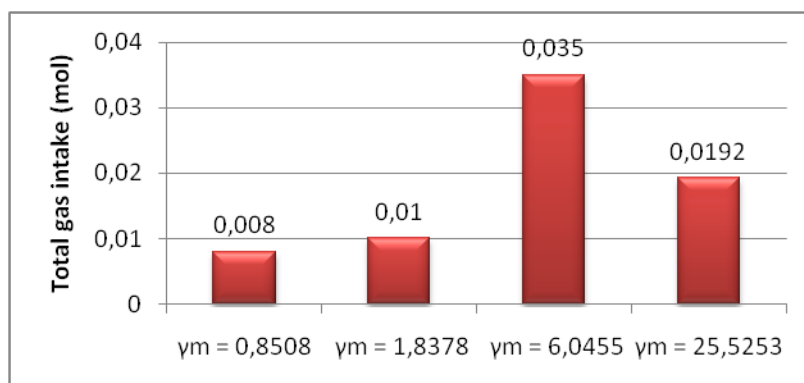
Figur (23). Viser gasskonsumet i bar i løpet av de 10 første minuttene etter PSN ved de forskjellige molare forholdene mellom vann og gass.

Figuren over og figuren under illustrerer at trykket i cellen synker forttere ved et høyere molart vann – gass forhold. Dette er forventet da mengden og volumet for gass minker med økt γ_m , og gir derfor et større trykkfall ved konsumering av gassen. Grafen illustrerer derimot ikke mengden gass konsumert i et molart forhold, noe som vi er ute etter for å sammenligne de molare forholdene mellom vann og gass med det molare konsumet.

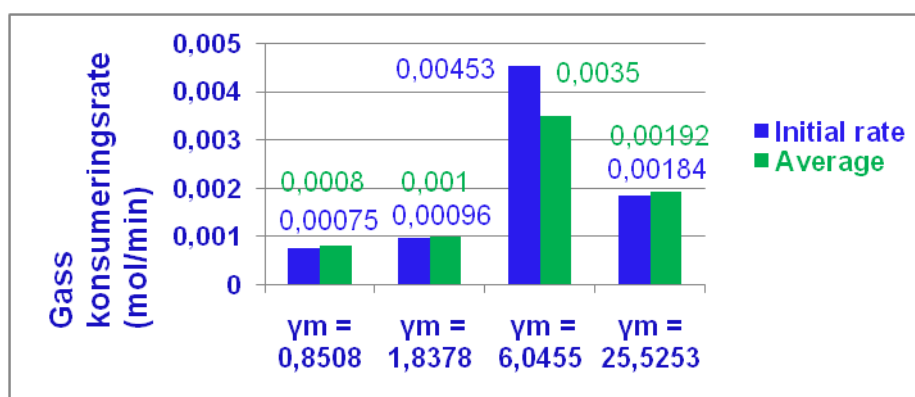


Figur (24). Viser den totale gasskonsumeringen i bar.

Figurene på neste side viser en tidsavhengig gasskonsumering i mol og gasskonsumeringsraten i mol/min.



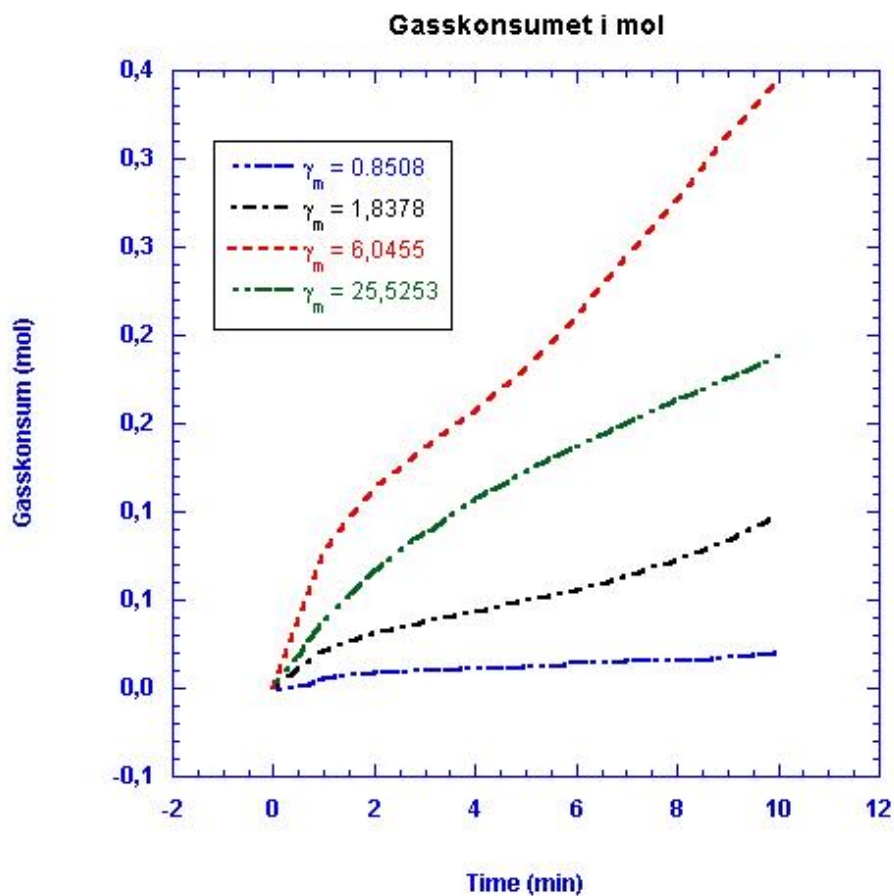
Figur (25). Viser totale gassinntaket i mol



Figur (26). Viser initialt (blå) og gjennomsnittelig (grønn) grad av gasskonsum i mol/min i løpet av de første ti minuttene etter PSN.

Ved først å se på underkjølingen til de forskjellige molare vann – gass forholdene, som er henholdsvis 6,13 °C, 7,23 °C, 10,87 °C og 7,74 °C for molforholdene presentert fra venstre til høyre i figur (26) over, kan en se at det molare forholdet, som hadde størst underkjøling, også har størst gasskonsum i løpet av de første ti minuttene etter PSN. Dette bekrefter teorien om at graden av underkjøling kan påvirke graden av krystallvekst.

I de fire utfallene som er illustrert over er det en stor variabel i forhold til det støikiometriske mol forholdet til sII hydrat. Støikiometri betyr i denne sammenheng at alle hulrommene i hydratstrukturen fylles med gassmolekyler. Det støikiometriske molforholdet mellom vann og gass er satt til 5.67, noe som er ganske nærme det molare vann – gass forholdet til 50 ml DIW i en isochorisk celle med 145 ml. Vi har da utfall fra en region der det er et stort overtall av gassmolekyler for hydratet, en region der det er omtrent like mange gassmolekyler som hulrom i hydratstrukturen, og en region der det er et mindretall av gassmolekyler enn hulrom i hydratet. Ut fra dette er det antatt at den molare verdien som er nærmest verdien for støikiometrien vil konsumere mest gass, og ut i fra tabellene ser det også slik ut. I tillegg er den støikiometriske verdien bare teoretisk, da det er nærmest umulig å fylle alle hulrommene med gass, slik at verdien vil nok ligge litt høyere [ref. e-mail Hailu K.A.]. Fra sI hydrat ligger den reelle støikiometriske verdien på 5.9 med den teoretiske på 5.75. Dette tilsier at den støikiometriske verdien for sII hydrat ligger enda nærmere det molare vann – gass forholdet til 50 ml i denne oppgaven, som igjen kan være grunnen til det høyere gasskonsumet relativt til de tre andre molare vann – gass forholdene. Utenom dette er det ikke tegn til signifikante forandringer i vekst av hydrater med henhold til de molare vann – gass forholdene.



Figur (27). Viser gasskonsumet i mol i løpet av de 10 første minuttene etter PSN ved de forskjellige molare forholdene mellom vann og gass. Det observeres at $\gamma_m = 6,0455$ er den største konsument. PS: FIGUREN INNEHOLDER EN FEIL. GASSKONSUMET I MOL PÅ Y-AKSEN SKAL VÆRE EN TIENDEL AV VERDIEN GITT PÅ FIGUREN. OPPDAGET MANDAG 16. MAI. 2011.

5.2 Del II – Effekt av kjølerate

Fordi nukleasjon av hydrater krever transport av gassmolekyler, vil det være mulig at transport av varme kan ha en effekt på hydratdannelsesprosessen [19]. Med bakgrunn i dette ble det utført en rekke forsøk for å se om kjøleraten dT/dt har noe å si i dannelsen av sII hydrat. Som nevnt vil alt annet enn kjøleraten bli beholdt konstant ved alle forsøk for å finne effekten av kjøleraten alene. Forsøkene ble utført med 10 ml DIW, som tilsier et overskudd av gassmolekyler i systemet. Det blir lagt vekt på tolkning av nukleasjonsraten og krystallveksten. I likehet med Del I vil det bli sett på de 10 siste minuttene før PSN for nukleasjon og de 10 første minuttene etter PSN for krystallvekst. Det anbefales å lese i referanse [19] for å få full oversikt over teoretiske formler for varmetransport, entropi og massetransport utenom nukleasjon og krystallvekst.

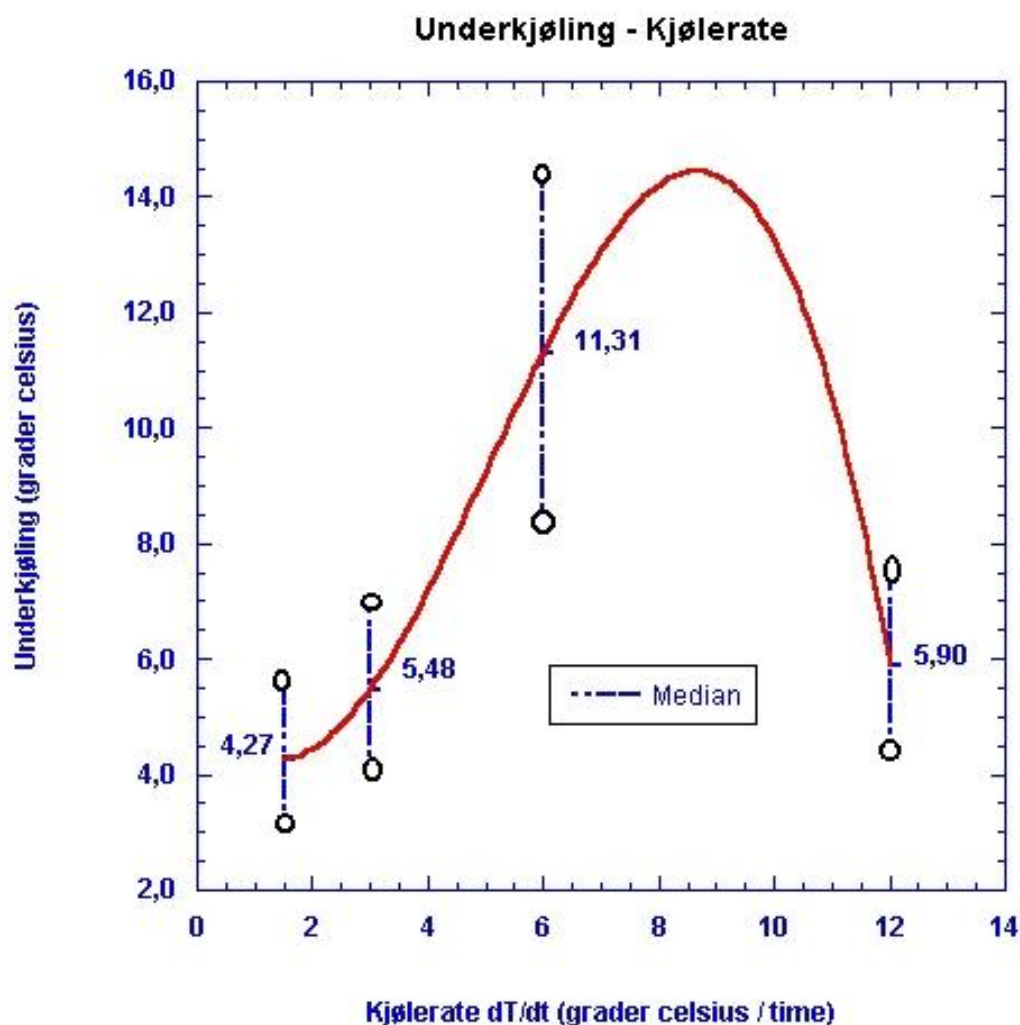
De målte verdiene til effekten av kjøleraten på induksjonstid og underkjøling i PSN av SNG-2 er presentert i Tabell 4. Tabellen viser den gjennomsnittlige underkjølingen ΔT , og den

gjennomsnittelige induksjonstiden etter henholdsvis formlene (I) og (II), med det tilhørende standardavviket. Gjennomsnittet er basert på totalt 6 forsøk for hver kjølerate. Grunnen til at forsøkene av krystallvekst ikke blir tatt med i gjennomsnittet av induksjonstid og underkjøling er fordi forsøkene av krystallvekst ble utført med 100ml DIW, altså et overskudd av vannmolekyler. Større tabelloversikt finnes i APPENDIKS A.

Kjølerate dT/dt (°C/h)	Induksjonstid (min)	Underkjøling (°C)
12 (11.96±0,01)	29,61±7,72	5,90±1,54
6 (5,93±0,06)	114,54±31,20	11,31±3,05
3 (2,96±0,03)	111,34±30,81	5,48±1,48
1,5 (1,46±0,01)	157,67±35,51	4,27±1,22

Tabell 4. Resultater fra nukleasjonsforsøk ved de forskjellige kjøleratene.

Figuren under viser den gjennomsnittelige graden av underkjølingen ±SD for de forskjellige kjøleratene.

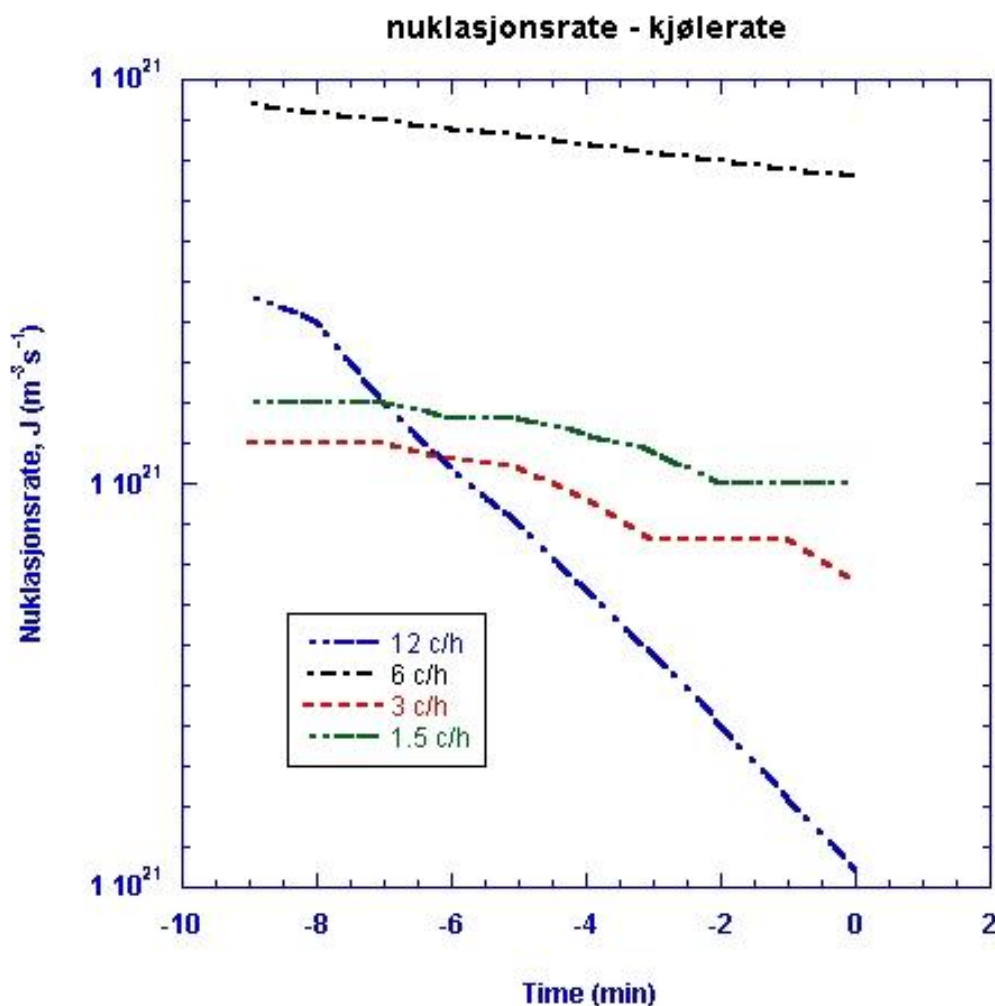


Figur (28). Grafen viser graden av underkjøling som en funksjon av kjøleraten. Den røde kurven er den kubiske spliden innpasset i den gjennomsnittelige underkjølingen for å vise forandringen i ΔT mellom de forskjellige kjøleratene.

Fra figur 21 og figur 28 er lett å konkludere med at de første 6 forsøkene som ble gjort tidlig i vinter (forsøk med 10 ml DIW og en kjølerate på 6 °C/h) for Del I er noe avvikende fra resten av samtlige forsøk utført i hele denne oppgaven. Siden Del II inneholdt en kjølerate på 6 °C/h med 10 ml DIW var det naturlig å bruke de samme resultatene fra Del I i Del II. Dette kan se ut til å være et dårlig valg da disse forsøkene avviker så mye i forhold til resten, noe som har en større betydning for resultatet når så små marginer skal diskuteres. Hadde dette blitt oppdaget på et tidligere tidspunkt ville det nok blitt tid til en ny gjennomgang av forsøk for akkurat dette, og kanskje ville det blitt et mer vennlig resultat.

5.2.1 Nukleasjonsrate

Basert ut i fra formel (IIIa) ble den gjennomsnittelige nukleasjonsraten for de forskjellige kjøleratene dT/dt kalkulert langs kjøleprosessen for de siste 10 minuttene før hydrattdannelse. I figuren under er punktet for spontan hydrattdannelse satt til tiden 0, og tiden før PSN satt til negativ tid for å vise en nedtelling til PSN.



Figur (29). Gjennomsnittelig nukleasjonsrate, J ($m^3 s^{-1}$) over de siste 10 minuttene mot PSN for de forskjellige kjøleratene.

De utregnede resultatene for nukleasjon, som vist grafisk i figur (29), viser ingen tegn til at kjøleraten har noe signifikant å si for nukleasjonsraten, da alle nukleasjonsratene holder seg i

området til den kinetiske faktoren, K_j , på $1 \cdot 10^{21}$. Grunnen til dette er at både underkjølingen og induksjonstiden er relativt like, selv med den store forskjellen på kjøleratene. Med distribusjons funksjon for sannsynlighet ved nukleasjon av hydrater vil det være mulig å sette nukleasjonsraten opp mot induksjonstiden, og finne sannsynligheten for nukleasjon ved de forskjellige induksjonstidene basert på kjøleraten dT/dt . Ved en slik graf kan det være lettere å se effekten av kjølerate på nukleasjonstid, men det må igjen være større forskjell på induksjonstiden ved en slik modell på like linje med den som blir brukt i denne oppgaven. Som et eksempel har vi kjøleratene 6 °C/h og 3 °C/h ; der induksjonstiden til $dT/dt = 6\text{ °C/h}$ er lengre enn induksjonstiden til $dT/dt = 3\text{ °C/h}$, selv om (hvis vi ser bort ifra tilfeldigheten ved hydratdannelse) induksjonstiden til $dT/dt = 3\text{ °C/h}$ burde være dobbelt så stor/lang ved at det bare blir fjernet halvparten så mye varme over samme tidsperiode.

Ved en $dT/dt = 12\text{ °C/h}$ blir det fjernet relativt mye varme fra systemet i forhold til de lavere kjøleratene. Dette kan også være grunnen til den brattere nukleasjonsratekurven, da varmekapasiteten til vannet kan være en påvirkende faktor. Også ved en slik størrelse på kjøleraten vil det være kaldere langs veggene på innsiden av cellen enn i cellen generelt. Propan vil derfor samle seg langs veggene i cellen for å danne sII hydrat der temperaturen er lavest og derfor skyve metan til side. Dette kan bety at det ikke blir nok metan tilstede ved å okkupere og stabilisere de små hulrommene i hydratstrukturen, noe som forsinker nukleasjonsprosessen. I tillegg kan dannelse av hydrat ved denne kjøleraten også dannes før det blir registrert av temperatursensoren.

5.2.2 Krystallvekst

Utrekningen av gasskonsumet for krystallvekst i de forskjellige kjøleratene ble utført på samme måte som forklart i avsnitt 5.1.2. Også denne gangen er det fokusert på de ti første minuttene etter PSN. Kompressibilitetsfaktoren, z , er beholdt fra tidligere. Det som er nytt her er at alle forsøkene er gjennomført med 100ml DIW. Dette tilsier et overskudd av vannmolekyler og gir et molart vann – gass forhold på 25,5253. Ved en slik ordning vil hydratet vokse til det ikke er mer gassmolekyler igjen til å fylle hulrommene i strukturen.

Kjølerate dT/dt (°C/h)	Total gasskonsum (mol).	Initial krystallvekstrate (mol/min)	Gjennomsnittlig krystallvekstrate (mol/min)
12	0,0251	0,0025	0,0050
6	0,0110	0,0010	0,0011
3	0,0379	0,0036	0,0018
1,5	0,0091	0,0009	$2,275 \cdot 10^{-4}$

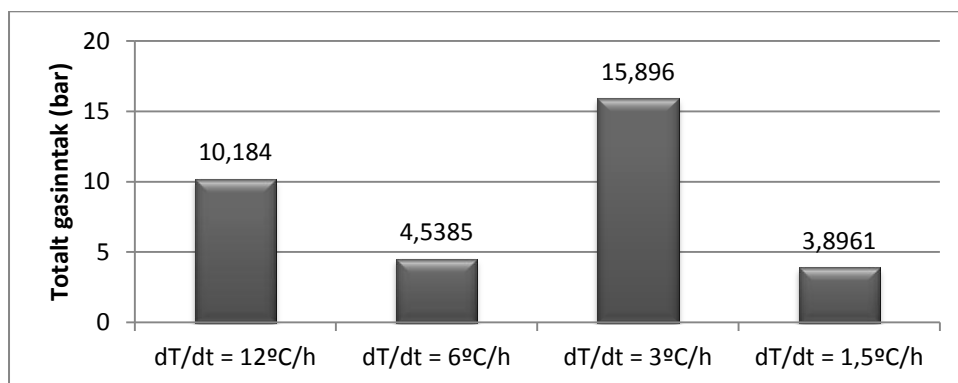
Tabell 5. Viser resultatene fra krystallvekst eksperimenter ved de forskjellige kjøleratene.

Slik det er blitt oppfattet er kjøleraten tidsavhengig og gjennomsnittlig krystallvekstrate i mol/min vil være like tidsavhengig som den gitte kjøleraten. Dette indikerer at kjøleraten har en effekt på graden av krystallvekst, men bare opp til en viss kjølerate [23].

Det skulle være muligheter for enda større gasskonsum i bar ved $dT/dt = 6\text{ °C/h}$ og 1.5 °C/h med tanke på det molare forholdet mellom vann og gass. Det er noe underlig med resultatene som får hydratvekst til å virke som en stokastisk prosess, noe den ikke er. Ved analyse av kjølerate har Wei Ke tidligere kunnet konkludere med at hydratvekst er en fortsettende

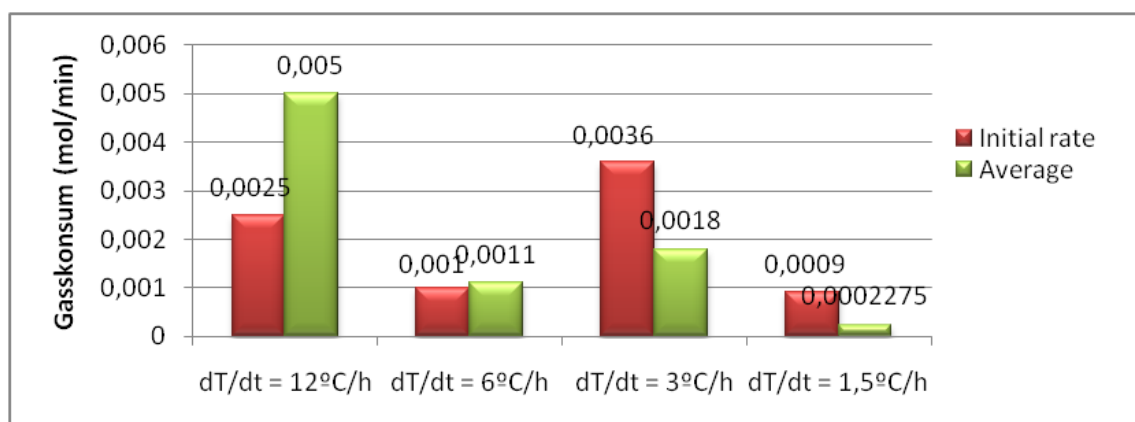
krystalliseringsprosess [23]. Det er derfor vanskelig å trekke en rød tråd fra resultatene i denne oppgaven til en god konklusjon.

Det er mulig at de første 10 minuttene etter PSN er en tidsbegrensning som er alt for liten til å observere og konkludere med noen signifikant effekt i krystallvekst. En større tidsperiode ville kanskje gitt et bedre inntrykk av den fortsettende krystalliseringsprosessen, spesielt ved de lavere kjøleratene.

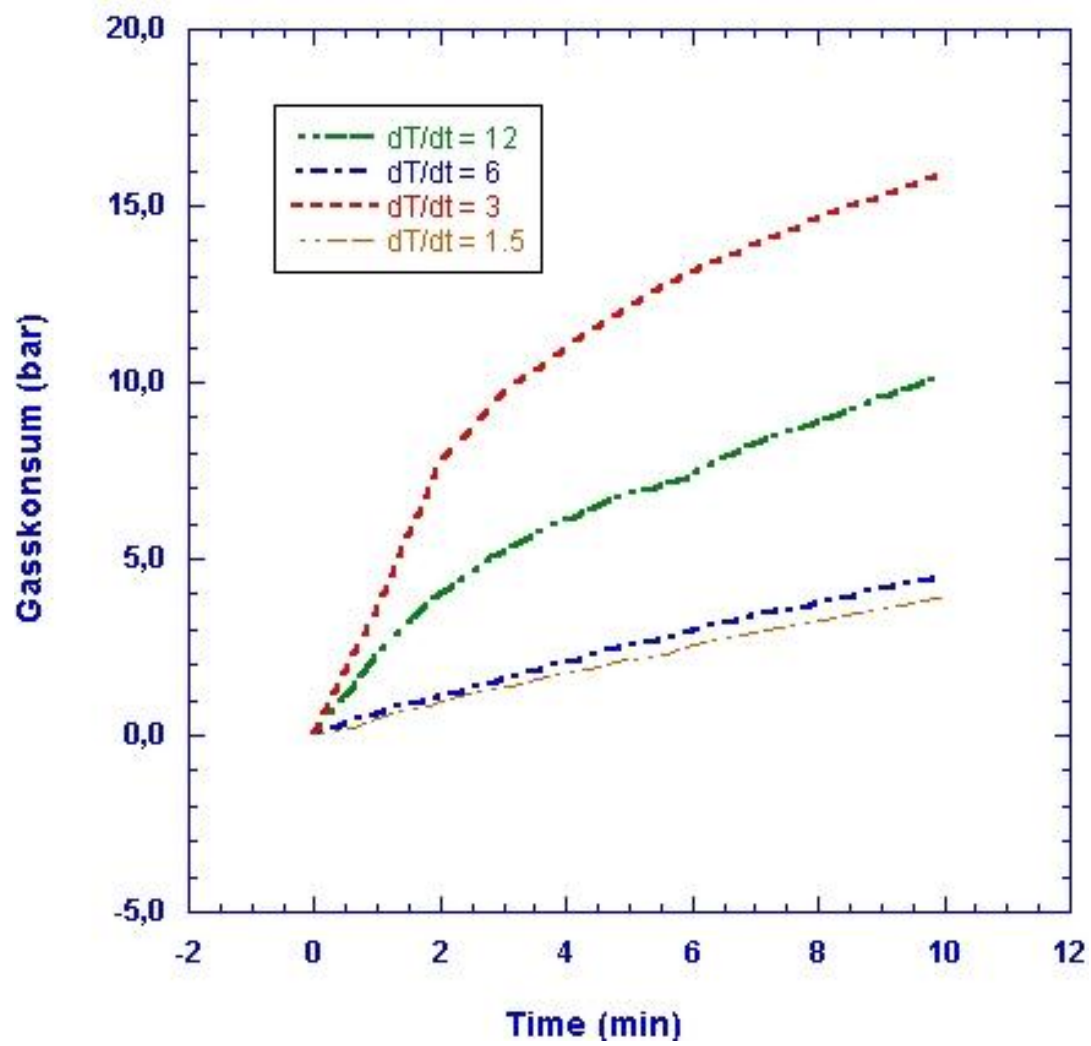


Figur (30). Oversikt over det totale gassinntaket i hver grad av kjøling.

I figur 31 kan det observeres at kjøleraten har en økende effekt på krystallveksten av hydrater ved en økende grad av kjøling. Dette samsvarer med de observerte effektene for sI hydrat [23].



Figur (31). Gasskonsumet i mol pr. min i de forskjellige kjøleratene.



Figur (32). Grafisk fremvisning av gasskonsumet i bar ved de første 10 minuttene etter PSN med de forskjellige kjøleratene.

6 Konklusjon

I denne oppgaven er det blitt presentert studier av effekten av molar vann- gass forhold (γ_m) og kjølerate på nukleasjonsrate og krystallvekst i sII hydrat. Resultatene tilsier at en økning på 0,8508 til 25,5253 i det molare vann – gassforholdet hadde lite eller ingenting å si på verken gjennomsnittlig nukleasjonsrate eller krystallvekst. Imidlertid ble det observert at moderate γ_m verdier i nærheten av et teoretisk støkiometrisk hydratnummer, 5,67 til 6, konsumerte mer gass i krystallvekst, sammenlignet med γ_m verdier med overflødig mengde av gassmolekyler eller vannmolekyler.

Resultatene for effekten av kjølerate på nukleasjon og krystallvekst kan konkluderes med liten eller ingen effekt på gjennomsnittlig nukleasjonsrate, og en mer signifikant effekt på krystallvekst. Det som også kan konkluderes er at observasjoner for krystallvekst i en periode på 10 minutter kan være for lite ved lave kjølerater, da det er mulig at prosessen ikke har stabilisert seg etter PSN.

Utenom det overgående, ble det observert at nukleasjon av hydrater er en stokastisk prosess, noe som stemmer med tidligere konklusjoner om fenomenet.

7 Forslag til fremtidig arbeid

Med denne oppgaven som bakgrunn er det mange muligheter for fremtidig arbeid, uten å være sikker på hva som allerede er utforsket. I den økende trangen til å finne lavdose inhibitorer som hindrer hydratdannelse selv på de dypeste brønnene vil metodene utført i denne oppgaven hjelpe til å bestemme egenskapene til inhibitorene som blir testet. Denne oppgaven baserer seg på de mest grunnleggende prinsippene i hydratdannelse, der systemet er fraværende fra kinetiske inhibitorer og anti agglomerater. Ved å utføre et prosjekt i større skala enn denne oppgaven kan det være mulig å kartlegge effekten av ulike inhibitorer ved de forskjellige molare forholdene mellom vann og gass, og kjølerate.

Det kan i tillegg utføres et relativt større antall forsøk med samme prinsipp og utgangspunkt som denne oppgaven, og med det få en bedre oversikt over effekten av kjøleraten i krystallvekst. Det kan også utføres flere forsøk ved forskjellige moderate mengder molare vann – gass forhold for å kunne tilsi et reelt støkiometrisk hydratnummer.

8 Referanser

1. Sloan E.D, Koh C.A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases – Third Edition*. 2008, CRC Press, Taylor & Francis Group. ISBN-13:978-0-8493-9078-4 (hardcover).
2. Keeling Eric S. *Effekt av Silikapartikler på Kinetiske Hydrat Inhibitorer (KHI) og Deres Evne til å Hindre Dannelse av Gasshydrater i et Metan-vann system med Struktur I Hydrat*. I: IPT kandidatoppgave, 2009, Universitetet i Stavanger: Stavanger.
3. Ke W, Svartås Thor M. *The Effect of Molar Liquid Water-Gas Ratio on Methane Hydrate Formation*. I: *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011.
4. Carroll J. *Natural Gas Hydrates – A Guide for Engineers*. 2009, Gulf Professional Publishing, Elsevier Inc. ISBN: 978-0-7506-8490-3.
5. TAMU – Pemex, Offshore Drilling Lesson 12B – Hydrates. PowerPoint presentation finnes på:
http://www.pe.tamu.edu/schubert/public_html/Pemex%20Offshore%20Drilling/12B.%20Hydrates.ppt
6. Makogon Y.F. *Hydrates of Hydrocarbons*. 1997, PennWell Publishing Company. ISBN: 0-87814-718-7.
7. Høvring E. *Effekt av PVCap-6K I konsentrasjoner på 50, 100, 500, 1000, 2000, 3000 og 5000 ppm på nukleasjon og krystallvekst til struktur II SNG-7 (Synthetic Natural Gas 7 somponent) hydrat*. I: IPT Kandidatoppgave, 2010, Universitetet i Stavanger: Stavanger.
8. Espedal A. *Effekt av kinetiske hydrat inhibitorer (KHI) på stabilitet og smelte kinetikk i et metan – vann system med struktur I hydrat*. I: IPT Kandidatoppgave, 2009, Universitetet i Stavanger, Stavanger.
9. http://climateprogress.org/wp-content/uploads/2008/04/methane_hydrate.jpg
Hentet 2. Mai 2011 23:35
10. Hydrogenbindinger i vann:
<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/ed/Wasserstoffbr%C3%BCckenbindungen-Wasser.svg/220px-Wasserstoffbr%C3%BCckenbindungen-Wasser.svg.png>
11. Boye N.C. ”Kjemi og miljølære”. 3. utgave 2006. Gyldendal Norsk Forlag AS. ISBN-13: 978-82-05-34239-2
12. Boye N.C. ”FASIT med kommentarer til kjemi og miljølære”. 4. utgave 2008. Gyldendal Norsk Forlag AS. ISBN: 978-82-05-38213-8
13. Cappelen P.T, Dalen K.P, Hanssen K.F, Roseng L, Tryti S. ”Tabeller og formelsamling” 8. utgave 4. opplag 2006. Gyldendal Norsk Forlag AS ISBN-13: 978-82-05-29487-5
14. Sire J. ”Chemical Data – Tabell og formelsamling for generell kjemi”. 3. opplag 2006. Fagbokforlaget Vigmostad & Bjørke AS. ISBN 82-7674-152-5
15. http://chem.ps.uci.edu/~kcjanda/Group/images/512_ch4.jpg
16. Figur hentet fra hjemmesiden til Heriot Watt University, illustrert av Thor Martin Svartås.

17. Osegovic J.P, Tantro S.R, Holman S.A, Ames A.L, Max M.D. “*Growth Kinetics of Ethane Hydrate from a Seawater Solution at an Ethane Gas Interface*”. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007; 56:42-46
18. Kashchiev D, Borrissova A, Hammond R.B, Roberts K.J. “*Effect of cooling rate on the critical undercooling for crystallization*”. I: *Journal of Crystal Growth*, 312 (2010) 698-704.
19. Hailu K. A, Svartås T.M. “*Multicomponent Gas Hydrate Nucleation: The Effect of the Cooling Rate and Composition*”. I: *Energy Fuels* 2011, 25, 42-51.
DOI:10.1021/ef1011879. Department of Petroleum Engineering, Faculty of Science and Technology, University of Stavanger.
20. Ke W, Svartås T.M, Hailu K.A. “*An Experimental Study on sI Hydrate Formation in Presence of Methanol, PVP and PVCap in an Isochoric Cell*” I: *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011.
21. Freer E.M, Selim M.S, Sloan E.D. Methane Hydrate Film Growth Kinetics. *Fluid Phase Equilibria*, 2001; 185:65-75
22. Uchida T, Ikeda I.Y, Takeya S, Ebinuma T, Nagao J, Narita H. “*CO₂ Hydrate Film Formation at the Boundary between CO₂ and Water: Effects of Temperature, Pressure and Additives on the Formation Rate*”. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237-239:383-387.
23. Ke W, Svartås T.M. ”Effects of Stirring and Cooling on Methane Hydrate Formation in a High – Pressure Isochoric Cell”. I: *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011.
24. Svartås T. M. Forelesning i BIP170 Produksjonskjemi ved UiS. Side 5/25 i PPpresentasjon #1 – Basisegenskaper. Hentet fra www.itslearning.com. Kan sendes ved forespørsel.
25. Svartås T.M. Forelesning i BIP170 Produksjonskjemi: 02 hydrate – prediction and prevention, 2010, side 35-77 av totalt 90. Hentet fra www.itslearning.com. Kan sendes ved forespørsel.

PS. Ref. 11-13 er brukt i utregninger.

APPENDIKS

APPENDIKS A

En større oversikt over tabellverdier brukt i oppgaven.

Del I:

Water-gas mass ratio tests (Part I)

$T^{\circ}\text{C}$ = water temperature in cell when hydrates form ($T_w^{\circ}\text{C}$)

10 ml Water

Ved Hydratdannelse:

	P bar	T °C	Teq °C	$\Delta T^{\circ}\text{C}$
Forsøk #1	91,13	16,01	22,14	6,13
Forsøk #2	88,22	10,96	21,95	10,99
Forsøk #3	88,72	11,88	21,98	10,01
Forsøk #4	86,2	6,99	21,81	14,82
Forsøk #5	87,25	9,08	21,88	12,8
Forsøk #6	87,11	8,77	21,88	13,11
Forsøk #7	91,31	16,83	22,15	5,36

Can be used as growth test

(100ml water)

standard deviation

3,04647337

20 ml Water

	P bar	T °C	Teq °C	$\Delta T^{\circ}\text{C}$
Forsøk #1	88,93	12,2	22	9,8
Forsøk #2	91,19	16,43	22,14	5,71
Forsøk #3	92,54	18,81	22,22	3,41
Forsøk #4	91,7	17,34	22,17	4,83
Forsøk #5	91,11	16,31	22,14	5,83
Forsøk #6	90,31	14,86	22,09	7,23
Forsøk #7	90,62	15,23	22,1	6,87

growth

standard deviation

2,02058572

50 ml Water

	P bar	T °C	Teq °C	$\Delta T^{\circ}\text{C}$
Forsøk #1	89,43	13,05	22,03	8,98
Forsøk #2	89,51	13,26	22,03	8,77
Forsøk #3	89,73	13,82	22,04	8,22

Forsøk #4	87,57	9,77	21,91	12,14	growth
Forsøk #5	90,01	14,32	22,07	7,75	
Forsøk #6	88,03	10,57	21,94	11,37	
Forsøk #7	87,62	9,81	21,91	12,1	
Forsøk #8	88,59	11,1	21,97	10,87	
standard deviation				1,7889582	

100 ml Water

	P bar	T °C	Teq °C	ΔT °C	growth
Forsøk #1	92	18,09	22,19	4,1	
Forsøk #2	88,3	11,59	21,96	10,37	
Forsøk #3	87,12	9,15	21,88	12,73	
Forsøk #4	88,57	12,39	21,97	9,58	
Forsøk #5	98,75	13,86	22,05	8,19	
Forsøk #6	89,65	13,99	22,04	8,05	
Forsøk #7	90,1	14,33	22,07	7,74	
standard deviation				2,66350646	

Del II:

Cooling rate tests (part II)

T °C = water temperature in cell when hydrates form
(Tw °C)

Ved Hydratdannelse:

12ch:

	P bar	T °C	Teq °C	ΔT °C	100ml growth
Forsøk #1	90,98	15,7	22,13	6,43	
Forsøk #2	92,47	18,53	22,22	3,69	
Forsøk #3	91,87	17,31	22,18	4,87	
Forsøk #4	89,87	13,8	22,06	8,26	
Forsøk #5	91,27	16,19	22,15	5,96	
Forsøk #6	90,45	14,96	22,09	7,13	
Forsøk #8	88,16	13,23	21,95	8,72	
Forsøk #7	91,36	17,17	22,15	4,98	

6ch:

From Part
1

10 ml Water:

Ved Hydratdannelse:

	P bar	T °C	Teq °C	ΔT °C
Forsøk #1	91,13	16,01	22,14	6,13
Forsøk #2	88,22	10,96	21,95	10,99
Forsøk #3	88,72	11,88	21,98	10,01
Forsøk #4	86,2	6,99	21,81	14,82
Forsøk #5	87,25	9,08	21,88	12,8
Forsøk #6	87,11	8,77	21,88	13,11
Forsøk #7	91,31	16,83	22,15	5,36

100ml growth

3ch:

	P bar	T °C	Teq °C	ΔT °C
Forsøk #1	92,05	18,79	22,19	3,4
Forsøk #2	89,57	15,41	22,04	6,63
Forsøk #3	89,49	16,27	22,03	5,76
Forsøk #4	91,04	17,01	22,13	5,12
Forsøk #5	91,09	17,69	22,13	4,44
Forsøk #6	89,31	15,52	22,02	7,5
Forsøk #7	86,74	9,41	21,85	12,44

100ml growth

1.5ch

	P bar	T °C	Teq °C	ΔT °C
Forsøk #1	89,81	19,77	22,05	2,28
Forsøk #2	91,7	16,31	22,17	5,86
Forsøk #3	92,45	18	22,22	4,22
Forsøk #4	91,82	16,99	22,18	5,19
Forsøk #5	92,66	18,34	22,23	3,89
Forsøk #6	92,46	18,04	22,22	4,18
Forsøk #7	91.58	17.06	22.16	5.10

100ml growth

PS: All with 10 ml water / 135 ml gas > except growth tests

APPENDIKS B

Støkiometri:

En komplett celle, 6X.2Y.46 H₂O, består av to små hulrom (5¹²) og 6 store hulrom (5¹²6²) med et totalt antall på 46 vannmolekyler. Disse 8 hulrommene danner en komplett sI celle ved å dele flater.

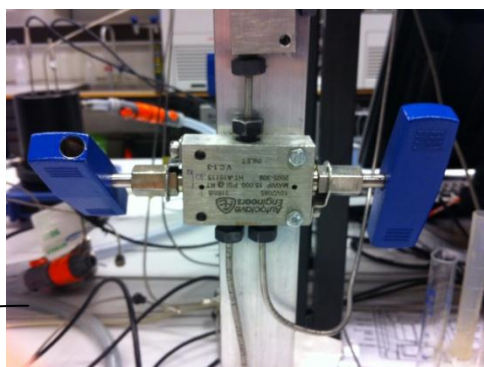
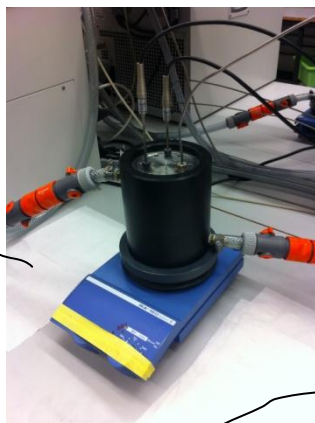
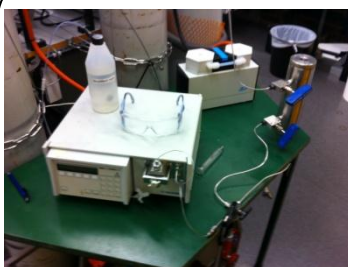
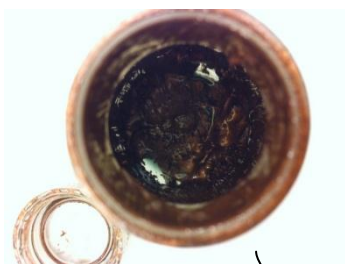
Ved støkiometri, betyr det at alle hulrom er fylt med gjestemolekyler (mettet). Et gjestemolekyl per hulrom, fører til et støkiometrisk mol forhold mellom sI hydrat, $= 46 / (2 + 6) = 5,75$

I praksis kan dette forholdet ikke nås, fordi det er kun teoretisk mulig å fylle alle hulrom. En virkelig ratio er alltid større enn 5,75. Beregninger i programvare som CSMHYD tyder på at en ratio på rundt 5.9 er mer praktisk å bruke til reell gass beregning (Ref: Hailu).

Etter samme logikk, fra tabell 2.3 [1], for sII hydrat, det støkiometriske mol forholdet, $= 136 / (16 + 8) = 5,67$

Tilsvarende kan dette forholdet ikke nås i praksis, men som en teoretisk referanse, er det nok å nevne kriteriene for hvilke prøver som har overskudd av vannmolekyler (rate > 5,67) og hvilke som har overskudd av gassmolekyler (rate < 5,67).

Alternativt utstyr:



Tang for cellen
Kobberpasta
Ventiltre
Stempelcelle
Luftrykk
Celle
Trykkmåler
Sprøytespiss