



ساخت و بومی سازی بازدارنده سینتیکی تشکیل هیدرات و ارزیابی میدانی در خط لوله میدان تنگ بیجار

اکبر قائد امینی، سید هادی پورطراح، ایلنا یوسفی ■ شرکت نفت مناطق مرکزی ایران
سید ناصر پور، ابراهیم کریمی ■ شرکت بهره برداری نفت و گاز غرب
سید محمد مهدی مرتضوی ■ پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
محمد کریمی دزفولی ■ شرکت بنیان نوین شیمی پارس

مقدمه

بررسی کلتریت های هیدرات از سال ۱۸۱۰ آغاز شده و در ۲۰۰ سال اخیر نیز ادامه یافته است. در اوایل سال ۱۹۳۰ عنوان کلتریت های گازی وارد حوزه مهندسی گردید و پس از آن مشخص شد که گاز طبیعی و آب می توانند هیدرات گازی تشکیل داده و باعث مسدود شدن خطوط لوله در ماهای بالاتری از نقطه انجماد آب شوند. براساس این کشف جلوگیری از تشکیل هیدرات، نقطه تمرکز بسیاری از تحقیقات قرار گرفت که این امر منجر به بررسی های فراوانی در زمینه رفتارهای فازی سیستم های تشکیل دهنده هیدرات گردید [۱-۴]. با توجه به جدیدتر و پیچیده تر شدن شیوه های تولیدی که امکان مواجهه با هیدرات های گازی طی فرایند بهره برداری را افزایش می دهد، این تحقیقات تا به امروز نیز ادامه پیدا کرده است. با وجود پتانسیل بالقوه هیدرات ها در تأمین انرژی آینده جهان، جنبه منفی آنها را نیز نباید دست کم گرفت. امکان

کلی فرآیند تشکیل هیدرات به چهار عامل اصلی نیاز دارد که عبارتند از مولکول های گاز مهمان، آب موجود در گاز، دمای پایین و فشار بالا.

۱- روش های فرآیندی جلوگیری از تشکیل هیدرات

یکی از روش های جلوگیری از تشکیل هیدرات روش فرآیندی است. در این روش باید به نحوی عوامل تشکیل دهنده هیدرات را کنترل کرد. این روش ها شامل کنترل فشار، کنترل دما، خارج کردن آب موجود در سیال، گرمادهی الکتریکی مستقیم (DEHS)، روش جریان سرد SINTEF-BP و روش توپک رانی هستند.

۲- افزودن بازدارنده های شیمیایی جلوگیری از تشکیل هیدرات

۱-۱- بازدارنده های شیمیایی مانع تشکیل هیدرات

علاوه بر روش های فرآیندی، می توان با

تشکیل هیدرات های گازی نه تنها به واسطه فازهای بخار هیدروکربنی بلکه از طریق فازهای مایع هیدروکربنی نیز وجود دارد. در این حالت تشکیل هیدرات می تواند نفت موجود در مخزن را از هیدروکربن های سبک عاری کند که حضور کلتریت های هیدرات در مخازن و یا تشکیل آنها در حین بهره برداری می تواند بر پیچیدگی های تولید بیافزاید. هم چنین در صورتی که هیدرات تشکیل شده در مخازن نفت سنگین تجزیه و هیدروکربن های سبک مجدداً در نفت حل شوند این امر می تواند به تسهیل بازیافت نفت سنگین کمک کند [۵ و ۶]. هیدرات های گازی می توانند تحت شرایط مناسب ترمودینامیکی در خطوط لوله تشکیل و باعث مسدود شدن خط انتقال، قطع جریان و پدید آمدن افت فشار در خط لوله شوند که این امر به تأسیسات سرچاهی و هم چنین تأسیسات پایین دستی آسیب می رساند. به همین دلیل است که تلاش های فراوانی جهت جلوگیری از تشکیل هیدرات های گازی صورت می گیرد. به طور

تزریق مواد افزودنی شرایط شیمیایی تشکیل هیدرات را با هدف خروج آن از محدوده عملیاتی اصلاح کرد. خارج کردن موادی که به عنوان هسته اولیه تشکیل هیدرات شناخته می‌شوند از نظر عملی امکان‌پذیر نیست، چراکه جدا کردن تمام ذرات اصلی تشکیل دهنده هیدرات اقتصادی نیست.

بازدارنده‌های شیمیایی هیدرات به سه دسته تقسیم‌بندی می‌شوند که عبارتند از بازدارنده‌های ترمودینامیکی^۲، بازدارنده‌های سینتیکی^۳ و بازدارنده‌های ضد کلوخه‌ای^۴. بازدارنده‌های نوع دوم و سوم که در اصطلاح LDHI نیز اطلاق می‌شوند به دلیل اینکه تزریق مقدار کمی از آنها می‌تواند از تشکیل هیدرات جلوگیری کند به تازگی مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند. لازم به ذکر است که مرزبندی بین بازدارنده‌های سینتیکی و ضد کلوخه‌ای چندان دقیق نیست و برخی افزودنی‌ها هم‌زمان هر دو خاصیت را دارا هستند. به همین دلیل تعدادی از محققین انواع بازدارنده‌های تشکیل هیدرات را دو به گروه ترمودینامیکی و LDHI تقسیم‌بندی می‌کنند.

این نوع بازدارنده‌ها که در دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند به جای تغییر در شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات، سینتیک تشکیل آن را از طریق کند کردن فرایند هسته‌سازی و رشد کریستالی تغییر می‌دهند. مکانیزم مولکولی این مواد و اثرات متقابل آنها هنوز کاملاً اثبات نشده اما دو تئوری بیشتر مورد توجه قرار گرفته است که هر دو با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی ارائه شده‌اند. تئوری نخست بیان می‌کند که جذب سطحی این ترکیبات بر روی کریستال‌های هیدرات باعث از بین رفتن و یا کاهش شدید نقاط فعال شده و در نتیجه رشد آنها را متوقف می‌کند. تئوری دوم بیان‌گر آن است که مولکول‌های بازدارنده‌های سینتیکی به صورت مانعی در راه نفوذ مولکول‌های مهمان عمل کرده و از

تکامل کریستال جلوگیری می‌کنند. ضمن اینکه عدم وجود مکانیسم مشخص، پیش‌بینی مقدار مصرف مورد نیاز از این بازدارنده‌ها از طریق محاسبات را مشکل کرده است.

از جمله بازدارنده‌های سینتیکی می‌توان به پلی وینیل پیرولیدین، پلی وینیل کاپرولاکتام و تعدادی از ترکیبات آمونیوم چهارتایی اشاره کرد. این مواد به صورت محلول و در غلظت بسیار کم (اغلب در حدود ۱ درصد) به سیستم تزریق می‌شوند و بنابراین میزان مصرف آنها بسیار کمتر از بازدارنده‌های ترمودینامیکی است. در چند سال اخیر مواردی از استفاده صنعتی این مواد مشاهده شده است [۸]. در جدول ۱ عملکرد بازدارنده‌های تشکیل هیدرات مقایسه شده است.

۲-۲- بخش آزمایشگاهی

بومی‌سازی محصولات از دیدگاه تولید ملی و خودکفایی به معنای ایجاد بستر لازم جهت تولید یک محصول در داخل کشور بدون وابستگی خاص به تأمین مواد مورد نیاز از خارج است. لذا جهت دستیابی به این هدف، انتخاب روش‌های سنتزی و نوع مواد اولیه نیازمند دقت زیاد است. به همین دلیل در دسترس بودن مواد اولیه و استفاده از دانش فنی داخلی به عنوان یک ضرورت در تمامی مراحل پروژه مدنظر بوده است. در این راستا در بخش آزمایشگاهی

با توجه به مواد اولیه و دانش فنی موجود در کشور و در نظر گرفتن محدودیت‌های اقتصادی و زیست محیطی تلاش شد تا بازدارنده‌های هیدراتی مورد نظر ساخته شوند؛ به طوری که محصول داخلی ضمن دارا بودن کارایی مطلوب، مقرون به صرفه‌تر از نمونه‌های مشابه خارجی باشد. جهت دستیابی به چنین محصولی مراحل ذیل در بخش آزمایشگاهی انجام شد:

- ۱- ساخت فرمولاسیون‌های متنوعی از LDHI با در نظر گرفتن مسائل اقتصادی و زیست محیطی.
- ۲- ارزیابی میزان پایداری و جدائی فاز افزودنی‌های ساخته شده در برابر گرما و سرما.
- ۳- انتخاب افزودنی‌هایی با ویسکوزیته، نقطه ریزش و پایداری مناسب از بین محصولات.

- ۴- بررسی قابلیت پراکنده شدن افزودنی در آب و میعانات گازی و سازگاری آن با املاح موجود.
 - ۵- بررسی خصوصیات جانبی LDHI نهائی مانند تمایل به ایجاد امولسیون بین آب و میعانات.
 - ۶- ارزیابی عملکرد افزودنی‌ها در جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی در رآکتور فشار بالا با توجه به امکانات و آزمایش‌های موجود.
- از نتایج حاصل از مراحل ۱ تا ۵

۱ | مقایسه بازدارنده‌های شیمیایی هیدرات

LDHI		بازدارنده‌های ترمودینامیکی	شرایط عملیاتی
KHI	AA	MEOH, MEG	
بدون محدودیت	زیر ۵۰ درصد و بهتر است بین ۲۰ تا ۳۰ درصد باشد	۲۰ تا ۴۰ درصد بهتر است، ولی برای تمام بازه‌ها قابل استفاده هستند.	درصد آب موجود
۸ تا ۱۲ درجه	۱۲ تا ۱۴ درجه بسته به درصد آب	۳۰ تا ۳۵ درجه، بسته به فشار و درصد آب	دمای زیر سرد °C
بی‌تاثیر	نیاز به هیدروکربن مایع	بی‌تاثیر	GOR



تعداد چهار نمونه منتخب برگزیده شد و آزمایش‌های تکمیلی جهت تعیین میزان تأثیر این افزودنی‌ها بر جلوگیری از تشکیل هیدرات صورت گرفت. لازم به ذکر است عملکرد این چهار افزودنی بر میزان بخش‌شوندگی و قابلیت تشکیل امولسیون نیز مورد بررسی قرار گرفت. به منظور ارزیابی بازدارنده‌های ساخته شده، نحوه تشکیل هیدرات در شرایط مشخص و ثابت برای نمونه‌ها در حضور میعان‌ات گازی ارزیابی شد.

در این آزمایش‌ها اجزاء حجمی موجود در رآکتور شامل آب به مقدار ۱۰ میلی‌لیتر، میعان‌ات گازی به میزان ۲۰۰ میلی‌لیتر و ۰/۱ میلی‌لیتر بازدارنده هیدرات می‌باشد (نسبت آب به میعان‌ات در رآکتور ۵ درصد و نسبت بازدارنده هیدرات با آب نیز ۱ درصد حجمی است). باقیمانده حجم رآکتور نیز با گاز متان پر شده و در تمامی آزمایش‌ها دور هم‌زن رآکتور ۱۰ rpm ثابت نگه داشته شده است (جدول-۲).

همان‌طور که در جدول-۲ مشاهده می‌شود، برای حالت شاهد (بدون بازدارنده) زمان القایی وجود نداشته و $\Delta P = 47/8 \text{ bar}$ است. این در حالی است که برای بازدارنده شماره یک زمان القاء به $6/5$

ساعت افزایش یافته و $\Delta P = 6/7 \text{ bar}$ بوده که کمترین میزان افت فشار در بین نمونه‌های آزمایش شده بوده و نشان‌دهنده عملکرد مناسب فرمولاسیون به عنوان بازدارنده تشکیل هیدرات است.

جهت مقایسه، LDHI-30048-35 دقیقه زمان القایی داشته و نامطلوب‌ترین نمونه بوده است، اما زمان القاء برای LDHI-20048 برابر با 2/1 ساعت است. افزودنی LDHI-40048 بعد از نمونه شماره LDHI-10048، بهترین عملکرد را داشته، اما در آب نامحلول است و هم‌چنین در آزمایش‌های انجام شده باعث ایجاد امولسیون بین فاز آبی و میعان‌ات گازی گردید و لذا محصول مناسبی نیست.

در خطوط لوله انتقال گاز علاوه بر معضل تشکیل هیدرات، مشکلات مربوط به خوردگی نیز وجود دارد که حتی اهمیت بیشتری نسبت به موضوع نخست دارند. لذا علاوه بر بحث کارائی یک بازدارنده تشکیل هیدرات لازم است که آثار آن بر میزان خوردگی خط لوله نیز به روش استاندارد ارزیابی شود. در خصوص محصول منتخب پروژه این آزمایش به روش چرخ دوار طبق استاندارد NACE-ID-182-182 بررسی شد. بررسی نتایج ارزیابی میزان خوردگی بازدارنده هیدرات

منتخب در جدول-۳ ارائه شده است. میزان خوردگی در محلول‌های شاهد برابر 71 mpy بوده که در غلظت تزریقی 29 ppm از 100 ppm LDHI-10048 به 71 mpy کاهش یافته است. این مطلب نشان‌دهنده 59/1 درصد حفاظت است. بنابراین نه تنها محصول در محیط اشباع از CO_2 و H_2S و آب نمک غلیظ تأثیر منفی بر میزان حفاظت خط لوله ندارد بلکه به کاهش خوردگی نیز کمک شایانی می‌کند.

۳-۲- ارزیابی میدانی

ارزیابی میدانی ماده بازدارنده تشکیل هیدرات در فصل سرد سال انجام شد. به همین دلیل شرایط تشکیل هیدرات تشدید شده و هم‌چنین میزان دریافتی پالایشگاه از مقدار میانگین نیز کمتر شد. این مسئله سرعت حرکت میعان‌ات در خط لوله را کاهش و بنابراین زمان ماند را افزایش داده و لذا شرایط تشکیل هیدرات را مهیاتر کرده است. به جهت کاهش خطرات احتمالی، مقرر شد در ابتدا LDHI-10048 در کنار متانول استفاده شود و در صورت مشاهده شواهد مبنی بر وجود هیدرات حجم زیادی متانول به خط تزریق شود. محل‌های تزریق متانول و بازدارنده خوردگی به طور معمول

نام نمونه	غلظت بازدارنده (ppm)	سرعت خوردگی (mpy)	درصد محافظت (%P)
LDHI 10048	۰	۷۱	-
	۵	۶۴	۹/۹
	۱۵	۶۱	۱۴/۱
	۲۵	۵۸/۳	۱۷/۹
	۵۰	۴۷/۰	۳۳/۸
	۱۰۰	۲۹/۰	۵۹/۱

شماره نمونه	دمای آزمون (C°)	فشار اولیه (bar)	فشار در زمان رسیدن به دمای آزمون (bar)	فشار نهایی (bar)	میزان افت فشار (bar)	مدت زمان (ساعت)	زمان القاء (ساعت)
کنترل	۴	۸۵/۵	۶۴/۱	۳۷/۷	۴۷/۸	۲۰	۰
۱۰۰۴۸	۴	۸۹/۸	۸۴/۶	۸۳/۱	۶/۷	۱۹/۸	۶/۵
۲۰۰۴۸	۴	۹۰	۸۲/۸	۸۰/۷	۹/۳	۱۹/۹	۲/۱
۳۰۰۴۸	۴	۹۱/۵	۸۶/۲	۸۲/۳	۹/۲	۱۸/۲۵	۰/۶
۴۰۰۴۸	۴	۹۰	۸۳/۸	۸۰/۸	۹/۲	۱۷/۸	۳/۲

نشان‌دهنده عدم پایداری و سازگاری اجزاء آن با یکدیگر است. هم‌چنین فرمولاسیون بازدارنده منتخب به گونه‌ای طراحی شده که در برابر غلظت‌های بالای نمک موجود در آب همراه نیز پایدار و بدون رسوب می‌باشد. مقایسه زمان القاء تشکیل هیدرات^۵، افت فشار (ΔP) و خصوصیات فیزیکی هیدرات تشکیل شده می‌تواند نشان‌گر میزان کارایی آنها باشد. بازدارنده سینتیکی ساخته شده در حضور میعانات گازی کارایی مناسبی دارد؛ به طوری که در حالت بدون بازدارنده $\Delta P = 47/8 \text{ bar}$ و زمان القاء تشکیل هیدرات وجود ندارد. اما برای بازدارنده منتخب به ترتیب زمان القاء به $6/5$ ساعت افزایش یافته و $\Delta P = 6/7 \text{ bar}$ بوده که بهترین حالت در بین نمونه‌های مورد آزمایش است. استفاده از این محصول نه تنها تأثیر منفی بر میزان خوردگی خط لوله در محیط اشباع از CO_2 و H_2S و آب نمک غلیظ ندارد، بلکه حفاظت در برابر خوردگی را در حدود 60% درصد افزایش داده است. با وجود تشدید شرایط تشکیل هیدرات در بازه ارزیابی میدانی انجام شده، افزودنی LDHI با موفقیت کامل و به مدت 72 ساعت بدون کوچکترین معضل مورد استفاده قرار گرفت.

LBV-۸، فشار ISF و دمای میعانات گازی ISF و میزان میعانات تحویلی به پالایشگاه ثبت شدند تا تمام شرایط موجود در خط لوله نیز تحت کنترل باشد. در ادامه با ایجاد مشکل دریافت میعانات در پالایشگاه، شرایط تشکیل هیدرات به مدت چند ساعت تشدید شد ولی هم‌چنان با استفاده از این افزودنی مشکلی حادث نشد و روند تزریق LDHI (به تنهایی) به مدت 72 ساعت ادامه پیدا کرد.

نتیجه‌گیری

طبق آزمایش‌های انجام شده نمونه LDHI-۱۰۰۴۸ ساخته شده جهت جلوگیری از تشکیل هیدرات‌های گازی کارایی مطلوبی داشته است. محصول نهایی از پایداری بالایی برخوردار است؛ به طوری که حتی پس از چندین بار انجماد و ذوب شدن هم‌چنان تک فاز و بدون رسوب و جدائی فاز بوده که این موضوع نشان‌دهنده سازگاری اجزاء آن است. لازم به ذکر است که کاهش حلالیت اجزاء مختلف افزودنی در حلال با گذشت زمان، منجر به تشکیل gum یا جامدات و جدایی فاز در اثر نگهداری می‌شود که همگی برای یک ترکیب نامطلوب بوده و

در نقاط مختلفی از جمله در سرچاه، ورودی سرباره‌گیر و خروجی درام تفکیک‌کننده سه‌فازی هستند که به دلیل وجود نقطه اصلی تزریق متانول در خروجی درام تفکیک‌کننده سه‌فازی، (در خروجی تأسیسات TCF) تزریق LDHI نیز در همین محل انجام شد. تزریق محصول در کنار متانول با دوز 100 میلی‌لیتر در دقیقه (6 لیتر در ساعت) در ساعت 16 اوایل اسفندماه سال 1390 شروع شد. مقدار مصرف متانول در زمان شروع آزمایش حدود 110 لیتر در ساعت بوده است. به دلیل سردی هوا همواره نیاز به افزایش این مقدار در شب به دو برابر مقدار مصرف روز است، اما به دلیل کمبود متانول در واحد، میزان تزریق افزایش نیافته و با همان میزان قبلی در کنار LDHI استفاده شد که البته هیچ مشکلی مشاهده نشد. با توجه به نتایج مطلوب مشاهده شده در روز نخست، از ساعات اولیه روز دوم LDHI به تنهایی و بدون حضور متانول در خط لوله تزریق شد و در طول این مدت پمپ تزریق در هر ساعت به طور مستمر کنترل شد تا از تزریق منظم LDHI اطمینان حاصل شود. هم‌چنین مقادیر شدت جریان، فشار خروجی TCF، دمای خروجی TCF، فشار LBV-۱ تا

پانویس‌ها

¹ direct electric heating system

² thermodynamic inhibitors

³ kinetic inhibitors

⁴ anti-agglomeration Inhibitors

⁵ induction time

منابع

- [1] Katz L., Handbook of natural gas Engineering, McGraw Hill, 1959.
- [2] E. Dendy Sloan Jr., "Fundamental principles and applications of natural gas hydrate", NATURE, VOL 426, 20, 353-359, 2003.
- [3] J. Lee, R. Susilo, and P. Englezos, "Kinetics of Structure H Gas Hydrate", Energy & Fuels, 19, 1008-1015, 2005.
- [4] S. Mokhatab, W. A. Poe, J. G. Speight "HANDBOOK OF NATURAL GAS TRANSMISSION AND PROCESSING", Gulf Professional Publishing & Elsevier, 2006.
- [5] Metha A., J. Hudson & D. Peters, Risk of pipeline over-pressurization during hydrate remediation by electrical heating, Chevron deepwater pipeline & Riser Conference, Houston 28-29 march, 2001.
- [6] Edmonds B., Moorwood R.A.S, Controlling remediation of fluid hydrate in deepwater drilling operation, Ultradeep Engineering Supplement to offshore Magazine, March, pp.7-10, 2001.
- [7] Pickering P. F., Edmonds B., Evaluation new chemicals and alternatives for mitigating hydrates in oil & gas production, 2002.
- [8] Sørheim R., Gudmundsson J. S., Transportation of Petroleum in Subsea Pipelines A Competitive Analysis, NTNU, 2005.