

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه سمنان

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی

عنوان:

بررسی سینتیک تشکیل هیدرات در فشار ثابت

نگارنده:

محمد جواد خرم

استاد راهنما:

دکتر فرشاد ورامینیان

اسفند ۱۳۹۲

## چکیده

در این تحقیق آزمایش‌های مختلفی برای بررسی سینتیک تشکیل هیدرات بر روی چهار گاز متان، اتان، دی‌اکسیدکربن و R22 انجام شد. آزمایش‌هایی در شرایط فشار ثابت و فشار متغیر در محدوده فشار ۶/۹ الی ۷۲/۸ بار و دماهای ۲ و ۴ درجه سلسیوس به منظور بررسی سینتیک فرآیند تشکیل هیدرات طراحی و اجرا شد. اثر اندازه مولکول گاز مهمان بر روی سرعت تشکیل هیدرات در فراتبریده‌های برابر، بررسی و نتیجه به این صورت گزارش شد که سرعت تشکیل هیدرات R22 بیش از ۲ برابر بیشتر از ۳ گاز دیگر است که این سرعت بالا به اندازه بزرگ مولکول R22 نسبت داده شد. همچنین مشخص شد در مورد دیگر گازها، گازی که هر دو قفس بزرگ و کوچک را اشغال می‌کند در فراتبرید برابر سرعت تشکیل هیدرات بیشتری از گازی که تنها یک نوع قفس را اشغال می‌کند دارد. در موردی که نوع اشغال قفس‌ها مشابه باشد، گازی که حلالیت بیشتری در آب داشته باشد، سرعت تشکیل هیدرات بیشتری دارد. یک مدل تجربی با حداقل پارامترهای ورودی فوگاسیته تعادلی و فراتبرید و خطای کمتر از ۱۲٪ در پیش بینی سرعت تشکیل هیدرات ارائه شده است. یک روش ترسیمی نیز بر اساس مدل تجربی ارائه شده برای پیش بینی سرعت تشکیل هیدرات ارائه شد که در این روش تنها نمودارهای تعادلی برای پیش بینی سرعت تشکیل هیدرات مورد نیاز است.

**کلید واژه‌ها:** سینتیک، تشکیل هیدرات، فشار ثابت، مدل تجربی، روش ترسیمی

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل ۱- هیدرات گازی
۱-۱-۱	مقدمه
۱-۱-۲	تاریخچه تشکیل هیدرات
۱-۱-۳	حفره‌های تشکیل دهنده هیدرات
۱-۳-۱	دوازده وجهی (۵ <sup>۱۲</sup> )
۲-۳-۱	چهارده وجهی (۵ <sup>۱۲۶۲</sup> )
۳-۳-۱	شانزده وجهی (۵ <sup>۱۲۶۴</sup> )
۴-۳-۱	دوازده وجهی غیر منتظم (۴ <sup>۲</sup> ۵ <sup>۶</sup> ۶ <sup>۳</sup> )
۵-۳-۱	بیست وجهی (۵ <sup>۱۲۶۸</sup> )
۴-۱	ساختار هیدرات
۱-۴-۱	ساختار I
۲-۴-۱	ساختار II
۱-۴-۳	ساختار H
۵-۱	شرایط تشکیل هیدرات
۱-۵-۱	ماهیت شیمیایی مولکول‌های مهمان
۲-۵-۱	اندازه مولکول‌های مهمان
۶-۱	مزایای هیدرات گازی

۱۶.....	ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی	۱-۶-۱
۱۹.....	کاربرد هیدرات در فرایندهای جداسازی	۲-۶-۱
۲۱.....	هیدرات گازی منبع انرژی آینده	۳-۶-۱
۲۲.....	هیدرات گازی وسیله ای برای حمل ذخیره‌سازی هیدروژن	۴-۶-۱
۲۲.....	نقش هیدرات گازی در ذخیره‌سازی سرما	۵-۶-۱
۲۳.....	نقش هیدرات برای خاموش کردن آتش	۶-۶-۱
۲۴.....	معایب هیدرات گازی	۷-۱
۲۴.....	کریستال هیدرات در صنعت نفت و گاز	۱-۷-۱
۲۶.....	نقش هیدرات در آلودگی محیط زیست	۲-۷-۱
۲۷.....	<b>فصل ۲ - مروری بر مقالات</b>	
۲۸.....	مراحل تشکیل هیدرات گازی	۲-۱-۱
۲۹.....	هسته‌زایی	۱-۱-۲
۳۵.....	رشد کریستال	۲-۱-۲
۴۰.....	افزودنی‌ها	۲-۲
۴۱.....	مدل سینتیک رشد کریستال	۳-۲
۴۳.....	مدل انگل‌زوس	۲-۳-۱
۵۱.....	مدل اسکوبرگ-راسموسن	۲-۳-۲
۵۳.....	مدل هری	۲-۳-۳
۵۹.....	دیگر مدل‌ها	۴-۳-۲
۶۵.....	<b>فصل ۳ - دستگاه و مواد مورد استفاده در آزمایش‌ها و روش آزمایش</b>	

۶۶	دستگاه آزمایشگاهی	۱-۳
۶۷	راکتور	۱-۱-۳
۷۱	وسایل اندازه گیری نصب شده بر روی راکتور	۲-۱-۳
۷۳	شیر کنترل تثبیت فشار	۳-۱-۳
۷۴	دستگاه سرد کننده	۴-۱-۳
۷۴	سامانه جمع آوری داده ها و نمایش گر لمسی	۵-۱-۳
۷۵	پمپ خلا	۶-۱-۳
۷۵	مواد مورد استفاده برای انجام آزمایش ها	۲-۳
۷۵	گازهای مورد استفاده	۱-۲-۳
۷۶	آب مقطر	۲-۲-۳
۷۶	نحوه انجام آزمایش	۳-۳
۷۷	مراحل انجام آزمایش ها	۱-۳-۳
۸۱	<b>نتایج و تحلیل</b>	<b>۴</b>
۸۲	نتایج آزمایش فشار ثابت	۱-۴
۸۵	نتایج آزمایش فشار متغیر	۲-۴
۸۶	مقادیر سرعت تشکیل هیدرات برای گازهای مختلف	۳-۴
۸۹	مدل	۴-۴
۹۷	روش مثلث فوگاسیته (روش ترسیمی محاسبه سرعت تشکیل هیدرات)	۵-۴
۹۸	یافتن دمای تعادلی	۱-۵-۴
۹۹	به دست آوردن طول وتر مثلث فوگاسیته	۲-۵-۴

فصل ۵- نتیجه گیری ..... ۱۰۱

۵-۱- معرفی یک نیروی محرکه جدید برای تشکیل هیدرات ..... ۱۰۵

فصل ۶- پیشنهادات ..... ۱۰۷

منابع: ۱۰۸

## فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: ساختمان دوازده وجهی با سطوح پنج ضلعی $5^{12}$ [۱۶]	۷
شکل ۲-۱: چهارده وجهی $5^{1262}$ [۱۶]	۸
شکل ۳-۱: شانزده وجهی $5^{1264}$ [۱۸]	۹
شکل ۴-۱: دوازده وجهی غیر منتظم $4^3 5^6 6^3$ [۱۸]	۱۰
شکل ۵-۱: بیست وجهی $5^{1268}$ [۱۶]	۱۰
شکل ۶-۱: تصویر ساختار I [۱۸]	۱۱
شکل ۷-۱: تصویر ساختار II [۱۶]	۱۲
شکل ۸-۱: تصویر ساختار H [۱۶]	۱۳
شکل ۹-۱: تصویر از بالای ساختار H [۱۶]	۱۳
شکل ۱۰-۱: ساختارهای مختلف هیدرات گازی [ ]	۱۳
شکل ۱۱-۱: هزینه‌های تخمین زده شده برای انتقال گاز به روش‌های مختلف [۲۳]	۱۸
شکل ۱-۳: دستگاه مورد استفاده در آزمایشگاه	۶۶
شکل ۲-۳: نحوه ارتباط بخش‌های مختلف دستگاه	۶۷
شکل ۳-۳: راکتور تشکیل هیدرات	۶۸
شکل ۷-۳: شیر اتصال راکتور به مخازن ذخیره‌ی گاز و مایع	۶۹
شکل ۸-۳: شیر ورود سیال مبرد درون جدارهی راکتور	۷۰
شکل ۹-۳: اتصال مربوط به فشار سنج	۷۰
شکل ۱۰-۳: اتصال‌های راکتور تشکیل راکتور	۷۱



- شکل ۳-۱۴: شیر کنترل تثبیت فشار..... ۷۳
- شکل ۳-۱۹: بورت برای اندازه گیری مقدار آب و تزریق این مقدار به داخل رآکتور ..... ۷۸
- شکل ۴-۱: فشار بر حسب زمان برای دی اکسید کربن در ۲ درجه سلسیوس و فشار ۳۱/۹ بار..... ۸۳
- شکل ۴-۲: فشار بر حسب زمان برای متان در ۲ درجه سلسیوس و فشار ۴۴ بار ..... ۸۳
- شکل ۴-۳: نمودار فشار بر حسب زمان برای متان در ۲ درجه سلسیوس و فشار ۱۲/۶ بار ..... ۸۴
- شکل ۴-۴: میزان مول مصرفی بر حسب زمان برای متان در ۲ درجه سلسیوس و فشار ۵۹/۲ بار ..... ۸۴
- شکل ۴-۵: تغییرات فشار بر حسب زمان در طول آزمایش فشار متغیر دی اکسید کربن در دمای ۲ درجه سلسیوس ..... ۸۴
- ..... ۸۵
- شکل ۴-۶: نمودار مول مصرفی بر حسب زمان در طول آزمایش فشار ثابت در دمای ۲ درجه سلسیوس ..... ۸۶
- شکل ۴-۷: فوگاسیته تعادلی دی اکسید کربن بر حسب دما در تعادل با فاز هیدرات ..... ۹۲
- شکل ۴-۸: سرعت تشکیل هیدرات دی اکسید کربن بر حسب طول وتر مثلث فوگاسیته در فشار ثابت ..... ۹۴
- شکل ۴-۹: سرعت تشکیل هیدرات دی اکسید کربن بر حسب طول وتر مثلث فوگاسیته در فشار متغیر ..... ۹۴
- شکل ۴-۱۰: سرعت تشکیل هیدرات متان بر حسب طول وتر مثلث فوگاسیته در فشار ثابت ..... ۹۵
- شکل ۴-۱۱: سرعت تشکیل هیدرات متان بر حسب طول وتر مثلث فوگاسیته در فشار متغیر ..... ۹۵
- شکل ۴-۱۲: سرعت تشکیل هیدرات اتان بر حسب طول وتر مثلث فوگاسیته در فشار ثابت ..... ۹۶
- شکل ۴-۱۳: سرعت تشکیل هیدرات اتان بر حسب طول وتر مثلث فوگاسیته در فشار متغیر ..... ۹۶
- شکل ۴-۱۴: سرعت تشکیل هیدرات R۲۲ بر حسب طول وتر مثلث فوگاسیته در فشار ثابت ..... ۹۷
- شکل ۴-۱۶: نمودار تعادلی فشار-دما برای دی اکسید کربن ..... ۹۹
- شکل ۴-۱۷: نمودار تعادلی فوگاسیته دما برای گاز دی اکسید کربن ..... ۱۰۰

شکل ۱-۵: مقایسه مقادیر سرعت تشکیل هیدرات به صورت تجربی و محاسبه شده با رابطه ۱-۴ برای گاز پروپان

۱۰۴.....

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱: مشخصات شبکه‌های مختلف کریستالی هیدرات [ ]	۱۴
جدول ۱-۳: مشخصات گازهای مورد استفاده در آزمایش	۷۵
جدول ۱-۴: سرعت تشکیل هیدرات دی اکسید کربن در فشار ثابت و فشار متغیر	۸۷
جدول ۲-۴: سرعت تشکیل هیدرات متان در فشار ثابت و فشار متغیر	۸۷
جدول ۳-۴: سرعت تشکیل هیدرات اتان در فشار ثابت و فشار متغیر	۸۸
جدول ۴-۴: سرعت تشکیل هیدرات R-۲۲ در فشار ثابت و فشار متغیر	۸۸
جدول ۵-۴: حلالیت گازها در آب (104 × درصد مولی) برگرفته از هندبوک پری	۸۹
جدول ۶-۴: ثوابت رابطه ۱-۴	۹۰
جدول ۱-۵: مقادیر سرعت تشکیل هیدرات در فشار ثابت در ۲ درجه سلسیوس و اختلاف دمای ( $\Delta T$ ) برابر با ۵	۱۰۱
جدول ۲-۵: مقادیر $106 \times K'$ برای گازهای مختلف در دماهای ۲ و ۴ درجه سلسیوس	۱۰۲
جدول ۳-۵: مقادیر $106 \times C$ برای گازهای مختلف در دماهای ۲ و ۴ درجه سلسیوس	۱۰۳
جدول ۴-۵: درصد خطای محاسبه سرعت تشکیل هیدرات با استفاده از رابطه ۴-۵	۱۰۳

## فصل ۱- هیدرات گازی

**۱-۱- مقدمه**

هیدرات یک جامد کریستالی شبیه به کریستال‌های یخ است که در آن مولکول‌های آب در اثر پیوند هیدروژنی مولکول‌های خود، ساختاری سه بعدی را پدید آورده که این ساختار سه بعدی مکانی برای اقامت دیگر مولکول‌ها خواهد بود. به این ساختار سه بعدی میزبان و به مولکول‌هایی که توانایی اقامت در این ساختار را داشته باشند میهمان گویند [۱].

در سال‌های اخیر استفاده از هیدرات‌های گازی برای انتقال گاز طبیعی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اما در صنعتی شدن استفاده از این روش دو مانع اساسی وجود دارد که یکی بالا بودن زمان القاء ( زمان تشکیل هیدرات ) و دیگری پایین بودن حجم گاز به آب در کریستال‌های هیدرات است. برای بهبود سنتیک و همچنین افزایش نسبت گاز به آب در هیدرات‌های گازی از روش‌های مختلفی استفاده شده است.

اخیرا بسیاری از محققین شرایط تشکیل هیدرات را به منظور ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی مورد مطالعه قرار داده‌اند. سرعت پایین تشکیل هیدرات گازی به عنوان مانع اساسی در استفاده صنعتی از این نوع فناوری مطرح است. به عبارتی، مساله فنی عمده در سیستم‌های ذخیره انرژی به وسیله هیدرات‌های گازی این است که چگونه می‌توان مقدار انتقال حرارت و انتقال جرم گاز-آب را افزایش داد. در واقع غلبه بر پتانسیل مانع در فصل مشترک آب-گاز جهت تشکیل هیدرات‌های گازی یک مساله اساسی است. چرا که معمولا هنگامی که هیدرات به طور مصنوعی ساخته می‌شوند، به دلیل کند بودن واکنش گاز با آب مقدار گاز بدام افتاده در کریستال‌های هیدرات پایین است.

به منظور نگرش مناسب به فرآیند تشکیل هیدرات و بررسی کاربردی برای استفاده از آن، مطالعه سینتیک تشکیل هیدرات در کنار پژوهش بر ترمودینامیک این پدیده بسیار مهم می‌باشد. هنگامی که سخن از روند کاربردهای صنعتی رشد هیدرات به میان می‌آید دیگر نمی‌توان به بررسی‌های تعادلی بین فازهای مختلف بسنده کرد و ناگزیر نقش پارامتر زمان، سرعت رشد کریستال‌ها و معادلات انتقال جرم و حرارت برجسته می‌شوند. برای تشکیل هیدرات‌های گازی از لحاظ سینتیکی دو مرحله وجود دارد که عبارتند از:

۱- هسته زایی

۲- فرایند رشد کریستال

همانند سایر فرآیندهای کریستالیزاسیون، در ابتدا باید هسته‌ها بوجود آیند. برای ایجاد هسته‌های هیدرات گازی، باید غلظت گازی که قرار است کریستال‌های هیدرات را در آب را تشکیل دهد از مقدار تعادلی فراتر رفته و به غلظت فوق اشباع برسد. در این مرحله هسته‌سازی باید مولکول‌های گاز تشکیل دهنده‌ی هیدرات به داخل حفره‌ها (ساختارهای سه بعدی) رسیده و در آن‌ها به حالت تعادل و پایداری برسند. پس از مرحله هسته‌سازی، کریستال‌های هیدرات به تدریج بزرگ شده که این مرحله را رشد کریستال‌ها گویند [۱]. در این کار بر روی مرحله دوم یعنی رشد کریستال تمرکز شده است و سینتیک رشد کریستال و پارامترهای موثر بر آن مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۱-۲- تاریخچه تشکیل هیدرات

تاریخچه بررسی‌های علمی و عملی بر روی هیدرات گازی به سه دوره اصلی تقسیم می‌شود. دوره اول از سال ۱۸۱۰ هم زمان با کشف هیدرات شروع شده و تاکنون نیز ادامه دارد. دوره دوم مربوط به سال ۱۹۳۴ است که هم‌زمان با انجام تحقیقات گسترده بر روی ساختمان هیدرات گازی این حقیقت آشکار شد که گرفتگی مسیر

لوله‌های انتقال گاز طبیعی در دماهای پایین به دلیل انجماد آب و یخ بستن آن نیست و علت آن مساعد بودن شرایط برای تشکیل هیدرات گازی است. به عبارت دیگر در این بخش از تاریخچه کشف هیدرات گاز طبیعی پیرامون مشکلات ناشی از تشکیل هیدرات در موارد ناخواسته است. دوره سوم از سال ۱۹۶۰ هم‌زمان با کشف مقادیر زیادی از این ساختار در لایه‌های زیرین زمین که حاوی مقادیر زیادی گاز طبیعی هستند شروع شد، از این زمان به بعد نگرش جدیدی نسبت به هیدرات گازی به وجود آمد که آن را به عنوان یک منبع انرژی به شمار می‌آورد که این نگرش سراغاز بسیاری از کارهای تحقیقاتی در آینده شد.

هیدرات گازی در سال ۱۸۱۱ میلادی توسط همفری دیوی<sup>۱</sup>، هنگام تولید حباب‌های گاز کلر در آب سرد به روش آزمایشگاهی کشف شد [۲]. او در حین آزمایش‌های خود متوجه شد که هر گاه محلول کلرین را تا دمای کمتر از نه درجه سلسیوس سرد کند، فاز جامدی تشکیل خواهد شد. در سال ۱۷۷۸ جوزف پریستلی<sup>۲</sup>، حین ترک آزمایشگاه در عصر زمستان، پنجره را باز گذاشته بود و وقتی به آزمایشگاه برگشت متوجه شد که بخارات  $SO_2$  باعث اشباع شدن آب شده و آب نیز یخ بسته است. در حالی که این اتفاق برای  $SiF_4$  و  $HCl$  نیفتاده بود. بنابراین اعتقاد بر این است که پریستلی سی سال قبل از این که دیوی هیدرات را کشف کند، آن را کشف کرده است. اما با توجه به این که آزمایش پریستلی به طور معتبری ثبت نشده است، کشف هیدرات توسط دیوی که به طور مستقل انجام شده است، به عنوان نخستین مشاهده تلقی می‌شود.

در سال ۱۸۲۳، مایکل فارادی<sup>۳</sup> اولین فرمول شیمیایی برای هیدرات گازی را ارائه کرد که در آن یک مولکول گاز توسط ده مولکول آب احاطه شده بود [۳]. در سال ۱۹۳۴ پدیده گرفتگی لوله‌های نفت و گاز به

---

۱-Davy

۲-Josef priestly

۳-Faraday

وسیله ذرات جامد هیدرات گازی توسط هامر اشمیت<sup>۱</sup> در آمریکا مطرح شد [۴]. در سال ۱۹۵۹، ساختمان شبکه کریستالی هیدرات با اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. که این امر موجب توسعه تفکر استفاده از دیدگاه ترمودینامیک آماری برای توجیه و تفسیر شرایط پیدایش این کریستال ها شد [۵]. ماندلکورن<sup>۲</sup> راجع به ساختمان، خواص ترمودینامیکی و مولکولی هیدرات مطالعاتی انجام داده است [۶]. از سال ۱۹۶۰ تا ۱۹۷۰ فعالیت هایی برای نمک زدایی و شیرین کردن آب دریا با استفاده از تشکیل هیدرات انجام و امکان پذیری این کار در واحد نیمه صنعتی نشان داده شد [۷، ۸، ۹]. ماکاگون فعالیت هایی را که در اتحاد جماهیر شوروی در زمینه ترمودینامیک و سینتیک تشکیل کریستال هیدرات در محیط های متخلخل انجام شده، مرور کرده است [۱۰]. کاکس<sup>۳</sup> کتابی را که شامل هشت مقاله راجع به خواص و تعادل فازی کریستال هیدرات می باشد منتشر کرد [۱۱]. انگلوزوس<sup>۴</sup> فعالیت های انجام شده در آزمایشگاه بیشنوی<sup>۵</sup> در زمینه اندازه گیری سرعت تشکیل هیدرات را گزارش کرده است [۱۲].

اسلون<sup>۶</sup> مطالعات عمیق تری را بر روی کریستال هیدرات انجام داده است، این مطالعات در زمینه های نظیر ساختمان مولکولی، خواص فیزیکی، تعادل فازی و روش های پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات را در بر می گیرد. وی هم چنین مبحث سرعت تشکیل هیدرات و تجزیه آن را در صنایع نفت و گاز بررسی کرده است [۱۳، ۱۴].

---

۴-hammer schmitt

۵-Mandelcorn

۱-Cox

۲-Englezos

۳-Bishnoi

۴-Sloan



در سال‌های ۲۰۰۰ و ۲۰۰۱ مدل کلارک<sup>۱</sup> و بیشنوی با استفاده از موازنه جمعیتی ذرات برای محاسبه توزیع اندازه ذرات ارائه شد [۱۵].

امروزه نیز مطالعات زیادی بر روی هیدرات انجام می‌گیرد که بعضی از این مطالعات بر جلوگیری از تشکیل هیدرات و بعضی بر تسریع تشکیل هیدرات تمرکز دارند. که در هر دو مورد فوق شناخت دقیق سینتیک واکنش ضروری است.

### ۱-۳- حفره‌های تشکیل دهنده هیدرات

نخستین بار مطالعه ساختمان شبکه کریستالی هیدرات توسط مولر<sup>۲</sup> صورت گرفته است. بر اساس نظریات وی تا آن زمان دو نوع شبکه کریستال برای هیدرات شناسایی شده بود. هر دو ساختار مکعبی بوده و تحت عنوان ساختارهای ۱ و ۱۱ شناخته شده بودند. همچنین علاوه بر این دو ساختار، ساختار دیگری توسط ریپمیستر<sup>۳</sup> گزارش شد که به ساختار H معروف است ریپمیستر نشان داد که مولکول‌هایی نظیر متیل سیکلو هگزان با همراهی مولکول‌های گازی کوچک نظیر متان که گاز کمکی نامیده می‌شود نیز می‌توانند کریستال هیدرات H تولید کنند [۱۶].

ساختار هیدرات کلا پنج نوع حفره دارند. در سال ۱۹۸۴ جفری<sup>۴</sup> پیشنهاد کرده است که با عبارت  $n_i^{m_i}$  ساختار یک چند وجهی توصیف شود. در اینجا  $n_i$  تعداد اضلاع هر وجه و  $m_i$  تعداد وجه‌ها می‌باشد. بنابراین

---

۵-Clarke

۶-Muller

۳ Ripmaster

۲-Jeffrey

حفره دوازده وجهی با سطوح پنج ضلعی با  $5^{12}$  معرفی می‌شود زیرا از دوازده تا پنج ضلعی تشکیل شده است.

### ۱-۳-۱- دوازده وجهی ( $5^{12}$ )

این حفره که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است، به عنوان زیر بنای هر سه نوع ساختار کریستالی هیدرات است و حفرات کوچک را در هر سه ساختار تولید می‌کند. هنگامی که دوازده پنج ضلعی به گونه ای خاص کنار هم قرار گیرند، حفره  $5^{12}$  را به وجود می‌آورند. بیست مولکول آب با سی پیوند این حفره را به وجود می‌آورند.

حفره  $5^{12}$  تقریباً کروی بوده و شعاع آن در ساختار I،  $3/902 \text{ \AA}$  و در ساختار II،  $3/91 \text{ \AA}$  می‌باشد. تفاوت ابعادی کوچک در مقادیر قطر این حفره در دو ساختار تعیین کننده اندازه قطر مولکول‌های اشغال کننده است. مولکول‌های مهمان آرگون خالص به قطر  $3/83 \text{ \AA}$ ، کریپتون با قطر  $4/04 \text{ \AA}$ ، هیدروژن سولفید با قطر  $4/58 \text{ \AA}$ ، متان  $4/36 \text{ \AA}$ ، نیتروژن و اکسیژن این نوع حفره را در ساختار اشغال می‌کنند. هلیوم، هیدروژن و نئون که در واقع جزء کوچکترین مولکول‌ها محسوب می‌شوند، هیچ حفره ای را پایدار نکرده و قادر به تشکیل هیدرات نیستند و از مرز بین حفرات ایجاد شده توسط پیوند هیدروژنی به راحتی عبور می‌کنند.



شکل ۱-۱: ساختمان دوازده وجهی با سطوح پنج ضلعی  $5^{12}$  [۱۶]

**۱-۳-۲- چهارده وجهی (۵<sup>۱۲۶۲</sup>)**

این حفره در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. این حفره از ترکیب دو شش ضلعی و دوازده پنج ضلعی به وجود می‌آید. هر شش ضلعی به شش پنج ضلعی متصل است که روی اضلاع آن قرار می‌گیرند و این حفره تشکیل می‌شود.



شکل ۱-۲: چهارده وجهی (۵<sup>۱۲۶۲</sup>) [۱۶]

**۱-۳-۳- شانزده وجهی (۵<sup>۱۲۶۴</sup>)**

در شکل ۱-۳ تصویر این نوع حفره نمایش داده شده است. این حفره از ترکیب چهار شش ضلعی و دوازده پنج ضلعی به وجود می‌آید. هر یال شش ضلعی به وسیله وجه‌های پنج ضلعی احاطه می‌شوند. انحراف از حالت کروی برای این حفره ۱/۷ درصد است بنابراین کروی‌ترین فضا را در میان سه نوع حفره بیان شده دارا می‌باشد. این حفره می‌تواند مولکول‌هایی با اندازه  $6/6 \text{ \AA}$  را در خود جای دهد. بنابراین مولکول‌های بزرگ‌تر موجود در گاز طبیعی از قبیل پروپان و ایزو بوتان در هیدرات ساده، این نوع حفره را در ساختار II پر می‌کنند.



شکل ۱-۳: شانزده وجهی  $5^{1264}$  [۱۸]

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

در شکل ۴-۱ تصویر این حفره آورده شده است. ساختار این حفره متشکل از سه وجه چهار ضلعی، شش

وجه پنج ضلعی و سه وجه شش ضلعی است. شعاع این حفره  $A = 4/0.4$  است [۱۶].