



شرکت پالایش نفت شازند اراک

گزارش فنی

بررسی پدیده هیدرات و بازدارنده های هیدرات در صنایع نفت:

مطالعه تشکیل هیدرات در واحد هیدروکراکر

سید محمد صالح دریاباری

واحد هیدروکراکر

پاییز ۱۳۸۷



## ۱- تاریخچه هیدرات گازی (Gas Hydrate)

امروزه نیاز به مواد نفتی با قیمت های پایین، به عنوان یک نگرانی جهانی به شمار می رود که باعث توسعه روش های مختلفی مانند ذخیره و انتقال گاز به بازار های جهانی به صورت هیدرات گازی جامد شده است. Sir Humphry Davy برای اولین بار در سال ۱۸۱۰ میلادی هیدرات گازی را کشف کرد. او مشاهده کرد که گاز کلر در محلولی از آب در دمای ۹ درجه سلیسیوس یخ می بندد. Faraday نیز این مشاهدات را تأیید و پیشنهاد کرد که ترکیب موجود شامل تقریباً یک قسمت کلر و ده قسمت آب می باشد و این موضوع مبنای تحقیقات در مورد هیدرات قرار گرفت و تحقیقات در مورد ساختار شناسی هیدرات، تعادل فاز و جلوگیری از تشکیل هیدرات توسط سایرین نیز توسعه پیدا کرد. در ابتدا تحقیقات اولیه بر روی اینکه چه موادی می توانند در حضور آب هیدرات تشکیل دهند، متمرکز شده بود. در سال ۱۹۳۴، Hammerschmit کشف کرد که هیدرات ها می توانند در دماهایی بالاتر از دمایی که آب یخ می زند، تشکیل شوند و خطوط انتقال نفت و گاز را مسدود کنند، این نگرانی همیشه در صنایع نفت و گاز وجود داشته است.

## ۲- هیدرات و شرایط تشکیل هیدرات

هیدرات های گازی وابسته به گروهی از جامدات می باشند که شبکه (clathrate) نامیده می شوند. آنها ملکول های پیچیده ای هستند که از مخلوط هایی از آب و ملکول های گاز مهمان با وزن ملکولی پایین، در دمای پایین و فشار بالا تشکیل می شوند. ملکول های آب به وسیله پیوند هیدروژنی ساختار قفس ماندنی را با فضاهای خالی تشکیل می دهند. ملکول های گاز مهمان که قطر ملکولی آنها کمتر از قطر حفره می باشد، قفس را اشغال کرده و چارچوبی که به طور ترمودینامیکی ناپایدار است را تثبیت و پایدار می کند. ملکول های گاز و ملکول های آب به واسطه نیروهای پراکنده ی واندر والس بر روی یکدیگر اثر می گذارند.

اغلب ملکول های گاز مهمان متان، اتان، پروپان، ایزو بوتان، نرمال بوتان، نیتروژن، دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن می باشند. به طور کلی، فرمول هیدرات ها بصورت  $M_n (H_2O)_p$  می باشد که n تعداد ملکول های گاز مهمان M می باشد که با p ملکول آب هم پیوند شده است.

هیدرات های گازی شامل حجم بالایی از گاز هستند که به عنوان یک منبع انرژی در آینده به شمار می روند. مقادیر قابل توجهی از گاز طبیعی در میادین هیدرات گازی در اعماق دریاها و کف اقیانوس ها به طور طبیعی وجود دارد و به دلیل محدود بودن سوخت های فسیلی، در آینده اکتشاف میادین هیدرات گازی برای به دست آوردن گاز طبیعی ممکن است مطلوب باشد، اما با این شرط که روش هایی عملی و اقتصادی برای استخراج هیدرات های گازی پیش بینی شود.

هیدرات های تشکیل شده به دلیل ذخیره سازی حجم بالایی از گاز (۱۸۲ حجم استاندارد گاز در هر حجم هیدرات گاز طبیعی)، دارای اهمیت می باشند و علاوه بر این می تواند در شرایط اتمسفریک پایدار مانده و تجزیه نشود. این خاصیت هیدرات ها را اصطلاحاً خاصیت خود نگهدارندگی می نامند و علت آن این است که وقتی هیدرات در فشار



بالا تشکیل شده و به فشار اتمسفریک در دمایی زیر دمای انجماد آب برگشت داده می شود، لایه بیرونی هیدرات تجزیه شده و گاز خود را از دست می دهد و تبدیل به آب خالص می شود و به خاطر اینکه دما در زیر دمای انجماد آب می باشد، یخ می زند. این لایه مقاوم یخ زده بیرونی، باعث می شود که بقیه هیدرات ها در فشار اتمسفر پایدار بمانند و تجزیه نشوند.

به طور کلی، ظرفیت بالای ذخیره سازی و پایداری هیدرات ها در فشار اتمسفریک باعث می شود که تکنولوژی هیدرات گازی یک روش اقتصادی و مطمئن برای جابه جایی گاز طبیعی باشد. اما در مقابل این ویژگی ها، تشکیل کریستال های هیدرات (چه بصورت توپی (Plugs) و چه بصورت کلوخه ای (Lumps)) در خطوط انتقال نفت و گاز و در عملیات حفاری (مخصوصاً در اعماق دریا) سبب بروز مشکلات جبران ناپذیری می شود.

از آنجایی که فرآیند تشکیل هیدرات فرآیندی گرمازا است، تغییرات ناشی از تشکیل هیدرات را می توان توسط اندازه گیری دما و تغییر ناگهانی در دما به صورت نمودار نشان داد. هیدرات گازی در یک جریان چند فازي هنگامیکه ملکول های آب بصورت کریستال اطراف ملکول های مهمان، در شرایط دمایی و فشاری خاص قرار می گیرند، تشکیل می شود. هیدرات ها دارای ساختار بلوری، مرکب از یک جامد چند وجهی از هیدروژن و ملکول های آب می باشند و قفس های شکل گرفته توسط جامد چند وجهی شامل حداکثر یک ملکول مهمان (اتان، متان، دی اکسید کربن و . . .) می باشد. این قفس ها به ساختار های مختلف هیدرات به عنوان ساختار I ، II و H مرتب می شوند که در ادامه توضیح داده می شود.

در حالیکه فاکتور های بسیاری بر روی تشکیل هیدرات اثر می گذارند، اصلی ترین شرایط تشکیل را می توان به صورت زیر بیان کرد:

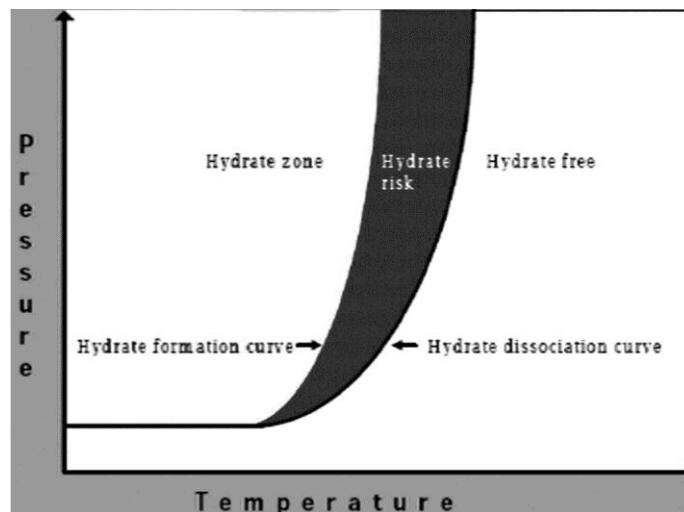
۱. حضور ملکول های آب ( بصورت ملکول های آب آزاد، ملکول های حل شده و یا امولسیون)

ساده ترین حالت برای تشکیل هیدرات، وجود ملکول های آب بصورت ملکول های آب آزاد (Free Water) می باشد که به طور پراکنده و با قطر های بزرگتر از ۱۵۰ میکرون وجود دارند. مشکل ترین زمان برای تشکیل هیدرات موقعی می باشد که ملکول های آب بصورت امولسیون در فاز نفت و یا گاز حل شده باشند و قطر ملکول های آب در این حالت کمتر از ۱۵۰ میکرون می باشد و اگر ملکول های آب در فاز نفت یا گاز حل شده باشند (۰/۰۰۱٪ وزنی) جدا کردن آب از فاز گازی غیر ممکن خواهد بود.

۲. حضور هیدروکربن های سبک (C1 تا C4) ، گازهای اسیدی (CO<sub>2</sub> , H<sub>2</sub>S) و یا نیتروژن

۳. دمای پایین و فشار بالا

سایر فاکتور هایی که بر روی تشکیل هیدرات اثر می گذارند عبارتند از: میزان اختلاط (آشفتگی و تلاطم)، سنتیک، سطح تشکیل کریستال، مکان هسته زایی، میزان تجمع و شوری سیستم. این پدیده ها می تواند تشکیل هیدرات را افزایش دهد اما برای فرآیند تشکیل ضروری نیستند.



شکل ۱: منحنی تشکیل هیدرات

همانطور که در بالا ذکر شد، هیدرات ها فقط در محدوده ی خاصی از دما و فشار تشکیل می شوند که ارتباط بین دما و فشار لازم برای تشکیل را می توان با یک منحنی تعادلی (Hydrate Envelope) بیان کرد (شکل ۱). ناحیه ای که با رنگ تیره (Hydrate Risk) مشخص شده است، ناحیه ای است که در آن توانایی تشکیل هیدرات وجود دارد ولی در عمل ممکن است به دلیل تشکیل نشدن هسته ها و یا کند بودن سنتیک تشکیل، هیدرات تشکیل نشود. با حرکت به سمت چپ این ناحیه، ناحیه ی هیدرات، Hydrate Zone، به دلیل کافی بودن درجه سرمایش، هیدرات تشکیل می شود. در سمت راست ناحیه تیره یعنی ناحیه ی Hydrate Free، دما و فشار برای تشکیل هیدرات به طور ترمودینامیکی ناپایدار بوده و هیدرات تشکیل نخواهد شد.

### ۳- ساختار هیدرات

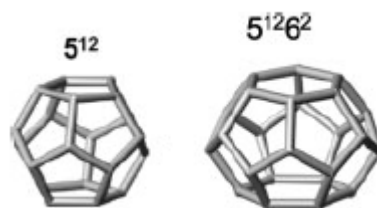
هیدرات های گازی ملکول های پیچیده کریستالی شبه یخ می باشند که از مخلوط هایی شامل آب و ملکول های گاز مهمان با اندازه ی مناسب تشکیل می شوند. ملکول های آب به عنوان ملکول های میزبان به وسیله پیوند هیدروژنی، ساختار شبکه ای با حفره هایی را تشکیل می دهند که توسط ملکول های گاز مهمان اشغال می شوند. ملکول های آب رئوس جامد چند وجهی را تشکیل داده و خطوط متصل کننده دو رأس پیوند هیدروژنی را بیان می کند. هنگامیکه کمترین تعداد از این حفره ها پر شود، ساختار شبکه ای پایدار و هیدرات گازی جامد تشکیل خواهد شد. وقتی هیدرات گازی تجزیه می شود، شبکه کریستالی به آب مایع (اگر شرایط زیر نقطه انجماد آب باشد، به یخ تبدیل می شود) شکسته شده و گاز آزاد می شود. حفره های شکل گرفته توسط جامد چند وجهی شامل حداکثر یک ملکول مهمان می باشد و این حفره ها شکل گرفته توسط نیروی واندر والس بین ملکول های آب و ملکول های مهمان به پایداری رسیده است. کاری که ابتدا بر مبنای مطالعات کریستال شناسی توسط Classen و Stackberg انجام شد، نشان می دهد که هیدرات ها به طور واضح در دو ساختار کریستالی متفاوت به عنوان



ساختار I و II رشد می کنند. ساختار سوم هیدرات (ساختار H) توسط Ripmester کشف شد. گاز هایی با اندازه ی ملکولی کوچکتر از  $\text{\AA} 4/1$  از قبیل آرگون و کریپتون و یا بزرگتر از  $\text{\AA} 5/9$  ساختار II را تشکیل می دهند. گاز هایی که اندازه ی ملکولی آنها بین  $\text{\AA} 4/1$  و  $\text{\AA} 5/9$  می باشد، هیدراتی با ساختار I را تشکیل می دهند. برای تشکیل هیدرات با ساختار H، دو نوع از گازها مورد نیاز است، ملکول های گاز مهمان کوچک (متان) و ملکول های بزرگ. این سه ساختار در شکل مکعب ها، قطر قفس (Cage) و تعداد هیدرات های تئوری (نسبتی از ملکول های آب به ملکول های گاز مهمان در حفره های تشکیل شده به وسیله ساختار) با یکدیگر متفاوت می باشند.

### ۳-۱- ساختار I (SI)

این ساختار شامل دو نوع حفره متفاوت می باشد. در یک واحد سل، دو حفره کوچک و شش حفره بزرگ ظاهر می شوند. حفره کوچک ۱۲ صفحه پنج وجهی با طول و زاویه های یکسان دارد ( $5^{12}$ ) و حفره بزرگ ۱۲ صفحه پنج وجهی و ۲ صفحه شش وجهی دارد ( $5^{12} 6^2$ ).  $n_i^m$ ، که m تعداد صفحه های یک جامد چند وجهی منفرد و  $n_i$ ، تعداد رئوس در صفحه می باشد. حفره کوچک تر شامل ۲۰ ملکول آب اطراف هر ملکول مهمان می باشد در حالیکه تعداد ملکول های آب اطراف ملکول های مهمان برای حفره بزرگتر شامل ۲۶ ملکول می باشد. شکل ساختار I شامل ۸ ملکول مهمان (۲ ملکول کوچک و ۶ ملکول بزرگ) و ۴۶ ملکول آب می باشد که در میان مکعب ساختار قرار گرفته اند. عدد هیدرات (نسبت ملکول های آب به ملکول های گاز مهمان) این ساختار ۵/۷۵ می باشد. هیدرات تشکیل شده به وسیله گاز های سبک و ملکول های کوچک شامل متان، اتان و دی اکسید کربن، ساختار I را تشکیل می دهند. شکل ۲ دو نوع حفره ی این ساختار را نشان می دهد.



شکل ۲: حفره های تشکیل دهنده ساختار I

### ۳-۲- ساختار II (SII)

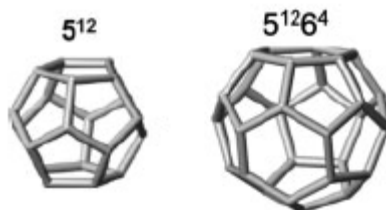
ساختار II نیز همانند ساختار I شامل دو نوع حفره ی متفاوت می باشد. این ساختار دارای ۱۶ حفره کوچک و ۸ حفره بزرگ است. حفره کوچک شامل ۱۲ صفحه پنج وجهی ( $5^{12}$ ) و حفره بزرگتر شامل ۱۲ صفحه پنج وجهی و ۴ صفحه شش وجهی ( $5^{12} 6^4$ ) می باشد. مدل ساختار II شامل ۲۴ ملکول مهمان (۸ ملکول بزرگ و ۱۶ ملکول



شرکت پالایش نفت شازند اراک

بررسی پدیده هیدرات و بازدارنده های هیدرات در صنایع نفت، سید محمد صالح دریاباری

کوچک) می باشد و ۱۳۶ ملکول آب به وسیله پیوند هیدروژنی اطراف آنها می باشد. عدد هیدرات این ساختار ۵/۶۷ است. ساختار II بوسیله ملکول های بزرگتر از قبیل پروپان و بوتان تشکیل می شود. شکل ۳ دو نوع حفره ساختار را نشان می دهد.



شکل ۳: حفره های تشکیل دهنده ساختار II

### ۳-۳- ساختار H (SH)

در سال ۱۹۸۷، Ripmeester و Ratchiffe یک ساختار هیدرات شش وجهی را گزارش دادند که هم به ملکول های بزرگ و هم به ملکول های کوچک برای پایداری ساختار نیاز دارد، آنها این ساختار جدید را به عنوان ساختار H پیشنهاد دادند. سل واحد این ساختار شامل سه نوع حفره می باشد. ۳ حفره کوچک، ۲ حفره متوسط و ۱ حفره بزرگ در یک واحد سل این ساختار به همراه ۳۴ ملکول آب قرار گرفته است. عدد هیدرات این نوع ساختار ۵/۶۷ می باشد. این ساختار به وسیله ملکول های بزرگ از قبیل متیل سیکلو هگزان، فقط در حضور ملکول های کوچک تر تشکیل می شود. این ملکول های کوچکتر کمکی می تواند نیتروژن و متان باشند. شکل ۴، سه نوع حفره این ساختار را نشان میدهد.

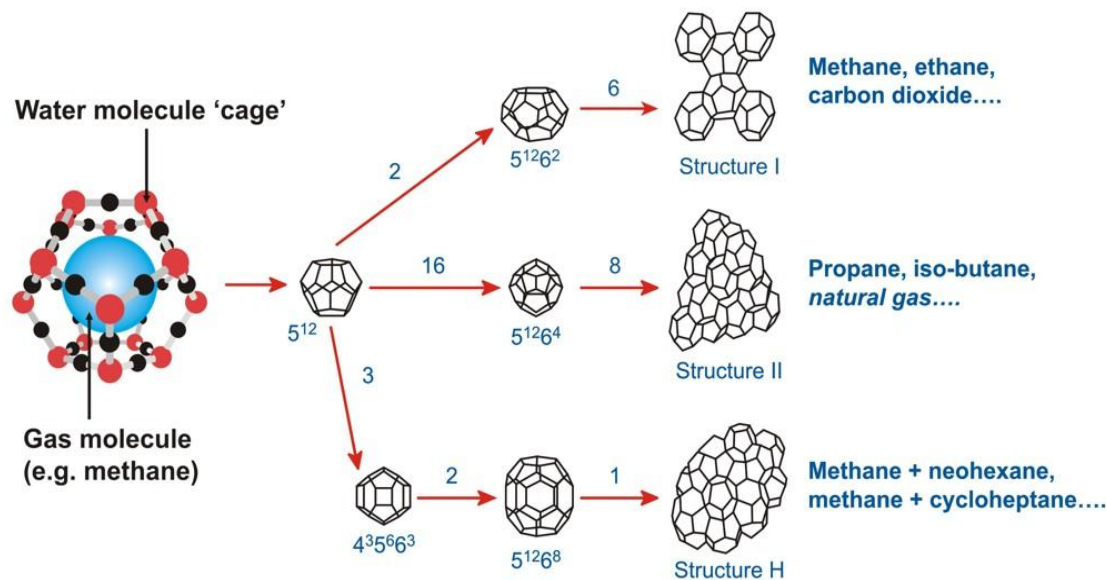


شکل ۴: حفره های تشکیل دهنده ساختار H

اگرچه هرکدام از عدد های هیدرات سه ساختار،  $n_i$ ، کوچکتر از ۶ می باشد، اما این مقادیر تئوری بوده و در طبیعت ممکن است نمونه هایی از آن را به ندرت مشاهده کنیم. به هر حال در شرایط طبیعی، عدد هیدرات ممکن است بزرگتر از مقدار تئوری آن باشد که ناشی از پر شدن ناقص حفره های هیدرات می باشد. در شکل ۵ هر سه ساختار



هیدرات و طرز قرار گرفتن حفره ها را در کنار یکدیگر می توان مشاهده کرد. جدول ۱ مشخصات حفره های هیدرات تشکیل شده توسط سه نوع ساختار را نشان می دهد.



شکل ۵: ساختار های هیدرات

جدول ۱: مشخصات حفره های هیدرات تشکیل شده توسط سه نوع ساختار

Hydrate structure	I		II		H		
Cavity type	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>	5 <sup>12</sup>	4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup>
Radius (Å)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91	4.06	5.71
Cavities per unit cell	2	6	16	8	3	2	1
Coordination number	20	24	20	28	20	20	36
Number of H <sub>2</sub> O molecules per unit cell	46		136		34		
Cavity number per water molecule (λ <sub>i</sub> )	1.23	2.33	2.17	1.17	3.34	2.34	1.34
Crystal type	Cubic		Cubic		Hexagonal		

#### ۴-تویی های هیدرات

هیدرات های گازی نقش بسیار مهمی در آینده انرژی ما ایفا می کنند، اما تشکیل هیدرات در منابع اکتشاف نفت و گاز و انتقال این فرآورده ها بسیار پر هزینه و خطرناک می باشد. با کنار هم قرار گرفتن ملکول های آب و گاز و همچنین مناسب بودن شرایط دما و فشار (دمای پایین/فشار بالا)، هیدرات های پایدار از لحاظ ترمودینامیکی تشکیل خواهند شد. اگر شرایط دما/فشار در خطوط لوله برای تشکیل هیدرات مطلوب باشد، پس از تشکیل شدن ذرات



کوچکتر هیدرات، به یکدیگر چسبیده و حالت کلوخه ای (Lumps) به خود می گیرند، در این مرحله خطر تشکیل توپی های هیدرات (Hydrate Plugs) بیشتر می شود. کلوخه های تشکیل شده ممکن است به دیواره های لوله بچسبند و یا به اندازه ی کافی بزرگ شده و دیواره داخلی لوله را بپوشانند. وقتی که کلوخه ها به سرعت ایجاد می شوند، آب آزادی (Free Water) که در کلوخه های هیدرات وجود دارد، ممکن است به عنوان یک ماده چسبنده بین ذرات عمل کند. این نکته بسیار مهم است که بدانیم در حقیقت هیدرات ها به دمایی پایین تر از دمای صفر درجه برای تشکیل نیاز ندارند، حتی اگر سیستم مورد نظر ۸۵٪ آب داشته باشد، اگر فشار سیستم به اندازه کافی بالا باشد هیدرات ممکن است در دمایی در حدود ۲۱ درجه سلیسیوس تشکیل شود.

تشکیل توپی های هیدرات هزینه ای بالغ بر یک میلیارد دلار در شرکت های نفتی در اثر ویران کردن، کاهش عمر تجهیزات فرآیندی، وقفه در تولید و از بین بردن محصولات، خطر انسداد لوله ها، شیرها و . . . در بر خواهد داشت. بنابر این به منظور جلوگیری از بروز چنین مشکلات و خطرات ناشی از آن، باید از تشکیل توپی های هیدرات جلوگیری شود. درحقیقت در مواردی که هیدرات در خطوط انتقال در اعماق دریا ها تشکیل می شود، امکانات محدودی برای خارج کردن توپی های هیدرات تشکیل شده، وجود دارد. فاکتورهای اولیه که برروی تشکیل هیدرات اثر می گذارند شامل: فاز سیال که در شرایط و یا زیر نقطه شبنم باشد، دما، فشار و ترکیب گاز می باشد و سایر پارامترها شامل: سنتیک، میزان شوری سیستم، نوع فیزیکی سطحی که کریستال های هیدرات بر روی آن تشکیل می شود، میزان اختلاط و تراکم سیستم می باشد.



شکل ۶: یک توپی بزرگ تشکیل شده در مسیر انتقال مواد نفتی در زیر دریا (عکس از Petrobras برزیل)

در کل، تشکیل هیدرات با افزایش فشار و کاهش دما تا رسیدن به شرایط تشکیل اتفاق می افتد و افزایش نیروی محرکه، باعث کاهش زمان تشکیل می شود. کنترل و یا حذف یکی از فاکتورهای اساسی تشکیل هیدرات باعث جلوگیری از تشکیل هیدرات می شود که با استفاده از کاهش فشار گاز، آب زدایی از سیستم، استفاده از عایق و یا





گرم کردن برای حفظ دمای سیستم در خارج از ناحیه تشکیل هیدرات می تواند صورت گیرد. اکثر این روش ها غیر عملی و در بعضی مواقع پر هزینه می باشند، مخصوصاً در محیط های دور از ساحل، بنابر این اغلب با اضافه کردن انواع مختلفی از افزودنی های شیمیایی (Inhibitor)، تشکیل هیدرات را کنترل می کنند.

روش هایی مانند گرم کردن لوله ها و یا تزریق مواد شیمیایی، به منظور کنترل و جلوگیری از تشکیل هیدرات انجام می شود. خارج کردن توپی های هیدرات با حرارت مستقیم مطمئناً بدون خطر نمی باشد، چراکه هیدرات ها بیش از ۱۸۰ حجم گاز را در دما و فشار استاندارد در واحد حجم خود جای داده و هنگامیکه توپی های هیدرات توسط حرارت تجزیه می شود، گاز آزاد شده و فشار سیستم افزایش می یابد و ممکن است خط لوله گسیخته شود. استفاده از عایق و پوشش های خارجی نیز برای خطوط انتقال فقط در موارد خاص توصیه می شود، بنابر این امروزه از انواع مختلفی از مواد شیمیایی به نام بازدارنده های هیدرات (Hydrate Inhibitors)، به منظور جلوگیری از تشکیل هیدرات استفاده می شود.

## ۵- بازدارنده ها

یکی از اساسی ترین مشکلات در خطوط انتقال نفت و گاز، تشکیل کریستال های هیدرات و مسدود شدن این خطوط می باشد. به طور کلی، تشکیل هیدرات و توپی های هیدرات هزینه ای بالغ بر یک میلیارد دلار در شرکت های نفتی دنیا و یک و نیم میلیون دلار (میانگین سال ۱۳۸۶) در واحد هیدروکراکر شرکت پالایش نفت شازند اراک به دلیل ویران کردن تجهیزات فرآیندی، کاهش عمر تجهیزات، از بین بردن محصولات و وقفه در تولید در بر خواهد داشت، بدین منظور برای به تأخیر انداختن زمان تشکیل هیدرات و حتی جلوگیری از تشکیل هیدرات روش های مختلفی وجود دارد که شامل: کنترل دما و فشار، آب زدایی از سیال و استفاده از بازدارنده ها هستند که با توجه به شرایط محیطی و اقتصادی، مورد استفاده قرار می گیرند. در ادامه توضیح مختصری از دو روش آب زدایی و کنترل دما و فشار ارائه شده و استفاده از بازدارنده ها را به طور کامل مورد بحث و بررسی قرار می دهیم.

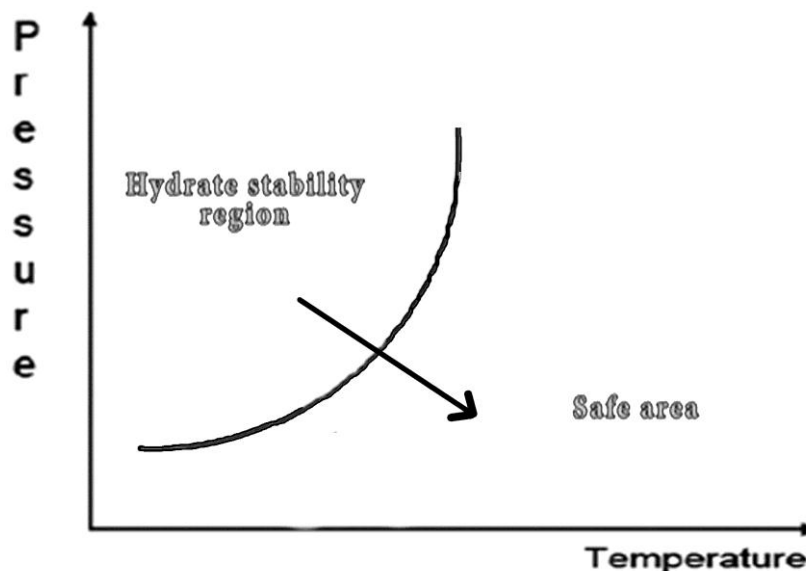
## ۵-۱- روش های جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی

شرایط لازم برای تشکیل هیدرات عبارت است از: پایین بودن دما، بالا بودن فشار و وجود گاز طبیعی یا هیدرو کربن های سبک در حضور آب. بنابر این برای جلوگیری از تشکیل هیدرات باید یکی از این سه فاکتور اساسی را حذف و یا کنترل کرد. بدین منظور، روش های جلوگیری از تشکیل هیدرات شامل:

۱- تغییر شرایط عملیاتی فرآیند تا جائیکه هیدرات تشکیل نشود و نگهداشتن شرایط دما و فشار خارج از ناحیه تشکیل هیدرات. این کار با هل دادن منحنی پوشش هیدرات (Hydrate envelop) به سمت چپ به وسیله عایق سازی و گرم کردن جریان داخل لوله (روش حرارتی) و کاهش فشار فرآیند انجام می شود که باعث می شود دما به بالای دمای تشکیل هیدرات برسد. روش های حرارتی برای بقا و یا تولید گرما، به منظور نگهداشتن مخلوط در خارج از ناحیه تشکیل هیدرات استفاده می شوند. بقای حرارت یک تکنیک متداول به وسیله عایق سازی می باشد. تعدادی



از راه کارهای متفاوت در دسترس به منظور تولید گرما برای لوله های انتقال وجود دارد که ساده ترین آنها یک پوشش خارجی از بخار گرم کننده اطراف لوله می باشد.



شکل ۷: اثر کاهش فشار/ افزایش دما بر روی منحنی پوشش هیدرات

۲- حذف آب از جریان خطوط انتقال نفت و گاز برای جلوگیری از تشکیل آب آزاد. اگر ملکول های آب در فاز نفت یا گاز حل شده باشند (۰/۰۰۱٪ وزنی) جدا کردن آب از فاز گازی غیر ممکن خواهد بود.

۳- نگهداشتن دما و فشار عملیاتی در خارج از ناحیه تشکیل هیدرات، به وسیله اضافه کردن ترکیبات شیمیایی که باعث تغییر رفتار مخلوط می شوند. در خطوط انتقال نفت و گاز به منظور جلوگیری از شکل گرفتن هیدرات نیاز به استفاده از بازدارنده ها (Inhibitors) می باشد. در محیط هایی بسیار سرد عایق سازی خطوط پر هزینه و حرارت دادن به مسیر انتقال چه به وسیله بخار گرم کننده یا بخار مستقیم برای مواد سبک بسیار خطرناک و گاهی غیر ممکن است. چرا که هیدرات ها بیش از ۱۸۰ حجم گاز را در دما و فشار استاندارد در واحد حجم خود جای داده اند و هنگامیکه تویی های هیدرات توسط حرارت تجزیه می شود، گاز آزاد شده باعث افزایش فشار سیستم می شود و ممکن است خط لوله دچار گسیختگی شود. متداولترین این بازدارنده ها متانول و گلیکول ها هستند.

Hammer Schmidt در سال ۱۹۳۴، علت مسدود شدن خطوط انتقال گاز را تشکیل تویی های هیدرات گاز طبیعی بیان کرد. بیش از ۶ دهه بعد، پدیده مسدود شدن خطوط انتقال ناشی از هیدرات، هنوز یک مساله مهم به شمار می رود که می تواند منجر به مسائل و مشکلات اقتصادی و ایمنی برای تجهیزات فرآیندی و حتی کارکنان شود.



## ۵-۲- انواع بازدارنده ها

بازدارنده های هیدرات مواد شیمیایی هستند که ملکول های آب را مصرف کرده و مانع از تشکیل هیدرات می شوند. انواع مختلفی از بازدارنده ها وجود دارند که با توجه به اثر هر کدام از آنها (ترمودینامیکی و سنتیکی) بر روی فرآیند تشکیل هیدرات، تقسیم بندی می شوند که عبارتست از:

- بازدارنده های ترمودینامیکی (Thermodynamic Inhibitors)

- بازدارنده های سنتیکی (Kinetic Inhibitors)

بازدارنده های ترمودینامیکی به مقدار قابل توجهی به سیستم اضافه می شوند (اغلب بیشتر از ۵۰٪ وزنی) و شرایط تعادل ترمودینامیکی سیستم را به سمت کاهش دمای تشکیل هیدرات تغییر می دهند. الکل ها، گلیکول ها و نمک ها نمونه هایی از این نوع بازدارنده می باشند. بازدارنده های سنتیکی مواد شیمیایی هستند که نرخ تشکیل هیدرات را کاهش می دهند و اجازه می دهند که هیدرات های کوچک تشکیل شده اما از به هم چسبیدن کریستال ها به یکدیگر و تشکیل ذرات بزرگتر جلوگیری می کنند. نرخ تزریق این نوع بازدارنده ها در حدود ۱-۱٪ وزنی می باشد که در مقایسه با بازدارنده های ترمودینامیکی بسیار ناچیز است. پلی وینیل پیرولیدین و پلی وینیل کپرولاکتوم نمونه هایی از این نوع بازدارنده می باشند. در ادامه انواع مختلف از بازدارنده ها، میزان اثر و نرخ مصرف هر کدام را بیان می کنیم.

## ۵-۲-۱- بازدارنده های ترمودینامیکی

کاربردی ترین روش برای جلوگیری از تشکیل هیدرات، اضافه کردن مقدار قابل توجهی از الکل ها (متانول)، گلیکول ها (اتیلن گلیکول، مونو و تری اتیلن گلیکول) و یا نمک ها (کلرید سدیم و کلرید کلسیم) در غلظت هایی به اندازه ی کافی بالا (به عنوان نمونه ۶۰-۱۰٪ وزنی برای متانول) به جریان آب/گاز می باشد. این مواد شیمیایی بازدارنده های ترمودینامیکی نامیده می شوند و باعث تغییر مکان هندسی نقطه تشکیل هیدرات به سمت چپ نمودار فازی هیدرات شده و بر روی شرایط ترمودینامیکی حاکم بر سنتیک تشکیل هیدرات اثر می گذارند این بازدارنده ها به این صورت عمل می کنند که نقطه تشکیل هیدرات را به نقطه ای با دمای پایین تر یا فشار بالاتر، در خارج از ناحیه ای که دما و فشار به صورت ترمودینامیکی برای تشکیل هیدرات پایدار باشد، منتقل می کنند

فرآیند انتخاب بازدارنده های ترمودینامیکی اغلب در بر گیرنده مقایسه بسیاری از فاکتور ها از قبیل هزینه ی عملیاتی و سرمایه گذاری، خواص فیزیکی (دانسیته و ویسکوزیته)، سمی بودن و ایمنی، جلوگیری از خوردگی، ظرفیت آب زدایی گاز و . . . می باشد. به هر حال فاکتور اصلی در انتخاب بازدارنده های ترمودینامیکی، بازیابی و احیاء این نوع بازدارنده ها می باشد که آیا ماده ی شیمیایی مصرف شده می تواند بازیابی و مجدداً تزریق شود و یا خیر؟ اغلب وقتی متانول به عنوان بازدارنده مورد استفاده قرار می گیرد، یک هزینه قابل توجهی در کنار هزینه زیاد متانول مصرفی که ناشی از واحد احیاء می باشد، همراه می شود. در بسیاری از موارد نیز از تشکیل توپی های هیدرات به واسطه اضافه کردن گلیکول ها (معمولاً اتیلن گلیکول) به دلیل هزینه پایین، ویسکوزیته پایین و حلالیت کم در هیدرو کربن های



مایع استفاده می شود، اما به منظور اثر بیشتر گلیکول ها باید با نرخ بیشتر از ۱۰۰٪ وزنی آب اضافه شوند و از آنجائیکه گلیکول ها بازدارنده های گرانی هستند، برای واحد احیاء نیازمند هزینه سرمایه گذاری بیشتری هستند.

مشکل بازدارنده های ترمودینامیکی (متانول و مونو اتیلن گلیکول) نه فقط دانسیته نسبتاً پایین است بلکه این مشکل نیز وجود دارد که اینگونه مواد شیمیایی علاوه بر فاز آب در فاز هیدروکربنی نیز حل می شوند و به طور طبیعی نمی توانند به اندازه کافی با فاز آب تماس داشته باشند چرا که در تماس با فاز آب قادر به مصرف آب می باشند و این عمل است که باعث جلوگیری از تشکیل هیدرات می شود، بنابر این مقدار قابل توجهی از این نوع بازدارنده ها باید به سیستم تزریق شود که دیگر در فاز هیدروکربنی حل نشود.

## ۵-۲-۲- بازدارنده های سنتیکی

بازدارنده های سنتیکی هیدرات (Kinetic Hydrate Inhibitors)، مواد شیمیایی با منشاء پلیمری هستند که وزن ملکولی بالایی داشته و در غلظت هایی به طور نمونه ۱۰ تا ۱۰۰ برابر کمتر از غلظت بازدارنده های ترمودینامیکی موثر می باشند. مزیت دیگر این نوع بازدارنده ها این است که از تشکیل هیدرات جلوگیری نمی کنند اما مرحله آغازین (هسته زایی) را به تأخیر انداخته و تمایل به تجمع کریستال های هیدرات را کاهش می دهند. بازدارنده های سنتیکی نسبتاً به فاز هیدروکربنی غیر حساس بوده و به همین دلیل در محدوده وسیعی از سیستم های هیدروکربنی به کار می روند. مهم ترین نوع بازدارنده های سنتیکی بازدارنده های ضد کلوخه ای شدن هستند.

### بازدارنده های ضد کلوخه ای شدن (تجمعی)

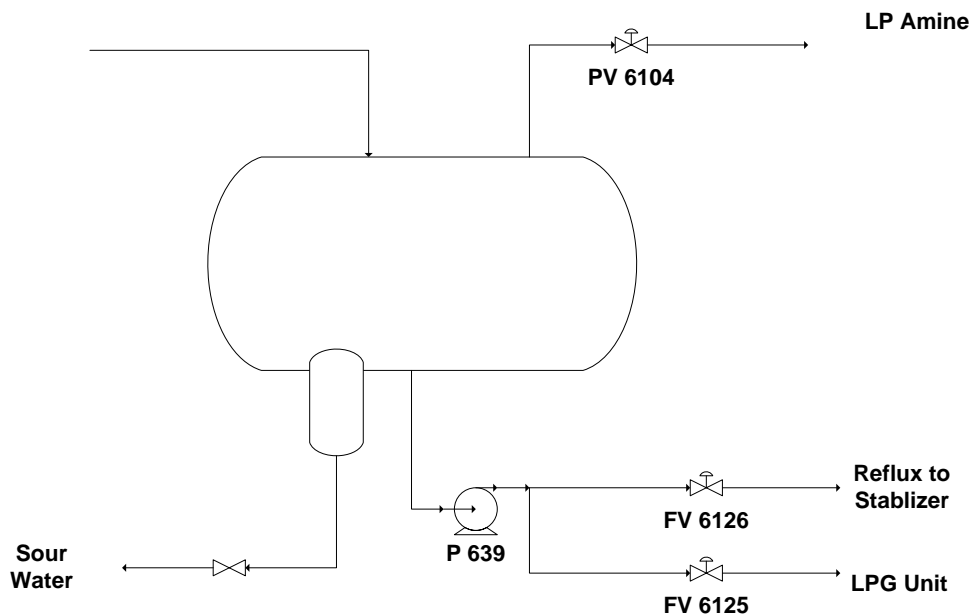
بر خلاف بازدارنده های ترمودینامیکی بازدارنده های ضد کلوخه ای شدن (Anti-Agglomerants)، مواد شیمیایی فعال در سطح می باشند که از تشکیل کریستال های هیدرات جلوگیری نمی کنند اما کریستال های هیدرات را به صورت ذرات کوچک پراکنده و معلق در سیستم نگه می دارند، این پدیده بدین علت می باشد که قسمت انتهایی ذرات بازدارنده ضد تجمعی (AAS) دارای کیفیتی می باشد که هم هیدرات و هم فاز هیدروکربنی را به سمت خود جذب می کند و این سبب می شود که کریستال های هیدرات به عنوان اجرام کوچک در فاز هیدروکربنی پراکنده شده و از تجمع آن ها در کنار یکدیگر جلوگیری می شود. در کل، بازدارنده های ضد کلوخه ای شدن (AAS) در شرایطی حادثتر از بازدارنده های ترمودینامیکی استفاده می شوند. نمونه ای از بازدارنده های ضد کلوخه ای شدن عبارتند از: آلکیل آروماتیک سولفونات، آلکیل فنیل توکسیلات، نمک آمونیوم چهارتایی با یک یا دو زنجیره ی طولانی از آلکیل استر در انتهای خود.

بازدارنده های ضد کلوخه ای شدن در غلظت های پایین (اغلب در حدود ۱-۱۰٪ وزنی) به سیستم اضافه می شوند و این مقدار از این دو نوع بازدارنده در حدود ۵۰-۱۰٪ از بازدارنده های ترمودینامیکی از قبیل متانول و گلیکول ها می باشد. همچنین کارایی و عملکرد بازدارنده های ضد کلوخه ای شدن (AAS) به فاز هیدروکربنی و میزان شوری فاز آب وابسته است و در شرایطی حاد تر از سایر بازدارنده ها استفاده می شود.



## ۶- بررسی پدیده هیدرات در واحد هیدروکراکر شرکت پالایش نفت اراک

واحد هیدرو کراکر شرکت پالایش نفت اراک در هر ساعت ۵ تا ۶ هزار لیتر LPG تولیدی خود را از طریق خط لوله ای ۲ اینچی به واحد LPG برای تصفیه و شیرین سازی ارسال می کند. LPG تولید شده در واحد هیدروکراکر شرکت پالایش نفت اراک دارای مقداری آب است که با توجه به کوچک بودن قطر امولسیون های آب فقط مقداری از آن در بوت ظرف ۶۴۶ بر اثر اختلاف دانسیته جدا می شود و بقیه آن به همراه آب حل شده در فاز LPG وارد مسیر خروجی می شود.



شکل ۸: نمای ظرف ۶۴۶ و مسیر LPG

اغلب در مواقع کاهش دما مسیر LPG دچار گرفتگی شده که اصطاحا به آن یخ زدگی می گویند. در این حالت مسیر به واحد LPG مسدود شده و LPG را در فلر می سوزانند. با توجه به حضور آب همراه LPG، بالا بودن فشار (۱۲ بار) و پایین بودن دما (دما های زیر صفر) ماده تولید شده در مسیر که باعث گرفتگی می شود قطعا هیدرات گازی است و نمی تواند یخ باشد. برای جلوگیری از تشکیل هیدرات در مسیر باید یکی از روش های زیر را انجام داد:

۱- تغییر شرایط عملیاتی فرآیند تا جاییکه هیدرات تشکیل نشود و نگهداشتن شرایط دما و فشار خارج از ناحیه تشکیل هیدرات. این کار با هل دادن منحنی پوشش هیدرات (Hydrate envelop) به سمت چپ، به وسیله کاهش پروفایل تولیدی دما و فشار در سمت راست منحنی پوشش هیدرات، به وسیله عایق سازی و گرم کردن جریان داخل لوله (روش حرارتی) و کاهش فشار فرآیند انجام می شود که باعث می شود دما جریان به بالای دمای تشکیل هیدرات برسد. کاهش فشار در مسیر LPG واحد هیدروکراکر امکان پذیر نیست و استفاده از عایق و بخار



گرم کننده باعث خوردگی می شود. در ضمن در محیط هایی که دمای هوا بسیار پایین باشد عایق سازی خطوط پر هزینه و حرارت دادن به مسیر انتقال چه به وسیله بخار گرم کننده یا بخار مستقیم برای مواد سبک مانند LPG بسیار خطرناک است. چراکه هیدرات ها بیش از ۱۸۰ حجم گاز را در دما و فشار استاندارد در واحد حجم خود جای داده اند و هنگامیکه تویی های هیدرات توسط حرارت تجزیه می شود، گاز آزاد شده باعث افزایش فشار سیستم می شود و ممکن است خط لوله دچار گسیختگی شود.

۲- حذف آب از مسیر LPG واحد هیدروکراکر برای جلوگیری از تشکیل آب آزاد. اگر ملکول های آب در فاز LPG حل شده باشند (۰.۰۱٪ وزنی) جدا کردن آب از فاز LPG با استفاده از روش اختلاف دانسیته و ته نشینی غیر ممکن خواهد بود. با توجه به اینکه حتی در صورت تخلیه مداوم بوت ظرف ۶۴۶ مقداری آب امولسیون و آب حل شده به همراه LPG وارد مسیر می شوند و نمی توان با روش های فیزیکی ساده آن را جدا نمود این روش موثر نمی باشد.

۳- نگهداشتن دما و فشار عملیاتی در خارج از ناحیه تشکیل هیدرات، به وسیله اضافه کردن ترکیبات شیمیایی که باعث تغییر رفتار مخلوط می شوند.

با توجه به شرایط عملیاتی و وجود آب به صورت حل شده و امولسیون هایی با قطر بسیار کم در مسیر (که اجتناب ناپذیر است) در دماهای پایین کریستال های هیدرات به طور پراکنده در جریان تشکیل می شوند. کریستال های پراکنده هیدرات در طی مسیر به هم چسبیده و رشد می کنند و در جای مناسب (معمولاً زانویی) به دیواره داخلی لوله می چسبند و کلوخه را تشکیل می دهند. رشد این کلوخه ها باعث ایجاد تویی و گرفتگی مسیر می شود. بنا بر این استفاده از بازدارنده های ضد کلوخه ای شدن که به میزان بسیار کم در مسیر LPG تزریق می شوند برای جلوگیری از گرفتگی مسیر پیشنهاد می شود.

سالانه به طور متوسط ۱۰ روز مسیر LPG دچار گرفتگی می شود که با اجرای این طرح می توان از سوزاندن سالانه ۱۴۰۰۰۰۰ لیتر LPG (میانگین سال ۱۳۸۶) جلوگیری کرد.

## مراجع و منابع

Duc Nguyen Hong, Frédéric Gruy, Jean-Michel Herri, "Experimental data and approximate estimation for dissociation time of hydrate plugs", Chemical Engineering Science 61 (2006) 1846 – 1853.

Hooman Haghghi, Antonin Chapoy, and Bahman Tohidi, "Freezing Point Depression of Electrolyte Solutions: Experimental Measurements and Modeling Using the Cubic-Plus-Association Equation of State", Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 3983–3989.

Imen Chatti, Anthony Delahaye, Laurence Fournaison, Jean-Pierre Petit, "Benefits and drawbacks of clathrate hydrates: a review of their areas of interest", Energy Conversion and Management 46 (2005) 1333–1343.



Jager, M.D., Ballard, A.L., Sloan Jr., E.D., “Comparison between experimental data and aqueous-phase fugacity model for hydrate prediction”. *Fluid phase Equilibria* 232(2005) 25-36.

Ju Dong Lee, Peter Englezos, “Unusual kinetic inhibitor effects on gas hydrate formation”, *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 1368 – 1376.

Marit Mork, “Formation Rate of Natural Gas Hydrate”, PhD thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2002.

Rahul Shukla, “Phase Equilibrium Study of Methane Hydrate”, MSc thesis, West Virginia University, 2001.

Suntichai Silpngarmert, “Numerical Modeling of Gas Recovery From Methane Hydrate Reservoirs”, PhD thesis, The Pennsylvania State University, 2007.

Wenfeng Hao, Jinqu Wang, Shuanshi Fan, Wenbin Hao, “Evaluation and analysis method for natural gas hydrate storage and transportation processes”, *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 2546–2553.

Zhang, Y., Debendetti, P.G., Proud home, R.K., Pethica, B.A., “Accurate Predication of clathrate phase equilibria below 300K from a simple model”, *Journal of Petroleum Science and Engineering* (2006) 48-53.