اولین کنفرانس دوسالانه نفت، گاز و پتروشیمی خلیج فارس
انرژی و محیط زیست
اول اردیبهشت ماه ۱۳۹۵ ؛ دانشگاه خلیج فارس بوشهر

بررسی آزمایشگاهی جلوگیری از تشکیل هیدرات گاز طبیعی به وسیله تری اتیلن گلایکول (TEG)

علیرضا جهانگیری*[1]،

۱- دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

چکیده

تشکیل هیدرات گازی[2] پدیده ای است که دارای مزایا و معایبی است. از مزایای تشکیل هیدرات گازی می توان به شیرین سازی آب دریا، جذب دی اکسید کربن از هوا، ذخیره سازی گاز و از معایب آن می توان به افزایش افت فشار، انسداد مسیر و گاهی انفجار خط لوله گاز طبیعی اشاره نمود.درسالهای اخیر استفاده از بازدارنده ها جهت جلوگیری از تشکیل هیدرات مورد توجه قرار گرفته است. دراین تحقیق داده های تعادلی جدید تشکیل هیدرات برای گاز ورودی به پالایشگاه NGL1200واقع درگچساران در حضور بازدارنده تری اتیلن گلایکول (TEG) درغلظت های ۵٪ و۱۵٪ و آب خالص با استفاده از روش حجم ثابت اندازه گیری شد. نتایج حاکی از آن است که افزایش غلظت بازدارنده باعث کاهش دمای تشکیل هیدرات شده وتاثیر بیشتری درجلوگیری از تشکیل هیدرات گازی دارد.

کلمات کلیدی :

هیدرات گازی، بازدارنده، تری اتیلن گلایکول

* نویسنده مسئول، **Email: jahangiritmu@yahoo.com, Tel: 09192672218 Fax: 03832324401**

[2] **Gas hydrate**

۱- مقدمه

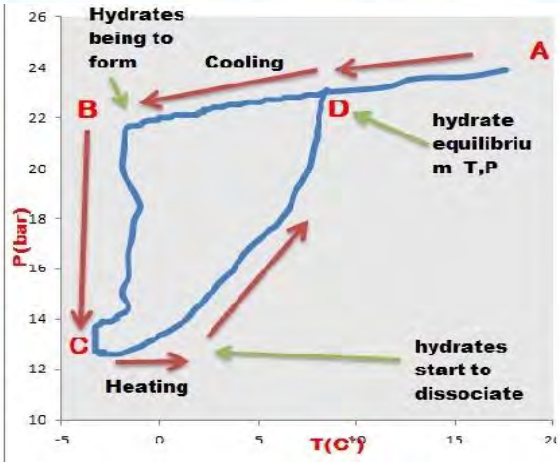
هیدراتهای گازی مولکولهایی با ساختارکریستالی شبیه یخ هستند.درهرواحد سازنده هیدرات گازی یک یا چند مولکول گاز به عنوان میهمان توسط مولکولهای آب به عنوان میزبان محصور شده است. هیدرات هنگامی تشکیل میشود که برخی از گازها مانند اجزاء سبک گازی با آب در شرایط مناسب دما وفشاردر حال تماس باشند. هنگامی که یک مخلوط شامل گاز طبیعی و آب درفشار بالا ودمای پایین قرارگیرد هیدرات گازی تشکیل میشود. [۱و۲]. در سال ۱۹۳۴ هامر اشمیت[1] دریافت که مسدود شدن لوله های انتقال گاز به دلیل تشکیل هیدرات است. از آن زمان بود که محققان بیشتری علاقه مند به کار بر روی هیدرات گازی شدند ودر صدد برآمدند که با روشهای مختلف از تشکیل هیدرات جلوگیری کنند [۳و۴]. یک روش، عایق کاری لوله های انتقال برای جلوگیری از پائین آمدن دمای سیال و قرار گرفتن در دمائی زیردمای تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات است. این روش پر هزینه ای است اما یکی از روشهای موثر می باشد. روش دیگر آبزدایی از گاز قبل از ارسال به لوله است اما آبزدائی کامل عملا امکان پذیر نیست. از اصلی ترین ومتداول ترین روشهای جلوگیری از تشکیل هیدرات در صنعت استفاده از بازدارنده های ترمودینامیکی مانند متانول ، انواع گلایکول ها و الکترولیتها است.این مواد با جابجایی نمودارتعادلی به دماهای پایین تردر یک فشارمشخص، نقش بازدارندگی ایفا می کنند ودمای تشکیل هیدرات را کاهش میدهند [۵و۶]. در این تحقیق داده های تعادلی تشکیل هیدرات از گاز ورودی به پالایشگاه گازمایع ۱۲۰۰در حضور بازدارنده تری اتیلن گلایکول به روش حجم ثابت به دست آمده است.

۱- تئوری و روش انجام آزمایش‌ها

روش بدست آوردن نقاط تعادلی

برای به دست آوردن نقاط تعادلی سه روش اصلی وجود دارد: ۱. روش دما ثابت ۲. روش فشار ثابت ۳. روش حجم ثابت. دقت روش های دما ثابت وفشار ثابت پایین است در حالی که روش حجم ثابت مورد تائید بیشتر پژوهشگران بوده و دقت بالائی دارد. روش به دست آوردن نقاط تعادلی متان به روش حجم ثابت در شکل ۱ نشان داده شده است. در این روش دما و فشار تغییر کرده و حجم راکتور ثابت می‌ماند. در ابتدا محلول و گاز مورد نظر را به سل تزریق کرده و سپس دمای محلول به آرامی کاهش داده می‌شود. به دلیل حجم ثابت راکتور، با کاهش دما، فشار سامانه کاهش می‌یابد. با کاهش دمای سامانه، فرآیند هیدرات‌شدن شروع شده و فشار سامانه با شیب زیادی افت می‌کند. بعد از ثابت شدن فشار و تشکیل هیدرات، دما به آرامی افزایش داده می‌شود تا هیدرات تجزیه شود. در نمودار دما ـ فشار، نقطه برخورد منحنی سرمایش و گرمایش، نقطه تجزیه هیدرات یا نقطه تعادلی هیدرات است [۷].

[1] Hammer Schmidt



شکل ۱ روش تعیین نقاط تعادلی متان به روش حجم ثابت.

مواد آزمایشگاهی

- گاز پالایشگاه ۱۲۰۰ که آنالیز آن در جدول ۱ مشاهده می‌شود.
- تری اتیلن گلایکول (با خلوص ۹۸ درصد، شرکت مرک آلمان)
- آب مقطر[1]

جدول۱ آنالیز گاز پالایشگاه ۱۲۰۰

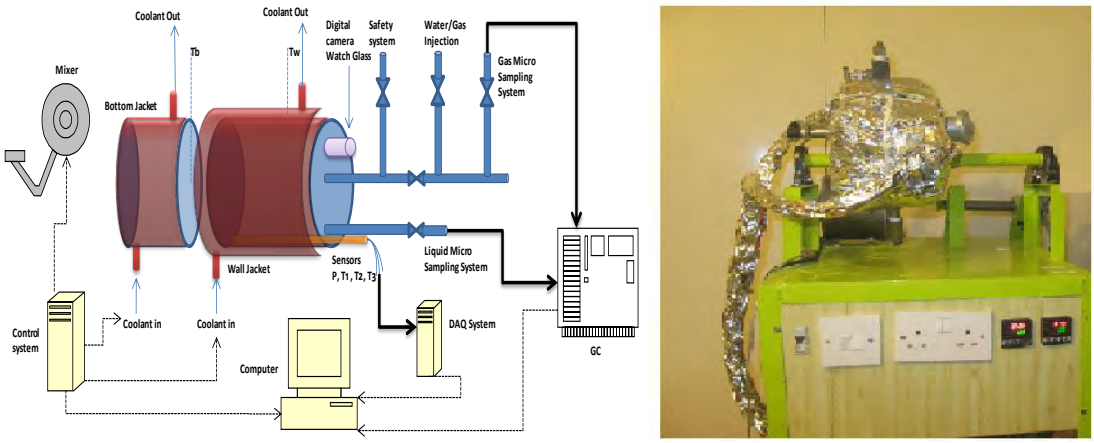
ترکیبات	درصد مولی
H_2S	۰/۸۴
N_2	۰/۱۲
CO_2	۱/۲۹
C_1	۷۷/۵۲
C_2	۹/۷
C_3	۶/۴۷
iC_4	۰/۹۳
nC_4	۱/۹۶
iC_5	۰/۴۲
nC_6	۰/۴
$I\ C_6$	۰/۱۹
C_7	۰/۱۶

[1] Distilated Water (DW)

۱۰۰	جمع

شرح دستگاه

در این تحقیق دستگاهی جهت تشکیل هیدرات ساخته شده است. شرایط عملیاتی دستگاه فشار بالا و دمای پایین است که با اتصال سنسورهای دما و فشار به کامپیوتر داده ها در بازه های زمانی یک ثانیه پردازش و ثبت می شوند. سنسور فشارمحدوده صفرتا۱۰۰بار رانشان می‌دهد. دقت اندازه گیری این سنسور ۰/۱± بار است. محدوده کاری سنسوردماز۵۰- تا ۱۵۰ درجه سلسیوس است.دقت این سنسور ۰/۱± درجه کلوین است. برای اختلاط کامل میان آب و گاز از سیستم همزن با یک الکتروموتور استفاده می‌شود. به منظور انجام آزمایشات از یک راکتور لوله ای شکل از جنس کربن استیل به حجم داخلی ۶۰۰ میلیمتر وتحمل فشار ۱۰۰ بار استفاده شده است. این راکتور مجهز به دو شیر سوزنی با تحمل فشار ۴۰۰ بارجهت تزریق و تخلیه آب و گاز میباشد.در جدار خارجی راکتوردو منفذ برای ورود و خروج سیال مبرد (منو اتیلن گلایکول) قرار داده شده است.سیال مبرد توسط یک حمام مجهز به کنترل کننده قوی دما در دمای پایین ثابت میماند.در داخل راکتور گاز و آب در تماس قرار می گیرند تا هیدرات تشکیل شود و در جداره خارجی لوله سیال مبرد جریان مییابد تا دمای مورد نظر جهت تشکیل هیدرات تامین و کنترل شود.در تحقیقات انجام شده توسط محبی و همکاران [۸] منطقیان و همکاران [۹] و عظیمی و همکاران [۱۰] از یک چنین دستگاهی استفاده شده است. سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۲ تصویر و شماتیک دستگاه مورد استفاده برای تشکیل و تجزیه هیدرات

شرح آزمایش

به منظور انجام آزمایش‌ها، ابتدا هوای داخل راکتور توسط گاز خارج می‌گردد. حدود ۱۵۰ میلی لیتر آب خالص را وارد راکتورکرده و با استفاده از مخزن گاز، راکتور را تا فشار مورد نیاز از گاز پر می‌کنیم. سپس حمام دما(سیرکولاتور) را

روشن کرده و همزدن راکتور را آغاز میکنیم تا گاز و آب برای تولید هیدرات به خوبی مخلوط شوند. هنگامی که دمای راکتور ثابت شد نرم افزار ثبت و جمع آوری داده ها را فعال کرده و داده های دما و فشار سیستم بطور خودکار ثبت می‌شود. به آرامی دمای حمام را پایین می آوریم. لازم به ذکر است که کل مسیر چرخش سیال مبرد به دور راکتور کامل عایق است. در هنگام تشکیل هیدرات به دلیل گرمازا بودن فرآیند، دمای راکتور اندکی افزایش می‌یابد و همچنین به دلیل مصرف گاز جهت تولید هیدرات فشار راکتور بطور پیوسته کاهش می‌یابد. بعد از تشکیل هیدرات نیزفشار راکتور بطور پیوسته کاهش می‌یابد و دمای سیستم تقریبا" ثابت می‌ماند .بعد از آنکه تغییرات فشار داخل راکتور با زمان بسیار ناچیز شد، فرض می‌شود که تشکیل هیدرات پایان یافته است. با بالا بردن دمای حمام به آرامی دمای سیستم را بالا می بریم تا دریک نقطه منحنی (سرمایش وگرمایش) همدیگر را قطع کنند که آن را نقطه تعادلی هیدرات گویند. و با پر کردن رآکتور در فشار های دیگری نقاط تعادلی دیگر بدست می آید

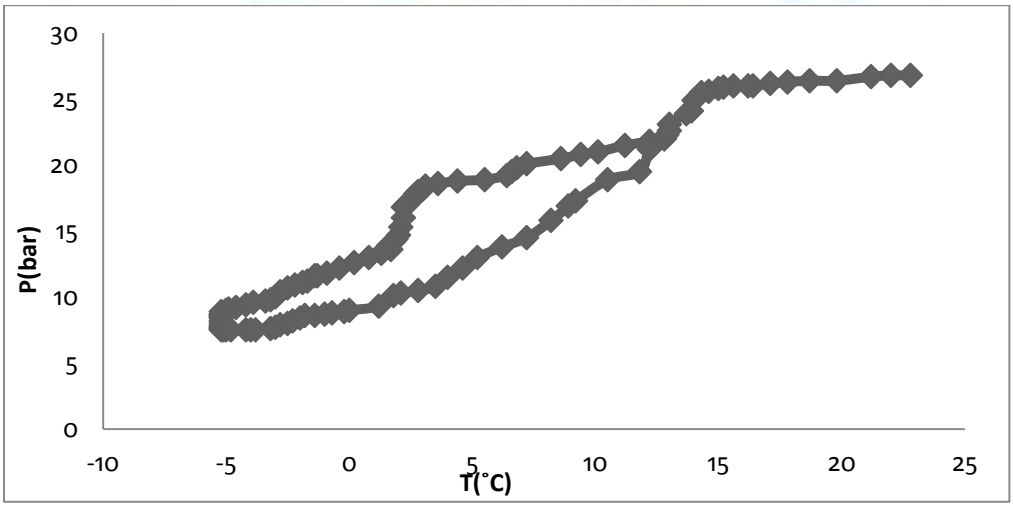
۲- نتایج و بحث

مقادیر اندازه گیری شده دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات گاز پالایشگاه ۱۲۰۰ در محلول آبی با غلظت‌های ۵٪ و ۱۵٪ وزنی *TEG* و همچنین در آب خالص در جدول ۲ ارایه شده است.

جدول ۲ داده های تعادلی تشکیل هیدرات گاز طبیعی پالایشگاه ۱۲۰۰ برای سیستم آب مقطر + *TEG* + گاز طبیعی

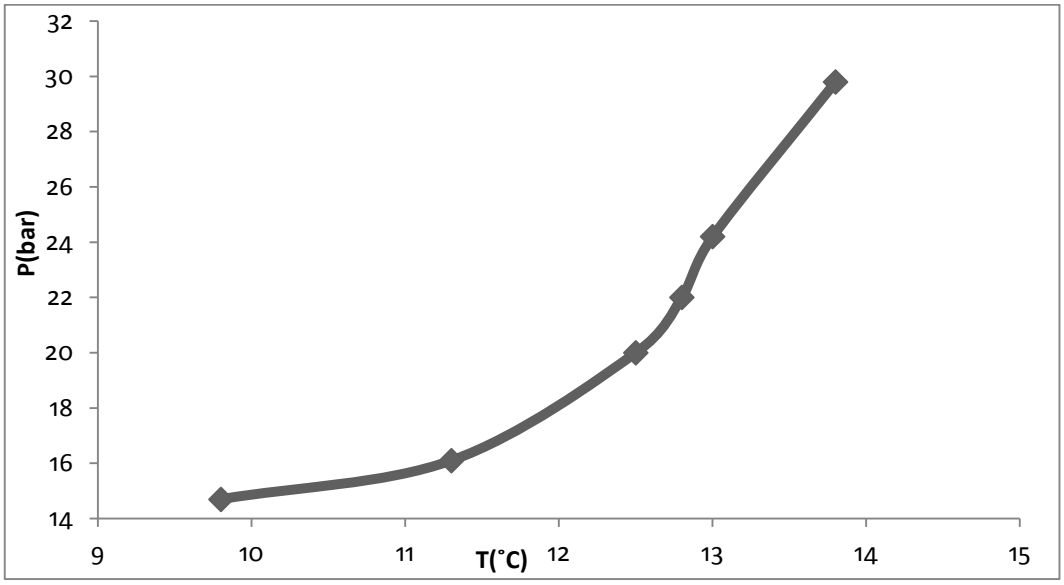
نقاط تعادلی تشکیل هیدرات		غلظت TEG (در آب خالص)	شماره آزمایش	نقاط تعادلی تشکیل هیدرات (آب خالص)		شماره آزمایش
فشار (bar)	**دما** (°C)			**فشار** (bar)	**دما** (°C)	
۲۹/۷	۱۳/۵	٪۵	۷	۲۹/۸	۱۳/۸	۱
۲۰/۸	۱۱/۹		۸	۲۴/۲	۱۳	۲
۱۷/۵	۱۰/۲		۹	۲۲	۱۲/۸	۳
۲۹	۱۱/۱	٪۱۵	۱۰	۲۰	۱۲/۵	۴
۲۳/۱	۱۰/۲		۱۱	۱۶/۱	۱۱/۳	۵
۲۰	۹/۲		۱۲	۱۴/۷	۹/۸	۶

نمونه ای از تغییرات فشار- دما (آزمایش شماره ۳) در فرآیند تشکیل و تجزیه هیدرات گاز طبیعی در شکل ۳ رسم شده است.



شکل ۳ تغییرات فشار- دما در طی فرآیند تشکیل هیدرات برای سیستم آب مقطر +گاز طبیعی (آزمایش شماره ۳)

داده های تعادلی تشکیل هیدرات گاز طبیعی مورد استفاده در پالایشگاه ۱۲۰۰ برای سیستم آب مقطر + گاز طبیعی در شکل ۴ رسم شده است.

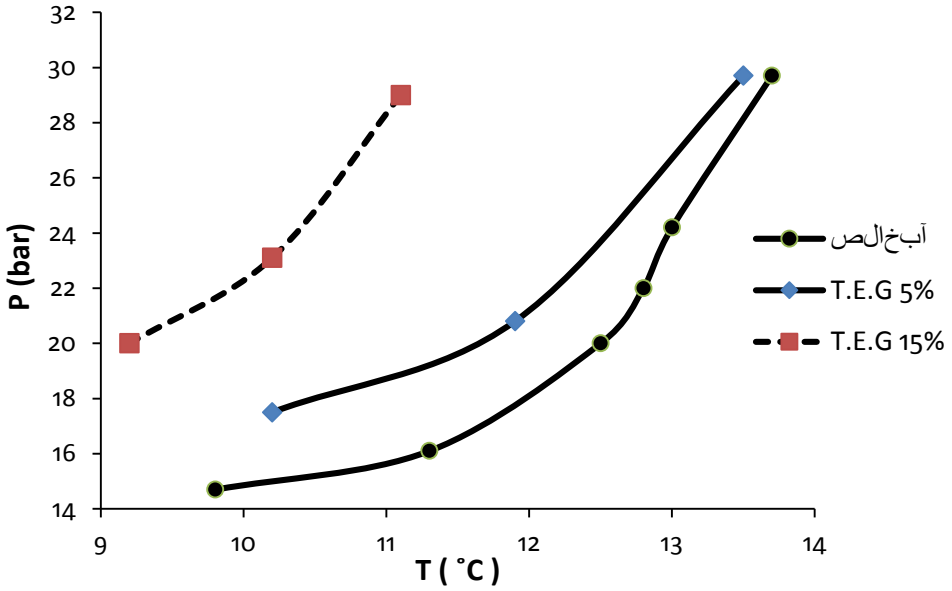


شکل ۴ داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات گاز پالایشگاه ۱۲۰۰ برای سیستم آب مقطر + گاز طبیعی

استفاده از *TEG* با غلظت ۵٪ وزنی در محدوده فشار ۲۹-۳۰ بار دمای تشکیل هیدرات را ۰/۳ کلوین کاهش داده است. همچنین استفاده از *TEG* با غلظت ۱۵٪ وزنی در همین محدوده فشار، دمای تشکیل هیدرات را ۲/۷ کلوین کاهش

داده است. همانطور که مشاهده می‌شود استفاده از محلول آبی *TEG* با غلظت ۵٪ وزنی به میزان اندکی شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات را سخت تر کرده است. در حالی که استفاده از این ممانعت کننده با غلظت ۱۵٪ وزنی به میزان قابل قبولی شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات را سخت تر کرده است.

با بررسی اثر ترکیب درصدهای متفاوت *TEG* در تشکیل هیدرات (شکل ۵)، مشاهده می‌شود که منحنی تعادلی ترمودینامیکی دما- فشار به سمت چپ جابجا شده است که نشاندهنده تشکیل هیدرات در فشار یکسان و دردمای پایین تر است. هرچه غلظت تری اتیلن گلایکول بیشتر شود، کارایی آن در جلوگیری از تشکیل هیدرات بیشترخواهد شد. هر چند بازیافت وهزینه استفاده از آن نیز بیشتر خواهد شد. *TEG* به خاطر داشتن عامل هیدروکسیل (*OH*) اضافی نسبت به دیگر الکلها پیوند هیدروژنی قوی‌تری با آب برقرار می‌کند که باعث تمایل کمتر مولکول‌های آب به تشکیل شبکه‌های هیدرات و در نتیجه سخت‌تر شدن شرایط تعادلی تشکیل هیدرات می‌شود.



شکل۵ مقایسه نمودار تعادلی دما – فشار گاز پالایشگاه ۱۲۰۰با آب خالص و تری اتیلن گلایکول

۳- نتیجه گیری

در این کار اثر *TEG* (با غلظت های ۵٪ و۱۵٪ وزنی) بر شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گاز طبیعی ورودی به پالایشگاه *NGL1200* گچساران بررسی شد. استفاده از محلول آبی *TEG* با غلظت های بالا شرایط تشکیل هیدرات را به میزان قابل قبولی سخت تر کرد.

مراجع

[1] Sloan, E. D., (2008), "Clathrate *Hydrates* of Natural Gases," Chemical Industries Series 119, New York.

[2] Chatti, I. and Petitet, J., (2005), "Benefits and Drawbacks of *Clathrate* Hydrates: a Review of Their Areas of Interest," International Journal for Energy Conversion and Management, 46, pp 1333-1343. [3] Hammer schmidt, E.G., 1934. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. Ind. Eng. Chem. 26, 851–855.

[4] Davidson, D. W. Gas Hydrate in water. 1st ed .New York: Plenum Press, 1973.

[5] Vinh Q. . Pierre D. S., Walter F.(2002), "Use of a predictive electrolyte equation of state for the calculation of the gas hydrate formation temperature in the case of systems with methanol and salts", Fluid Phase Equilibria, Vol.194–197,.

[6] Pickering, P. F and Waston, M. J., (2001), "Evaluating New Chemicals and Alternatives for Mitigating Hydrates in Oil and Gas Production," Proc. of International Conference on IIR, Aberdeen [7] Mahmoodaghdam, E., 2001. Experimental and Theoretical Investigation of Natural Gas Hydrates in the presence of Methanol, Ethylene Glycol, Diethylene Glycol and Triethylene Glycol. Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary.

[8] V. Mohebbi, R.M. Behbahani (2014) " Experimental study on gas hydrate formation from natural gas mixture" Eng 18 47-52

[۹] سید م. موسوی صفوی،م. منطقیان، بررسی پایداری هیدرات متان در شرایط مختلف دما و فشار، اولین همایش ملی هیدرات گازی ایران،دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، اردیبهشت ۹۰

[۱۰] طوس رحیمی م ح.، عظیمی ع.، بررسی آزمایشگاهی اثرافزودنی کربوکسی متیل سلولز بر هیدرات گازطبیعی مجتمع پالایشگاهی ۹۰۰ گچساران در حضور آب دریا (خلیج فارس) ،نخستین کنفرانس بین المللی نفت ،گاز و پتروشیمی (ارتباط دانشگاه با صنعت) ، مرکز همایش های بین المللی صدا وسیما،ایران ،۱۳۹۳

اولین کنفرانس دوسالانه نفت، گاز و پتروشیمی خلیج فارس
انرژی و محیط زیست
اول اردیبهشت ماه ۱۳۹۵ ؛ دانشگاه خلیج فارس بوشهر

Experimental investigation on the effect of Triethylene glycol additive on natural gas hydrate of Gachsaran NGL-1200 refinery

Alireza Jahangiri[1]
1- Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

Abstract
Formation of gas hydrate is a phenomenon which has pros and cons. Advantages of gas hydrate are seawater desalination, capture of Carbon Dioxide from air, gas storage and its drawbacks are increasing the pressure drop, plugging the pipelines and sometimes natural gas pipeline explosions.In recent years, using the inhibitors to prevent hydrate formation is being considered. In this study, the new equilibrium data for hydrate formation of inlet gas to Gachsaran NGL-1200 refinery in presence of Triethylene glycol (TEG) with mass concentration of 5% and 15% in presence of distilled water were measured by constant-volume method. The results show that the increasing of inhibitor concentration decreases the hydrate formation temprature and has suitable effect in prevention of gas hydrate formation.

Keywords:
Gas hydrate, Inhibitor, Triethylene glycol.

[1] **Corresponding author, Email: jahangiritmu@yahoo.com, Tel: 09192672218, Fax: 03832324401**