مدل‌سازی شرایط تشکیل هیدرات گازی در خط انتقال دریایی سروش- ابوذر

محمد درخشان[1]، نادیا اسفندیاری[2]*

۱- ایران، مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مرودشت، دانشجوی کارشناسی‌ارشد گروه مهندسی شیمی

۲- ایران، مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مرودشت، استادیار گروه مهندسی شیمی

نویسنده مسئول ایمیل: n.esfandiari.2013@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۹/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۲۲

چکیده

امروزه یکی از معضلات در خطوط انتقال گاز، پدیدهٔ هیدرات گازی است که با ترکیب گازهای سبک با مولکول‌های آب تحت شرایط خاص دمایی و فشاری ماده‌ای شبیه به یخ را تشکیل می‌دهد که حجم زیادی از گاز را در خود جای داده است. لذا بررسی متغیرها و عوامل تأثیرگذار بر تشکیل و حذف هیدرات بسیار حائز اهمیت است. در این پژوهش، خط لولهٔ انتقال گاز سروش- ابوذر با نرم‌افزار هایسیس شبیه‌سازی شد و شرایط تشکیل هیدرات در ۳۰ کیلومتر از مسیر انتقال گاز مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده در این پژوهش، مشاهده شد که در محدودهٔ دما و فشار بررسی‌شده، دمای ۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد و فشار ۲۵ بار، امکان تشکیل هیدرات وجود ندارد. همچنین بررسی پروفایل‌های فشار و دما نشان می‌دهد که هر دو پارامتر با افزایش طول لوله روند نزولی دارند و به‌سمت مقادیر کمتر میل می‌کنند.

کلمات کلیدی: هیدرات گازی، خطوط انتقال، شبیه‌سازی، هایسیس، گاز طبیعی.

۱- مقدمه

هیدرات‌های گازی ترکیبات جامد کریستالی هستند که از دستهٔ اندرون‌گیرها یا کلاترات[1] به حساب می‌آیند. اندرون‌گیر یک ترکیب ساده است که در آن یک مولکول از ماده‌ای (مولکول مهمان[2]) در شبکهٔ ساخته‌شده از مولکول‌های ماده‌ای دیگر (مولکول میزبان[3]) به دام می‌افتد. اندرون‌گیرِ مربوط به آب، هیدرات نامیده می‌شود [۱و۲]. در ساختمان آن‌ها مولکول‌های آب به‌علت داشتن پیوند هیدروژنی با به‌وجودآوردن حفره‌هایی، تشکیل ساختار شبه‌شبکه‌ای می‌دهند. این شبکه که ناپایدار است به‌عنوان شبکهٔ خالی هیدرات شناخته می‌شود که در دما و فشار خاص (دمای پایین و فشار بالا) با حضور اجزای گازی مختلف با اندازه و شکل مناسب، می‌تواند به یک ساختار پایدار تبدیل شود. در این نوع از کریستال‌ها، هیچ نوع پیوند شیمیایی بین مولکول‌های آب و مولکول‌های گازِ محبوس‌شده تشکیل نمی‌شود و تنها عامل پایداری کریستال‌ها، تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های میزبان (مولکول‌های آب) و نیروی واندروالسی[4] است که بین مولکول‌های میزبان و مولکول‌های مهمان (مولکول‌های گاز) ایجاد می‌شود [۳].

ساختار هیدرات شبیه به یخ است، با این تفاوت که کریستال

1. Clathrate
2. Guests
3. Host
4. Van der Waals Forces

هیدرات می‌تواند در دمای بالاتری نسبت به نقطهٔ ذوب یخ، در فشار بالاتر از فشار محیط پایدار بماند و ذوب نشود. از موارد دیگری که باعث شباهت بین کریستال هیدرات و یخ می‌شود، افزایش حجم و آزادشدن گرما به‌هنگام تشکیل است.

تشکیل هیدرات نتیجهٔ پیوند هیدروژنی است. پیوند هیدروژنی سبب می‌شود که مولکول‌های آب در جهات منظم قرار گیرند. وجود برخی ترکیبات واسطه موجب پایدارشدن مولکول‌های منظم و رسوب مخلوط جامد می‌شود. مولکول‌های آب، مولکول‌های میزبان نیز خوانده می‌شوند و ترکیبات دیگری که کریستال را پایدار می‌کنند، مولکول‌های مهمان نامیده می‌شوند. در این پژوهش، مولکول‌های مهمان در اغلب موارد به‌نام تشکیل‌دهنده‌ها[1] خوانده می‌شوند. کریستال‌های هیدرات ساختارهای سه‌بعدی پیچیده‌ای دارند که در آن مولکول‌های آب به‌صورت قفس عمل می‌کند و مولکول‌های مهمان در این قفس‌ها به دام می‌افتند.

پایداری ناشی از مولکول‌های مهمان به وجود نیروهای واندروالسی ناشی از جاذبهٔ بین مولکول‌ها نسبت داده می‌شود نه جاذبهٔ الکترواستاتیک. همان طور که پیش‌تر نیز شرح داده شد، پیوند هیدروژنی با نیروهای واندروالسی متفاوت است، زیرا پیوند هیدروژنی بر اساس جاذبهٔ الکترواستاتیک قوی است، هرچند برخی، پیوند هیدروژنی را به‌عنوان نیروی واندروالسی طبقه‌بندی می‌کنند [۴و۵]. یکی دیگر از نکات جالب‌توجه درمورد هیدرات‌های گاز این است که هیچ پیوندی بین مولکول‌های مهمان و میزبان وجود ندارد. مولکول‌های مهمان آزادانه درون قفس‌های ساخته‌شده به‌وسیلهٔ مولکول‌های میزبان می‌چرخند. این چرخش از طریق ابزار طیف‌سنجی اندازه‌گیری شده است. بنابراین این ترکیبات را می‌توان به‌صورت محلول‌های جامد تعریف کرد [۴].

تشکیل هیدرات نیازمند سه شرط است: ترکیب مناسب دما و فشار (دمای کم و فشار زیاد)، وجود تشکیل‌دهندهٔ هیدرات (عبارت‌اند از: متان، اتان، پروپان، ایزو بوتان، سولفیدهیدروژن و دی‌اکسیدکربن) و آب کافی.

دمای کم و فشار زیاد شرایط مطلوبی برای تشکیل هیدرات است. مقادیر دقیق دما و فشار به ترکیب گاز بستگی دارد. برای جلوگیری از تشکیل هیدرات صرفاً باید یکی از سه شرط مذکور را از بین برد. به‌طور معمول نمی‌توان تشکیل‌دهنده‌های هیدرات را از مخلوط حذف کرد. درمورد گاز طبیعی، تشکیل‌دهنده‌های هیدرات، محصولات مطلوبی هستند. بنابراین با ازبین‌بردن دو شرط دیگر می‌توان از تشکیل هیدرات جلوگیری کرد [۶].

از جمله پژوهش‌های صورت‌گرفته در این زمینه می‌توان به تحقیق شریفی و همکاران [۷] اشاره کرد. آن‌ها به بررسی مهار جنبشی هیدرات‌های گاز طبیعی در حضور هپتان پرداختند و از سیستم‌ها و تجهیزات جدید به‌صورت آزمایشی در فشارهای مختلف استفاده کردند. همچنین عملکرد پلی‌وینیل کاپرولاکتام[2] را مورد بررسی قرار دادند. ماجامدار و همکاران [۸] به ارزیابی هیدرات گاز در خلیج شمالی مکزیک پرداختند و حضور هیدرات گاز طبیعی را با استفاده از چاه‌های نفتی موجود در این منطقه بررسی کردند. مدل‌سازی ترمودینامیکی تعادل فازی هیدرات گازهای تبریدی با استفاده از معادلهٔ حالت PRSV2 توسط خسروانی و همکاران [۹] مطالعه شد. مدل ارائه‌شده برای فاز هیدرات بر اساس تساوی فوگاسیتهٔ آب در فازهای مایع و هیدرات است و پارامترهای ثابت لانگمویر با استفاده از داده‌های تجربی تعادل سه‌فازی بخار-مایع-هیدرات به دست آمد. بررسی سینتیکی تشکیل هیدرات اتیلن در حضور سوسپانسیون نانوذرهٔ نقره توسط منطقیان و همکاران [۱۰] مورد مطالعه قرار گرفت. سینتیک تشکیل هیدرات اتیلن در حضور سوسپانسیون نانوذرهٔ نقره بررسی شد. زمان القای هیدرات اتیلن در فشارهای ۱۴ و ۱۶ بار و دمای ۴ درجهٔ سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. نتایج این تحقیق نشان داد که سوسپانسیون نانوذرات نقره در تمامی غلظت‌ها، زمان تشکیل هیدرات را نسبت به آب خالص کاهش می‌دهد. گاهی از تشکیل هیدرات در جهت مثبت آن استفاده می‌شود و جهت ذخیره‌سازی از آن بهره می‌برند. فخاریان و همکاران [۱۱] تأثیر مواد فعال سطحی غیریونی Tween-20 و Tween-80 را بر سرعت تشکیل هیدرات متان و ظرفیت ذخیره‌سازی آن مورد مطالعه قرار دادند.

هیدرات‌های گازی عموماً در خطوط انتقال ته‌نشین شده و در نهایت توان عملیاتی خط را کاهش داده یا حتی به انسداد کلی خط لوله منجر می‌شوند. لذا بررسی پارامترها، متغیرها و عوامل تأثیرگذار بر تشکیل و حذف این پدیده بسیار حائز اهمیت است. در این پژوهش، به بررسی شرایط تشکیل هیدرات در ۳۰ کیلومتر از مسیر انتقال گاز دریایی سروش-ابوذر پرداخته می‌شود. جهت تعیین منحنی‌های تعادلی از نرم‌افزار هایسیس استفاده شده و امکان تشکیل هیدرات با تغییر دما و فشار بررسی می‌شود.

1. Formers

2. Poly Vinyl Caprolactam

۲-روش کار

در این بررسی، هدف این است که شرایط عملیاتی به‌نحوی تعیین شود که با شرایط تشکیل هیدرات فاصله داشته باشد. به همین منظور، در ابتدا شرایطی که در آن خوراک ورودی خط لوله احتمال تشکیل هیدرات را به وجود می‌آورد، مشخص می‌شود. جهت مشخص‌کردن این شرایط از نمودار تشکیل هیدرات کمک گرفته می‌شود (شکل۱ ملاحظه شود) که متشکل از سه ناحیه است: شرایط تشکیل هیدرات (منحنی زردرنگ)، محدودهٔ نقطهٔ حباب (منحنی طوسی‌رنگ)، محدودهٔ نقطهٔ شبنم (ناحیهٔ نارنجی‌رنگ). حال برای اینکه هیدرات تشکیل نشود باید شرایط دمای ورود خط لوله را به‌گونه‌ای تعیین کرد تا دما و فشار در طول خط لوله به شرایط تشکیل هیدرات نرسد. در همین راستا شبیه‌سازی برای شرایط عملیاتی متفاوت خوراک ورودی در نرم‌افزار هایسیس بررسی شده است. بدین صورت که ابتدا خوراک ورودی برای نرم‌افزار تعریف می‌شود (جدول ۱) و سپس معادلهٔ حالت پنگ رابینسون[3] جهت پیش‌بینی حالات تعادلی انتخاب می‌شود. پس از آن، از بخش مدل محاسبات هیدرات[4] شرایط بحرانی (منحنی تشکیل شبنم و بخار) و شرایط تشکیل هیدرات توسط نرم‌افزار تعیین می‌شود.

سپس خوراک در چند شرایط دمایی و فشاری مختلف برای نرم‌افزار هایسیس تعریف می‌شود و توزیع دما و فشار در طول خط لوله توسط نرم‌افزار محاسبه می‌شود. با توجه به اینکه فشار و دما با افزایش طول خط لوله افت می‌کنند، نمودار P-T در طول خط لوله رسم می‌شود. بعد از آن بررسی می‌شود که در انتهای طول ۳۰ کیلومتری خط لوله، نمودار P-T منحنی تشکیل هیدرات را قطع می‌کند یا خیر. در صورت تقاطع دو منحنی، خوراک در آن شرایط دما و فشاری، در طول ۳۰ کیلومتری خط لوله تشکیل هیدرات می‌دهد. لذا به‌منظور جلوگیری از اختلال در فرایند، بایستی دما و فشار ورودی تغییر داده شود.

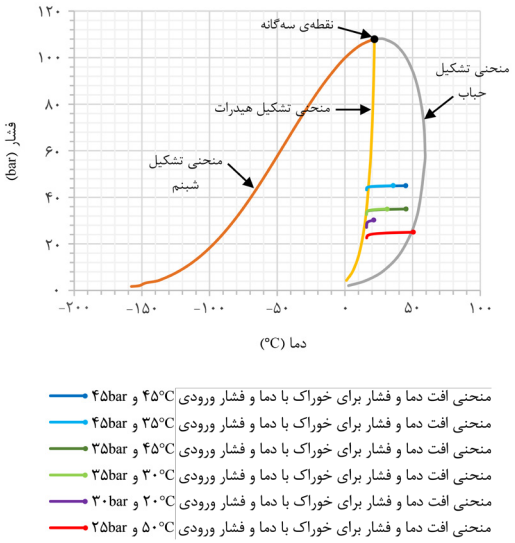
جدول ۱- ترکیب خوراک گاز عبوری از خط لوله

اجزا	درصد مولی	اجزا	درصد مولی
متان	۰/۵۹۷۹	ایزو پنتان	۰/۰۰۸۲
اتان	۰/۱۴۴۴	نرمال پنتان	۰/۰۰۷۲
پروپان	۰/۱۵۰۹	نرمال هگزان	۰/۰۰۳۲
ایزو بوتان	۰/۰۱۹۳	دی‌اکسیدکربن	۰/۰۱۵۸
نرمال بوتان	۰/۰۴۴۵	نیتروژن	۰/۰۰۸۵

3. Peng Robinson
4. Hydrate Calculation Model

۳- تجزیه‌وتحلیل

در نمودار بررسی تشکیل هیدرات در تحقیق حاضر (شکل۱)، چهار محدودهٔ عملیاتی وجود دارد؛ منحنی تشکیل هیدرات، محدودهٔ نقطهٔ حباب و محدودهٔ نقطهٔ شبنم (نواحی زرد، طوسی و نارنجی‌رنگ) که در تمام نمودارها مشترک هستند و محدودهٔ چهارم منحنی توزیع فشار و دمای گاز در خط لوله است که برای خوراک در هر شرایط دما و فشاری، متفاوت است. برای اینکه هیدرات تشکیل نشود باید دما و فشار گاز ورودی به خط لوله طوری تعیین شود تا پس از افت در طول خط لوله، به شرایط تشکیل هیدرات نرسد. در همین راستا نتایج حاصل از شبیه‌سازی توسط نرم‌افزار هایسیس برای شرایط عملیاتی متفاوت خوراک ورودی در شکل ۱ آورده شده است.

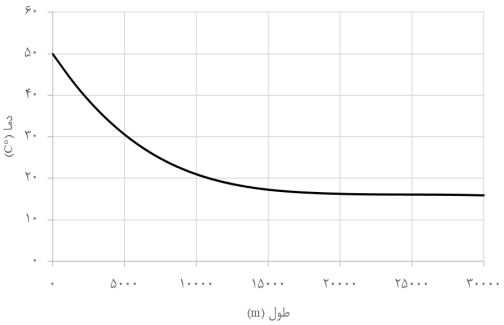


شکل ۱- بررسی تشکیل هیدرات در شرایط مختلف خوراک ورودی

شکل ۱ نشان می‌دهد که نمودار توزیع دما برحسب فشار برای شرایط متفاوت خوراک ورودی، نسبت به منحنی تشکیل هیدرات چگونه است. هر شرایط ورودی خوراک که نمودار پروفایل دما-فشارِ مربوط به آنْ منحنی تشکیل هیدرات را قطع کند، نامناسب است. مشاهدهٔ نمودار نشان می‌دهد که گاز در فشارهای ورودی بیشتر از ۳۰ بار و بازه‌های دمایی بین ۲۰ تا ۴۵ درجهٔ سانتی‌گراد تشکیل هیدرات می‌دهد (نمودار توزیع دما برحسب فشار منحنی تشکیل هیدرات را قطع می‌کند)، اما در فشار ۲۵ بار و دمای ۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد تحت هیچ شرایطی هیدرات تشکیل نمی‌شود. البته در هیچ‌کدام از شرایط دما و فشار ورودی، گاز در ناحیهٔ تشکیل هیدرات نیست، اما با افت دما و فشار در طول خط لوله برخی از منحنی‌های

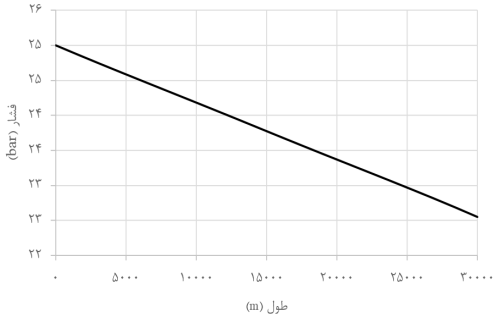
توزیع دما و فشار، منحنی تشکیل هیدرات را قطع می‌کند. لذا فشار و دمای مناسب گاز ورودی به‌ترتیب ۲۵ بار و ۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد است. پس از شرایط بهینه، نمودار خوراک با فشار ۳۵ بار و دمای ۴۵ درجهٔ سانتی‌گراد بیشترین طول را دارد و کمتر از سایر خطوط، منحنی تشکیل هیدرات را قطع می‌کند. لذا در صورتی که امکان ایجاد شرایط بهینه وجود نداشته باشد، خوراک با این شرایط کنترل می‌شود. خط خوراک با فشار ۳۰ بار و دمای ۲۰ درجهٔ سانتی‌گراد نیز کمترین طول و بیشترین امکان تشکیل هیدرات را دارد و بدترین شرایط برای ورود خوراک است.

همچنین شکل‌های ۲ و ۳ به بررسی افت دما و فشار در طول خط لولهٔ انتقال گاز می‌پردازد. تغییرات بر اساس شرایط بهینهٔ خوراک ورودی (فشار ۲۵ بار و دمای ۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد) مطالعه شده است.



شکل ۲- تغییرات دما برحسب طول خط لولهٔ انتقال گاز در شرایط بهینهٔ خوراک (فشار ۲۵ بار و دمای ۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد)

(شکل۲) افت دما در طول خط لوله را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که در ابتدای خط لوله دما برابر با ۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد است. با افزایش طول خط لوله دما به‌صورت نمایی کاهش می‌یابد و در طول ۱۹هزارمتری دما ثابت و تقریباً برابر با ۱۶/۳۷ درجهٔ سانتی‌گراد می‌شود.



شکل ۳- تغییرات فشار برحسب طول خط لولهٔ انتقال گاز در شرایط بهینهٔ خوراک (فشار ۲۵ بار و دمای ۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد)

شکل ۳ تغییرات فشار را در طول خط لوله نشان می‌دهد. در ابتدای خط انتقال گاز، فشار گاز برابر با ۲۵ بار در نظر گرفته شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش طول خط لوله، فشار به‌صورت خطی به‌سمت مقادیر کمتر میل کرده و در نهایت در طول۳۰ هزارمتری میزان فشار به ۲۲/۵۵ بار می‌رسد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تشکیل هیدرات در ۳۰ کیلومتر از مسیر خط لولهٔ انتقال گاز سروش-ابوذر، با شبیه‌سازی توسط نرم‌افزار هایسیس مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده مشخص شد که دمای ۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد و فشار ۲۵ بار بهترین شرایط فرایندی جهت جلوگیری از تشکیل هیدرات است. در این شرایط، مشاهده می‌گردد که از ابتدا تا انتهای خط لوله، هیچ‌گونه هیدراتی تشکیل نمی‌شود. همچنین با توجه به نتایج حاصل از بررسی پروفایل‌های دمایی و فشاری مسیر لوله، دما و فشار با افزایش طول لوله روند نزولی دارند و به‌سمت مقادیر کمتر میل می‌کنند. همچنین در زمان‌های خاص که ایجاد شرایط بهینهٔ خوراک امکان‌پذیر نباشد، عملیات انتقال گاز باید با شرایطی که بعد از شرایط بهینه، کمترین امکان تشکیل هیدرات را دارد (فشار ۳۵ بار و دمای ۴۵ درجهٔ سانتی‌گراد) کنترل شود. همچنین انتقال گاز با خوراک با دمای ۲۰ درجهٔ سانتی‌گراد و فشار ۳۰ بار، بیشترین احتمال تشکیل هیدرات مسیر انتقال را داراست.

۵- مراجع:

[۱] فیضی، لیلا، جعفرصادق مقدس، اکرم توکلی، «بررسی اثر تزریق بازدارنده‌های سینتیکی در جلوگیری از تشکیل هیدرات‌های گازی در خطوط لولهٔ انتقال گاز»، سیزدهمین کنگرهٔ ملی مهندسی شیمی ایران و اولین کنفرانس بین‌المللی منطقه‌ای مهندسی شیمی و نفت.

[۲] خرسند، حمید، نسیم کیایی، «مروری بر شرایط تشکیل هیدرات گازی در حضور بهبوددهنده‌ها و بازدارنده‌های ترمودینامیکی»، دومین همایش ملی هیدرات گازی ایران، دانشکدهٔ مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه سمنان، ۲۵-۲۶ اردیبهشت ۱۳۹۲.

[۳] مؤمنی، کمال‌الدین، محمدتقی صادقی، محمدعلی فنایی شیخ‌الاسلامی، «مدل‌سازی شرایط تشکیل هیدرات گازی اتان و پروپان در محیط متخلخل با استفاده از روش شبکهٔ عصبی

مصنوعی»، دوازدهمین کنگرهٔ مهندسی شیمی ایران، تهران، دانشگاه تهران، ۱۳۹۴.

[۴] فیضی، لیلا، آرش رحمانی، «پیشگیری از تشکیل هیدرات‌های گازی در خطوط لولهٔ انتقال گاز در حضور بازدارنده‌های سینتیکی»، دوازدهمین کنگرهٔ مهندسی شیمی ایران، تهران، دانشگاه تهران، ۱۳۹۴.

[۵] حسینی‌نسب، سیدمجتبی، محسن وفایی‌سفتی، «اندازه‌گیری و پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات برای متان و دی‌اکسیدکربن در حضور بازدارنده‌های ترمودینامیکی»، ۲۱، ۶۸.

[6] Kvenvolden, Keith A., Lorenson, Thomas D., The Global Occurrence of Natural Gas Hydrate, In Charles K. Paull, William P. Dillon (Eds.): Natural Gas Hydrates, Washington, D.C.: American Geophysical Union (Geophysical Monograph Series), pp. 3–18, 2001.

[7] Sharifi, Hassan, John Ripmeester,Virginia K.Walker, Peter Englezos, "Kinetic inhibition of natural gas hydrates in saline solutions and heptane", Volume 117, Part A, pp. 109-117, 30 January 2014.

[8] Majumdar, Urmi, Ann Cook, Samrya Ismail1, Matthew Frye, William Shedd, "Gas Hydrate Assessment in the Northern Gulf of Mexico: Preliminary Results Reveal New Prospects".

[۹] خسروانی، احسان، غلامرضا مرادی، «یک مدل ترمودینامیکی ساده برای توصیف رفتار فازی هیدرات‌های گازی $CO_2, N_2, C_3H_8, C_2H_6, CH_4$ و ترکیب آن‌ها به‌عنوان مهمان با استفاده از معادلهٔ حالت PRSV2 و به‌دست‌آوردن پارامترهای پتانسیل»، پروژهٔ کارشناسی‌ارشد، دانشگاه رازی، ۱۳۹۱.

[۱۰] منطقیان، مهرداد، عرفان رضایی، «بررسی سینتیکی تشکیل هیدرات اتیلن در حضور سوسپانسیون نانوذرهٔ نقره»، نشریهٔ شیمی و مهندسی شیمی ایران، علمی‌پژوهشی، دورهٔ ۳۶، ش۲: ۲۰۱-۲۰۹، ۱۳۹۶.

[۱۱] فخاریان، هاجر، عباس نادری‌فر، حمید گنجی، محمد رحمانی، «اثر مواد فعال سطحی غیریونی بر سرعت تشکیل هیدرات متان و ظرفیت ذخیره‌سازی آن»، پژوهش نفت، دورهٔ ۲۲، ش۷۰: ۳۱-۲۴، ۱۳۹۱.

Modeling of Gas Hydrate Formation Conditions in Soroush-Abouzar Sea Transmission Line

Mohammad Derakhshan[1], Nadia Esfandiari[1*]

1-Department of Chemical Engineering, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvasht, Iran.

Corresponding Author, Email: esfandiari_n@miau.ac.ir, n.esfandiari.2013@gmail.com

Abstract

Today, one of the problems in gas transmission lines is the phenomenon of gas hydrate, which, by combining light gases with water molecules under special conditions of temperature and pressure, forms a substance similar to ice that contains a large amount of gas. Therefore, it is very important to study the variables and factors affecting the formation and removal of hydrates. In this research, Soroush-Abuzar gas pipeline was simulated with Hysys software and the hydrate formation conditions in 30 kilometers of gas transmission were investigated. The results of this study reveals that in the studied pipelines, the temperature is 50 C and the pressure is 25 bar, the best process condition in which there is no possibility of hydrate formation. Also, the analysis of pressure and temperature profiles shows that as the pipe length increases, both parameters tend to descend.

Keywords: *Gas hydrate, Transmission lines, Simulation, Hysys, Natural gas.*