

امکان استفاده از بازدارنده های سینتیکی تشکیل هیدرات در صنایع نفت و گاز ایران

پیمان کشاورز^۱، علیرضا شریعتی^۲ و عبدالمحمد علمداری^۳

بخش مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

alamdari@shirazu.ac.ir

چکیده

در این مقاله امکان استفاده از مواد شیمیایی جدید در جلوگیری از تشکیل هیدرات در صنایع نفت و گاز کشور به عنوان جایگزین بازدارنده های معمول مورد بررسی قرار گرفته است. نحوه عملکرد مواد بازدارنده جدید در تشکیل هیدرات، معروف به LDHI (بازدارنده هیدرات با مصرف اندک) بررسی و با عملکرد بازدارنده های ترمودینامیکی معمول (اتانول و مونو اتیلن گلیکول) مقایسه شد و مزایا، معایب و محدوده عملیاتی انواع باز دارنده های شیمیایی بررسی گردید. بر اساس این مقایسه مشاهده شد که هر چند بازدارنده های جدید در مقادیر بسیار کمتر عملکرد مشابهی با بازدارنده های معمول ترمودینامیکی دارند و به علاوه سمیت و مشکلات محیطی بسیار کمتری را موجب می شوند، اما هنوز در برخی موارد خاص عملکرد آنها نامطلوب یا مبهم است. در یک مطالعه موردی محاسبات ترمودینامیکی تشکیل هیدرات برای خطوط انتقال گاز و میعانات گازی از دریا به مجتمع گاز پارس جنوبی انجام گرفت. این محاسبات نشان داد که با توجه به شرایط دمایی خلیج فارس، از مواد جدید می توان به عنوان جایگزین مناسب بازدارنده های معمول در انتقال گاز و میعانات گازی استفاده کرد.

واژه های کلیدی: هیدرات - LDHI - بازدارنده های هیدرات

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی دانشگاه شیراز

۲- استادیار بخش مهندسی شیمی دانشگاه شیراز

۳- استادیار بخش مهندسی شیمی دانشگاه شیراز

۱- مقدمه

هیدرات های گازی کریستالهای جامدی هستند که از ملکولهای آب به همراه ملکولهای کوچکی همچون متان، اتان، پروپان، سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن تشکیل شده اند. [۱ و ۲]. هر چند در برخی موارد از هیدرات می توان به عنوان یک منبع بالقوه انرژی استفاده کرد (مثلا مخازن عظیم هیدرات در کف اقیانوسها) و یا از آن می توان برای ذخیره سازی و انتقال گاز بهره گرفت، ولی در اغلب موارد تشکیل هیدرات عاملی مزاحم و نامطلوب در صنایع نفت و گاز به حساب می آید. در عملیات انتقال گاز از دریا به خشکی و یا از پالایشگاهها به مکانهای مصرف، در فرایندهای فراروش گاز، در فرایندهای تولید گاز در سر چاهها و حتی در عملیات حفاری، تشکیل هیدرات می تواند مشکلات جدی بوجود آورد. همانند سایر ترکیبات نامطلوب همچون واکس و آسفالت، هیدرات نیز می تواند باعث انسداد کلی یا جزئی خطوط لوله انتقال گاز و میعانات گازی گردد [۳].

از بین بردن هیدرات در بسیاری از موارد کاری دشوار و وقت گیر است و حتی گاهی خطراتی نظیر انفجار و یا تغییر شکل لوله را نیز بدنبال دارد. بنابراین اولویت نخست چه در مرحله طراحی و چه در حین عملیات، پیشگیری از تشکیل هیدرات است. هر چند استفاده از مواد شیمیایی از دیر باز یکی از راههای شناخته شده در جلوگیری از تشکیل هیدرات بوده است، منتها نمونه های جدیدی از بازدارنده های شیمیایی معروف به "بازدارنده های هیدرات با مصرف کم" (LDHI یا Low Dosage Hydrate Inhibitor) تحولی در این زمینه ایجاد کرده است. مزایای فراوان مواد جدید بر بازدارنده های قدیمی باعث انجام مطالعات گسترده بر روی آنها شده است [۱ و ۲]. Ellison و همکاران [۴] شرایط فیزیکی و شیمیایی تشکیل هیدرات در خطوط لوله را بررسی کرده و بیان داشته اند که در بسیاری از موارد استفاده از نوع جدید بازدارنده ها، عملی و مقرون به صرفه است. Kelland و همکاران [۵] نوع جدیدی از این مواد را مورد بررسی قرار داده اند که در دامنه وسیعتری از شرایط دمایی و فشاری کاربرد داشته، محدودیتهای کمتری دارند. Pikerling و همکاران [۶] نیز پس از بررسی تعدادی از این مواد قابلیت ها و مشکلات استفاده از آنها را یادآور شده اند. همچنین مطالعاتی در زمینه سینتیک و نحوه عملکرد این گونه مواد ارائه گردیده است [۷ و ۸].

هر چند انواع مختلف LDHI دارای مزایای اقتصادی و زیست محیطی زیادی نسبت به بازدارنده های قدیمی هستند، اما دارای معایبی هستند که استفاده از آنها را در برخی از موارد محدود می کند. بنابراین استفاده از آنها و یا جایگزین کردن بازدارنده های قدیمی با این مواد در یک مجموعه صنعتی باید فرایندی کاملا حساب شده باشد [۹ و ۱۰]. بدین منظور در این مطالعه ابتدا بازدارنده های جدید و نحوه عملکرد آنها با بازدارنده های قدیمی مقایسه شده است. سپس با در نظر داشتن محدودیتهای این مواد و شرایط دمایی خلیج فارس نشان داده شده است که از مواد جدید می توان به خوبی جهت جلوگیری از تشکیل هیدرات در تاسیساتی نظیر خطوط انتقال گاز و میعانات گازی در منطقه استفاده کرد. یک چنین ارزیابی می تواند در هر نقطه ای از کشور با شرایط خاص آن منطقه (دمای محیط، دما، فشار و ترکیبات گاز و...) انجام پذیرد.

۲- روشهای جلوگیری از تشکیل هیدرات

در فرایند تشکیل هیدرات چهار عامل نقش اساسی دارند: ملکولهای آب به عنوان عامل اصلی ساختمان کریستالی، ملکولهای مهمان برای تکمیل ساختار کریستالی، دمای پایین و فشار بالا. برای جلوگیری از تشکیل هیدرات باید در یک یا چند مورد از عوامل فوق تغییراتی اعمال گردد به گونه ای که شرایط برای تشکیل هیدرات مناسب نباشد. همچنین می توان از تزریق بازدارنده های شیمیایی استفاده کرد. بنابراین روشهای جلوگیری از تشکیل هیدرات را به پنج دسته کلی تقسیم بندی می کنند: روشهای کنترل فشار، کنترل دما، خروج آب، خروج ملکولهای مهمان و تزریق بازدارنده های شیمیایی [۱ و ۲].

در روش کنترل فشار، سیستم به گونه ای طراحی می گردد که فشار عملیاتی کمتر از فشار تشکیل هیدرات از نقطه نظر ترمودینامیکی باشد. این روش در بسیاری از موارد کارا نیست بویژه وقتی فشار بالای سیستم برای انتقال گاز الزامی است. همچنین فشار بالا در بسیاری از فرایندها مانند جذب گاز یا رطوبت زدایی باعث افزایش راندمان سیستم می گردد. ولی این

روش می تواند برای از بین بردن هیدرات تشکیل شده مورد استفاده قرار گیرد و بنابراین، بیشتر روشی جهت حذف هیدرات است تا این که یک روش پیشگیرانه باشد [۱۱].

در روش کنترل دما، دمای فرآیند به گونه ای تنظیم می گردد که از نظر ترمودینامیکی هیدرات امکان تشکیل نیابد. این کار می تواند با استفاده از یک پوشش عایق بر روی لوله انجام گیرد و یا اینکه لوله با کمک بخار و یا جریان الکتریکی گرم نگه داشته شود. هر چند از این روش می توان به خوبی برای جلوگیری از تشکیل هیدرات استفاده کرد ولی باید کاستی های آن را نیز در نظر داشت. در برخی از موارد، مثلا در لوله های انتقال نفت، گاز و میعانات گازی، گرم نگه داشتن فرایند بسیار گران تمام می شود و یا در برخی دیگر از فرایندها سیال باید سرد شود و نمی توان آن را گرم نگه داشت (مثلا گاز در NGL تا حدود ۳۰- و در LNG تا حدود ۱۶۰- درجه سانتیگراد سرد می شود). از روش کنترل دما نیز همانند کنترل فشار می توان برای زدودن هیدرات تشکیل شده استفاده کرد [۱ و ۱۱].

چون ساختمان کریستالی هیدرات عمدتا از آب تشکیل شده است، بنابراین خارج کردن آب از فرایند می تواند عامل مهمی در جلوگیری از تشکیل هیدرات باشد. از نظر ترمودینامیکی خروج آب از سیستم باعث می گردد که تشکیل هیدرات به دمایی بسیار پایین تر و یا فشاری بالاتر نیازمند باشد. برای جداسازی آب از گاز می توان از فرایند جذب با تری اتیلن گلیکول و یا جذب سطحی با استفاده از آلومینا، سیلیکا ژل و یا غربال های مولکولی استفاده کرد [۱ و ۲]. ولی در مواردی مثل انتقال گاز و میعانات گازی از دریا به خشکی، بدلیل کمبود فضای کافی در سکوها، دریایی، جداسازی تمام آب همراه گاز امکان پذیر نیست.

ملکولهای مهمان در واقع هسته کریستالهای هیدرات را تشکیل می دهند. هر چند خروج آنها از لحاظ تئوری می تواند مانع تشکیل هیدرات گردد ولی باید در نظر داشت که در اغلب موارد این ملکولها، سیال اصلی فرایند هستند و عملا خارج کردن آنها نقص غرض است [۱۲].

از چهار روش فوق به صورت مجزا و یا ترکیبی جهت جلوگیری از تشکیل هیدرات استفاده می شود، ولی در بسیاری از موارد این روشها فاقد کارایی لازم می باشند. در این موارد استفاده از بازدارنده های شیمیایی اجتناب ناپذیر است.

۳- بازدارنده های شیمیایی

بازدارنده های شیمیایی هیدرات به سه دسته تقسیم می شوند که عبارتند از: بازدارنده های ترمودینامیکی (Thermodynamic Inhibitors)، بازدارنده های سینتیکی (Kinetic Inhibitors) و بازدارنده های ضد کلوخه ای (Anti-Agglomeration Inhibitors). بازدارنده های نوع دوم و سوم به تازگی مورد توجه فراوان قرار گرفته اند و به این دلیل که تزریق مقدار ناچیزی از آنها می تواند از تشکیل هیدرات جلوگیری کند اصطلاحاً LDHI نیز نامیده می شوند.

۳-۱- بازدارنده های ترمودینامیکی

بازدارنده های ترمودینامیکی با اضافه شدن به سیال باعث تغییر پتانسیل شیمیایی آن می گردند به گونه ای که منحنی تعادل ترمودینامیکی هیدرات را به سمت دمای پایین تر و فشار بالاتر سوق می دهند. ساختار ملکولی این مواد پیشنهاد میکند که پیوند هیدروژنی قوی این مواد با آب باعث می شود که ملکولهای آب تمایل کمتری به تشکیل هیدرات داشته باشند. باتوجه به قدمت زیاد استفاده و مطالعات فراوان ترمودینامیکی و ملکولی بر روی این مواد، مکانیزمهای شناخته شده ای برای تعیین عملکرد آنها وجود دارد که نسبت به بازدارنده های دیگر یک مزیت عمده به حساب میاید [۲ و ۱۱].

از مهمترین گروه این ترکیبات می توان به متانول و مونو اتیلن گلیکول اشاره کرد که اغلب در غلظتهای بین ۱۰-۶۰٪ مورد استفاده قرار می گیرند. مقدار مصرف این مواد بستگی به شرایط عملیاتی دارد ولی به طور کلی مصرف آنها بالا بوده و لذا اغلب نیاز به واحدی جهت بازیابی دارند. متانول دارای قدرت بازدارندگی و از بین بردندگی بالاتری نسبت به مونو اتیلن گلیکول می باشد ولی بازیابی آن نیز دشوار تر است، بنابراین اگر هدف، بازدارندگی در دبی های بالاست اغلب مونو اتیلن گلیکول ترجیح داده می شود.

۳-۲- بازدارنده های سینتیکی

این نوع از بازدارنده ها که در دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته اند به جای تغییر در شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات، سینتیک تشکیل را تغییر می دهند. این ترکیبات هم هسته سازی و هم رشد کریستالی را کند می کنند [۵]. مکانیزم ملکولی این مواد و اثرات متقابل آنها هنوز کاملاً اثبات نشده است اما دو تئوری بیشتر مورد توجه است که هر دو با استفاده از شبیه سازی دینامیک ملکولی ارائه شده اند. اولین تئوری بیان می کند که جذب سطحی این ترکیبات بر روی کریستالها باعث از بین رفتن و یا کاهش شدید نقاط فعال آنها شده و لذا رشد آنها را متوقف می کند. مکانیزم دوم بیانگر این است که ملکولهای پلیمری بازدارنده های سینتیکی به صورت مانعی در راه نفوذ ملکولهای مهمان عمل کرده و از تکامل کریستال جلوگیری می کنند [۸]. عدم وجود مکانیزم مشخص، پیش بینی عملکرد این بازدارنده ها را دشوار می کند و این یکی از معایب کنونی این مواد است. مثلاً بعضی از بازدارنده های سینتیکی در غلظت زیاد میتوانند تشکیل هیدراتهای گازی را تسریع کنند [۸]. از جمله می توان به پلی وینیل پیرولیدن، پلی وینیل متیل استامید و وینیل کپرولاکتام اشاره کرد (شکل ۱). این مواد به صورت محلول و در غلظت های بسیار کم (اغلب کمتر از ۰.۱٪) به سیستم تزریق می گردند و بنابر این میزان مصرف آنها بسیار کمتر از بازدارنده های ترمودینامیکی است. در چند سال اخیر مواردی صنعتی از استفاده این مواد ذکر شده است.



شکل ۱- مونومرهای پلی وینیل پیرولیدن و پلی وینیل کپرولاکتام [۵]

۳-۳- بازدارنده های ضد کلوخه ای

این نوع بازدارنده ها به جای تاثیر بر ترمودینامیک و یا سرعت رشد کریستالها، از بهم چسبیدن کریستالهای ایجاد شده جلوگیری می کنند. بنابراین کریستالهای ایجاد شده نمی توانند توده های بزرگتری را ایجاد کرده مسیر جریان را سد کنند [۲]. مکانیزم عمل این مواد نیز هنوز کاملاً روشن نیست هر چند عقیده غالب بر این است که جذب سطحی این مواد نقش اصلی را بر عهده دارد. ترکیبات پلیمری این گروه دارای دو سر با خصوصیات متفاوتند. سر آب دوست توسط کریستال هیدرات جذب می گردد و به جای ملکول مهمان قرار می گیرد، در حالی که سر آب گریز در فضا باقی مانده و از نزدیک شدن ملکولهای آب به کریستال هیدرات جلوگیری می کند. به علاوه قرار گرفتن سر آب گریز در کریستال با توجه به اندازه متفاوت آن با ملکولهای مهمان، باعث بر هم خوردن نظم کریستالی می گردد [۷]. از جمله این مواد می توان به الکیل آروماتیک سولفونات ها و یا الکیل فنیل اتوکسیلات ها اشاره کرد. این مواد نیز مانند بازدارنده های سینتیکی به صورت محلول و در غلظت های بسیار کم (اغلب کمتر از ۰.۱٪) به سیستم تزریق می گردند. هر چند هنوز گزارشی از استفاده صنعتی از این مواد وجود ندارد ولی تحقیقات وسیعی جهت بهبود کیفیت آنها در جریان است [۶].

۴- استراتژی انتخاب یک بازدارنده

مهمترین مزایای استفاده از بازدارنده های سنتی (ترمودینامیکی) عبارت از کارایی مطلوب و وجود روابط مشخص برای تخمین دقیق عملکرد آنها میباشد. در عین حال این مواد دارای معایب متعددی نیز هستند. چون این مواد اغلب در غلظت های بالا (۱۰-۶۰٪) مورد استفاده قرار می گیرند بنابراین میزان مصرف آنها بسیار بالا است. میزان مصرف بالای این مواد باعث خواهد شد که هزینه های اولیه و جاری تزریق این مواد نیز افزایش یابد؛ به این ترتیب که اولاً باید سیستمی برای انتقال این حجم زیاد سیال به محل تزریق ترتیب داد و در ثانی این مواد را پس از استفاده بازیافت کرد و مجدداً استفاده نمود. بازیافت

این مواد اغلب با استفاده از عملیات دفع (Stripping) انجام می‌گیرد که در بسیاری از موارد با مشکلات عملیاتی بویژه گرفتگی مبدل‌های حرارتی و ریویلرها همراه است. به علاوه بازدارنده‌های ترمودینامیکی سمی بوده و ورود مقدار ناچیزی از آنها به محیط زیست و محیط‌های آبی، آنها را بشدت آلوده می‌کند. آتشنا بودن این مواد نیز به نوبه خود بر محدودیتهای آنها می‌افزاید [۶ و ۱۳].

باز دارنده‌های سینتیکی در غلظتهای ناچیز به کار برده می‌شوند و لذا میزان مصرف و در نتیجه هزینه آنها بسیار کمتر از بازدارنده‌های ترمودینامیکی است. بدلیل مصرف کم، در بسیاری از موارد نیازی به بازیافت این مواد نیست و این، هزینه‌ها را به میزان زیادتری کاهش می‌دهد. بازدارنده‌های سینتیکی بر خلاف بازدارنده‌های ترمودینامیکی سمی نیستند و همچنین آلودگی زیست محیطی بسیار کمتری دارند. به طور کلی بررسی‌های اقتصادی بیانگر این است که استفاده از این مواد می‌تواند هزینه‌های اولیه و جاری را کاهش دهد [۵ و ۱۱].

مهمترین محدودیت این مواد کم بودن نسبی درجه زیر سرد (Subcooling) آنهاست؛ بدین مفهوم که چنانچه دمای سیال بیش از ۱۲ درجه سانتیگراد از دمای تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات کمتر گردد، خاصیت بازدارندگی این مواد بشدت کاهش یافته و امکان تشکیل هیدرات افزایش می‌یابد. در استفاده از این مواد گزارشاتی مبنی بر رسوب کردن در دماهای بالا نیز ذکر شده است، هر چند این مشکل در نمونه‌های جدیدتر تا حدود زیادی حل شده است [۱۱].

با توجه به این محدودیت‌ها، در استفاده از بازدارنده‌های سینتیکی کنونی باید بررسی کاملی از فرآیند به عمل آمده و بویژه دمای سیال یا خط تعادل ترمودینامیکی مقایسه گردد. در خطوط انتقال نفت، گاز و یا مخلوط گاز و میعانات گازی می‌توان از این مواد به عنوان جایگزین مناسب بازدارنده‌های ترمودینامیکی استفاده کرد بویژه هنگامی که درجه زیر سرد زیاد نباشد.

مزایای بازدارنده‌های ضد کلوخه‌ای بسیار شبیه بازدارنده‌های سینتیکی است. این مواد نیز در غلظتهای کم بکار می‌روند و هزینه استفاده از آنها بسیار کمتر از بازدارنده‌های ترمودینامیکی است. مشکل عمده این بازدارنده‌ها در این است که هنگامی کاملاً موثرند که در یک محیط مایع هیدروکربنی پیوسته پخش شده باشند و بنابراین اگر گاز فاقد فاز مایع هیدروکربنی کافی باشد، این مواد کارایی لازم را نخواهند داشت. همچنین میزان مایع غیر هیدروکربنی (فاز آبی) نباید از حد معینی (حدود ۴۰٪) بیشتر باشد؛ زیرا در غیر این صورت پخش بازدارنده در محلول غیر یکنواخت بوده و کارایی لازم را نخواهد داشت [۲ و ۱۱].

از معایب دیگر این مواد می‌توان به نا مشخص بودن عملکرد آنها در شرایط خاص عملیاتی نظیر قطع ناگهانی فرایند (Shut down) اشاره کرد. از بازدارنده‌های ضد کلوخه‌ای می‌توان در خطوط انتقال نفت و یا میعانات گازی استفاده کرد ولی بدلیل عدم وجود فاز مایع هیدروکربنی استفاده از این مواد در خطوط انتقال گاز و یا گاز و میعانات گازی توصیه نمی‌شود [۷].

امروزه تحقیقات گسترده‌ای برای بهبود کیفیت بازدارنده‌های سینتیکی و ضد کلوخه‌ای در حال انجام است؛ هر چند که این مواد در شرایط کنونی نیز قابلیت‌های کاربردی فراوانی دارند. به هر حال این موضوع بسیار مهم است که قبل از جایگزینی بازدارنده‌های ترمودینامیکی با مواد جدید، شرایط فرایند و محدودیت‌های باز دارنده به دقت بررسی گردد.

۵- امکان استفاده از LDHI در ایران

استفاده از بازدارنده‌های ضد کلوخه‌ای هنوز در صنعت مرسوم نبوده و مراحل آزمایشگاهی را می‌گذرانند و بنابراین استفاده صنعتی از آنها توصیه نمی‌شود [۱۴]. بازدارنده‌های سینتیکی در برخی مناطق صنعتی بویژه خطوط انتقال گاز و میعانات گازی با موفقیت آزمایش شده‌اند. موفقیت آنها بویژه در مناطقی است که درجه زیر سرد از حدود ۱۲ درجه سانتیگراد بیشتر نباشد [۱۵ و ۱۶].

به عنوان یک فرایند نمونه، خط انتقال گاز و میعانات گازی از دریا به خشکی به طول ۱۰۵ کیلومتر مربوط به فازهای ۲ و ۳ مجتمع گاز پارس جنوبی مورد بررسی قرار داده شد. جهت جلوگیری از تشکیل هیدرات به خط لوله مونو اتیلن گلیکول در غلظت ۷۰٪ تزریق می‌گردد که مراحل بازیافت و انتقال مجدد آن به سکوه‌های دریایی با مشکلات فراوان همراه است.

برای بررسی امکان استفاده از بازدارنده های سینتیکی ابتدا باید منحنی تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات را در این خط لوله رسم نمود. چون سیال درون لوله دارای مقدار قابل توجه میعانات گازی است، در روش محاسبه منحنی تعادل باید تاثیر هیدروکربن های سنگین را مد نظر داشت. به این منظور از روش تصحیح شده Parrish و Prausnitz [۲] استفاده شد. در این روش امکان تشکیل فاز مایع آبی و هیدروکربنی و نیز امکان تشکیل یخ پیش بینی شده است و خلاصه الگوریتم آن به شرح زیر می باشد.

۱. با داشتن ترکیبات خوراک و انجام یک عملیات فلاش ساده ترکیبات فاز بخار و فاز یا فازهای مایع محاسبه گردید.
۲. یک فشار اولیه برای تعادل سه فازی حدس زده شد (در دمای مورد نظر). هدف نهایی تصحیح این فشار با حدس و خطا در مراحل بعد است.
۳. فوگاسیتی تمام ترکیبات در فاز گاز باید توسط یک معادله حالت مشخص گردد. در محاسبات این مطالعه از معادله حالت Peng Robinson استفاده شده است.
۴. از آنجا که هیدرات می تواند در ساختارهای کریستالی مختلف (ساختار نوع sI، نوع sII یا نوع sH) تشکیل گردد، یک ساختار اولیه بدین منظور فرض شد. از آنجا که گاز مخازن پارس جنوبی دارای مقدار زیادی ترکیبات پروپان و بوتان و ترکیبات سنگین تر است ساختار نوع sII احتمال تشکیل بیشتری داشته و به عنوان حدس اولیه انتخاب گردید [۲].
۵. توسط معادلات (۱) کسر حفره هایی که توسط ملکولهای گاز پر شده اند و از معادله (۲) میزان انحراف پتانسیل شیمیایی مشخص گردید.

$$y_{k_i} = \frac{C_{k_i} f_k}{1 + \sum_j C_{j_i} f_j} \quad (1)$$

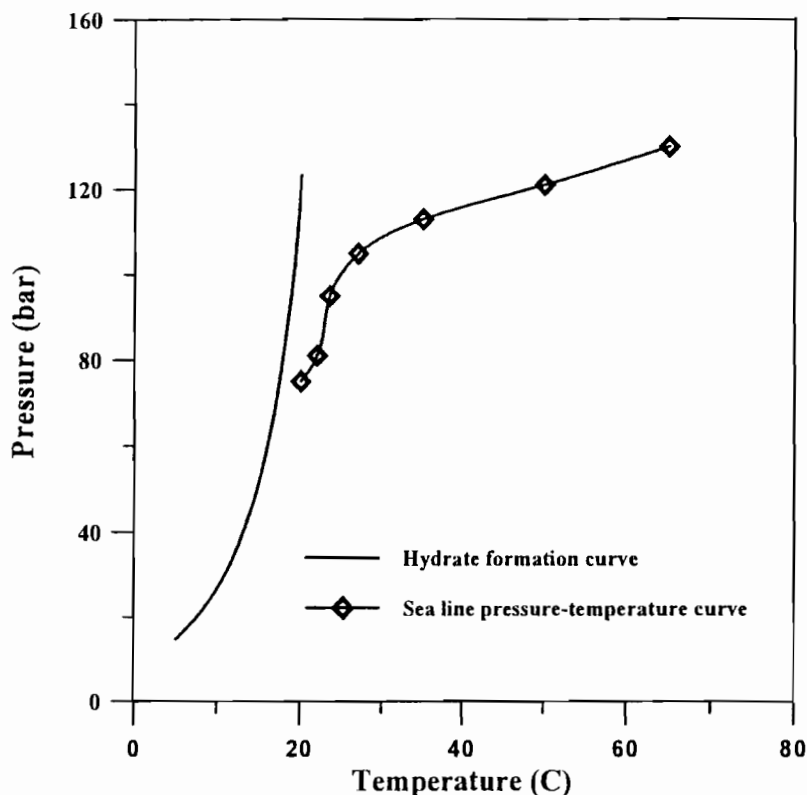
$$\mu_W^H = \mu_W^{MT} + KT \sum_i v_i \ln \left(1 - \sum_k y_{k_i} \right) \quad (2)$$

۶. میزان انحراف پتانسیل شیمیایی با استفاده از معادله (۳) ارزیابی گردید. اگر انحراف از حد معینی کمتر باشد فشار حدس زده شده در مرحله ۲ صحیح بوده است. در غیر این صورت باید یک فشار جدید حدس زده شده و مراحل تکرار گردد.

$$\frac{\Delta \mu_w}{RT} = \frac{\Delta \mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_w}{RT} dP - \ln \gamma_w X_w \quad (3)$$

۷. پس از انجام محاسبات فوق و یافتن فشار تعادلی، که با فرض ساختار کریستالی نوع sII بدست آمد، احتمال تشکیل سایر ساختار های کریستالی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور در مرحله ۴ به جای sII ابتدا sI و سپس sH فرض گردید و محاسبات تا یافتن یک فشار تعادلی تکرار شد. از نظر ترمودینامیکی آن ساختار کریستالی که فشار تعادلی محاسبه شده برای آن از همه کمتر است، امکان تشکیل بیشتری دارد و به عنوان فشار نهایی انتخاب می گردد.

شکل (۲) منحنی ترمودینامیکی تشکیل هیدرات با روش ذکر شده در بالا را برای خط انتقال گاز و میعانات گازی پارس جنوبی نشان می دهد. همچنین منحنی دما-فشار خط لوله ۱۰۵ کیلومتری نیز در این شکل آورده شده است. برای رسم منحنی دما-فشار خط لوله، بدترین شرایط ممکن از نقطه نظر تشکیل هیدرات، یعنی سردترین روزهای فصل زمستان که آب دریا دارای پایین ترین دما می باشد انتخاب گردید. در این منحنی نقاط دارای دما و فشار بالا مربوط به نواحی نزدیک سکوهای دریایی است حال آنکه با نزدیکتر شدن به ساحل دما و فشار هر دو افت می کنند.



شکل ۲- مقایسه منحنی ترمودینامیکی تشکیل هیدرات و منحنی دما-فشار خط لوله، برای خط انتقال گاز و میعانات گازی پارس جنوبی

با مقایسه منحنی تعادل ترمودینامیکی و منحنی دما-فشار خط لوله می توان دید که بیشترین احتمال تشکیل هیدرات در ساحل و در نزدیکی پالایشگاه که دما و فشار گاز در کمترین مقدار است قرار دارد. هر چند این دو منحنی یکدیگر را قطع نکرده اند ولی نزدیکی دو منحنی در نقاط نزدیک به ساحل استفاده از یک بازدارنده شیمیایی را ضروری می سازد. همانگونه که مشاهده می گردد اختلاف منحنی دما-فشار با منحنی تعادل در بدترین حالت حدود $+3$ درجه سانتیگراد است که تا -12 درجه سانتیگراد (محدودیت بازدارنده های سینتیکی کنونی) فاصله زیادی دارد. بنابراین از بازدارنده های سینتیکی می توان به عنوان جایگزین مناسب مونو اتیلن گلیکول استفاده کرد.

با توجه به شرایط دمایی خلیج فارس نتایج این مطالعه برای اغلب حوزه های نفت و گاز منطقه احتمالاً قابل تعمیم است. برای سایر مناطق کشور با شرایط دمایی و ترکیبات گازی متفاوت می توان تحقیقات مشابهی انجام داد.

۶- نتیجه گیری

عدم وجود درجه زیر سرد زیاد در اغلب نقاط ایران بویژه در حوزه خلیج فارس شرایط مناسبی را برای جایگزینی بازدارنده های ترمودینامیکی با بازدارنده های سینتیکی فراهم می کند. محاسبات مربوط به خط تعادل تشکیل هیدرات در خطوط انتقال گاز و میعانات گازی از دریا به خشکی در مجتمع گاز پارس جنوبی به خوبی مبین این مطلب است. هر چند احتمالاً امکان استفاده از انواع LDHI بویژه بازدارنده های سینتیکی در اغلب نقاط ایران وجود دارد، ولی همواره لازم است که محدودیت های این مواد قبل از استفاده مورد بررسی قرار گیرد. به هر حال استفاده از این مواد می تواند مزایای اقتصادی و زیست محیطی به همراه داشته باشد.



| | | | |
|-----|-----------------------------|--------------|---|
| | زیرنوشت ها | C_k | ثابت لانگمیر برای هر نوع مولکول مهمان |
| i | نوع حفره | f_k | فوکاسیتی مولکول مهمان |
| j | نوع مولکول مهمان | k | ثابت بولتزمن |
| H | هیدرات | P | فشار |
| W | آب | R | ثابت تعادل گازها |
| o | علامت مینا برای دما یا فشار | T | دما |
| | | ν_i | نسبت حفره های نوع i به ملکولهای آب |
| | | γk_i | احتمال پیدا شدن ملکول نوع k در حفره نوع i |
| | | X_W | جزء مولی آب |
| | | μ | فوکاسیتی |
| | | γ | ضریب فعالیت |
| | | Δh_W | تفاوت آنتالپی آب با هیدرات |
| | | ΔV_W | تفاوت حجم آب با هیدرات |
| | | $\Delta \mu$ | انحراف پتانسیل شیمیایی |

مراجع

- 1- Makogon, Y.F., Hydrates of Hydrocarbons, PennWell Publishing Co., Tulsa, Oklahoma, 1997.
- 2- Sloan, E.D., Clathrate Hydrates of Natural Gases, Second Edition, Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
- 3- Mhta A., Hudson, J., and Peters, D., "Risk of Pipeline Over-Pressurization during Hydrate Remediation by Electrical Heating", Chevron deepwater Pipeline & Riser Conference, Houston, PP. 28-29 March, 2001.
- 4- Ellison, B.T., Gallagher, C.T., and Lorimer, S.E., "The physical chemistry of wax, hydrates and asphaltene", Shell Deepwater Development, 2000.
- 5- Kelland, M.A., Svartaas, T.M., and Qvsthus, J., "A new class of kinetic hydrate inhibitors", RF-Rogaland Research, Norway, 2000.
- 6- Piking, P.F., Edmonds, B., Moorwood, A.S., and Szczepanski, R., "Evaluating new chemicals and alternatives for mitigating hydrates in oil & gas production", FEESA Ltd., 2002.
- 7- Huo, Z., Freer, E., Lamar, M., Sannigrahi, B., Knauss, D.M., and Sloan, E.D., "Hydrate plug prevention by anti-agglomerant", Chem. Eng. Sci., VOL. 56, PP. 4979-4991, 2001.
- 8- Makogon, T.Y., and Sloan, E.D., "Mechanism of kinetic hydrate inhibitors", Center of hydrate research, Colorado School of mines, 2001.
- 9- Frostman, L.M., "Anti-Agglomerant Hydrate Inhibitors for Prevention of Hydrate Plugs in Deepwater Systems", SPE 63122, 2002.
- 10- Freer, E.M., and Sloan, E.D., "An engineering approach to kinetic inhibitor design using molecular dynamics simulations", Annals of the New York Academy of Sciences 912, PP. 651-657, 2000.
- 11- Makogon, Y.F., and Holditch, S.A., "Gas Hydrates formation and dissociation with inhibitors", Oil & Gas Journal, Feb.5, 2001.
- 12- Edmonds B., Moorwood, A.S., and Szczepanski, R., "A Practical Model for the Effect of Salinity on Gas Hydrate Formation", European Production Operations Conference & Exhibition, Stavanger, Norway, 16-17 April, 1996.
- 13- Becke, P., Kessel, D., and Rahimian, I., "The Influence of Liquid Hydrocarbons on Gas Hydrate Equilibrium", SPE European Petroleum Conference, Cannes, France, 16-18 November, PP. 159-165, SPE 25032, 1999.
- 14- Argo, C.B., Blain, R.A., Osborne, C.G., and Priestley I.D., "Commercial Deployment of Low-Dosage Hydrate Inhibitors in a Southern North Sea 69 km Wet Gas Subsea Pipeline", SPE Prod. & Facilities 15 (2), May, PP. 130-134, 2001.
- 15- Fu, S.B., Cenegy, L.M., and Neff, C.S., "A Summary of Successful Field Applications of A Kinetic Hydrate Inhibitor", SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, 13-16 February, SPE 65022, 2001.
- 16- Mitchell, G.F., and Talley, L.D., "Application of Kinetic Hydrate Inhibitor in Black-Oil Flowlines", SPE Annual Technical Conference & Exhibition, Houston, Texas, 3-6 October, SPE 56770, 1999.
- 17- Subramanian, S., Ballard, A.L., Kini, R.A., and Sloan, E.D., "Structural Transitions in Methane + Ethane Gas Hydrates – Part I: Upper Transition Point and Applications", Chem. Eng. Sci. VOL. 55, PP. 5763-5771, 1997