

## مقایسه عملکرد بازدارنده های سینتیکی تجارتي در جلوگیری از تشکیل هیدرات گاز طبیعی

قاسم خاتین زاده<sup>۱\*</sup>، خداداد نظری<sup>۲</sup>، میترا سینا<sup>۳</sup>، زهرا طاهری<sup>۴</sup>، علی اسماعیل زاده<sup>۵</sup>، مهرداد محرابی<sup>۶</sup>

<sup>۱-۳-۶</sup> مربی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، صندوق پستی ۱۴۶۶۵-۱۳۷

<sup>۲</sup> دانشیار، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، صندوق پستی ۱۴۶۶۵-۱۳۷

### چکیده

مسدود شدن خطوط لوله انتقال گاز ناشی از تشکیل هیدرات های گازی از چالش های مهم پیش روی صنایع نفت و گاز می باشد. یکی از راههای جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی، بکارگیری بازدارنده های سینتیکی است که به دلیل میزان مصرف کم و همچنین ملاحظات زیست محیطی در سال های اخیر به میزان زیادی مورد توجه قرار گرفته اند. در کار حاضر عملکرد دو بازدارنده سینتیکی تجارتي ۵۵W و EG که به ترتیب محلولی از کوپلیمر وینیل پیرولیدون- وینیل کاپرولاکتام و پلیمر پلی وینیل کاپرولاکتام می باشند در دمای ۴ °C و فشار ۹۵ bar مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفته است. نتایج حاصل از بررسی ها که در غلظت های ۱ و ۱/۵٪ وزنی انجام گرفته، نشان می دهد که بازدارنده ۵۵W نسبت به بازدارنده EG در هر دو غلظت به میزان موثرتری موجب افزایش زمان بازداری و تاخیر در تشکیل هسته های هیدرات می شود، بطوریکه در غلظت ۱/۵٪ زمان بازداری از ۵/۵ ساعت برای بازدارنده EG به حدود ۹ ساعت برای بازدارنده ۵۵W افزایش می یابد. همچنین ارزیابی انجام شده نشان می دهد که علاوه بر زمان بازداری، عملکرد بازدارنده ۵۵W در کاهش سرعت رشد کریستال های هیدرات در مقایسه با بازدارنده EG موثر تر می باشد.

**کلمات کلیدی:** هیدرات های گازی، بازدارنده سینتیکی، گاز طبیعی، زمان بازداری

### نکات برجسته پژوهش

- بررسی کاهش سرعت رشد کریستال های هیدرات به عنوان معیاری از عملکرد بازدارنده های سینتیکی.
- بررسی نقش غلظت بر میزان عملکرد بازدارنده ها.
- بکار گیری بازدارنده های تجارتي جهت ممانعت از تشکیل هیدرات گاز طبیعی تولیدی ایران.

## ۱- مقدمه

ایران از جمله کشورهایی است که دارای ذخایر غنی گاز طبیعی است. یکی از مهم ترین چالش های مربوط به گاز طبیعی، تشکیل هیدرات های گازی است که می تواند مشکلات زیادی را در صنایع نفت و گاز ایجاد کند. تشکیل هیدرات در خطوط انتقال جریان گاز طبیعی موجب افزایش افت جریان فشار و انسداد مسیر خطوط لوله انتقال می شود و هر ساله منجر به تحمیل صدمات و هزینه های فراوان برای صنایع نفت و گاز می شود.

هیدرات های گازی ترکیبات کریستالی یخ ماندنی هستند که در اثر ترکیب مولکولهای گاز با مولکولهای آب تحت شرایط مناسب دمایی و فشار تشکیل می گردند. در این ساختار، مولکولهای آب، تشکیل شبکه هایی با حفره های متعدد می دهند که این حفره ها با مولکولهای گاز اشغال شده است. مولکولهای آب توسط پیوند هیدروژنی به یکدیگر متصل شده و با مولکولهای گاز از طریق نیروهای واندروالس برهم کنش دارند [۱]. اضافه کردن ترکیباتی نظیر الکل ها به ویژه متانول، همچنین گلیکول ها، عمومی ترین روش جهت جلوگیری از تشکیل هیدرات های گازی می باشد. این ترکیبات که به عنوان بازدارنده های ترمودینامیکی شناخته می شوند، از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکولهای آب و در نتیجه سست شدن پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی، موجب تضعیف شبکه های تشکیل هیدرات می شوند. بکارگیری بازدارنده های ترمودینامیکی در واقع موجب جابجایی منحنی تشکیل هیدرات به سمت دماهای پایین تر و در نتیجه دشوار شدن شرایط تشکیل هیدرات می شود [۲]. به هر حال مقدار زیاد مورد نیاز از این ترکیبات ( تا ۵۰٪ وزنی آب موجود)، هزینه عملیاتی بالا و ملاحظات زیست محیطی، چالش مهم پیش روی صنایع نفت و گاز در استفاده از این ترکیبات است. [۳].

در سال های اخیر بازدارنده های جدیدی جهت جلوگیری از تشکیل هیدرات های گازی معرفی شده اند که بر خلاف بازدارنده های ترمودینامیکی، با غلظت بسیار کمتری (کمتر از ۱٪ وزنی) مورد استفاده قرار می گیرند، و به همین دلیل به عنوان بازدارنده های با مقدار مصرف کم (Low dose) شناخته می شوند. نحوه عملکرد این ترکیبات متفاوت از عملکرد بازدارنده های ترمودینامیکی بوده و به جای جابجایی منحنی تعادلی هیدرات، موجب تاخیر در تشکیل هسته های هیدرات (افزایش زمان بازداری) و همچنین کند شدن سرعت رشد این ذرات می شوند [۴]. بازدارنده های با مقدار مصرف کم به دو دسته بازدارنده های ضد تجمعی<sup>۱</sup> (AAs) و بازدارنده های سینتیکی<sup>۲</sup> (KHIS) تقسیم می شوند. بازدارنده های سینتیکی ترکیبات پلیمری محلول در آب می باشند که با جذب در سطح کریستال های هیدرات در حال رشد، موجب بلوکه شدن حفره ها و جلوگیری از ورود مولکولهای گاز به درون شبکه های تشکیل شده می شوند [۵-۶]. ترکیبات پلیمری زیادی در سال های اخیر به عنوان بازدارنده سینتیکی مورد استفاده قرار گرفته اند که پلی وینیل پیرولیدون (PVP) و پلی وینیل کاپرولاکتام (PVCap) از جمله مهم ترین این ترکیبات به شمار می روند [۷-۸]. کاربرد بازدارنده های سینتیکی علیرغم گران بودن، به دلیل مقدار مصرف کم و هزینه عملیاتی ناچیز در مقایسه با بازدارنده های ترمودینامیکی، به لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه تر است. علاوه بر این، این ترکیبات دوستدار محیط زیست بوده و غیر سمی می باشند [۹-۱۰]. در کار حاضر، عملکرد دو بازدارنده سینتیکی تجارتي تولید شرکت BASF آلمان در جلوگیری از تشکیل هیدرات گاز طبیعی ایران مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفته است.

## ۲- تجهیزات دستگاهی و مواد بکار گرفته شده

سیستم بکار گرفته شده جهت آزمایشات تشکیل هیدرات، شامل یک راکتور ۷۵۰ میلی لیتری از جنس استیل بوده که تا فشار ۱۵۰ bar در برابر فشار مقاوم می باشد. راکتور فوق درون یک محفظه تفلونی تعبیه شده که این محفظه تفلونی به عنوان

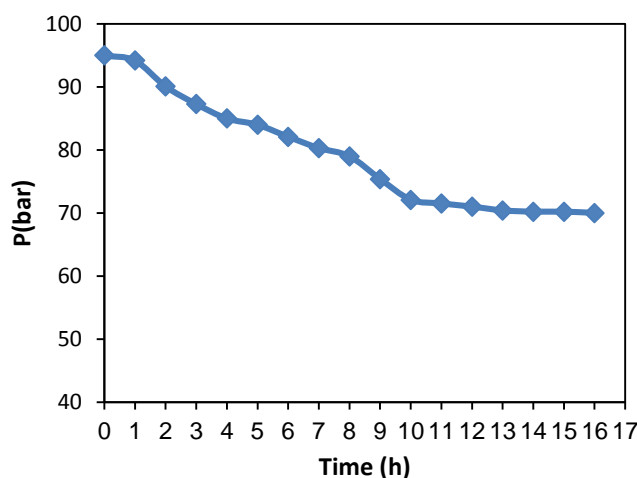
1- Anti-agglomerants

2- Kinetic hydrate inhibitors

جداره خارجی راکتور عمل می کند. جهت تأمین دمای مورد نیاز از یک سیرکولاتور متصل به جداره خارجی راکتور استفاده شده است. دمای دستگاه سرد کننده با دقت ۰/۱ درجه سانتی گراد قابل تنظیم بوده که علاوه بر قدرت خنک کنندگی، قادر به گرم کردن محتویات درون راکتور نیز می باشد. جهت نمایش و ثبت داده های فشار و دمای راکتور، از حسگرهای دما و فشار استفاده شده است. داده ها توسط یک بورد الکترونیکی از حسگرها دریافت و به کامپیوتر منتقل می شوند. داده های دریافت شده توسط کامپیوتر توسط نرم افزاری ویژه ای که روی آن نصب شده است به صورت دیجیتال در هر لحظه نمایش و در محدوده زمانی معین در یک فایل اکسل ذخیره می گردند. جهت مخلوط و یکنواخت شدن آب و گاز درون راکتور و همچنین انتقال حرارت موثرتر، از یک همزن با رانش مغناطیسی که به یک موتور که قادر به تنظیم دقیق میزان دور همزن و همچنین نمایش دیجیتال آن می باشد، استفاده شده است. کلیه آزمایشات تشکیل هیدرات در دمای  $4^{\circ}\text{C}$  و فشار ۹۵ bar و دور همزن  $400\text{rpm}$  انجام شده است. نمونه های تجارتي بکار گرفته شده، ساخت شرکت BASF آلمان تحت نام تجارتي ۵۵W و EG می باشند که ۵۵W محلول آبی ۵۰٪ وزنی Vinylpyrrolidone (VP) / Vinylcaprolactam (VCap) و EG محلول ۴۰٪ وزنی پلی وینیل کاپرولاکتام در اتیلن گلیکول می باشد. در هر آزمایش بر حسب غلظت مورد نظر، مقدار مشخصی از نمونه تجارتي در آب دیونیزه حل کرده بطوریکه وزن کل محلول ۳۰۰ گرم شود. بعد از انتقال محلول بازدارنده به درون راکتور، گاز طبیعی در دمای  $20^{\circ}\text{C}$  به درون راکتور تزریق و سپس دمای گاز تا دمای  $4^{\circ}\text{C}$  کاهش داده می شود. نقطه آغاز واکنش زمانی است که فشار و دما تثبیت می شود. زمان بازداری که در واقع زمان تشکیل اولین هسته های هیدرات است با آغاز کاهش محسوس فشار و یا افزایش ناگهانی دما قابل تشخیص است.

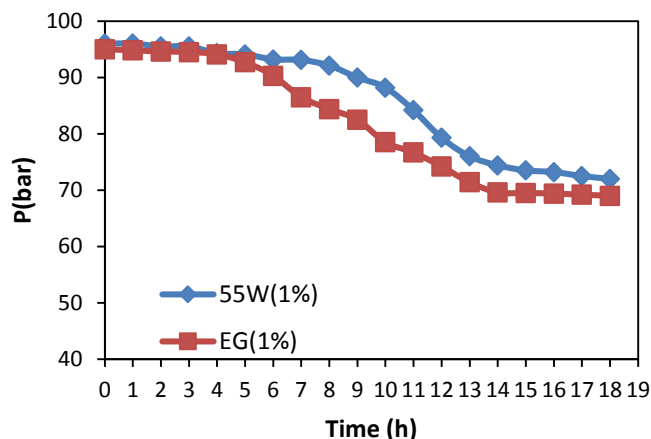
### ۳- متن اصلی

جهت بررسی میزان تاثیر بازدارنده ها، در ابتدا آزمایش تشکیل هیدرات گاز طبیعی بدون حضور بازدارنده (نمونه شاهد) انجام شد. در شکل (۱)، منحنی تغییرات فشار بر حسب زمان در فرایند تشکیل هیدرات گاز طبیعی برای نمونه شاهد آورده شده است. همانگونه که این شکل نشان می دهد زمان بازداری تشکیل هیدرات که با افت ناگهانی فشار گاز همراه است در حدود یک ساعت می باشد و در ادامه در مدت ۱۰ ساعت فشار گاز تا ۷۰ بار کاهش می یابد. علاوه بر افت ناگهانی فشار، زمان آغاز تشکیل هسته های هیدرات با افزایش ناگهانی دما نیز همراه است و این افزایش ناگهانی دما که روش دیگری برای تشخیص زمان بازداری است، ناشی از گرمازا بودن فرایند تشکیل هیدرات می باشد.



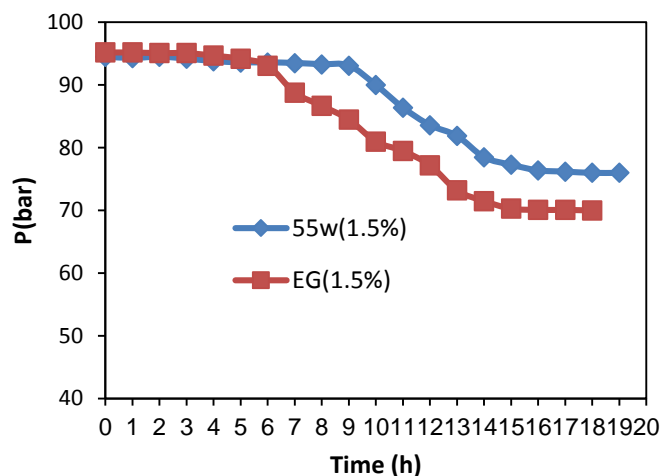
شکل ۱: نمودار تغییرات فشار- زمان تشکیل هیدرات گاز طبیعی نمونه شاهد

جهت بررسی اثر بازدارنده ها در جلوگیری از تشکیل هیدرات گاز طبیعی، دو بازدارنده ۵۵W و EG در غلظت های ۱٪ و ۱/۵٪ وزنی در شرایطی مشابه با شرایط اعمال شده برای نمونه شاهد مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج حاصله در شکل های ۲-۳ نشان داده شده است.



شکل ۲: نمودار تغییرات فشار- زمان تشکیل هیدرات گاز طبیعی در حضور بازدارنده ها با غلظت ۱٪

همانگونه مشاهده می شود بازدارنده ۵۵W به میزان موثرتری موجب افزایش زمان بازداری تشکیل هیدرات در هر دو غلظت ۱٪ و ۱/۵٪ شده است، بطوریکه زمان بازداری از ۵/۵ ساعت به ۹ ساعت در غلظت ۱/۵٪ و از ۵ ساعت به حدود ۷ ساعت در غلظت ۱٪ افزایش یافته است. همچنین کوتاه بودن زمان بازداری مربوط به نمونه شاهد (حدود یک ساعت) در مقایسه با بازدارنده ها، عملکرد موثر هر دو بازدارنده در به تاخیر انداختن زمان تشکیل هیدرات گاز طبیعی را نشان می دهد. علاوه بر این، بررسی نمودارها نشان می دهد که افزایش غلظت، موجب افزایش عملکرد هر دو بازدارنده در افزایش زمان بازداری شده است. به هر حال همانگونه ذکر گردید یکی از جنبه های مهم و قابل بررسی در بکارگیری بازدارنده های تشکیل هیدرات، مسائل اقتصادی است و با توجه به گران بودن بازدارنده های سینتیکی، بکارگیری آنها در غلظت های بالا دارای محدودیت می باشد.



شکل ۳: نمودار تغییرات فشار- زمان تشکیل هیدرات گاز طبیعی در حضور بازدارنده ها با غلظت ۱/۵٪

مسئله مهم دیگر در بررسی عملکرد بازدارنده ها، سرعت رشد کریستال های هیدرات بعد از زمان بازداری است. در واقع هرچه سرعت کاهش فشار و یا به عبارت دیگر سرعت مصرف گاز بیشتر باشد، نشان دهنده سرعت بالاتر تشکیل کریستال های هیدرات است [۱۱]. بررسی شکل های ۳-۱ نشان می دهد که بکارگیری بازدارنده ها موجب کاهش سرعت مصرف گاز طبیعی شده است، بطوریکه مدت زمان لازم برای کاهش فشار گاز تا ۷۰ bar برای نمونه شاهد حدود ۱۰ ساعت بوده در حالیکه مدت زمان لازم برای همین میزان کاهش برای بازدارنده EG در حدوده ۱۴-۱۲ ساعت می باشد. این در حالیست که برای بازدارنده ۵۵W حتی در مدت زمان ۱۸ ساعت هم میزان فشار به ۷۰ bar نرسیده است. بنابراین به نظر می رسد که بازدارنده ۵۵W علاوه بر افزایش سرعت بازداری، در کاهش سرعت رشد کریستال های هیدرات نیز عملکرد موثرتری نسبت به بازدارنده EG دارد. بررسی ها نشان داده است که تاثیر بازدارنده های سینتیکی که ترکیبات پلیمری می باشند به میزان زیادی به شرایط تشکیل هیدرات از قبیل دما و فشار بستگی دارد. به عنوان مثال ترکیب پلیمری پلی وینیل پیرولیدون به عنوان بازدارنده سینتیکی، در دماهای بالا عملکرد موثرتری در جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی از خود نشان می دهد. همچنین پلی وینیل کاپرولاکتام در فشارهای پایین از کارایی بیشتری در افزایش زمان بازداری تشکیل هیدرات بر خوردار است [۱۲]. بر این اساس به نظر می رسد که عملکرد موثرتر بازدارنده تجارتي ۵۵W نسبت به بازدارنده EG ناشی از کارایی موثرتر ترکیب کوپلیمری وینیل کاپرولاکتام- وینیل پیرولیدون به عنوان ماده موثر بازدارنده ۵۵W نسبت به ترکیب پلی وینیل کاپرولاکتام به عنوان ماده موثر بازدارنده EG در شرایط ذکر شده در کار حاضر (  $T=4^{\circ}\text{C}$  و  $P=95\text{bar}$  ) که شباهت زیادی به شرایط موجود برای خطوط لوله انتقال گاز در ایران دارد، ناشی می شود.

#### ۴- نتیجه گیری

بازدارنده های سینتیکی به دو طریق افزایش زمان بازداری و کاهش سرعت رشد کریستال های هیدرات موجب تاخیر و یا بازداری تشکیل هیدرات های گازی می شوند. بکارگیری هر دو بازدارنده ۵۵W و EG باعث طولانی تر شدن زمان بازداری و کند شدن سرعت رشد ذرات هیدرات نسبت به نمونه شاهد شده اند، که در این بین بازدارنده ۵۵W دارای کارایی موثرتری می باشد، بطوریکه میزان زمان بازداری تشکیل هیدرات گاز طبیعی در حضور این بازدارنده در دو غلظت ۱٪ و ۱/۵٪ به ترتیب به میزان ۲ و ۳/۵ ساعت بیشتر از زمان بازداری نمونه های حاوی بازدارنده EG با همان غلظت می باشد، این در حالیست که زمان بازداری برای نمونه شاهد حدود یک ساعت می باشد. همچنین همانگونه نمودار ها نشان می دهند، مدت زمان لازم جهت افت فشار گاز تا ۷۰ bar برای نمونه های حاوی بازدارنده EG در محدوده ۱۴-۱۲ ساعت می باشد در حالیکه برای نمونه های حاوی باز دارنده ۵۵W در هر دو غلظت، حتی با گذشت مدت زمان ۱۸ ساعت هم فشار گاز تا ۷۰ bar کاهش نیافته است. بنابراین، بازدارنده ۵۵W علاوه بر افزایش زمان بازداری تشکیل هیدرات، در کاهش سرعت رشد کریستال های هیدرات از بازدارنده EG موثرتر است. بر این اساس ترکیب کوپلیمری وینیل کاپرولاکتام- وینیل پیرولیدون به عنوان ماده موثر بازدارنده ۵۵W نسبت به ترکیب پلی وینیل کاپرولاکتام به عنوان ماده موثر بازدارنده EG در شرایط ذکر شده در آزمایشات، کارایی بیشتری در جلوگیری از تشکیل هیدرات گاز طبیعی دارد.

#### ۵- مراجع

1-Sloan, E.D., "Gas hydrates: Review of physical/ chemical properties" Energy and Fuels, Vol. 12, pp. 191-196, 1998.

2-Wu, M., Wang, S., Liu, H., "A Study on Inhibitors for the Prevention of Hydrate Formation in Gas Transmission Pipeline" Journal of Natural Gas Chemistry, Vol. 16, pp. 81-85, 2007.

- 3-Sloan, E.D., Koh, C.A., "*Clathrate hydrates of natural gases*", third ed., CRC Press, New York, (p.20, pp.138, 685), 2008.
- 4- Cuiping, T., Xing Xue, D., Jian Wei, D., "*Kinetic studies of gas hydrate formation with low- dosage hydrate inhibitors*", *Sci. China. Chem*, Vol. 53, No. 12, pp. 2622-2627, 2010.
- 5- Duchateau, C., Pou, T.E., Hidalgo, M., "*Interfacial measurements for laboratory evaluation of kinetic hydrate inhibitors*", *Chem. Eng. Sci*, Vol.71, pp. 220-225, 2012.
- 6-Tao Chen, L., Yu Sun, C., Jin Chen, G., "*Assessment of hydrate kinetic inhibitors with visual observations*", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 298, pp. 143-149, 2010.
- 7- Seo, Y., Pil Kang, S., "*Inhibition of methane hydrate re-formation in offshore pipelines with a kinetic hydrate inhibitor*", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 88–89, pp. 61–66, 2012.
- 8- Talaghat, M.R., Esmaeilzadeh, F., Fathikaljahi, J., "*Experimental and theoretical investigation of simple gas hydrate formation with or without presence of kinetic inhibitors in a flow mini-loop apparatus*", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 279, No. 1, pp. 28–40, 2009.
- 9-Kelland, M.A., "*History of the development of low dosage hydrate inhibitors*", *Energy and Fuels*, Vol. 20, pp. 825-847, 2006.
- 10-Thieu, V., Frostman, L.M., "*Use of low-dosage hydrate inhibitors in sour systems*", In: *Proceedings of the SPE International Symposium*, Texas, USA, SPE 93450, 2005.
- 11- Kashchiev, D., Firoozabadi, A., "*Induction time in crystallization of gas hydrates*", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 250, pp. 499–515, 2003.
- 12- Lederhos, J.P., Long, J.P., A, Sum., "*Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates*", *Chem. Eng. Sci*, Vol. 51, No. 8, pp. 1221-1229, 1996.