

خرد هر کجا کنجی آرد دید

به نام خدا سازد آن را کلید



دانشگاه سمنان

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

استفاده از ردیاب برای پیش بینی تشکیل هیدرات گازی در خطوط انتقال گاز

توسط:

صدیقه پارسامهر

اساتید راهنما:

فرشاد ورامینیان

بهمن توحیدی

زمستان ۱۳۹۰

به نام خدا

دانشگاه سمنان

دانشکده‌ی مهندسی شیمی، نفت و گاز

صورت جلسه دفاعیه‌ی پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد

پایان نامه‌ی خانم صدیقه پارسامهر برای اخذ کارشناسی ارشد مهندسی شیمی تحت عنوان "استفاده از ردیاب برای پیش‌بینی تشکیل هیدرات گازی در خطوط انتقال گاز" در جلسه‌ی مورخ ۱۳۹۰/۱۱/ بررسی و با نمره‌ی مورد تأیید قرار گرفت.

هیئت داوران:

استاد راهنما: دکتر فرشاد ورامینیان

امضاء:

استاد مشاور: دکتر بهمن توحیدی

امضاء:

استاد داور داخلی: دکتر منصور جهانگیری

امضاء:

استاد داور خارجی: دکتر محمدعلی موسویان

امضاء:

مسئول تحصیلات تکمیلی: دکتر مهدی پروینی

امضاء:

تعهدنامه‌ی اصالت اثر

اینجانب صدیقه پارسامهر تأیید می‌کنم که محتوای علمی این نوشتار با عنوان استفاده از ردیاب برای پیش‌بینی تشکیل هیدرات‌گازی در خطوط انتقال گاز که با عنوان پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی که به دانشکده‌ی مهندسی شیمی دانشگاه سمنان ارائه شده، دارای اصالت پژوهشی و حاصل فعالیت‌های اینجانب می‌باشد. در صورتی که خلاف ادعای فوق در هر زمانی محرز شود، کلیه‌ی حقوق معنوی متعلق به این پایان‌نامه از اینجانب سلب شده و موارد قانونی مترتب نیز از مراجع زیربط قابل پیگیری است.

نام و نام خانوادگی دانشجو : صدیقه پارسامهر

امضاء دانشجو:

سپاسگزاری:

بیارشادانم، اکنون که در سایه توجیه پروردگار، فریاد آماده سازی و نهایی شدن «پیمان نامه» می خوددوره کارشناسی ارشد را به تماشا نشسته و طعم شیرین آن را پس از مدت تلاش و کوشش می چشیم، عزیزانی را که در شادی و جشن امروزی ام سهم داشته اند از نظر گذشته و از بهیمنی آن بزرگواران سپاسگزاری و قدردانی نمایم.

- تحت دو استاد مهربان و فرزانه ام؛

جناب آقای دکتر و رامینیان، آموزگاری که از ایشان بسیار آموخته ام. مهربانانه با دقتی مثال زدنی که با لطفی پدرانه در آینه تبحر بود در تمامی مراحل طراحی و شکل گیری پیمان نامه و پیرو نمودن مسیر درست یاری ام داده اند و راه بنیانی های کارگشا و ارزنده ای ایشان، نتایج پژوهش ها و آزمایش های من را توأم و اعتبار علمی بخشیده است.

جناب آقای دکتر توحیدی که نظرات پربار و تقدیمی به جاودگرم کننده شان، همراه بهیمنی من بوده است و با وجود مشغله های فراوان از راه بنیانی و یادآوری بهیمنم نکته های ضروری، بیچ گاه فروگذار نکرده و نتیجه ای سال پژوهش و کوشش خود را با سخاوت بسیار در اختیارم قرار دادند.

انتخاب نگارنده ای این بزرگواران به تنهایی برای من مایه کاسیابی است.

- خانواده ای عزیزم، پدر و مادر و برادر و برادرزاده همسر من، که در تمامی این مدت همراه بهیمنی من بوده اند و از تشویق و دلگرم ساختن من بخله ای فروگذار نکردند.
- تمامی کارکنان شرکت «کیا» به ویژه جناب آقای مهندس علوی، کارشناس دستگاه کروماتوگرافی که دقت و حوصله ای ایشان در انجام آزمایش های کروماتوگرافی برای یافتن نتایج هرچه دقیق تر و علمی تر، نقش بسیار مهمی داشته است.

- دوست و بهیمنی بسیار عزیز جناب آقای مهندس رونما که بی شک بدون کمک های بهیمنی ایشان این پیمان نامه این گونه که امروز هست، نمی بود.
- کارکنان محترم دانشکده ای مهندسی شیمی دانشگاه سمنان به ویژه آقای خیرخواه و خانم جعفری و تمامی عزیزانی که حمیک در رسیدن من به جایی که اکنون، بهیمنم سهمی داشته اند، از بگی قدردانی می نمایم.

از پروردگار بزرگ می خواهم به من این سعادت و بخت را ارزانی نماید تا بتوانم اندوخته ای اندکم را در راه سرفرازی ایران بزرگم به کار بندم و برای آبادانی میهنم پیوسته بکوشم.

و تقدیم به:

تار و بود، هستی، پدر و مادرم

دوست و همراه همیشگی، همسر

و تقدیم به همه‌ی آن‌هایی که برای «یافتن» راهی جز «در یافتن» نمی‌شناسند.

فهرست مطالب

چکیده.....	ظ
پیش‌گفتار.....	ع
فصل اول: هیدرات‌گازی.....	۱
۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ تاریخچه.....	۷
۳-۱ اندرون‌گیر هیدرات و پیوند هیدروژنی.....	۸
۴-۱ عوامل مؤثر بر تشکیل هیدرات‌های گازی.....	۱۱
۵-۱ ساختارهای کریستالی هیدرات.....	۱۴
۱-۵-۱ ساختار <i>I</i>	۱۷
۲-۵-۱ ساختار <i>II</i>	۱۸
۳-۵-۱ ساختار <i>H</i>	۱۹
۶-۱ رفتار فازی اندرون‌گیر هیدرات.....	۲۱
۱-۶-۱ سامانه‌ی منفرد ملکول آب (میزبان).....	۲۱
۲-۶-۱ سامانه‌ی دوتایی آب و یک ملکول مهمان.....	۲۳
۱-۲-۶-۱ سامانه‌ی دوتایی آب و یک ملکول مهمان با دمای بحرانی گاز (T_c) کمتر از دمای نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب ($T_{tr.H2O}$).....	۲۴
۲-۲-۶-۱ سامانه‌ی دوتایی آب و یک ملکول مهمان با دمای بحرانی گاز (T_c) بیشتر از دمای نقطه‌ی سه‌گانه‌ی آب ($T_{tr.H2O}$).....	۲۷
۳-۶-۱ سامانه‌ی سه‌تایی.....	۲۹
۱-۳-۶-۱ سامانه‌ی سه‌تایی بدون تغییر ساختار.....	۲۹
۱-۱-۳-۶-۱ نوع A سامانه‌ی سه‌تایی.....	۳۱
۲-۱-۳-۶-۱ نوع B سامانه‌ی سه‌تایی.....	۳۳

۳۴ ۱-۲-۱-۳-۶-۱ نوع B سامانه‌ی سه‌تایی - رفتار مشابه گاز
۳۵ ۲-۲-۱-۳-۶-۱ نوع B سامانه‌ی سه‌تایی - رفتار مشابه مایع
۳۶ ۳-۱-۳-۶-۱ نوع C سامانه‌ی سه‌تایی
۳۸ ۲-۳-۶-۱ سامانه‌ی سه‌تایی همراه با تغییر ساختار
۳۹ ۷-۱ پیش‌بینی رفتار فازی سامانه‌ی سه‌تایی آب + متان + R ₂₂
۴۱ فصل دوم: آشنایی با روش‌های شناسایی هیدرات‌های گازی
۴۲ ۱-۲ لزوم بررسی هیدرات‌های گازی
۴۵ ۲-۲ انواع روش‌های پیش‌بینی شرایط تشکیل
۴۵ ۱-۲-۲ روش دما و فشار
۴۷ ۲-۲-۲ استفاده از فلورسانس ناشی از لیزر (LIF)
۵۳ ۳-۲-۲ روش مقاومت الکتریکی
۵۷ ۴-۲-۲ استفاده از تصویربرداری تشدید مغناطیسی
۶۲ ۵-۲-۲ کالری‌سنجی تقطیعی دیفرانسیلی
۶۶ ۶-۲-۲ استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی
۶۹ ۷-۲-۲ اسپکتروسکوپی رامان
۷۳ ۸-۲-۲ استفاده از روش تجزیه‌ی کیفی برای شناسایی هیدرات‌های گازی
۷۵ ۹-۲-۲ بررسی هیدرات‌های گازی با استفاده از داده‌های لرزه‌ای
۸۰ ۳-۲ علت نیاز به روش دیگر
۸۲ فصل سوم: مجموعه‌ی آزمایشگاهی، طراحی و نحوه‌ی انجام آزمایش‌ها
۸۳ ۱-۳ آزمایش‌های مربوط به فرآیند تشکیل هیدرات‌های گازی و نمونه‌گیری از آن
۸۴ ۱-۱-۳ تشکیل هیدرات‌های گازی در رآکتور
۸۶ ۱-۱-۳ رآکتور
۹۰ ۲-۱-۳ وسایل اندازه‌گیری نصب شده بر روی رآکتور

۹۱ ۱-۲-۱-۱-۳ اندازه‌گیری دما
۹۱ ۲-۲-۱-۱-۳ اندازه‌گیری فشار
۹۱ ۱-۲-۲-۱-۱-۳ فشارسنج آنالوگ
۹۲ ۲-۲-۲-۱-۱-۳ فشارسنج دیجیتالی
۹۳ ۳-۱-۱-۳ دستگاه سردکننده
۹۳ ۴-۱-۱-۳ پمپ خلاء
۹۴ ۵-۱-۱-۳ سامانه‌ی جمع‌آوری داده‌ها
۹۵ ۲-۱-۳ نمونه برداری از رآکتور
۹۵ ۱-۲-۱-۳ کپسول ذخیره‌ی گاز
۹۶ ۲-۲-۱-۳ سرنگ تزریق
۹۷ ۳-۲-۱-۳ پمپ خلاء
۹۸ ۲-۳ آنالیز توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی
۹۹ ۳-۳ شرح آزمایش‌ها
۹۹ ۱-۳-۳ انتخاب ماده به عنوان ردیاب و تعیین شناساگر مناسب
۱۰۳ ۲-۳-۳ تشکیل هیدرات گازی متان همراه مقدار جزئی از R۲۲
۱۰۳ ۱-۲-۳-۳ روند کلی انجام کار
۱۰۳ ۲-۲-۳-۳ نحوه‌ی تزریق گاز R۲۲
۱۰۵ ۳-۳-۳ نمونه‌گیری از رآکتور
۱۰۷ ۴-۳-۳ آنالیز نمونه‌ها به کمک دستگاه کروماتوگرافی گازی
۱۱۲ فصل چهارم: نتایج آزمایشگاهی و آنالیز نمونه‌ها
۱۱۸ ۱-۴ اطلاعات حاصل از آزمایش‌های انجام شده
۱۲۰ ۱-۱-۴ نمودارهای به دست آمده حاصل از آزمایش نمونه‌ی اول
۱۲۲ ۲-۱-۴ نمودارهای به دست آمده حاصل از آزمایش نمونه‌ی دوم

۱۲۴ ۳-۱-۴ نمودارهای به دست آمده حاصل از آزمایش نمونه‌ی سوم
۱۲۶ ۴-۱-۴ نمودارهای به دست آمده حاصل از آزمایش نمونه‌ی چهارم
۱۲۸ ۵-۱-۴ نمودارهای به دست آمده حاصل از آزمایش نمونه‌ی پنجم
۱۳۴ فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها
۱۳۵ ۱-۵ نتایج آزمایش
۱۳۸ ۲-۵ پیشنهاد برای ادامه‌ی کار
۱۴۰ منابع
۱۴۴ پیوست‌ها
۱ پیوست الف- نمودارهای مربوط به سامانه‌های سه‌تایی همراه با تغییر ساختار
۱ پیوست ب- برنامه‌ی مطلب استفاده شده در هر آزمایش

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) ملکول آب و تشکیل پیوند هیدروژنی [۱۲]. ۹
- شکل (۲-۱) ساختار کریستال پایه یخ (الف) و حفره ی اندرون گیر هیدرات با یک ملکول مهمان (ب). (مقیاس ها رعایت نشده اند). ضخامت پیکان ها به طور کیفی نیروهای اندرکنشی که در یخ و اندرون گیر هیدرات موجود هستند را نشان می دهند: (↔) برای پیوندهای هیدروژنی، (↔) برای نیروهای واندروالس. پیکان ها و ملکول مهمان به عکس های اصلی ساختار یخ و حفره اضافه شده اند [۱۱]. ۱۱
- شکل (۳-۱) حفره ی 5^{12} پایه در ساختمان هیدرات های گازی [۱]. ۱۶
- شکل (۴-۱) واحدهای سازنده ی ساختار نوع I [۱۴]. ۱۷
- شکل (۵-۱) ساختار I [۱۴]. ۱۸
- شکل (۶-۱) واحدهای سازنده ی ساختار نوع II [۱۴]. ۱۸
- شکل (۷-۱) ساختار II [۱۴]. ۱۹
- شکل (۸-۱) واحدهای سازنده ی ساختار نوع H [۱۴]. ۱۹
- شکل (۹-۱) ساختار H [۱۲]. ۲۰
- شکل (۱۰-۱) رفتار فازی نمادین H_2O و نمودار فازی آب [۱۱]. ۲۲
- شکل (۱۱-۱) نمایش نمادین رفتار فازی در سامانه ی دوتایی H_2O+gas (—) در نمودار P-T. رفتار فازی در سامانه های منفرد H_2O (---) و گاز (.-.-) هم در این نمودار به دست آمده است [۱۱]. ۲۵
- شکل (۱۲-۱) نمایش نمادین رفتار فازی در سامانه ی دوتایی H_2O+gas در نمودار P-X برای $T_1(a)$ ، $T_2(b)$ ، $T_3(c)$ و $T_4(d)$ که در شکل (۱۲-۱) معین شده اند [۱۱]. ۲۶
- شکل (۱۳-۱) نمایش نمادین رفتار فازی در سامانه ی دوتایی H_2O+gas در نمودار T-X برای $P_1(a)$ که فشار نقطه ی Q1 است و $P_2(b)$ که در شکل (۱۲-۱) معین شده است [۱۱]. ۲۷
- شکل (۱۴-۱) نمایش نمادین رفتار فازی در سامانه ی دوتایی H_2O+gas (—) در نمودار P-T. گاز، T_c بالاتری در مقایسه با T_{Q1} دارد. رفتار فازی در سامانه های منفرد H_2O (---) و گاز (.-.-) هم در این نمودار به دست آمده است. نقطه ی سه گانه ی آب (▲)، نقطه ی بحرانی گاز (●) و نقاط چهارگانه ی Q1 و Q2 (■) [۱۱]. ۲۸

- شکل (۱-۱۵) نمایش نمادین رفتار فازی در سامانه‌ی دوتایی H_2O+gas در نمودار T-X برای $P_1(a)$ ، و P-X برای $T_1(b)$ که در شکل (۱-۱۵) مشخص شده‌اند [۱۱]. ۲۹
- شکل (۱-۱۶) نمایش فازی نمادین در نمودار P-T برای سامانه‌ی سه‌تایی (—) برای نوع A. ترکیبات گازی، اندرون‌گیر هیدرات را در سامانه‌ی دوتایی تشکیل می‌دهد که رفتاری مشابه گاز دارند(---). هیچ اندرون‌گیر هیدراتی در سامانه‌ی آب+افزودنی تشکیل نشده است(--) [۱۱]. ۳۲
- شکل (۱-۱۷) نمایش فازی نمادین در نمودار P-T برای سامانه‌ی سه‌تایی (—) برای نوع A. افزودنی هیچ اندرون‌گیر هیدراتی در سامانه‌ی دوتایی با آب تشکیل نمی‌دهد(---). ترکیبات گازی اندرون‌گیر هیدرات را در سامانه‌ی دوتایی تشکیل می‌دهد که رفتاری مشابه مایع دارند(---). گازها و افزودنی غیرقابل امتزاج هستند [۱۱]. ... ۳۳
- شکل (۱-۱۸) نمایش نمادین رفتار فازی در نمودار P-T برای نوع B. مرزهای فازی برای ترکیبات کلی (ایزوپلیث) (—)، مکان هندسی نقطه‌ی چهارگانه‌ی I-H-L_w-V (=)، و نقطه‌ی تقاطع مرزهای فازی روی مکان هندسی نقطه‌ی چهارگانه (□)، در هر دو سامانه‌ی دوتایی با آب اندرون‌گیر هیدرات تشکیل داده و ترکیبات، رفتار مشابه گاز را نشان می‌دهند(---, ---) [۱۱]. ۳۴
- شکل (۱-۱۹) نمایش نمادین رفتار فازی در نمودار P-T برای نوع B (—). در هر دو سامانه‌ی دوتایی با آب، اندرون‌گیر هیدرات تشکیل شده و ترکیبات رفتار مشابه مایع را نشان می‌دهند(---, ---) [۱۱]. ۳۵
- شکل (۱-۲۰) نمایش نمادین رفتار فازی سامانه‌ی سه‌تایی نشان‌داده شده‌ی نوع C. در نمودار P-T اندرون‌گیر هیدرات در هر دو سامانه‌ی دوتایی تشکیل شده است. یکی رفتار مشابه گاز(---) و دیگری مشابه مایع(---) دارد. مرزهای فازی (—)، مکان هندسی نقاط چهارگانه‌ی I-H-L_w-V با H-L_w-L_a-V (=)، نقاط تقاطع مرزهای فازی با مکان هندسی نقاط چهارگانه (□) و نقطه‌ی بحرانی (■) برای یک مخلوط غنی از ترکیباتی که رفتار مشابه مایع دارند نشان داده شده است [۱۱]. ۳۷
- شکل (۱-۲) مجموعه‌ی آزمایشگاهی [۱۹]. ۴۸

- شکل (۲-۲) (الف) عکس فلورسانس القایی لیزر قبل از تشکیل هیدرات (ب) نمودار سطح برای یک فرم عکس [۱۹] ۵۰
- شکل (۳-۲) (الف) عکس فلورسانس القایی لیزر بعد از تشکیل هیدرات. (ب) نمودار اختلاف سطح نشان داده شده [۱۹] ۵۱
- شکل (۴-۲) نرخ تغییر عکس به عنوان تابعی از زمان ($St = 0.63$ و $Re_0 = 767$) [۱۹] ۵۲
- شکل (۵-۲) جانمایی تجهیزات تشکیل و تجزیه هیدرات ۵۴
- شکل (۶-۲) نمودار T و R بر اساس زمان اجرا [۱۵] ۵۵
- شکل (۷-۲) نمودار R_{1-2} بر اساس زمان تجزیه در $20^{\circ}C$ [۱۹] ۵۶
- شکل (۸-۲) منحنی فشار و R_{1-2} بر اساس زمان اجرا [۱۵] ۵۶
- شکل (۹-۲) نمودار نمادین سامانه‌های تصویربرداری تشدید مغناطیسی برای شناسایی تشکیل هیدرات. ۱. آهنربا ۲. لوله‌ی تصویربرداری ۳. پروب عکس ۴. پمپ تزریق ۵. سامانه‌ی خنک‌کننده‌ی گردشی ۶. کوپل حرارتی ۷. کنسول ۸. پردازشگر عکس [۲۰] ۵۸
- شکل (۱۰-۲) عکس و طراحی لوله‌ی تصویربرداری. ۱. سطح مشترک کوپل حرارتی ۲. لوله‌ی داخلی ۳. ستون دوجداره‌ی خنک‌کننده ۴. خروجی خنک‌کننده ۵. جفت‌ساز لوله ورودی خنک‌کننده [۲۰] ۵۹
- شکل (۱۱-۲) تصاویر تشکیل هیدرات در محلول توده [۲۰] ۶۰
- شکل (۱۲-۲) توزیع پیکسل‌های شدت عکس‌های تشدید مغناطیسی [۲۰] ۶۰
- شکل (۱۳-۲) نمودار اجزای سازنده‌ی یک سامانه‌ی کافنده‌ی گرمایی دیفرانسیلی نوعی [۲۱] ۶۳
- شکل (۱۴-۲) گرمانگاشت ثبت شده از گرم کردن بعد از کریستالیزاسیون آب خالص در حضور متان [۲۲] ۶۵
- شکل (۱۵-۲) میکروسکوپ الکترونی روبشی [۲۴] ۶۷
- شکل (۱۶-۲) تصاویر نمادین عکس‌های به دست‌آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی. از مراحل آغازین تشکیل هیدرات تا انتها [۲۵] ۶۹
- شکل (۱۷-۲) طیف‌بین لیزری رامان [۲۶] ۷۰
- شکل (۱۸-۲) نمونه‌ای از نمودار به دست‌آمده از اسپکتروسکوپی رامان [۲۷] ۷۳
- شکل (۱۹-۲) مقطع لرزه‌ای تک بسامدی حاصل از تبدیل فوریه‌ی زمان کوتاه (STFT). محل حضور هیدرات‌های گازی با مستطیل قرمز رنگ مشخص شده است [۲۸] ۷۵

- شکل (۲-۲۰) مقطع لرزه‌ای تک بسامدی حاصل از تبدیل موجک پیوسته (CWT). محل حضور هیدرات‌های گازی با مستطیل قرمز رنگ مشخص شده است [۲۸]..... ۷۵
- شکل (۲-۲۱) مقطع لرزه‌ای مهاجرت داده شده‌ی بخشی از دریای مورد مطالعه. BSR به عنوان مرز پایین پایداری هیدرات در نظر گرفته می‌شود [۲۹]..... ۷۷
- شکل (۲-۲۲) کاربرد نشانگر قطبیت ظاهری روی مقطع لرزه‌ای شکل (۲-۲۱). BSR دارای قطبیت معکوس نسبت به بازتاب‌کننده‌ی بستر دریا است [۲۹]..... ۷۸
- شکل (۲-۲۳) کاربرد نشانگر قدرت بازتاب در شناسایی بازتاب‌کننده‌ی شبیه‌ساز بستر در مقطع لرزه‌ای شکل (۲-۲۱). BSR که بازتاب‌کننده‌ی قوی می‌باشد با به‌کارگیری نشانگر قدرت بازتاب نمایانگر می‌شود [۲۹]..... ۷۸
- شکل (۲-۲۴) لکه‌ی تخت در مقطع لرزه‌ای مربوط به بخشی از دریای مورد آزمایش که به عنوان نشان‌هایی برای تجمع گاز در زیر رسوبات حاوی هیدرات‌های گازی مورد توجه قرار می‌گیرد. در بازتاب‌کننده‌ی تخت پایین‌افتادگی سرعتی دیده می‌شود که می‌تواند به عنوان نشانه‌ی دیگری از حضور گاز در نظر گرفته شود [۲۹]..... ۷۹
- شکل (۳-۱) تصویر نمادین از رآکتور مورد استفاده و تجهیزات جانبی همراه. ۸۵
- شکل (۳-۲) تصویر واقعی از رآکتور مورد استفاده و تجهیزات جانبی همراه. ۸۵
- شکل (۳-۳) رآکتور مجهز به محفظه‌ی دید شیشه‌ای. ۸۷
- شکل (۳-۴) شیر سه‌راه؛ متصل به پایین‌ترین بخش رآکتور. ۸۷
- شکل (۳-۵) شیر اطمینان در بالای رآکتور. ۸۸
- شکل (۳-۶) شیر تزریق گاز متان به رآکتور. ۸۸
- شکل (۳-۷) شیر اتصال رآکتور به مخازن ذخیره‌ی گاز و مایع. ۸۹
- شکل (۳-۸) شیر اتصال مربوط به فشارسنج. ۸۹
- شکل (۳-۹) شیر ورود سیال مبرد درون جداره‌ی رآکتور. ۹۰
- شکل (۳-۱۰) تصویر کل اتصالات روی رآکتور. ۹۰
- شکل (۳-۱۱) تصویر پروب دما به همراه بخش‌هایی از آن زیر ذره‌بین. ۹۱
- شکل (۳-۱۲) به ترتیب از سمت راست: فشارسنج دیجیتال و فشارسنج آنالوگ متصل روی رآکتور. ۹۲
- شکل (۳-۱۳) پمپ خلاء متصل شده بر روی رآکتور. ۹۴

- شکل (۳-۱۴) کپسول ذخیره‌ی گاز. ۹۶
- شکل (۳-۱۵) سرنگ Gas Tight. ۹۷
- شکل (۳-۱۶) پمپ برای خلاء کردن کپسول‌های ذخیره‌ی گاز. ۹۷
- شکل (۳-۱۷) دستگاه کروماتوگرافی به همراه ثبات. ۹۹
- شکل (۳-۱۸) شکل نمادین یک دستگاه کروماتوگرافی گازی [۳۰]. ۱۰۹
- شکل (۳-۱۹) شکل نمادین یک آشکارساز ربایش الکترونی [۳۰]. ۱۱۰
- شکل (۴-۱) نمودار پوش فازی R₂₂ + متان، غلظت‌های ۱، ۰/۹۹۹۹، ۰/۹۹۹، ۰/۹۹ و ۰/۹
- ۱۱۴صفر از متان
- شکل (۴-۲) نمودار نمادین فشار بر حسب زمان برای تشکیل هیدرات. ۱۱۵
- شکل (۴-۳) طیف IR استاندارد حاصل از گاز CHCl₃ [۳۱]. ۱۱۷
- شکل (۴-۴) طیف IR حاصل از گاز CHCl₃ مورد استفاده در آزمایش‌ها. ۱۱۷
- شکل (۴-۵) تزریق نمونه‌ی R₂₂ شاهد به دستگاه GC؛ آزمایش اول. ۱۲۰
- شکل (۴-۶) تزریق نمونه‌ی قبل از تشکیل. ۱۲۰
- شکل (۴-۷) تزریق نمونه‌ی بعد از تشکیل. ۱۲۱
- شکل (۴-۸) منحنی تشکیل هیدرات گازی. ۱۲۱
- شکل (۴-۹) تزریق نمونه‌ی R₂₂ شاهد به دستگاه GC؛ آزمایش دوم. ۱۲۲
- شکل (۴-۱۰) تزریق نمونه‌ی قبل از تشکیل. ۱۲۲
- شکل (۴-۱۱) تزریق نمونه‌ی بعد از تشکیل. ۱۲۳
- شکل (۴-۱۲) منحنی تشکیل هیدرات گازی. ۱۲۳
- شکل (۴-۱۳) تزریق نمونه‌ی R₂₂ شاهد به دستگاه GC؛ آزمایش سوم. ۱۲۴
- شکل (۴-۱۴) تزریق نمونه‌ی قبل از تشکیل. ۱۲۴
- شکل (۴-۱۵) تزریق نمونه‌ی بعد از تشکیل. ۱۲۵
- شکل (۴-۱۶) منحنی تشکیل هیدرات گازی. ۱۲۵
- شکل (۴-۱۷) تزریق نمونه‌ی R₂₂ شاهد به دستگاه GC؛ آزمایش چهارم. ۱۲۶
- شکل (۴-۱۸) تزریق نمونه‌ی قبل از تشکیل. ۱۲۶
- شکل (۴-۱۹) تزریق نمونه‌ی بعد از تشکیل. ۱۲۷
- شکل (۴-۲۰) منحنی تشکیل هیدرات گازی. ۱۲۷

- شکل (۴-۲۱) تزریق نمونه‌ی R۲۲ شاهد به دستگاه GC؛ آزمایش پنجم. ۱۲۸
- شکل (۴-۲۲) تزریق نمونه‌ی قبل از تشکیل. ۱۲۸
- شکل (۴-۲۳) تزریق نمونه‌ی بعد از تشکیل. ۱۲۹
- شکل (۴-۲۴) منحنی تشکیل هیدرات گازی. ۱۲۹
- شکل (۴-۲۵) منحنی‌های تعادلی آزمایش‌های انجام شده. ۱۳۰
- شکل (۴-۲۶) نمودار فشار بر حسب دما برای دو گاز متان خالص و R۲۲ خالص. مقادیر ΔP اختلاف فشار تشکیل هیدرات را برای هر دو گاز از نقطه‌ی سیاه رنگ نشان می‌دهند. ۱۳۲

فهرست جداول

- جدول (۱-۱) واحد سازندهی ساختارهای مختلف هیدرات گازی [۱]..... ۱۵
- جدول (۲-۱) ابعاد هندسی ساختارهای گوناگون هیدرات گازی [۱۳]..... ۱۶
- جدول (۳-۱) نمونه‌هایی از کاربرد قانون گیبس دوهم در سامانه‌ی منفرد آب [۱۱]..... ۲۲
- جدول (۴-۱) نمونه‌هایی از کاربرد قانون گیبس دوهم در سامانه‌ی دوتایی آب و یک ملکول مهمان [۱۱]..... ۲۴
- جدول (۵-۱) نمونه‌هایی از کاربرد قانون گیبس دوهم در سامانه‌ی سه‌تایی آب، یک ملکول مهمان به همراه یک افزودنی [۱۱]..... ۳۰
- جدول (۱-۴) داده‌های تغییر فشار در حین انجام آزمایش به همراه مقدار تزریقی طی هر آزمایش..... ۱۱۹
- جدول (۲-۴) مقدار مساحت‌های زیر پیک‌های حاصل از نمودارهای پنج آزمایش انجام شده. . ۱۳۱

چکیده

مسدود شدن خط لوله به واسطه‌ی تشکیل هیدرات، از جمله مشکلات موجود در صنعت انتقال گاز است. در این تحقیق روشی جدید مبتنی بر استفاده از ردیاب برای پیش‌بینی تشکیل هیدرات ارائه شده است. گاز R۲۲ به عنوان ماده‌ی ردیاب انتخاب شده که این انتخاب بر اساس عواملی چون قابلیت تشکیل هیدرات به صورت سامانه‌ی سه‌تایی متان+گاز ردیاب+آب، میزان حلالیت ردیاب، تشکیل سریع‌تر هیدرات ردیاب در مقایسه با هیدرات متان، ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی و ... صورت گرفته است. آزمایش‌ها در یک رآکتور آزمایشگاهی انجام شده و از گاز موجود در رآکتور، قبل و بعد از تشکیل هیدرات، نمونه‌گیری شده است. با توجه به ساختار ملکولی ردیاب که یک ترکیب هالوژنه است، نمونه‌ها به کمک دستگاه کروماتوگرافی مجهز به شناساگر ربایش الکترونی آنالیز شده است. کم‌شدن مساحت زیر پیک حاصل از آنالیز ماده‌ی ردیاب در نمونه‌ی بعد از تشکیل در مقایسه با نمونه‌ی قبل از آن، تغییر در مقدار ردیاب را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از نمودارهای تشکیل هیدرات ثابت می‌کنند که کم‌شدن این مساحت تنها به دلیل حلالیت نیست و گاز R۲۲ در ساختار هیدرات نیز شرکت کرده است. همچنین به‌منظور یافتن مقدار بهینه برای تزریق ردیاب، آزمایش‌ها با پنج غلظت مختلف انجام شده که از میان آن‌ها غلظت ۶۰۰۰ ppm به عنوان غلظت بهینه، به دست آمده است. برای اطمینان از مایع نشدن گاز R۲۲ در محدوده‌ی کاری آزمایش‌ها، منحنی پوش فازی (نمودار حباب-شبنم) ترکیب گازهای R۲۲ + متان در شش غلظت مختلف از R۲۲ به کمک نرم افزار اسپن پلاس به دست آمده است. به کمک طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، خلوص گاز شاهد R۲۲ آزمایش شده است. نتایج نشان می‌دهد چنان‌چه ترکیب دیگری مثل گاز CF_۴ (یا مخلوطی از PFC ها) با در نظر داشتن ملاحظات اقتصادی به عنوان ردیاب انتخاب شود، به علت حلالیت کمتر، نتایج قابل قبول‌تری حاصل خواهد شد.

کلمات کلیدی: R۲۲، متان، ردیاب، حلالیت، انسداد خط لوله، شناساگر ربایش الکترونی،

هیدرات گازی.

پیش‌گفتار

با توسعه‌ی صنعت گاز طبیعی در قرن بیستم، فرآیند تولید، پالایش و توزیع گاز به عملیات پرفشار تبدیل شد. تحت عملیات فشار بالا، مشخص شده است که لوله‌ها و تجهیزات فرآیندی با ماده‌ای شبیه یخ در شرایط خیلی گرم‌تر از تشکیل یخ، مسدود می‌شود و در سال ۱۹۳۴ پی بردند که این ماده، در حقیقت هیدرات‌گازی است. مشکل مسدود شدن خطوط لوله با هیدرات‌گازی از دیرباز دغدغه‌ای پیش روی مهندسان صنعت بوده است. این مسئله آن‌قدر حائز اهمیت بوده که در سال ۲۰۰۹ صنعت نفت جهانی متحمل هزینه‌ای بالغ بر یک میلیارد دلار برای جلوگیری از تشکیل هیدرات شده است. [۸ و ۱]

تاکنون تحقیقات وسیعی برای کنترل، به تعویق انداختن یا جلوگیری از تشکیل هیدرات صورت گرفته که نتیجه‌ی این تحقیقات اضافه‌کردن یک افزودنی برای جلوگیری از تشکیل هیدرات یا ایجاد تغییری در شرایط دما و فشار بوده است. ولی این راهکارها خود دارای مشکلات زیادی است و از طرفی برخی از آن‌ها شاید در مواقعی عملی نباشد.

اما اگر چاره‌ای اندیشیده شود که قبل از تشکیل هیدرات بدون ایجاد تغییرات بزرگ در سامانه، به گونه‌ای از وقوع آن اطلاع حاصل شود، می‌توان امیدوار بود که از صرف هزینه‌های یک میلیارد دلاری کاسته شود. موضوع پیش‌بینی تشکیل هیدرات به کمک ردیاب، به این منظور مطرح شده است.

در **فصل نخست** به بررسی هیدرات پرداخته خواهد شد و هیدرات‌گازی از نقطه نظر میکروسکوپی مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس شرایط تشکیل هیدرات با یک و دو نوع ملکول

مهمان در حالت‌های مختلف، از دیدگاه ترمودینامیکی بررسی و شکل نمادین نمودار فازی مخلوط R۲۲+متان به صورت نظری پیش‌بینی می‌شود.

در **فصل دو**، روش‌هایی که به کمک آن‌ها به هر نحوی تحقیق راجع به هیدرات‌های گازی و پیش‌بینی آن مقدور است عنوان شده و به توضیح بعضی از این روش‌ها پرداخته می‌شود. بدیهی است که مطالعات جامع‌تری باید صورت بگیرد. سپس بخشی از مزایا و معایب این روش‌ها مطرح شده و لزوم یافتن روشی جدید که موضوع اصلی این پایان‌نامه هم هست، مطرح می‌شود.

در **فصل سه**، گاز R۲۲ به عنوان ردیاب، از میان مواد مختلف حائز شرایط، بر اساس بررسی ویژگی‌های مورد نظر از جمله: امکان حضور ماده به عنوان فاز مهمان در ساختار هیدرات، انحلال-پذیری مناسب، سازگاری با محیط زیست، مقرون به صرفه بودن، سهولت تهیه و... انتخاب شده و کروماتوگراف گازی مجهز به شناساگر ربایش الکترونی هم از میان شناساگرهای مختلف با توجه به ردیاب انتخاب شده، میزان حساسیت شناسایی ردیاب توسط دستگاه و ... برگزیده شده است. هم چنین مجموعه‌ی آزمایشگاهی مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها، طراحی روش آزمایشگاهی و نحوه‌ی انجام آزمایش‌ها، آمده است

در **فصل چهار**، پس از رسم نمودار حباب-شبنم مخلوط گازی R۲۲+متان در غلظت‌های مختلف توسط نرم‌افزار اسپن پلاس - به منظور اطمینان از مناسب بودن شرایط آزمایش‌ها از لحاظ دما و فشار (مایع نشدن گاز R۲۲ که موجب خطا هنگام کروماتوگرافی نمونه‌ها می‌شود) - نتایج کروماتوگرافی و نمودارهای حاصل از هر آزمایش آورده شده است. با توجه به شکل نمودارهای حاصل از کروماتوگرافی نمونه‌ها، سطح زیر پیک در نمودارهای به دست آمده پس از تشکیل هیدرات، در مقایسه با نمودارهای قبل از تشکیل آن، کم شده است. برای استدلال این موضوع که