بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی
گرایش طراحی فرآیندها

بررسی آزمایشگاهی و مدل‌سازی سینتیک تشکیل کریستال H هیدرات گازی

نگارش:
معصومه سیفی مزرعه‌نو

استاد راهنما:
فرشاد ورامینیان
محسن وفایی سفتی

مهرماه ۱۳۹۱

این پایان‌نامه با حمایت و پشتیبانی شرکت گاز استان سمنان اجرا شده است.

تقدیم

به یگانه چهره نگار، هستی که به من با تمام کوچکیم فرصت تجربه زندگی، این جریان همیشه در جریان لحظه‌ها را داد. به او که در تمام این لحظه‌ها مرا به حال خود نگذاشت. به امید آنکه در ادامه این راه پر فراز و نشیب نیز تنهایم نگذارد.

تقدیم

به پدرم، که مستحکم ترین پشتیبان لحظه لحظه های زندگیم بود، هزاران بوسه نثار دست هایش

به مادرم، او که نگاه گرمش کانون قلبم را تسلی می داد و هستی اش را قطره قطره وقف من کرد

به خواهرم الهام، صمیمی ترین دوست زندگیم، هم صحبت دلتنگی ها و همراه شادی هایم

به برادرم امیر، که همواره با شادی هایم شاد و با غم هایم غمگین بود

بانهایت سپاس

- از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر فرشاد ورامینیان که در این راه بسیار از ایشان آموختم. در تمامی مراحل تدوین پایان نامه راهنمایی های ایشان همواره موثر بوده و سپاسگزارم از ایشان برای همه وقت هایی که به من شهامت و جرأت دادند و مراتحسین کردند تا بتوانم این کار را به سرانجام برسانم.
- از استاد مهربانم جناب آقای دکتر محسن وفایی سفتی که آزمایشگاه خود را در اختیار من قرار دادند و محبتشان انگیزه ای برای پیشرفت کارم بود.
- از خانواده عزیزم که همواره پشتیبان اینجانب بوده و در تمامی مراحل زندگی با دعای خیرشان یاری رسانم بوده اند.
- از دوستان خوبم در آزمایشگاه هیدرات دانشگاه سمنان و آزمایشگاه ترمودینامیک دانشگاه تربیت مدرس و همه کسانی که در رسیدن من به هدف سهمی داشته اند.
- از شرکت ملی گاز استان سمنان به جهت حمایت مالی از این پایان نامه

چکیده

گاز طبیعی یکی از مهمترین منابع انرژی در قرن حاضر محسوب می‌شود. یکی از روش‌های ذخیره‌سازی گاز، هیدرات گازی است. سه ساختار کریستالی I، II و H برای هیدرات شناخته شده است. هیدرات با ساختار H ظرفیت ذخیره‌سازی بیشتری دارد (۶ مولکول گاز به ازای ۳۴ مولکول آب) و برای ذخیره‌سازی بهتر از ساختارهای دیگر است. علاوه بر این ساختار H پایدارتر و فشار تشکیل آن پایین‌تر از دو ساختار دیگر می‌باشد.

در این تحقیق به بررسی تأثیر فشار اولیه و نوع ماده تشکیل‌دهنده کریستال H هیدرات بر سینتیک تشکیل ساختار H خواهیم پرداخت. آزمایش‌های سینتیکی تشکیل ساختار H با ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر (TBME)، متیل‌سیکلوهگزان (MCH)، متیل‌سیکلوپنتان (MCP) و گاز کمکی متان، برای نقاطی در دماهای ۲۷۴/۱۵، ۲۷۵/۱۵، ۲۷۵/۶۵، ۲۷۶/۱۵ و ۲۷۷/۱۵ کلوین و محدوده فشار ۵۴/۹ تا ۶۵ بار در یک ظرف حجم ثابت با نیروی محرکه ۲۵ بار نسبت به فشار تشکیل متان برای هر یک از آزمایش‌ها به‌دست آمده است و در تمام آزمایش‌ها فرآیند هم‌دما می‌باشد. میزان ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر، متیل‌سیکلوهگزان، متیل‌سیکلوپنتان مورد استفاده در هر آزمایش ۱۰ سی‌سی می‌باشد.

منحنی‌های ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر یک مرحله‌ای می‌باشند و حلالیت این ماده در آب بسیار زیاد است. منحنی‌های متیل‌سیکلوهگزان و متیل‌سیکلوپنتان دو مرحله‌ای می‌باشند. به علت حلالیت بسیار ضعیفی که این مواد در آب دارند، ابتدا متان وارد حفرات ساختار I شده و ساختار I هیدرات با سرعت زیاد تشکیل می‌شود و بعد از گذشت مدت زمان طولانی غلظت این مواد به غلظت اشباع رسیده و از این لحظه می‌توانند وارد ساختار هیدرات شده و شروع به پر کردن حفرات ساختار H کنند. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که زمان رسیدن به تعادل برای ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر بسیار سریع (حدود ۹ برابر) و زمان رسیدن به تعادل برای متیل‌سیکلوپنتان تقریباً برابر با (حدود ۱/۲ برابر) زمان رسیدن به تعادل متیل‌سیکلوهگزان است. مقدار یکسان از مواد به کار برده شده در این تحقیق از لحاظ اقتصادی هم قیمت هستند و فشار تعادلی ساختار H ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر و متیل‌سیکلوپنتان برابر و کمی بالاتر از فشار تعادلی ساختار H متیل-سیکلوهگزان است. بنابراین ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر به دلیل حلالیت بیشتر و زمان رسیدن به تعادل کوتاه‌تر مناسب‌تر از دو ماده دیگر است و می‌توان از آن برای ذخیره‌سازی گاز استفاده کرد.

در انتها سینتیک تشکیل هیدرات با استفاده از یک مدل سینتیکی مناسب (مسیر ترمودینامیک طبیعی) پیش‌بینی می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که میان داده‌های آزمایشگاهی و نتایج حاصل از مدل تطابق خوبی برقرار است.

کلمات کلیدی: TBME، MCH و MCP، کریستال H هیدرات گازی

فهرست مطالب

فصل اول مقدمه ۱

۱–۱. مقدمه ۲

۱–۲. تاریخچه ۳

۱–۳. انواع ساختار یخ ۵

۱–۳–۱. یخ بی‌شکل ۷

۱–۳–۲. یخ با کریستال شش وجهی(I_h) ۷

۱–۳–۳. یخ I_c ۷

۱–۳–۴. یخ II ۸

۱–۳–۵. یخ III ۸

۱–۳–۶. یخ IV ۸

۱–۳–۷. یخ V ۸

۱–۳–۸. یخ VI ۸

۱–۳–۹. یخ VII ۸

۱–۳–۱۰. یخ VIII ۹

۱–۳–۱۱. یخ IX ۹

۱–۳–۱۲. یخ X ۹

۱–۳–۱۳. یخ XI ۱۰

۱–۳–۱۴. یخ XII ۱۰

۱–۳–۱۵. یخ XIII ۱۰

۱-۳-۱۶. یخ XIV ۱۰

۱-۳-۱۷. یخ XV ۱۰

۱-۴. تشکیل و تجزیه هیدرات..... ۱۰

۱-۴-۱. شرایط تعادلی تشکیل و تجزیه هیدرات ۱۰

۱-۴-۲. فرایند تشکیل هیدرات و عوامل مؤثر بر آن ۱۱

۱-۴-۲-۱. ویژگی‌های فصل مشترک آب- گاز یا یخ- هیدرات ۱۱

۱-۴-۲-۲. آب مورد استفاده در تشکیل هیدرات (پدیده حافظه و اثر پل) ۱۲

۱-۴-۲-۳. سطح تشکیل هیدرات و زاویه تماس ۱۲

۱-۴-۲-۴. استفاده از فعال‌کننده‌های سطحی و پیشران‌ها ۱۲

۱-۴-۳. فرایند تجزیه هیدرات و عوامل مؤثر بر آن ۱۲

۱-۵. کاربرد هیدرات‌های گازی ۱۲

۱-۵-۱. هیدرات گازی برای ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی ۱۳

۱-۵-۱-۱. انتقال از طریق خط لوله (PNG) ۱۳

۱-۵-۱-۲. انتقال گاز با روش سرمایش و مایع‌سازی (LNG) ۱۳

۱-۵-۱-۳. انتقال گاز با روش فشرده‌سازی (CNG) ۱۳

۱-۵-۱-۴. انتقال گاز با روش جذب سطحی گاز (ANG) ۱۳

۱-۵-۱-۵. تبدیل گاز به محصولات و مایعات با ارزش (GTL) ۱۳

۱-۵-۱-۶. هیدرات گاز طبیعی (NGH) ۱۴

۱-۵-۲. هیدرات گازی برای جداسازی ۱۴

۱-۵-۲-۱. جداسازی مخلوط گازی ۱۴

۱-۵-۲-۲. هیدرات گازی برای شیرین سازی آب ۱۵

۱-۵-۲-۳. هیدرات گازی برای تغلیظ مواد غذایی ۱۵

۱-۵-۳. هیدرات گازی برای خاموش کردن آتش ۱۵
۱-۵-۴. هیدرات گازی به‌عنوان منبع انرژی آینده ۱۶
۱-۵-۵. هیدرات گازی برای حبس CO_2 و آزاد شدن گاز طبیعی ۱۶
۱-۵-۶. هیدرات گازی به عنوان مخازن سرمایی ۱۷
۱-۶. معایب هیدرات‌های گازی ۱۷
فصل دوم ساختارهای کریستالی هیدرات ۱۹
۲-۱. ساختار های کریستالی هیدرات ۲۰
۲-۲. حفرات تشکیل دهنده هیدرات ۲۲
۲-۲-۱. دوازده وجهی با سطوح پنج ضلعی (5^{12}) ۲۲
۲-۲-۲. چهارده وجهی ($5^{12}6^2$) ۲۲
۲-۲-۳. شانزده وجهی($5^{12}6^4$) ۲۳
۲-۲-۴. دوازده وجهی غیر منتظم($4^35^66^3$) ۲۴
۲-۲-۵. بیست وجهی($5^{12}6^8$) ۲۵
۲-۳. انواع ساختار هیدرات ۲۶
۲-۳-۱. ساختار نوع I ۲۶
۲-۳-۲. ساختار نوع II ۲۶
۲-۳-۳. ساختار نوع H ۲۷
۲-۴. مشخصات مولکول‌های مهمان ۲۹
۲-۴-۱. طبیعت شیمیایی مولکول‌های مهمان ۲۹
۲-۴-۲. اندازه مولکول‌های مهمان و شکل مولکول‌های مهمان ۲۹

فصل سوم بررسی ساختارها و امکان تغییر ساختار ۳۱

۳-۱. تغییر خواص و امکان انتقال ساختار ۳۲

۳-۱-۱. سیستم هیدرات گزنون و متیل‌سیکلوهگزان [۲۹] ۳۳

۳-۱-۲. سیستم هیدرات آرگون [۳۰] ۳۵

۳-۱-۳. سیستم هیدرات متان و اتان و ۱و۱-دی‌متیل‌سیکلوهگزان[۳۱] ۳۶

۳-۱-۴. سیستم هیدرات اتان و مخلوط گازی اتان و متان[۳۲] ۳۹

۳-۱-۵. جدول نتایج تغییر ساختار کریستال هیدرات H ۴۲

۳-۲. مروری بر تحقیقات صورت گرفته روی ساختار H هیدرات گازی ۴۳

۳-۲-۱. بررسی سینتیک ساختار H هیدرات گازی ۴۳

۳-۲-۱-۱. سیستم هیدرات ۱و۳-دی متیل سیکلوهگزان[۷] ۴۳

۳-۲-۱-۲. سیستم هیدرات نئوهگزان، ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر و متیل‌سیکلوهگزان[۳۳] ۴۴

۳-۲-۱-۳. سیستم هیدرات نئوهگزان، ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر، ایزوآمیل‌الکل، پیناکولن و ۲-متیل‌سیکلوهگزان [۳۵] ۴۵

۳-۲-۱-۴. سیستم هیدرات متیل‌سیکلوهگزان[۳۶] ۴۶

۳-۲-۲. بررسی ترمودینامیک ساختار H هیدرات گازی ۴۶

۳-۲-۲-۱. سیستم هیدرات نئوهگزان و ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر[۳۷] ۴۶

۳-۲-۲-۲. سیستم هیدرات پیناکولن و پیناکولیل الکل[۳۸] ۴۷

۳-۲-۲-۳. سیستم هیدرات نئوهگزان، متیل‌سیکلوهگزان و ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر ۴۷

فصل چهارم شرح دستگاه و روش انجام آزمایش ۴۸

۴-۱. شرح دستگاه ۴۹

۴-۱-۱. راکتور تشکیل هیدرات و سیلندر ذخیره گاز ۴۹

۴-۱-۱-۱. اتصال‌های راکتور ۵۱
۴-۱-۱-۲. وسایل اندازه‌گیری نصب شده بر روی راکتور ۵۱
۴-۱-۲. قرائت دما و فشار راکتور توسط کامپیوتر ۵۲
۴-۱-۳. مبدل حرارتی راکتور تشکیل هیدرات و سیلندر ذخیره گاز ۵۲
۴-۱-۴. همزدن راکتور ۵۳
۴-۱-۵. حمام دما ۵۳
۴-۱-۶. پمپ خلأ ۵۴
۴-۱-۷. سیلندر گاز متان ۵۴
۴-۲. مواد به‌کار رفته در این تحقیق ۵۴
۴-۳. روش انجام آزمایش‌ها ۵۵
۴-۳-۱. مراحل انجام آزمایش ۵۶
۴-۳-۱-۱. آماده‌سازی اولیه راکتور ۵۶
۴-۳-۱-۲. آماده‌سازی محلول ۵۶
۴-۳-۱-۳. تزریق مواد ۵۶
۴-۳-۱-۴. روشن کردن حمام سرد کن ۵۶
۴-۳-۱-۵. ثابت نگه داشتن دمای راکتور و تزریق فشار ۵۶
۴-۳-۱-۶. تخلیه راکتور(اگر لازم باشد) ۵۷
فصل پنجم بحث و نتیجه‌گیری ۵۹
۵-۱. آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق ۶۰
۵-۱-۱. آزمایش‌های سینتیک تشکیل ساختار H هیدرات ۶۱
۵-۲. مدلسازی سینتیکی تشکیل هیدرات گازی ۶۳

۵-۲-۱. مدل مسیر ترمودینامیک طبیعی در سینتیک واکنش‌های شیمیایی ۶۳
۵-۲-۲. ضرائب مدل ۶۵
۵-۲-۳. نتایج به‌دست آمده از مدلسازی ۶۶
۵-۲-۳-۱. نتایج سیستم ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر ۶۶
۵-۲-۳-۲. نتایج سیستم متیل‌سیکلوهگزان ۶۸
۵-۲-۳-۳. نتایج سیستم متیل‌سیکلوپنتان ۷۱
۵-۲-۳-۴. نتیجه‌گیری مدلسازی ۷۳
۵-۳. جدول مقایسه نتیجه این تحقیق با نتایج کارهای گذشته ۷۵
۵-۴. نتیجه‌گیری ۷۶
۵-۵.پیشنهادها ۸۲
مراجع ۸۳
ضمیمه ۸۶

فهرست شکل‌ها

فصل اول مقدمه ۱

شکل(۱–۱): شبکه کریستالی هیدرات گازی ۳

شکل(۱–۲): مولکول آب..... ۵

شکل(۱–۳): شرایط دمایی و فشاری تشکیل انواع یخ..... ۶

شکل(۱–۴): ساختار کریستالی یخ I_h [۶] ۷

شکل(۱–۵): ساختار یخ VII ۹

شکل(۱–۶): ساختار یخ VIII ۹

شکل (۱–۷): فرایند تشکیل ساختارهای مختلف هیدرات[۷]..... ۱۱

شکل(۱–۸): جداسازی از طریق تشکیل هیدرات[۱۵]..... ۱۵

شکل(۱–۹): گرفتگی خطوط لوله توسط هیدرات گازی ۱۸

فصل دوم ساختارهای کریستالی هیدرات ۱۹

شکل(۲–۱): مولکول آب و تشکیل پیوند هیدروژنی ۲۱

شکل(۲–۲): دوازده وجهی با سطوح ۵ ضلعی(قفس s) [۶]..... ۲۲

شکل(۲–۳): چهارده وجهی $5^{12}6^2$(قفس M) [۶]..... ۲۳

شکل(۲–۴): تصویر از بالای حفره $5^{12}6^2$ [۲۴] ۲۳

شکل(۲–۵): شانزده وجهی $5^{12}6^4$(قفس L)[۶] ۲۴

شکل(۲–۶): تصویر از بالای حفره $5^{12}6^4$ [۲۴] ۲۴

شکل(۲–۷): شانزده وجهی $4^35^66^3$ (قفس S') [۶] ۲۴

شکل(۲–۸): تصویر از بالای حفره $4^3 5^6 6^3$ [۲۴]..... ۲۵

شکل(۲–۹): بیست وجهی $5^{12} 6^8$ (قفس U) [۶]..... ۲۵

شکل(۲–۱۰): تصویر از بالای حفره $5^{12} 6^8$ [۲۴]..... ۲۵

شکل(۲–۱۱): واحدهای سازنده ساختار نوع I [۲۴]..... ۲۶

شکل(۲–۱۲): واحدهای سازنده ساختار نوع II [۲۴]..... ۲۷

شکل(۲–۱۳): واحدهای سازنده ساختار نوع H [۲۴]..... ۲۷

شکل(۲–۱۴): تصویر از بالای ساختار نوع H [۲۴]..... ۲۸

شکل(۲–۱۵): ساختارهای هیدرات گازی [۲۵]..... ۲۸

فصل سوم بررسی ساختارها و امکان تغییر ساختار..... ۳۱

شکل (۳–۱): تغییر ساختار هیدرات در فشارهای بالا برحسب فشار و اندازه مولکول‌های مهمان در دمای اتاق[۲۸]..... ۳۳

شکل(۳–۲): نمودار تعادلی دما و فشار برای مرزهای پایداری هیدرات؛ O: همزیستی سه فازی برای هیدرات گزنون خالص(sI)، ▲: همزیستی چهار فازی برای سیستم گزنون+ متیل-سیکلوهگزان(sH)، ●: همزیستی چهار فازی برای سیستم گزنون+ متیل‌سیکلوهگزان(sI) [۲۹]..۳۴

شکل(۳–۳): نمودار فشار بر حسب زمان در این مطالعه[۳۰]..... ۳۵

شکل(۳–۴):طیف رامان حالت ارتعاشی درون مولکولی O-O کریستال هیدرات در فشار ۱۳۱ مگاپاسکال(sII)، فشار ۱۳۱ مگاپاسکال(sI)، فشار ۱۳۱ مگاپاسکال(sH)[۳۰]..... ۳۶

شکل(۳–۵): طیف رامان حالت ارتعاشات لرزشی C-C برای سیستم متان، اتان، آب و ۱و۱–دی-متیل‌سیکلوهگزان در دمای K ۲۸۸/۱۵. *: نشاندهنده سهم ۱و۱–دی‌متیل‌سیکلوهگزان ($۷۰۵cm^{-1}$)[۳۱]..... ۳۷

شکل(۳–۶): طیف رامان حالت ارتعاش کششی C-H برای سیستم متان، اتان، آب و ۱و۱–دی-متیل‌سیکلوهگزان در دمای K ۲۸۸/۱۵ [۳۱]..... ۳۸

شکل(۳–۷): تعادل چهار فازی ترکیب برحسب فشار برای سیستم متان، اتان، آب و ۱و۱–دی-متیل‌سیکلوهگزان و تعادل سه فازی برای سیستم متان و اتان و آب در دمای K ۲۸۸/۱۵ [۳۱] ۳۹

شکل(۳–۸): طیف رامان اولیه ساختار هیدرات اتان و هیدراتهای مخلوط در فشار محیط و دمای K ۱۴۰، چپ: حالت ارتعاشی C-C، راست: حالت ارتعاشی C-H، E و M به ترتیب اتان و متان می‌باشد[۳۲] ۴۰

شکل(۳–۹): خلاصه تغییر ساختار هیدرات اتان و هیدرات مخلوط اتان– متان[۳۲]..... ۴۲

شکل(۳–۱۰): مصرف گاز بر حسب زمان در حین تشکیل ساختار H [۳۳] ۴۴

شکل(۳–۱۱): حجم متان درگیر شده بر حسب زمان برای مولکول‌های هیدروکربنی متفاوت[۳۵]۴۶

فصل چهارم شرح دستگاه و روش انجام آزمایش ۴۸

شکل(۴–۱): نمای کلی دستگاه تشکیل هیدرات ۵۰

شکل (۴–۲): راکتور ساخته شده برای تشکیل هیدرات ۵۰

شکل(۴–۳): حسگرهای دما، فشار و شیرهای نصب شده روی راکتور تشکیل هیدرات و مخزن ذخیره گاز ۵۲

شکل(۴–۴): رابط بین کامپیوتر و حسگرهای دما و فشار ۵۲

شکل(۴–۵): نرم افزار ثبت داده‌های دما و فشار در کامپیوتر ۵۳

شکل(۴–۶): حمام دما برای گرمایش و سرمایش محتویات درون راکتور..... ۵۴

شکل(۴–۷): فرمول شیمیایی ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر، متیل‌سیکلوپنتان و متیل‌سیکلوهگزان (از راست به چپ)..... ۵۵

شکل(۴–۸): نمودار فشار برحسب دما برای متیل‌سیکلوهگزان (فشار اولیه: ۵۴/۶۷ بار) ۵۷

شکل(۴–۹): نمودار فشار برحسب دما برای متیل‌سیکلوپنتان (فشار اولیه: ۵۴/۸۸ بار) ۵۸

شکل(۴–۱۰): نمودار فشار برحسب زمان برای ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر (فشار اولیه: ۵۴/۹۷ بار) ۵۸

فصل پنجم بحث و نتیجه‌گیری ۵۹

شکل(۵–۱): نمودار فشار بر حسب زمان برای ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر (فشار اولیه: ۵۷/۲۷ بار) .. ۶۱

شکل(۵–۲): شرایط اولیه نقاط آزمایش شده برای ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر، متیل‌سیکلوهگزان و متیل‌سیکلوپنتان ۶۱

شکل(۵–۳): نمودار فشار بر حسب زمان برای متیل‌سیکلوپنتان با وجود زمان القاء (فشار اولیه: ۵۸/۳۳ بار) ۶۲

شکل(۵–۴): نمودار فشار بر حسب زمان برای متیل‌سیکلوپنتان با حذف زمان القاء (فشار اولیه: ۵۰/۲۴ بار) ۶۳

شکل(۵– ۵): تشکیل هیدرات در دمای ثابت ۶۵

شکل (۵–۶) : نتایج تجربی و مدلسازی شده (راست) و تمایل شیمیایی برحسب $\ln[\zeta ti.\exp(1-\zeta ti)]$ (چپ) در ۲۷۴/۱۵K ۶۷

شکل(۵–۷) : نتایج تجربی و مدلسازی شده (راست) و تمایل شیمیایی برحسب $\ln[\zeta ti.\exp(1-\zeta ti)]$ (چپ) در ۲۷۵/۱۵K ۶۷

شکل(۵–۸) : نتایج تجربی و مدلسازی شده (راست) و تمایل شیمیایی برحسب $\ln[\zeta ti.\exp(1-\zeta ti)]$ (چپ) در ۲۷۵/۶۵K ۶۷

شکل (۵–۹) : نتایج تجربی و مدلسازی شده (راست) و تمایل شیمیایی برحسب $\ln[\zeta ti.\exp(1-\zeta ti)]$ (چپ) در ۲۷۶/۱۵K ۶۸

شکل (۵–۱۰): نتایج تجربی و مدلسازی شده (راست) و تمایل شیمیایی برحسب $\ln[\zeta ti.\exp(1-\zeta ti)]$ (چپ) در ۲۷۷/۱۵K ۶۸

شکل (۵–۱۱) : نتایج تجربی و مدلسازی شده (راست) و تمایل شیمیایی برحسب $\ln[\zeta ti.\exp(1-\zeta ti)]$ (چپ) در ۲۷۴/۱۵K ۶۹

شکل (۵–۱۲) : نتایج تجربی و مدلسازی شده (راست) و تمایل شیمیایی برحسب $\ln[\zeta ti.\exp(1-\zeta ti)]$ (چپ) در ۲۷۵/۱۵K ۶۹

شکل(۵–۱۳) : نتایج تجربی و مدلسازی شده (راست) و تمایل شیمیایی برحسب $\ln[\zeta ti.\exp(1-\zeta ti)]$ (چپ) در ۲۷۵/۶۵K ۷۰

شکل (۵–۱۴) : نتایج تجربی و مدلسازی شده (راست) و تمایل شیمیایی برحسب $\ln[\zeta ti \cdot \exp(1-\zeta ti)]$ (چپ) در ۲۷۶/۱۵K ۷۰

شکل (۵–۱۵) : نتایج تجربی و مدلسازی شده (راست) و تمایل شیمیایی برحسب $\ln[\zeta ti \cdot \exp(1-\zeta ti)]$ (چپ) در ۲۷۷/۱۵K ۷۰

شکل (۵–۱۶) : نتایج تجربی و مدلسازی شده (راست) و تمایل شیمیایی برحسب $\ln[\zeta ti \cdot \exp(1-\zeta ti)]$ (چپ) در ۲۷۴/۱۵K ۷۱

شکل (۵–۱۷) : نتایج تجربی و مدلسازی شده (راست) و تمایل شیمیایی برحسب $\ln[\zeta ti \cdot \exp(1-\zeta ti)]$ (چپ) در ۲۷۵/۱۵K ۷۲

شکل (۵–۱۸) : نتایج تجربی و مدلسازی شده (راست) و تمایل شیمیایی برحسب $\ln[\zeta ti \cdot \exp(1-\zeta ti)]$ (چپ) در ۲۷۵/۶۵K ۷۲

شکل (۵–۱۹) : نتایج تجربی و مدلسازی شده (راست) و تمایل شیمیایی برحسب $\ln[\zeta ti \cdot \exp(1-\zeta ti)]$ (چپ) در ۲۷۶/۱۵K ۷۲

شکل (۵–۲۰): نتایج تجربی و مدلسازی شده (راست) و تمایل شیمیایی برحسب $\ln[\zeta ti \cdot \exp(1-\zeta ti)]$ (چپ) در ۲۷۷/۱۵K ۷۳

شکل (۵–۲۱) : نمودار فشار بر حسب زمان برای ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر ۷۵

شکل (۵–۲۲) : نمودار فشار بر حسب زمان برای متیل‌سیکلوهگزان ۷۶

شکل (۵–۲۳): نمودار فشار بر حسب زمان برای متیل‌سیکلوپنتان ۷۶

شکل (۵–۲۴): نمودار فشار برحسب دما برای تشکیل ساختار H و I ۷۸

شکل(۵–۲۵): نمودار فشار برحسب دما برای متیل‌سیکلوهگزان (فشار اولیه: ۶۹/۵۵ bar، دما: ۵°C)[۵۱] ۷۹

شکل(۵–۲۶): نمودار فشار برحسب دما برای متیل‌سیکلوهگزان (فشار اولیه: ۴۰/۹۳ bar، دما: ۵°C)[۵۱] ۷۹

شکل(۵–۲۷): نمودارهای مربوط به ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر در پنج دمای آزمایش شده ۸۰

شکل(۵–۲۸): نمودارهای مربوط به متیل‌سیکلوهگزان در پنج دمای آزمایش شده.....۸۱

شکل(۵–۲۹): نمودارهای مربوط به متیل‌سیکلوپنتان در پنج دمای آزمایش شده.....۸۱

فهرست جدول‌ها

فصل دوم ساختارهای کریستالی هیدرات ۱۹

جدول(۲–۱): انواع ساختارهای هیدرات [۲۶] ۲۸

جدول(۲–۲): نسبت قطر مولکولی به قطر حفره برای اجزای گاز طبیعی[۲۷]..... ۳۰

فصل سوم بررسی ساختارها و امکان تغییر ساختار.....۳۱

جدول(۳–۱): نتایج حاصل شده از تغییر ساختار کریستال هیدرات H ۴۲

جدول(۳–۲): بیشترین مقدار متان ذخیره شده در حفره‌های کوچک سه ساختار هیدرات با پایدار کردن حفره‌های بزرگ با یک مولکول بزرگ[۷].....۴۳

فصل چهارم شرح دستگاه و روش انجام آزمایش ۴۸

جدول(۴–۱): خصوصیات مواد شیمیایی به کار برده شده در این مطالعه ۵۵

فصل پنجم بحث و نتیجه‌گیری ۵۹

جدول (۵–۱): نتایج حاصل از مدلسازی تشکیل ساختار H هیدرات متان با ترشیوبوتیل‌متیل‌اتر ۶

جدول (۵–۲): نتایج حاصل از مدلسازی تشکیل ساختار H هیدرات متان با متیل‌سیکلوهگزان.....۶۹

جدول (۵–۳): نتایج حاصل از مدلسازی تشکیل ساختار H هیدرات متان با متیل‌سیکلوپنتان ...۷۱

جدول (۵–۴): متوسط مقدار پارامتر (A_r/RT) برای هر ماده در دماهای مختلف ۷۲

جدول (۵–۵): مقدار فشار تعادلی در دماهای مختلف بر اساس کارهای صورت گرفته تا کنون ۷۵

جدول (۵–۶): مقایسه فشارهای به دست آمده در لحظه انتقال با فشار تشکیل متان ۸۰

فصل اول

مقدمه