

## پیشگیری از تشکیل هیدراتهای گازی در خطوط لوله انتقال گاز در حضور بازدارنده های سینتیکی

لیلا فیضی<sup>۱</sup>، آرش رحمانی<sup>۲</sup>

۱- شرکت انتقال گاز ایران، منطقه ۸ عملیات انتقال گاز

۲- شرکت انتقال گاز ایران، منطقه ۸ عملیات انتقال گاز

: [lefekh@yahoo.com](mailto:lefekh@yahoo.com)

### چکیده :

هیدراتهای گازی کریستالهایی شبیه یخ می باشند ، اما از لحاظ ساختاری متفاوت می باشند. تشکیل هیدراتهای گازی در خطوط لوله انتقال گاز باعث جلوگیری از انتقال گاز و انسداد خطوط لوله می شود. لذا باید از تشکیل هیدراتهای گازی جلوگیری شود زیرا هزینه های گرفتگی به سبب تشکیل هیدرات بالا و فرایندی طولانی مدت می باشد. برای جلوگیری از تشکیل هیدراتهای گازی در خطوط لوله انتقال گاز از بازدارنده های شیمیایی استفاده می شود. این بازدارنده ها به دو گروه بازدارنده های ترمودینامیکی و با دارنده های سینتیکی تقسیم می شوند بازدارنده های سینتیکی با غلظت کم استفاده می شود و جلوی هسته سازی و رشد کریستال هیدرات را می گیرند. در این مقاله به بررسی بازدارنده های سینتیکی و بررسی نحوه عملکرد آنها پرداخته شده است. ترتیب کارهای انجام شده به صورت زیر است:

۱- بررسی سینتیکی تشکیل هیدرات بدون حضور بازدارنده و در حضور آن

۲- استفاده از مدل Kashchiev- Firoozabadi و داده های تجربی خطوط لوله انتقال گاز برای ترسیم نمودارهای سینتیکی تشکیل هیدراتهای گازی در حضور بازدارنده های سینتیکی

### کلمات کلیدی : هیدراتهای گازی ، بازدارنده های سینتیکی ، مدل سازی ، خطوط لوله انتقال گاز

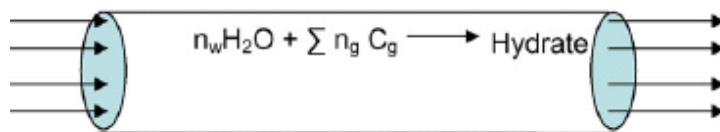
مقدمه : مولکولهای آب با ایجاد پیوند هیدروژنی با مولکولهای خود حفره هایی را ایجاد می کنند که در این حفره ها مولکولهای مهمان به تله می افتند و با تشکیل پیوند وان در والسی با مولکولهای آب کریستاله های هیدرات تشکیل می شوند. تشکیل هیدرات نیاز به داشتن شرایطی است که عبارتند از : وجود آب در خط لوله ، فشار بالا ( در خطوط انتقال گاز به علت تقویت فشار گاز، فشار همیشه بالا است )، دمای پایین ( در فصل سرد سال دمای خطوط لوله پایین می باشد) و حضور مواد تشکیل دهنده هیدرات<sup>۱</sup> مانند متان ، اتان ، دی اکسید کربن و ... [۱]. برای جلوگیری از تشکیل هیدرات چهار روش وجود دارد: ۱- کنترل فشار ( هرچه فشار کم باشد امکان تشکیل هیدرات کم می شود ولی در خطوط انتقال گاز به علت تقویت فشار گاز جهت انتقال آن این امر کاری غیر ممکن می باشد). ۲- کنترل دما (با گرم کردن سیستم توسط حرارت الکتریکی از رسیدن به نقطه تشکیل هیدرات جلوگیری می شود). ۳- حذف آب ( آب موجود در خطوط لوله را به وسیله دهیدراته کردن حذف می کنند با این وجود مقداری آب همیشه همراه گاز می باشد). ۴- تزریق بازدارنده های شیمیایی ( این بازدارنده ها جلوی تشکیل هیدرات را می گیرند و نسبت به سایر راههای موجود از اولویت برخوردارند و به صورت گسترده در صنایع گاز استفاده می شوند). از بازدارنده های شیمیایی دو گروه مهم به نام بازدارنده های ترمودینامیکی و بازدارنده های سینتیکی مورد توجه می باشند . بازدارنده های ترمودینامیکی روی تعادل

ترمودینامیکی فاز آبی اثر می گذارند و باعث می شوند نمودار تعادلی هیدرات [۱] به سمت دمای پایین و فشار بالا شیفت پیدا می کند. این مواد عبارتند از متانول، دی اتیلن گلیکول، برخی نمکها (به علت ایجاد خوردگی توسط نمکها از آنها در خطوط انتقال گاز استفاده نمی شود). این بازدارنده ها هزینه زیادی دارند و مخرب محیط زیست بوده و همچنین سمی و دارای فراریت بالایی می باشند. بازدارنده های سینتیکی رشد کریستالها و به تله افتادن هیدروکربنها در شبکه کریستالی یخ را به تاخیر می اندازند، زمان تاخیر (Induction time) زمان جریان گاز در خط لوله تا لحظه تشکیل هیدرات در شرایط عملیاتی که امکان تشکیل هیدرات وجود دارد، می باشد. اثر آنها به این شکل است که روی مولکولهای آب جذب سطحی می شوند و جلوی تشکیل پیوند شیمیایی مولکولهای گازی با آب را می گیرند. این بازدارنده ها با غلظت کم به خطوط لوله اضافه می شوند [۱،۲]. معروفترین بازدارنده سینتیکی پلی وینیل پیرولیدین (PVP)، پلی وینیل کاپرولاکتام (PVCAP)، ویلی متیل - وینیل لاکتامید (VIMA)، پلی وینیل والرولاکتام (PVVam)، پلی اکریلوپیرولیدین (PAPYD)، ترکیبات ترپلیمری (VC-713) و ترکیبی از این پلیمرها می باشد. این بازدارنده ها هزینه عملیاتی کمتری نسبت به بازدارنده های ترمودینامیکی دارند و دوستدار محیط زیست بوده و سمی نمی باشند. با اینکه هزینه خود این بازدارنده ها تقریباً ده برابر بازدارنده های ترمودینامیکی است ولی به دلیل مقدار کم مصرف آنها و کم بودن هزینه عملیاتی، هزینه بازیابی بازدارنده و... در مقایسه با بازدارنده ترمودینامیکی استفاده از این بازدارنده ها صرفه جویی اقتصادی بالاتری دارند [۳]. به دلیل اثر سینتیکی این بازدارنده ها بررسی میزان تشکیل هیدراتهای گازی (مصرف متان) در طول زمان و همچنین مدت زمان تاخیر در تشکیل هیدراتهای گازی در فشارهای مختلف مهمترین پدیده های مورد بررسی است. لذا در این مقاله سعی شده است با استفاده از مدل سازی برای سینتیک تشکیل هیدرات بدون حضور بادارنده و با حضور آن برای هیدراتهای گازی ساده نمودار مصرف متان با گذشت زمان ترسیم شود. همچنین زمان تاخیر در تشکیل هیدرات گازی بدون حضور بادارنده و با حضور آن مورد بررسی قرار گرفته است.

بررسی سینتیکی تشکیل هیدرات بدون حضور بازدارنده و با حضور آن: برای بررسی سینتیکی تشکیل هیدراتهای گازی یک خط جریانی گاز در فشار بالا و دمای پایین را فرض می کنیم که در آن هیدرات گازی تشکیل می شود، در لحظه تشکیل هیدرات فشار کمی افت کرده و دما کمی زیادتر می شود. تشکیل هیدرات گازی با مصرف مولکولهای گاز متان طبق واکنش کریستالیزاسیون زیر در حضور آب همراه است [۲].

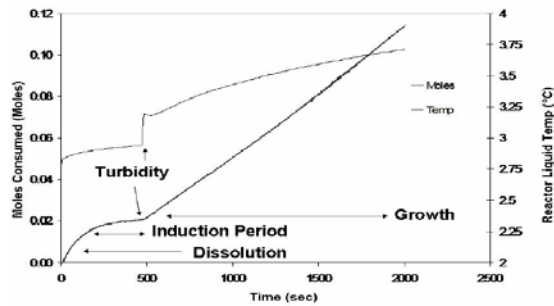


که در آن  $\lambda_2$  تعداد مولهای گاز می باشد. خط جریانی را به شکل زیر در نظر می گیریم:



شکل ۱ - خط جریان گاز در شرایط فشار بالا و دمای پایین

تشکیل هیدرات از لحاظ سینتیکی دو مرحله است: ۱- هسته سازی در داخل حفره ها (Nucleation) مرحله ای که در آن مولکولهای تشکیل دهنده هیدرات به داخل حفره ها می رسند و در آن به حالت پایدار در می آیند. ۲- مرحله رشد (growth) بعد از مرحله هسته سازی، کریستالهای هیدرات رفته رفته بزرگ می شوند این مرحله معادلاتی تجربی دارد که در زیر اشاره می شود. در شکل ۲ نمودار سینتیکی هیدرات ترسیم شده است [۲].



شکل ۲- نمودار مول-دما-زمان هیدراتهای گازی

مدلهای مختلفی برای بررسی سینتیکی تشکیل هیدرات موجود می باشد، در زیر به دو مدل اشاره می شود:  
**مدل اسبورگن (Esbergon)** : این مدل سرعت مول مصرفی متان در فشار ثابت در طول رشد هیدرات را به صورت زیر معرفی می کند :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_p = \frac{V_L \rho_w}{MW_w} K^* (x_{G-L}^i - x_{H-L}^i) \quad (2)$$

که  $V_L$ : حجم حلال ،  $\rho_w$ : دانسیته آب ،  $MW_w$ : وزن مولکولی آب  $x_{G-L}^i$ : جز مولی هیدرات تشکیل شده در سطح مشترک گازومایع  $x_{H-L}^i$ : جز مولی هیدرات تشکیل شده در سطح مشترک هیدرات و مایع می باشد.  $K^*$  در این رابطه از معادله زیر محاسبه می شود.

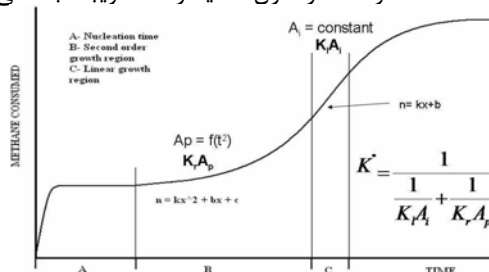
$$\frac{1}{K^*} = \frac{1}{k_l A_i} + \frac{1}{k_r A_p} \quad (3)$$

$\frac{1}{k_l A_i}$ : مقاومت سطح مولکولهای گازی هنگامی که رسوب آنها در سطح مایع شروع می شود ( $k_l$ : ثابت سرعت نفوذ

در مایع ،  $A_i$ : مساحت سطح مشترک گاز- مایع).  $\frac{1}{k_r A_p}$ : مقاومت سطح مولکولهای گازی هنگامی که آنها با هم واکنش

می دهند و ذرات هیدرات تشکیل می شود. ( $k_r$ : ثابت سرعت واکنش در فیلم هیدرات ،  $A_p$ : مساحت سطحی ذرات هیدرات) در این مدل تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده ها به سه ناحیه تقسیم می شود. نمودار شکل ۳ مراحل مختلف سینتیک هیدرات را بررسی می کند: ناحیه A: مربوط به هسته سازی است و مکانیسمی برای آن بررسی نشده است. ناحیه B: ناحیه رشد هیدرات است و خطی نمی باشد چون بازدارنده ها به سطح هیدرات جذب شده و سطح قابل دسترسی برای رشد هیدرات را کاهش می دهند. پس  $A_p$  کاهش می یابد پس در نتیجه  $K^* = k_r \cdot A_p$  می شود.  $K_r$  مقداری ثابت است چون وابسته به دما است و دما در طول ناحیه رشد تقریباً ثابت می باشد. ولی  $A_p$  با زمان به صورت

توان دوم تغییر می کند.



شکل ۳- مراحل سینتیکی تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده های

ناحیه c : بعد از ناحیه c دیگر هیدراتها تشکیل شده اند و رشد هیدرات توسط این بازدارنده ها مقدور نمی باشد. پس عملکرد شان وابسته به زمان است. این مدل روند تشکیل هیدرات را در حضور بازدارنده به صورت روندی افزایشی کاهشی بررسی کرده است از لحاظ مقداری نتایجی بدست نیامده است [۲و۴].

مدل کاشچیو و فیروز آبادی ( Kashchiev and Firoozabadi ) : این مدل سازی براساس فرضیات زیر استوار می باشد: ۱- دما ثابت ۲- جریان گاز آشفته و تراکم پذیر است . ۳- گرفتگی خط لوله توسط هیدراتهای گازی به دلیل رشد و اتصال کریستالها به هم می باشد . ۴- افت فشار ناگهانی نشانگر تشکیل هیدراتهای گازی می باشد . ۵- ترکیبات گازی در آب حل می شوند و سپس کریستالهای هیدرات تشکیل می شوند [۵].

سرعت مصرف گاز در هنگام تشکیل هیدراتهای ساده به صورت رابطه زیر مشخص می شود :

$$R(t) = \frac{dn(t)}{dt} = \left( \frac{b\rho_h v_s G^{3m} J}{M_h} \right) t^{3m} \quad (4)$$

$$G(m/s) = Q(e^{\frac{\Delta\mu}{kT}} - 1) \quad (5)$$

$$J = A \exp\left(\frac{\Delta\mu}{kT}\right) \exp\left(\frac{-4c^3 v_h \sigma_{ef}^3}{27kT\Delta\mu^2}\right) \quad (6)$$

که در آن  $\rho_h$  دانسیته هیدرات ،  $v_s$  حجم اولیه محلول ،  $M_h$  جرم مولکولی هیدرات ،  $t$  زمان ،  $J$  سرعت هسته سازی ،  $G$ ، ثابت رشد هیدرات ،  $m > 0$  ،  $b$  ضریب بدون بعد که با توجه به شکل کریستال متفاوت می باشد ،  $Q$  ثابت فوق اشباع ،  $c$  ضریب شکل عددی ،  $A$  پارامتر سینتیکی ،  $T$  دما ،  $\sigma_{ef}$  انرژی ویژه موثر ،  $v_h$  حجم مولی هیدرات و  $k$  [۸،۷،۶،۹].

سرعت رشد کریستال هیدرات نیز با توجه به رابطه زیر بدست می آید :

$$r(t) = (Gt)^m \quad (7)$$

در حضور بازدارنده های سینتیکی مقدار  $G$  و  $J$  کاهش می یابند چون بازدارنده ها باعث می شوند رشد و هسته سازی هیدرات کندتر شود. در نتیجه مقدار سرعت نیز کاهش می یابد. این دو پارامتر در حضور بازدارنده به صورت زیر محاسبه می شوند :

$$G_a = \frac{Q}{1+k_g C_a} (e^{\frac{\Delta\mu}{kT}} - 1) \quad (8)$$

$$J_a = \frac{A}{1+k_n C_a} e^{\frac{\Delta\mu}{kT}} \exp\left[\frac{-4c^3 v_h^2 \sigma_{ef}^3}{27kT(\Delta\mu)^2}\right] \quad (9)$$

که در آن  $C_a$  غلظت بازدارنده برحسب حجم ،  $k_g$  و  $k_n$  ثوابت جذب می باشند.

با استفاده از روابط فوق زمان تاخیر در تشکیل هیدرات ( induction time ) بدون حضور بازدارنده و با حضور بازدارنده به صورت روابط زیر محاسبه می شود :

$$t_i = K e^{-\frac{\Delta\mu}{kT}} (1 - e^{-\frac{\Delta\mu}{kT}})^{-3m/(1+3m)} \exp\left(\frac{4c^3 v_h \sigma_{ef}^3}{27(1+3m)kT\Delta\mu^2}\right) \quad (10)$$

که در آن K ثابت سینتیکی می باشد.

همانطور که می دانیم حضور بازدارنده ها باعث می شوند رشد هیدرات کندتر شود در نتیجه زمان تاخیر در تشکیل هیدرات بیشتر شود. در نتیجه زمان تاخیر در حضور بازدارنده به صورت رابطه زیر بیان می شود:

$$t_{ia} = [(1 + k_g C_a)^{3m} (1 + k_n C_a)^{1/(1+3m)}] t_i \quad (11)$$

۲- استفاده از مدل کاشچیو و فیروز آبادی (Kashchiev and Firoozabadi) داده های تجربی خطوط لوله انتقال گاز برای ترسیم نمودارهای سینتیکی تشکیل هیدراتهای گازی در حضور بازدارنده های سینتیکی برای بازدارنده های سینتیکی نمودار سرعت تشکیل هیدرات در مقابل زمان مهم است. لذا برای بازدارنده های مختلف سینتیکی این نمودار با استفاده از روابط فوق بدست می آید. برای محاسبات خط شمال - جنوب ارومیه در نظر گرفته شده است. زیرا در این ناحیه تشکیل هیدرات چندین بار گزارش شده است. بیشترین میزان شدت جریان عبوری از این خط ۲ میلیون مترمکعب در روز می باشد. درصد ترکیبات گاز طبیعی عبوری از خطوط لوله انتقال گاز به طور متوسط برای ماه بهمن و اسفند سال ۸۷ به صورت جدول ۲ می باشد:

جدول ۲- ترکیب درصد گاز طبیعی در خطوط لوله انتقال گاز در ماههای بهمن و اسفند ۱۳۸۷

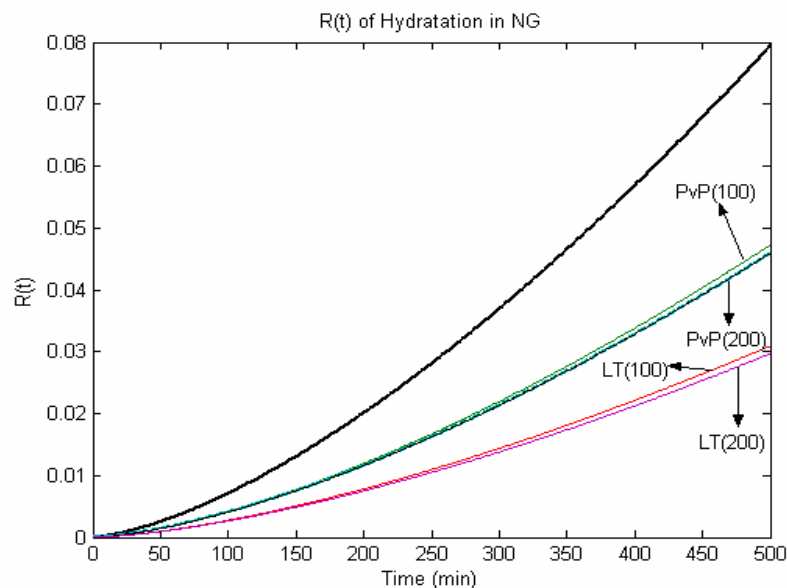
ماده	CH4	CO2	N2	C2H6	C3H8	i- C4H10	n- C4H10	H2S	C+5
درصدمولی	۸۱/۳	۱	۳/۵	۵/۵	۳	۰/۳۸	۰/۵۸	۳ ppm	۴/۷۳

دما و فشار عملیاتی به صورت متوسط برای چند روز از این دو ماه - که از مرکز CGS ارومیه گزارش شده است - به صورت جدول ۳ می باشد:

جدول ۳- مقادیر دما و فشار برای چند روز انتخابی بهمن و اسفند ۱۳۸۷

روز مقادیر	اول	دوم	سوم	چهارم	پنجم	ششم	هفتم	هشتم	نهم	دهم
دما (°C)	۵	۷	۷	۸	۹	۱۰	۱۲	۱۴	۱۵	۱۷
فشار (bar)	۶۱	۵۴	۶۳	۶۰	۵۳	۵۶	۵۷	۵۹	۵۴	۶۳

دو بازدارنده سینتیکی به نامهای PVP و L\_Tyrosine با دو غلظت متفاوت انتخاب شده است. نمودار سرعت بدون حضور بازدارنده ها و در حضور آنها توسط شکل ۴ ترسیم شده است:



شکل ۴- نمودار سرعت تشکیل هیدرات - زمان بدون حضور بازدارنده و در حضور بازدارنده

**بحث:** آنچه که از نمودار شکل ۴ مشخص است، میزان رشد سرعت تشکیل هیدرات بدون حضور بازدارنده بالا می باشد و رشدی صعودی با افزایش زمان دارد ولی میزان این رشد در حضور بازدارنده ها کاهش می یابد. بسته به نوع بازدارنده میزان رشد متفاوت می باشد. به عنوان مثال در این محاسبات که دو بازدارنده انتخاب شده است میزان کاهش سرعت توسط L-Tyrosine بیشتر از PVP می باشد. که علت آن بستگی به ساختار بازدارنده و اثرات سینتیکی آن دارد. همچنین غلظت بازدارنده نیز در رشد سرعت موثر می باشد، به عنوان نمونه در اینجا دو غلظت متفاوت ppm ۱۰۰ و ۲۰۰ برای دو بازدارنده انتخاب شده است که مشخص می شود هرچه غلظت بالاتر باشد میزان رشد سرعت نیز پایین می شود. البته این میزان غلظت مقدار بهینه ای دارد.

**جمع بندی:** در این مقاله ابتدا به بررسی سینتیکی تشکیل هیدرات که شامل دو مرحله می باشد پرداخته شد و بیان شد که از این دو مرحله کنترل مرحله رشد ضروری و امکان پذیر می باشد. سپس به بررسی دو مدل رایج در سینتیک تشکیل هیدرات پرداخته شد و مشخص گردید مدل اول به بیان کیفی و نسبی سرعت تشکیل هیدرات می پردازد و مدل دوم به محاسبه مقدار سرعت تشکیل هیدرات می پردازد. در نهایت با استفاده از مدل دوم و داده های عملیاتی بخشی از خطوط لوله انتقال گاز منطقه ۸ که در آن محل تشکیل هیدرات گزارش شده است. سرعت رشد هیدرات بدون بازدارنده و در حضور آن (برای دو بازدارنده مختلف) محاسبه شد. و این نتیجه حاصل شد که سرعت رشد هیدرات در حضور بازدارنده بسیار کاهش یافته و این کاهش بسته به نوع بازدارنده و غلظت آن متفاوت است.

مراجع:

1-Pickering P.F., B.Edmonds, R.A.S.Moorwood, R.Szczepanski and M.J.Waston "Evaluating new chemicals and alternatives for mitigating hydrates in oil&gas production"

2-Shadi Al-Adel "The Effect of Biological and polymeric Inhibitors on Gas Hydrate Growth Kinetics" Department of chemical Engineering (2007)

3-Chongwei Xiao, "Dual function inhibitors for methane hydrates" Chemical Engineering Science (2009)

- ۴- ایزدپناه امیر عباس " بررسی سینتیک تشکیل هیدرات با استفاده از مسیر ترمودینامیکی طبیعی در سینتیک واکنشهای شیمیایی" پایان نامه دکتری، دانشگاه تربیت مدرس، تیرماه ۱۳۸۵، صفحه ۱۲-۱۷ و ۵۸ و ۱۰۹
- 5-M.R.Talaghat, F.Esmailzadeh, J.Fathikaljahi "Experimental and theoretical investigation of simple gas hydrate formation with or without presence of kinetic inhibitors in a flow mini-loop apparatus" Chemical and Petroleum Engineering Shiraz University, Iran (2009)
- 6- E.D.Sloan, Clathrate Hydrates of Natural Gases, second ed., Marcel Dekker, New York, 1998
- 7- M.Arjmandi.S.R, B.Tohidi "Offshore Mediterranean Conference and Exhibition "Italy March 26-28,2003
- 8-P.Englezos "Industrial&Engineering Chemistry Research 32(1993) 1251-1274
- 9-B.Kvamme, Annals of New York Academy of Science 715(1994) 496-501