

بررسی پارامترهای موثر بر نرخ تشکیل هیدرات گازی

زهرا طاهری^{*}، حسین رحیمی منفرد^۱، علی اسماعیل زاده^۱، قاسم خاتین زاده^۱، خداداد نظری^۱

۱- عضو هیات علمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

چکیده

در فرآیند تولید هیدرات گازی، نرخ تشکیل هیدرات و پایداری محصول بدست آمده در توجیه پذیری اقتصادی و عملیاتی آن برای تولید، ذخیره سازی و انتقال در مقیاس صنعتی نقش مهمی را دارد از این رو در این مقاله برای رسیدن به شرایط بهینه تولید و پایداری هیدرات سعی شده است که به بررسی اثر پارامترهایی نظیر دما در ۱ و ۴ درجه سلسیوس، دور همزن در ۱۵۰ و ۳۰۰ دور بر دقیقه، فشار عملیاتی فرایند تشکیل هیدرات در محدوده ۵۳۰ psig تا ۱۷۰۰ psig و افزایش مقیاس راکتور تولید هیدرات گاز دی اکسید کربن از ۳۰۰ میلی لیتر به ۲ لیتر پرداخته شود. این بررسی ها در خصوص گاز متان که درصد بالایی از گاز طبیعی را شامل است، نشان می دهد افزایش دور همزن، کاهش دما در یک بازه مشخص، افزایش فشار باعث افزایش راندمان تولید شده و میزان تشکیل هیدرات توسط پدیده انتقال جرم کنترل می شود.

کلمات کلیدی

هیدرات گازی، نرخ تشکیل، پایداری، انتقال جرم

نکات برجسته پژوهش

- افزایش فشار و کاهش دما اثر مثبتی بر تشکیل هیدرات دارد.
- افزایش دور همزن اثر فزاینده ای بر تشکیل هیدرات دارد.
- نرخ تشکیل هیدرات توسط مکانیسم انتقال جرم کنترل می گردد.

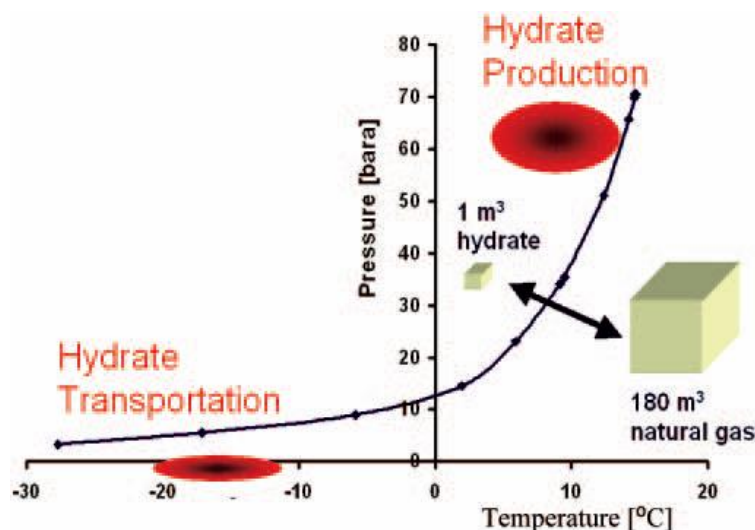
^۱ -email: tahez@ripi.ir

۱- مقدمه

به دلیل اهمیت رو به افزایش گاز طبیعی به عنوان یکی از حامل های تمیز انرژی و وجود منابع عظیم آن در جهان و از سوی دیگر افزایش قیمت جهانی نفت، کشورها به شناسایی، بهره برداری، تولید و تجارت گاز طبیعی تشویق و ترغیب شده اند. بدون شک گاز طبیعی منبع عظیم و مهم تامین انرژی در قرن جدید است. اما مهمترین مشکل در زمینه مصرف و بهره برداری بیشتر از این حامل انرژی، انتقال و ذخیره سازی آن می باشد. بعد مسافت بین مخازن طبیعی گاز و مراکز صنعتی مصرف کننده، مستلزم یافتن راهی برای تبدیل و انتقال اقتصادی گاز از محل تولید به نقاط مختلف جهان است.

پیشرفت های فناوری چند دهه اخیر راه های تازه را پیش رو نهاده است و موجب شده تا سهم گاز در سبد مصرف انرژی در جهان تغییر نموده و با گذشت زمان افزایش یابد. یکی از این فناوری های جدید تبدیل گاز طبیعی به شکل هیدرات می باشد. هیدرات گازی، جامدی است بلوری که در آن مولکول های آب مولکول های گاز را احاطه کرده اند. گازهای زیادی وجود دارند که ساختار مناسبی برای تشکیل هیدرات دارند که از آن جمله می توان به دی اکسیدکربن، سولفیدهیدروژن و هیدروکربن های با تعداد کربن کم اشاره کرد. هیدرات های گازی که بیشتر در بستر دریاها تشکیل می شوند، از نوع متان هستند. این ماده که از آن به عنوان "یخ شعله ور" یاد می شود، دارای مقدار بسیار زیادی گازمتان می باشد و مکان تشکیل آن معمولاً رسوب کف اقیانوس ها و مناطق قطبی همیشه منجمد است. از خاصیت هیدرات می توان برای انتقال گاز سود جست. یکی از مهمترین خواص هیدرات که آن را برای این کاربرد بسیار مورد توجه قرار داده است، ایمنی و ظرفیت ذخیره سازی بالای آن است. ولیکن تشکیل هیدرات با سرعت پایین انجام شده و از طرفی پس از تشکیل، پایدار نگه داشتن آن امر مهمی است [۱].

شرایط تشکیل هیدرات عبارت از فشار و دمای مناسب، وجود مولکول آب و وجود مولکول گاز می باشد. شرایط تشکیل و انتقال هیدرات در شکل شماره ۱ آورده شده است [۲].

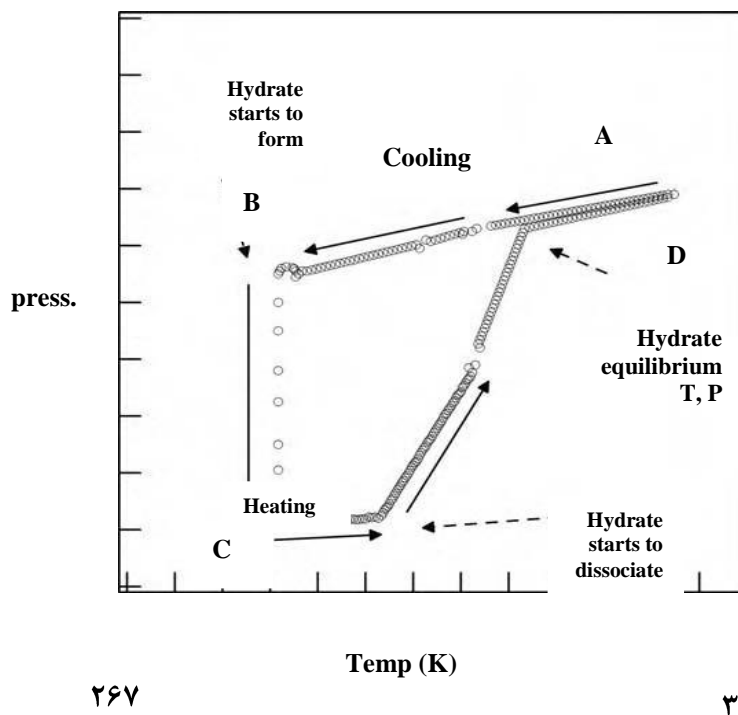


شکل ۱: شرایط شکل گیری و انتقال NGH [۲]

فرایند تشکیل هیدرات دارای مراحل کاملاً مشابه با فرایند کریستالیزاسیون بوده و شامل دو مرحله هسته زایی و رشد می باشد. مطالعات نشان داده که در صورت بوجود آمدن شرایط لازم کریستال هیدرات فوراً تشکیل نمی شود بلکه مدت زمانی

طول می کشد تا آرایش لازم در میان مولکول های آب بوجود آمده و در نتیجه قفس ها تشکیل شوند که به این زمان، زمان تاخیر (Induction time) می گویند [۳-۴].

در شکل شماره ۲ مراحل مختلف فرایند تشکیل هیدرات را نشان می دهد: در این شکل هنگامی که آب و گاز در نقطه A در مجاورت همدیگر حضور داشته باشند امکان تشکیل هیدرات وجود ندارد و لازم است که دما کاهش یافته تا به نقطه B برسد. در این نقطه تشکیل هیدرات شروع شده و فشار سیستم کاهش می یابد که نشانگر مصرف گاز و محبوس شدن آن در حفره های هیدرات می باشد. و این روند کاهش تا نقطه C (نقطه پایان تشکیل هیدرات) ادامه می یابد. چنانچه در این حالت مجدداً هیدرات را گرم نمائیم تجزیه می شود. البته همانطور که در شکل دیده می شود تا چند درجه افزایش هیدرات پایدار بوده و سپس محتوای خود را از دست می دهد تا به نقطه D می رسد. این نقطه محل تلاقی منحنی رفت و برگشت بوده و در واقع نقطه تعادلی دما و فشار هیدرات است. در حقیقت نقطه D بیانگر شرایط دما و فشاری تشکیل هیدرات برای گاز مربوطه می باشد [۵].



شکل ۲: مراحل مختلف فرایند تشکیل هیدرات [۵]

برای تولید هیدرات با محتوا و سرعت بالا از روش هایی همچون همزن مکانیکی، اسپری کردن آب در فاز گاز و ایجاد حباب گاز در یک مخزن آب استفاده شده است. برای اینکه هیدرات در فشار نزدیک به فشار اتمسفریک پایدار باقی بماند بایستی در دمای بین ۱۰- تا ۲۰- درجه سلسیوس سرد گردد. فشار مناسب برای اینکه هیدرات در محدوده ۱۰۰-۸۰ بار (فشار تشکیل) پایدار بماند بستگی به درجه حرارت آن دارد [۶-۷]. هیدرات های گاز طبیعی که در شرایط تعادلی تشکیل می گردند شامل ۱۵ درصد گاز و ۸۵ درصد آب می باشد. شرایط واقعی فشار و درجه حرارت برای تشکیل و تجزیه هیدرات از تعادل

ترمودینامیکی حاصل می شود. اسکوبورگ^۲ و راموسن^۳ به این نتیجه دست یافتند که نرخ تشکیل هیدرات وابسته به پدیده انتقال جرم و مستقل از سطح کل کریستالها می باشد [۸].

از آنجا که تولید هیدرات با نرخ بالا و پایدار ماندن آن در شرایط عملیاتی بهینه، توجیه اقتصادی آن را مناسب تر می نماید لذا در این مقاله سعی شده است که به بررسی اثر پارامترهای مکانیکی و عملیاتی فرایند هیدرات، برای بهبود نرخ تشکیل و پایداری هیدرات تشکیل شده بپردازد و اثر پارامترهای مکانیکی نظیر دور همزن و در قسمت پارامترهای عملیاتی، اثر دما و فشار را بر روند تولید هیدرات بررسی نماید

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

در انجام آزمایشات تولید هیدرات گازی، از گاز متان و دی اکسید کربن که در سیلندر تحت فشار محبوس است، و آب دیونیزه در تشکیل هیدرات استفاده شده است. راکتور های مورد استفاده در تولید هیدرات، راکتور مدل پار ۳۰۰ میلی لیتر و راکتور ۲ لیتری است.

۲-۲- انجام آزمایشات و بررسی پارامترهای موثر در تشکیل هیدرات

برای بررسی پارامترهای موثر در تشکیل هیدرات با توجه به امکانات و منابع موجود تعدادی از آزمایشات انتخاب و به مرحله اجرا درآمد. شرایط انجام آزمایشات در جدول شماره ۱ آورده شده است. این شرایط و پارامترها شامل بررسی دما در ۱ و ۴ درجه سلسیوس، دور همزن در ۱۵۰ و ۳۰۰ دور بر دقیقه، فشار عملیاتی در ۵۰۰ psig تا ۱۷۰۰ psig فرایند تشکیل هیدرات و افزایش مقیاس راکتور تولید هیدرات گاز دی اکسید کربن از ۳۰۰ میلی لیتر به ۲ لیتری باشد.

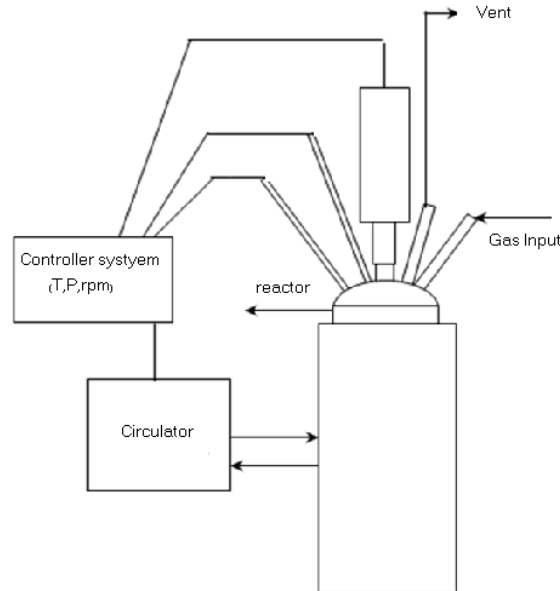
جدول ۱: شرایط اولیه واکنش های انجام شده برای تولید هیدرات

شماره آزمایش	دور همزن (rpm)	فشار اولیه (psig)	دمای اولیه (°C)	مقدار آب (لیتر)	حجم راکتور (لیتر)	گاز استفاده شده
۱	۱۵۰	۱۷۰۰	۴	۰/۱	۰/۳	CH ₄
۲	۱۵۰	۵۳۰	۴	۰/۱	۰/۳	CH ₄
۳	۱۵۰	۷۰۰	۱	۰/۱	۰/۳	CH ₄
۴	۳۰۰	۱۷۰۰	۴	۰/۱	۰/۳	CH ₄
۵	۱۵۰	۵۸۰	۴	۰/۱	۰/۳	CO ₂
۶	۱۵۰	۵۸۰	۴	۱	۲	CO ₂

طرحی شماتیک از سیستم آزمایشگاهی تحت فشار تولید هیدرات در شکل شماره ۳ نشان داده شده است. این سیستم شامل راکتور تحت فشار و سیر کولاتور خنک کننده می باشد. این راکتورها مجهز به همزن مورب است. راکتور مجهز به کویل داخلی از جنس استیل است که می تواند برای ورود و خروج ماده سرماساز و خنک سازی محتویات داخل راکتور استفاده گردد. با توجه به این که واکنش تولید هیدرات، گرمازا است و با افزایش دما روبرو است سیستم خنک ساز بایستی بتواند سریعاً این اختلاف دما را جبران نماید.

^۲- Skovborg

^۳- Ramussen



شکل ۳: طرح شماتیک سیستم راکتور تحت فشار تشکیل هیدرات

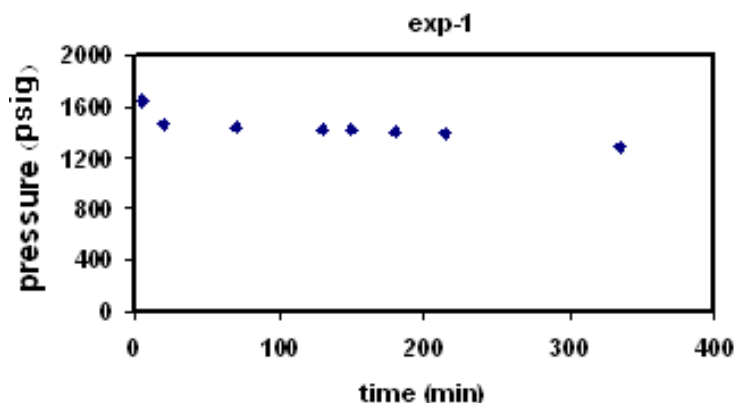
سیستم سرما ساز بایستی توان و قدرت مناسبی داشته باشد به طوریکه تغییر دمایی ناشی از افزایش گرما در راکتور را در مدت کوتاهی جبران نماید وگرنه هیدرات تشکیل شده به سرعت تجزیه شده و از بین می رود. گاز ورودی به راکتور پس از تنظیم فشار توسط رگولاتور در حد مورد نظر، مورد استفاده قرار می گیرد. قبل از شروع واکنش آب دیونیزه وارد راکتور می گردد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمایش شماره ۱ (تشکیل هیدرات متان در فشار بالا)

در این آزمایش طی عمل سرمایش دما به ۴ درجه سلسیوس رسید. دور همزن روی عدد ۱۵۰ دور بر دقیقه تنظیم شده و فشار داخل راکتور در شروع آزمایش به ۱۷۰۰ psig رسید. پس از گذشت ۶ ساعت از شروع واکنش، فشار سیستم به ۱۲۰۰ psig رسیده و میزان جذب گاز کاهش یافت. راکتور تا ۱۲ ساعت بعد در این دما و فشار ماند. پس از آن با کاهش فشار در حد فشار محیط محتویات داخل راکتور تخلیه گردید.

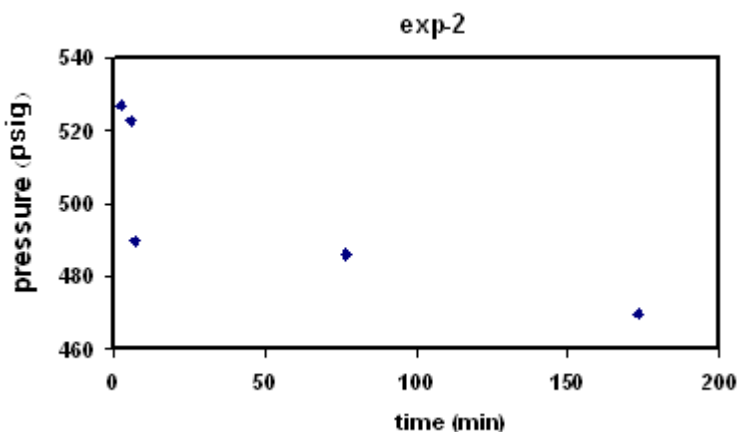
محصول هیدرات بدست آمده تمامی حجم راکتور را اشغال کرده و تکه های برفکی- یخی تشکیل گردید. شکل شماره ۴ تغییرات فشار واکنش با زمان را نشان می دهد. طبق شکل شماره ۴ بیشترین تغییرات در یک ساعت اول اتفاق افتاده است. پس از این زمان تغییرات جزئی بوده و ادامه دادن فرایند از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نمی باشد.



شکل ۴: تغییرات فشار سیستم با زمان در اثر جذب گاز در فشار بالا

۲-۳- آزمایش شماره ۲ (تشکیل هیدرات متان در فشار پایین)

در این آزمایش فشار اولیه سیستم در ۵۳۰ psig تنظیم شده است و بقیه پارامترها ثابت در نظر گرفته شد. شکل شماره ۵ تغییرات فشار با زمان را نشان می دهد. در پایان واکنش با توجه به پایین بودن فشار سیستم، تنها مقدار ناچیزی از هیدرات تشکیل شده و عملاً راندمان واکنش ناچیز بود. پس از گذشت زمان سه روز از شروع واکنش، میزان کاهش فشار ۱۰۰ psig بود.

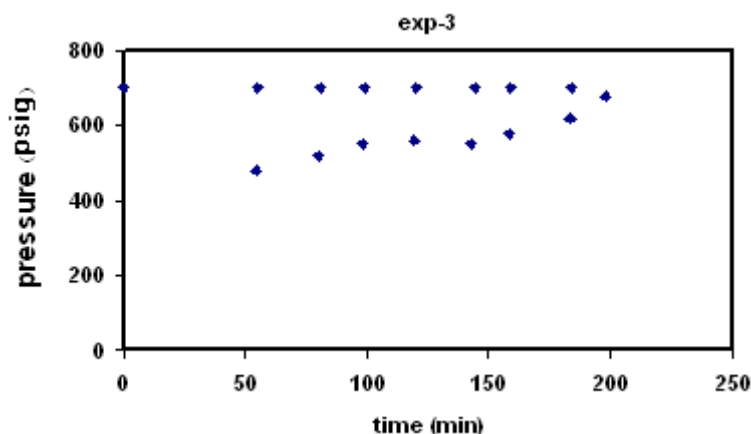


شکل ۵: تغییرات فشار سیستم با زمان در اثر جذب گاز در فشار پایین

۳-۳- آزمایش شماره ۳ (تشکیل هیدرات متان در دما و فشار پایین)

در این آزمایش فشار اولیه در حدود ۷۰۰ psig و دما ۱ درجه سلسیوس و بقیه شرایط ثابت در نظر گرفته شد. کاهش دما از ۴ به ۱ درجه سلسیوس برای جبران اثر کاهش فشار از ۱۷۰۰ psig به ۷۰۰ psig در نظر گرفته شده است و هدف این است که کاهش دما به چه میزان بر تشکیل هیدرات اثر گذار است. شکل شماره ۶ تغییرات فشار با زمان را نشان می دهد. در این آزمایش برای ثابت ماندن فشار در حد ۷۰۰ psig هر بار که مقداری از گاز جذب می شود دوباره فشار در ۷۰۰ psig

تثبیت می گردد. در پایان واکنش، حجم هیدرات تشکیل شده نصف حجم راکتور و از لحاظ کیفی با کیفیت مناسب تشکیل شده بود. این مشاهده نشان دهنده آن است که کاهش دما اثر کاهش فشار را جبران می نماید.

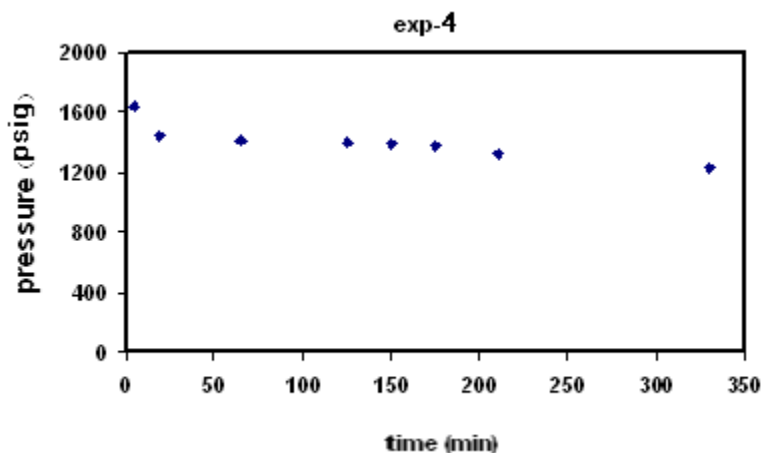


شکل ۶: تغییرات فشار سیستم با زمان در اثر جذب گاز در دما و فشار پایین

در پایان واکنش هیدرات تشکیل شده به میزان کم تولید شده بود و از طرفی کاملاً ناپایدار بود. بطوری که سریعاً تجزیه شد.

۳-۴- آزمایش شماره ۴) تشکیل هیدرات متان در دور همزن و فشار و دمای بالا)

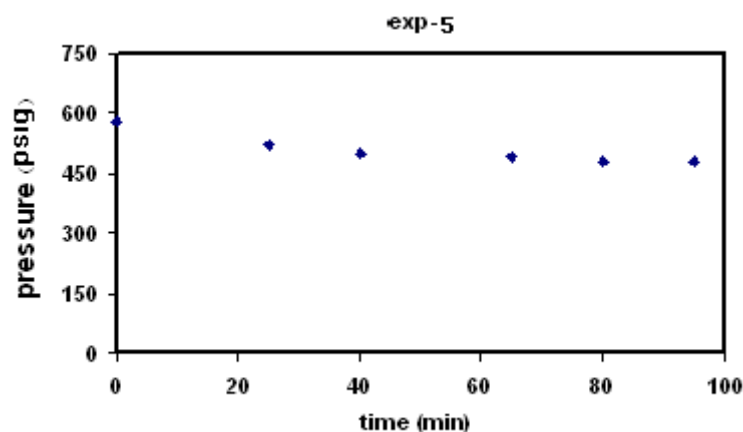
در این آزمایش شرایط دما و فشار نسبت به آزمایش شماره ۱ ثابت مانده و فقط دور همزن از ۱۵۰ به ۳۰۰ دور بر ثانیه افزایش یافته است. شکل شماره ۷ تغییرات فشار با زمان را نشان می دهد. همانطور که از شکل مشخص است با افزایش دور همزن مقدار جذب گاز تا حدی افزایش یافته است و سریعتر انجام شده است. البته با توجه به این که این افزایش چشمگیر نبوده و از طرفی از لحاظ اقتصادی افزایش دور همزن نیاز به بالاتر و هزینه بیشتر است، سعی شده در بقیه آزمایشات از دور پایین تر همزن استفاده شود.



شکل ۷: تغییرات فشار سیستم با زمان در اثر جذب گاز در دور همزن بالا

۳-۵- آزمایش شماره ۵ (تشکیل هیدرات دی اکسید کربن در راکتور به حجم ۳۰۰ میلی لیتر و فشار پائین)

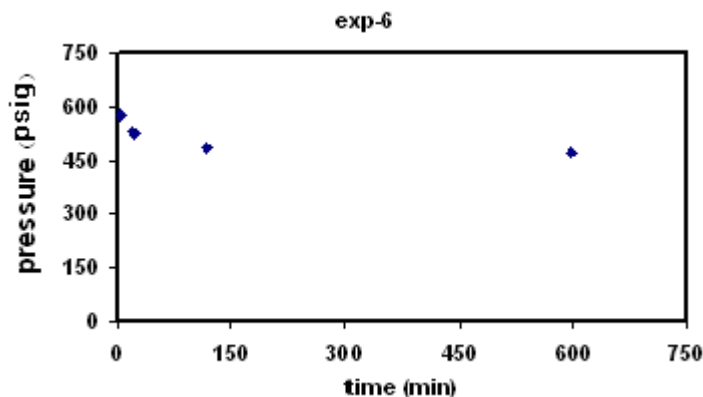
در این آزمایش فشار اولیه در حدود ۵۸۰ psig و دما ۴ درجه سلسیوس در نظر گرفته می شود. از گاز دی اکسید کربن برای تشکیل هیدرات استفاده گردید. شکل شماره ۸ تغییرات فشار سیستم با زمان را نشان می دهد. همانطور که از شکل مشاهده می شود میزان جذب گاز با زمان تغییرات کمی داشته و می توان گفت در مورد گاز دی اکسید کربن نیز در فشار نزدیک به ۶۰۰ psig و فشار ۴ درجه سلسیوس میزان تشکیل هیدرات پایین است.



شکل ۸: تغییرات فشار سیستم با زمان در اثر جذب گاز در آزمایش شماره ۵

۳-۶- آزمایش شماره ۶ (تشکیل هیدرات دی اکسید کربن در راکتور به حجم ۲ لیتر و فشار پائین)

در این آزمایش فشار راکتور در شروع واکنش در حدود ۵۸۰ psig ، راکتور با حجم ۲ لیتر و گاز مورد استفاده دی اکسید کربن است . در مدت ۱۰ دقیقه اول دی اکسید کربن بیشترین جذب را نشان می دهد . به علت گرمازا بودن فرایند، گرمای آزاد شده باعث بالا رفتن دمای راکتور می شود. با افزایش دما میزان جذب گاز کاهش یافته و تغییرات فشار بسیار تدریجی است. شکل شماره ۹ تغییرات فشار با زمان را در حین فرایند جذب نشان می دهد.



شکل ۹: تغییرات فشار سیستم با زمان در اثر جذب گاز در آزمایش شماره ۶

در پایان واکنش هیدرات تشکیل شده به میزان کم تولید شده بود و از طرفی کاملاً ناپایدار بود. بطوری که سریعاً تجزیه شد.

۵- نتیجه گیری

برای افزایش نرخ تشکیل هیدرات نتایج بدست آمده از آزمایشات نشان داد که با کاهش فشار مقدار ناچیزی از هیدرات تشکیل شده و عملاً راندمان واکنش پایین است که برای جبران کاهش فشار، کاهش دما اثر مثبتی بر روند افزایش تشکیل هیدرات دارد. افزایش دور همزن از ۵۳۰ به ۱۷۰۰ دور بر دقیقه سرعت تشکیل هیدرات را به میزان قابل ملاحظه ای افزایش می دهد، که این نتایج نشان دهنده آن است که نرخ تشکیل هیدرات توسط مکانیسم انتقال جرم کنترل شده و هر چه انتقال حرارت سریعتر انجام گیرد، هیدرات تشکیل شده پایدارتر است. با افزایش حجم راکتور در صورتی هیدرات تشکیل شده پایدار می ماند که بتوان به نحو صحیحی گرمای موجود در راکتور در اثر تشکیل هیدرات را به خارج آن منتقل کرده و دما ثابت بماند. بطور کلی پارامترهای بررسی شده در اقتصاد فرایند برای افزایش مقیاس آن تا مرحله صنعتی حائز اهمیت می باشد.

مراجع

- [1] <http://www.woking.gov.uk/environment/climate/Greeninitiatives/sustainablewoking>.
- [2] Natural gas, <http://www.answers.com/topic/natural-gas>.
- [3] Kashchiev, D. Firoozabadi, A., "Induction time in crystallization of gas hydrates " Journal of Crystal Growth, Vol. 250, 2003.
- [4] Mohammad Reza. T., "Prediction of induction time for natural gas components during gas hydrate formation in the presence of kinetic hydrate inhibitors in a flow mini-loop apparatus", The Canad. J. Chem. Eng., inpress, 2012.
- [5] Rajnish, K., Hui-jie, W. Englezos, P., "Incipient hydrate phase equilibrium for gas mixtures containing hydrogen, carbon dioxide and propane", Fluid Phase Equilibria, Vol. 244, 2006.
- [6] Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd. Mitsui & Co., Ltd. Establishment of NGH Japan Co., Ltd., 2007.
- [7] Berner, D., "The marine transport of natural gas in hydrate form", Proc. 2nd Int. Offshore Polar., Eng. Conf., San Francisco, USA, 1992.

- [8] Skovborg, P. Ramussen, perry., "A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates", Chem. Eng. Sci, Vol.42, 1994.