

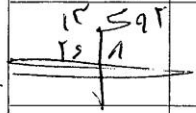

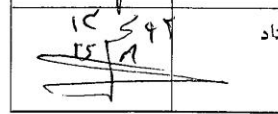


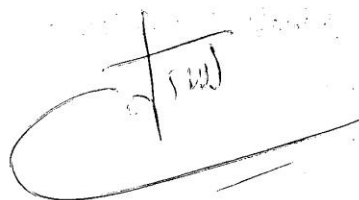


تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

خانم سارا کیشان رودباری پایان نامه ۶ واحدی خود را با عنوان بررسی شرایط تشکیل هیدرات گاز کربن دی اکسید در حضور بهبود دهنده TBAC در تاریخ ۱۳۹۲/۸/۲۶ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده، پذیرش آنرا برای اخذ درجه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی پیشنهاد می کنند.

امضا	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیات داوران
	استاد	دکتر حسن پهلوانزاده	استاد راهنما
	استاد	دکتر مهرداد منطقیان	استاد مشاور
	استاد	دکتر محسن وفایی سفتی	استاد ناظر
	استادیار	دکتر حمید گنجی	استاد ناظر
	استاد	دکتر محسن وفایی سفتی	مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)



آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی

### دانشگاه تربیت مدرس

**مقدمه:** با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

**ماده ۱-** حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می‌باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

**ماده ۲-** انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجوی مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می‌باشد.

**تبصره:** در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

**ماده ۳-** انتشار کتاب و یا نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام شود.

**ماده ۴-** ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته‌ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

**ماده ۵-** این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب سارا کیشان رودباری دانشجوی رشته مهندسی شیمی ورودی سال تحصیلی ۹۰-۹۱ مقطع کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی متعهد می‌شوم کلیه نکات مندرج در آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته‌های علمی مستخرج از پایان‌نامه تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آیین‌نامه فوق‌الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می‌دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هرگونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله براساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هرگونه اعتراض را از خود سلب نمودم».

امضا  
تاریخ  
سارا کیشان  
۹۲،۹،۱۶

### آیین نامه چاپ پایان نامه‌های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه‌های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه‌ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد نگارنده در رشته مهندسی شیمی است که در سال ۱۳۹۲ در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر حسن پهلوانزاده از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می‌کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب سارا کیشان رودباری دانشجوی رشته مهندسی شیمی مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام خانوادگی: سارا کیشان رودباری

امضا  
تاریخ  
سارا کیشان  
۹۴، ۹، ۱۶



دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده فنی و مهندسی

پایان نامه دوره‌ی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - فرایندهای جداسازی

**بررسی شرایط تشکیل هیدرات گاز کربن دی اکسید در حضور**

**بهبود دهنده TBAC**

**سارا کیشان رودباری**

استاد راهنما:

دکتر حسن پهلوانزاده

استاد مشاور:

دکتر مهرداد منطقیان

آبان ۱۳۹۲

تقدیم بہ

آنان کہ مہر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است

بہ استوارترین تکیہ گاہم، دستان پر مہر پدرم

بہ سبزترین مکاہ زندگیم، چشمان پر امید مادرم

کہ ہرچہ آموختم در مکتب عشق تھا آموختم و ہرچہ بکوشتم قطرہ ای از دریای بی کران مہربانیتان را پاس نتوانم

بکویم ...

## شکر و قدردانی

سپاس فراوان از زحمات بی دریغ استاد فریخته ام جناب آقای دکتر حسن پهلوانزاده که همواره راهنما و راه‌گشای من در اتمام این پایان‌نامه بوده‌اند. سپاس بی‌کران از جناب آقای دکتر مهرداد منطقیان که بارها همیاری دلسوزانه باعث پیشرفت این پژوهش شدند و سپاس بی‌دریغ از هم‌فکرمی و کمک‌های دوستان گران‌بایه ام.

## چکیده

امروزه با توجه به مزایای استفاده از هیدرات در انتقال و ذخیره سازی گاز طبیعی، بررسی شرایط تشکیل هیدرات مورد توجه محققان قرار گرفته است. همچنین با توجه به این موضوع که، شرایط تشکیل هیدرات در دمای پایین و فشار بالایی می‌باشد، سعی شده است این شرایط به شرایط محیطی نزدیک شود. یکی از مهمترین خواص هیدرات که آن را برای این کاربرد بسیار مورد توجه قرار داده است، نسبت بالای گاز به جامد در آن است.

برای بهبود شرایط تشکیل هیدرات معمولاً از افزودنی هایی استفاده می‌شود که نقاط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات را تغییر می دهند. در این پژوهش از بهبوددهنده نمکی تترا-ان-بوتیل-آمونیم کلراید<sup>۱</sup> در غلظت های ۲، ۱۰، ۲۸، ۳۲، ۳۴، ۳۸ و ۴۰ درصد وزنی استفاده شده است. داده‌های تعادلی در فشارهای ۵ تا ۴۰ بار نشان دادند که استفاده از بهبود دهنده TBAC دمای تشکیل هیدرات گاز کربن دی اکسید را به دمای محیط نزدیک می کند که در فرایندهای صنعتی این نکته بسیار قابل توجه می‌باشد. افزایش غلظت بهبود دهنده تا نسبت استوکیومتری که برای TBAC حدود ۳۴٪ وزنی است، باعث افزایش دمای تشکیل هیدرات کربن دی اکسید تا ۲۹۳ کلوین شده است. پس از آن با افزایش غلظت، نتیجه عکس می‌دهد و دمای تشکیل کاهش می‌یابد.

برای پیش‌بینی نقاط تعادلی، مدل‌های ترمودینامیکی وجود دارد که غالباً دارای ثوابت و معادلات زیادی می‌باشند. در این پژوهش، مدل ترمودینامیکی ساده و دقیق برای پیش بینی نمودارهای فازی دما-فشار هیدرات گاز کربن‌دی‌اکسید در حضور بهبود دهنده TBAC در آب ارائه شده است. این مدل بر مبنای برابری فوگاسیته در فازهای مایع و هیدرات می‌باشد. تئوری واندروالس-پلاتیو برای بیان فوگاسیته فاز هیدرات استفاده شده است. فوگاسیته فاز گاز و

<sup>۱</sup> Tetra-n-Butyl Ammonium Chloride(TBAC)



همچنین بهبود دهنده در فاز مایع از معادله حالت پنگ رابینسون استفاده شده است. مدل دارای

خطای  $AAD=14/73\%$  می باشد.

**کلید واژه:** هیدرات گازی، بهبود دهنده‌های ترمودینامیکی، نقاط تعادلی، مدل ترمودینامیکی،

.TBAC

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل ۱	مقدمه..... ۱
۱-۱	اهداف پژوهش ..... ۲
۲-۱	ساختار پایان نامه ..... ۲
فصل ۲	هیدرات گاز..... ۵
۱-۲	مقدمه ..... ۵
۲-۲	ساختار های هیدرات ..... ۸
۳-۲	حفرات تشکیل دهنده هیدرات ..... ۱۱
۱-۳-۲	حفره دوازده وجهی با سطوح پنج ضلعی ( $5^{12}$ ) ..... ۱۲
۲-۳-۲	حفره چهارده وجهی ( $5^{12}6^2$ ) ..... ۱۳
۳-۳-۲	حفره شانزده وجهی ( $5^{12}6^4$ ) ..... ۱۴
۴-۳-۲	حفره دوازده وجهی غیر منتظم $4^35^66^3$ ..... ۱۵
۵-۳-۲	حفره بیست وجهی $5^{12}6^8$ ..... ۱۵
۴-۲	ساختار I ..... ۱۶
۵-۲	ساختار II ..... ۱۷
۶-۲	ساختار H ..... ۱۸
۷-۲	ساختار هیدراتهای نمکی آمونیوم ..... ۲۰
۸-۲	هیدرات به عنوان معضلی در صنعت نفت و گاز ..... ۲۱
۹-۲	کاربردهای هیدرات گازی ..... ۲۴
۱-۹-۲	حمل و ذخیره سازی گاز طبیعی توسط هیدرات ..... ۲۶
۱۰-۲	فرآیند تشکیل و تجزیه هیدرات ..... ۲۸
۱۱-۲	شرایط تشکیل هیدرات و ویژگی عمومی مولکولهای مهمان ..... ۲۹
۱-۱۱-۲	طبیعت شیمیایی مولکول های مهمان ..... ۳۰
۲-۱۱-۲	بررسی هندسی مولکولهای مهمان ..... ۳۱
۱۲-۲	بهبود شرایط تشکیل هیدرات گازی ..... ۳۱
۱۳-۲	بهبود دهنده های تشکیل هیدرات ..... ۳۴
۱-۱۳-۲	بهبود دهنده های مقدار و سرعت تشکیل هیدرات ..... ۳۵
۱-۱-۱۳-۲	بهبود تشکیل هیدرات توسط حلالیت ..... ۳۵
۲-۱-۱۳-۲	بهبود تشکیل هیدرات توسط فعال سازهای سطح ..... ۳۵
۳-۱-۱۳-۲	بهبود تبدیل آب به هیدرات توسط مواد پلیمری ..... ۳۶

۳۶	۴-۱-۱۳-۲ بهبود سرعت و مقدار تشکیل هیدرات توسط نانو ذرات
۳۷	۲-۱۳-۲ بهبود دهنده های ترمودینامیکی تشکیل هیدرات
۳۷	۱-۲-۱۳-۲ ساختار محلول در آب
۳۹	۲-۲-۱۳-۲ ساختار غیرمحلول در آب
۴۰	۳-۲-۱۳-۲ ساختارهای نمکی
۴۱	۱۴-۲ مدل ترمودینامیکی پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات
۴۲	۱-۱۴-۲ روش های تجربی برای تعیین شرایط تشکیل هیدرات
۴۲	۱-۱-۱۴-۲ روش وزن نسبی گاز
۴۵	۱۵-۲ مروری بر آخرین پژوهش های انجام شده

### فصل ۳ ارائه مدل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات در حضور بهبوددهنده

۵۱	ترمودینامیکی TBAC
۵۱	۱-۳ دیدگاه های مدل سازی VLE
۵۲	۲-۳ ارائه مدل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات
۵۶	۳-۳ پارامترهای مدل

### فصل ۴ دستگاه ها، مواد و روش ها

۶۲	۱-۴ ویژگی های دستگاه اندازه گیری نقاط تعادلی هیدرات
۶۲	۲-۴ شرح دستگاه ساخته شده
۶۳	۱-۲-۴ راکتور تشکیل هیدرات
۶۴	۲-۲-۴ حسگر فشار
۶۵	۳-۲-۴ حسگرهای دما
۶۶	۴-۲-۴ سیرکولاتور قابل برنامه ریزی
۶۶	۵-۲-۴ هم زن راکتور
۶۷	۶-۲-۴ ثبت دما و فشار راکتور
۶۷	۷-۲-۴ سایر تجهیزات
۶۸	۳-۴ مواد مورد آزمایش
۶۸	۴-۴ روشهای اندازه گیری فاز تعادلی هیدرات
۶۹	۱-۴-۴ روش دما ثابت (جستجوی فشار)
۶۹	۲-۴-۴ روش فشار ثابت (جستجوی دما)
۶۹	۳-۴-۴ روش حجم ثابت (ایزو کوریک)
۷۰	۵-۴ روش انجام آزمایش (تعیین نقاط تعادلی هیدرات H-L-V)
۷۲	۱-۵-۴ منحنی دما- زمان
۷۳	۲-۵-۴ منحنی فشار- زمان
۷۳	۳-۵-۴ منحنی مول گاز- زمان
۷۴	۴-۵-۴ منحنی فشار- دما

۶-۴	اطمینان از صحت عملکرد دستگاه برای حصول داده های ترمودینامیکی	۷۵
<b>فصل ۵</b>	<b>نتایج و بحث</b>	<b>۷۸</b>
۱-۵	گاز خالص کربن دی اکسید	۷۸
۱-۱-۵	تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در فشار اولیه ۴۴ بار	۷۹
۲-۵	آب- کربن دی اکسید- تترا ان بوتیل آمونیوم کلراید	۸۳
۳-۵	تعیین پارامترهای مدل	۸۸
<b>فصل ۶</b>	<b>نتیجه گیری و پیشنهادها</b>	<b>۹۳</b>
۱-۶	نتیجه گیری	۹۳
۲-۶	پیشنهادها	۹۵

## فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۱۰	جدول ۱-۲ مشخصات هندسی حفرات.....
۵۷	جدول ۱-۳ ثابت های aa و bb برای معادله (۳-۲۱).....
۵۸	جدول ۲-۳ پارامترهای برهمکنش معادله NRTL.....
۵۹	جدول ۳-۳ خواص بحرانی و ضریب بی مرکزی اجزای خالص.....
۶۵	جدول ۱-۴ جدول کالیبراسیون حسگر فشار.....
۶۶	جدول ۲-۴ جدول کالیبراسیون حسگر دما.....
۶۸	جدول ۳-۴ مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده.....
	جدول ۱-۵ درصد تبدیل کربن دی اکسید و شرایط تعادلی برای آب+گاز کربن دی اکسید در فشار اولیه های متفاوت.....
۸۲	جدول ۲-۵ دماهای تجزیه اندازه گیری شده هیدرات شبه کلاتریت TBAC خالص در فشار اتمسفری.....
۸۵	جدول ۳-۵ داده های تعادلی اندازه گیری شده برای هیدرات های شبه کلاتریت آب+کربن دی اکسید+TBAC.....
۸۹	جدول ۴-۵ پارامترهای بدست آمده از مدل با $AAD=14/73$ ٪.....
۹۱	

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۹	شکل ۱-۲ پیوند هیدروژنی میان چهار مولکول آب
۹	شکل ۲-۲ ساختار بلوری پایه برای یخ
۱۱	شکل ۳-۲ انواع حفرات موجود در ساختارهای هیدرات
۱۳	شکل ۴-۲ تصویر از بالای حفره $5^{12}6^2$
۱۴	شکل ۵-۲ تصویر از بالای حفره $5^{12}6^4$
۱۵	شکل ۶-۲ تصویر از بالای حفره دوازده وجهی غیر منتظم $4^3 5^6 6^3$
۱۶	شکل ۷-۲ تصویر از بالای حفره بیست وجهی $5^{12}6^8$
۱۶	شکل ۸-۲ تصویر ساختار I
۱۷	شکل ۹-۲ تصویر ساختار II
۱۸	شکل ۱۰-۲ تصویر تشکیل ساختار II
۱۹	شکل ۱۱-۲ تصویر ساختار H
۱۹	شکل ۱۲-۲ تصویر از بالای ساختار H
۱۹	شکل ۱۳-۲ نمای جانبی ساختار H
۲۰	شکل ۱۴-۲ تصویر تشکیل ساختار H
۲۲	شکل ۱۵-۲ هیدرات گازی جامد در خط لوله offshore به قطر ۱۶ اینچ
۲۹	شکل ۱۶-۲ فرآیند تشکیل هیدرات
۳۸	شکل ۱۷-۲ اثر بهبود دهنده‌های ترمودینامیکی مختلف محلول در آب
۴۱	شکل ۱۸-۲ اثر بهبود دهنده‌گی ساختارهای نمکی در غلظت $10^{-3} \times 6/17$ مول
۶۳	شکل ۱-۴ شمای کلی دستگاه اندازه‌گیری دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات
۶۴	شکل ۲-۴ راکتور تشکیل هیدرات
۶۸	شکل ۳-۴ دستگاه اندازه‌گیری دما و فشار تعادلی
۷۱	شکل ۴-۴ روش تعیین نقاط تعادلی بروش حجم ثابت
۷۲	شکل ۵-۴ منحنی تغییرات دما-زمان در طول آزمایش
۷۳	شکل ۶-۴ منحنی تغییرات فشار-زمان در طول آزمایش
۷۴	شکل ۷-۴ منحنی تغییرات مول گاز کربن دی‌اکسید-زمان در طول آزمایش
۷۵	شکل ۸-۴ منحنی دما-فشار برای آب+گاز کربن دی‌اکسید
۷۶	شکل ۹-۴ بررسی صحت عملکرد دستگاه
۷۹	شکل ۱-۵ منحنی دما-زمان برای آب+گاز کربن دی‌اکسید در فشار اولیه ۴۴ بار
۸۰	شکل ۲-۵ منحنی فشار-زمان برای آب+گاز دی‌اکسید در فشار اولیه ۴۴ بار

- شکل ۳-۵ منحنی دما- فشار برای آب+گاز کربن دی اکسید در فشار اولیه ۴۴ بار. .... ۸۱
- شکل ۴-۵ منحنی مول کربن دی اکسید- زمان برای آب+گاز کربن دی اکسید. .... ۸۱
- شکل ۵-۵ مقایسه داده های تعادلی مربوط به آب- گاز خالص کربن دی اکسید. .... ۸۲
- شکل ۶-۵ نمودار فازی هیدرات شبه کلاتریت TBAC خالص تحت شرایط اتمسفری. .... ۸۴
- شکل ۷-۵ نمودار فشار-دما برای آب + کربن دی اکسید در حضور ۴۰٪ وزنی TBAC. .... ۸۶
- شکل ۸-۵ داده های تعادلی اندازه گیری شده برای هیدرات شبه کلاتریت آب+کربن دی اکسید+ TBAC در غلظت های کمتر از نسبت استوکیومتری. .... ۸۷
- شکل ۹-۵ داده های تعادلی اندازه گیری شده برای هیدرات شبه کلاتریت آب+کربن دی اکسید+ TBAC در غلظت های بیشتر از نسبت استوکیومتری. .... ۸۷
- شکل ۱۰-۵ داده های تعادلی آب+کربن دی اکسید+TBAC،  $AAD=14/73$ ٪. .... ۹۱

فصل ۱

مقدمه



## فصل ۱ مقدمه

هیدرات گاز طبیعی ترکیب بلوری جامدی است که از ترکیب آب و گاز به وجود می‌آید و جز خانواده کلاتریت‌ها<sup>۱</sup> محسوب می‌شود. مولکول‌های گازی مهمان<sup>۲</sup> درون حفرات شبکه آب (میزبان<sup>۳</sup>)، که از طریق پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب به وجود آمده است، گیر می‌افتند. نمونه بارز این مولکول‌های گازی اجزای کوچکتر از پنتان موجود در گاز طبیعی از قبیل متان، پروپان و کربن‌دی‌اکسید می‌باشد. کلاتریت‌ها به عنوان یک محلول جامد تلقی می‌شوند که در آنها مولکول‌های گازی مهمان (گازهای تشکیل دهنده هیدرات<sup>۴</sup>) در تماس با شبکه میزبان (آب) قرار می‌گیرند. بنابراین هیدرات‌گازی جز جامدات غیراستوکیومتریک<sup>۵</sup> شناخته می‌شود. بین مولکول‌های آب در ساختار هیدرات پیوند هیدروژنی قوی وجود دارد، در حالی که هیچ‌گونه برهم‌کنش شیمیایی میان مولکول‌های مهمان - میزبان وجود ندارد و آنها تنها با نیروهای واندروالسی کنار هم نگه داشته می‌شوند.

برای جلوگیری از تشکیل هیدرات، سامانه باید در دمای بالاتر از دمای تشکیل هیدرات نگه داشته شود و یا از بازدارنده‌ها مثل نمک‌ها، الکل‌ها و آمین‌ها استفاده شود که البته به دلیل اثر خوردگی از نمک به عنوان بازدارنده استفاده نمی‌شود. با تزریق بازدارنده به سامانه، مقدار زیادی از آب آزاد موجود در سامانه با بازدارنده پیوند هیدروژنی می‌دهد، به این ترتیب فعالیت آب کاهش می‌یابد و مرز تعادلی تشکیل هیدرات به سمت دمای کمتر و فشار بیشتر انتقال می‌یابد.

هیدرات‌گازی دارای این خاصیت منحصر به فرد است که می‌تواند در حدود ۱۸۰ برابر حجم گاز را در خود جای دهد. نه تنها این ظرفیت ذخیره‌سازی بالا سبب توجه به این پدیده در صنعت شده

---

<sup>1</sup> Clathrates

<sup>2</sup> Guests

<sup>3</sup> Host

<sup>4</sup> Hydrate Former

<sup>5</sup> Non-Stoichiometric

است، بلکه استفاده از آن به دلیل داشتن محاسنی چون خروج آهسته گاز از هیدرات، محبوس شدن گازهای آتش زا درون شبکه هیدرات و فشار ذخیره سازی پایین آن مورد توجه قرار می‌گیرد. با این وجود از هیدرات گازی در صنعت به دلیل وجود مشکلاتی چون کند بودن سرعت تشکیل هیدرات برای مصارف صنعتی، جداسازی و بسته بندی دشوار ذرات هیدرات برای حمل و وجود مقدار آب درون شبکه ای واکنش نداده که درصد زیادی از حجم داخل شبکه هیدرات را اشغال می‌نماید، تاکنون استفاده نشده است.

## **۱-۱ اهداف پژوهش**

امروزه با توجه به مزایای استفاده از هیدرات در انتقال و ذخیره سازی گاز طبیعی، این موضوع مورد توجه محققان قرار گرفته است. همچنین با توجه به شرایط تشکیل هیدرات که در دمای پایین و فشار بالایی می باشد، سعی شده است این شرایط به شرایط محیطی نزدیک شود. به همین دلیل استفاده از بهبود دهنده‌های ترمودینامیکی مورد توجه قرار گرفته است. تتران بوتیل امونیوم کلراید از جمله بهبوددهنده‌هایی است که داده های تعادلی آن بسیار محدود است. در این پژوهش سعی شده است داده های مورد نیاز در درصد وزنی های مختلف ارائه شود. همچنین مدل ترمودینامیکی برای این داده ها ارائه شود.

## **۲-۱ ساختار پایان نامه**

در فصل اول اهمیت استفاده از هیدرات گازی و استفاده از بهبود دهنده‌ها مطرح شده است. همچنین ساختار کلی پایان نامه در این فصل آورده شده است.

در فصل دوم، مروری اجمالی بر هیدرات‌های گازی انجام شده است. تاریخچه، ساختارها و کاربرد های مختلف هیدرات‌های گازی با تأکید بر میل به تشکیل آن برای انتقال و ذخیره‌سازی در این فصل بحث شده است. همچنین بررسی اجمالی بر مدل های ترمودینامیکی صورت گرفته است.

در فصل سوم، مدل ترمودینامیکی مورد استفاده و پارامترهای آن بیان شده است.

در فصل چهارم دستگاه مورد استفاده، روش انجام کار و آزمایش‌های انجام شده تشریح شده‌اند.

نتایج به دست آمده و بحث در مورد آن‌ها در فصل پنجم آورده شده است. همچنین بررسی

صحت عملکرد دستگاه در این فصل ارائه شده است.

فصل ششم شامل نتیجه‌گیری نهایی از انجام پایان نامه پیش رو و نیز ارزیابی نقاط قوت و

ضعف پژوهش انجام شده می‌باشد. طبیعی است که مانند هر فعالیت دیگری، پیشنهادهایی برای

بالا بردن کاربرد نتایج و نیز ادامه این پژوهش‌ها ارائه خواهند شد.

# فصل ۲

## میدرات‌گاز