به نام خداوند جان و خرد

کزین برتر اندیشه بر نگذرد

۳۶۶۳۷ یک

مرکز اطلاعات مدارک علمی ایران
مرکز اطلاعات مدارک علمی ایران

دانشگاه تهران
دانشکده فنی

۱۳۸۰/۷/۲

انتقال گاز طبیعی توسط هیدرات

نگارش
فرشاد ورامینیان

013530
۳۷۶۳۷

استاد راهنما:
پروفسور علی دانش

رساله برای دریافت درجه دکتری
مهندسی شیمی

دانشگاه تهران
دانشکده فنی
گروه مهندسی شیمی

تابستان ۱۳۸۰

بسمه تعالی

صورتجلسه دفاعیه از رساله دکتری

جلسه دفاعیه رساله آقای فرشاد ورامینیان در روز چهارشنبه مورخ ۸۰/۶/۲۱ ساعت ۸ صبح در تالار سمعی بصری دانشکده فنی در حضور هیئت محترم داوران بشرح زیر برگزار گردید :

داوران خارجی : جناب آقای دکتر محسن وفائی سفتی و جناب آقای دکتر سیروس قطبی

داوران داخلی : جناب آقای دکتر رحمتی و سرکار خانم دکتر ابوالحمد

استاد راهنما : جناب آقای دکتر علی دانش

سرپرست تحصیلات تکمیلی گروه : دکتر رحمت ستوده قرباغ

هیئت داوران در پایان جلسه دفاعیه و پس از شور و بررسی اصالت و صحت رساله و محصولات علمی آن امتیاز آن را بشرح زیر مشخص می نماید :

آلف) قبول

☑ با درجه عالی (میانگین ۲۰-۱۹ از ۲۰)

☐ با درجه بسیار خوب (۱۸/۹۹-۱۷ از ۲۰)

☐ با درجه خوب (۱۶/۹۹-۱۶ از ۲۰)

☐ با درجه قابل قبول (۱۵/۹۹- ۱۵ از ۲۰)

ب) مردود

☐ قابل دفاع مجدد پس از اصلاحات

☐ غیر قابل دفاع مجدد

دکتر رحمت ستوده قرباغ — دکترعلی دانش — دکتر رحمتی

دکتر محسن وفائی سفتی — دکتر سیروس قطبی — دکتر ابوالحمد

سپاس خداوند بیکران را سزاست

از دانش و حوصله فراوان جناب آقای پروفسور علی دانش که در این راه بر من ارزانی داشته‌اند

و از صبر و تحمل بی‌پایان خانواده‌ام

صمیمانه سپاسگزارم

چکیده

تشکیل کریستالهای هیدرات در بخش‌های مختلف صنایع نفت و گاز و فرآیندهای پایین دستی موجب توقف و یا کاهش تولید فراورده‌ها می‌شود و به این علت اطلاعات خوبی در مورد چگونگی پیدایش و شرایط تشکیل آنها فراهم است ولی چون تولید آنها مورد توجه نبوده ، مطالعه کمتری بر روی سرعت رشد کریستال هیدرات انجام شده است . اما بروز افکار جدید در مورد انتقال گاز طبیعی به صورت کریستالهای هیدرات در راستای کاهش هزینه تمام شده محصول باعث شده است که مطالعات بیشتری نیز در مورد اخیر صورت گیرد . هدف از این مطالعه ، یافتن روشهایی بوده است که بتوان از نظر کیفی و کمی به توصیف رشد کریستال هیدرات پرداخت تا نتایج در صنعت حمل و نقل گاز طبیعی بکار گرفته شوند .

فرایند تولید کریستال هیدرات را می‌توان به دو صورت پیوسته و ناپیوسته انجام داد که با توجه به تأکید این مطالعه بر روی کاربردی بودن نتایج ، تمامی مساعی بر روی تولید کریستال هیدرات به صورت پیوسته متمرکز گشته است . وجود گاز محلول در آب در فرایند تولید کریستال هیدرات ضروری است و بنابراین تولید و رشد کریستال هیدرات به گذر از مراحل زیر اجتناب ناپذیر است

- جذب گاز به داخل آب
- هسته‌زایی .
- رشد هسته‌ها و کریستال‌های موجود .

در این مطالعه فرض شده است که در یک فرایند واقعی تولید پیوسته هیدرات ، هسته‌ها بوجود آمده‌اند و

کافی است رشد آنها مد نظر قرار گیرد و بنابراین صرفاً به رشد کریستال‌های هیدرات پرداخته شده است .

اولین قدم در بررسی سرعت اتفاق افتادن یک پدیده (نظیر رشد کریستال هیدرات) شناسایی نیروی محرکه مؤثر بر آن است . نکته برجسته این تحقیق آن است که اختلاف دمای بین سطح کریستال جامد و دمای توده مایع (فراتبرید) ، عامل کنترل کننده سرعت رشد کریستال هیدرات است .

برای توصیف کمی و کیفی رشد کریستال هیدرات می توان از دو دیدگاه مختلف ولی در ارتباط با هم یعنی انتقال جرم و انتقال حرارت بر قضیه نگریست ولی نتایج متکی بر انتقال جرم سخت نیازمند آگاهی از میزان غلظت‌های گاز حل شده در توده مایع و سطح کریستال می‌باشند و به علت کوچک بودن میزان حلالیت گازهای هیدروکربوری در آب ، تعیین ثوابت مدل از دقت خوبی برخوردار نیست . اگر چه در این مطالعه رابطه‌ای برای محاسبه غلظت متان در آب در نزدیکی نقطه تشکیل کریستال هیدرات ارائه شده است که توانایی پیش‌بینی حلالیت متان با خطای در حدود ۲٪ را داراست .

استفاده از نتایج انتقال حرارت در توصیف کمی و کیفی رشد کریستال هیدرات آسانتر است. در این مطالعه دو مدل در این زمینه ارائه شده که در یکی دمای سطح کریستال ، دمای تعادل سه فازی در فشار آزمایش فرض شده و در دیگری دمای سطح کریستال متناسب با اندازه ذره متغیر فرض شده است . با استفاده از موازنه فراوانی ذرات ، تابع توزیع ذرات به ازای واحد رشد بدست آمده و با استفاده از روابط ریاضی ، کل میزان رشد ذرات موجود در سیستم محاسبه شده است. همچنین با استفاده از نتایج بدست آمده از دستگاه ساخته شده در این مطالعه و سایر منابع ، ثوابت مدل تعیین گشته است . نتایج بدست آمده معرف کارآیی

روابط بدست آمده می‌باشند .

از سوی دیگر نشان داده شده است که می توان در شرایط یکسان و برای تولید یک نوع کریستال و با داشتن ثوابت برای یک گاز پارامترها را برای گاز دیگر حدس زد . همچنین این تحقیق نشان می‌دهد که استفاده از دانش کریستالیزاسیون بر سایر روشهایی نظیر شبیه‌سازی تولید و رشد کریستال به صورت انجام واکنشهای پی در پی ترجیح داشته و به حقیقت نزدیکتر است .

پیشگفتار

به چند دلیل مطالعه بر روی گاز طبیعی (اکتشاف ، استحصال ، مصرف ، فرآوری) در کشور ما از اهمیت استراتژیک برخوردار است .

الف - بنا به گفته آمار و ارقام منتشره ، ایران بعد از روسیه دارای بیشترین منابع گازی جهان است .

ب - امروزه یکی از مهمترین منابع تأمین کننده انرژی دنیا ، گاز طبیعی است و در سالیان اخیر تقاضا برای آن در حال افزایش بوده است .

ج - گاز طبیعی یکی از مهمترین مواد اولیه صنایع پتروشیمی است که محصولات این بخش از صنعت اهمیت بسزائی در تأمین نیازهای روزمره بشر دارند .

د - ضرورت جایگزینی گاز طبیعی بجای نفت خام در عرصه‌های اقتصادی کشور .

ه - حل مشکلات جاری موجود در واحدهای تولید کننده و مصرف کننده گاز طبیعی و بهینه سازی عملیاتی آنها .

پس با توجه به موارد فوق یکی از اهداف مهم تحقیقات در ابعاد ملی می‌تواند موضوع زیر باشد :

"ایجاد و انتقال و تکمیل دانش و فن آوری مربوط به گاز طبیعی در کلیه زمینه‌ها ، نظیر اکتشاف ، استحصال ، انتقال ، مصرف ، فرآوری آن"

یکی از زمینه‌هایی که با توجه به هدف‌گذاری بالا می‌تواند مورد دقت و بازنگری بیشتری قرار گیرد ، انتقال و حمل گاز طبیعی از "مناطق تولید" به "مناطق مصرف" می‌باشد . در حال حاضر این امر به دو صورت عمده زیر انجام می‌شود :

۱ - انتقال گاز طبیعی توسط خطوط لوله

این شیوه حمل و نقل گاز طبیعی عمدتاً برای انتقال گاز در فواصل کوتاه بکار می‌رود . این نکته بسیار مهم است که این شیوه متأثر از خصوصیات ژئوپلتیکی مناطق تولید ، مناطق مصرف و مناطق حد فاصل آنهاست . که با توجه به بحرانهای سیاسی و عدم پایداری امنیت نسبی شیوه‌ای ارزان ولی نامطمئنی است .

۲ - حمل و نقل گاز به صورت مایع شده و از طریق کشتی

در این شیوه به منظور اشغال فضای معینی با حجم هر چه بیشتری از گاز باید گاز طبیعی را مایع نمود که دو پیامد منفی را به دنبال خواهد داشت .

- صرف هزینه زیاد جهت مایع کردن گاز طبیعی به علت نیاز به کار کردن در فشار بالا

- تمرکز مقدار زیادی گاز مایع شده در یک نقطه و خطرات بسیار زیاد ناشی از این امر .

از مزایای این روش ، حمل و نقل گاز مایع شده به مسافات بسیار طولانی و کاهش مشکلات سیاسی به لحاظ عبور از آبهای بین‌المللی است . ضمناً می‌توان بخشی از انرژی صرف شده جهت مایع کردن گاز در مبدأ را با تمهیداتی در مقصد دوباره بازیابی کرد و تولید برق نمود .

روش دیگری که جدیداً مطرح و مطالعات اولیه بر روی آن انجام شده است حمل و نقل گاز طبیعی به صورت مولکولهای هیدرات است .

در این مجموعه سعی شده است که با توجه به اهمیت روش جدید ابتدا آشنایی بیشتری با کریستالهای هیدرات از نظر نوع و خواص کریستالی ایجاد گردد وسپس نتیجه مطالعات در زمینه سینتیک تولید هیدرات که به صورت عملی انجام و منجر به ابداع مدلی برای توصیف کمی و کیفی رشد کریستال هیدرات گشته است ارائه گردد.

فهرست مطالب

عنوان — صفحه

چکیده ۴

پیشگفتار ۷

فصل اول - مقدمه ۲۰

۱ - ۱ - تاریخچه ۲۲

۱ - ۲ - کریستال هیدرات در صنعت نفت و گاز ۲۵

۱ - ۳ - کریستال هیدرات در فرایندهای جداسازی ۲۶

۱ - ۴ - کریستال هیدرات در محیط زیست ۲۷

۱ - ۵ - کریستال هیدرات در حمل و نقل گاز طبیعی ۲۸

فصل دوم - ساختمان های کریستالی هیدرات و تعادل فازی ۳۵

۲ - ۱ - انواع ساختمان‌های کریستالی هیدرات ۳۶

۲ - ۲ - عدد هیدرات ۴۴

۲ - ۳ - ویژگیهای عمومی مولکولهای مهمان ۴۶

۲ - ۴ - تعادل فازی ۵۰

فصل سوم - ترمودینامیک تشکیل کریستال هیدرات ۵۸

۳ - ۱ - شرط تعادل ۵۶

۳ - ۲ - فوگاسیته و ضریب فوگاسیته ۶۱

۳ - ۳ - نقطه حباب - نقطه شبنم - تبخیر ناگهانی ۶۱

۳ - ۴ - محاسبات تعادلی در سیستمهای حاوی کریستال هیدرات ۶۲

عنوان	صفحه

۳ - ۵ - مدلهای پیش‌بینی شرایط تشکیل کریستال هیدرات ۶۳

فصل چهارم - سرعت رشد کریستال هیدرات (مدل‌های موجود) ۸۹

۴ - ۱ - زمان تأخیر ۹۱

۴ - ۲ - مدل اسوارتاس برای پیش‌بینی زمان تأخیر : ۹۴

۴ - ۳ - مدل کاماث برای پیش‌بینی سرعت تشکیل هیدرات : ۹۷

۴ - ۴ - مدل کوام برای توصیف رشد کریستال هیدرات : ۹۷

۴ - ۵ - مدل لکوام برای توصیف رشد کریستال هیدرات : ۹۸

۴ - ۶ - مدل ویسنیاکاس برای توصیف رشد کریستال هیدرات : ۱۰۱

۴ - ۷ - مدل ناریتا برای توصیف رشد کریستال هیدرات : ۱۰۴

۴ - ۸ - مدل اسلوان برای توصیف سرعت رشد کریستال هیدرات : ۱۰۶

۴ - ۹ - مدل بورگمایر برای توصیف سرعت فرایند تولید کریستال‌هیدرات : ۱۰۸

۴ - ۱۰ - مدل هری برای پیش‌بینی سرعت تشکیل کریستال هیدرات : ۱۰۹

۴ - ۱۱ - مدل انگلزوس برای توصیف رشد کریستال هیدرات : ۱۱۲

۴ - ۱۲ - مدل گیلارد برای توصیف رشد کریستال هیدرات : ۱۱۶

۴ - ۱۳ - جمع‌بندی ۱۱۹

فصل پنجم - فرایند تولید و رشد کریستال‌های هیدرات ۱۲۳

۵ - ۱ - تعادل ۱۲۴

۵ - ۲ - فرایند تولید کریستال هیدرات ۱۲۷

۵ - ۳ - سرعت رشد کریستال هیدرات ۱۳۹

عنوان	صفحه

۵ - ۴ - توصیف رشد کریستال هیدرات بر اساس انتقال حرارت ۱۴۷

فصل ششم - نتایج آزمایشگاهی ۱۶۵

۶ - ۱ - شرح دستگاه ساخته شده ۱۶۶

۶ - ۲ - نتایج اندازه‌گیری شده ۱۶۹

فصل هفتم - نتیجه گیری و پیشنهادات ۱۷۱

۷ - ۱ - اهمیت کریستال‌های هیدرات ۱۷۲

۷ - ۲ - انواع کریستال‌های هیدرات ، ویژگی‌ها ، نمودارهای تعادل ۱۷۲

۷ - ۳ - پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات ۱۷۳

۷ - ۴ - سرعت رشد کریستال ۱۷۳

ضمائم ۱۷۶

ضمیمه الف: کریستالیزاسیون ۱۷۷

ضمیمه ب: تابع چگالی و تابع توزیع ذرات ۱۹۱

ضمیمه ج: محاسبه ضریب نفوذ انتقال جرم گازها در آب ۱۹۴

ضمیمه د: محاسبه ویسکوزیته آب ۱۹۵

ضمیمه هـ: محاسبه کشش سطحی جامد - مایع ۱۹۶

ضمیمه و: محاسبه گرمای کریستالیزاسیون هیدرات ۱۹۷

ضمیمه ز: محاسبه سطح مشترک کریستالهای جامد و مایع ۱۹۹

عنوان	صفحه

ضمیمه ح: روشهای ریاضی حل دستگاه معادلات غیر خطی (محاسبات تعادلی چند فازی - چند جزئی) ۲۰۱

ضمیمه ط: معادله حالت ۲۱۰

ضمیمه ی: محاسبه فوگاسیته اجزاء در فاز هیدرات ۲۲۶

مراجع ۲۳۱

چکیده انگلیسی ۲۴۰

فهرست اشکال

عنوان **صفحه**

فصل اول - مقدمه

شکل (۱ - ۱) ، ظرف حاوی آب - پروپان - کریستال هیدرات ۲۰

شکل (۱ - ۲) ، تأثیر تجزیه کریستال هیدرات متان بر تشدید اثر گلخانه‌ای ۲۸

شکل (۱ - ۳) ، مقایسه هزینه‌های سرمایه‌گذاری برای حمل گاز طبیعی به روشهای مختلف .. ۲۹

شکل (۱ - ۴) ، فرآیند تولید کریستال هیدرات ۳۲

شکل (۱ - ۵) ، تولید و جداسازی هیدرات ۳۲

شکل (۱ - ۶) ، تجزیه کریستال هیدرات و جدا سازی گاز از آن ۳۳

فصل دوم - ساختمان های کریستالی هیدرات و تعادل فازی

شکل (۲ - ۱) ، پیوند هیدروژنی بین مولکولهای آب ۳۵

شکل (۲ - ۲) ، ساختمان شبکه یخ نوع Ih ۳۷

شکل (۲ - ۳) ، ساختمان دوازده وجهی با سطوح پنج ضلعی ۳۸

شکل (۲ - ۴) ، ساختمان چهارده وجهی 51262 ..... ۳۹

شکل (۲ - ۵) ، کریستال هیدرات ، ساختمان نوع I ۴۰

شکل (۲ - ۶) ، ساختمان شانزده وجهی 51264 ..... ۴۰

شکل (۲ - ۷) ، کریستال هیدرات ، ساختمان نوع II ۴۱

شکل (۲ - ۸) ، واحدهای ساختمانی موجود در ساختمان نوع H ۴۱

شکل (۲ - ۹) ، نمای بالایی ساختمان H ۴۲

شکل (۲ - ۱۰) ، نمای جلوئی ساختمان H ۴۲

شکل (۲ - ۱۱) ، نمای کناری ساختمان H ۴۳

شکل (۲ - ۱۲) ، کریستال هیدرات ، ساختمان H ۴۳

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران

عنوان	صفحه

شکل (۲ - ۱۳ - الف)، منحنی تعادلی برای گاز متان ۵۳

شکل (۲ - ۱۳ - ب)، منحنی تعادلی برای گاز اتیلن ۵۳

شکل (۲ - ۱۳ - ج)، منحنی تعادلی برای گاز اتان ۵۳

شکل (۲ - ۱۳ - د)، منحنی تعادلی برای گاز پروپان ۵۳

شکل (۲ - ۱۴)، منحنی تعادلی برای مخلوط گازی آب - دی‌اکسید کربن - متان..... ۵۴

شکل (۲ - ۱۵)، منحنی تعادلی برای مخلوط گازی آب - سولفید هیدروژن - متان ۵۴

شکل (۲ - ۱۶) ، منحنی تعادل برای یک مخلوط دو جزئی که کریستالهای I و II ۵۵

شکل (۲ - ۱۷) ، منحنی تعادلی برای مخلوط دو جزئی اتان و پروپان ۵۵

شکل (۲ - ۱۸) ، منحنی تعادلی برای یک مخلوط چند جزئی با ترکیب مشخص..... ۵۶

شکل (۲ - ۱۹) ، منحنی تعادلی برای ساختمان H برای گازهای مختلف ۵۷

فصل سوم - ترمودینامیک تشکیل کریستال هیدرات ۵۸

شکل (۳ - ۱) ، منحنی وزن نسبی گاز برای پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات..... ۶۴

شکل (۳ - ۲) ، منحنی ضرائب توزیع برای پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات..... ۶۶

فصل چهارم - سرعت رشد کریستال هیدرات (مدل‌های موجود)

شکل (۴ - ۱) ، تردید در انتخاب شبکه ساختمانی علتی برای زمان تأخیر می‌تواند باشد .. ۹۵

شکل (۴ - ۲) ، تغییرات فشار با زمان در تولید کریستال هیدرات ۱۰۴

شکل (۴ - ۳) ، تغییرات ضریب مدل سینتیکی NARITA با دما ۱۰۶

شکل (۴ - ۴) ، تغییرات ضریب مدل سینتیکی NARITA با سرعت بهم زدن ۱۰۶

شکل (۴ - ۵) ، تأثیر انتقال حرارت و انتقال جرم بر محاسبه نقاط تعادل ۱۲۰