

Natural Gas Processing

Presented by:

Nafiseh Binesh

فصل چهارم: هیدارتهای گازی و روشهای پیشگیری از آن

فهرست:

۴–۱: مقدمه

۴–۲: پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات

۴–۳: تعیین مقدار آب همراه با گاز طبیعی در حالت اشباع

۴–۴: پیشگیری از تشکیل هیدرات

۴-۱: مقدمه

- مشکلات آب همراه با گاز:

✓ ایجاد خوردگی در خط لوله

✓ کاهش دمای احتراق

✓ تشکیل هیدرات (توجه: برای تشکیل هیدرات نیاز به آب مایع است، نه بخار آب)

- تعریف هیدرات: هیدارت مانند یخ و برف است. مولکولهای گازی داخل مولکولهای آب منجمدشده قرار می گیرند و سیستمی شبیه به هیدرات تشکیل می دهند. در این صورت افت فشار ایجاد شده و از طرفی مواد دیگر نیز به این سطوح می چسبند و باعث مسدود شدن مسیر خواهند شد.

- **روشهای جلوگیری از تشکیل هیدارت:**

✓ کاهش میزان آب در مخلوط گاز طبیعی (نم زدایی)

✓ بالا نگه داشتن دمای آب (استفاده از هیتر)

✓ تزریق مواد بازدارنده به سیستم

- **مواد بازدارنده باید:**

✓ قادر باشند دمای تشکیل هیدارت را تا اندازه ممکن پایین آورند.

✓ به صورت کامل قابل حل در آب باشند و همچنین بازیافت آنها از آب باید راحت باشد.

✓ در دسترس بوده و مقرون به صرفه باشند.

- **مواد بازدانده نباید:**

✓با اجزای موجود در جریان گاز واکنش داده و یا رسوب جامد تشکیل دهند.

✓سبب افزایش خاصیت اشتعال زایی گاز شوند.

✓ویسکوزیته، دمای انجماد و فشار بخار آنها پایین باشد.

- **روشهای ذکر شده تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدارت (دما و فشار) را جابجا می کنند و تحت عنوان روشهای بازدارنده ترمودینامیکی شناخته می شوند.**
- **روش دیگر برای جلوگیری از تشکیل هیدرات استفاده از بازدانده های سینتیکی است. این مواد به سیستم اجازه می دهند که تحت شرایط پایدار ترمودینامیکی باقی بمانند ولی از رشد کریستالهای هیدرات جلوگیری نموده و مانع از بزرگ شدن این کریستالها می شوند.**

۴-۲: پیش بینی تشکیل هیدرات

روش اول: استفاده از ثابت تعادل بخار-جامد

- پس از تشکیل هیدرات دو فاز جامد (هیدرات) و گاز موجود هستند که با هم در تعادل اند.
- Carson و Katz ثابت تعادل را برای هر یک از اجزاء گازی به صورت زیر تعریف کردند:

$$K_{v\text{-}s}=\frac{y}{x_s}$$

که در این رابطه:

y: جزء مولی هر جزء در فاز گازی بدون احتساب آب

x_s: جزء مولی هر جزء در فاز هیدرات بدون احتساب آب منجمد

- Carson و Katz با استفاده از آزمایشات ثابت تعادل را برای متان، اتان، پروپان، ایزوبوتان، دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن به صورت نمودار ارائه دادند:

Figure 5-42→ methane
Figure 5-43→ ethane
Figure 5-44→ propane
Figure 5-45→isobutane
Figure 5-46→CO_2
Figure 5-47→H_2S

- در غلظت های پایین n-butane می توان ثابت تعادل آن را مانند ethane در نظر گرفت.

- برای نیتروژن و هیدروکربن های سنگین تر از بوتان، ثوابت تعادل ∞ در نظر گرفته می شود، زیرا نقش چندانی در تشکیل هیدرات ندارند.

- **دو ایراد این روش:**

✓ نقش نیتروژن و هیدروکربن های سنگین تر در تشکیل هیدرات صفر در نظر گرفته شده است. اما در واقع اینطور نیست و این اجزاء فقط تشکیل هیدرات را مشکل تر می سازند.

✓ در این روش ثابت تعادل تنها تابعی از دما و فشار در نظر گرفته شده است. درصورتیکه تابعی از ترکیب درصد گاز طبیعی نیز می باشد.

- **معیار تشخیص تشکیل هیدرات (پیش بینی تشکیل هیدرات):**

همانطور که گفته شد:

$$K_{v\text{-}s}=\frac{y}{x_s} \rightarrow x_s = \frac{y}{K_{v-s}}$$

در یک دمای مشخص، در فشاری هیدرات تشکیل خواهد شد که $\sum x_s=1$؛ با توجه به اینکه ترکیب درصد فاز جامد را نداریم:

$$\sum \frac{y}{K_{v-s}}=1$$

- **الگوریتم حل برای محاسبه فشار تشکیل هیدرات در یک دمای مشخص: (T معلوم، p تشکیل هیدرات مجهول)**

✓ با توجه به اینکه برای استفاده از نمودارها هم به دما و هم به فشار نیاز است، یک فشار p حدس می زنیم.

✓ در دمای مسئله و فشار حدس زده شده، $K_{v\text{-}s}$ هر جزء را از نمودار مربوطه می خوانیم.

✓ $\sum \frac{y_i}{K_i}$ را محاسبه می کنیم.

✓ اگر $\sum=1$ ، فشار حدسی درست است.

✓ اگر $\sum>1$ فشار حدسی بزرگ است، پس مجدد به مرحله اول رفته و اینبار فشار کوچکتری حدس می زنیم، بنحویکه $\sum<1$ شود.

✓ اگر $\sum<1$ فشار حدسی کوچک است، پس مجدد به مرحله اول رفته و اینبار فشار بزرگتری حدس می زنیم، بنحویکه $\sum>1$ شود.

✓ در نهایت برای یک p حدسی $\sum>1$ و برای p حدسی دیگر $\sum<1$ خواهد بود که درونیابی برای اینکه $\sum=1$ شود ما را به فشار تشکیل هیدرات خواهد رساند.

$$P=\frac{P_2-P_1}{\sum_2-\sum_1}(1-\sum_1)+P_1$$

مثال: برای ترکیب زیر در $50^{\circ}F$ در چه فشاری هیدرات تشکیل خواهدشد؟

Comp.	Mole %	y_i	P_1=300 psi		P_2=350 psi	
			K	y/K	K	y/k
Methane	78.4%					
Ethane	6%					
Propane	3.6%					
Isobutane	0.5%					
n-butane	1.9%					
Nitrogen	9.4%					
Carbon dioxide	0.2%					
Total	100%					

$$P=\frac{P_2-P_1}{\sum_2-\sum_1}\ (1-\sum_1)+P_1=$$

H.W: برای ترکیب گازی داده شده نمودار تشکیل هیدرات را رسم کنید (۴ نقطه)
راهنمایی: در چند دمای مختلف فشار تشکیل هیدارت را محاسبه کرده و سپس نمودار فشار بر حسب دما را رسم کنید.

روش دوم: استفاده از نمودارهای Katz

- Katz نمودارهایی را برای پیش بینی تشکیل هیدارت ارائه داده است. در این نمودارها با داشتن دما و گراویتی گاز می توان فشار تشکیل هیدارت را تعیین نمود. در این نمودارها برای هر G، دربالای منحنی مربوط به آن هیدارت تشکیل شده و در پایین تر از آن هیدرات نداریم.

- نکته مهم این است که وجود ترکیباتی مانند نیتروژن شرایط تشکیل هیدارت را سخت تر می کند. یعنی در یک دمای مشخص در فشار بالاتری هیدرات تشکیل خواهدشد. در نتیجه این روش یک تصحیح هم دارد.

✓ اگر گاز حاوی N_2 نبود با داشتن T و G از Figure 5-40، P تعیین می شود.

✓ اگر گاز حاوی N_2 بود، ابتدا با داشتن T و G از Figure 5-41، P اولیه بدست آمده، سپس با توجه به درصد مولی N_2 و دما، مقدار ضریب تصحیح بدست آمده و در این P اولیه ضرب می شود تا فشار نهایی تشکیل هیدرات تعیین شود.

- برای مثال گازی با G=0.6 و T=50˚F در نظر بگیرید. در این شرایط فشار تشکیل هیدرات با استفاده از نمودارها 500 psi بدست می آید.

حال اگر این گاز حاوی ۱۵٪ نیتروژن باشد، مقدار ضریب تصحیح ۱.۴۵ بوده و در نتیجه:

فشار تشکیل هیدرات: P=500*1.45=700 psi

یعنی هیدرات در فشار بالاتری تشکیل شده و به عبارتی وجود نیتروژن تشکیل هیدرات را سخت تر کرده است.

- نکته مهم: همانطور که می دانیم در طول خط لوله انتقال گاز، گاهی مجبور به کاهش فشار هستیم که معمولاً از شیر فشارشکن و یا توربین های انبساط آزاد برای این منظور استفاده می شود. مسئله مهم این است که با کاهش فشار، دما کاهش یافته و ممکن است هیدرات تشکیل شود. بنابراین باید کاهش فشار تا حد مشخصی باشد.

- برای تشخیص حد نهایی مجاز کاهش فشار می توان از Figure 5-48، Figure 5-49 و Figure 5-50 استفاده کرد که هرکدام از این نمودارها برای یک مقدار مشخص گراویتی گاز است.

- نقطه دما و فشار اولیه را روی نمودار مشخص می کنیم و به صورت عمودی به سمت پایین حرکت می کنیم تا به نقطه چین برسیم. این نقطه فشار مجاز نهایی را مشخص خواهدکرد و می توان دمای سیستم را نیز در این نقطه تعیین کرد.

- به عنوان مثال برای یک گاز با G=0.6 در صورتیکه دما و فشار اولیه 170˚Fو 6000psi باشد، حداکثر تا 400 psi می توان فشار را کاهش داد، که در این شرایط دمای سیستم 48˚F خواهد بود.

۴–۳: تعیین مقدار آب همراه با گاز طبیعی در حالت اشباع

- فرض کنید در دمای T_1 و فشار P_1 بخار آب همراه با گاز طبیعی در حالت اشباع باشد. بنابراین اگر در فشار ثابت دمای گاز تا T_2 کاهش یابد، مقداری از این بخار آب به مایع تبدیل خواهد شد.

✓ مقدار بخار آب همراه با گاز در دمای T_1 : W_1

✓ مقدار بخار آب همراه با گاز در دمای T_2 : W_2

✓ اختلاف W_1 و W_2 مقدار آب مایع شده موجود در گاز طبیعی که ممکن است تشکیل هیدرات دهد.

- حال مسئله اصلی این است که W_1 و W_2 را چگونه محاسبه کنیم.

- **الف) گاز شیرین : با استفاده از نمودار ۱۷.۲ می توان محتوای آب همراه با گاز را تعیین کرد.**

✓ محور افقی دما بر حسب $^{\circ}C$ ← منحنی ها فشاربر حسبKpa و Mpa ← محور عمودی مقدار آب همراه با گاز بر حسب kg در هر $10^6\ m^3$ گاز طبیعی $(kg/10^6\ m^3\ gas)$

✓ اعداد روی منحنی های فشار از بالا: 100 kpa، 200 kpa، 400 kpa، 700 kpa، 1000 kpa، 2 Mpa، 3 Mpa، 4 Mpa، 5 Mpa، 7 Mpa، 10 Mpa، 15 Mpa، 30 Mpa، 70 Mpa

- **مثال:**

P=700 kpa → T_1=27˚C→ water content: w_1=

P=700 kpa → T_2=10˚C→ water content: w_2=

مقدار آبی که تبدیل به مایع شده و ممکن است تشکیل هیدرات دهد:

ب) گاز ترش

در این حالت علاوه بر مقدار آب همراه با گاز، ممکن است مقداری آب همراه با CO_2 و H_2S نیز وجود داشته باشد که باید تخمین زده شود. بنابراین در در دمای T_1 و T_2 بطور مجزا مقادیر آب به این صورت تخمین زده شود:

Fig. 17.2 → مقدار آب همراه با هیدروکربنها → w_{hc}
Fig. 17.3→ مقدار آب همراه با دی اکسید کربن → w_{CO2}
Fig. 17.4 → مقدار آب همراه با سولفید هیدروژن → w_{H2S}

$$w= y_{hc}w_{hc}+y_{CO2}w_{CO2}+y_{H2S}w_{H2S}$$

y_{hc}: کسر مولی کلیه اجزا گاز طبیعی به غیر از CO_2 و H_2S : $y_{hc}=1-y_{CO2}-y_{H2S}$
y_{CO2}: کسر مولی CO_2
y_{H2S}: کسر مولی H_2S

- در دو دمای T_1 و T_2 باید مقدار w محاسبه شده و مانند حالت قبل اختلاف این دو، مقدار آب مایع را حاصل خواهد کرد.

- عدد خوانی Fig. 17.3 و Fig. 17.4:

- منحنی سمت راست : واحدهای انگلیسی

✓ محور افقی: فشار بر حسب psia
✓ منحنی ها: دما بر حسب $^{\circ}F$
✓ محور عمودی: محتوای آب همراه با گاز بر حسب $b_m/10^6 ft^3$ gas

- منحنی سمت چپ: واحدهای SI

✓ محور افقی: فشار بر حسب Mpa
✓ منحنی ها: دما بر حسب $^{\circ}C$
✓ محور عمودی: محتوای آب همراه با گاز بر حسب $kg/10^6 m^3$ gas

مثال: برای گاز با ترکیب زیر محتوای آب در فشار 15 Mpa و دمای 56˚C بدست آورید. همچنین اگر دمای گاز را تا 38˚C کاهش دهیم مقدار آب مایع شده را محاسبه نمایید.

Comp.	Mole %	y_i
C_1	78.2 %	
C_2	5.12 %	
C_3	2 %	
CO_2	0.3 %	
H_2S	14.38 %	

- در 56˚C و 15 Mpa:

Fig. 17.2→ w_{hc}=

Fig. 17.3→ w_{CO2}=

Fig. 17.4→ w_{H2S} =

- در 38˚C و 15 Mpa:

Fig. 17.2→ w_{hc}=

Fig. 17.3→ w_{CO2}=

Fig. 17.4→ w_{H2S} =

مقدار آب مایع شده:

۴-۴: پیشگیری از تشکیل هیدرات

- یکی از روشهای عملی برای جلوگیری از تشکیل هیدارت تزریق بازدارنده ها به خط لوله جریان گاز طبیعی می باشد.
- بازدارنده ها با کاهش دمای انجماد آب (کاهش نقطه هیدرات)، تشکیل هیدارت را به تعویق انداخته و سخت تر می کنند.
- الکل و گلایکول ها بازدارنده های رایج در صنایع گاز می باشند. (متانول، دی اتیلن گلایکول و اتیلن گلایکول)
- همانطور که می دانیم هیدرات زمانی تشکیل می شود که بخشی از بخار آب همراه با گاز طبیعی به مایع تبدیل شده باشد.
- مسئله این است که غلظت بازدارنده در فاز مایع چقدر باید باشد تا از تشکیل هیدارت جلوگیری شود.

- با استفاده از رابطه زیر می توان درصد وزنی مورد نیاز بازدارنده در فاز مایع را محاسبه نمود:

$$\%W = \frac{(d)(M)}{K_i + (d)(M)} . (100)$$

W: درصد وزنی بازدارنده در فاز مایع

d ($^{\circ}C$): میزان افت دما

M: وزن مولکولی بازدارنده

K_i: مقدار ثابت (۱۲۹۷ برای متانول و ۲۲۲۰ برای گلایکول ها)

نکته: می توان d را بر حسب $^{\circ}F$ نیز قرار داد. در این صورت مقادیر K_i تغییر خواهند کرد (۲۳۳۵ برای متانول و ۴۰۰۰ برای گلایکول ها)

- حال با توجه به مقدار آب مایع شده (که محاسبات آن پیش از این گفته شده است) و همچنین تعریف درصد وزنی بازدانده در فاز مایع، می توان مقدار بازدارنده مورد نیاز را تعیین نمود:

$$\%W = \frac{\text{وزن بازدارنده}}{\text{وزن آب مایع} + \text{وزن بازدارنده}}.(100)$$

- معمولا بازدارنده های موجود در بازار خالص نبوده و مقداری آب همراه خود دارند، بنابراین با تزریق این بازدارنده ها به جریان گاز مقداری آب مایع اضافی نیز وارد سیستم شده که ممکن است باعث تشکیل هیدارت شود.

- در نتیجه باید مقدار بازدارنده بدست آمده از رابطه فوق تصحیح شود که در حل یک مثال بطور کامل توضیح داده خواهد شد.

- **مثال: ترکیب گازی زیر در $25^{\circ}C$ و فشار 20 Mpa را در نظر بگیرید. درصورتیکه دما به $15^{\circ}C$ کاهش یابد، مقدار مناسب متانول برای جلوگیری از تشکیل هیدرات را تعیین نمایید. محلول مناسب متانول موجود در بازار ۸۰٪ جرمی می باشد.**

Comp.	Mole %	y_i
C_1	85.5 %	
C_2	7.6 %	
C_3	1.5 %	
i-C_4	0.8 %	
H_2S	1.6 %	
CO_2	1.1 %	
C_5^+	1.9 %	

- **حل: در ابتدا باید تعیین کنیم که در اثر افت دمای ایجاد شده چه مقدار آب مایع تشکیل خواهد شد.**

- در $25^{\circ}C$ و 20 Mpa:

Fig. 17.2→ w_{hc}=
Fig. 17.3→ w_{CO2}=
Fig. 17.4→ w_{H2S} =

- در $15^{\circ}C$ و 20 Mpa:

Fig. 17.2→ w_{hc}=
Fig. 17.3→ w_{CO2}=
Fig. 17.4→ w_{H2S} =

مقدار آب مایع شده:

- **درصد وزنی مورد نیاز بازدارنده در فاز مایع:**

$$\%W = \frac{(d)(M)}{K_i + (d)(M)}.(100)$$

- **تعیین مقدار متانول مورد نیاز**

$$\%W = \frac{\text{وزن بازدارنده}}{\text{وزن آب مایع} + \text{وزن بازدارنده}}.(100)$$

$$19.8 = \frac{\text{وزن بازدارنده}}{110.56 + \text{وزن بازدارنده}}.(100)$$

وزن بازدانده =

- **تعیین وزن مورد نیاز متانول ۸۰٪**

محلول متانول ۱۰۰kg	متانول خالص 80 kg
X =?	متانول خالص 27.3 kg

X=

- **اما این متانول با خود مقداری آب دارد که ممکن است باعث تشکیل هیدرات شود. بنابراین باید مقدار بیشتری متانول وارد کنم که این مقدار آب ورودی را جبران کند.**

= آب همراه با متانول

= کل آب ورودی

- **تعیین مقدار متانول مورد نیاز**

$$\%W = \frac{\text{وزن بازدارنده}}{\text{وزن آب مایع}+\text{وزن بازدارنده}}.(100)$$

$$19.8 = \frac{\text{وزن بازدارنده}}{117.385+\text{وزن بازدارنده}}.(100)$$

= وزن بازدانده

- **تعیین وزن مورد نیاز متانول ۸۰٪**

محلول متانول ۱۰۰kg	متانول خالص 80 kg
X =?	متانول خالص 28.98 kg

X=