

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



عنوان رساله جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد

بررسی اثربازدارنده های کلریدوسولفات سدیم

در سرعت تشکیل هیدرات متان

حجت الله احمدی

استاد راهنما

دکترمهرداد منطقیان

استاد مشاور

دکترحسن پهلوان زاده

پاییز ۱۳۹۱

تأییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

آقای حجت اله احمدی پایان نامه ۶ واحدی خود را با عنوان بررسی اثر محلول های کلرور و سولفات سدیم در سرعت تشکیل هیدرات متان در تاریخ ۱۳۹۱/۸/۳۰ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده، پذیرش آنرا برای اخذ درجه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
استاد راهنما	دکتر مهرداد منطقیان	استاد	
استاد مشاور	دکتر حسن جملواتزاده	استاد	
استاد ناظر	دکتر علی حق طلب	استاد	
استاد ناظر	دکتر داریوش باستانی	استاد	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر علی حق طلب	استاد	

این نسخه با عنوان نسخه نهایی پایان نامه ارسال شده و تایید است
اعضای هیات داوران

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی

دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسان‌ها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آن‌ها متعلق به دانشگاه می‌باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجوی مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می‌باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی به صورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب و یا نرم افزار و یا آثار ویژه حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده‌ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده‌ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته‌ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت‌رئیس دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

((اینجانب حجت اله احمدی دانشجوی رشته مهندسی شیمی - جداسازی ورودی سال تحصیلی

۸۹ مقطع کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی متعهد می‌شوم کلیه نکات مندرج در آیین‌نامه

حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته های علمی مستخرج از پایان نامه/رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین نامه فوق الاشعر به دانشگاه وکالت و نمایندگی می‌دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم.»

امضاء:
مجتهد الهی
منیر

تاریخ: ۸/۱/۹۶

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیت های علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل منعقد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهند.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته مهندسی سیمیا است که در سال

۱۳۹۱ در دانشکده مهندسی سیمیا دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار

مهندس آقای دکتر مفتیان مشاوره سرکار خانم اجناب آقای دکتر چهلوانزاده

و مشاوره سرکار خانم اجناب آقای دکتر _____ ز آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، نود و یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند سازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتاب های عرضه شده نگارنده برای فروش، تا مین نماید.

ماده ۶: اینجانب _____ دانشجوی رشته مهندسی سیمیا منقطع کلاس _____

تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: حجت الاسلامی

تاریخ و امضا: ۹۱/۱۲/۸

چکیده

روشهای جلوگیری از تشکیل هیدرات یکی از مسایل مهم صنعت گاز طبیعی می باشد. تحقیق حاضر با درک اهمیت بازدارنده های تشکیل هیدرات برای جلوگیری از مسدود شدن مسیر انتقال گاز طبیعی، دو ترکیب NaCl و Na_2SO_4 را به عنوان بازدارنده تشکیل هیدرات متان، مورد مطالعه قرار می دهد تا به این سوال پاسخ دهد که تاثیر بازدارندگی ترمودینامیکی و سینتیکی ترکیبات الکترولیت کلرید سدیم NaCl و سولفات سدیم Na_2SO_4 بر تشکیل هیدرات متان چگونه است؟ از نقطه نظر ترمودینامیکی دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور محلولهای الکترولیت کلرید سدیم NaCl و سولفات سدیم Na_2SO_4 با غلظت های ۰/۵، ۲/۵، ۳/۵، ۴/۵ و ۵ مولالیت، ثبت گردید و مشخص شد که با افزایش هردو بازدارنده دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان تغییر می کند. از نظر سینتیکی نیز تاثیر این بازدارنده ها با اندازه گیری زمان القا در دو غلظت مختلف ۱۰ و ۱۵٪ و در دو فشار اولیه ۳۴ و ۳۸ بار بررسی شد و مشخص گردید که هردو بازدارنده اثر بازدارندگی شدیدی بر روی تشکیل هیدرات متان دارند و با افزایش غلظت بازدارنده ها این اثر شدیدتر میشود و البته تاثیر کلرید سدیم به مراتب بیشتر از سولفات سدیم می باشد.

کلمات کلیدی: هیدرات متان، بازدارنده های ترمودینامیکی، کلرید و سولفات سدیم، زمان

القا (Induction Time)

تقدیم به:

«پدر بزرگوام که در تمامی مراحل زندگی پشتیبانم بوده اند و مادر عزیزم که مشوق من و همواره امید بخش همچنین برادر و خواهرانم که با صبر و حوصله مرا در تهیه و تنظیم این رساله یاری دادند. باشد که قطره ای از دریای بی کران محبت هایشان را سپاس گفته باشم.»

تشکر و قدردانی

خداوند بزرگ را سپاس می گویم که در تمامی مراحل زندگی و تحصیل یاریگرم بوده و هست. اکنون که به یاری پروردگار متعال این رساله به پایان رسیده است، بر خود لازم می دانم که از زحمات فراوان آقای دکتر مهرداد منطقیان که زحمت راهنمایی این رساله را عهده دار بودند تشکر نمایم. همچنین از آقای دکتر حسن پهلوان زاده که به عنوان استاد مشاور یاریگرم بودند صمیمانه قدر دانی می کنم. همچنین در تهیه این پایان نامه از راهنمایی ها و مساعدت های اساتید و دوستان عزیزم مخصوصاً در شرکت ملی گاز ایران و همچنین خانم مهندس سینا در پژوهشگاه صنعت نفت بهره برده ام که در اینجا لازم است از همه ایشان مراتب سپاس قلبی و تشکر خالصانه خود را داشته باشم.

فهرست مطالب

۱۳	فصل اول
۱	کلیات پژوهش
۱۴	1-1 مقدمه
۱۵	۲-۱ بیان مسئله
۱۷	۳-۱ ضرورت پژوهش
۱۷	۴-۱ اهداف پژوهش
۱۸	۵-۱ سوالات پژوهش
۱۸	۶-۱ تعریف کلمات کلیدی
۲۰	فصل دوم
۲۰	هیدرات های گازی و روش های جلوگیری از تشکیل آن در خطوط لوله
۲۱	۱-۲ مقدمه
۲۱	۲-۲ انواع ساختارهای هیدرات گازی
۲۴	۱-۲-۲ ساختار I هیدرات
۲۶	۲-۲-۲ ساختار II هیدرات
۲۷	۳-۲-۲ ساختار H هیدرات
۲۹	۳-۲ کاربردهای هیدرات های گازی
۳۱	۴-۲ کلتريت های طبیعی هیدرات گازی به عنوان یکی از منابع انرژی
۳۳	۵-۲ روش های پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات
۳۳	۱-۵-۲ روش گراوخته گازی
۳۶	۲-۵-۲ روش K-factor

۳۸	-----	Baillie-Wichert	روش ۳-۵-۲
۴۰	-----		روش تعادلات فازی ۴-۵-۲
۳۰	مدل واندروالس-پلاتیو	۱-۴-۵-۲
۳۱	مدل پریش-پراز نیتز	۲-۴-۵-۲
۳۱	مدل کلوداو سندلر	۳-۴-۵-۲
۳۲	مدل لی وهلدر	۴-۴-۵-۲
۳۳	مدل چن و گوا	۵-۴-۵-۲
۳۶	مدل بالارد-سلون	۶-۴-۵-۲
۴۹	-----		روش های جلوگیری از تشکیل هیدرات در خطوط لوله ۶-۲
۵۰	-----		کنترل فشار ۱-۶-۲
۵۱	-----		کنترل دما ۲-۶-۲
۵۱	-----		خارج کردن آب موجود در سیال ۳-۶-۲
۵۳	-----		گرما دهی الکتریکی مستقیم (DEHS) ۴-۶-۲
۵۴	-----		فناوری های جدید ۵-۶-۲
۵۶	-----		بازدارنده های ترمودینامیکی ۶-۶-۲
۵۸	-----		بازدارنده های سینتیکی ۷-۶-۲
۵۹	-----		بازدارنده های ضد کلوخه ای ۸-۶-۲
۶۱	-----		فصل سوم
۶۱	-----		مواد و روش ها
۶۲	-----		۱-۳ مقدمه
۶۲	-----		۲-۳ واحد آزمایشگاهی

۶۳	۳-۳ روش تحقیق
۶۵	فصل چهارم
۵۲	تجزیه و تحلیل اطلاعات
۶۶	۱-۴ مقدمه
۶۶	۲-۴ تاثیر ترمودینامیکی الکترولیت ها بر تشکیل هیدرات متان
۶۶	۱-۲-۴ تاثیر الکترولیت کلرید سدیم بر ترمودینامیک تشکیل هیدرات متان
۶۷	۲-۲-۴ تاثیر الکترولیت سولفات سدیم بر ترمودینامیک تشکیل هیدرات متان
	۳-۲-۴ مقایسه تاثیر ترمودینامیکی الکترولیت های سولفات و کلرید سدیم بر تشکیل هیدرات
۵۵	متان
۶۹	۳-۴ تاثیر سینتیکی الکترولیت ها بر تشکیل هیدرات متان
۶۹	۱-۳-۴ تاثیر الکترولیت کلرید و سولفات سدیم بر سینتیک تشکیل هیدرات متان
۸۴	فصل پنجم
۷۲	نتیجه گیری و پیشنهادات
۸۵	۱-۵ یافته های تحقیق
۸۶	۲-۵ پیشنهادات تحقیق آتی
۷۵	مراجع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۲ ساختار حفره 5^{12} ، اتم های تیره تر اکسیژن هستند که ساختار حفره را مشخص می سازند ۱۰
- شکل ۲-۲ تشکیل ساختارهای مختلف هیدرات بر مبنای اندازه مولکول ها و نوع قفس های اشغال شده ۱۲
- شکل ۳-۲ حفره های مختلف تشکیل دهنده هیدرات های گازی ۱۳
- شکل ۴-۲ سل واحد هیدرات ساختار I (SI) ۱۳
- شکل ۵-۲ سل واحد ساختار II (SII) ۱۴
- شکل ۶-۲ میزان انحراف از حالت کروی حفره ها در ساختار II ۱۵
- شکل ۷-۲ سل واحد ساختار H با تعدادب محدودی از حفره ها ۱۶
- شکل ۸-۲ نحوه پراکندگی هیدرات های گازی در مناطق مختلف زمین ۲۰
- شکل ۹-۲ منحنی تشکیل هیدرات گاز طبیعی شیرین برای استفاده در روش گراویته گازی (واحد SI) ۲۲
- شکل ۱۰-۲ منحنی تشکیل هیدرات گاز طبیعی شیرین در روش گراویته گازی (واحد مهندسی) ۲۳
- شکل ۱۱-۲ نمودار Baillie-Wichert جهت تخمین شرایط تشکیل هیدرات (واحد SI) ۲۷

شکل ۲-۱۲ نمودار Baillie-Wichert جهت تخمین شرایط تشکیل هیدرات (واحد مهندسی)

۲۷

شکل ۲-۱۳: نمونه ای از اشغال شدگی پایدار (a) و ناپایدار (b/c) پرشده توسط مولکول های

میهمان..... ۳۴

شکل ۲-۱۴ تأثیر کاهش فشار بر منحنی تشکیل هیدرات ۳۸

شکل ۲-۱۵ تأثیر کاهش دما بر منحنی تشکیل هیدرات..... ۳۹

شکل ۲-۱۶ شمایی از روش گرمادهی الکتریکی مستقیم..... ۴۱

شکل ۲-۱۷ تأثیر بازدارنده ترمودینامیکی بر منحنی تشکیل هیدرات..... ۴۵

شکل ۲-۱۸ تأثیر بازدارنده سینتیکی بر منحنی تشکیل هیدرات..... ۴۷

شکل ۲-۱۹ تأثیر بازدارنده ضد کلوخه ای بر دمای زیر سرد..... ۴۸

شکل ۳-۱ واحد آزمایشگاهی تشکیل هیدرات متان..... ۵۰

شکل ۳-۲ واحد آزمایشگاهی تشکیل هیدرات متان..... ۵۱

شکل ۴-۱ داده های دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور کلرید سدیم در مولالیته

های مختلف ۵۴

شکل ۴-۲ داده های دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور سولفات سدیم در

مولالیته..... ۵۵

شکل ۴-۳ مقایسه تاثیر ترمودینامیکی غلظت های مختلف الکترولیت های کلرید و سولفات

سدیم (۰/۵، ۲/۵، ۳/۵، ۴/۵ و ۵ مولالیته) بر تشکیل هیدرات متان..... ۵۶

شکل ۴-۴ سینتیک تشکیل هیدرات متان (میزان افت فشار) در عدم حضور بازدارنده در فشار اولیه

۳۴bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۵۸

شکل ۴-۵ اثر افزایش غلظت ۱۰٪ بازدارنده سولفات سدیم بر سینتیک تشکیل هیدرات

متان (میزان افت فشار) در فشار اولیه ۳۴bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۵۸

شکل ۴-۶ اثر افزایش غلظت ۱۵٪ بازدارنده سولفات سدیم بر سینتیک تشکیل هیدرات

متان (میزان افت فشار) در فشار اولیه ۳۴bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۵۹

شکل ۴-۷ اثر افزایش غلظت ۱۰٪ بازدارنده کلرید سدیم بر سینتیک تشکیل هیدرات متان (میزان

افت فشار) در فشار اولیه ۳۴bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۵۹

شکل ۴-۸ اثر افزایش غلظت ۱۵٪ بازدارنده کلرید سدیم بر سینتیک تشکیل هیدرات

متان (میزان افت فشار) در فشار اولیه ۳۴bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۶۰

شکل ۴-۹ سینتیک تشکیل هیدرات متان (میزان افت فشار) در عدم حضور بازدارنده در فشار اولیه

۳۸bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۶۰

شکل ۴-۱۰ اثر افزایش غلظت ۱۰٪ بازدارنده سولفات سدیم بر سینتیک تشکیل هیدرات

متان (میزان افت فشار) در فشار اولیه ۳۸bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۶۱

شکل ۴-۱۱ اثر افزایش غلظت ۱۰٪ بازدارنده کلرید سدیم بر سینتیک تشکیل هیدرات

متان (میزان افت فشار) در فشار اولیه ۳۸bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۶۱

شکل ۴-۱۲ اثر افزایش غلظت ۱۵٪ بازدارنده سولفات سدیم بر سینتیک تشکیل هیدرات

متان (میزان افت فشار) در فشار اولیه ۳۸bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۶۲

- شکل ۴-۱۳ اثرافزایش غلظت ۱۵٪ بازدارنده کلرید سدیم بر سینتیک تشکیل هیدرات متان (میزان افت فشار) در فشار اولیه ۳۸ bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۶۲
- شکل ۴-۱۴ سینتیک تشکیل هیدرات متان (میزان مول مصرفی) در عدم حضور بازدارنده در فشار اولیه ۳۴ bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۶۴
- شکل ۴-۱۵ اثرافزایش غلظت ۱۰٪ بازدارنده سولفات سدیم بر سینتیک تشکیل هیدرات متان (میزان مول مصرفی) در فشار اولیه ۳۴ bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۶۴
- شکل ۴-۱۶ اثرافزایش غلظت ۱۵٪ بازدارنده سولفات سدیم بر سینتیک تشکیل هیدرات متان (میزان مول مصرفی) در فشار اولیه ۳۴ bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۶۵
- شکل ۴-۱۷ اثرافزایش غلظت ۱۰٪ بازدارنده کلرید سدیم بر سینتیک تشکیل هیدرات متان (میزان مول مصرفی) در فشار اولیه ۳۴ bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۶۵
- شکل ۴-۱۸ اثرافزایش غلظت ۱۵٪ بازدارنده کلرید سدیم بر سینتیک تشکیل هیدرات متان (میزان مول مصرفی) در فشار اولیه ۳۴ bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۶۶
- شکل ۴-۱۹ سینتیک تشکیل هیدرات متان (میزان مول مصرفی) در عدم حضور بازدارنده در فشار اولیه ۳۸ bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۶۶
- شکل ۴-۲۰ اثرافزایش غلظت ۱۰٪ بازدارنده سولفات سدیم بر سینتیک تشکیل هیدرات متان (میزان مول مصرفی) در فشار اولیه ۳۸ bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۶۷
- شکل ۴-۲۱ اثرافزایش غلظت ۱۰٪ بازدارنده کلرید سدیم بر سینتیک تشکیل هیدرات متان (میزان مول مصرفی) در فشار اولیه ۳۸ bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۶۷

شکل ۴-۲۲ اثرافزایش غلظت ۱۵٪ بازدارنده سولفات سدیم بر سینتیک تشکیل هیدرات

متان (میزان مول مصرفی) در فشار اولیه ۳۸ bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۶۸

شکل ۴-۲۳ اثرافزایش غلظت ۱۵٪ بازدارنده کلرید سدیم بر سینتیک تشکیل هیدرات متان (میزان

مول مصرفی) در فشار اولیه ۳۸ bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۶۸

شکل ۴-۲۴ مقایسه اثرافزایش غلظتهای مختلف کلرید و سولفات سدیم بر سینتیک تشکیل

هیدرات متان (میزان مول مصرفی) در فشار اولیه ۳۴ bar و دمای ۲۷۳/۶۵K ۶۹

فهرست جداول

جدول ۱-۴ زمان القا تشکیل هیدرات متان در حضور غلظت های مختلف بازدارنده های

کلریدوسولفات سدیم..... ۷۰

این رساله با حمایت مالی شرکت ملی گاز ایران
انجام پذیرفته است.

فصل اول

کلیات پژوهش