

پیش بینی ضریب ژول-تامسون برای گازهای طبیعی

بهرام مختاری - مهدی کاظم پور
شرکت نفت فلات قاره

چکیده

هنگامی که گاز طبیعی در مسیر خود دچار افت فشار ناگهانی گردد، دمای گاز در آن منطقه کاهش می‌یابد. کاهش دمای گاز در نتیجه افت فشار، خطر میعان ترکیبات سنگین همراه گاز، تشکیل هیدرات گازی و انسداد لوله‌ها و تجهیزات را در پی دارد؛ بخصوص هنگامی که مقادیری بخار یا ذرات آب همراه گاز طبیعی باشد. ضریب ژول-تامسون قابلیت یک گاز برای سرد یا گرم شدن در شرایط مختلف را نشان می‌دهد. بنابراین با اطلاع از مقدار ضریب ژول-تامسون گازهای طبیعی، مرز دمای تشکیل هیدرات گازی و دمای عملیاتی گاز به دست می‌آید و در صورت نیاز، با انجام تمهیداتی می‌توان از محدوده تشکیل هیدرات گازی خارج شد. همچنین در این مقاله نشان داده شده است که مقدار ضریب ژول-تامسون یک گاز طبیعی، همواره عدد ثابتی نیست و در محیط PT متغیر است.

مقدمه

گازهای طبیعی یکی از مهمترین منابع هیدروکربنی به شمار می‌روند. میعان ترکیبات سنگین گاز طبیعی در نتیجه پدیده ژول-تامسون و مسدود شدن مسیر، یکی از مشکلات انبساط گاز و کاهش دمای آن در خطوط و تجهیزات انتقال گاز است [مقاله، J.A. Schouten].

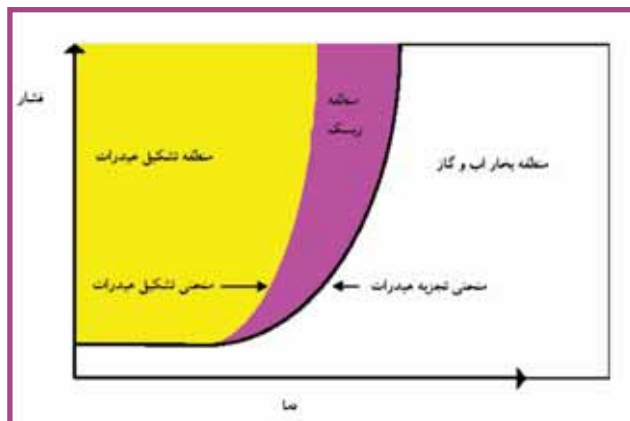
ولی گاز طبیعی، اغلب شامل هیدروکربنهای سبک بخصوص متان می‌باشد [مقاله، M.H. Lagache]. بخار آب موجود در گاز طبیعی، در صنایع مرتبط با آن مشکلات فراوانی ایجاد می‌کند. در عملیات حفاری (مخصوصاً در اعماق آب)، تعمیرات چاه، تزریق گاز به چاه و مخزن و همچنین لوله‌های حامل گاز طبیعی، به علت تشکیل هیدرات‌گازی مسدود می‌شوند [مقاله، M. A. Kelland]. (شکل ۱) توده‌ای از جامد هیدرات‌گازی را نشان می‌دهد که باعث انسداد لوله‌های انتقال شده است.

هر چند مشکلات مربوط به انسداد لوله‌ها و تجهیزات به خاطر تشکیل هیدرات‌گازی به خوبی شناخته شده است، اما ترمودینامیک سیستم‌های تشکیل هیدرات، سنتیک آنها و پدیده‌های انتقال جرم و گرما هنگام تشکیل و تجزیه هیدرات‌گازی، نیاز به تحقیقات بیشتری دارد [مقاله، A. A. Kendoush]. مشکلات مرتبط با هیدرات‌گازی، به علت اهمیت اقتصاد آن در صنایع نفت و گاز، اهمیت بسیاری را به خود اختصاص داده است [مقاله، V. Q. Vu]. هیدرات‌گازی، جامدی است به شکل یخ و هنگامی تشکیل می‌گردد که مقدار مناسب آب (فاز میزبان) و ملکول‌های کوچک گاز طبیعی (فاز مهمان) در سمت راست محیط PT قرار داشته باشند [مقاله، A. A. Kendoush]. (شکل ۲) منحنی تشکیل هیدرات‌گازی متان را نشان می‌دهد. در دماهای پایین و فشارهای بالا، شرایط برای تشکیل هیدرات‌گازی مناسب‌تر می‌گردد [مقاله، A. A. Kendoush].

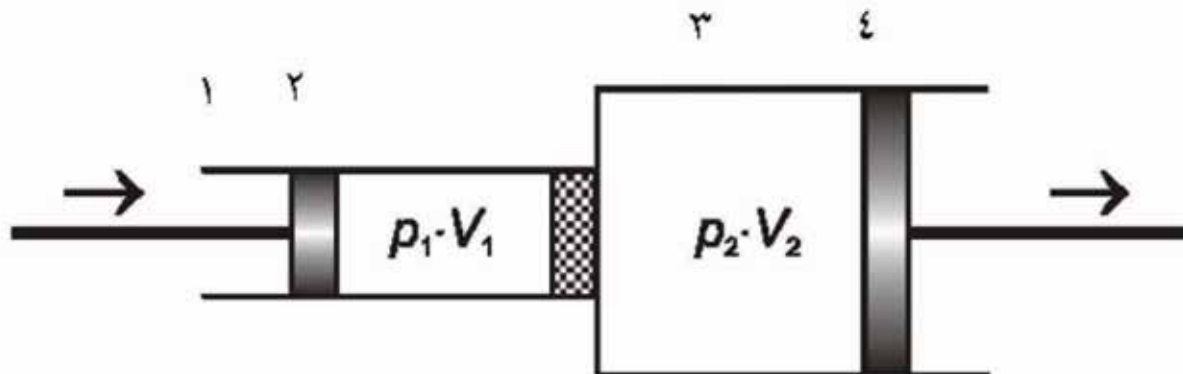
در صنایع نفت و گاز، پارامتر فشار یک عامل مهم عملیاتی به شمار می‌رود و تغییر آن اجتناب‌ناپذیر است. تغییر فشار معمولاً باعث بروز مشکلات فرایندی می‌گردد. بنابراین با تغییر فشار، نمی‌توان از منطقه



شکل ۱- نشان می‌دهد که کارگران مشغول خارج ساختن توده‌ی غظیمی از داخل یک لوله انتقال گاز می‌باشند. توده هیدرات جامد یخ‌مانندی است که باعث انسداد لوله‌ها و تجهیزات انتقال گاز طبیعی می‌گردد. هنگامی که شرایط تشکیل هیدرات در محیط PT فراهم شده باشد، امکان وقوع این مشکلات افزایش می‌یابد. این پدیده بخصوص در لوله‌های حفاری اعماق دریا و نواحی سردسیر بیشتر مشاهده می‌گردد [مقاله، R. Sorheim].



شکل ۲- نمودار فازی هیدرات‌گازی. منحنی تشکیل هیدرات‌گازی در دماهای کمتر و فشارهای بیشتر قرار می‌گیرد ولی منحنی تجزیه هیدرات‌گازی در دماهای بالاتر و فشارهای کمتر است. در سمت چپ نمودار و در منطقه تشکیل هیدرات، هیدرات‌گازی در سیستم وجود خواهد داشت. در سمت راست نمودار، شرایط برای تشکیل هیدرات‌گازی مهیا نبوده و گاز به همراه بخار آب خواهد بود. منطقه ریسک، هنگام تشکیل هیدرات‌گازی مانند منطقه سمت راست نمودار بوده و هنگام تجزیه هیدرات‌گازی، مانند منطقه سمت چپ است.



شکل ۳- رفتار انبساط گازها از ناحیه پر فشار به کم فشار حین عبور گاز از یک صفحه متخلخل. پیستون سمت چپ از قسمت ۱ به ۲ تغییر مکان می‌دهد و فشار در سیلندر سمت چپ افزایش می‌یابد. گاز تحت فشار از غشا عبور کرده و به سیلندر سمت راست می‌رسد. پیستون در سیلندر سمت راست آزاد بوده و با حرکت به سمت عقب، از افزایش فشار محفظه جلوگیری می‌کند. بنابراین، فشار سیلندر سمت راست همواره ثابت و برابر فشار محیط است. همچنین، بعلاوه کم فشار بودن سیلندر سمت راست، تغییر حجم آن بیش از تغییر حجم محفظه سمت چپ خواهد بود. پدیده ژول تامسون در اینجا صدق می‌کند و گاز پس از عبور از غشا و ورود به محفظه کم فشار، افت دمایی خواهد داشت.

$$(4) \quad U_2 - U_1 = w_1 + w_2 = (P_1 V_1) + (-P_2 V_2)$$

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

$$(5) \quad H = U + PV$$

$$(6) \quad (4) + (5) \rightarrow H_1 = H_2$$

بنابراین، انبساط ژول-تامسون یک فرایند ایزوآنتالپیک است. معمولاً برای اکثر گازها:

$$(7) \quad P_1 V_1 < P_2 V_2$$

بنابراین:

$$(8) \quad U_1 > U_2 \quad \text{or} \quad T_1 > T_2$$

اثر ژول-تامسون به طور کمی با ضریب μ به دست می‌آید:

$$(9) \quad \mu = \frac{T_1 - T_2}{P_1 - P_2}$$

برای یک گاز واندروالس، تغییر انرژی داخلی گاز نسبت به تغییرات حجم عبارت است از:

$$(10) \quad \Delta U = \frac{a}{V^2} \Delta V$$

و ضریب ژول-تامسون گاز واندروالس:

$$(11) \quad \mu_{vdw} = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$$

روش عملی

در این تحقیق، ضریب ژول-تامسون گازهای متان و اتان به عنوان گازهای استاندارد و دو گاز طبیعی از میدان‌های دالان و سلمان اندازه‌گیری و نتایج آن مقایسه شد.

۱- تجهیزات

از یک دستگاه اندازه‌گیری ضریب ژول-تامسون مطابق (شکل ۴) استفاده شد.

برای ثبت دما و تغییرات آن، یک دستگاه دیجیتالی اندازه‌گیری تغییر دما بکار برده شد. دو المنت حساس به عنوان حسگر دمایی در دو سمت غشای محفظه دستگاه ژول-تامسون قرار گرفت و یک شیر حساس برای تنظیم فشار گاز ورودی به دستگاه ژول-تامسون بکار برده شد. یک فشارسنج در مسیر گاز ورودی، فشار محفظه پرفشار را نشان می‌داد. الگوی اتصال قطعات در شکل ۵ نشان داده شده است. برای اعمال شرایط دمایی متفاوت، از یک حمام آب استفاده شد که

برای ریسک تشکیل هیدرات‌های گازی خارج شد. مناسب‌ترین روش برای پیش‌بینی مرز و شرایط تشکیل هیدرات‌های گازی یا خروج از محدوده آن، اعمال تغییرات در پارامتر دما است. بنابراین با جلوگیری از افت دما در مناطق خاص لوله‌ها و تجهیزات، از انسداد آنها جلوگیری می‌گردد. معمولاً کاهش دما در مناطقی از لوله‌ها، مغزی‌ها و تجهیزات بوجود می‌آید که پدیده ژول-تامسون روی دهد. پیروتی و توماس روش‌هایی برای تعیین ضریب ژول-تامسون فازهای گاز-جامد ارائه کرده‌اند [مقاله، R. A. Pierotti]. تامسون (کلوین) در آزمایشات ابتدایی خود، تغییرات دمای یک گاز بر حسب فشار در یک جریان آدیاباتیک را اندازه‌گیری کرد. این پدیده، اثر ژول-تامسون نامیده شد و به معنی سرد شدن گاز در نتیجه انبساط ناگهانی آن است [کتاب، J. J. Mcketta]. در این مقاله، الگوی دقیقی از کاهش دمای گازهای طبیعی در فرایند ژول-تامسون ارائه شده است. ارنست و کیل در فرایند انبساط گازی، برای محاسبه میانگین ضریب ژول-تامسون از روش میانگین دما و فشار استفاده کرده‌اند [مقاله، G. Ernst]. با آگاهی از ترکیب درصد گاز طبیعی، مقدار افت دما در مناطق ویژه لوله‌ها و تجهیزات، قابل پیش‌بینی خواهد بود. بنابراین امکان تشکیل هیدرات‌های گازی و خطر انسداد لوله‌ها و تجهیزات، مرتفع می‌شود. در این حالت، برای جلوگیری از انسداد مسیر، با تغییرات طراحی، اعمال حرارت، کاهش فشار (در صورت امکان)، کاهش بخار آب در گاز و مخصوصاً افزایش بازدارنده‌های شیمیایی می‌توان تمهیداتی اندیشید.

تئوری

وقتی گاز غبرایده آل به طور ناگهانی از فشار زیاد به فشار کم منبسط گردد، یک تغییر دما در گاز اتفاق می‌افتد. نسبت $\Delta T / \Delta P$ به عنوان ضریب ژول-تامسون شناخته شده است. برای بسیاری از گازها در دمای اتاق، نسبت $\Delta T / \Delta P$ مثبت بوده؛ بنابراین، افت فشار با افت دما همراه است. برخی گازها مانند هیدروژن و هلیوم عکس این قضیه عمل می‌کنند.

همانطور که در (شکل ۳) نشان داده شده است، وقتی پیستون سمت چپ از منطقه ۱ به ۲ حرکت کند، به اندازه ۱V تغییر حجم می‌دهد. متعاقباً در سمت دیگر، پیستون سمت راست از منطقه ۳ به ۴ منتقل شده و حجم محفظه به ۲V تغییر می‌کند. فرض می‌شود که این فرایند یک انبساط آدیاباتیک باشد و تبادل گرمایی صورت نگیرد ($\Delta q = 0$). در این حالت تغییر انرژی داخلی گاز در دو سمت صفحه متخلخل از روابط زیر محاسبه می‌گردد:

$$(1) \quad \Delta U = q + w$$

$$q = 0$$

$$(2) \quad w = P \Delta V$$

$$(3) \quad w_1 = -P_1(0 - V_1) = P_1 V_1$$

$$w_2 = -P_2(V_2 - 0) = -P_2 V_2$$



شکل ۴- تصویر دستگاه اندازه گیری ضریب ژول تامسون هنگام انبساط ایزوآنتالپیک و آدیباتیک گازها را نشان می دهد. قسمت های مختلف این دستگاه به ترتیب عبارتند از: الف. مسیر ورودی گاز پر فشار که در سمت راست تصویر و به صورت یک لوله خمیده مشخص شده است. ب. منطقه تعادل که به صورت مارپیچ در سمت پایین شکل قرار دارد. در این منطقه، تعادل دمایی مورد نظر اعمال می گردد و همچنین پالس های احتمالی فشار در منطقه پر فشار تا حدودی کاهش می یابند. ج. فشارسنج برای قرائت فشار گاز در بدو ورود آن به سیلندر پر فشار. د. سیلندر که از دو قسمت تشکیل شده است. سمت چپ سیلندر که به منبع گاز ارتباط دارد و سمت راست سیلندر که به اتمسفر راه دارد و فشار آن با فشار محیط برابر است. این دو محفظه، توسط یک غشای متخلخل که در وسط سیلندر مشخص شده است، تفکیک شده اند. حسگرهای دمایی در دو سمت سیلندر، دمای گاز در دو محفظه را به دماسنج دیجیتالی ارسال می کنند تا اختلاف دمایی در دو سمت سیلندر مشخص گردد.

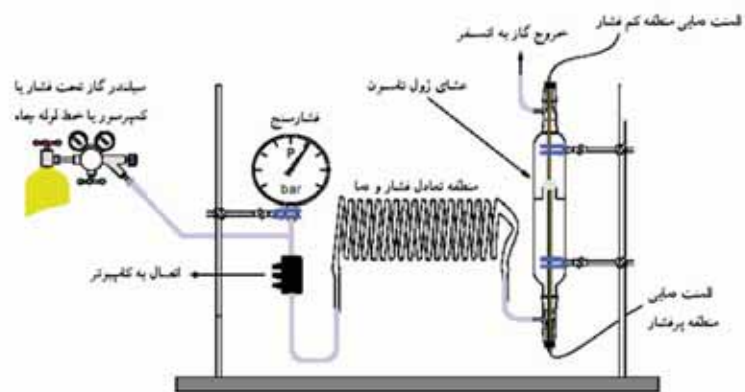
دستگاه ژول- تامسون در آن قرار می گرفت.

۲- مواد مصرفی

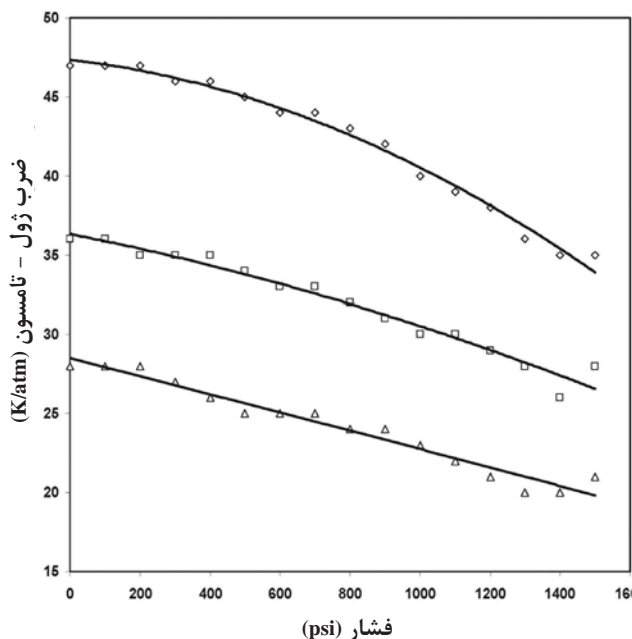
گاز متان با خلوص ۹۹٪ در سیلندر مخصوص، تحت فشار و گاز اتان با خلوص ۹۹٪ در سیلندر مخصوص، تحت فشار به عنوان گازهای استاندارد بکار رفتند. نمونه گاز میدان گازی دالان واقع در خلیج فارس در خطوط لوله پرفشار و نمونه گاز همراه نفت میدان نفتی سلمان واقع در خلیج فارس در خطوط لوله پرفشار به عنوان نمونه های آزمایشی بکار رفت. ترکیب درصد گاز میدان های دالان و سلمان در (جدول ۱) نشان داده شده است.

۳- روش کار

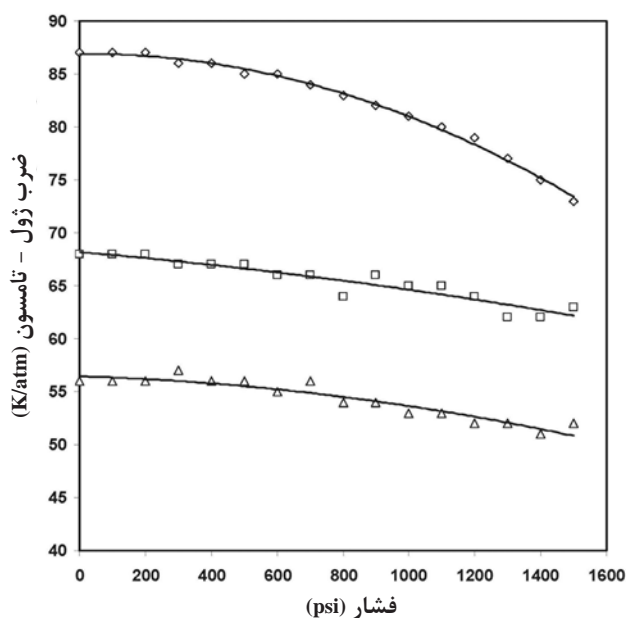
المنت دمایی در منطقه پرفشار سیلندر دستگاه ژول تامسون، به ورودی دستگاه اندازه گیری تغییر دما که با علامت "المنت منطقه پرفشار" مشخص گردیده بود، متصل شد. همچنین المنت دمایی منطقه کم فشار سیلندر (فشار محیط) در ورودی دیگر



شکل ۵- نمایش قطعات و اتصالات برای محاسبه ضریب ژول تامسون گازها.



شکل ۶- نمودار تغییرات ضریب ژول تامسون برای گاز متان در محیط PT.
 (◇): گاز متان در دمای 15°C
 (□): گاز متان در دمای 40°C
 (Δ): گاز متان در دمای 80°C



شکل ۷- نمودار تغییرات ضریب ژول تامسون برای گاز اتان در محیط PT.
 (◇): گاز اتان در دمای 15°C
 (□): گاز اتان در دمای 40°C
 (Δ): گاز اتان در دمای 80°C

و دما، ضریب ژول- تامسون این گازها به سمت مقادیر کوچکتر تغییر می کند. همچنین در دماهای پایین، تغییرات ضریب ژول- تامسون نسبت به فشار شدیدتر است. (شکل های ۸ و ۹) به ترتیب نمودار تغییرات ضریب ژول- تامسون

جدول ۱- ترکیب درصد گازهای میادین دالان و سلمان به همراه مقدار ضریب ژول تامسون هریک از گازها. مقدار هیدروکربن های گاز میدان دالان از گاز سلمان بیشتر بوده و این گاز سبک تر است. بنابراین، ضریب ژول تامسون کمتری برای این گاز پیش بینی می گردد. درصد مولی گازها، با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگراف مجهز به ستون پوراپک Q در یک برنامه افزایش دمای خطی و با آشکارساز دمایی بدست آمده است.

ترکیبات	(K/atm) μ	درصد مولی گاز دالان	درصد مولی گاز سلمان
هیدروژن سولفید	0.93	1.8	1.6
نیترژن	0.25	3.9	1.8
دی اکسید کربن	0.67	3.2	4.0
متان	0.40	83.7	71.3
اتان	0.88	4.0	11.0
پروپان	0.90	1.2	6.5
ایزو بوتان	1.00	0.3	0.9
نرمال بوتان	1.02	0.5	1.9
ایزو پنتان	1.03	0.2	0.4
نرمال پنتان	1.04	0.2	0.4
هگزان	1.04	1.0	0.1
آب	1.23	0.0	0.1
μ _{total} (K/atm)		0.45	0.55

دستگاه اندازه گیری تغییر دما قرار گرفت. تیوب گاز ورودی به دستگاه ژول تامسون، به ترتیب به سیلندرهایی گاز متان، اتان و خطوط پرفشار گاز میدان های دالان و سلمان متصل گردید. قبل از هر آزمایش اجازه داده شد دستگاه ژول- تامسون با تمام آب هم دما شود. در شروع کار، شیر گاز ورودی به دستگاه ژول- تامسون باز شد و تغییرات دمایی حاصله در سیلندر دستگاه ژول- تامسون قرائت و ثبت گردید. سپس با تغییر وضعیت شیر تنظیم فشار، در مراحل مختلف، فشارهای متفاوتی به سیستم اعمال گردید و تغییرات دمایی آن ثبت شد. این روش برای دو نمونه گاز استاندارد و دو نمونه گاز عملیاتی در مراحل جداگانه انجام گرفت. فشار در منطقه پرفشار توسط فشارسنج نمایش داده شد؛ درحالی که فشار در منطقه کم فشار، فشار محیط یا فشار نسبی صفر در نظر گرفته شد. همانطور که در (شکل های ۴ و ۵) مشخص شده، خروجی منطقه کم فشار با شرایط اتاق، هم فشار است. با تنظیم دمای حمام آب، دستگاه ژول- تامسون در دماهای 15°C، 40°C و 80°C هم دما شد و ضریب ژول- تامسون گازهای فوق برحسب فشار اعمالی در سه دما به دست آمد.

نتیجه گیری

(شکل های ۶ و ۷) به ترتیب نمودار تغییرات ضریب ژول- تامسون برای گازهای متان و اتان را در محیط PT نشان می دهند. با افزایش فشار

ژول- تامسون افزایش یافته و تغییرات این ضریب نسبت به افزایش فشار یا دما کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر گازهای سبکتر مانند متان، ضریب ژول- تامسون کمتری داشته و هرچه ترکیب درصد اجزای سبک گاز طبیعی (متان) افزایش یابد، ضریب ژول- تامسون آن گاز کمتر می‌گردد. همچنین تغییرات ضریب ژول- تامسون این گاز نسبت به تغییرات فشار و دما شدیدتر است. این نتایج با آنچه (شکل‌های ۶ و ۷) و همچنین (شکل‌های ۸ و ۹) نشان می‌دهند، مطابقت دارد.

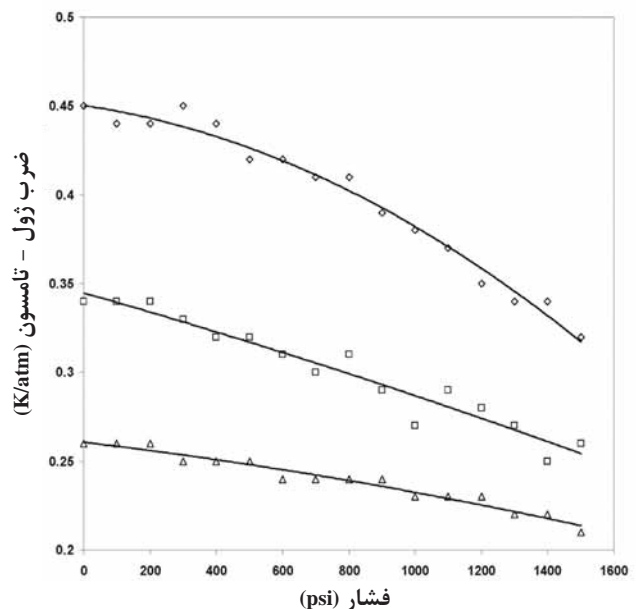
بنابراین، در شرایط مرزی و SPT، ضریب ژول- تامسون یک گاز طبیعی، با توجه به ترکیب درصد مولی گاز، از معادله ۱۱ تعیین می‌شود. سپس، برای تخمین منحنی تغییرات μ برای یک گاز طبیعی در محیط PT، منحنی μ از نقطه استاندارد و در راستای محور فشار و به موازات منحنی‌های استاندارد جانبی ترسیم می‌گردد.

فهرست علائم

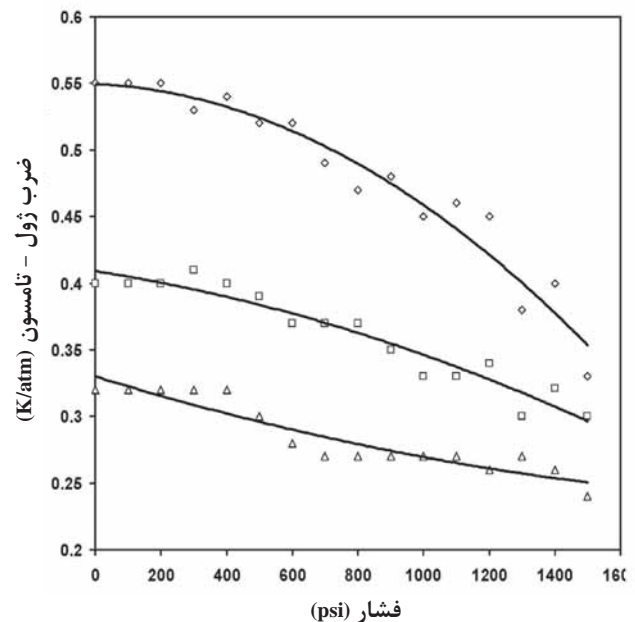
انرژی داخلی گاز	: U
کار گرمایی	: q
کار انبساطی	: w
فشار	: P
انتالپی	: H
ضریب ژول تامسون	: μ
ضریب واندروالس	: a,b
گرمای ویژه گاز	: C_p

منابع

- A. A. Kendoush, K. A. Joudi, N. A. Jassim, Experimental Thermal and Fluid Sci. (2006) 1.
- G. Ernst, B. Keil, H. Wirbser, J. Chem. Thermodyn. 33 (2001) 607.
- J. A. Schouten, J. P. J. Michels, R. J. Rosmalen, International J. of Hydrogen Energy 29 (2004) 1176.
- J. J. Mcketta, W. A. Cunningham, Piping Design Handbook, The University of Texas, Austin, 1992, p. 482.
- M. A. Kelland, T. M. Svartaas, J. Øvartaas, T. Tomita, J. Chosa, Chem. Eng. Sci. 61 (2006) 4048.
- M. H. Lagache, P. Ungerer, A. Boutin, Fluid Phase Equilib. 220 (2004) 211.
- R. A. Pierotti, T. R. Rybolt, Pure & Appl. Chem. 61 (1989) 1921.
- R. Sørheim, J. S. Gudmundsson, Transportation of Petroleum in Subsea Pipelines, Norwegian University of Science and Technology 2005, p. 10.
- V. Q. Vu, P. D. Suchaux, W. Fürst, Fluid Phase Equilib. 194-197 (2002) 361.



شکل ۸- نمودار تغییرات ضریب ژول تامسون برای گاز دالان در محیط PT.
 15°C: گاز دالان در دمای 15°C (◇)
 40°C: گاز دالان در دمای 40°C (□)
 80°C: گاز دالان در دمای 80°C (△)



شکل ۹- نمودار تغییرات ضریب ژول - تامسون برای گاز سلمان در محیط PT.
 15°C: گاز سلمان در دمای 15°C (◇)
 40°C: گاز سلمان در دمای 40°C (□)
 80°C: گاز سلمان در دمای 80°C (△)

گازهای طبیعی میدان‌های دالان و سلمان در محیط PT را نشان می‌دهند. در جدول ۱ مقادیر μ را برای اجزای گاز طبیعی در شرایط استاندارد (SPT) و مرزی (o \rightarrow ΔP) دیده می‌شود. این مقادیر از حل (معادله ۱۱) به دست آمده‌اند. (جدول ۱) نشان می‌دهد که کمترین مقدار ضریب ژول- تامسون (μ) مربوط به متان بوده و با روند افزایش وزن ملکولی اجزای گاز طبیعی، ضریب