



## بررسی تشکیل هیدرات و انواع بازدارنده های هیدرات در خطوط لوله دریایی پالایشگاه سوم مجتمع گاز پارس جنوبی

فرشاد غلامی: کارشناسی ارشد مهندسی شیمی (اداره پالایش، پالایشگاه ششم)

Farshad.gholami63@gmail.com

کامبیز صفتی: کارشناسی ارشد مهندسی مخازن (رئیس پالایش، پالایشگاه ششم)

Kambiz.seffati@gmail.com

محمد صداقت پور: کارشناسی ارشد مهندسی مخازن هیدروکربوری (اداره پالایش، پالایشگاه هفتم)

Mohammad.sedaghatpour@gmail.com

میثم سیف: کارشناسی ارشد مهندسی شیمی (اداره پالایش، پالایشگاه ششم)

maysamsafe@yahoo.com

### چکیده :

تشکیل هیدرات در خط لوله انتقال گاز یکی از مشکلات رایج صنعت گاز می باشد . هدف این مقاله بررسی خط لوله دریایی واقع در خلیج فارس می باشد که گاز مخزن گازی پارس جنوبی را به ساحل بندر عسلویه منتقل می کند . شبیه سازی تشکیل هیدرات در خط لوله توسط نرم افزار PIPE SIM انجام شده است و اثر عوامل مختلف مانند حضور گازهای اسیدی و غلظت نمک موجود در آب همراه بر تشکیل هیدرات مورد مطالعه قرار گرفته است

واژه های کلیدی: هیدرات ، خطوط دریایی ، بندر عسلویه ، PIPE SIM



### ۱- مقدمه :

تشکیل هیدرات یکی از مشکلات رایج صنعت گاز در خطوط انتقال می باشد. خطوط لوله سی و دو اینچی ، گازمخزن واقع در خلیج فارس را به تأسیسات پالایشگاهی واقع در ساحل بندر عسلویه منتقل می کند . جریان در خط لوله بصورت سه فازی است . هدف این مقاله شبیه سازی تشکیل هیدرات در خطوط لوله دریایی پالایشگاه سوم مجتمع گاز پارس جنوبی و عوامل موثر بر آن توسط نرم افزار PIPE SIM می باشد .

### ۱-۱ سکوی گازی :

سکوی گازی مورد مطالعه شامل ۱۲ حلقه چاه گازی می باشد . گازهای تولیدی از چاه ها وارد خط لوله اصلی می شوند . پس از آگیری مقدماتی مجموعه گاز ومیعانات گازی وارد خط لوله دریایی پالایشگاه سوم می شوند . به منظور جلوگیری از خوردگی و تشکیل هیدرات در خط لوله به گازمواد شیمیایی تزریق می شود . سکوی گازی در فاصله ۱۵۰ کیلومتری از خشکی واقع شده است .

### ۱-۳ خط لوله دریایی :

قطر خط لوله دریایی ۳۲ اینچ می باشد و برای دبی ۱۲۰۰ MMSCFD طراحی شده است خط لوله ازسکو به عمق ۶۰ متری دریا رفته و مسیر را از کف دریا به سمت خشکی ادامه می دهد .

### ۲- اطلاعات ورودی :

برای شبیه سازی خط لوله توسط نرم افزار PIPE SIM به اطلاعات زیر نیاز است :

مشخصات خط لوله ، ترکیبات گاز ورودی ، دبی گاز و دما و فشار گاز

### ۱-۲ مشخصات خط لوله :

بعدازانجام عملیات مقدماتی پالایش گاز در سکوی گازی، گاز وارد خط لوله دریایی شده و بلافاصله به عمق دریا می رود و مسیر را به سمت خشکی از کف دریا ادامه می دهد ، خط لوله در عمق های مختلف دریا، پوشش های مختلفی دارد .

32-inch pipe line	coaltar	concrete
Riser	3.5mm	0mm
first 3500m of pipe	6mm	116mm
sea elevation -20m<depth<0	6mm	116mm



sea elevation -60m<depth<- 20m	6mm	88mm
sea elevation depth<-60m	6mm	44mm

جدول ۱: پوشش های مختلف خط لوله دریایی

بر گرفته از اسناد شرکت نفت و گاز پارس

برای بررسی دریایی خط لوله بدترین حالت دمایی یعنی فصل زمستان در نظر گرفته شده است درجدل زیر دمای هوا و دمای آب دریا در عمق های مختلف ذکر شده است.

	winter
air temperature	19°C
sea temp.(-20m<depth<0)	16°C
sea temp.(-60m<depth<-20)	15°C
sea temp.(depth<-60)	13°C

ورودی: جدول ۲: شرایط

۲-۲- ترکیبات گاز

دمایی محیط خط لوله

یکی از اطلاعات اساسی شبیه سازی، ترکیبات گاز ورودی است. ترکیب گاز در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳- ترکیبات گاز ورودی

component	mol%	component	mol%	component	mol%
MEG	0.441	nC4	0.698	C12	0.108
H2O	1.295	iC5	0.285	C13	0.088
N2	3.321	nC5	0.285	C14	0.059
CO2	1.749	C6	0.413	C15	0.039
H2s	0.531	C7	0.462	C16	0.029
C1	81.333	C8	0.501	C17	0.02
C2	5.198	C9	0.344	C18	0.02
C3	1.926	C10	0.246	C19	0.01
iC4	0.413	C11	0.157	C20+	0.029

گاز:

تولیدی سکوی  
میزان بهره

۲-۳ دبی

دبی گاز

گازی براساس

برداری از چاه ها مختلف می باشد. خطوط لوله دریایی برای دبی MMSCFD ۱۲۰۰ طراحی شده است

۲-۴- دما و فشار گاز:



دما و فشار گاز ورودی بر اساس  $70^{\circ}\text{C}$  و  $125 \text{ barg}$  طراحی شده است درحالی که شرایط عملیاتی دمای  $70^{\circ}\text{C}$  و فشار  $114 \text{ barg}$  می باشد.

### ۳- تشکیل هیدرات در خط لوله انتقال گاز از مخزن به پالایشگاه سوم و بررسی عوامل تاثیر گذار بر آن

هیدرات های گازی در یک جریان چند فازی هنگامیکه مولکول های آب بصورت کریستال اطراف مولکول های مهمان، در شرایط دمایی و فشاری خاص قرار می گیرند، تشکیل می شود. هیدرات ها دارای ساختار کریستالی، مرکب از یک جامد چند وجهی از هیدروژن و مولکول های آب می باشند و قفس های شکل گرفته توسط جامد چند وجهی یک مولکول مهمان (اتان، متان، دی اکسید کربن و...) می باشد. این قفس ها به ساختار های مختلف هیدرات به عنوان ساختار I، II، و III تقسیم بندی می شوند. [۱]

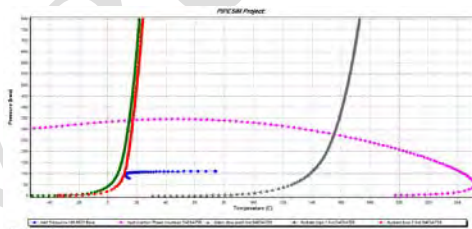
در تشکیل هیدرات شرایط اولیه و اصلی شامل:

الف- وجود ذرات آب در گاز ب- دمای پائین پ- فشار زیاد

عوامل ثانویه که در ثبات و یا تشدید هیدرات موثر می باشند عبارتند از:

الف- سرعت های بالای جریان یا میزان اختلاط. آشفستگی و تلاطم- ب- نوسان در فشار پ- وجود املاح معدنی حلال در سیال مثل NaCl ت- افزایش ترکیبات اسیدی مانند  $\text{H}_2\text{S}$  و دی اکسید کربن در سیال [۲]

شکل ۱ از داده های میدانی موجود در خط لوله خوراک ورودی از سکو به پالایشگاه حاصل شده است. دما و فشار تشکیل هیدرات نوع اول، مولکول های خیلی کوچک مانند  $\text{C}_1, \text{C}_2, \text{CO}_2$  - و هیدرات نوع دوم، مولکول های با سایز متوسط  $\text{C}_3, \text{C}_4$  که بیشتر در سیستم های نفتی و گازی دیده می شود- را نشان می دهد.



شکل ۱ تشکیل هیدرات نوع اول و دوم

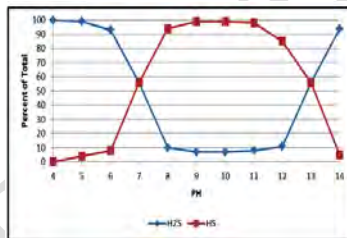
نمودار آبی رنگ نشان دهنده پروفایل دما - فشار خط لوله می باشد. هر چه به سمت نمودار هیدرات نوع اول و دوم (خطوط سبز و قرمز) نزدیکتر شویم، احتمال تشکیل هیدرات زیادتر می شود. سمت چپ نمودار هیدرات نوع اول و دوم (خطوط سبز و قرمز)، ناحیه تشکیل هیدرات (دما و فشاری که هیدرات تشکیل می شود) و هر چه به سمت ناحیه راست هیدرات نوع اول و دوم (خطوط سبز و قرمز)، نزدیکتر شویم احتمال تشکیل هیدرات کاهش می یابد.

### ۳-۱ تاثیر حضور سولفید هیدروژن بر تشکیل هیدرات

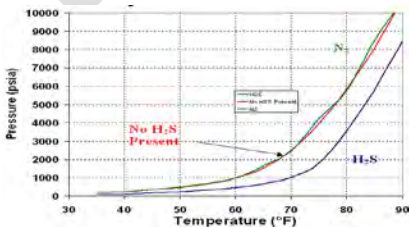


هیدرات به وجود آمده در محدوده آب- گاز توسط بیشترین تعداد مولکولهای حاضر در منطقه فاز آبی حفظ می شوند.  $H_2S$  و  $CO_2$  تشکیل هیدرات را به دلیل حلالیت بهتر آنها در آب نسبت به اغلب هیدروکربنها تسریع می کنند. فشار باعث تغییر شکل شبکه می شود. پنتان و مولکولهای بزرگتر از آن باعث شکسته شدن شبکه شده و از تشکیل هیدراتهای پایدار جلوگیری می نمایند. هیدراتها رفتاری همانند کریستالها دارند و در اغلب موارد تشکیل رسوب می دهند. در فشار بالا و دمای پایین در محل هایی از قبیل محل نصب اورفیس ها و شیرها، رسوب هیدراتی تشکیل می شود. در این مورد حداکثر فشار از جانب جریان متغیر نیز می تواند مانع از تشکیل رسوب هیدراتها در این مکانها شود. بنابراین تلاطم و آشفتگی بالا به سادگی ساختمان کریستالی هیدراتها را تخریب می کند. [۳] در فضای کریستالی هیدراتها، مولکولهایی مثل متان، اتان، سولفید هیدروژن، دی اکسید کربن و مولکولهای در حد این اندازه وارد می شوند. در این بخش می خواهیم تاثیر وارد شدن سولفید هیدروژن در ساختار کریستالی هیدرات را مورد بررسی قرار دهیم. سولفید هیدروژن با فرمول  $H_2S$ ، گازی بی رنگ، بد بو و محلول در آب و الکل می باشد. دارای نقطه جوش  $62^{\circ}C$  در فشار یک اتمسفر و وزن مولکولی آن  $34/1$  گرم می باشد در PH حدود ۹، متجاوز بر ۹۹ درصد از هیدروژن سولفید در آب به صورت یون هیدروژن سولفید ( $HS^-$ ) حل می شود و در PH حدود ۵ فقط یک درصد از این گاز در آب یونیزه می شود. شکل ۲ توزیع  $H_2S$  و  $HS^-$  در PH های مختلف را نشان می دهد.

در شکل ۳ ناحیه تشکیل هیدرات (فشار بر حسب دما) در حضور گاز سولفید هیدروژن و نیتروژن را نشان می دهد. هر چه میزان سولفید هیدروژن در سیال زیادتر باشد، پروفایل دما و فشار تشکیل هیدرات به سمت راست کشیده می شود. [۴]



شکل ۲ توزیع  $H_2S$  و  $HS^-$  در PH های مختلف



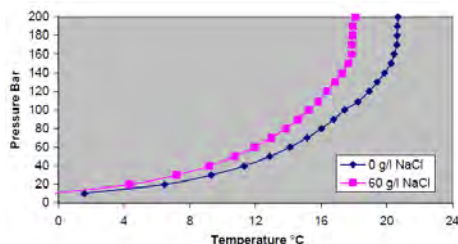
شکل ۳ نمودار تشکیل هیدرات در حضور سولفید هیدروژن [۵]

### ۳-۳ وجود ترکیبات نمکی در آب تولیدی

وجود ترکیبات نمکی مانند NaCl بصورت حلال در آب همراه، تشکیل هیدرات را به تأخیر می اندازد، [۶] ولی اگر شکل جامد به خود بگیرد موجب تشدید هیدرات خواهد شد. حال به بررسی تشکیل هیدرات بوسیله داده های تجربی و مدل های پیش بینی در



آب شور با محدوده زیادی از دما و غلظت پرداخته می شود. مدل تصحیح شده اسپرگ-پترسن قابلیت محاسبه حلالیت گاز در محلول های نمکی (آب شور) و دمای بین ۲۴۰-۲۶۰ درجه کلوین را دارد. [۷]



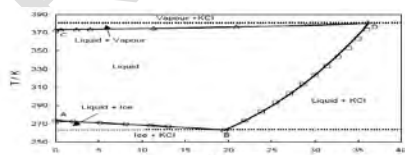
شکل ۶ تاثیر NaCl بر تشکیل هیدرات

نمک بعنوان یک ترکیب شبه پایدار با خواص بحرانی و فاکتور بی مرکزی در سیال یافت می شود. کلرید کلسیم، کلرید سدیم و کلرید پتاسیم از ارکان اصلی یک ترکیب الکترولیتی در آب می باشند. آب شور در مخازن زیرزمینی متفاوت هستند ولی در بعضی از این آب ها که بسیار شور و نزدیک به حالت اشباع می باشند شرایط ناشناخته هستند و این می تواند به عنوان یک مشکل جدی جریان، بعلت داشتن زمینه لازم برای تشکیل نمک دردهانه چاه و خطوط لوله می باشد. هنگام تولید در واحد بهره برداری، با تغییرات دما/فشار نمکهای فوق اشباع تولید و نهایتاً ته نشین می شود.

سه دسته از داده های تجربی که در یک محلول آبی شور جهت تعیین پارامترهای ناشی از فعل انفعالات بین نمک ها و آب استفاده می شوند عبارتند از: نقطه انجماد و نزول، نقطه جوش و صعود، و قابلیت حلالیت

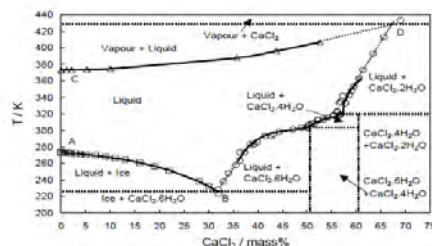
نمودارهای فاز دوجزئی در فشار اتمسفری برای سه محلول H<sub>2</sub>O-KCl، H<sub>2</sub>O-NaCl و CaCl<sub>2</sub> که در شکل های زیر نشان داده شده است. الف) نمودار (AB) نقطه انجماد و نزول ب) نمودار (CD) نمودار نقطه جوش و صعود ج) نمودار (BD) ته نشینی

[۸]



شکل ۷ دیاگرام فازی KCl در سیستم دوتایی KCl-H<sub>2</sub>O در فشار اتمسفری (داده های تجربی: نقطه انجماد (o))

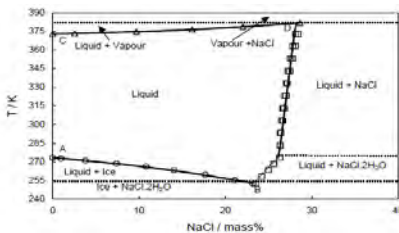
نقطه جوش (□)، تشکیل نمک (ف)



شکل ۸ دیاگرام فازی CaCl<sub>2</sub> در سیستم دوتایی CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O در فشار اتمسفری (داده های تجربی: نقطه انجماد (o))

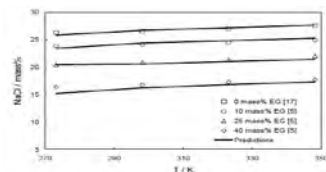
نقطه جوش (□)، تشکیل نمک (ف)





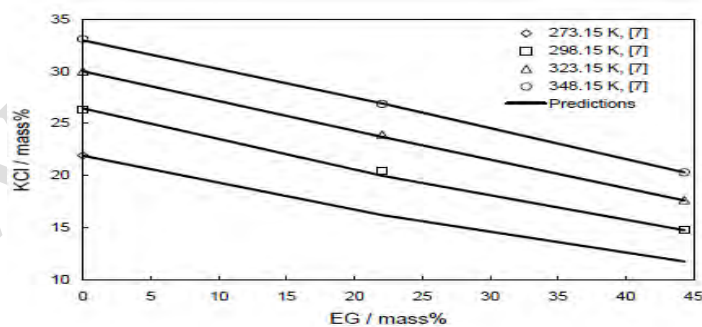
شکل ۹ دیاگرام فازی NaCl در سیستم دوتایی NaCl-H<sub>2</sub>O در فشار اتمسفری (داده های تجربی: نقطه انجماد (o) نقطه جوش (□)، تشکیل نمک (ف))

با توجه به نمودار های فوق، در نمودارهای نقطه انجماد (AB) و ته نشینی (CD) فشار تاثیر چندانی در تشکیل نمک ندارد و این بدان معناست که فشار های متفاوت تاثیر چندانی بر تشکیل نمک ندارد. در شکل ۱۰ با توجه به داده ای تجربی و تئوری میزان حلالیت NaCl در فاز آبی اتیلن گلیکول (غلظت های مختلف) به عنوان تابعی از دما و غلظت اتیلن گلیکول نشان داده شده است. [۹]



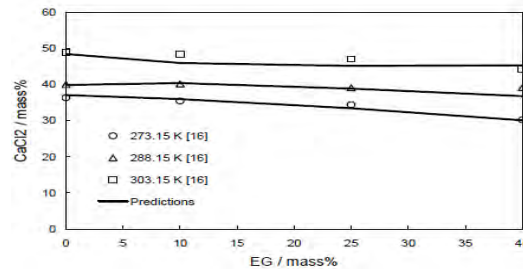
شکل ۱۰ حداکثر حلالیت NaCl در محلول آبی اتیلن گلیکول

همانطور که در نمودار فوق مشاهده می شود با افزایش غلظت اتیلن گلیکول، حلالیت کلرید سدیم به طور نامحسوسی کاهش می یابد، این در حالیست که با افزایش دما حلالیت خیلی کمی مشاهده می شود. در نمودار ۱۱ که با توجه به داده های تجربی و تئوری غلظت اتیلن گلیکول در محلول های آبی و حلالیت کلرید پتاسیم در دما های مختلف ترسیم شده است، در مقایسه با کلرید سدیم، میزان حلالیت کلرید پتاسیم با افزایش غلظت اتیلن گلیکول کاهش می یابد. [۱۰]



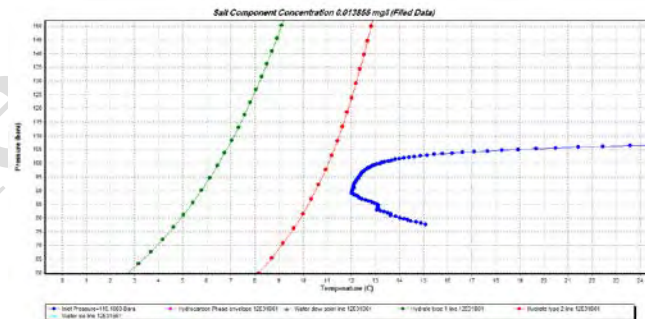
شکل ۱۱ حداکثر حلالیت NaCl در محلول آبی اتیلن گلیکول

حلالیت کلرید کلسیم در اتیلن گلیکول، برخلاف کلرید پتاسیم و کلرید سدیم، با افزایش غلظت اتیلن گلیکول به طور نامحسوسی کاهش می یابد که این حلالیت در دما های بالاتر روند صعودی دارد. [۱۱]

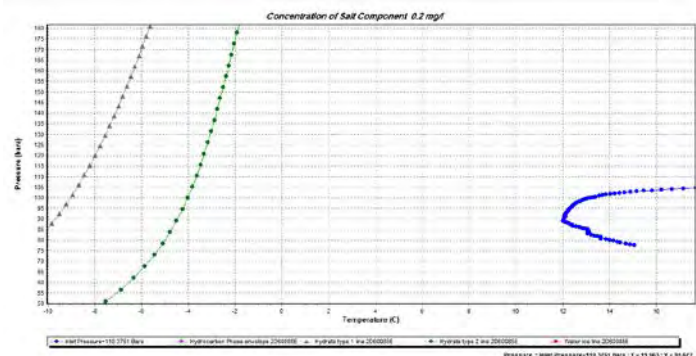


شکل ۱۲ حداکثر حلالیت  $\text{CaCl}_2$  در محلول آبی اتیلن گلیکول

حال اگر بجای اتیلن گلیکول، از متانول استفاده گردد، افزایش غلظت متانول برخلاف کلرید سدیم و کلرید پتاسیم تأثیر چندانی بر حلالیت کلرید کلسیم ندارد و مشخصاً حلالیت فقط با افزایش دما، افزایش می یابد. با توجه به مباحث فوق می توان به این نتیجه رسید که اتیلن گلیکول به مقدار خیلی کمتر از متانول و اتانول برای تشکیل نمک تمایل دارد و تأثیر دما در ته نشینی نمک طعام در غیاب و یا حضور بازدارنده های آلی هیدرات قابل توجه نیست. اگر به نتایج حاصل از شبیه سازی نرم افزار PipeSim در نمودار های ۱۳ و ۱۴ توجه کنیم، مشاهده می شود که با افزایش میزان ترکیبات نمکی (کلرید کلسیم، کلرید پتاسیم، کلرید سدیم، کلرید آهن، کلرید منگنز.....) از مقدار  $0.013855 \text{ mg/l}$  (داده میدانی جدول زیر) به  $0.2 \text{ mg/l}$  در سیال موجود درون خط لوله، نمودار تشکیل هیدرات به سمت چپ کشیده می شود و این بدان معناست که ترکیبات نمکی محلول در سیال، تشکیل هیدرات را به تأخیر می اندازد.



شکل ۱۳ تشکیل هیدرات با ترکیبات نمکی به میزان  $0.013855 \text{ mg/l}$







#### شکل ۱۴ تشکیل هیدرات با ترکیبات نمکی به میزان 0.2mg/l

#### ۴- نتیجه گیری

تشکیل هیدرات از مشکلات اصلی در انتقال گاز از محل سکو به ورودی پالایشگاه می باشد که سالانه هزینه قابل توجهی جهت تزریق بازدارنده‌های شیمیایی به سیال سه فازی جهت جلوگیری یا به حداقل رساندن تشکیل ساختار کریستالی هیدراتی صرف می شود. عوامل متعددی بر تشکیل هیدرات تاثیر گذار بوده که در این میان در این مقاله با استفاده از نتایج حاصل از شبیه سازی توسط نرم افزار PIPSIM به بررسی تاثیر حضور سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن و همچنین وجود رسوبات نمکی در آب همراه پرداخته شده است. افزودن گاز  $CO_2$  به گاز خالص متان در فشار ثابت، دمای تشکیل هیدرات را به مقدار خیلی جزئی افزایش می دهد ولی افزایش  $CO_2$  درون یک نمونه از گاز مخلوط شیرین در فشار ثابت، دمای تشکیل هیدرات را کاهش می دهد با افزایش میزان ترکیبات نمکی در سیال موجود درون خط لوله، نمودار تشکیل هیدرات به سمت چپ کشیده می شود و این بدان معناست که ترکیبات نمکی محلول در سیال، تشکیل هیدرات را به تأخیر می اندازد.

#### منابع :

1. Bahman Tohidi "Gas Hydrate formation inhibitors" , Institute of Petroleum Engineering , 2011
2. Makogan, Y.F, Holditch, S.A "Gas Hydrate formation and dissociation with inhibitors" Oil & Gas Journal, Feb. 5. 2001
3. Jianzhi Ge and Mahmood Rasheed, Saudi Aramco "Hydrate formation and prevention in Gas Condensate Pipeline" , International Petroleum Technology Conference, 2009.
4. Said Mokhatab, William A. POE, "Handbook of Natural Gas Transmission and Processing" Gulf Professional Publishing , Page 117-173
5. Hammerschmidt "Industrial Engineering Chemical" 1934
6. Lynn Frostman, PhD "Anti-Agglomerant Loss Dosage Hydrate Inhibitors" , Baker Petrolite , 2000
7. Ali Noori "Hydrate Prevention on Gas Station Compressor" Sanati Sharif University, 2th Iranain Pipe & Pipeline Conference, 2009
8. Bahman Tohidi "Predicting Hydrate Stability Zone" Center of Gas Hydrate Research, Institute of Petroleum Engineering, 2006
9. Richard Birchwood & Diana Shelander "Development in Gas Hydrate" , Oilfield Review Spring 2010.
- 653 Bahman Tohidi "Avoiding Gas Hydrate Problems" Center of Gas Hydrate Research, Institute of Petroleum Engineering , 2008
11. Thales Geosolutions Overseas Limited "South Pars phases 4&5 Landfall" , Volume II, July 2556



مجموعه مقالات سومین کنفرانس ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی  
تهران، ۲۹ خرداد ماه ۱۳۹۳ مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا  
تلفن: ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱  
[www.Reservoir.ir](http://www.Reservoir.ir)

[www.Reservoir.ir](http://www.Reservoir.ir)