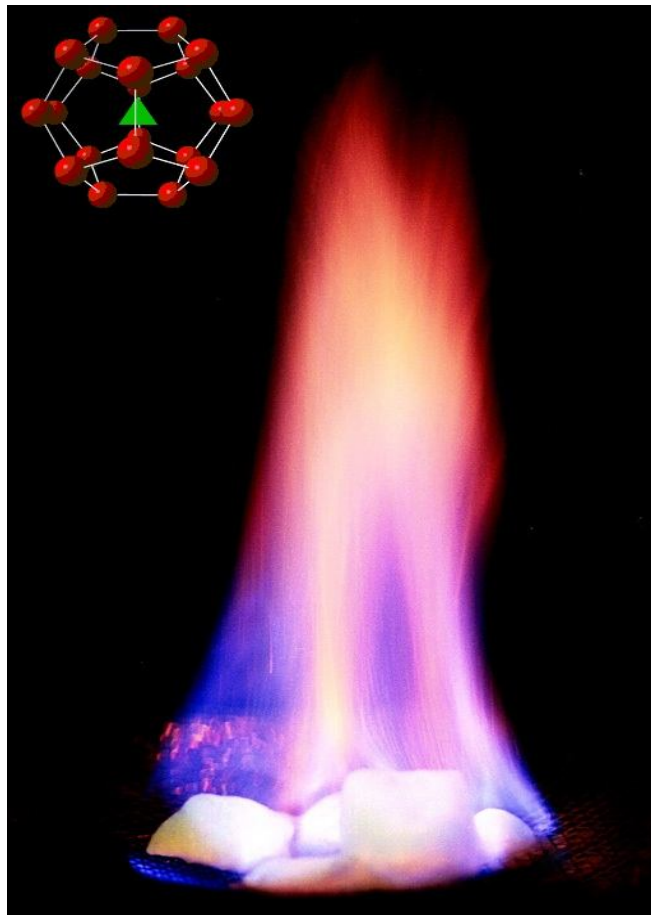
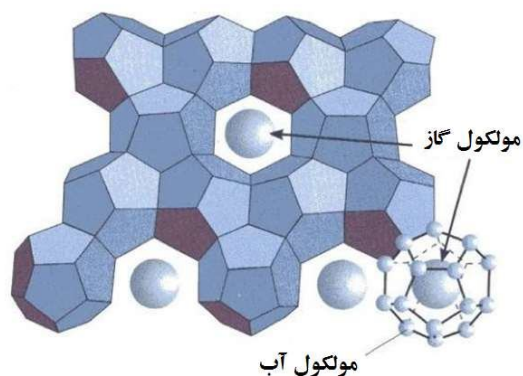


هیدرات گازی
(Clathrate hydrate)



مقدمه

هیدرات های گازی ملکول های پیچیده کریستالی هستند که از اختلاط آب و ملکول های گاز به اندازه مناسب تشکیل می شوند . ملکول های آب (میزبان) بوسیله پیوند هیدروژنی ، ساختارهای کریستالی ناپایداری با چندین حفره تشکیل می دهند . ملکول های گاز (مهمان) می توانند حفره های بلور را اشغال کرده و زمانی که تعداد حفره های اشغال شده به میزان حداقل خود رسیدند ، ساختار کریستالی استحکام خواهد یافت و هیدرات های گازی جامد ، شکل می گیرد . هیدرات ها ترکیبی از گازهای سبک مثل متان ، اتان یا دی اکسید کربن هستند که تحت شرایطی خاص از نقطه نظر دمایی و فشاری با مولکول های آب ترکیب شده و ماده ای شبیه به یخ که حجم زیادی از گاز را در خود جای داده است تشکیل میدهد . نقطه قوت هیدرات های گازی ظرفیت ذخیره سازی بالای آنها است ، به طوری که هر متر مکعب از هیدرات در بر گیرنده ۱۸۰ - ۱۶۰ متر مکعب گاز متان می باشد . هیدرات های گازی در دمای $^{\circ}\text{C} -20$ و فشار اتمسفر نگهداری می شوند و در صورتی که بتوان فشار هیدرات را در فشار بالا (۸۰-۴۰ بار) نگهداری نمود می توان دمای آن را تا ۱۸ درجه سانتیگراد بالا برد . امروزه هیدرات های گازی به عنوان یک ماده برای استفاده در انتقال و ذخیره سازی گازها مورد توجه قرار گرفته است . در واقع بعد از کشف خاصیت خود نگهداری هیدرات استفاده از هیدرات جهت ذخیره سازی و انتقال گاز به صورت جدی تر مطرح گردید . این خاصیت به هیدرات اجازه می دهد که در فشار پائین تر از فشار تشکیل آن پایدار بماند . بعد از تشکیل هیدرات در فشار بالا آن را تا زیر صفر درجه سانتی گراد سرد می کنند و فشار آن را تا حد فشار اتمسفر کاهش می دهند . در این صورت اگر به آن گرما برسد (شرایط آدیاباتیک) هیدرات تجزیه می شود . در واقع جزئی از سطح هیدرات تجزیه می گردد و آب بوجود آمده یخ می زند و مانند لایه ای محافظ اطراف آن را می پوشاند و مانع تجزیه بیشتر آن می گردد .



بستر هیدرات های گازی

دریای خزر از جمله مناطق مهم جهان از نظر وجود ذخایر هیدرات گازی می باشد . شرایط بخش جنوبی دریای خزر جهت تشکیل هیدرات گازی مساعدتر می باشد . از جمله عمق زیاد آب ، دمای پایین آب در بستر دریا ، گاز طبیعی و گرا دیان پایین از نقطه نظر زمین گرمایی . براساس مطالعات صورت گرفته توسط محققان مختلف ، تجمعات هیدرات گازی در ارتباط با گل فشانها هستند که در بستر این دریا شناسایی شده اند . ترکیب هیدراتهای گازی در بخش جنوبی دریای خزر بسیار متنوع بوده و گازهای هیدروکربنی آزاد شده از این هیدرات گازی نشان داده است که درصد بالای گاز متان و مخصوصاً اتان ناشی از غلبه منشاء ترموژنیک (Thermogenic) این گازها است . طی دهه های اخیر مقدار زیادی هیدرات گاز در نواحی قطبی شمال آلاسکا و ایالت های شمالی آمریکا کشف شد و به دلیل نقش آنها در تامین انرژی آینده مورد توجه خاصی قرار گرفت . هیدراتهای گاز همچنین در لایه های رسوبی خلیج مکزیک ، بخش دریایی حوزه رودخانه Eel در کالیفرنیا ، دریای سیاه ، دریای خزر ، خلیج مکزیک ، حوزه کاسکادیا نزدیک اورینگان ، کانال امریکای مرکزی ، دریای پرو و در نواحی شرقی و غربی ژاپن کشف شده اند . موارد مهم در هیدرات های گازی ، وجود ذخایر قابل توجه هیدروکربنی ، نقش آنها در مسدود کردن خطوط انتقال گاز و چاه ها ، خطرات حفاری ، ناپایداری بستر دریا ، اثر گلخانه ای گاز موجود در ساختار هیدرات و تغییرات آب و هوای کره زمین می باشد . استفاده از روش های لرزه ای اهمیت ویژه ای در اکتشاف و عمل آوری هیدرات های گازی دارند .

بنیان هیدرات های گازی

مولکول های آب (میزبان) به خاطر برخورداری از پیوندهای هیدروژنی قوی ، با به وجود آوردن حفره های تو خالی تشکیل یک ساختار شبه شبکه ای می دهند . این ساختمان شبه شبکه ای که به عنوان شبکه هیدرات خالی شناخته می شود ناپایدار است اما با حضور اجزای گازهای سبک هیدروکربنی و گازهای سبک غیر هیدروکربنی (مهمان) با قطره های مولکولی کوچکتر از حفره های موجود در آن می تواند به یک ساختمان پایدار تبدیل شود .

میزبان	مهمان
آب	متان - اتان - پروپان - ایزوبوتان - دی اکسید کربن - سولفید هیدروژن - آرگون - کریپتون - نیتروژن - اکسیژن - سولفور هگزا فلوراید و ...

تاریخچه بررسی علمی هیدرات های گازی

تاریخچه هیدرات های گازی به سه دوره اصلی تقسیم می شود :

دوره اول : این دوره از زمان کشف هیدرات های گازی توسط همفری دیوی در سال ۱۸۱۰، هنگام تولید حباب های گاز کلر در آب سرد به روش آزمایشگاهی شروع و تا به امروز ادامه می یابد . این دوره هیدرات را به عنوان یک موضوع عجیب علمی میدانند که طی آن گاز و آب به هیدرات تبدیل می شوند نگاه می کند . در سال ۱۸۳۲، فارادی اولین فرمول شیمیایی را برای هیدرات های گازی ارائه کرد که در آن یک مولکول گاز توسط ده مولکول آب احاطه شده بود ، سپس دیت (۱۸۸۲) و روزبوم (۱۸۸۴) نسبت آب به کلر را دوباره اندازه گیری کردند . دلاریو (۱۸۲۹) هیدرات دی اکسید گوگرد را کشف کرد. وهلر (۱۸۴۰) هیدرات سولفید هیدروژن را کشف کرد . کایلت در سال ۱۸۷۵ هیدرات استیلن را کشف نمود . وراپلسکی (۱۸۸۲) هیدرات دی اکسید کربن را گزارش کرد . ویلارد (۱۸۸۸) هیدرات های متان ، اتان ، پروپان ، استیلن و اتیلن را گزارش نمود . دی فورکراند (۱۹۰۲ و ۱۹۲۳) برای ۱۵ ماده مختلف دمای تعادلی تشکیل هیدرات را در فشار نسبی صفر (فشار اتمسفری) ارائه کرد . ویلارد و دی فورکراند بیش از ۴۰ سال روی هیدرات های مختلف کار کرده اند .

دوره دوم : این دوره از سال ۱۹۳۴ شروع شده و تاکنون ادامه دارد و به طور عمده با نگرانی پیرامون هیدرات های گازی ساخته بشر به عنوان مانع و مشکلی بزرگ در صنعت گاز طبیعی بحث و بررسی می پردازد . در مجموعه ای از فرآیندهای موجود در صنایع نفت ، گاز و پتروشیمی پدیده تشکیل هیدرات های هیدروکربن ممکن است رخ دهد که این امر می تواند باعث گرفتگی خطوط لوله و دستگاه ها شده که منجر به بروز عوارضی چون انفجار در پشت شیرهای کنترل گردد . وجود بخار آب در گاز طبیعی همواره منبع مزاحمت در صنعت گاز طبیعی در احتساب حجم و انتقال گاز بوده است ، یکی از مشکلات عمده در این امر قطع سرویس به خاطر تبدیل به مایع شدن و سرانجام انجماد آب در سیستم می باشد . ماده جامدی که در خط لوله متراکم گشته و در ظاهر شبیه برفک است ، در اثر حرکت گاز در خط لوله ، در نقاط پست و کوتاه متمرکز و فشرده شده و نهایتاً تمام خط لوله را مسدود می کند . این انجماد معمولاً در دماهای زیر صفر رخ می دهد . اصولاً دماهای پایین و فشارهای نسبتاً بالا در تشکیل هیدرات ها نقش قابل ملاحظه ای دارند . هیدرات هایی که از مولکول گازهای دی اکسید کربن ، سولفید هیدروژن ، نیتروژن و اکسیژن تشکیل شده اند در برگیرنده آلکان های سبک گاز طبیعی نظیر متان ، اتان ، پروپان و ایزوبوتان می باشند . وقتی اولین خط لوله گاز

طراحی شد و مورد بهره برداری قرار گرفت ، پدیده گرفتگی لوله به وسیله ذرات جامد هیدرات گاز توسط هامراشمیت (۱۹۳۴) در آمریکا مطرح گردید . متعاقب این پدیده ، تکنیک جلوگیری از تشکیل این ماده در لوله های نفت و گاز و فرایندی برای نم گیری از جریان گاز شکل گرفت .

دوره سوم : این دوره از اواسط دهه ۱۹۶۰-۱۹۷۰ شروع می شود و تاکنون ادامه دارد و با این کشف که به این نتیجه رسیده اند که اقیانوس های عمیق و لایه های منجمد زمین و محیط های بیرون از محیط زمین از میلیون ها سال پیش به عنوان منابع عظیم هیدرات های گازی هستند ، این تئوری وارد مرحله جدیدی شد . در طول دهه های ۶۰ تا ۹۰ میلادی به موازات پژوهش های بیشمار در مورد هیدرات ، در زمینه کشف منابع هیدرات گازی در رسوبات کف دریا و مناطق قطبی تحقیقات وسیعی صورت گرفت . در سال ۱۹۹۸ کار مشترک محققین آمریکایی ، ژاپنی و کانادایی ، منجر به کشف منبع عظیمی از هیدرات گازی در مناطق قطبی شمال کانادا گردید که اطلاع میداد که در هر کیلومتر مربع از سطح ، حدود چهار میلیارد متر مکعب گاز ذخیره شده بود .

شرایط تشکیل هیدرات

شرایطی که در اثر آن هیدرات گازی می تواند تشکیل شود ، عبارتند از :

شرایط اولیه :

الف : حضور آب یا یخ

ب : حضور مولکول های گازی غیرقطبی یا اندکی قطبی با اندازه مناسب

ج : دمای پائین و فشار بالا

شرایط ثانویه :

الف : سرعت های بالای جریان گاز

ب : نوسانات فشار

ج : به وجود آمدن یک کریستال کوچک هیدرات

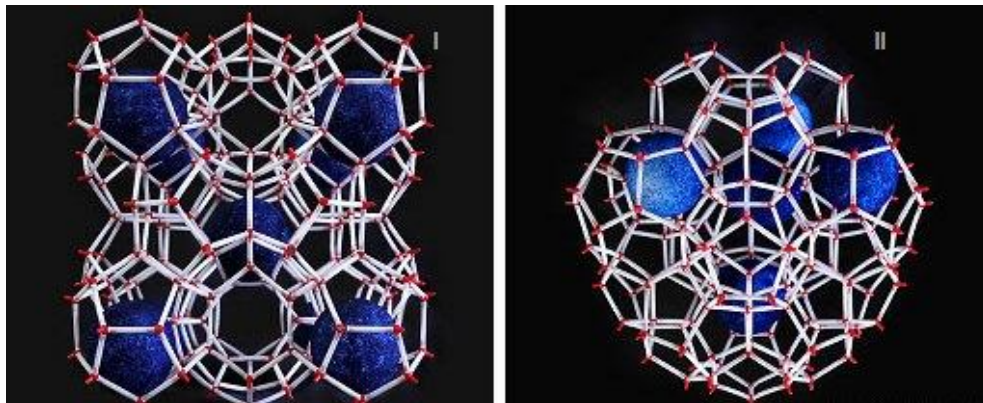
علاوه بر طبقه بندی هیدرات براساس ساختار ، هیدرات از نقطه نظر مولکول های مهمان نیز مورد ارزیابی قرار می گیرد . در این طبقه بندی دو پارامتر تأثیر گذار می باشد :

۱- طبیعت شیمیایی ملکول های مهمان ۲- اندازه و شکل این مولکول ها.

برای اینکه ملکول های مهمان قادر به تشکیل هیدرات شوند نباید پیوند هیدروژنی قوی داشته باشند به همین خاطر است که ترکیبات موجود در گاز طبیعی که پیوند هیدروژنی ندارند عمدتاً هیدرات تشکیل می دهند .

ساختار هیدرات های گازی

هیدرات گازی ماده ای یخ مانند است که از تماس آب یا یخ با گاز در فشار بالا و دمای پائین بوجود می آید . پیوند هیدروژنی مولکول های آب باعث ایجاد حفره هایی می شود که مولکول های کوچک گاز می توانند وارد آنها شده و باعث پایداری حفره ها گردند . این حفره ها در غیاب مولکول گاز میهمان ، ناپایدارند اما وجود مولکول های گاز و پیوند فیزیکی آن با مولکول های آب باعث پایداری حفره ها می گردد . بنابراین نیروی نگهدارنده حفره ها نیروی واندروالسی (Vander Waals) است . هنگامی که حفره ها به میزان کافی از گاز پر شده و به اندازه بحرانی خود برای رشد رسیدند ، رشد کریستالها شروع می شود . هر دو نوع شبکه هیدرات از تعدادی حفره های کوچک و بزرگ تشکیل شده است . در یک هیدرات پایدار ، برخی از حفره های میزبان (آب) با ترکیبات گازی که مولکول های مهمان نام گرفته اند ، پر میشوند . البته تنها گازهایی که دارای قطر مولکولی کوچکتر از حفره ها و شکل هندسی مناسب تر هستند می توانند وارد حفره ها شوند . در شرایط دما و فشار استاندارد (STP) ، یک حجم از هیدرات اشباع شده متان (ساختار I) دارای بیش از ۱۶۴ حجم از گاز متان است . به علت ظرفیت عظیم ذخیره سازی گاز ، این هیدرات ها ، منابع مهمی از گاز طبیعی محسوب می شوند . در سطح ماکروسکوپی ، بسیاری از خواص مکانیکی هیدرات گاز مثل یخ است . چون هیدراتها دارای حداقل ۸۵ درصد آب بر یک پایه ملکولی هستند . برای شناسایی نوع ساختار هیدرات تشکیل شده ، از روشهای H-NMR ، C13-NMR ، Raman Spectrum و X-Ray Diffraction استفاده می شود .



دلایل اهمیت هیدرات های گازی

قابلیت فراوان هیدرات های گازی در ذخیره سازی گاز طبیعی ، موجب شده که از آن برای مقاصد ذخیره سازی و حمل و نقل گاز طبیعی و دیگر گازها به عنوان رقیبی برای روش های مایع سازی و متراکم کردن استفاده شود . از دهه ۱۹۶۰ که هیدرات های گازی به عنوان عاملی مزاحم در خطوط لوله گاز به وجود آمد ، ایده انتقال گاز طبیعی به وسیله هیدرات در ذهن بسیاری از دانشمندان شکل گرفت . به دلیل آن که دمای حمل هیدرات بالاتر از دمای حمل گاز طبیعی مایع است ، هیدرات گازی را به آسانی می توان انتقال داد ؛ از این رو فناوری ساخت کشتی های حمل هیدرات ، پیچیدگی بسیار کمتری در مقایسه با کشتی های حمل LNG دارند و تأسیسات برای تولید هیدرات طراحی بسیار ساده تری از تأسیسات LNG دارند . اما مشکل اساسی آن است که گاز منتقل شده حجم کمتری دارد . بر اساس مطالعات انجام شده در این زمینه ، هر یک متر مکعب هیدرات ، ۱۷۵ متر مکعب گاز را در خود جای می دهد . در صورتی که در فناوری LNG کاهش حجم به یک ششصدم می رسد و این موضوع در اقتصادی بودن طرح های انتقال گاز به ویژه در فواصل دور دست بسیار با اهمیت است . با وجود این ، هنوز امیدهای زیادی وجود دارد تا هیدرات به عنوان یک راه حل کاملاً اقتصادی برای انتقال گاز به کار گرفته شود . در این زمینه شرکت British Petroleum با همکاری مراکز علمی دیگر مانند دانشگاه گوانسن در حال ساخت یک واحد صنعتی کوچک است که توان تولید ۱۰۰ کیلوگرم هیدرات در روز را دارد . هیدرات گازی را در فرآیندهای جداسازی نیز می توان به کاربرد . مواد تشکیل دهنده هیدرات های گازی تعداد محدودی هستند . اگر بخواهیم ماده ای را از مخلوطی از مواد غیر قابل دستیابی به هیدرات جدا کنیم ، استفاده از ویژگی تشکیل هیدرات به عنوان یک فرصت تلقی می شود . برای مثال می

توان به غلیظ کردن جریان های غنی از آب ، تهیه آب آشامیدنی از آب دریا و یا جداسازی مسیر های گاز اشاره کرد . کشف مقدار زیادی هیدرات گاز در دامنه شمالی آلاسکا و قسمت تحتانی خلیج جنوب شرقی ایالات متحده امریکا ، این ایده را قوت می بخشد که هیدراتهای گاز ، منبع بسیار مهم انرژی در آینده محسوب میشوند . گرچه ، ابتدا مسائل بسیار مهم تکنیکی و فنی باید حل شود تا بتوان هیدراتهای گاز را به عنوان یک منبع انرژی مهم در جهان ، معرفی کرد . هیدرات های گاز به طور طبیعی کریستالی هستند که از آب و گاز تشکیل شده اند . در هیدرات ها ، یک شبکه جامد آب ، ملکول های گاز را در یک ساختار قفس مانند در خود جای می دهند . هیدرات های گاز بیشتر در نواحی یخ زده و قطبی و زیر دریا در لایه های رسوبی وجود دارند . در حالی که متان ، پروپان و دیگر گازها می توانند در ساختار قفس مانند محبوس شوند ، اما احتمال تشکیل هیدرات متان بسیار بیشتر است . میزان متان محبوس شده در هیدرات های گاز بسیار زیاد است و تخمین میزان آن بیشتر حدسی و فرضی است و محدوده آن از ۱۰۰/۰۰۰ تا ۲۷۰/۰۰۰/۰۰۰ تریلیون فوت مکعب است . به نظر می رسد که میزان گاز در ذخایر هیدرات جهان بسیار بیشتر از حجم منابع دیگر انرژی است . گرچه تا به حال در مورد چگونگی دسترسی و تولید این هیدرات های گاز تحقیق و پژوهش زیادی صورت نگرفته است . هدف اولیه پژوهش های انجام شده در مورد هیدرات های گاز ، بررسی پارامترهای زمین شناختی است که تشکیل هیدرات های گاز را در کنترل دارد . هدف دیگر ، ارزیابی حجم گاز طبیعی ذخیره شده ، درون انباشته های هیدراتهای گاز در سراسر جهان است .

چگونگی تولید گاز از هیدراتهای گازی

روشهای پیشنهاد شده بازیافت گاز از هیدراتها معمولاً شامل تفکیک یا ذوب کردن هیدراتهای گاز به روشهای زیر است:

(۱) گرم کردن مخزن به منظور ایجاد دمای مناسب برای تشکیل هیدرات

(۲) کاهش فشار مخزن زیر موازنه هیدرات

(۳) تزریق مهارکننده ای مثل متانول یا گلیکول درون مخزن برای کاهش شرایط تثبیت هیدرات

اخیراً مدل‌های تحریک گرمایی ساده هم برای ارزیابی تولید هیدرات گاز از آب گرم و جریانهای بخار استفاده شده که نشان میدهد ، می توان گاز را به میزان کافی از هیدراتها تولید کرد به صورتی که هیدراتهای گاز به یک منبع قابل

بازیافت تکنیکی تبدیل شوند ، گرچه هزینه زیاد این تکنیکهای بازیافت پیشرفته گاز ، مانع بازیافت میشوند . استفاده از مهارکننده های هیدرات گاز برای تولید گاز از هیدراتها از نظر فیزیکی امکان پذیر است ، گرچه استفاده از حجمهای زیاد مواد شیمیایی مثل متانول هزینه اقتصادی و زیست محیطی بالایی دارد . از میان تکنیکهای مختلف تولید گاز طبیعی از هیدراتها ، اقتصادی ترین و به صرفه ترین روش ، طرح فشار زدایی (Decompression) است . حوزه گازی Messoyakha در بخش شمالی حوزه غرب سیبری اغلب به عنوان یک مثال از تولید گاز از انباشته های هیدروکربن در نظر گرفته میشود . از تمامی اطلاعات زمین شناختی برای تأیید حضور هیدراتهای گاز در قسمت بالایی این حوزه استفاده شده است . پیشینه تولید گاز از هیدراتهای این حوزه نشان میدهد که هیدراتهای گاز یک منبع تولیدی فوری از گاز طبیعی هستند و میتوان تولید را با روشهای معمول شروع و حفظ کرد. تولید طولانی مدت از بخش هیدرات گاز حوزه Messoyakha با برنامه ساده فشار زدایی قابل دستیابی است . تولید از بخش پایینی گاز آزاد این حوزه در سال ۱۹۶۹ آغاز شد . گرچه در سال ۱۹۷۱ ، فشار مخزن از میزان مورد انتظار انحراف پیدا کرد . این انحراف به دلیل آزاد سازی گاز آزاد از هیدراتهای تفکیک یافته گاز بوجود آمده است . از این حوزه تا به حال حدود ۳۶ درصد (حدود ۱۸۳ میلیارد فوت مکعب) گاز برداشت شده است . گرچه برخی محققان معتقدند که گاز تولید شده از هیدراتها نبوده است .

کاربردهای هیدرات

در گذشته به دلیل این که تشکیل هیدرات در لوله های انتقال گاز عاملی مزاحم تلقی می شد ، توجه زیادی به فرایند تشکیل هیدرات و پیش بینی برای بررسی این شرایط با استفاده از مدل های ترمودینامیکی صورت گرفته است . ولی چون تولید هیدرات در این فرایند کمتر مدنظر بوده ، توجه کمتری به فرایند تولید و عوامل مؤثر در آن صورت گرفته و تنها در سه دهه اخیر ، مطالعاتی در زمینه سینتیک تشکیل هیدرات انجام گرفته است . اکنون به خوبی مشخص شده که ذخایر عظیمی از گاز طبیعی به شکل هیدرات در رسوبات دریایی و همچنین در مخازن نفتی موجود است . این موارد منابع جدید گاز طبیعی را فراهم آورده و انتقال این ذخایر از کف اقیانوس و تولید گاز طبیعی، زمینه های جدیدی را برای پژوهش طلب می کند .

برخی از کاربردهای هیدرات عبارت است از :

۱- فرایند جداسازی گاز از مخلوط گازها

۲- ذخیره سازی و انتقال گاز طبیعی

۳- ذخیره سازی گاز متان

۴- جذب دی اکسید کربن از هوا

۵- نمک زدایی از آب دریا

فرایند جداسازی گاز از مخلوط گازها

جداسازی به روش تشکیل هیدرات فرآیندی است که امروزه مورد توجه قرار گرفته است و در سیستم‌هایی که به علت نقطه جوش پایین ، اجزای مخلوط بسیار به هم نزدیک هستند کاربرد دارد و همین استفاده از روش تقطیر را سخت می‌کند . از آنجایی که سرعت تشکیل و تخریب هیدرات بسیار پایین‌تر از سرعت میعان و تبخیر در تقطیر است ، باید توجه خاصی به سینتیک آن شود . ثابت شده است که استفاده از موادی مثل سدیم دودسیل سولفات (Sodium dodecyl sulfate) سرعت تشکیل و ظرفیت ذخیره سازی هیدرات را افزایش می‌دهد . افزودن سدیم دودسیل سولفات به محلول آبی باعث تشکیل مایسل‌هایی (Micelle) از سدیم دودسیل سولفات و مولکول‌های گاز حل شده در آب می‌شود . وقتی هیدرات تشکیل می‌شود ، این مایسل‌ها هم جذب سطحی هیدرات می‌شوند . جذب این مایسل‌ها باعث کاهش انرژی سطحی می‌شود و مانع به هم پیوستن هیدرات‌ها و تشکیل آن می‌شود . لذا فضای کافی برای جذب گازها ایجاد می‌شود . به طوری که ترکیب درصد فاز هیدرات یکنواختی بیشتری پیدا خواهد کرد اما بدون وجود سدیم دودسیل سولفات هیدرات به یک مانع بزرگ تبدیل می‌شود که حفرات ریزی دارد . نفوذ گاز به این حفرات به سختی انجام می‌شود . به همین خاطر ترکیب درصد هیدرات یکنواخت نخواهد بود . از آنجایی که مولکول‌های اتیلن بیشتر از متان در مایسل‌های سدیم دودسیل سولفات حل می‌شوند ، مولکول‌های اتیلن بیشتری در ساختار هیدرات محبوس شده و لذا مانند فیلتر وقتی در مخلوط گازی قرار می‌گیرد اتیلن بیشتری جذب می‌کند .

ذخیره سازی و انتقال گاز طبیعی

میزان چگالی انرژی هیدرات متان با چگالی انرژی گاز فشرده مساوی است اما از چگالی انرژی گاز مایع (LNG) کمتر است. روش انتقال گاز طبیعی به صورت هیدرات نسبت به انتقال به صورت LNG اقتصادی تر می باشد. تعداد زیادی میدین کوچک و متوسط گاز طبیعی در جهان وجود دارد که روش های معمول مانند LNG برای آن ها توجیه اقتصادی ندارد. در آینده که ذخایر بزرگ گاز طبیعی پایان می یابند، مسلماً باید به دنبال روش هایی برای برداشت از این میدان های کوچک بود. هیدرات گاز طبیعی گزینه ای مناسب برای انتقال گاز است. بعد از کشف خاصیت خود نگهدارندگی هیدرات، استفاده از هیدرات جهت ذخیره سازی و انتقال گاز به صورت جدی تر مطرح شد. این خاصیت به هیدرات اجازه می دهد که در فشار پایین تر از فشار تشکیل آن پایدار بماند. بعد از تشکیل هیدرات در فشار بالا آن را تا زیر صفر درجه سانتیگراد سرد می کنند و فشار را به فشار اتمسفر کاهش می دهند. در این صورت اگر به آن گرما نرسد هیدرات تجزیه نمی شود. در واقع جزئی از سطح هیدرات تجزیه می شود و آب به وجود آمده یخ می زند و مانند لایه ای محافظ اطراف آن را می پوشاند و مانع تجزیه بیشتر آن می شود. به طور کلی، روش های مختلف ذخیره سازی و انتقال گاز طبیعی به نوع مخزن گازی (ترکیب و حجم گاز)، مسافت آن تا بازارهای مصرف، میزان سرمایه گذاری مورد نظر و سایر پارامترهای عملیاتی و فرآیندی بستگی دارد و هر کدام از خصوصیات ویژه ای برخوردار میباشند. از مزایای روش هیدرات آن است که نیازمند دماهای خیلی پایین نظیر دمای مورد نیاز LNG و یا فشارهای خیلی بالا نظیر فشار مورد نیاز CNG نبوده و در ضمن فرایند تولید آن مختصر می باشد و می توان آن را در دریا و در محل چاه بر روی سکو استفاده کرد. در هر حجم از هیدرات در شرایط استاندارد بین ۱۵۰ تا ۱۸۰ حجم گاز وجود دارد و با برآورد اقتصادی صورت گرفته هزینه سیکل هیدرات گازی ۲۵ درصد کمتر از LNG بوده است. به دلیل مشکلاتی که در فرایند تولید هیدرات گازی وجود دارد، این فرایند هنوز صنعتی نشده است. از مشکلات اصلی این فرایند می توان به پایین بودن میزان تبدیل، کم بودن سرعت و مشکل بودن جداسازی آب اضافی اشاره کرد. برای بالا بردن سرعت فرایند تشکیل هیدرات و افزایش پایداری آن مواد مختلفی به عنوان تسریع کننده مورد استفاده قرار گرفته اند. به نظر می رسد که با غلبه بر مشکلات فرایند تولید هیدرات در آینده می توان از آن به عنوان رقیبی برای فرایند شناخته شده LNG برای میدین کوچک و دور افتاده استفاده کرد.

جذب دی اکسید کربن از هوا

جداسازی و ذخیره سازی گازهای گلخانه ای از لحاظ زیست محیطی مسئله مهمی است. از آنجایی که دی اکسید کربن یک گاز گلخانه ای است و باعث گرم شدن زمین می شود، جداسازی و ذخیره سازی دی اکسید کربن به صورت هیدرات نظر بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. ۶۴ درصد افزایش پدیده گلخانه ای مربوط به انتشار گاز دی اکسید کربن است. یکی از روش های کاهش دی اکسید کربن، جداسازی آن از محیط و وارد کردن آن به اعماق دریاها و اقیانوس ها است. در عمق پایین تر از ۴۰۰ متر، گاز دی اکسید کربن تزریق می شود و به وسیله حل شدن در آب به دام می افتد. در فاصله ۱۰۰-۲۰۰۰ متری، دی اکسید کربن به حالت مایع است و در آب ها نفوذ می کند. هیدرات دی اکسید کربن در شرایط ۵۰۰-۹۰۰ متری آب دریا تشکیل می شود.

روش های پیشگیری از تشکیل هیدرات

یکی از عمده ترین مشکلات در خطوط انتقال نفت و گاز، تشکیل کریستال های هیدرات و مسدود شدن این خطوط است. شرایط لازم برای تشکیل هیدرات عبارت است از: پایین بودن دما، بالا بودن فشار و وجود گاز طبیعی یا هیدروکربن های سبک در حضور آب. بنابراین برای جلوگیری از تشکیل هیدرات باید یکی از این سه فاکتور اساسی را حذف و یا آنرا کنترل کرد. برای به تأخیر انداختن زمان تشکیل هیدرات و حتی جلوگیری از تشکیل هیدرات روش های مختلفی وجود دارد که شامل: کنترل دما و فشار، آب زدایی از سیال و استفاده از بازدارنده ها هستند که با توجه به شرایط محیطی و اقتصادی مورد استفاده قرار می گیرند.

بدین منظور، روش های جلوگیری از تشکیل هیدرات شامل:

۱- تغییر شرایط عملیاتی فرآیند تا جائیکه از تشکیل هیدرات پیشگیری شود و حفظ شرایط دما و فشار خارج از ناحیه تشکیل هیدرات. این کار به وسیله عایق سازی و گرم کردن جریان داخل لوله (روش حرارتی) و کاهش فشار فرآیند انجام می شود، که باعث افزایش دما به بالای دمای تشکیل هیدرات می گردد. برای بقا و یا تولید گرما، به منظور نگهداشتن مخلوط در خارج از ناحیه تشکیل هیدرات از روش های حرارتی استفاده می شود. بقای حرارت تکنیکی متداول با استفاده از عایق سازی می باشد. شماری از راه کارهای متفاوت و معمول به منظور تولید گرما برای لوله های انتقال وجود دارد که ساده ترین آنها پوششی خارجی از بخار گرم کننده اطراف لوله می باشد.

۲- حذف آب از جریان خطوط انتقال نفت و گاز برای جلوگیری از تشکیل آب آزاد. اگر ملکولهای آب در فاز نفت یا گاز حل شده باشند (۰/۰۰۱ درصد وزنی) جدا کردن آب از فاز گازی غیر ممکن خواهد بود.

۳- حفظ دما و فشار عملیاتی در بیرون از محدوده تشکیل هیدرات، از طریق افزودن ترکیبات شیمیایی که باعث تغییر رفتار مخلوط می‌شوند. به منظور جلوگیری از شکل گرفتن هیدرات در خطوط انتقال نفت و گاز نیاز به استفاده از بازدارنده‌ها می‌باشد. در محیط‌هایی بسیار سرد عایق‌سازی خطوط پر هزینه و حرارت دادن مسیر انتقال چه به وسیله بخار گرم کننده یا بخار مستقیم برای مواد سبک بسیار خطرناک و گاهی غیر ممکن است. چرا که هیدرات‌ها بیش از ۱۸۰ حجم از گاز را در دما و فشار استاندارد در واحد حجم خود جای داده‌اند و هنگامیکه تپه‌های هیدرات توسط حرارت تجزیه می‌شود، گاز آزاد شده باعث افزایش فشار سیستم می‌شود و ممکن است در خطوط لوله گسیختگی ایجاد کند.

انواع بازدارنده‌ها

بازدارنده‌های هیدرات مواد شیمیایی هستند که ملکول‌های آب را مصرف کرده و مانع از تشکیل هیدرات می‌شوند. انواع مختلفی از بازدارنده‌ها وجود دارند که با توجه به تأثیراتشان (ترمودینامیکی و سینتیکی) بر روی فرآیند تشکیل هیدرات، تقسیم بندی می‌شوند.

بازدارنده های ترمودینامیکی (Thermodynamic Inhibitors)

بازدارنده های ترمودینامیکی به مقدار قابل توجهی به سیستم اضافه می‌شوند (حدود ۵۰٪ وزنی) و شرایط تعادل ترمودینامیکی سیستم را به سمت کاهش دما در تشکیل هیدرات تغییر می‌دهند. الکل‌ها (Alcohol)، گلیکول‌ها (Glycol) و نمک‌ها نمونه‌هایی از این نوع بازدارنده می‌باشند. کاربردی‌ترین روش برای جلوگیری از تشکیل هیدرات، اضافه کردن مقدار قابل توجهی از الکل‌ها (متانول (Methanol)، گلیکول‌ها (تری اتیلن گلیکول (Triethylene glycol) و یا نمک‌ها (کلرید سدیم (NaCl) در غلظت‌هایی به اندازه کافی بالا (به عنوان نمومه ۱۰٪ تا ۶۰٪ وزنی برای متانول) به جریان آب-گاز می‌باشد. این مواد باعث تغییر مکان هندسی نقطه تشکیل هیدرات شده و آنرا به نقطه ای با دمای پایین‌تر یا فشار بالاتر، در خارج از ناحیه ای که دما و فشار به صورت ترمودینامیکی برای تشکیل هیدرات باید پایدار باشد، منتقل می‌کنند.

اغلب وقتی متانول به عنوان بازدارنده مورد استفاده قرار می‌گیرد، هزینه قابل توجهی را در کنار هزینه زیاد متانول مصرفی که مورد نیاز واحد احیاء می‌باشد، ایجاد میکند. در بسیاری از موارد نیز از تویی های هیدرات به واسطه اضافه کردن گلايکول ها (معمولاً اتیلن گلايکول) به دلیل هزینه پایین، ویسکوزیته پایین و حلالیت کم در هیدروکربن های مایع تشکیل می‌شود، اما به منظور بالا بردن اثر گلايکول ها باید با نرخي بیشتر از ۱۰۰٪ وزني به آب اضافه شوند و از آنجایی که گلايکول ها بازدارنده های گراني هستند، هزینه سرمایه گذاری بیشتری را به واحد احیاء تحمیل می کنند. مشکل بازدارنده های ترمودینامیکی (متانول و اتیلن گلايکول) نه فقط دانسیته نسبتاً پایین است بلکه علاوه بر آن اینگونه مواد شیمیایی، نه تنها فاز آب بلکه در فاز هیدروکربنی نیز حل می‌شوند و به طور طبیعی نمی توانند به اندازه کافی با فاز آب تماس داشته باشند چرا که در تماس با فاز آب آنرا مصرف می کنند و این عمل باعث جلوگیری از تشکیل هیدرات می‌شود، بنابراین مقدار قابل توجهی از این نوع بازدارنده ها باید به سیستم تزریق شود تا در فاز هیدروکربنی حل نشود.

بازدارنده های سینتیکی (Kinetic inhibitors)

در برخی موارد، شرایط دمایی و فشاری تشکیل هیدرات به گونه ای است که حتی با اضافه کردن موثرترین بازدارنده های ترمودینامیکی با غلظت بالا باز هم هیدرات تشکیل می‌گردد. در این شرایط استفاده از بازدارنده های ترمودینامیکی بیش از این جوابگو نمی‌باشد، در این موارد می‌توان برای به تأخیر انداختن زمان تشکیل هیدرات از بازدارنده های سینتیکی استفاده کرد. بازدارنده های سینتیکی هیدرات، مواد شیمیایی با منشاء پلیمری هستند که وزن مولکولی بالایی داشته و در غلظت هایی به طور نمونه ۱۰ تا ۱۰۰ برابر کمتر از غلظت بازدارنده های ترمودینامیکی تأثیر گذار می‌باشند. مزیت دیگر این نوع بازدارنده ها این است که با این که از تشکیل هیدرات جلوگیری نمی‌کنند و نمودار تعادلی تشکیل هیدرات را تغییر نمی‌دهند اما مرحله آغازین (هسته زایی) را به تأخیر انداخته و گرایش به تجمع کریستال های هیدرات را کاهش می‌دهند. بازدارنده های سینتیکی نسبتاً به فاز هیدروکربنی حساسیتی نشان نمی‌دهند و به همین دلیل در محدوده وسیعی از سیستم های هیدروکربنی به کار می‌روند. به دلیل استفاده از بازدارنده های سینتیکی در غلظت های بسیار پایین انتظار می‌رود که این نوع بازدارنده ها از نظر اقتصادی مقرون به صرفه بوده و خطرات زیست محیطی کمتری داشته باشند.

از بازدارنده های سینتیکی می توان به موارد زیر اشاره کرد :

پلی ان وینیل پیرولیدون (Poly n-vinyl pyrrolidone)

پلی ان وینیل کاپرولاکتام (Poly n-vinyl caprolactam)

پلی ان متیل ان وینیل استامید (Poly n-methyl , n-vinyl acetamide)

پلی ان وینیل والرولاکتام (Poly n-vinyl valerolactam)

پلی آکریویل پیرولیدین (Polyacrylo pyrrolidine)

با این حال بازدارنده های سینتیکی در فشارهای بالا و درجه های فوق سرمایش بالا توجه اقتصادی ندارند ، به همین دلیل برای بعضی از حالات ترکیب کردن بازدارنده های سینتیکی و ترمودینامیکی نتایج بهتری در بازدارندگی داشته است .

بازدارنده های ضد کلوخه ای (Anti-aggregation inhibitors)

بر خلاف بازدارنده های ترمودینامیکی بازدارنده های ضد کلوخه ای ، مواد شیمیایی فعال در سطح می باشند که از تشکیل کریستال های هیدرات جلوگیری نمی کنند اما کریستال های هیدرات را به صورت ذرات کوچک پراکنده و معلق در سیستم حفظ می کنند ، این پدیده بدین صورت ایجاد میشود که قسمت انتهایی ذرات بازدارنده از تجمع دارای کیفیتی هستند که هم هیدرات و هم فاز هیدروکربنی را به سمت خود جذب کرده و این باعث می شود که کریستال های هیدرات به عنوان اجرام کوچک در فاز هیدروکربنی پراکنده شده و از تجمع آن ها پیشگیری شود . بطور کل بازدارنده های ضد کلوخه ای در شرایطی حادثتر از آنچه که از بازدارنده های ترمودینامیکی استفاده می شوند ، مورد مصرف قرار میگیرند . بازدارنده های ضد کلوخه ای در غلظت های پایین استفاده می شوند و ویژگی عملکرد آن ها به فاز هیدروکربنی و شوری فاز آب وابسته است .

نمونه بازدارنده های ضد کلوخه ای عبارتند از :

آلکیل آروماتیک سولفونات (Alkyl aromatic sulfonate)

آلکیل فنیل توکسیلات (Alkyl phenyl toxilate)

نمک آمونیوم چهارتایی با یک یا دو زنجیره ی طولانی از آلکیل استر در انتهای خود

بازدارنده های دو منظوره

این نوع بازدارنده ها نه تنها نمودار تشکیل هیدرات را به سمت دمای کمتر و فشار بالاتر تغییر می دهند ، بلکه زمان هسته زایی و تشکیل هیدرات را طولانی می کنند یعنی تشکیل هیدرات را به تأخیر می اندازند . چنین موادی دارای بار الکترواستاتیکی قوی هستند و پیوند های هیدروژنی قوی با آب تشکیل می دهند . مایعات یونی با انتخاب آنیون و کاتیون مناسب می توانند در این دسته از بازدارنده ها قرار بگیرند .

