

بررسی شرایط تشکیل هیدرات گازی در خطوط انتقال گاز با استفاده از کمینه‌سازی تابع TPD

هادی بهجتی‌راد، فرشاد ورامینیان*

سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

پیام نگار: fvaraminian@semnan.ac.ir

چکیده

در این تحقیق محاسبات تحلیل پایداری هیدرات گازی برای گاز ارسالی از پالایشگاه سرخس و کنگان به خط لوله ۵۶ اینچ بر اساس روش کمینه سازی تابع فاصله صفحه بوسان بر رویه انرژی آزاد گیبس و به منظور پیش بینی شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات انجام شده است. پس از تعیین فشار تعادلی تشکیل هیدرات در دماهای مختلف، نتایج به دست آمده در قالب نمودار (فشار-دما) برای این دو واحد پالایش گاز ارائه شده است. برای کمینه سازی تابع TPD از روش الگوریتم ژنتیکی استفاده شده است. نتایج به دست آمده در این تحقیق با داده‌های حاصل از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات مقایسه شده است.

کلمات کلیدی: پایداری، انرژی آزاد گیبس، کمینه سازی، هیدرات گازی

۱- مقدمه

پس از طراحی اولین خط لوله انتقال گاز، پدیده گرفتگی لوله به وسیله ذرات جامد هیدرات توسط هامراشمیت^۱ در امریکا مطرح شد [۱]. متعاقب این پدیده روش‌های جلوگیری از تشکیل این ماده در خطوط انتقال گاز شکل گرفت. گاز طبیعی ارسال شده از شرکت‌های پالایش گاز به خطوط انتقال گاز، در نقطه تزریق از فشار زیادی برخوردار است اما به دلیل افت فشاری که در طول مسیر انتقال ایجاد می‌شود فشار گاز قبل از ورود به ایستگاه گاز شهری تا حدودی کاهش می‌یابد. گاز طبیعی در ایستگاه‌های گاز شهری ابتدا از یک رگولاتور فشار شکن عبور می‌کند و فشار و دمای آن کاهش می‌یابد و گاز با

هیدرات‌های گازی^۱ ساختارهای کریستالی جامدی هستند که در نتیجه محبوس شدن گازهای هیدروکربنی سبک مانند متان و اتان یا گازهای غیرهیدروکربنی مانند نیتروژن و دی اکسید کربن در فضای ایجاد شده به وسیله مولکول‌های آب به وجود می‌آیند. پایداری کریستال هیدرات در نتیجه پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب و نیروهای واندروالسی بین مولکول‌های گاز و آب در شبکه ساختار هیدرات است. به لحاظ ساختاری، با توجه به اندازه مولکول‌های گاز، هیدرات‌های گازی در سه نوع ساختار کریستالی I، II و H وجود دارند.

2. Hammerschmidt

1. Gas Hydrates

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i = 1 \quad (2)$$

$$0 \leq x_i \leq 1$$

کمینه شود، مقدار کمینه شده TPD^* ، تحلیل پایداری مخلوط اولیه در غلظت x خواهد بود. اگر $TPD^* \geq 0$ باشد، سیستم پایدار و اگر $TPD^* < 0$ باشد، سیستم ناپایدار است.

مشق گیری نسبت به NC-1 جزء مولی مستقل منجر به یافتن نقاط سکون می شود [3].

$$\mu_i(x) - \mu_i(z) = K \quad (3)$$

که در رابطه بالا K مستقل از ترکیب سازنده i است. هنگام استفاده از معادلات حالت، کار کردن با ضرایب فوگاسیته آسان تر از کار کردن با پتانسیل شیمیایی است، بنابراین معیار پایداری به صورت زیر بیان می شود.

$$\ln x_i + \ln \phi_i(x) - \ln z_i - \ln \phi_i(z) = \frac{K}{RT} = k \quad (4)$$

$$i = 1, 2, \dots, NC$$

با تعریف متغیر جدید $X_i = x_i \exp(-k)$ ، که به عنوان تعداد مولهای جزء i تعریف می شود، میکلسن نشان داد که معیار پایداری را می توان با رابطه زیر تعریف کرد [3].

$$TPD(x) = 1 + \sum_i X_i (\ln X_i + \ln \phi_i(x) - \ln z_i - \ln \phi_i(z) - 1) \geq 0 \quad (5)$$

که در رابطه بالا

$$x_i = \frac{X_i}{\sum_i X_i} \quad (6)$$

در معادله (5) با توجه به این که X_i به عنوان تعداد مولهای جزء i تعریف می شود، تنها محدودیت $X_i \geq 0$ برای آن وجود دارد، بنابراین می توان آن را تنها با شرط $X_i \geq 0$ کمینه کرد و جواب

دما و فشار معینی برای استفاده در منازل و واحدهای صنعتی توزیع می شود. این کاهش فشار گاز از محل تزریق تا ایستگاههای گاز شهری و پس از عبور از رگولاتور باعث تشکیل هیدرات در شرایط خاص ترمودینامیکی و ایجاد گرفتگی در لولهها و در نتیجه افت فشار می شود. این امر به ویژه در زمستان که دما نیز کاهش می یابد از اهمیت زیادی برخوردار است به همین دلیل گاز طبیعی خروجی از رگولاتور، از پیش گرم کنهایی عبور داده می شود تا گرما باعث از بین رفتن کریستالهای هیدرات تشکیل شده در خطوط لوله شود. داشتن دانش کافی از شرایط تشکیل هیدرات در خطوط انتقال گاز می تواند در امر جلوگیری از تشکیل آن و کاهش هزینههای مربوطه بسیار مفید باشد.

برای اولین بار مبانی ترمودینامیکی هیدرات سازی توسط واندروالس و پلاتیو¹ مورد بررسی قرار گرفت [2]. با توجه به مشکلات ناشی از به وجود آمدن هیدرات، مطالعات زیادی در زمینه پیش بینی شرایط تشکیل کریستال هیدرات و پایداری آن صورت گرفته است. میکلسن² روشی را برای تحلیل پایداری یک سیستم در شرایط دما و فشار معین ارائه کرد که اساس روش وی بر کمینه سازی³ فاصله صفحه بوسان بر منحنی انرژی آزاد گیبس قرار دارد [3].

۲- روش کمینه سازی فاصله صفحه بوسان⁴ بر منحنی انرژی آزاد گیبس (TPD)

منحنی انرژی آزاد گیبس برای سیستمهای (چند جزئی - چند فازی) همانند یک رویه فضایی است. فاصله صفحه بوسان بر سطح انرژی آزاد گیبس با استفاده از رابطه زیر بیان می شود.

$$TPD(x) = \sum_{i=1}^{NC} x_i (\mu_i(x) - \mu_i(z)) \quad (1)$$

در رابطه بالا $TPD(x)$ فاصله عمودی از صفحه مماس بر سطح انرژی آزاد گیبس مولی در ترکیب z تا سطح رویه انرژی در ترکیب x_i و μ_i پتانسیل شیمیایی i امین جزء است. هنگامی که تابع TPD با توجه به متغیرهای x_i ($i=1, \dots, NC$) و در نظر گرفتن محدودیت

1. Van der Waals & Platteeuw
2. Michelsen
3. Minimization
4. Minimization of Tangent Plane Distance

۳-۱ تحلیل پایداری هیدرات برای گاز ارسالی پالایشگاه

سرخس به خط لوله ۵۶ اینچ

مشخصات گاز ارسالی از پالایشگاه سرخس به خط لوله انتقال گاز، بر اساس نوع سازنده و بر حسب درصد مولی و جرمی در جدول (۱) نشان داده شده است.

جدول ۱- مشخصات گاز ارسالی پالایشگاه

سرخس به خط لوله ۵۶ اینچ

درصد جرمی	درصد مولی	فرمول شیمیایی	سازنده
۹۶/۳۳۱	۹۸/۳۹۳	CH ₄	متان
۱/۲۱۴	۰/۶۶۲	C ₂ H ₆	اتان
۰/۱۸۳	۰/۰۶۸	C ₃ H ₈	پروپان
۰/۱۲۰	۰/۰۳۴	i-C ₄ H ₁₀	ایزو بوتان
۰/۱۵۲	۰/۰۴۳	n-C ₄ H ₁₀	نرمال بوتان
۰/۱۴۱	۰/۰۳۲	i-C ₅ H ₁₂	ایزو پنتان
۰/۱۱۴	۰/۰۲۶	n-C ₅ H ₁₂	نرمال پنتان
۰/۶۶۷	۰/۱۲۷	C ₆ H ₁₄ ⁺	نرمال هگزان
۰/۳۴۹	۰/۱۳۰	CO ₂	دی اکسید کربن
۱/۳ PPM		H ₂ S	سولفید هیدروژن
۰/۸۲۸	۰/۴۸۵	N ₂	نیتروژن
۱۰۰	۱۰۰		جمع

در انجام محاسبات تحلیل پایداری، از هیدروکربن‌های چهار کربنی و بالاتر، از دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن به علت درصد مولی بسیار ناچیز آن‌ها در گاز و هم چنین کاهش حجم محاسبات صرف نظر شده است، ضمن این که هیدروکربن‌های چهار کربنی و بالاتر به جز ایزو بوتان، به علت بزرگی اندازه مولکول نمی‌توانند در حفره‌های ساختار I و II قرار گیرند. با توجه به اهمیت گازهای پروپان و نیتروژن در تعیین ساختار هیدرات، علی‌رغم درصد ناچیز آن‌ها، از این دو ترکیب به عنوان ترکیبات اصلی در انجام محاسبات استفاده شده است.

با توجه به موارد فوق و در نظر گرفتن ۹۵ درصد از خوراک به عنوان آب، ترکیب درصد مولی اجزای اصلی پالایشگاه سرخس در جدول (۲) نشان داده شده است.

* TPD را به دست آورد. غلظت کمینه کننده این تابع، x^* هنگامی که سیستم ناپایدار است، تقریب خیلی خوبی برای ترکیب اجزاء در فاز جدید محسوب می‌شود.

برای کمینه‌سازی تابع TPD که یک تابع چند متغیره با متغیرهای وابسته می‌باشد، از روش آلوگوریتم ژنتیک^۱ که قادر به بهینه‌سازی توابع چند متغیره با مشتقات پیچیده است، استفاده شده است.

۲-۱ محاسبه فوگاسیته در فازهای بخار و مایع

برای محاسبه فوگاسیته و ضریب فوگاسیته اجزاء در فازهای بخار و مایع، معادله حالت به کار گرفته می‌شود که در این تحقیق از معادله حالت (ولدراما-پتل-تجا)^۲ (VPT) استفاده شده است [۴ و ۵].

۲-۲ محاسبه فوگاسیته در فاز هیدرات

در این تحقیق برای محاسبه فوگاسیته اجزاء در فاز هیدرات از مدل اصلاح شده (واندروالس-پلاتیو) (VDW-P) استفاده شده است [۶ و ۷].

۳- نتایج

در این تحقیق از روش کمینه سازی فاصله صفحه بوسان بر منحنی انرژی آزاد گیبس برای بررسی شرایط تشکیل هیدرات گازی برای گاز ارسالی از دو پالایشگاه سرخس و کنگان با خط لوله ۵۶ اینچ استفاده شده است. محاسبات در دماهای ۲۷۳ تا ۲۷۸ کلوین انجام شده و پس از تعیین فشار تعادلی تشکیل هیدرات، نتایج در قالب نمودار (فشار-دما) برای این دو واحد پالایش گاز ارائه شده است. نتایج حاصل از کمینه‌سازی تابع TPD نشان می‌دهد که فاز بخار همواره پایدار است ولی فاز مایع در یک دما و فشار معین ناپایدار بوده و به دو یا چند فاز دیگر تجزیه می‌شود. ساختار هیدرات تشکیل شده برای گاز ارسالی از این دو واحد پالایش گاز از نوع ساختار II است. مقایسه نتایج به دست آمده در این تحقیق با داده‌های حاصل از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات^۳ [۸] نشان می‌دهد که روش مورد استفاده از دقت بسیار خوبی برخوردار است.

1. Genetic Algorithm
2. Valderrama Patel & Teja
3. HWHYD Model

جدول ۲- ترکیب درصد مولی اجزای اصلی گاز پالایشگاه سرخس

سازنده	درصد مولی
متان	۰/۰۴۹۱۹
اتان	۰/۰۰۰۳۳
پروپان	۰/۰۰۰۲۴
نیترژن	۰/۰۰۰۲۴
آب	۰/۹۵

جدول ۳- نتایج مربوط به تحلیل پایداری گاز خروجی از پالایشگاه سرخس در دمای ۲۷۳ کلوین و فشارهای مختلف

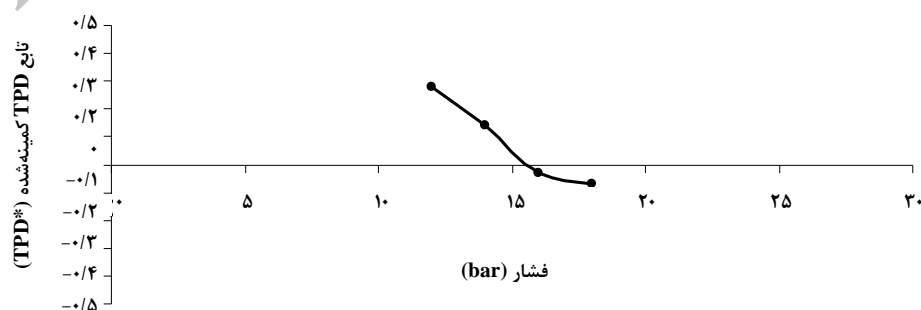
فشار (bar)	تابع TPD کمینه شده برای فاز مایع (TPD*)	تابع TPD کمینه شده برای فاز بخار (TPD*)
۱۲	۰/۲۷۷۸۵	۰/۳۲۷۱۱
۱۴	۰/۱۴۲۱۲	۰/۳۶۲۴۴
۱۶	-۰/۰۳۰۲۰	۰/۴۳۴۸۷
۱۸	-۰/۰۷۰۶۲	۰/۴۸۳۵۲

با توجه به این که در محاسبات تعادل فاز، مشخص بودن تعداد و نوع فازهای پایدار در حال تعادل الزامی است، در این بخش محاسبات تحلیل پایداری فازها به منظور تعیین تعداد و نوع فازهای پایدار در حال تعادل برای دو فاز مایع و بخار با استفاده از اطلاعات مربوط به خوراک اولیه و قبل از محاسبات تبخیر ناگهانی انجام می‌شود. در ادامه با داشتن دانش کافی از تعداد و نوع فازهای پایدار در حال تعادل می‌توان محاسبات تبخیر ناگهانی (چند جزئی - چند فاز) را به منظور تعیین کسر مولی و مقادیر فازهای در حال تعادل انجام داد.

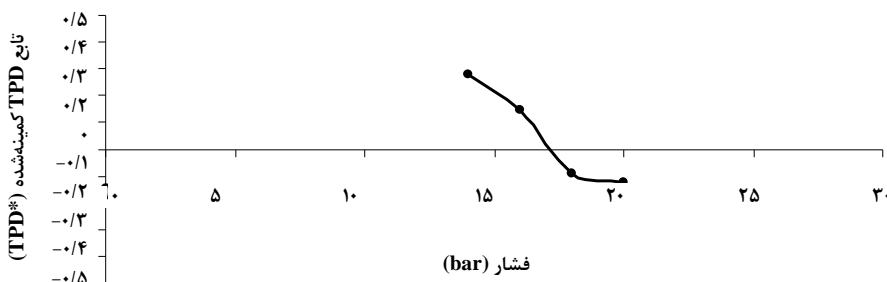
نتایج مربوط به تحلیل پایداری گاز خروجی از پالایشگاه سرخس در دماهای ۲۷۳ و ۲۷۴ کلوین و فشارهای مختلف برای فاز مایع و بخار در جدول‌های (۳) و (۴) و شکل‌های (۱) و (۲) نشان داده شده است.

جدول ۴- نتایج مربوط به تحلیل پایداری گاز خروجی از پالایشگاه سرخس در دمای ۲۷۴ کلوین و فشارهای مختلف

فشار (bar)	تابع TPD کمینه شده برای فاز مایع (TPD*)	تابع TPD کمینه شده برای فاز بخار (TPD*)
۱۴	۰/۲۸۱۴۷	۰/۳۴۲۷۲
۱۶	۰/۱۴۴۴۶	۰/۳۹۳۴۵
۱۸	-۰/۰۸۸۹۵	۰/۴۱۸۲۹
۲۰	-۰/۱۲۳۷۸	۰/۴۶۸۲۶



شکل ۱- تغییرات تابع TPD* فاز مایع بر حسب فشار در دمای ۲۷۳ کلوین برای گاز خروجی از پالایشگاه سرخس



شکل ۲- تغییرات تابع TPD* فاز مایع بر حسب فشار در دمای ۲۷۴ کلوین برای گاز خروجی از پالایشگاه سرخس

برخوردار است و متوسط خطای محاسبه شده بر اساس داده‌های آزمایشگاهی ۳/۵۱ درصد است.

جدول ۵- فشار تعادلی به دست آمده از کمینه سازی تابع TPD برای گاز خروجی از پالایشگاه سرخس

درصد خطا	فشار تعادلی حاصل از مدل HWHYD (bar)	فشار تعادلی حاصل از کمینه سازی تابع TPD (bar)	دما (K)
۳/۱	۱۶/۱	۱۵/۶	۲۷۳
۴/۹	۱۸/۱	۱۷/۲	۲۷۴
۴/۴	۲۰/۳	۱۹/۴	۲۷۵
۴/۳	۲۲/۸	۲۱/۸	۲۷۶
۲/۷	۲۵/۶	۲۴/۹	۲۷۷
۳/۱	۲۸/۷	۲۷/۸	۲۷۸

۳-۲ تحلیل پایداری هیدرات برای گاز ارسالی پالایشگاه

کنگان به خط لوله ۵۶ اینچ

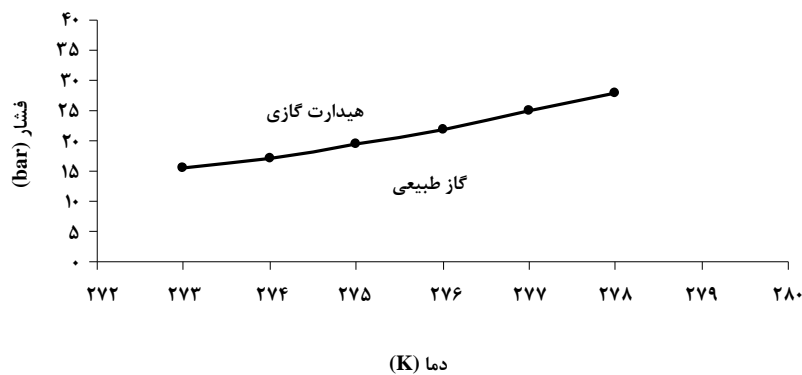
مشخصات گاز ارسالی از پالایشگاه کنگان به خط لوله انتقال گاز، بر اساس نوع سازنده و بر حسب درصد مولی در جدول (۶) نشان داده شده است.

محاسبات تحلیل پایداری برای دو فاز مایع و بخار انجام شده است. با توجه به نتایج بالا مشاهده می‌شود که فاز بخار همواره پایدار بوده و تابع TPD کمینه شده (TPD*) آن در دمای مشخص و فشارهای مختلف همواره مثبت است. تابع TPD کمینه شده (TPD*) برای فاز مایع در دماهای ۲۷۳ و ۲۷۴ کلوین به ترتیب در فشارهای حدود ۱۵/۶ و ۱۷/۲ بار تغییر علامت داده و منفی می‌شود، در نتیجه از این فشارها به بعد فاز مایع ناپایدار بوده و تجزیه می‌شود. در اثر تجزیه فاز مایع ناپایدار، دو فاز مایع جدید و هیدرات تشکیل می‌شود که هیدرات تشکیل شده از نوع ساختار II است.

محاسبات بالا به طور مشابه در سایر دماها انجام شده و نتایج آن به شرح زیر است. برای محاسبه درصد خطا در جدول فوق از رابطه زیر استفاده شده است.

$$\% \text{ Error} = \frac{|p^{HWHYD} - p^{TPD}|}{p^{HWHYD}} \times 100 \quad (7)$$

در این رابطه فشار مرجع برای محاسبه خطا، فشار بدست آمده از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات می‌باشد. لازم به ذکر است که دقت محاسبات در این تحقیق در تعیین فشار تعادلی تشکیل هیدرات و در دماهای مختلف برای سیستم دو جزئی (متان-آب)، براساس داده‌های آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از مقایسه نشان داد که محاسبات انجام شده از دقت بسیار خوبی



شکل ۳- تغییرات فشار بر حسب دما برای گاز خروجی از پالایشگاه سرخس

جدول ۷- ترکیب درصد مولی اجزای اصلی گاز پالایشگاه کنگان

سازنده	درصد مولی
متان	۰/۰۴۴۱۷
اتان	۰/۰۰۱۹۴
پروپان	۰/۰۰۱۱۴
نیترژن	۰/۰۰۲۷۵
آب	۰/۹۵

جدول ۶- مشخصات گاز ارسالی پالایشگاه کنگان

به خط لوله ۵۶ اینچ

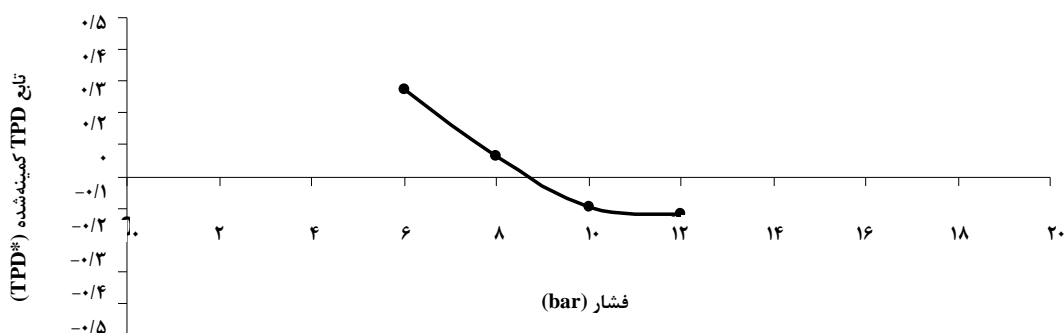
سازنده	فرمول شیمیایی	درصد مولی
متان	CH ₄	۸۸/۳۵
اتان	C ₂ H ₆	۳/۸۸
پروپان	C ₃ H ₈	۱/۱۷
ایزو بوتان	i-C ₄ H ₁₀	۰/۲۴
نرمال بوتان	n-C ₄ H ₁₀	۰/۳۳
ایزو پنتان	i-C ₅ H ₁₂	۰/۱۴
نرمال پنتان	n-C ₅ H ₁₂	۰/۰۹
نرمال هگزان	C ₆ H ₁₄ ⁺	۰/۲۱
نیترژن	N ₂	۵/۵۰
دی اکسید کربن	CO ₂	۰/۰۹

جدول ۸- نتایج مربوط به تحلیل پایداری گاز خروجی از پالایشگاه کنگان در دمای ۲۷۳ کلوین و فشارهای مختلف

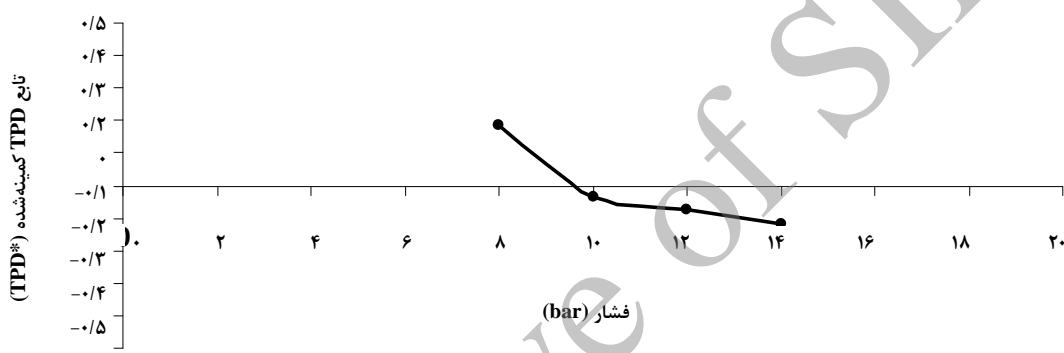
فشار (bar)	تابع TPD کمینه شده برای فاز مایع (TPD*)	تابع TPD کمینه شده برای فاز بخار (TPD*)
۶	۰/۲۷۳۴۵	۰/۱۶۷۳۷
۸	۰/۰۶۱۷۸	۰/۲۵۱۳۵
۱۰	-۰/۰۹۷۵۱	۰/۲۸۷۸۲
۱۲	-۰/۱۲۰۲۳	۰/۳۳۳۷۲

با صرف نظر کردن از هیدروکربن‌های چهار کربنی و بالاتر، دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن به علت درصد مولی بسیار ناچیز آن‌ها در گاز و هم چنین کاهش حجم محاسبات و در نظر گرفتن ۹۵ درصد از خوراک به عنوان آب، ترکیب درصد مولی اجزای اصلی پالایشگاه کنگان در جدول (۷) نشان داده شده است.

نتایج مربوط به تحلیل پایداری گاز خروجی از پالایشگاه کنگان در دماهای ۲۷۳ و ۲۷۴ کلوین و فشارهای مختلف برای فاز مایع و بخار در جدول‌های (۸) و (۹) و شکل‌های (۴) و (۵) نشان داده شده است.



شکل ۴- تغییرات تابع TPD* فاز مایع بر حسب فشار در دمای ۲۷۳ کلوین برای گاز خروجی از پالایشگاه کنگان



شکل ۵- تغییرات تابع TPD* فاز مایع بر حسب فشار در دمای ۲۷۴ کلوین برای گاز خروجی از پالایشگاه کنگان

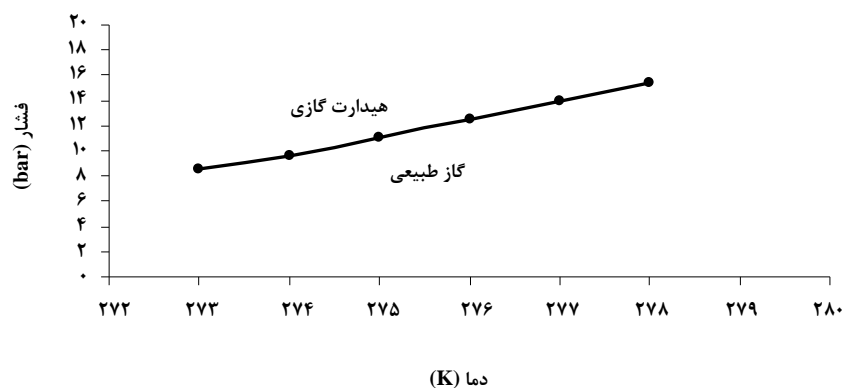
جدول ۱۰- فشار تعادلی به دست آمده از کمیته سازی تابع TPD برای گاز خروجی از پالایشگاه کنگان

درصد خطا	فشار تعادلی حاصل از مدل HWHYD (bar)	فشار تعادلی حاصل از کمیته سازی تابع TPD (bar)	دما (K)
۳/۴	۸/۹	۸/۶	۲۷۳
۴/۹	۱۰/۱	۹/۶	۲۷۴
۳/۵	۱۱/۴	۱۱/۰	۲۷۵
۲/۳	۱۲/۸	۱۲/۵	۲۷۶
۳/۵	۱۴/۴	۱۳/۹	۲۷۷
۴/۹	۱۶/۲	۱۵/۴	۲۷۸

جدول ۹- نتایج مربوط به تحلیل پایداری گاز خروجی از پالایشگاه کنگان در دمای ۲۷۴ کلوین و فشارهای مختلف

فشار (bar)	تابع TPD* کمیته شده برای فاز مایع (TPD*)	تابع TPD* کمیته شده برای فاز بخار (TPD*)
۸	۰/۱۸۷۴۶	۰/۲۳۸۵۴
۱۰	-۰/۰۳۴۶۳	۰/۲۶۴۸۶
۱۲	-۰/۰۷۶۹۸	۰/۳۲۵۷۸
۱۴	-۰/۱۱۶۳۵	۰/۳۶۰۶۵

محاسبات بالا به طور مشابه در سایر دماها انجام شده و نتایج آن به شرح زیر است.



شکل ۶- تغییرات فشار بر حسب دما برای گاز خروجی از پالایشگاه کنگان

- [5] D. Avlonitis, A. Danesh and A.C. Todd, "Prediction of VL & VLL Equilibria of Mixtures Containing Petroleum Reservoir Fluids & Methanol with a Cubic EOS", Fluid Phase Equilibria, Vol. 94, pp.181-216,(1994).
- [6] W.A. Cole, S.P. Goodwin, "Flash Calculation for System Containing Gas Hydrate", Fluid Phase Equilibria, 53, 97, (1989).
- [7] M.L. Michelsen, "Calculation of Hydrate Fugacities", Chem. Eng. Sci., 46, pp 1192-1193, (1991).
- [8] Heriot-Watt University Hydrate Model. See also: D. Avlonitis, "Thermodynamics of Gas Hydrate Equilibria", Ph.D. Thesis, Department of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK, (1992).

۴- تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حمایت و پشتیبانی شرکت گاز استان سمنان در انجام این تحقیق تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1] E.G. Hammerschmidt, "Formation of Gas Hydrate in Natural Gas Transmission lines", Ind.Eng.Chem.,26 (8), pp.851-855,(1934).
- [2] J.H. Van der Waals and J.C. Platteeuw, "Clathrate Solutions", Adv. Chem. Phys., pp. 1-57,(1959).
- [3] M.L. Michelsen, "The Isothermal Flash Problem". Part I. Stability, Fluid Phase Equilibria, 9,21,(1982).
- [4] J.O. Valderrama, "A Generalized Patel-Teja Equation of State for Polar and Nonpolar Fluids and their Mixtures", J.Chem.Eng.Jpn. ,23(87),(1990).