بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی گرایش ترموسینتیک و کاتالیست

بررسی آزمایشگاهی اثر افزودنی ها بر سینتیک تشکیل هیدرات اتان

دانشجو:

رضا کریمی

استاد راهنما:

فرشاد ورامینیان

استاد مشاور:

امیر عباس ایزدپناه

مهر ۹۱

تقدیم به:

خدایی که آفرید

جهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را

و به کسانی که عشقشان را در وجودم دمید.

به پدر بزرگوار و مادر مهربانم

آن دو فرشته ای که از خواسته هایشان گذشتند، سختی ها را به جان خریدنـد و خـود را سـپر مشکلات کردند تا من به جایگاهی که اکنون در آن ایستاده ام برسم.

و به تمام آزاد مردانی که نیک می اندیشند و عقل و منطق را پیشه خود نموده و جز رضای الهی و پیشرفت و سعادت جامعه، هدفی ندارند.

تشکر و قدردانی:

- بسی شایسته است از استاد فرهیخته و فرزانه ام جناب آقای دکتر ورامینیان که با کرامتی چون خورشید ، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم ودانش را با راهنمایی های کار ساز و سازنده بارور ساختند تقدیر و تشکر نمایم.

- از دکتر ایزد پناه استاد مشاور اینجانب که در طول این دوره از راهنمائی ها و کمک های ایشان بسیار بهره برده ام، تقدیر و تشکر می نمایم.

- ازخانواده عزیزم که در تمامی مراحل زندگی با دعای خیرشان یاری رسان و پشتیبان من بودند تقدیر و تشکر می نمایم.

- از دوستان گرامی آقای هادی روستا و شاهین خوش آرا و دوستان خوبم در آزمایشگاه هیدرات تشکرو قدردانی می نمایم.

- از شرکت ملی گاز استان سمنان جهت حمایت مالی از پایان نامه اینجانب تشکر و قدردانی می نمایم.

چکیده

با توجه به کم بودن سرعت تشکیل هیدرات اتان، در این پژوهش هدف، افزایش سرعت تشکیل هیدرات اتان می باشد. بنابراین به پارامتر های متغیر سرعت هم زن، فشار اولیه تشکیل هیدرات و حضور افزودنی های سینتیکی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان پرداخته شد. با افزایش سرعت هم زن و فشار اولیه تشکیل هیدرات، سرعت تشکیل هیدرات اتان افزایش یافت. اثر افزودنی های سینتیکی مختلف بر روی سرعت تشکیل هیدرات اتان در دماهای مختلف، غلظت های مختلف و سرعت هم زن متفاوت بررسی شد. نتایج نشان دادند که در سه دمای ۲، ۴و ۶ درجه سلسیوس و غلظت های ۳۰۰ ، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ (بر حسب ppm) و سرعت هم زن ۴۵۰ و ۸۰۰ rpm، مواد فعال سطحی آنیونی SDS و SDBS نسبت به مواد فعال سطحی کاتیونی و غیر یونی بیشترین تاثیر را بر سرعت تشکیل هیدرات اتان دارند، هم چنین مواد فعال سطحی غیر یونی TX-100 و TW-40 نبست به ماده فعال سطحی کاتیونی DTAB تاثیر بیشتری بر سرعت تشکیل هیدرات اتان دارند. نتایج نیز نشان دادند که TX-100 و TW-40 در هر سه دما و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm با افزایش غلظت سرعت تشکیل هیدرات اتان را زیاد می کنند. در حالی که با افزایش غلظت DTAB در دمای ۲ درجه سلسیوس و سرعت ۴۵۰ rpm، سرعت تشکیل هیدرات کاهش و در دمای ۴ و ۶ درجه سلسیوس سرعت تشکیل هیدرات افزایش می یابد. در نهایت با مقایسه ای که بین مواد فعال سطحی در کلیه آزمایش ها صورت گرفت می توان گفت که SDBS بیشترین تاثیر و DTAB کمترین تاثیر را بر سرعت تشکیل هیدرات اتان دارد.

کلمات کلیدی: هیدرات گازی، سینتیک تشکیل هیدرات، اتان، افزودنی های سینتیکی

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل ۱ هیدرات گازی ۱

۱-۱. مقدمه ۲

۱-۲. تاریخچه تشکیل هیدرات ۳

۱-۳. حفره های تشکیل دهنده هیدرات ۵

۱-۳-۱. دوازده وجهی(5^{12}) ۶

۱-۳-۲. چهارده وجهی($5^{12}6^2$) ۷

۱-۳-۳. شانزده وجهی($5^{12}6^4$) ۷

۱-۳-۴. دوازده وجهی غیر منتظم($4^3 5^6 6^3$) ۸

۱-۳-۵. بیست وجهی ($5^{12}6^8$) ۹

۱-۴. ساختار هیدرات ۱۰

۱-۴-۱. ساختار I ۱۰

۱-۴-۲. ساختار II ۱۱

۱-۴-۳. ساختار H ۱۲

۱-۵. شرایط تشکیل هیدرات ۱۵

۱-۵-۱. طبیعت شیمیایی مولکول های مهمان ۱۵

۱-۵-۲. اندازه مدلکول های مهمان ۱۶

۱-۶. مزایای هیدرات گازی ۱۶

۱-۶-۱. ذخیره سازی و انتقال گاز طبیعی ۱۶

۱-۶-۲.کاربرد هیدرات در فرایند های جداسازی ۱۹

۱-۶-۲-۱. جداسازی اجزای یک مخلوط گازی ۱۹

۱-۶-۲-۲. هیدرات گازی و شیرین سازی آب دریا ۲۰

۱-۶-۲-۳. تغلیظ به کمک تشکیل هیدرات ۲۱

۱-۶-۳. هیدرات گازی منبع انرژی آینده ۲۱

۱-۶-۴. هیدرات گازی وسیله ای برای حمل ذخیره سازی هیدروژن ۲۲

۱-۶-۵. نقش هیدرات گازی در ذخیره سازی سرما ۲۲

۱-۶-۶. نقش هیدرات برای خاموش کردن آتش ۲۳

۱-۷. معایب هیدرات گازی ۲۴
۱-۷-۱. کریستال هیدرات در صنعت نفت و گاز ۲۴
۱-۷-۲. نقش هیدرات در آلودگی محیط زیست ۲۶

فصل ۲ اثر افزودنی ها بر سینتیک تشکیل هیدرات ۲۸
۲-۱. فرایند تشکیل هیدرات گازی ۲۹
۲-۱-۱. جذب گاز به داخل آب ۲۹
۲-۱-۲. پیدایش هسته های اولیه تولید کریستال ۳۰
۲-۱-۳. رشد هسته ها و ذرات به وجود آمده ۳۳
۲-۲. نیروی محرکه تشکیل هیدرات ۳۵
۲-۲-۱. مروری بر نیرو محرکه های استفاده شده برای تشکیل هیدرات ۳۸
۲-۳. مقاومت های موجود برای جلوگیری از تشکیل هیدرات ۴۰
۲-۴. عوامل موثر بر سرعت تشکیل هیدرات ۴۱
۲-۴-۱. نوع آب مورد استفاده برای تشکیل هیدرات ۴۱
۲-۴-۲. شدت اختلاط ۴۲
۲-۴-۳. اثر فشار و دما بر سرعت تشکیل هیدرات ۴۳
۲-۴-۴. مشخصات راکتور ۴۳
۲-۴-۵. اثر نانو ذرات بر سرعت تشکیل هیدرات ۴۴
۲-۴-۶. اثر محیط های متخلخل بر سرعت تشکیل هیدرات ۴۴
۲-۴-۷. اثر افزودنی ها بر سرعت تشکیل هیدرات ۴۵
۲-۴-۷-۱. افزودنی های ترمودینامیکی ۴۵
۲-۴-۷-۲. افزودنی های سینتیکی ۴۶
۲-۴-۷-۲-۱. مواد فعال سطحی ۴۸
۲-۴-۷-۲-۲. هیدروتروپ ها ۵۴
۲-۵. مروری بر کار های انجام شده ۵۷

فصل ۳ شرح دستگاه، مواد مورد استفاده و روش انجام آزمایش ها ۵۹
۳-۱. دستگاه آزمایشگاهی ۶۰
۳-۱-۱. راکتور ۶۲
۳-۱-۱-۱. وسایل اندازه گیری نصب شده بر روی راکتور ۶۷

۳-۱-۱-۱-۱. اندازه گیری فشار ۶۷
۳-۱-۱-۱-۱-۱.فشار سنج آنالوگ(عقربه ای) ۶۷
۳-۱-۱-۱-۱-۲. فشار سنج دیجیتالی ۶۸
۳-۱-۱-۱-۲. اندازه‌گیری دما ۶۹
۳-۱-۲. دستگاه سرد کننده ۷۰
۳-۱-۳. سامانه جمع آوری داده ها و نمایش گر لمسی ۷۲
۳-۱-۴. پمپ خلأ ۷۳
۳-۲. مواد مورد استفاده برای انجام آزمایش ها ۷۴
۳-۲-۱. گاز اتان ۷۴
۳-۲-۲. سدیم دودسیل سولفات ۷۵
۳-۲-۳. سدیم دو دسیل بنزن سولفونات ۷۷
۳-۲-۴. دودسیل تری متیل آمونیوم برماید ۷۸
۳-۲-۵. تریتون ایکس-۱۰۰ ..... ۷۹
۳-۲-۶. پلی اکسی اتیلن سوربیتان مونو پالمیتات ۸۱
۳-۲-۷. آب مقطر ۸۲
۳-۳. روش انجام آزمایش ها ۸۳
۳-۳-۱. مراحل انجام آزمایش ها ۸۵
۳-۳-۱-۱. روش کردن حمام سرد کن ۸۵
۳-۳-۱-۲. آماده سازی اولیه راکتور ۸۵
۳-۳-۱-۳. آماده سازی محلول ۸۶
۳-۳-۱-۴. تزریق آب مقطر یا محلول ۸۶
۳-۳-۱-۵. ثابت نگه داشتن دمای راکتور بر روی دمای مورد نظر و افزایش فشار
به هنگام تشکیل هیدرات ۸۷
۳-۳-۱-۶. تخلیه گاز ۸۸
۳-۴. آزمایش های انجام شده برای تشکیل هیدرات اتان ۸۸

فصل۴ نتایج و بحث ۹۲
۴-۱. مدل سینتیکی تشکیل هیدرات ۹۳
۴-۲. نتایج آزمایش های تشکیل هیدرات اتان با آب خالص ۹۴
۴-۲-۱. اثر سرعت هم زن بر سرعت تشکیل هیدرات اتان ۹۷
۴-۲-۲. اثر فشار اولیه بر سرعت تشکیل هیدرات اتان ۱۰۱

۴-۳. نتایج آزمایش های تشکیل هیدرات اتان باحضور افزودنی های سینتیکی درسرعت پایین هم زن ۱۰۵
۴-۳-۱. اثر سدیم دودسیل سولفات بر سرعت تشکیل هیدرات اتان ۱۰۵
۴-۳-۲. اثرسدیم دودسیل بنزن سولفونات بر سرعت تشکیل هیدرات اتان ۱۰۹
۴-۳-۳. اثر دودسیل تری متیل آمونیوم برماید بر سرعت تشکیل هیدرات اتان ۱۱۳
۴-۳-۴. اثر تریتون ایکس-۱۰۰ برسرعت تشکیل هیدرات اتان ۱۱۷
۴-۳-۵. اثر توییین-۴۰ برسرعت تشکیل هیدرات اتان ۱۲۱
۴-۳-۶. مقایسه اثر مواد فعال سطحی در غلظت، فشار اولیه تشکیل و دمای یکسان در سرعت هم زن ۴۵۰rpm ۱۲۵
۴-۳-۶-۱. مقایسه اثر مواد فعال سطحی در دمای ۲ درجه سلسیوس ۱۲۵
۴-۳-۶-۲. مقایسه اثر مواد فعال سطحی در دمای ۴ درجه سلسیوس ۱۲۹
۴-۳-۶-۳. مقایسه اثر مواد فعال سطحی در دمای ۶ درجه سلسیوس ۱۳۳
۴-۴. نتایج آزمایش های تشکیل هیدرات اتان با محلول های آبی از افزودنی های سینتیکی در سرعت بالا هم زن ۱۳۹
۴-۴-۱. مقایسه اثر مواد فعال سطحی در غلظت، فشار اولیه یکسان و دمای ۲درجه سلسیوس در سرعت هم زن ۸۰۰ rpm ۱۴۶

فصل ۵ نتیجه گیری و پیشنهاد ها ۱۵۴
۵-۱. نتیجه گیری ۱۵۵
۵-۲. پیشنهاد ها ۱۵۷

مراجع **۱۵۸**

پیوست: آزمایش های انجام شده بر روی سرعت تشکیل هیدرات اتان با آب خالص و افزودنی های سینتیکی

فهرست اشکال

عنوان **صفحه**

فصل ۱ هیدرات گازی ۱

شکل (۱-۱): روند ایجاد پیوند هیدروژنی بین مولکول های آب ۳

شکل(۱-۲): ساختمان دوازده وجهی با سطوح پنج ضلعی 5^{12} ۷

شکل (۱-۳): چهارده وجهی $5^{12}6^2$ ۷

شکل(۱-۴): شانزده وجهی $5^{12}6^4$ ۸

شکل (۱-۵): دوازده وجهی غیر منتظم $4^3 5^6 6^3$ ۹

شکل (۱-۶): بیست وجهی $5^{12}6^8$ ۹

شکل(۱-۷): تصویر ساختار I ۱۰

شکل (۱-۸): سلول مربوط به ساختار I هیدرات ۱۱

شکل(۱-۹): تصویر ساختار II ۱۲

شکل (۱-۱۰):سلول مربوط به ساختار II هیدرات ۱۲

شکل (۱-۱۱): تصویر ساختار H ۱۳

شکل (۱-۱۲): تصویر از بالای ساختارH ۱۳

شکل(۱-۱۳): ساختار H هیدرات ۱۳

شکل (۱-۱۴): ساختارهای مختلف هیدرات گازی ۱۴

شکل (۱-۱۵): هزینه های تخمین زده شده برای انتقال گاز به روش های مختلف ۱۸

شکل (۱-۱۶): گرفتگی خطوط لوله یا هیدرات ۲۴

فصل ۲ اثر افزودنی ها بر سینتیک تشکیل هیدرات ۲۸

شکل (۲-۱): محاصره مولکول های مهمان توسط مولکول های آب ۳۱

شکل(۲-۲): تشکیل هسته اولیه از مولکول های آب و گاز ۳۱

شکل (۲-۳): مراحل مختلف هسته‌زایی هیدرات تا رشد هسته‌ها ۳۳

شکل (۲-۴): گونه‌های مختلف رشد در ارتباط با درجه فوق اشباع محلول و میزان گرمای آزاد شده
الف-رشد لایه‌ای ب- رشد درختی ج- رشد زنجیری ۳۴

شکل(۲-۵): نمودار عمومی حلالیت و فوق اشباع ۳۶

شکل(۲-۶): مقدار گاز مصرف شده در اثر تشکیل هیدرات بر حسب زمان در دما و فشار ثابت ۳۷

شکل (۲-۷): کاهش نیرومحرکه‌ی تشکیل هیدرات با کاهش مقدار فشار اولیه در دمای ثابت ۳۷

شکل(۲-۸): نمودار فشار-زمان برای تشکیل هیدرات گازی ۳۸

شکل(۲-۹):. مولکول ماده فعال سطحی شامل سر آب‌دوست و آب‌گریز ۴۹

شکل (۲-۱۰): جهت‌گیری سر آب‌دوست و دم آب‌گریز در سطح مشترک ۵۰
شکل (۲-۱۱): تصویر تغییرات شدید خواص فیزیکی سامانه در غلظت CMC..... ۵۲
شکل(۲-۱۲): تصویر یک مایسل کروی با قطر ۵nm (A) شکل رایج مایسل ها (B) شکل واقعی‌تر مایسل با دم‌های هیدروکربنی نامرتب..... ۵۳
شکل (۲-۱۳): نحوه‌ی تشکیل مایسل در یک محلول..... ۵۳
شکل (۲-۱۴): جذب سطحی و تشکیل مایسل..... ۵۳
شکل (۲-۱۵): تشکیل هیدرات و رشد آن در دیواره‌ی راکتور در اثر حضور SDS در یک سامانه‌ی ساکن..... ۵۴
شکل (۲-۱۶): تصویر مایسل نوعA ۵۶
شکل (۲-۱۷): تصویر مایسل نوعB..... ۵۶

فصل ۳ شرح دستگاه، مواد مورد استفاده و روش انجام آزمایش ها ۵۹

شکل(۳-۱): دستگاه مورد استفاده در آزمایشگاه ۶۱
شکل(۳-۲): نحوه ارتباط بخش های مختلف دستگاه..... ۶۱
شکل(۳-۳): راکتور تشکیل هیدرات ۶۳
شکل (۳-۴): شیر سه راه تعبیه شده در کف راکتور..... ۶۴
شکل (۳-۵): شیر اتصال به مخزن گازی برای تزریق گاز به راکتور..... ۶۴
شکل (۳-۶): شیر تخلیه گاز به بیرون..... ۶۵
شکل (۳-۷): شیر اتصال رآکتور به مخازن ذخیره‌ی گاز و مایع ۶۵
شکل(۳-۸): شیر ورود سیال مبرد درون جداره‌ی رآکتور ۶۶
شکل (۳-۹): اتصال مربوط به فشار سنج..... ۶۶
شکل (۳-۱۰): اتصال های راکتور تشکیل راکتور..... ۶۷
شکل (۳-۱۱): فشار سنج آنالوگی..... ۶۸
شکل (۳-۱۲): فشارسنج دیجیتال..... ۶۹
شکل (۳-۱۳): حس گر دما..... ۷۰
شکل (۳-۱۴): حمام سرد کن..... ۷۲
شکل (۳-۱۵): نمایش گر لمسی جهت کنترل فشار ودما و کنترل بخش های مختلف دستگاه..... ۷۳
شکل (۳-۱۶): پمپ خلأ..... ۷۴
شکل (۳-۱۷): ساختار اتان..... ۷۴
شکل (۳-۱۸): سیلندر گاز اتان مورد استفاده در آزمایشگاه برای تشکیل هیدرات اتان..... ۷۵
شکل(۳-۱۹): فرمول شیمیایی ماده فعال سطحی آنیونی SDS..... ۷۶
شکل(۳-۲۰): SDS استفاده شده برای انجام آزمایش‌ها..... ۷۶
شکل (۳-۲۱): فرمول شیمیایی ماده فعال سطحی آنیونی SDBS ۷۷

شکل(۳-۲۲): SDBS استفاده شده در آزمایش ها..... ۷۸
شکل (۳-۲۳): فرمول شیمیایی ماده فعال سطحی کاتیونی DTAB..... ۷۸
شکل(۳-۲۴): DTAB استفاده شده برای انجام آزمایش‌ها ۷۹
شکل(۳-۲۵): فرمول شیمیایی ماده فعال سطحی غیر یونی TX-100..... ۸۰
شکل(۳-۲۶): TX-100 استفاده شده برای انجام آزمایش‌ها ۸۰
شکل (۳-۲۷): فرمول شیمیایی ماده فعال سطحی غیر یونی Tween-40 ..... ۸۱
شکل(۳-۲۸): Tween-40 استفاده شده برای انجام آزمایش‌ها..... ۸۲
شکل (۳-۲۹): آب مقطر دیونیزه شده استفاده شده برای انجام آزمایش ها ۸۳
شکل (۳-۳۰): منحنی فشار تعادلی هیدرات اتان به دست آمده از نتایج نرم افزار HWHYD و منحنی فشار اشباع اتان ۸۴
شکل (۳-۳۱): ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۰۱± گرم ۸۶
شکل (۳-۳۲): بورت برای اندازه گیری مقدار آب و تزریق این مقدار به داخل رآکتور..... ۸۷

فصل۴ نتایج و بحث ۹۲

شکل(۴-۱): تغییرات فشار بر حسب زمان برای تشکیل هیدرات اتان با در نظر گرفتن حلالیت اتان در لحظات اول و زمان القاء..... ۹۵
شکل (۴-۲): کاهش فشار اتان در اثر رشد کریستال‌های هیدرات در دمای ۲ درجه سلسیوس..... ۹۵
شکل (۴-۳): مقدار مول گاز مصرف شده برای اتان به خاطر حضور مولکول‌های گازی در ساختار هیدرات، در دمای ۲ درجه سلسیوس. شیب نمودار، نشان دهنده‌ی سرعت تشکیل هیدرات است ۹۶
شکل (۴-۴): اثر سرعت هم زن بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^{0}C ۲..... ۹۸
شکل (۴-۵): اثر سرعت هم زن بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^{0}C ۳..... ۹۹
شکل(۴-۶): اثر سرعت هم زن بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^{0}C ۴..... ۱۰۰
شکل(۴-۷): اثر فشار اولیه تشکیل هیدرات بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^{0}C۲ و سرعت هم زن rpm ۸۰۰ ..... ۱۰۱
شکل(۴-۸): اثر فشار اولیه تشکیل هیدرات بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^{0}C ۳ و سرعت هم زن rpm ۸۰۰ ..... ۱۰۳
شکل(۴-۹): اثر فشار اولیه تشکیل هیدرات بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^{0}C ۴ و سرعت هم زن rpm ۸۰۰..... ۱۰۴
شکل (۴-۱۰): اثر SDS بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^{0}C ۲ و سرعت هم زن rpm۴۵۰ ..... ۱۰۶
شکل (۴-۱۱): اثر SDS بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^{0}C ۴ و سرعت هم زن rpm ۴۵۰..... ۱۰۷
شکل (۴-۱۲): اثر SDS بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^{0}C ۶ و سرعت هم زن rpm۴۵۰..... ۱۰۸

شکل (۴-۱۳): اثر SDBS بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۲ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۱۰
شکل (۴-۱۴): اثر SDBS بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۴ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۱۱
شکل (۴-۱۵): اثر SDBS بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۶ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۱۲
شکل (۴-۱۶): اثر DTAB بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۲ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۱۴
شکل (۴-۱۷): اثر DTAB بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۴ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۱۵
شکل(۴-۱۸): اثر DTAB بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۶ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۱۶
شکل (۴-۱۹): اثر TX-100 بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۲ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۱۷
شکل (۴-۲۰): اثر TX-100 بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۴ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۱۹
شکل (۴-۲۱): اثر TX-100 بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۶ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۲۰
شکل (۴-۲۲): اثر Tween-40 بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۲ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۲۲
شکل (۴-۲۳): اثر Tween-40 بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۴ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۲۳
شکل (۴-۲۴): اثر Tween-40بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۶ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۲۴
شکل (۴-۲۵): مقایسه اثر موادفعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان دردمای ^0C۲، غلظت ppm۳۰۰و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۲۶
شکل(۴-۲۶): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۲، غلظت ppm ۵۰۰ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm..... ۱۲۷
شکل (۴-۲۷): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۲، غلظت ppm ۱۰۰۰ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm..... ۱۲۸
شکل (۴-۲۸): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۴، غلظت ppm ۳۰۰ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۳۰
شکل (۴-۲۹): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۴، غلظت ppm ۵۰۰ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۳۱

شکل(۴-۳۰): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای^{0}C ۴،
غلظت ppm ۱۰۰۰ و سرعت هم زن rpm ۴۵۰ ..... ۱۳۲
شکل (۴-۳۱): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای^{0}C ۶،
غلظت ppm ۳۰۰ و سرعت هم زن rpm ۴۵۰ ..... ۱۳۴
شکل (۴-۳۲): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای^{0}C ۶،
غلظت ppm ۵۰۰ و سرعت هم زن rpm ۴۵۰ ..... ۱۳۵
شکل (۴-۳۳): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای^{0}C ۶،
غلظت ppm ۱۰۰۰ و سرعت هم زن rpm ۴۵۰ ..... ۱۳۶
شکل (۴-۳۴): مقایسه اثر مواد فعال سطحی و سرعت هم زن rpm ۸۰۰ بر سرعت تشکیل
هیدرات اتان در دمای^{0}C ۲ ..... ۱۳۷
شکل (۴-۳۵): مقایسه اثر مواد فعال سطحی و سرعت هم زن rpm ۸۰۰ بر سرعت تشکیل
هیدرات اتان در دمای^{0}C ۴ ..... ۱۳۸
شکل (۴-۳۶): اثر SDS بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای^{0}C ۲ و سرعت هم زن
۸۰۰ rpm ۱۴۰
شکل (۴-۳۷): اثر SDBS بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^{0}C ۲ و سرعت هم زن
۸۰۰ rpm ۱۴۱
شکل(۴-۳۸): اثر DTAB برسرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای^{0}C ۲ و سرعت هم زن
۸۰۰ rpm ۱۴۲
شکل (۴-۳۹): اثر TX-100 بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^{0}C ۲ و سرعت هم زن
۸۰۰ rpm ۱۴۴
شکل(۴-۴۰): اثر Tween-40 بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای^{0}C ۲و سرعت هم زن
۸۰۰ rpm ۱۴۵
شکل (۴-۴۱): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای^{0}C ۲،
غلظت ppm ۳۰۰ و سرعت هم زن rpm ۸۰۰ ..... ۱۴۶
شکل (۴-۴۲): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای^{0}C ۲،
غلظت ppm ۵۰۰ و سرعت هم زن rpm ۸۰۰ ..... ۱۴۸
شکل (۴-۴۳): جذب DS^- روی سطح کریستال هیدرات تترا هیدروفوران ۱۵۰
شکل (۴-۴۴): جذب DS^- روی سطح کریستال هیدرات سیکلوپنتان ۱۵۰
شکل (۴-۴۵): مراحل جذب DS^- و DTA^+ روی سطح کریستال های هیدرات سیکلو پنتان ۱۵۱
شکل (۴-۴۶): غلظت SDS روی سطح کریستال های هیدرات سیکلوپنتان ۱۵۳
شکل (۴-۴۷): غلظت DTAB روی سطح کریستال های هیدرات سیکلوپنتان ۱۵۳

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

فصل۱ هیدرات گازی ۱

جدول (۱-۱): مشخصات شبکه های مختلف کریستالی هیدرات ۱۴

فصل ۲ اثر افزودنی ها بر سرعت تشکیل هیدرات اتان ۲۸

جدول (۲-۱): حلالیت و گرمای انحلال چند گاز در آب در شرایط استاندارد
(فشار ۱ بار و دمای ۲۵ سلسیوس) ۳۰

جدول (۲-۲): مروری بر نیرو محرکه ها..... ۴۰

جدول(۲-۳): مروری بر منابع مختلف برای بررسی اثر مواد افزودنی مختلف بر سرعت
تشکیل هیدرات..... ۵۷

فصل ۳ شرح دستگاه، مواد مورد استفاده و روش انجام آزمایش ها ۵۹

جدول (۳-۱): شرایط انجام آزمایش های تشکیل هیدرات اتان ۸۹

فصل ۴ نتایج و بحث ۹۲

جدول (۴-۱): ضریب انتقال جرم و شرایط تشکیل هیدرات اتان درسرعت هم زن های مختلف
و دمای ^{0}C ۲ ..... ۹۸

جدول (۴-۲): ضریب انتقال جرم و شرایط تشکیل هیدرات اتان درسرعت هم زن های مختلف
و دمای 0C ۳ ..... ۱۰۰

جدول (۴-۳): ضریب انتقال جرم و شرایط تشکیل هیدرات اتان درسرعت هم زن های مختلف
و دمای 0C ۴..... ۱۰۰

جدول (۴-۴): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در فشار اولیه مختلف و سرعت
هم زن rpm ۸۰۰..... ۱۰۲

جدول (۴-۵): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در فشار اولیه مختلف و سرعت
هم زن rpm ۸۰۰..... ۱۰۳

جدول (۴-۶): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در فشار اولیه مختلف و سرعت
هم زن rpm ۸۰۰..... ۱۰۴

جدول (۴-۷): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور
SDS و سرعت هم زن rpm ۴۵۰..... ۱۰۶

جدول (۴-۸): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور SDS و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۰۷
جدول (۴-۹): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور SDS و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۰۸
جدول (۴-۱۰): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور SDBS و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۱۰
جدول (۴-۱۱): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور SDBS و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۱۱
جدول (۴-۱۲): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور SDBS و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۱۲
جدول (۴-۱۳): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور DTAB و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۱۴
جدول (۴-۱۴): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور DTAB و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۱۵
جدول (۴-۱۵): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور DTAB و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۱۶
جدول (۴-۱۶): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور TX-100 و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۱۸
جدول (۴-۱۷): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور TX-100 و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۱۹
جدول(۴-۱۸): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور TX-100 و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۲۰
جدول(۴-۱۹): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور Tween-40 و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۲۲
جدول (۴-۲۰):شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور Tween-40 و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۲۳
جدول (۴-۲۱): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور Tween-40 و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۲۴
جدول (۴-۲۲): مقایسه مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۲، غلظت ppm ۳۰۰ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۲۶
جدول (۴-۲۳): مقایسه مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۲، غلظت ppm ۵۰۰ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۲۸
جدول(۴-۲۴): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای ^0C ۲، غلظت ppm ۱۰۰۰ و سرعت هم زن ۴۵۰ rpm ۱۲۹

جدول (۴-۲۵): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای^{0}C ۴، غلظت ppm ۳۰۰ و سرعت هم زن rpm ۴۵۰ ..... ۱۳۰
جدول (۴-۲۶): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای^{0}C ۴، غلظت ppm ۵۰۰ و سرعت هم زن rpm ۴۵۰ ..... ۱۳۲
جدول (۴-۲۷): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای^{0}C ۴، غلظت ppm ۱۰۰۰و سرعت هم زن rpm ۴۵۰ ..... ۱۳۳
جدول (۴-۲۸): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای^{0}C ۶، غلظت ppm ۳۰۰و سرعت هم زن rpm ۴۵۰ ..... ۱۳۴
جدول(۴-۲۹): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای^{0}C ۶، غلظت ppm ۵۰۰و سرعت هم زن rpm ۴۵۰ ..... ۱۳۵
جدول (۴-۳۰): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای^{0}C ۶، غلظت ppm ۱۰۰۰و سرعت هم زن rpm ۴۵۰ ..... ۱۳۶
جدول(۴-۳۱): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور SDS و سرعت هم زن rpm ۴۵۰ ..... ۱۴۰
جدول (۴-۳۲): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور SDBS و سرعت هم زن rpm ۸۰۰ ..... ۱۴۱
جدول (۴-۳۳): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور DTAB و سرعت هم زن rpm ۸۰۰ ..... ۱۴۳
جدول (۴-۳۴): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور TX-100 و سرعت هم زن rpm ۸۰۰ ..... ۱۴۴
جدول(۴-۳۵): شرایط تشکیل هیدرات و ضریب انتقال جرم در غلظت های متفاوت در حضور Tween-40و سرعت هم زن rpm ۸۰۰ ..... ۱۴۵
جدول (۴-۳۶): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای0C ۲، غلظت ppm ۳۰۰ و سرعت هم زن rpm ۸۰۰ ..... ۱۴۷
جدول(۴-۳۷): مقایسه اثر مواد فعال سطحی بر سرعت تشکیل هیدرات اتان در دمای0C ۲، غلظت ppm ۵۰۰ و سرعت هم زن rpm ۸۰۰ ..... ۱۴۸

فهرست علائم اختصاری

n : تعداد مولکول های گاز که حفره ها را اشغال می کنند (mol)

t : زمان (sec)

a : سطح جانبی ذرات به ازای واحد حجم $(\frac{m^2}{m^3})$

K^* : ضریب کلی انتقال جرم $(\frac{mol^2}{m^2.pa.Sec})$

μ_g : پتانسیل شیمیایی مولکول های مهمان در فاز گاز $(\frac{j}{mol})$

μ_{eq} : پتانسیل شیمیایی مولکول های مهمان در فاز هیدرات $(\frac{j}{mol})$

R : ثابت گازها $(\frac{j}{mol.K})$

T : دما (K)

f_g : فوگاسیته جزء گاز (pa)

f_{eq} : فوگاسیته تعادلی (pa)

k_f : ثابت رشد کریستال هیدرات $(\frac{mol^2}{m^2.pa.Sec})$

k_l : ضریب انتقال جرم در فاز *مایع* $(\frac{mol^2}{m^2.pa.Sec})$

r_f : سرعت مصرف گاز$(\frac{mol}{sec})$

V_g : حجم گاز (m^3)

فصل اول

هیدرات گازی

۱-۱. مقدمه

کریستال های هیدرات یا هیدرات گازی محلول های جامدی هستند که از کنار هم قرار گرفتن مولکول های آب (میزبان[۱]) وگاز (مهمان[۲]) به وجود می آیند و جز خانواده کلاتریت ها[۳] محسوب می شوند. در ساختمان هیدرات گازی مولکول های آب با هم تشکیل پیوند هیدروژنی می دهند و موجب پیدایش فضاهای خالی می شوند و در دما و فشار خاص، مولکول های مختلف و البته از نظر اندازه مناسب از قبیل متان، اتان، پروپان، دی اکسید کربن، نیتروژن می توانند در این فضاها قرار بگیرند و کریستال هیدرات را تولید کنند. قسمت عمده هیدرات گازی که اغلب در بستر دریا یافت می شود، شامل هیدرات متان است. این ماده که از آن به عنوان یخ شناور یاد می شود شامل مقدار زیادی گاز متان است و معمولا مکان تشکیل آن رسوب کف اقیانوس ها ومناطق قطبی است. در این نوع کریستال ها هیچ نوع پیوند شیمیایی بین مولکول های آب و مولکول های گاز محبوس شده به وجود نمی آید و تنها عامل پایداری کریستال ها به علت وجود پیوند هیدروژنی بین مولکول های میزبان و نیروهای واندروالسی است که بین مولکول های میزبان و مهمان به وجود می آید [۱].

ساختار هیدرات شبیه به یخ است با این تفاوت که کریستال هیدرات می تواند در دمای بالاتری نسبت به نقطه ذوب یخ در شرایطی که فشار بالاتر از فشار محیط باشد پایدار بماند و ذوب نشود. از موارد دیگری که باعث وجود تشابه بین کریستال هیدرات و یخ می شود افزایش حجم و آزاد شدن گرما به هنگام تشکیل است.

1-Host
2-Guests
3-Clathrate