

## فرایند تولید و حبه سازی هیدرات گازی به صورت پیوسته، با تاکید بر مکان هسته‌زایی و حذف نیاز به جداسازی هیدرات

امیر عرفانی<sup>۱</sup>، فرشاد ورامینیان<sup>۲\*</sup>، مریم کرم‌الدین<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>دانشجوی کارشناسی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه سمنان

<sup>۲</sup>دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه سمنان

<sup>۳</sup>دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه سمنان

### چکیده

در این مقاله، یک فرایند برای تولید و حبه کردن پیوسته هیدرات گازی با هدف ذخیره سازی گاز طبیعی، انتقال گاز طبیعی، شیرین سازی آب، جداسازی گازها و یا تغلیظ برخی محلول‌ها بررسی و ارائه شده است. فرایند و دستگاه‌های این مطالعه طوری طراحی شده که گاز تشکیل دهنده هیدرات و آب به عنوان مواد اولیه به صورت پیوسته وارد سیستم میشوند. در محفظه واکنش هیدرات گازی در شرایط عملیاتی مناسب و بدون استفاده از همزن و با استفاده از یک استوانه توخالی که نقش مکان هسته‌زایی و خارج کردن گرمای تشکیل هیدرات از سیستم را دارد، تشکیل می‌شود. با توجه به تشکیل هیدرات روی این استوانه، نیازی به جداسازی هیدرات و آب حذف شده و هیدرات تشکیل شده توسط سیستم حبه‌سازی به حبه‌های هیدرات تبدیل می‌شود. سیستم حبه‌سازی طوری طراحی شده است که علیرغم خروج هیدرات حبه شده از سیستم، گاز واکنش نداده از سیستم خارج نشده تا در سیستم افت فشار ایجاد نشود. مهمترین نکته در فرایند ارائه شده حذف نیاز به جداسازی فاز هیدرات و آب واکنش نداده به علت تاکید بر مکان هسته‌زایی است.

### کلمات کلیدی

هیدرات گازی، انتقال گاز طبیعی، شیرین سازی آب، حبه سازی هیدرات، مکان هسته‌زایی

## ۱- مقدمه

هیدرات گازی جامدهای کریستالی هستند که یک ملکول مهمان (معمولا گاز) در میان یک قفسی از ملکول های آب که با پیوند هیدروژنی به هم متصل شده‌اند، قرار گرفته است [۱]. برای اولین بار مطالعه بر روی هیدرات گازی به علت مشکلات حاصل از تشکیل هیدرات در خطوط انتقال مواد هیدروکربونی، شروع شده و ماهیت تحقیق های انجام گرفته روی آن با هدف جلوگیری از تشکیل هیدرات و حل مشکلات ایمنی و فرایندی حاصل از آنها بوده است [۲، ۳]. بررسی‌های آزمایشگاهی نشان دهنده این است که هیدرات گازی ظرفیت بالایی برای ذخیره سازی گاز طبیعی دارد [۴]، همچنین از هیدرات گازی در فرایند شیرین سازی آب، تغلیظ محلول‌ها و جداسازی برخی از گازها میتوان استفاده کرد [۵-۸]. یکی دیگر از کاربردهای پیش‌بینی شده برای هیدرات گازی، استفاده از آن برای انتقال گاز طبیعی است [۹]. با شناسایی شدن کاربرد-های صنعتی پیشنهاد شده برای هیدرات گازی تلاش برای تولید آن با فرایندهای مختلف شروع شده است. بررسی‌های اقتصادی که بر روی استفاده از هیدرات در فرایندهای ذکر شده انجام شده اقتصادی بودن آن‌ها را نشان میدهد. علیرغم این مطالعات استفاده از هیدرات گازی تا به امروز صنعتی نشده است. مقالات مختلفی در زمینه تسهیل شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی هیدرات مطالعه کرده اند [۱۰، ۱۱]. در این مقالات سعی شده که با اضافه کردن مواد افزودنی شرایط عملیاتی برای تولید هیدرات راحت‌تر شود. باید توجه داشت که یک نقطه کلیدی در استفاده از هیدرات گازی در فرایندهای گوناگون تولید پیوسته هیدرات گازی، با حداقل انرژی مصرفی به ازای هر کیلوگرم هیدرات تولید شده و جداسازی کریستال‌های هیدرات از آب واکنش نداده است. با توجه ویژگی‌ها و مزایای فرایندهای پیوسته نیاز به ارائه فرایند، دستگاه‌ها و سیستم کنترلی برای فرایندهای پیوسته تشکیل هیدرات گازی محسوس است. با توجه به اهمیت حداقل شدن انرژی مصرف شده به ازای تولید هر کیلوگرم از هیدرات، فرایند تولید هیدرات گازی باید طوری طراحی شود که کمترین مصرف انرژی و بیشترین عمر عملکرد را داشته باشد، در نتیجه استفاده از سیستم های مکانیکی مانند همزن ها و سلول های با حرکت رفت و برگشتی به منظور کاهش مصرف انرژی و همچنین افزایش عمر دستگاه ها باید به حداقل برسد. در منابع علمی فرایندهایی برای تولید هیدرات گازی در سیستم‌های مختلف بیان شده‌اند [۴، ۸، ۱۲-۲۲]، با این وجود ارائه فرایندها و دستگاه‌هایی که هیدرات گازی را به طور پیوسته تولید کند نیازمند توجه بیشتر است. در این مقاله یک سیستم تشکیل و حبه سازی هیدرات آورده شده که در آن همزن و یا سلول متحرک برای فرایند کرسالتلیزیسیون حذف شده و طراحی نوآورانه‌ای برای هسته‌زایی و تشکیل کریستال هیدرات ارائه شده است.

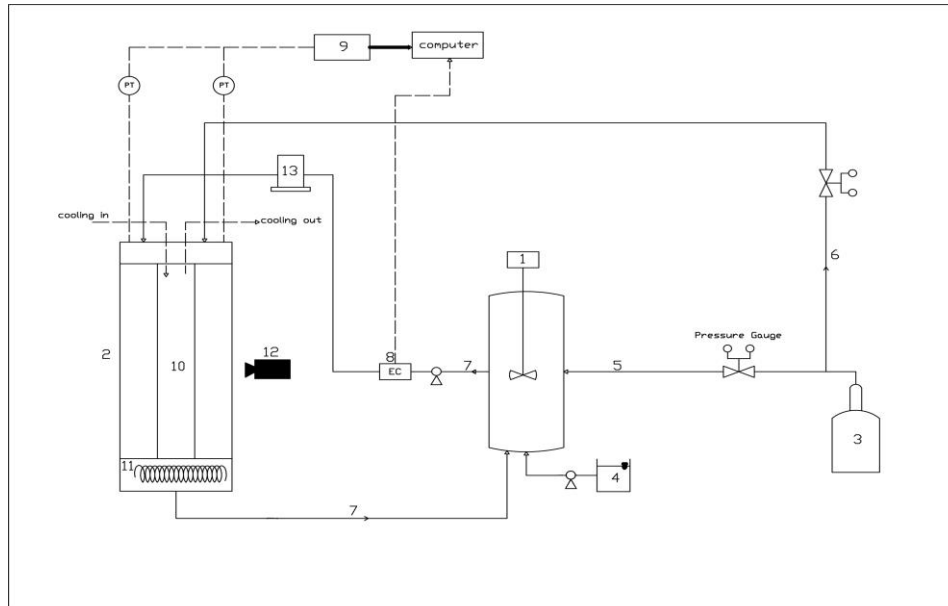
## ۲- تعریف مسئله

در این مطالعه فرایند تولید هیدرات را به دو گره تقسیم میکنیم.

۱.۲. چگونه شرایط مناسب برای تشکیل هیدرات گازی را فراهم کنیم

شبهات زیادی بین عملیات کریستالیزاسیون یک نمک از محلول فوق اشباع آن و فرایند تولید کریستال هیدرات وجود دارد و اساسا تشکیل هیدرات یک فرایند کریستالیزاسیون است، اما معمولا تلقی ذهنی ما از فرایند کریستالیزاسیون انجام آن با کاهش دما در فشار ثابت و غالبا اتمسفریک است [۲۳]. در حالی که در فرایند کریستالیزاسیون هیدرات، با کاهش دما و افزایش فشار نیرو محرکه تشکیل کریستال فراهم میشود. در فرایند کریستالیزاسیون، ابتدا باید محلول فوق اشباع از مواد اولیه حاصل شود تا فرایند شروع شود. ایجاد کریستال خود منتج از دو فرایند هسته‌زایی و رشد است در یک سیستم مناسب برای تشکیل هیدرات پارامترهای طراحی باید طوری انتخاب شوند که بیشترین سرعت تشکیل هیدرات در سیستم ایجاد شود. عوامل تاثیر گذار بر سرعت تشکیل کریستال هیدرات عبارتند از: (۱) فوق اشباع بودن بیشتر (سابکولینگ بیشتر، فشار بیشتر و غلظت اولیه بیشتر) (۲) مقاومت انتقال جرم کمتر (۳) مقاومت انتقال حرارت کمتر (۴) مکان هسته‌زایی مناسب. در طراحی این

فرایند، شکل ۱، و طراحی محفظه واکنش، شکل ۲، چهار عامل فوق، در طراحی سهم داشته‌اند. با توجه به گرمازا بودن تشکیل هیدرات، باید گرمای تشکیل از سیستم خارج شود تا شرایط عملیاتی ثابت بمانند و نیروی محرکه تشکیل هیدرات کم نشود.

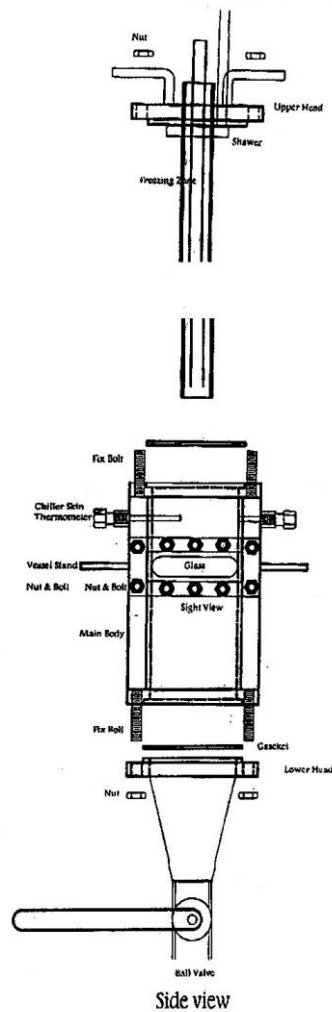


شکل ۱ نمودار جریان فرایند تولید هیدرات گازی به صورت پیوسته

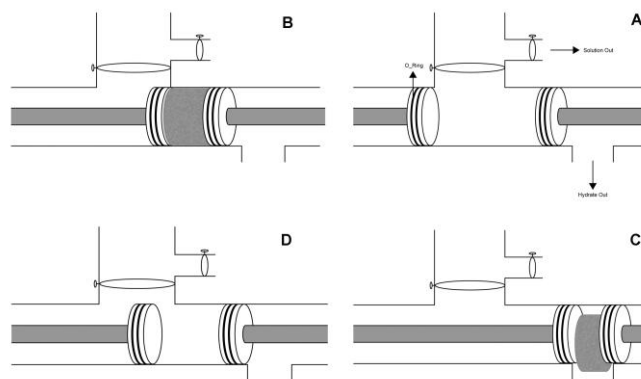
نام گذاری ها: (۱) واحد همزنش اولیه، (۲) واحد راکتور (کریستالیزور)، (۳) مخزن گاز، (۴) مخزن آب، (۵) جریان ورودی گاز به واحد ۱، (۶) جریان ورودی گاز به واحد ۲، (۷) جریان ورودی آب و گاز مخلوط شده به واحد ۲، (۸) سیستم هدایت سنجی و اکتساب داده های هدایت الکتریکی، (۹) سیستم اکتساب داده های دما - فشار، (۱۰) واحد سرمایش (کنترل دما)، (۱۱) واحد تخلیه کریستال، (۱۲) دوربین، (۱۳) کنترل کننده جریان.

۲.۲. پس از این که کریستال هیدرات تشکیل شد چگونه آن را جدا کره و حبه نماییم

برای پایداری بیشتر ذرات هیدرات، برای انتقال یا ذخیره سازی پیشنهاد شده است کریستال های هیدرات به صورت حبه در آیند [۱۴، ۱۶، ۲۴، ۲۵]. بدین منظور بعد از تشکیل هیدرات در راکتور و ورود ذرات جامد به سیستم حبه کننده با فشار ایجاد شده توسط جک پنوماتیک هیدرات حبه شده و سپس از سیستم خارج می شود. سیستم حبه کن طوری طراحی شده که با وجود خروج هیدرات از سیستم، گاز داخل راکتور از سیستم خارج نمی شود شکل ۳، چهار مرحله از عملکرد این سیستم را نشان می دهند.



شکل ۲، نمای از کنار محفظه واکنش به صورت باز شده



شکل ۳، سیستم حبه سازی و خروج هیدرات از محفظه با هدف حداقل افت فشار در محفظه، در وضعیت A: شیر ورود هیدرات به سیستم حبه سازی بسته است و دو شفت متحرک در دو طرف قرار گرفته‌اند. سیستم حبه سازی در وضعیت B: شفت سمت راست ثابت است و شفت سمت چپ با ضربه ذرات هیدرات را به صورت حبه در می‌آورد. سیستم حبه سازی در وضعیت C: هر دو شفت به سمت راست حرکت کرده تا جایی که حبه هیدرات از سیستم به کمک جاذبه خارج شود. سیستم حبه سازی در وضعیت D: برگشت هر دو شفت به حالت اولیه و ورود مجدد محلول به راکتور برای تشکیل هیدرات.

### ۳- شرح فرایند

نمودار جریانی فرایند تولید هیدرات گازی به صورت پیوسته

مطابق شکل ۱ گاز تشکیل دهنده هیدرات از مخزن گازی (۳) با یک فشار ثابت (در خط جریان ۵) و آب از مخزن ذخیره آب (۴) با استفاده از یک پمپ وارد واحد (۱) می شود. مقدار گاز تزریق شده در این مرحله باید کمتر از مقدار تعادلی تشکیل هیدرات از گاز مربوطه باشد، تا در این واحد تنها فرایند اشباع شدن آب از گاز اتفاق افتاده و تشکیل هیدرات را نداشته باشیم. بعد از فرایند اشباع شدن گاز در آب، با رساندن فشار گاز به بالاتر از فشار تعادلی تشکیل هیدرات توسط پمپ، نیروی محرکه ای برای فرایند تشکیل ایجاد شده و فرایند در واحد (۲) اتفاق می افتد. خروجی آب و گاز با توجه به خط جریان (۷) و گاز از خط جریان (۶) به واحد کریستالیزور (واحد ۲) منتقل می شوند. راکتور یک استوانه دو جداره است که در قسمت میانی آن از یک ماده سردکننده برای تنظیم دمای مواد درون راکتور استفاده می شود. مخلوط آب و گاز از جریان (۷) بر روی سطح خارجی جداره داخلی می ریزد و فشار راکتور با ورود گاز از جریان (۶) بر روی فشار مورد نظر تنظیم می شود. در این واحد همزنی وجود ندارد بلکه مخلوط آب و گاز توسط یک پمپ (مسیر ۷) مرتباً بر روی سطح خارجی راکتور در جریان است تا تماس فازهای آب و گاز را افزایش داده و بر مقاومت انتقال جرم میان این دو فاز غلبه کند. در مسیر (۷) از یک سیستم هدایت سنج الکتریکی ۱ (شماره ۸) استفاده می شود که سنسور آن باید در محلول آب و گاز قرار گیرد. در صورت استفاده از این فرایند برای شیرین سازی آب، از آن جایی که این محلول با توجه به نوع گاز تشکیل دهنده هیدرات، ممکن است در فشار نسبتاً بالایی باشد، باید به منظور تجهیز کردن سیستم به یک اندازه گیری کننده هدایت الکتریکی آب از یک هدایت سنج با تحمل فشار بالا استفاده کرد. ضمن فرایند تشکیل، نمک ها در ساختار هیدرات قرار نمی گیرند، لذا بعد از گذشت مدت زمانی از فرایند انتظار می رود که هدایت الکتریکی آب باقی مانده در مسیر (۷) افزایش یابد. نقطه افزایش هدایت الکتریکی را می توان شروع فرایند تشکیل هیدرات دانست. البته با ثبت داده های فشار و دما با سیستم اکتساب داده ها، از روند افزایش ناگهانی دما و یا افت شدید فشار نیز می توان هسته زایی و رشد کریستال ها را تشخیص داد.

### ۴- ذکر کاربردها و مثالهای استفاده از فرایند و دستگاه

همانطور که بیان شد با توجه به اینکه که نقطه کلیدی در استفاده از هیدرات گازی در فرایندهای گوناگون تولید پیوسته با حداقل انرژی مصرفی به ازای هر کیلوگرم هیدرات تولید شده و جداسازی کریستال ها از آب واکنش نداده است؛ و این مهم در طراحی این فرایند مورد توجه بوده است، برای هیدرات تشکیل شده در دستگاه طراحی و ساخته شده، می توان کاربرد های زیر را ذکر کرد

#### ۱,۴. انتقال و ذخیره سازی گاز طبیعی

حبه های تولید شده برای انتقال و ذخیره سازی مناسب هستند از آن جا که هر متر مکعب هیدرات گازی جامد می تواند در حدود ۱۵۰ متر مکعب گاز طبیعی (در شرایط اتمسفریک) را در خود جای دهد میتواند زمینه خوبی برای ذخیره سازی گاز طبیعی در فشار های متوسط باشد حال با توجه به مشکلات موجود در زمینه تأمین گاز در فصل سرما و مواقع بحرانی می توان از این موضوع استفاده کرد و در تابستان (شرایط مصرف کم گاز) گاز طبیعی را به صورت هیدرات درآورده، سپس با تأمین شرایط نگهداری، آن را برای فصل زمستان (شرایط مصرف زیاد گاز) ذخیره کرد و در فصل پر مصرف با کاهش فشار و تجزیه هیدرات دوباره آن را مصرف کرد.

#### ۲,۴. شیرین سازی آب

یکی از کاربردهای پیشنهاد شده برای هیدرات، استفاده از آن در فرایند نمک زدایی از آب های شور است. زیرا در ضمن تشکیل هیدرات، نمک ها و ناخالصی ها در ساختارهای هیدرات قرار نمی گیرند. مشکلات آزمایش‌های تولید هیدرات در فرایند شیرین سازی آب، در جداسازی کریستال‌های تولید شده از محلول آب باقی مانده است. زیرا فاز هیدرات در محدوده دمایی و فشاری خاصی پایدار است و اگر شرایط اندکی تغییر کند، فاز هیدرات از بین می رود. شیرین سازی مبتنی بر هیدرات با طراحی دستگاهی پیشنهاد شده است که بتواند هیدرات گازی را از راکتور محتوی دوغاب جدا کند. در سیستم ارائه شده هیدرات بر روی مکان هسته‌زایی، تشکیل می شود. در تشکیل هیدرات به منظور شیرین‌سازی آب دیگر نیازی به حبه‌سازی هیدرات نیست و بعد از تشکیل هیدرات و جداسازی هیدرات از آب شور باقی مانده، با ذوب کریستال‌ها و تجزیه هیدرات آب شیرین حاصل می شود که باید با انجام آنالیزهایی بر روی محصول نهایی، تاثیر عواملی چون غلظت اولیه نمک، نوع یون ها، بار یون و اندازه آن ها بر راندمان فرایند شیرین سازی با استفاده از هیدرات گازی بررسی شود.

۳،۴. جدا سازی به کمک هیدرات

تشکیل هیدرات می‌تواند مانند فرایند تبخیر، باعث تغلیظ محلول‌ها شود [۲۶]. مطالعاتی برای تغلیظ آب‌میوه‌ها و قهوه به کمک هیدرات وجود دارد همچنین در کارخانه‌های صنعت قند میتوان به جای فرایند تبخیر از تشکیل هیدرات برای تغلیظ شربت استفاده کرد. همچنین از اختلاف تمایل گازهای مختلف برای تشکیل هیدرات میتوان به عنوان یک فرایند جداسازی محلول‌های گازی استفاده کرد. در فرایند ارائه شده بعد از تشکیل هیدرات بر روی سطح، محلول باقیمانده تغلیظ می‌شود.

## بحث و نتیجه‌گیری

یکی از مهم ترین نکات طراحی یک فرایند برای تولید هیدرات، جداسازی مخلوط هیدرات از مواد اولیه واکنش نداده در سیستم است. با توجه به اختلاف چگالی اندک کریستال هیدرات و آب، جداسازی این دو فاز مشکل به نظر میرسد. ایجاد و تجمع کریستال هیدرات بر روی یک مکان هسته‌زایی می‌تواند مشکلات جداسازی را کم و یا برطرف کند. به علت گرمازا بودن واکنش تشکیل، خارج کردن گرمای ایجاد شده از سیستم و از بین بردن مقاومت انتقال حرارت، در طراحی این مکان هسته‌زایی باید لحاظ شود. با توجه به سریع تر بودن هسته زایی و رشد کریستال به صورت غیر همگن، وجود مکان مناسب برای هسته‌زایی باعث بهتر شدن سینتیک واکنش میشود. در طراحی انجام گرفته با حذف همزن از راکتور، و اضافه کردن یک استوانه فلزی تو خالی به منظور ایجاد مکان هسته‌زایی و خارج کردن گرمای تشکیل توسط این استوانه، سعی شد هر سه مشکل فرایند بر طرف شوند. در این سیستم کریستال هیدرات بر روی مکان هسته‌زایی تجمع میکنند و بعد از رسیدن قطر هیدرات تشکیل شده به قطری مشخص، جریان مواد اولیه به راکتور قطع شده و کریستال‌ها از راکتور خارج و در سیستم حبه کننده ریخته می‌شوند. این فرایند تشکیل هیدرات برای انتقال گاز طبیعی، ذخیره‌سازی گاز طبیعی، تغلیظ محلول‌ها و شیرین سازی گازها سازگار است.

## مراجع

- [1] Sloan ED. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. Nature. 2003;426(6964):353-63.
- [2] Hammerschmidt E. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. Industrial & Engineering Chemistry. 1934;26(8):851-5.
- [3] Huo Z, Freer E, Lamar M, Sannigrahi B, Knauss DM, Sloan Jr ED. Hydrate plug prevention by anti-agglomeration. Chemical Engineering Science. 2001;56(17):4979-91.
- [4] Hao W, Wang J, Fan S, Hao W. Evaluation and analysis method for natural gas hydrate storage and transportation processes. Energy Conversion and Management. 2008;49(10):2546-53.
- [5] Javanmardi J, Moshfeghian M. Energy consumption and economic evaluation of water desalination by hydrate

- phenomenon. *Applied Thermal Engineering*. 2003;23(7):845-57.
- [6] Park K-n, Hong SY, Lee JW, Kang KC, Lee YC, Ha M-G, et al. A new apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved minerals (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, B<sup>3+</sup>). *Desalination*. 2011;274(1-3):91-6.
- [7] Nagata T, Tajima H, Yamasaki A, Kiyono F, Abe Y. An analysis of gas separation processes of HFC-134a from gaseous mixtures with nitrogen—Comparison of two types of gas separation methods, liquefaction and hydrate-based methods, in terms of the equilibrium recovery ratio. *Separation and Purification Technology*. 2009;64(3):351-6.
- [8] Eslamimanesh A, Mohammadi AH, Richon D, Naidoo P, Ramjugernath D. Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2012;46(0):62-71.
- [9] Javanmardi J, Nasrifar K, Najibi SH, Moshfeghian M. Economic evaluation of natural gas hydrate as an alternative for natural gas transportation. *Applied Thermal Engineering*. 2005;25(11-12):1708-23.
- [10] Bi Y, Guo T, Zhu T, Zhang L, Chen L. Influences of additives on the gas hydrate cool storage process in a new gas hydrate cool storage system. *Energy Conversion and Management*. 2006;47(18):2974-82.
- [11] Di Profio P, Arca S, Germani R, Savelli G. Surfactant promoting effects on clathrate hydrate formation: Are micelles really involved? *Chemical engineering science*. 2005;60(15):4141-5.
- [12] Heinemann RF, Huang DDT, Long J, Saeger RB, inventors; U.S. patent. Process for making gas hydrates2000.
- [13] Heinemann RF, Huang DDT, Long J, Saeger RB, inventors; U.S. patent. Method for producing gas hydrates utilizing a fluidized bed2001.
- [14] Wilson JC, inventor; U.S patent. Method and apparatus for rapid and continuous hydration of polymer-based fracturing fluids1991.
- [15] Brown TD, Taylor CE, Bernardo MP. Rapid Gas Hydrate Formation Processes: Will They Work? *Energies*. 2010;3(6):1154-75.
- [16] Gudmundsson JS, Parlaktuna M, Khokhar A. Storage of natural gas as frozen hydrate. *Old Production & Facilities*. 1994;9(1):69-73.
- [17] Hashemi S, Macchi A, Servio P. Gas-liquid mass transfer in a slurry bubble column operated at gas hydrate forming conditions. *Chemical engineering science*. 2009;64(16):3709-16.
- [18] Iwasaki T, Takahashi M, Arai T, Takahashi S, Takamoto K, Ogawa K, et al., inventors; U.S. patent. PROCESS AND APPARATUS FOR PRODUCING GAS HYDRATE PELLET2012.
- [19] Katoh Y, Horiguchi K, Iwasaki T, Nagamori S, inventors; U.S. patent. Process for producing gas hydrate pellet2011.
- [20] KIMURA T, IWASAKI S, ITOH K, UEHARA S, YOSHIKAWA K, NAGAYASU H, et al., inventors; U.S. patent. GAS HYDRATE PRODUCTION DEVICE AND GAS HYDRATE DEHYDRATING DEVICE2002.
- [21] Lee JD, Kim HJ, Kim SR, Hong SY, Park HO, Ha MK, et al., inventors; U.S. patent. APPARATUS AND METHOD FOR CONTINUOUSLY PRODUCING AND PELLETIZING GAS HYDRATES USING DUAL CYLINDER2010.
- [22] Linga P, Kumar R, Lee JD, Ripmeester J, Englezos P. A new apparatus to enhance the rate of gas hydrate formation: Application to capture of carbon dioxide. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2010;4(4):630-7.
- [23] Jones AG. *Crystallization process systems*: Butterworth-Heinemann; 2002.
- [24] Gudmundsson J, Hveding F, Borrehaug A, editors. *Transport of natural gas as frozen hydrate*. Proc 5th Intern Offshore and Polar Engineering Conference; 1995.

---

[25] Takeya S, Uchida T, Nagao J, Ohmura R, Shimada W, Kamata Y, et al. Particle size effect of hydrate for self-preservation. Chemical engineering science. 2005;60(5):1383-7.

[26] Purwanto YA, Oshita S, Seo Y, Kawagoe Y. Concentration of liquid foods by the use of gas hydrate. Journal of Food Engineering. 2001;47(2):133-8.