بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه سمنان
دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی گرایش ترموسینتیک و کاتالیست

# اثر افزودنی‌ها بر سینتیک تشکیل هیدرات در ساختارهای I و II

دانشجو:
**هادی روستا**

استاد راهنما:
**فرشاد ورامینیان**

**بهمن ۱۳۹۰**

**برگه داوری**

# تعهدنامه‌ی اصالت اثر

اینجانب هادی روستا تأیید می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن‌ها استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع شده است. این پایان نامه قبلاً برای احراز هیچ مدرک هم‌سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشکده‌ی مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه سمنان است.

نام و نام خانوادگی دانشجو : هادی روستا

امضای دانشجو

تقدیم به:

تار و پود هستی، پدر و مادرم

که از نگاهشان صلابت، از رفتارشان محبت و از صبرشان ایستادگی را آموختم

و تقدیم به تمام آزادمردانی که نیک می اندیشند و عقل

و منطق را پیشه خود نموده و جز رضای الهی، هدفی ندارند.

## بانهایت تشکر

- از استاد عزیز و فرزانه ام جناب آقای دکتر ورامینیان آموزگاری که از ایشان بسیار آموخته ام. مهربانانه، با دقتی مثال زدنی که با لطفی پدرانه در آمیخته بود در تمامی مراحل طراحی و شکل گیری پایان نامه و پیمودن مسیر درست یاری ام داده اند و راهنمایی های کارگشا و ارزنده ی ایشان نتایج پژوهش ها و آزمایش های من را قوام و اعتبار علمی بخشیده است.
- از خانواده ی عزیزم که در تمامی مراحل پشتیبان و مایه ی دلگرمی من بودند.
- از دوست عزیز جناب آقای شاهین خوش آرای که در مراحل مختلف انجام این پژوهش یاری رسان و همراه من بودند.
- از دوستان عزیزم در مجموعه ی آزمایشگاه مصالح دانشگاه سمنان، خانم ها و آقایان: پارسامهر، متحدین، کرم الدین، کوهستانی، دارابی، کریمی، بدیعی، سیفی و نایجی و نیز از کارمندان محترم دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه سمنان به ویژه آقای خیرخواه و خانم جعفری که هریک در رسیدن من به جایی که اکنون هستم سهمی داشته اند.

# چکیده

در این پژوهش هدف، افزایش سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن و متان است به همین خاطر سینتیک تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن و متان در ساختارهای I و II و در حضور افزودنی‌ها بررسی می‌شود. با افزایش سرعت هم‌زن و فشار اولیه تشکیل هیدرات، سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن و متان به مقدار قابل توجهی افزایش یافت. اثر افزودنی‌های مختلف بر روی سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن و متان بررسی شد. نتایج نشان دادند SDS و DTAB در غلظت‌های ۳۰۰ و ۵۰۰ (بر حسبppm) تأثیری بر افزایش سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن ندارند درحالی‌که در غلظت ۱۰۰۰(بر حسبppm) SDS به مقدار ناچیز سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن را افزایش داد و DTAB به مقدار ناچیز سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن را کاهش داد. TX-100 نیز در غلظت‌های ۳۰۰ و ۵۰۰ (بر حسبppm) سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن را کاهش داد اما کاهش آن قابل توجه نبود ولی در غلظت ۱۰۰۰ (بر حسبppm) کاهش سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن بیشتر بود. این در حالی بود که اثر این مواد فعال سطحی در غلظت‌های آزمون شده بر افزایش سرعت تشکیل هیدرات متان بسیار قابل توجه است و به خصوص اثر SDS بر افزایش سرعت تشکیل هیدرات متان فوق‌العاده بود. علاوه بر مواد فعال سطحی، اثر دو ماده‌ی افزودنی ترمودینامیکی، THF و TBAB بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن و متان بررسی شد. نتایج آزمایش‌ها نشان دادند THF و TBAB در غلظت‌های پایین، سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن و متان را افزایش می‌دهند و این افزودنی‌های ترمودینامیکی در غلظت‌های پایین، شبیه پیش‌برنده‌های سینتیکی رفتار می‌کنند. هم‌چنین نتایج نشان دادند در غلظت‌های بالا از THF نمودارهای سینتیک تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن به صورت دو مرحله‌ای می‌شوند.

کلمات کلیدی: دی‌اکسیدکربن، متان، افزودنی، سینتیک تشکیل هیدرات، هیدرات گازی

## فهرست مطالب

**عنوان** **صفحه**


**فصل ۱ هیدرات گازی** ۱

۱-۱. مقدمه ..... ۲

۱-۲. تاریخچه کشف هیدرات ..... ۳

۱-۳. ساختار هیدرات ..... ۶

۱-۳-۱. حفره‌های تشکیل دهنده هیدرات ..... ۹

۱-۳-۱-۱. دوازده وجهی با سطوح پنج ضلعی ($5^{12}$) ..... ۹

۱-۳-۱-۲. چهارده وجهی ($5^{12}6^2$) ..... ۱۰

۱-۳-۱-۳. شانزده وجهی ($5^{12}6^4$) ..... ۱۱

۱-۳-۱-۴. دوازده وجهی غیر منتظم ($4^3 5^6 6^3$) ..... ۱۳

۱-۳-۱-۵. بیست وجهی ($5^{12}6^8$) ..... ۱۴

۱-۳-۲. ساختار I ..... ۱۵

۱-۳-۳. ساختار II ..... ۱۶

۱-۳-۴. ساختار H ..... ۱۷

۱-۴. مشخصات مولکول‌های مهمان ..... ۱۹

۱-۴-۱. طبیعت شیمیایی مولکول‌های مهمان ..... ۱۹

۱-۴-۲. اندازه مولکول‌های مهمان و شکل مولکول‌های مهمان ..... ۲۰

۱-۵. هیدرات، مزایا، معایب و کاربردها ..... ۲۲

۱-۵-۱. کریستال هیدرات در فرآیندهای جداسازی ..... ۲۲

۱-۵-۱-۱. جداسازی اجزای یک مخلوط گازی ..... ۲۲

۱-۵-۱-۱-۱. جداسازی مخلوط گازی متان و هیدروژن از طریق تشکیل هیدرات ..... ۲۳

۱-۵-۱-۱-۲. جدا کردن گازهای گلخانه‌ای از اتمسفر (جدا کردن $CO_2$ از جریان‌های گازی آلوده‌کننده‌ی هوا) ..... ۲۵

۱-۵-۱-۱-۳. جداسازی مخلوط گازهای $N_2$ و HFC-134 ..... ۲۷
۱-۵-۱-۱-۴. جداسازی مخلوط گازهای $N_2$ و $SF_6$ ..... ۲۸
۱-۵-۱-۱-۵. جداسازی $CO_2$ از مخلوط گازی دی‌اکسیدکربن و متان ..... ۲۸
۱-۵-۱-۱-۶. جداسازی $CO_2$ از مخلوط گازی آن با $H_2$ ..... ۲۸
۱-۵-۱-۱-۷. جداسازی $CO_2$ از مخلوط گازی دی‌اکسیدکربن و هلیم ..... ۳۰
۱-۵-۱-۱-۸. جداسازی اتیلن از مخلوط گازی متان و اتیلن ..... ۳۰
۱-۵-۱-۱-۹. حذف $H_2S$ و جداسازی آن از مخلوط گازی ..... ۳۰
۱-۵-۱-۱-۱۰. غنی سازی اکسیژن با استفاده از تشکیل هیدرات گازی ..... ۳۱
۱-۵-۱-۲. تغلیظ به کمک تشکیل هیدرات ..... ۳۱
۱-۵-۱-۳. هیدرات گازی و شیرین‌سازی آب دریا ..... ۳۲
۱-۵-۱-۴. کاربردهای دیگر هیدرات برای جداسازی و بازیابی ..... ۳۳
۱-۵-۲. کریستال هیدرات در حمل و نقل گاز طبیعی ..... ۳۴
۱-۵-۳. هیدرات گازی و ذخیره‌سازی هیدروژن ..... ۳۷
۱-۵-۴. هیدرات گازی، مخازن سرمایی و ذخیره‌سازی انرژی ..... ۳۷
۱-۵-۵. کریستال هیدرات برای خاموش کردن آتش ..... ۳۸
۱-۵-۶. هیدرات گازی منبع انرژی آینده ..... ۳۹
۱-۵-۷. هیدرات گازی و صنعت تولید آب سنگین ..... ۴۰
۱-۵-۷-۱. مجتمع آب سنگین اراک و پدیده تشکیل هیدرات در گذشته، حال و آینده ..... ۴۰
۱-۵-۷-۲. هیدرات گازی و تغلیظ آب سنگین به روش هیدرات گازی ..... ۴۳
۱-۵-۸. کریستال هیدرات در محیط زیست ..... ۴۳
۱-۵-۹. کریستال هیدرات در صنعت نفت و گاز ..... ۴۴

**فصل۲ سینتیک تشکیل هیدرات** **۴۷**

۲-۱. فرآیند تولید کریستال‌های هیدرات ..... ۴۸
۲-۱-۱. نفوذ مولکول‌های گاز به سطح آب و جذب سطحی گاز روی سطح مایع ..... ۴۸
۲-۱-۲. گذار مولکول‌های گاز از سطح مشترک گاز و مایع ..... ۵۰
۲-۱-۳. حلالیت گاز در آب و نفوذ مولکول‌های گازی در توده‌ی مایع به سمت مکان‌های رشد یا هسته‌زایی ..... ۵۰
۲-۱-۴. پیدایش هسته‌های اولیه و هسته‌ها با اندازه‌ی بحرانی ..... ۵۱
۲-۱-۵. جذب مولکول‌های گاز روی سطح هسته‌ها و کریستال‌های تشکیل شده ..... ۵۷
۲-۱-۶. رشد هسته‌ها و ذرات به وجود آمده ..... ۵۷
۲-۲. نیرومحرکه‌ی تشکیل هیدرات ..... ۶۰
۲-۳. مقاومت‌های موجود در مسیر تشکیل هیدرات ..... ۶۶
۲-۴. عوامل موثر بر سرعت تشکیل هیدرات ..... ۷۰

۲-۴-۱. اثر سرعت هم‌زدن ..... ۷۱
۲-۴-۲. اثر افزایش فشار و کاهش دما بر سرعت تشکیل هیدرات ..... ۷۳
۲-۴-۳. بررسی سایر الگوهای تماس گاز و مایع بر سرعت تشکیل هیدرات ..... ۷۴
۲-۴-۴. اثر نوع رآکتور، شکل هندسی و نوع طراحی آن بر سرعت تشکیل هیدرات ..... ۷۶
۲-۴-۵. میزان و نوع آب مورد استفاده برای تشکیل هیدرات ..... ۷۷
۲-۴-۵-۱. میزان آب مورد استفاده برای تشکیل هیدرات ..... ۷۷
۲-۴-۵-۲. نوع آب مورد استفاده برای تشکیل هیدرات ..... ۷۸
۲-۴-۶. اثر نانو سیالات بر سرعت تشکیل هیدرات ..... ۷۹
۲-۴-۷. اثر آب خشک بر سرعت تشکیل هیدرات ..... ۸۰
۲-۴-۸. اثر محیط‌های متخلخل بر سرعت تشکیل هیدرات ..... ۸۲
۲-۴-۹. اثر افزودنی‌ها بر سرعت تشکیل هیدرات ..... ۸۲

**فصل۳ اثرافزودنی‌ها بر سینتیک تشکیل هیدرات ۸۳**

۳-۱. افزودنی‌ها ..... ۸۴
۳-۱-۱. بازدارنده‌ها ..... ۸۴
۳-۱-۲. مواد افزودنی که هیدرات را در یکی از ساختارهای I، II یا H پایدار می‌کنند ..... ۸۵
۳-۱-۳. افزودنی‌های ترمودینامیکی (پیش‌برنده‌های ترمودینامیکی) ..... ۸۶
۳-۱-۴. افزودنی‌های سینتیکی (پیش‌برنده‌های سینتیکی) ..... ۹۱
۳-۱-۴-۱. مواد فعال کننده‌ی سطحی ..... ۹۲
۳-۱-۴-۲. هیدروتروپ‌ها ..... ۹۸

**فصل۴ شرح دستگاه، مواد افزودنی مورد استفاده و روش انجام آزمایش‌ها ۱۰۴**

۴-۱. شرح دستگاه ..... ۱۰۵
۴-۱-۱. رآکتور ..... ۱۰۶
۴-۱-۱-۱. اتصال‌های رآکتور ..... ۱۰۸
۴-۱-۱-۲. وسایل اندازه‌گیری نصب شده بر روی رآکتور ..... ۱۱۱
۴-۱-۲. دستگاه سردکننده ..... ۱۱۶
۴-۱-۳. پمپ خلأ ..... ۱۱۸
۴-۱-۴. سامانه‌ی جمع‌آوری داده‌ها و نمایش‌گر لمسی ..... ۱۱۸
۴-۲. مواد مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها ..... ۱۲۰
۴-۳. روش انجام آزمایش‌ها ..... ۱۳۰
۴-۳-۱. مراحل انجام آزمایش ..... ۱۳۲
۴-۳-۱-۱. روشن کردن حمام سردکن ..... ۱۳۳
۴-۳-۱-۲. آماده‌سازی اولیه رآکتور ..... ۱۳۳

۴-۳-۱-۳. آماده‌سازی محلول ..... ۱۳۳
۴-۳-۱-۴. تزریق آب مقطر یا محلول ..... ۱۳۴
۴-۳-۱-۵. ثابت نگه داشتن دمای رآکتور بر روی دمای مورد نظر و افزایش فشار گاز
به‌منظور تشکیل هیدرات ..... ۱۳۵
۴-۳-۱-۶. تخلیه گاز ..... ۱۳۷

**فصل۵ نتایج و بحث** **۱۳۸**

۵-۱. نتایج آزمایش‌ها برای تشکیل هیدرات از گازهای دی‌اکسیدکربن و متان، در آب خالص ..... ۱۳۹
۵-۱-۱. مقایسه سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن با متان ..... ۱۴۳
۵-۱-۲. اثر سرعت هم‌زن بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن و متان ..... ۱۴۹
۵-۱-۳. اثر فشار اولیه بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن و متان ..... ۱۵۸
۵-۲. نتایج آزمایش‌ها برای تشکیل هیدرات از گازهای دی‌اکسید کربن و متان، در
محلول آبی از افزودنی‌ها ..... ۱۶۳
۵-۲-۱. اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسید کربن و متان ..... ۱۶۳
۵-۲-۲. اثر مواد افزودنی ترمودینامیکی در غلظت‌های پایین بر سرعت تشکیل هیدرات
دی‌اکسیدکربن و متان ..... ۱۸۰
۵-۲-۳. اثر THF در غلظت‌های بالا بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن ..... ۱۸۸

**فصل۶ نتیجه‌گیری و پیشنهادها** **۲۰۰**

۶-۱. نتیجه‌گیری ..... ۲۰۱
۶-۲. پیشنهادها ..... ۲۰۴

**مراجع** **۲۰۶**

# فهرست اشکال

**عنوان** **صفحه**


**فصل ۱ هیدرات گازی** ۱

**شکل ۱-۱.** ساختار کریستالی پایه برای یخ Ih ..... ۶

**شکل ۱-۲.** تشکیل پیوند هیدروژنی میان دو مولکول آب ..... ۷

**شکل ۱-۳.** پیوند هیدروژنی میان پنج مولکول آب و تشکیل یک حلقه‌ی ۵ مولکولی ..... ۷

**شکل ۱-۴.** حفره $5^{12}$ که از ۱۲ وجه پنج ضلعی تشکیل شده است. ..... ۱۰

**شکل ۱-۵.** چهارده وجهی $5^{12}6^2$ ..... ۱۱

**شکل ۱-۶.** تصویر از بالای حفره $5^{12}6^2$ ..... ۱۱

**شکل ۱-۷.** شانزده وجهی $5^{12}6^4$ ..... ۱۲

**شکل ۱-۸.** تصویر از بالای حفره $5^{12}6^4$ ..... ۱۲

**شکل ۱-۹.** شانزده وجهی $4^3 5^6 6^3$ ..... ۱۳

**شکل ۱-۱۰.** تصویر از بالای حفره $4^3 5^6 6^3$ ..... ۱۳

**شکل ۱-۱۱.** بیست وجهی $5^{12}6^8$ ..... ۱۴

**شکل ۱-۱۲.** تصویر از بالای حفره $5^{12}6^8$ ..... ۱۴

**شکل ۱-۱۳.** تصویر ساختار I ..... ۱۵

**شکل ۱-۱۴.** تصویر ساختار II ..... ۱۶

**شکل ۱-۱۵.** تصویر ساختار H ..... ۱۷

**شکل ۱-۱۶.** تصویر از بالای ساختار H ..... ۱۸

**شکل ۱-۱۷.** ساختارهای مختلف هیدرات گازی ..... ۱۸

**شکل ۱-۱۸.** جداسازی از طریق تشکیل هیدرات ..... ۲۳

**شکل ۱-۱۹.** روش جداسازی از طریق تشکیل هیدرات برای مخلوط گازی متان و هیدروژن ..... ۲۵

**شکل ۱-۲۰.** فرآیند مربوط به جداسازی مخلوط گازهای HFC-134 , $N_2$ از طریق تشکل هیدرات در یک غشای متخلخل ..... ۲۷

**شکل ۱-۲۱.** هزینه تخمین زده شده برای انتقال گاز به روش‌های مختلف ..... ۳۵

**شکل ۱-۲۲.** هیدرات $H_2S$ استخراج شده از لوله‌های مجتمع آب سنگین اراک در زمستان ۱۳۸۳ ..... ۴۱

**شکل۱-۲۳.** گرفتگی ناشی از تشکیل گوگرد عنصری در واکنش گاز $H_2S$ با $O_2$ در طرح بازیافت $H_2S$ ..... ۴۲
**شکل۱-۲۴.** نحوه‌ی گرفتگی لوله‌ها توسط ذرات هیدرات گازی ..... ۴۴
**شکل۱-۲۵.** گرفتگی خط لوله با هیدرات ..... ۴۵

## فصل۲ سینتیک تشکیل هیدرات ۴۷

**شکل۲-۱.** غلظت اضافی سطح برای گازهای مختلف بر حسب فوگاسیته ..... ۴۹
**شکل۲-۲.** ترتیب و نظم مولکول‌های آب به صورت خوشه‌هایی از مولکول قبل از هسته‌زایی ..... ۵۲
**شکل۲-۳.** محاصره‌ی مولکول مهمان توسط مولکول‌های آب ..... ۵۳
**شکل۲-۴.** تشکیل هسته‌های اولیه از مولکول‌های آب و گاز ..... ۵۳
**شکل۲-۵.** تشکیل هسته‌های بحرانی ..... ۵۴
**شکل۲-۶.** هسته‌زایی هتروژنی وهسته‌زایی هموژنی. اولی (سمت راست) هسته‌زایی هتروژنی و محدود به سطح ... ۵۵
**شکل۲-۷.** مراحل مختلف هسته‌زایی هیدرات تا رشد هسته‌ها ..... ۵۶
**شکل۲-۸.** گونه‌های مختلف رشد در ارتباط با درجه فوق اشباع محلول و میزان گرمای آزاد شده الف-رشد لایه‌ای، ب-رشد درختی، ج-رشد زنجیری ..... ۵۸
**شکل۲-۹.** منحنی تعادلی تشکیل هیدرات ..... ۶۱
**شکل۲-۱۰.** منحنی فشار بر حسب زمان برای تشکیل و رشد کریستال‌های هیدرات ..... ۶۲
**شکل۲-۱۱.** کاهش نیرومحرکه‌ی تشکیل هیدرات با کاهش مقدار فشار اولیه در دمای ثابت ..... ۶۳
**شکل۲-۱۲.** مقدار گاز مصرف شده در اثر تشکیل هیدرات بر حسب زمان در دما و فشار ثابت ..... ۶۴
**شکل۲-۱۳.** مقدار گاز مصرف شده در اثر تشکیل هیدرات بر حسب زمان در دما و فشار ثابت در مقدار آب محدود ..... ۶۵
**شکل۲-۱۴.** انتقال حرارت در فاز مایع ..... ۶۷
**شکل۲-۱۵.** پروفایل غلظت در مسیر نفوذ گاز تا رسیدن به سطح هیدرات ..... ۶۸
**شکل۲-۱۶.** اثر سرعت هم‌زن بر سرعت تشکیل هیدرات متان و ظرفیت ذخیره سازی آن ..... ۷۲
**شکل۲-۱۷.** اثر مدت زمان هم زدن بر سرعت و ظرفیت ذخیره سازی هیدرات متان ..... ۷۳
**شکل۲-۱۸.** پراکنده کردن فاز مایع درون توده گاز ..... ۷۴
**شکل۲-۱۹.** پراکنده کردن فاز مایع درون توده گاز ..... ۷۵
**شکل۲-۲۰.** حباب کردن گاز داخل فاز مایع ..... ۷۵
**شکل۲-۲۱.** موقعیت سطح مشترک مایع و گاز نسبت به پره‌های هم‌زن ..... ۷۷
**شکل۲-۲۲.** آب خشک و پراکنده شدن ذرات آب و ایجاد سطح تماس بالای آب و گاز ..... ۸۱
**شکل۲-۲۳.** اثر آب خشک به وجود آمده در سرعت‌های مختلف هم‌زن بر ظرفیت ذخیره‌سازی و سرعت تشکیل هیدرات ..... ۸۱

## فصل۳ اثرافزودنی‌ها بر سینتیک تشکیل هیدرات ۸۳

**شکل۳-۱.** مولکول تتراهیدروفوران با فرمول مولکولی $C_4H_8O$ ..... ۸۶
**شکل۳-۲.** ساختار هیدرات به وجود آمده با تترا هیدرو فوران ..... ۸۷
**شکل۳-۳.** نحوه‌ی پر شدن حفره‌های ساختار II با توجه به غلظت تترا هیدروفوران ..... ۸۸
**شکل۳-۴.** مولکول تترا ان بوتیل آمونیوم بومید با فرمول مولکولی $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4NBr$ ..... ۸۹

**شکل۳-۵.** نیمه اندرون‌گیر تشکیل شده به کمک TBAB و ذخیره‌سازی هیدروژن به کمک آن..... ۹۰
**شکل۳-۶.** هیدرات‌های نوع A و B برای TBAB بدون حضور اجزای گازی..... ۹۱
**شکل۳-۷.** مولکول ماده فعال سطحی شامل سر آب‌دوست و آب‌گریز ..... ۹۳
**شکل۳-۸.** جهت‌گیری سر آب‌دوست و دم آب‌گریز در سطح مشترک محیط‌های مختلف ..... ۹۵
**شکل۳-۹.** تصویر یک مایسل کروی با قطر ۵nm (A) شکل رایج مایسل ها (B) شکل واقعی‌تر مایسل با دم‌های هیدرو کربنی نامرتب..... ۹۶
**شکل۳-۱۰.** تصویر تغییرات شدید خواص فیزیکی سیستم در غلظت CMC..... ۹۶
**شکل۳-۱۱.** نحوه‌ی تشکیل مایسل در یک محلول ..... ۹۷
**شکل۳-۱۲.** تشکیل مونومرها از ملکول‌های مواد فعال سطحی و تشکیل مایسل‌ها و ذرات هیدراته شده با توجه به شرایط دمایی ..... ۹۸
**شکل۳-۱۳.** تشکیل هیدرات و رشد آن در دیواره‌ی رآکتور در اثر حضور SDS در یک سامانه‌ی ساکن..... ۱۰۰

## فصل۴ شرح دستگاه، مواد افزودنی مورد استفاده و روش انجام آزمایش‌ها ۱۰۴

**شکل۴-۱.** دستگاه تشکیل هیدرات..... ۱۰۵
**شکل۴-۲.** نحوه‌ی ارتباط بخش‌های مختلف دستگاه..... ۱۰۶
**شکل۴-۳.** رآکتور تشکیل هیدرات ..... ۱۰۷
**شکل۴-۴.** شیر سه‌راه تعبیه‌شده در کف رآکتور..... ۱۰۸
**شکل۴-۵.** شیر خروجی گاز به بیرون..... ۱۰۹
**شکل۴-۶.** شیر اتصال به مخزن گازی جهت تزریق گاز به رآکتور..... ۱۰۹
**شکل۴-۷.** اتصال مربوط به فشارسنج..... ۱۱۰
**شکل۴-۸.** اتصال‌های رآکتور تشکیل هیدرات..... ۱۱۱
**شکل۴-۹.** حس‌گر دما..... ۱۱۲
**شکل۴-۱۰.** شکل ۳-۱۰- منحنی کالیبراسیون دمای رآکتور..... ۱۱۳
**شکل۴-۱۱.** محاسبه دمای خوانده شده بر حسب دمای واقعی آزمایش..... ۱۱۳
**شکل۴-۱۲.** فشارسنج آنالوگ..... ۱۱۴
**شکل۴-۱۳.** فشارسنج دیجیتالی ..... ۱۱۵
**شکل۴-۱۴.** حمام سردکن..... ۱۱۷
**شکل۴-۱۵.** پمپ خلأ..... ۱۱۸
**شکل۴-۱۶.** نمایش‌گر لمسی جهت کنترل دما و فشار و کنترل بخش‌های مختلف دستگاه..... ۱۱۹
**شکل۴-۱۷.** سامانه‌ی جمع‌آوری داده‌ها..... ۱۱۹
**شکل۴-۱۸.** کپسول گاز متان و کپسول گاز دی‌اکسیدکربن برای تشکیل هیدرات گازی از این گازها..... ۱۲۲
**شکل۴-۱۹.** THF استفاده شده برای انجام آزمایش‌ها تهیه شده از شرکت مرک آلمان ..... ۱۲۴
**شکل۴-۲۰.** TBAB استفاده شده برای انجام آزمایش‌ها تهیه شده از شرکت مرک آلمان..... ۱۲۵
**شکل۴-۲۱.** فرمول شیمیایی ماده فعال سطحی آنیونی با نام SDS..... ۱۲۶
**شکل۴-۲۲.** SDS استفاده شده برای انجام آزمایش‌ها تهیه شده از شرکت مرک آلمان..... ۱۲۶
**شکل۴-۲۳.** فرمول شیمیایی ماده فعال سطحی کاتیونی با نامDTAB..... ۱۲۷
**شکل۴-۲۴.** DTAB استفاده شده برای انجام آزمایش‌ها تهیه شده از شرکت مرک آلمان ..... ۱۲۷

**شکل۴-۲۵.** فرمول شیمیایی ماده فعال سطحی غیریونی با نام TX-100 ..... ۱۲۸
**شکل۴-۲۶.** TX-100 استفاده شده برای انجام آزمایش‌ها تهیه شده از شرکت مرک آلمان ..... ۱۲۸
**شکل۴-۲۷.** آب مقطر دیونیزه شده، استفاده شده برای انجام آزمایش‌ها، تهیه شده از شرکت بحر زلال ایران ..... ۱۲۹
**شکل۴-۲۸.** نمایی از نرم افزار HWHYD محصول انستیتوی نفت دانشگاه هریوت وات، برای
محاسبات تعادلی هیدرات برای گازها و افزودنی‌ها و بازدارنده‌های مختلف در شرایط عملیاتی مختلف ..... ۱۳۰
**شکل۴-۲۹.** منحنی فشار تعادلی هیدرات $CO_2$ به دست آمده از نتایج نرم افزار HWHYD و نیز منحنی
فشار اشباع $CO_2$ به دست آمده از معادله آنتوان ..... ۱۳۱
**شکل۴-۳۰.** منحنی فشار تعادلی هیدرات متان، به دست آمده از نتایج نرم افزار HWHYD ..... ۱۳۱
**شکل۴-۳۱.** ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۰۱± گرم ..... ۱۳۴
**شکل۴-۳۲.** بورت برای اندازه گیری مقدار آب و تزریق این مقدار به داخل رآکتور ..... ۱۳۵

## فصل۵ نتایج و بحث ۱۳۸

**شکل۵-۱.** کاهش فشار $CO_2$ در اثر رشد کریستال‌های هیدرات در دمای ۲ درجه سلسیوس.
شیب نمودار، نشان دهنده‌ی سرعت تشکیل هیدرات است ..... ۱۳۹
**شکل۵-۲.** مقدار مول گاز مصرف شده برای $CO_2$ به خاطر حضور مولکول‌های گازی در ساختار هیدرات، در
دمای ۲ درجه سلسیوس. شیب نمودار، نشان دهنده‌ی سرعت تشکیل هیدرات است ..... ۱۴۰
**شکل۵-۳.** تغییرات فشار بر حسب زمان برای تشکیل هیدرات متان با در نظر گرفتن حلالیت متان
در لحظات اول و زمان القاء ..... ۱۴۲
**شکل۵-۴.** کاهش فشار متان در اثر رشد کریستال‌های هیدرات در دمای ۲ درجه سلسیوس ..... ۱۴۲
**شکل۵-۵.** مقدار مول گاز مصرف شده برای متان به خاطر حضور مولکول‌های گازی در ساختار هیدرات در
دمای ۲ درجه سلسیوس ..... ۱۴۳
**شکل۵-۶.** مقدار مول مصرفی دی‌اکسیدکربن و متان به خاطر تشکیل هیدرات با آب خالص ..... ۱۴۴
**شکل۵-۷.** غلظت اضافی سطح برای دی‌اکسیدکربن در دماهای مختلف ..... ۱۴۶
**شکل۵-۸.** غلظت اضافی سطح برای متان در دماهای مختلف ..... ۱۴۶
**شکل۵-۹.** کشش‌سطحی آب و متان، کشش‌سطحی آب و دی‌اکسیدکربن ..... ۱۴۷
**شکل۵-۱۰.** اثر سرعت هم‌زن بر سرعت تشکیل هیدرات $CO_2$ در دمای $^0C$ ۱ ..... ۱۴۹
**شکل۵-۱۱.** اثر سرعت هم‌زن بر سرعت تشکیل هیدرات $CO_2$ در دمای $^0C$ ۲ ..... ۱۵۱
**شکل۵-۱۲.** اثر سرعت هم‌زن بر سرعت تشکیل هیدرات $CO_2$ در دمای $^0C$ ۳ ..... ۱۵۲
**شکل۵-۱۳.** اثر سرعت هم‌زن بر سرعت تشکیل هیدرات $CO_2$ در دمای $^0C$ ۴ ..... ۱۵۲
**شکل۵-۱۴.** حلالیت گاز $CO_2$ در دما و فشارهای تشکیل هیدرات ..... ۱۵۴
**شکل۵-۱۵.** اثر سرعت هم‌زن بر سرعت تشکیل هیدرات متان در دمای $^0C$ ۲ ..... ۱۵۶
**شکل۵-۱۶.** ثابت سرعت رشد هیدرات برای تشکیل هیدرات متان و دی‌اکسیدکربن ..... ۱۵۸
**شکل۵-۱۷.** اثر فشار اولیه تشکیل هیدرات بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در دمای $^0C$ ۲ ..... ۱۵۹
**شکل۵-۱۸.** اثر فشار اولیه تشکیل هیدرات بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسید کربن در دمای $^0C$ ۳ ..... ۱۵۹
**شکل۵-۱۹.** اثر فشار اولیه تشکیل هیدرات بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسید کربن در دمای $^0C$ ۴ ..... ۱۶۰
**شکل۵-۲۰.** اثر فشار اولیه تشکیل هیدرات بر سرعت تشکیل هیدرات متان در دمای $^0C$ ۲ و سرعت هم‌زن
۶۰۰ rpm ..... ۱۶۱

**شکل۵-۲۱.** اثر فشار اولیه تشکیل هیدرات بر سرعت تشکیل هیدرات متان در دمای $^{0}C$ ۲ و سرعت همزن ۸۰۰ rpm ..... ۱۶۱
**شکل۵-۲۲.** اثر SDS بر روی سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در دمای $^{0}C$ ۲ و در سرعت همزن ۴۰۰rpm ..... ۱۶۴
**شکل۵-۲۳.** اثر DTAB بر روی سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در دمای $^{0}C$ ۲ و در سرعت همزن ۴۰۰rpm ..... ۱۶۵
**شکل۵-۲۴.** اثر TX-100 بر روی سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در دمای $^{0}C$ ۲ و در سرعت همزن ۴۰۰rpm ..... ۱۶۶
**شکل۵-۲۵.** اثر SDS بر روی سرعت تشکیل هیدرات متان در دمای $^{0}C$ ۲ و در سرعت همزن ۴۵۰rpm ..... ۱۶۷
**شکل۵-۲۶.** اثر DTAB بر روی سرعت تشکیل هیدرات متان در دمای $^{0}C$ ۲ و در سرعت همزن ۴۵۰rpm ..... ۱۶۹
**شکل۵-۲۷.** اثر TX-100 بر روی سرعت تشکیل هیدرات متان در دمای $^{0}C$ ۲ و در سرعت همزن ۴۵۰rpm ... ۱۷۰
**شکل۵-۲۸.** شبیه‌سازی مولکولی برای سامانه دی‌اکسیدکربن فشرده شده و آب در حضور ماده فعال سطحی $PFPE\text{-}COO^{-}NH4^{+}$ . فاز بالا دی اکسیدکربن و فاز پایین آب است ..... ۱۷۲
**شکل۵-۲۹.** کشش سطحی برای آب و دی‌اکسیدکربن در دمای $^{0}C$ ۴۰ ..... ۱۷۳
**شکل۵-۳۰.** کشش سطحی برای آب و دی‌اکسیدکربن در دمای $^{0}C$ ۴۰ در حضور ماده فعال سطحی Tween-20 ..... ۱۷۳
**شکل۵-۳۱.** جذب $DS^{-}$ روی سطح کریستال‌های هیدرات تتراهیدروفوران ..... ۱۷۵
**شکل۵-۳۲.** جذب $DS^{-}$ روی سطح کریستال‌های هیدرات سیکلوپنتان ..... ۱۷۵
**شکل۵-۳۳.** مراحل جذب $DS^{-}$ و $DTA^{+}$ روی سطح کریستال‌های هیدرات سیکلوپنتان ..... ۱۷۶
**شکل۵-۳۴.** غلظت SDS روی سطح کریستال‌های هیدرات سیکلوپنتان ..... ۱۷۸
**شکل۵-۳۵.** غلظت DTAB روی سطح کریستال‌های هیدرات سیکلوپنتان ..... ۱۷۸
**شکل۵-۳۶.** رقابت جذب بین بی‌کربنات و $DS^{-}$ روی سطح کریستال‌های تتراهیدروفوران الف- در غلظت‌های کم بی‌کربنات ب- در غلظت بالای بی‌کربنات ..... ۱۷۹
**شکل۵-۳۷.** اثر THF بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در غلظت‌های خیلی پایین در دمای $^{0}C$ ۲ ..... ۱۸۱
**شکل۵-۳۸.** اثر THF بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در غلظت‌های پایین در دمای $^{0}C$ ۲ ..... ۱۸۳
**شکل۵-۳۹.** اثر TBAB بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در غلظت‌های خیلی پایین در دمای $^{0}C$ ۲ ... ۱۸۴
**شکل۵-۴۰.** مقایسه اثر THFو TBAB بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در دمای $^{0}C$ ۲ ..... ۱۸۵
**شکل۵-۴۱.** اثر THF بر سرعت تشکیل هیدرات متان در غلظت‌های خیلی پایین در دمای $^{0}C$ ۲ ..... ۱۸۶
**شکل۵-۴۲.** اثر TBAB بر سرعت تشکیل هیدرات متان در غلظت‌های خیلی پایین در دمای $^{0}C$ ۲ ..... ۱۸۷
**شکل۵-۴۳.** مقایسه اثر THF و TBAB بر سرعت تشکیل هیدرات متان در دمای $^{0}C$ ۲ ..... ۱۸۸
**شکل۵-۴۴.** اثر THF بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در غلظت ۲ درصدمولی، دمای $^{0}C$ ۷، فشار اولیه ۱۹/۲ بار و در سرعت همزن ۸۰۰ دور بر دقیقه ..... ۱۸۹
**شکل۵-۴۵.** اثر THF بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در غلظت ۲ درصدمولی، دمای $^{0}C$ ۸، فشار اولیه ۲۰/۹ بار و در سرعت همزن ۸۰۰ دور بر دقیقه ..... ۱۹۰
**شکل۵-۴۶.** اثر THF بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در غلظت ۲ درصدمولی، دمای $^{0}C$ ۹، فشار اولیه ۲۳/۲ بار و در سرعت همزن ۸۰۰ دور بر دقیقه ..... ۱۹۰
**شکل۵-۴۷.** اثر THF بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در غلظت ۲ درصدمولی، دمای $^{0}C$ ۱۰، فشار اولیه ۲۴/۸ بار و در سرعت همزن ۸۰۰ دور بر دقیقه ..... ۱۹۱

**شکل۵-۴۸.** اثر THF بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در غلظت ۲ درصدمولی، دمای $^0C$ ۱۱، فشار اولیه ۲۵/۹ بار و در سرعت هم‌زن ۸۰۰ دور بر دقیقه..... ۱۹۱
**شکل۵-۴۹.** اثر THF بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در غلظت ۲ درصدمولی، دمای $^0C$ ۱۲، فشار اولیه ۲۶/۶ بار و در سرعت هم‌زن ۸۰۰ دور بر دقیقه..... ۱۹۲
**شکل۵-۵۰.** اثر THF بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در غلظت ۳ درصدمولی، دمای $^0C$ ۸، فشار اولیه ۲۰/۹ بار و در سرعت هم‌زن ۸۰۰ دور بر دقیقه..... ۱۹۳
**شکل۵-۵۱.** اثر THF بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در غلظت ۳ درصدمولی، دمای $^0C$ ۱۱، فشار اولیه ۲۰/۴ بار و در سرعت هم‌زن ۸۰۰ دور بر دقیقه..... ۱۹۳
**شکل۵-۵۲.** اثر THF بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در غلظت ۳ درصدمولی، دمای $^0C$ ۱۱، فشار اولیه ۲۵/۷ بار و در سرعت هم‌زن ۸۰۰ دور بر دقیقه..... ۱۹۴
**شکل۵-۵۳.** اثر THF بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در غلظت ۴ درصدمولی، دمای $^0C$ ۱۱، فشار اولیه ۲۵/۷ بار و در سرعت هم‌زن ۸۰۰ دور بر دقیقه..... ۱۹۴
**شکل۵-۵۴.** اثر THF بر سرعت تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در غلظت ۵/۵۶ درصدمولی، دمای $^0C$ ۱۱، فشار اولیه ۲۵/۹ بار و در سرعت هم‌زن ۸۰۰ دور بر دقیقه..... ۱۹۵
**شکل۵-۵۵.** نحوه‌ی پر شدن حفره‌های ساختار II در تشکیل هیدرات هیدروژن با توجه به غلظت تترا هیدروفوران..... ۱۹۷

# فهرست جداول


**فصل۱ هیدرات گازی** ۱

**جدول۱-۱.** نسبت اندازه مولکول مهمان به اندازه حفره در ساختارهای I و II ..... ۲۱

**جدول۱-۲.** برآورد هزینه‌ها جهت جداسازی $CO_2$ از مخلوط گازی برای دو روش جداسازی از طریق تشکیل هیدرات و جداسازی با روش جذب آمین ..... ۲۷

**فصل۲ سینتیک تشکیل هیدرات** ۴۷

**جدول۲-۱.** حلالیت و گرمای انحلال چند گاز در آب در شرایط استاندارد (فشار ۱ bar و دمای $^0C$ ۲۵) ..... ۵۱

**جدول۲-۲.** پارامترهای استفاده شده در شکل۲-۱۵ ..... ۶۸

**جدول۲-۳.** تأثیر نوع آب استفاده شده بر روی زمان تأخیر در تشکیل هیدرات متان ..... ۷۹

**فصل۳ اثرافزودنی‌ها بر سینتیک تشکیل هیدرات** ۸۳

**جدول۳-۱.** مروری بر منابع مختلف برای بررسی اثر مواد افزودنی مختلف بر سرعت تشکیل هیدرات ..... ۱۰۱

**فصل۴ شرح دستگاه، مواد افزودنی مورد استفاده و روش انجام آزمایش‌ها** ۱۰۴

**جدول۴-۱.** دمای انجماد مخلوط آب و اتیلن گلایکول در غلظت‌های مختلف ..... ۱۱۶

**جدول۴-۲.** گازها و مواد افزودنی استفاده شده برای انجام آزمایش‌ها ..... ۱۲۹

**فصل۵ نتایج و بحث** ۱۳۸

**جدول۵-۱.** شرایط انجام آزمایش برای دی‌اکسیدکربن و متان ..... ۱۴۴

**جدول۵-۲.** شرایط تشکیل هیدرات و سرعت اولیه تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در سرعت‌های هم‌زن مختلف در دمای $^0C$ ۱ ..... ۱۵۰

**جدول۵-۳.** شرایط تشکیل هیدرات و سرعت اولیه تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در سرعت‌های هم‌زن مختلف در دمای $^0C$ ۲ ..... ۱۵۱

**جدول۵-۴.** شرایط تشکیل هیدرات و سرعت اولیه تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در سرعت‌های هم‌زن مختلف در دمای $^0C$ ۳ و $^0C$ ۴ ..... ۱۵۳

**جدول۵-۵.** شرایط تشکیل هیدرات و سرعت اولیه تشکیل هیدرات متان در سرعت‌های هم‌زن مختلف در دمای $^0C$ ۲ ..... ۱۵۶

**جدول۵-۶.** شرایط تشکیل هیدرات و سرعت اولیه تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکرین در فشارهای اولیه مختلف ..... ۱۶۰

**جدول۵-۷.** شرایط تشکیل هیدرات و سرعت اولیه تشکیل هیدرات متان در فشارهای اولیه مختلف ..... ۱۶۲
**جدول۵-۸.** شرایط تشکیل هیدرات و سرعت اولیه تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در حضور SDS در غلظت‌های مختلف و در دور همزن ۴۰۰ rpm ..... ۱۶۴
**جدول۵-۹.** شرایط تشکیل هیدرات و سرعت اولیه تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در حضور DTAB در غلظت‌های مختلف و در سرعت همزن ۴۰۰ rpm ..... ۱۶۵
**جدول۵-۱۰.** شرایط تشکیل هیدرات و سرعت اولیه تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در حضور TX-100 در غلظت‌های مختلف و در سرعت همزن ۴۰۰ rpm ..... ۱۶۶
**جدول۵-۱۱.** شرایط تشکیل هیدرات و سرعت اولیه تشکیل هیدرات متان در حضور SDS در غلظت‌های مختلف و در سرعت همزن ۴۵۰rpm ..... ۱۶۸
**جدول۵-۱۲.** شرایط تشکیل هیدرات و سرعت اولیه تشکیل هیدرات متان در حضور DTAB در غلظت‌های مختلف و در سرعت همزن ۴۵۰rpm ..... ۱۷۰
**جدول۵-۱۳.** شرایط تشکیل هیدرات و سرعت اولیه تشکیل هیدرات متان در حضور TX-100 در غلظت‌های مختلف و در سرعت همزن ۴۵۰rpm ..... ۱۷۱
**جدول۵-۱۴.** شرایط تشکیل هیدرات و سرعت اولیه تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در حضور THFدر غلظت‌های مختلف و در سرعت همزن ۸۰۰rpm ..... ۱۸۳
**جدول۵-۱۵.** شرایط تشکیل هیدرات و سرعت اولیه تشکیل هیدرات دی‌اکسیدکربن در حضور TBAB در غلظت‌های مختلف و در سرعت همزن ۸۰۰rpm ..... ۱۸۴
**جدول۵-۱۶.** شرایط تشکیل هیدرات و سرعت اولیه تشکیل هیدرات متان در حضور THF در غلظت‌های مختلف و در سرعت همزن ۸۰۰rpm ..... ۱۸۶
**جدول۵-۱۷.** شرایط تشکیل هیدرات و سرعت اولیه تشکیل هیدرات متان در حضور TBAB در غلظت‌های مختلف و در سرعت همزن ۸۰۰rpm ..... ۱۸۷

# فصل۱

# هیدرات گازی