



دانشگاه صنعتی شیراز

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته مهندسی شیمی (گرایش گاز)

بررسی آزمایشگاهی شرایط تشکیل ساختار H هیدرات به همراه

گاز کمکی متان

بوسیله:

آیدین علی پور

استاد راهنما:

دکتر جعفر جوانمردی

استاد مشاور:

دکتر محمدرضا طلاق

شهریور ۱۳۹۱

بسمه تعالی

بررسی آزمایشگاهی شرایط تشکیل ساختار H هیدرات به همراه
گاز کمکی متان

پایان نامه ارائه شده به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی

توسط:

آیدین علی پور

برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

گروه مهندسی شیمی (گرایش گاز)، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز
دانشگاه صنعتی شیراز

ارزیابی شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دکتر جعفر جوانمردی، دانشیار مهندسی شیمی (استاد راهنما).....

دکتر محمد رضا طلاق، استادیار مهندسی شیمی (استاد مشاور).....

دکتر سید حسام نجیبی، دانشیار مهندسی شیمی (استاد مدعو از دانشگاه صنعت نفت اهواز).....

مدیر امور آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه: مهندس نصرت الله علی قنبری

حق چاپ محفوظ و مخصوص به دانشگاه صنعتی شیراز است

سُبْحَانَكَ يَا مَلِكُ

تقدیم به:

پدر بزرگوار و مادر مهربانم،

آن دو فرشته ای که از خواسته هایشان گذشتند، سختی ها را به جان خریدند و خود را سپربلای مشکلات و ناملایمات کردند تا من به جایگاهی که اکنون در آن ایستاده ام برسم.

و

همسر عزیزم

سپاسگزاری:

به مصداق «من لم یسکر المخلوق لم یسکر الخالق» بسی شایسته است از استاد فریخته و فرزانه جناب آقای دکتر جوانمردی که با کرامتی چون خورشید سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گشتن سرای علم و دانش را بار اهنمایی های کار ساز و سازنده بارور ساختند، تقدیر و تشکر نمایم.

همیشه توست اندیشه ات مظفر باد

معلمقامت ز عرش برتر باد

صحیفه های سخن از تو علم پرور باد

به نکته های دلاویز و گفته های بلند

این پایان نامه تحت حمایت مالی و پشتیبانی شرکت ملی گاز ایران به اتمام رسیده است بدین وسیله از زحمات آن شرکت تقدیر و تشکر به جامی آورم.

هم چنین از کمک های فراوان جناب آقای دکتر اسلامی نش نهایت تشکر را دارم.

چکیده

بررسی آزمایشگاهی شرایط تشکیل ساختار H هیدرات به همراه گاز کمکی متان

به وسیله:

آیدین علی پور

در این کار شرایط تشکیل ساختار H هیدرات متان با استفاده از روش ترمودینامیکی واندروالس-پلاتیو بررسی شده و با داده‌های آزمایشگاهی سایر محققین مقایسه شده است. علاوه بر این، شرایط تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور سیکلواکتان، ۳ و ۳-دی متیل-۱-بوتن، ۲-پنتانول و ۳-پنتانول به طور آزمایشگاهی اندازه‌گیری شده است. داده‌های آزمایشگاهی در محدوده فشاری ۲۰ تا ۷۰ بار به دست آمده‌اند. داده‌های آزمایشگاهی بدست آمده برای سیکلواکتان و ۳ و ۳-دی متیل-۱-بوتن با داده‌های آزمایشگاهی سایر محققین و مدل‌های ترمودینامیکی مقایسه شده و تطابق خوبی مشاهده شده است. اما برای دو سیستم ۲-پنتانول و ۳-پنتانول نتایج آزمایشگاهی بدست آمده نشان داد که این دو هیدروکربن به جای اینکه به عنوان یک تشکیل دهنده ساختار H هیدرات، عمل کنند، مانند یک بازدارنده ترمودینامیکی برای ساختار I متان عمل کردند.

فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|------|--------------------------------------|
| ۱ | فصل اول: مقدمه‌ای بر هیدرات‌های گازی |
| ۲ | ۱-۱- هیدرات گازی |
| ۳ | ۲-۱- تاریخچه هیدرات |
| ۴ | ۳-۱- کاربردهای هیدرات |
| ۶ | ۱-۳-۱- ذخیره سازی و انتقال هیدرات |
| ۷ | ۱-۱-۳-۱- ذخیره گاز متان |
| ۷ | ۴-۱- فرایند تشکیل و تجزیه هیدرات |
| ۱۱ | ۵-۱- شرایط تشکیل هیدرات |
| ۱۲ | ۶-۱- ساختارهای هیدرات |
| ۱۳ | ۱-۶-۱- حفره‌های تشکیل دهنده هیدرات |
| ۱۴ | ۲-۶-۱- اندازه مولکول‌های مهمان |
| ۱۶ | ۳-۶-۱- ساختار I |
| ۱۷ | ۴-۶-۱- ساختار II |
| ۱۹ | ۵-۶-۱- ساختار H |
| ۲۳ | ۷-۱- روش‌های جلوگیری از تشکیل هیدرات |
| ۲۴ | ۱-۷-۱- انواع بازدارنده‌ها |
| ۲۴ | ۱-۱-۷-۱- بازدارنده‌های ترمودینامیکی |
| ۲۶ | ۲-۱-۷-۱- بازدارنده‌های سینتیکی |
| ۲۷ | ۸-۱- ضرورت و هدف از انجام این تحقیق |
| ۲۸ | فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته |

| | |
|----|--|
| ۳۳ | فصل سوم: مدل سازی ترمودینامیکی |
| ۳۴ | ۱-۳- مقدمه |
| ۳۴ | ۲-۳- مدل ترمودینامیکی واندوالس- پلاتیو |
| ۳۵ | ۱-۲-۳- محاسبه اختلاف پتانسیل شیمیایی بین شبکه خالی از هیدرات و فاز یخ یا آب مایع ($\Delta\mu_w^{\beta-L}$) |
| ۳۷ | ۲-۲-۳- محاسبه اختلاف پتانسیل آب بین شبکه خالی از هیدرات و فاز هیدرات ($\Delta\mu_w^{\beta-H}$) |
| ۴۰ | ۱-۲-۲-۳- محاسبه فوگاسیته اجزا |
| ۴۵ | ۳-۳- الگوریتم محاسبات پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات |
| ۴۸ | فصل چهارم: نتایج، بحث و پیشنهادات |
| ۴۹ | ۱-۴- نتایج پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات‌های گازی ساختار H در حضور متان به عنوان گاز کمکی با استفاده از روش های ترمودینامیکی |
| ۶۳ | ۲-۴- بررسی آزمایشگاهی شرایط تشکیل ساختار H هیدرات به همراه گاز کمکی متان |
| ۶۳ | ۱-۲-۴- تجهیزات آزمایشگاهی و مواد مصرفی |
| ۶۸ | ۲-۲-۴- آماده سازی سیستم جهت انجام هر آزمایش |
| ۶۸ | ۳-۲-۴- روش انجام آزمایش های تجربی بررسی شرایط تعادلی تجزیه هیدرات |
| ۷۰ | ۴-۲-۴- روش انجام آزمایش در این تحقیق |
| ۷۳ | ۵-۲-۴- نتایج آزمایشگاهی |
| ۷۳ | ۱-۵-۲-۴- شرایط تعادلی تجزیه هیدرات متان در حضور آب خالص |
| ۷۴ | ۲-۵-۲-۴- شرایط تعادلی ساختار H هیدرات متان در حضور سیکلواکتان |

- ۷۵ ۴-۲-۵-۳-شرایط تعادلی ساختار H هیدرات متان در حضور
۳و۳-دی‌متیل-۱-بوتن
- ۷۶ ۴-۲-۵-۴-شرایط تعادلی تجزیه هیدرات متان در حضور ۲-پنتانون
- ۷۷ ۴-۲-۵-۵-شرایط تعادلی تجزیه هیدرات متان در حضور ۳-پنتانون
- ۷۸ ۴-۳-بحث و نتیجه گیری
- ۷۹ ۴-۴-پیشنهادات
- ۸۰ فهرست منابع

فهرست جدول ها

| صفحه | عنوان |
|------|---|
| ۷ | (جدول ۱-۱) مقایسه ذخیره متان در ساختارهای مختلف |
| ۱۴ | (جدول ۲-۱) مشخصات هندسی حفره ها |
| ۲۲ | (جدول ۳-۱) نسبت قطر مولکولی به قطر حفره در ساختار H |
| ۳۶ | (جدول ۱-۳) مقادیر پارامترهای تغییر فاز برای ساختار H هیدرات |
| ۳۹ | (جدول ۲-۳) پارامترهای مورد نیاز ساختار H هیدرات |
| ۳۹ | (جدول ۳-۳) پارامترهای کیهارا |
| ۴۳ | (جدول ۴-۳) پارامترهای r و q در معادله UNIFAC |
| ۵۰ | (جدول ۱-۴) داده‌های آزمایشگاهی بررسی شده |
| ۶۲ | (جدول ۲-۴) درصد میانگین انحراف مطلق دمای تشکیل ساختار H هیدرات متان |
| ۶۷ | (جدول ۳-۴) درصد خلوص و شرکت فراهم کننده مواد |

فهرست شکل ها

| صفحه | عنوان |
|------|--|
| ۵ | (شکل ۱-۱) مخازن هیدرات‌های گازی جهان |
| ۸ | (شکل ۲-۱) نمودار تعادلی تشکیل کریستالیزاسیون |
| ۹ | (شکل ۳-۱) نمودار تعادلی تشکیل هیدرات |
| ۱۰ | (شکل ۴-۱) میزان مصرف گاز بر حسب زمان در فرایند تشکیل هیدرات |
| ۱۱ | (شکل ۵-۱) تغییر فشار بر حسب دما در فرایند تشکیل هیدرات متان |
| ۱۳ | (شکل ۶-۱) انواع حفره های موجود در ساختارهای هیدرات |
| ۱۵ | (شکل ۷-۱) مقایسه اندازه مولکول مهمان و حفره‌های اشغال شده در ساختارهای مختلف با استفاده از روش XRD |
| ۱۶ | (شکل ۸-۱) حفره‌های موجود در هیدرات گازی و نحوه‌ی قرارگرفتن آنها در سه نوع ساختار مختلف هیدرات |
| ۱۷ | (شکل ۹-۱) تصویر ساختار I |
| ۱۸ | (شکل ۱۰-۱) تصویر ساختار II |
| ۱۸ | (شکل ۱۱-۱) تصویر تشکیل شده ساختار II توسط لایه‌ای از حفره های 5^{12} و لایه‌ی تشکیل شده توسط حفره های 5^{12} و $5^{12}6^4$ |
| ۲۰ | (شکل ۱۲-۱) تصویر ساختار H |
| ۲۰ | (شکل ۱۳-۱) تصویر از بالای ساختار H |
| ۲۱ | (شکل ۱۴-۱) نمای جانبی ساختار H |
| ۲۱ | (شکل ۱۵-۱) تصویر تشکیل ساختار H توسط لایه‌ای از حفره های 5^{12} و لایه‌ی تشکیل شده توسط حفره های $5^{12}6^8$ و $4^35^66^3$ |
| ۲۵ | (شکل ۱۶-۱) مقایسه اثر بازدارندگی متانول بر روی دما و فشار تشکیل هیدرات سولفید هیدروژن |
| ۲۵ | (شکل ۱۷-۱) مقایسه اثر بازدارندگی اتیلن گلیکول بر روی دما و فشار تشکیل هیدرات متان |
| ۲۷ | (شکل ۱۸-۱) بازدارنده‌های سینتیکی مختلف |
| ۳۴ | (شکل ۱-۳) شماتیک مدل واندروالس-پلاتیو |

- ۴۶ (شکل ۳-۲) الگوریتم محاسباتی پیش بینی شرایط تشکیل ساختار H هیدرات
- ۵۱ (شکل ۴-۱) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور ۲-متیل بوتان (ایزوپنتان)
- ۵۲ (شکل ۴-۲) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور ۲و۲-دی متیل بوتان (نئوهگزان)
- ۵۲ (شکل ۴-۳) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور ۲و۳-دی متیل بوتان
- ۵۳ (شکل ۴-۴) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور ۲و۳-تری متیل بوتان
- ۵۳ (شکل ۴-۵) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور ۲و۲-دی متیل پنتان
- ۵۴ (شکل ۴-۶) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور ۳و۳-دی متیل پنتان
- ۵۴ (شکل ۴-۷) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور متیل سیکلوپنتان
- ۵۵ (شکل ۴-۸) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور اتیل سیکلوپنتان
- ۵۵ (شکل ۴-۹) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور متیل سیکلوهگزان
- ۵۶ (شکل ۴-۱۰) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور سیس-۱و۲-دی متیل سیکلوهگزان
- ۵۶ (شکل ۴-۱۱) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور ۱و۱-دی متیل سیکلوهگزان
- ۵۷ (شکل ۴-۱۲) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور اتیل سیکلوهگزان
- ۵۷ (شکل ۴-۱۳) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور سیکلوهپتان
- ۵۸ (شکل ۴-۱۴) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور سیکلواکتان
- ۵۸ (شکل ۴-۱۵) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور آدامانتان

- ۵۹ (شکل ۴-۱۶) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور ۲ و ۳-دی متیل-۱-بوتن
- ۵۹ (شکل ۴-۱۷) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور ۳ و ۳-دی متیل-۱-بوتن
- ۶۰ (شکل ۴-۱۸) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور سیکلوپنتن
- ۶۰ (شکل ۴-۱۹) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور سیکلواکتان
- ۶۱ (شکل ۴-۲۰) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادل تشکیل ساختار H هیدرات متان در حضور ۳ و ۳-دی متیل-۱-بوتین
- ۶۴ (شکل ۴-۲۱) سلول تعادلی
- ۶۴ (شکل ۴-۲۲) سلول تعادلی داخل آزمایشگاه
- ۶۶ (شکل ۴-۲۳) نمای کلی سیستم آزمایشگاه هیدرات
- ۶۷ (شکل ۴-۲۴) تصویری از مجموعه آزمایشگاهی هیدرات
- ۶۹ (شکل ۴-۲۵) نمودار دما-فشار در یک فرایند حجم ثابت تولید هیدرات
- ۷۱ (شکل ۴-۲۶) تغییرات دما بر حسب زمان
- ۷۱ (شکل ۴-۲۷) تغییرات فشار بر حسب زمان
- ۷۲ (شکل ۴-۲۸) تغییرات فشار بر حسب دما
- ۷۳ (شکل ۴-۲۹) داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور آب خالص
- ۷۴ (شکل ۴-۳۰) نقاط آزمایشگاهی شرایط تعادلی تجزیه ساختار H هیدرات متان در حضور سیکلواکتان
- ۷۵ (شکل ۴-۳۱) نقاط آزمایشگاهی شرایط تعادلی تجزیه ساختار H هیدرات متان در حضور ۳ و ۳-دی متیل-۱-بوتن
- ۷۶ (شکل ۴-۳۲) نقاط آزمایشگاهی شرایط تعادلی تجزیه هیدرات متان در حضور ۲-پنتانول
- ۷۷ (شکل ۴-۳۳) نقاط آزمایشگاهی شرایط تعادلی تجزیه هیدرات متان در حضور ۳-پنتانول

فهرست نشانه های اختصاری

| | |
|---|------------|
| شعاع هسته کروی A^o ; پارامتر جذب انرژی | a |
| ثابت لانگمویر جزء Z در حفره نوع m | C_{mj} |
| فوغاسیته اجزا در فاز هیدرات | f_j |
| انرژی آزاد گیبس اضافی | g_0^E |
| ثابت بولتزمن، $1/38.066 \times 10^{-23}$ | k |
| تعداد حفره ها در واحد شبکه هیدرات | $N.Cavity$ |
| تعداد اجزایی که می توانند به ساختار شبکه وارد می شوند | N_C |
| فشار | P |
| فشار مرجع | P_0 |
| فشار بحرانی | P_C |
| فاصله شعاعی از مرکز حفره ها | r |
| ثابت جهانی گازها، $8.314(J/mol.K)$; شعاع متوسط حفره ها | R |
| دما | T |
| نقطه انجماد آب (بر حسب درجه حرارت مطلق) | T_0 |
| دمای بحرانی | T_C |
| دمای کاهیده | T_r |
| جزء مولی در فاز آب | x_w |
| عدد همسایگی هر حفره ; فاکتور تراکم پذیری | Z |

فهرست حروف یونانی

| | |
|--|---------------------------|
| پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات | μ_w^H |
| پتانسیل شیمیایی آب در شبکه خالی از هیدرات | μ_w^β |
| پتانسیل شیمیایی آب در فاز مایع | μ_w^L |
| پتانسیل شیمیایی آب در فاز یخ | μ_w^I |
| اختلاف پتانسیل شیمیایی آب بین شبکه خالی از هیدرات و فاز هیدرات | $\Delta\mu_w^{\beta-H}$ |
| اختلاف پتانسیل شیمیایی آب بین شبکه خالی از هیدرات و فاز یخ (یا آب مایع) | $\Delta\mu_w^{\beta-I/L}$ |
| اختلاف پتانسیل شیمیایی آب بین شبکه خالی از هیدرات و آب به صورت فاز یخ (یا آب مایع) در دمای $273/15 K$ (حالت مرجع, $P=0$) | $\Delta\mu_w^0$ |
| اختلاف آنتالپی مولی آب بین شبکه خالی از هیدرات و یخ (یا آب مایع) | $\Delta h_w^{\beta-I/L}$ |
| اختلاف آنتالپی مولی آب بین شبکه خالی از هیدرات و آب به صورت فاز یخ (یا آب مایع) در دمای $273/15 K$ (حالت مرجع, $P=0$) | Δh_w^0 |
| اختلاف حجم مولی آب بین شبکه خالی از هیدرات و یخ (یا آب مایع) | $\Delta v_w^{\beta-I/L}$ |
| اختلاف ظرفیت گرمایی آب بین شبکه خالی از هیدرات و یخ (یا آب مایع) | ΔC_{p_w} |
| اختلاف ظرفیت گرمایی آب بین شبکه خالی از هیدرات و آب به صورت فاز یخ (یا آب مایع) در دمای $273/15 K$ (حالت مرجع, $P=0$) | $\Delta C_{p_w}^0$ |
| ضریب فوگاسیته اجزا | ϕ_j |
| ضریب فعالیت آب | γ_w |
| ضریب فعالیت اجزا در هیدرات | γ_i |
| تعداد حفره های نوع m به ازاء هر مولکول آب در شبکه کریستالی هیدرات | ν_m |
| حجم مولی، (cm^3 / mol) | v |
| قطر برخورد A^0 | σ |
| عمق چاه انرژی A^0 | ε |
| تابع پتانسیل متقارن کروی | $\omega(r)$ |
| ضریب بی مرکزی | ω |

فصل اول

مقدمه‌ای بر هیدرات‌های گازی

۱-۱- هیدرات گازی

هیدرات‌های گازی مولکول‌های پیچیده کریستالی هستند که از مخلوط آب و مولکول‌های گاز با اندازه مناسب تشکیل می‌شوند. مولکول‌های آب (میزبان) بوسیله پیوند هیدروژنی، ساختارهای کریستالی ناپایداری با چندین حفره تشکیل می‌دهند. مولکول‌های گاز (مهمان) می‌توانند حفره‌های بلور را اشغال کرده و هنگامی که حداقل تعداد حفره‌ها اشغال شدند، ساختار کریستالی محکم خواهد شد و هیدرات‌های گازی جامد شکل می‌گیرد. مولکول‌های گازی تشکیل دهنده هیدرات، هیدروکربن‌هایی با تعداد کربن کم مانند متان، اتان، پروپان و گاز طبیعی می‌باشند. البته اخیراً بسیاری از هیدروکربن‌های سنگین توسط ساختار H می‌توانند در تشکیل هیدرات‌های گازی شرکت کنند (Sloan, 2008).

۱-۲- تاریخچه هیدرات

در سال ۱۷۷۸ جوزف پریستلی*، حین ترک آزمایشگاه در عصر زمستان، پنجره را باز رها کرده بود. وقتی به آزمایشگاه برگشت متوجه شد که بخارات SO_2 باعث اشباع شدن آب شده و یخ بسته است. در حالیکه این اتفاق برای HCL و SiF_4 نیفتاده بود. بنابراین اعتقاد بر این است که پریستلی بیش از سی سال قبل از اینکه دیوی هیدرات را کشف کند، آن را کشف کرده است. اما با توجه به اینکه آزمایش پریستلی به صورت معتبری ثبت نشده است، کشف هیدرات توسط دیوی[†] که به صورت مستقل انجام شده است، به عنوان نخستین مشاهده هیدرات تلقی می‌شود (Sloan, 2008).

سر دیوی همفری، اولین کسی بود که در سال ۱۸۱۱ در هنگام آزمایش سرد کردن یک محلول آبی اشباع کلر در دمای $40^{\circ}F$ متوجه تشکیل هیدرات کلر شد. از سال ۱۸۱۰ تا سال ۱۹۳۴ مطالعات انجام شده در زمینه هیدرات بر دو محور عمده زیر صورت گرفته است:

- ۱- شناسایی تمام ترکیباتی که می‌توانند هیدرات تشکیل دهند.
- ۲- توصیف کمی ترکیبات از نظر ترکیب درصد و خواص فیزیکی.

*Josef Priestley
†Sir Humphrey Davy

از سال ۱۹۳۴ به بعد تحقیقات در زمینه هیدرات به سمت یافتن روش‌هایی برای جلوگیری از تشکیل این پدیده در خطوط انتقال گاز سوق یافت. زیرا در آن زمان هامراشمیت* متوجه شد که گرفتگی خطوط انتقال لوله به دلیل تشکیل هیدرات است نه یخ زدگی (Sloan, ۲۰۰۸).

بنابراین از نظر تاریخی، تحقیقات انجام‌شده بر روی هیدرات‌های گاز طبیعی را می‌توان به سه دوره مهم زیر طبقه‌بندی نمود:

دوره اول:

این دوره از زمان کشف آن توسط سر همفری دیو در سال ۱۸۱۰ شروع شده و تا به حال ادامه دارد و مربوط به جالب بودن پدیده تشکیل هیدرات از نظر علمی است، چرا که تجمع آب و گاز در یک فاز جامد (هیدرات)، از نظر علمی پدیده قابل توجهی است. در سال‌های ۱۸۹۰-۱۹۰۰ اولین مطالعات بر روی هیدرات‌گازی آغاز شد.

دوره دوم:

تقریباً از سال ۱۹۳۴ با بیان اینکه تشکیل هیدرات باعث بسته شدن خطوط انتقال گاز طبیعی می‌باشد، شروع شده و تاکنون ادامه دارد. پس از کشف هامراشمیت، در مورد علت بسته شدن خطوط انتقال گاز، اولین کسانی که آزمایشات تجربی روی شرایط تشکیل هیدرات انجام داده‌اند و داده‌هایی از آن گزارش کرده‌اند، دیتون[†] و فروست[‡] بودند. در این دوره، هیدرات عمدتاً به عنوان مشکلی برای تولید کنندگان و فرآوران گاز طبیعی در نظر گرفته می‌شود. به عبارت دیگر، این بخش از تاریخچه هیدرات، اختصاص به مشکلات ناشی از تشکیل هیدرات در موارد ناخواسته است. در سالهای ۱۹۴۰-۱۹۳۰ کشف حضور هیدراتها در لوله‌های گاز، تاثیر مهم آنها در صنعت را آشکار نمود. اثرات مثبت و پتانسیل مفید هیدرات‌گازی تا دهه ۱۹۷۰ همچنان ناشناخته بود و تا آن زمان به هیدرات به عنوان یک عامل مزاحم مسدود کننده خطوط لوله نگریسته می‌شد.

دوره سوم:

از اواسط دهه ۱۹۶۰-۱۹۷۰ تاکنون، با کشف این موضوع آغاز شد که میلیونها سال است که تشکیل هیدرات به صورت طبیعی در طبیعت انجام می‌شود. این هیدراتها در نواحی قطبی یا اقیانوسهای عمیق و همچنین در خارج از جو زمین (سیارات دیگری نظیر مریخ) وجود دارند. در سال ۱۹۶۴، هیدرات متان تشکیل یافته طبیعی توسط یک خدمه کشتی حفاری از روسیه در مسویاخا (اسم لاتین) که یک میدان گازی در سیبری است کشف شد. پس از کشف

*Hamrerschmidt

†Deaton

‡Frost

هیدرات‌های طبیعی، توجه زیادی به این مساله معطوف گردید و دانشمندان در صدد یافتن مناطق دیگری که متان یخ زده در آنها وجود دارد، برآمدند. در سال‌های ۱۹۸۰-۱۹۷۰، هیدرات‌های متان در بستر اقیانوس یافت شد. در سال ۱۹۹۲ برنامه حفاری اقیانوس با هدف جستجوی هیدرات‌های ته نشین شده آغاز شد. به این ترتیب، آوردن نمونه‌های هیدرات به سطح زمین و انجام مطالعات روی آنها امکان پذیر گردید. به عنوان نتیجه، عصر حاضر محل تلاقی هر سه دوره تاریخچه هیدرات می‌باشد.

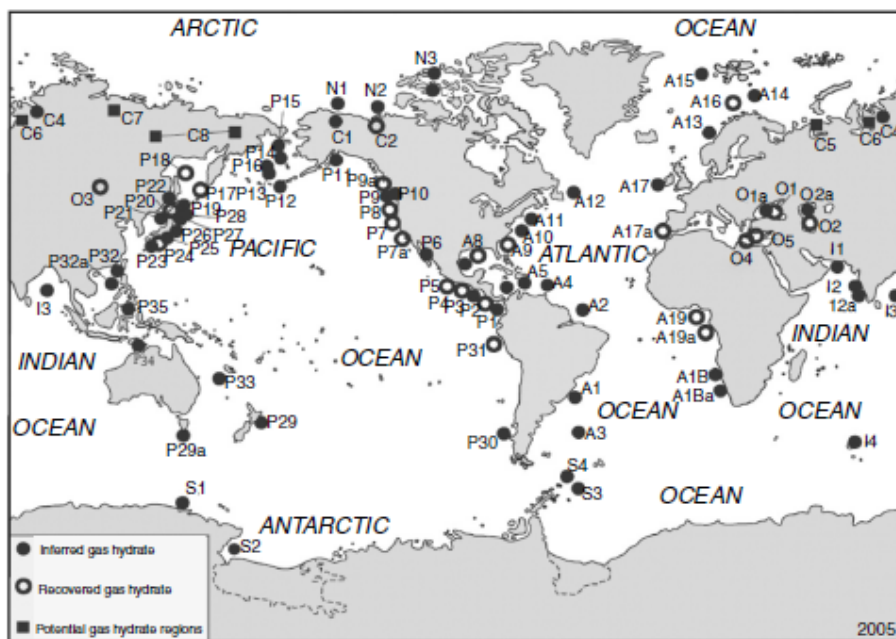
طی مدت یک قرن پس از کشف هیدرات تعداد مطالب منتشر شده طی این دوره تقریباً ۴۰ عدد گزارش شده‌است، در حالیکه در سال ۲۰۰۵ به تنهایی این عدد به ۴۰۰ رسیده‌است و این نشانگر اوج اهمیت و توجه به این مسأله در دنیای حاضر می‌باشد (Sloan, 2008).

۱-۳- کاربردهای هیدرات

هیدرات‌های گازی می‌توانند در خطوط انتقال در صنعت گاز و پتروشیمی، خطوط انتقال در کف اقیانوس‌ها تشکیل شوند و ضررهای اقتصادی جبران ناپذیری را به وجود آورند. چنانچه از زاویه‌ای دیگر به موضوع هیدرات‌های گازی نگاه شود، این پدیده دارای جنبه‌های مثبتی نیز می‌باشد که از سال ۱۹۶۵ تا کنون نظر بسیاری از محققین را به خود جلب کرده‌است. کشف مقدار زیادی هیدرات گازی در دامنه شمالی آلاسکا و پایین خلیج جنوب شرقی ایالات متحده آمریکا، این ایده را قوت می‌بخشد که هیدرات‌های گازی، منبع بسیار مهم انرژی در آینده محسوب می‌شوند. مقدار گاز ذخیره شده به صورت هیدرات در لایه‌های منجمد اعماق زمین $5/7 \times 10^{13}$ متر مکعب و در اعماق اقیانوسها 3×10^{15} متر مکعب می‌باشد (Soloviev and Ginsburg, 1995). بنابراین دستیابی به درصد کوچکی از این منبع سوخت عظیم، می‌تواند گاز طبیعی جهان را برای سال‌های متمادی تأمین کند. به نظر می‌رسد که میزان گاز در ذخایر هیدرات جهان بسیار بیشتر از حجم منابع دیگر انرژی است. Kvenvolden (2005) مناطقی در جهان که در آن مخازن هیدرات وجود دارد را به صورت زیر طبقه بندی نمود:

- ۱- مناطقی که در آن هیدرات شناسایی شده‌است (۲۳ محل).
- ۲- مناطقی که گمان می‌رود دارای مخازن هیدرات باشد (۶۳ محل).
- ۳- مناطقی که دارای پتانسیل تشکیل هیدرات هستند (۵ محل).

شکل (۱-۱) موقعیت مخازن هیدرات‌های گازی در جهان را نشان می‌دهد (Kvenvolden, ۲۰۰۵). برای شناسایی این مخازن از روش BSRs* استفاده می‌شود. تحقیقات زیادی بر روی وجود مخازن هیدرات در زیر اقیانوس‌ها انجام شده‌است که از این میان می‌توان کارهای Kvenvolden و McMenamin (۱۹۸۰)، Claypool و Kvenvolden (۱۹۸۱) و ... را نام برد.



شکل (۱-۱) مخازن هیدرات‌های گازی در جهان (Kvenvolden, ۲۰۰۵)

امروزه توجه به پدیده هیدرات‌های گازی و جنبه‌های مفید و کاربردی آن، لزوم تحقیق بیشتر در زمینه‌های زیر را روشن می‌نمایند:

۱- از چند دهه پیش تاکنون وجود مقادیر بسیار زیادی از گاز طبیعی ذخیره شده در هیدرات‌های گازی موجود در بستر اقیانوس‌ها و مناطق قطبی به اثبات رسیده است. با توجه به منابع محدود سوخت‌های فسیلی، اکتشاف منابع هیدرات‌های گازی به منظور بازیافت انرژی، ممکن است در آینده مورد توجه قرار گیرد.

۲- قابلیت زیاد هیدرات‌های گازی در ذخیره‌سازی گاز طبیعی، باعث ایجاد جذابیت در خصوص استفاده از آن برای مقاصد ذخیره‌سازی و حمل و نقل گاز طبیعی و دیگر گازها به عنوان رقیبی برای روشهای مایع‌سازی و متراکم‌کردن می‌گردد.

۳- هیدرات‌های گازی را در فرایندهای جداسازی نیز می‌توان به کار برد. هیدرات‌های گازی فقط با تعداد محدودی از مواد قابل تشکیل است. اگر ماده‌ها را بخواهیم از مخلوطی، شامل مواد

*Bottom Simulating Reflectors