دانشکده مهندسی شیمی

رساله دکتری

مطالعه تجربی وتعیین مدل مناسب ترمودینامیکی تشکیل هیدرات و بررسی رفتارفازی سیستم در حضوربهبود دهنده های ترمودینامیکی

آرش کامران پیرزمان

استاد راهنما:

دکتر حسن پهلوان زاده

استاد مشاور:

دکتر امیر حسین محمدی

خرداد ماه ۱۳۹۱

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 پایان نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد 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 دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

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

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه های مصوب انجام شود.

ماده ٤- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها 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 ٥- این آیین‌نامه در ٥ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/٤/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/٤/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱٥ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب.....دانشجوی رشته..... ورودی سال

تحصیلی.....مقطع ..... دانشکده ..... متعهد می شوم کلِیه نکات مندرج در آئین نامه 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 الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می دهم 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»

امضا:.....

تاریخ: .....

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

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

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

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 است که در سال‌در دانشکده دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی
سرکار خانم/جناب آقای دکتر ، مشاوره سرکار خانم /جناب آقای دکتر
و مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت‌چاپ) را به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر درمعرض فروش قرار دهد.

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

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند 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 کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب دانشجوی رشته مقطع تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی:

تاریخ و امضا:

تقدیم به همسر عزیزم که بدون تشویق ها و حمایت های ایشان این میسر نمی شد

همچنین تقدیم به گل های زندگیم

ایلیا وهیراد

وتمام کسانی که دوستشان دارم.

تشکر وقدر دانی

ابتدا لازم میدانم از راهنماییهای استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر حسن پهلوان زاده که راهنمایی این پایاننامه را به عهده داشتند، تشکر و سپاسگزاری کنم.

از راهنماییها وزحمات بیدریغ استاد مشاور ارجمندم آقای دکتر امیرحسین محمدی که همواره با سعهی صدر، بنده را مرهون هدایت و رهنمودهای علمی خویش قرار دادند، کمال تشکر و قدردانی را به جای میآورم.

از خانواده گرامی خود وهمسرم که طی انجام این تحقیق دوری بنده را با صبر و شکیبایی تحمل کردند ومشوق من در این راه بودند، سپاسی بیکران دارم.

در پایان لازم میدانم از آقایان سید محمود موسوی ،ابوالفضل محمدی ، اکبر خدایی، مهرداد خانلرخانی ورضا درستی که در طی کار آزمایشگاهی، یار و مددکار من بودند، و کلیه دوستانی که نامشان در این مختصر نمیگنجد، به خاطر زحماتی که متقبل شدند، تشکر و قدردانی نمایم.

چکیده

امروزه با توجه به مزایای هیدرات در انتقال وذخیره سازی گاز طبیعی، این موضوع مورد توجه محققین قرار گرفته است.همچنین با توجه به شرایط تشکیل هیدرات که در دمای پایین وفشار بالایی می باشد سعی شده است این شرایط به شرایط محیطی نزدیک شود وبرای این کار از افزودنی های استفاده می شود که این نقاط ترمودینامیکی را تغییر می دهد.برای پیش بینی این نقاط، مدل های ترمودینامیکی نیز وجود دارد که غالباً دارای ثوابت ومعادلات زیادی می باشند.

در این تحقیق ، یک مدل ترمودینامیکی ساده ودقیق برای پیش بینی نمودار های فازی دما- فشار هیدرات گاز های خالص،مخلوط گازی،گازهای خالص در حضور افزودنی های محلول در آب وهمچنین گازهای خالص در حضور افزودنی های غیر محلول در آب ارائه شده است.این مدل بر مبنای برابری فوگاسیته در فاز های مایع وهیدرات می باشد.تئوری واندروالس –پلاتیو برای بیان فوگاسیته فاز هیدرات استفاده شده است.مدل توزیع گروهی UNIFAC برای محاسبه فوگاسیته آب در فاز مایع در حضور افزودنی های محلول در آب استفاده شده است.فوگاسیته فاز گاز وهمچنین ترکیبات آلی غیر محلول در آب از معادله حالت P.R استفاده شده است.

دربخش عملی،برای سیستم های هیدرات گازی، دستگاهی آزمایشگاهی برای اندازه گیری نقاط تعادلی طراحی وساخته شد.با استفاده از این دستگاه،نقاط تجزیه هیدرات گاز متان در حضور بهبود دهنده های محلول در آب(استن و ۱و۴- دی اکسان) ،بهبود دهنده های غیر محلول در آب(سیکلو هگزان ومتیل سیکلو هگزان) و بهبود دهنده نمکی(تترا بوتیل امونیوم کلراید) در غلظت های مختلف اندازه گیری شده است.

مدل ارائه شده در عین سادگی ،پیچیدگی های مدل های قبلی را ندارد و با نتایج داده های آزمایشگاهی مقالات وداده آزمایشگاهی این کار ،توافق خوبی دارد.

کلید واژه: هیدرات گازی، مدل ترمودینامیکی، بهبود دهنده های ترمودینامیکی محلول در آب،بهبود دهنده های ترمودینامیکی غیر محلول در آب، نیمه کلاتر یتها و نقاط تعادلی هیدرات

فهرست مطالب

عنوان .....صفحه
فهرست جداول.....ط
فهرست نمودارها .....ک
فهرست شکل ها.....ن

فصل اول : هیدرات

۱-۱- مقدمه.....۱
۱-۲- تاریخچه.....۴
۱-۳- ساختارمولکولی هیدرات.....۱۰
۱-۳-۱- ساختار مولکولی هیدرات گازی.....**۱۱**
۱-۳-۱-۱- ساختار I وII.....۱۳
۱-۳-۱-۲- ساختار H.....۱۵
۱-۳-۲- ساختار هیدرات های آلکیل آمین.....۱۶
۱-۳-۳- ساختار هیدراتهای نمکی آمونیوم.....۱۸
۱-۴- کاربرد هیدرات.....۱۹

فصل دوم : تشکیل وتجزیه هیدرات وعوامل موثربرآن

۲-۱- تشکیل هیدرات ۲۶
۲-۲- مکانیسم تشکیل هیدرات.....۲۷
۲-۳- تغییرات دماوفشار در فرایند تشکیل هیدرات.....۲۹
۲-۴- ممانعت کننده های تشکیل هیدرات.....۳۰
۲-۴-۱- ممانعت کننده های ترمودینامیکی.....۳۱
۲-۴-۲- ممانعت کننده های سینتیکی.....۳۱
۲-۵- بهبود دهنده های تشکیل هیدرات.....۳۳
۲-۵-۱- بهبود دهنده های مقدار تشکیل هیدرات.....۳۳
۲-۵-۱-۱- بهبود تشکیل هیدرات توسط حلالیت.....۳۳
۲-۵-۱-۲- بهبود تشکیل هیدرات توسط فعال سازهای سطح.....۳۴
۲-۵-۱-۳- بهبود تبدیل آب به هیدرات توسط ترکیبات پلیمری.....۳۶
۲-۵-۱-۴- بهبود سرعت ومقدار تشکیل هیدرات توسط نانو ذرات.....۳۷

۲-۵-۲- بهبود دهنده های ترمودینامیکی تشکیل هیدرات..... ۳۷
۲-۵-۲-۱- ترکیبات محلول در آب..... ۳۸
۲-۵-۲-۲- ترکیبات غیر محلول در آب..... ۳۹
۲-۵-۲-۳- ترکیبات نمکی..... ۴۲

فصل سوم : مدل های ترمودینامیکی هیدرات برای محاسبات فازهای تعادلی

۳-۱- ترمودینامیک هیدرات..... ۴۶
۳-۱-۱- مفهوم تعادل فازی..... ۴۶
۳-۱-۲- نمودار فازی..... ۴۶
۳-۱-۳- مفهوم تعادل..... ۴۸
۳-۲- مدل سازی ترمودینامیکی هیدرات(بر مبنای پتانسیل شیمیایی)..... ۵۳
۳-۲-۱- فاز هیدرات(مدلvdwP)..... ۵۴
۳-۲-۲- فاز مایع(Holder)..... ۵۹
۳-۲-۳- فازآبی(مدل UNIFAC)..... ۶۱
۳-۲-۴- فازگاز..... ۶۱

فصل چهارم : ارائه مدل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات در حضور بهبود دهنده های ترمودینامیکی

۴-۱- دیدگاه های مدل سازی *VLE*..... ۶۳
۴-۲-ارائه مدل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات در حضور گازهای خالص..... ۶۴
۴-۲-۱- پارامترهای مدل هیدرات در حضور گازهای خالص فوگاسیته..... ۶۷
۴-۳- ارائه مدل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات در حضور بهبود دهنده های ترمودینامیکی محلول در آب..... ۶۹
۴-۳-۱- پارامترهای مدل تشکیل هیدرات در حضور بهبود دهنده های ترمودینامیکی محلول در آب..... ۷۱
۴-۴- ارائه مدل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات در حضور بهبود دهنده های ترمودینامیکی غیرمحلول در آب..... ۷۲
۴-۴-۱- ارائه مدل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات در حضور بهبود دهنده های ترمودینامیکی غیرمحلول در آب با ساختارII..... ۷۲
۴-۴-۱-۱- پارامتر های مدل تشکیل هیدرات در حضور بهبود دهنده های ترمودینامیکی غیر محلول در آب با ساختار*II*..... ۷۴

۴-۴-۲- ارائه مدل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات در حضور بهبود دهنده های ترمودینامیکی غیرمحلول در آب با ساختارH.....۷۵
۴-۴-۲-۱- پارامتر های مدل تشکیل هیدرات در حضور بهبود دهنده های ترمودینامیکی غیر محلول در آب با ساختارH.....۷۷
۴-۵- مدل سازی ترمودینامیکی تشکیل هیدرات در حضور ترکیبات نمکی ۷۸

فصل پنجم : روش کار آزمایشگاهی

۵-۱- انواع دستگاه اندازه گیری نقاط تعادلی هیدرات.....۸۰
۵-۲- شرح دستگاه ساخته شده.....۸۱
۵-۲-۱- راکتور تشکیل هیدرات.....۸۲
۵-۲-۲- حس گر فشار.....۸۲
۵-۲-۳- حس گرهای دما.....۸۴
۵-۲-۴- سیستم ثبت دما و فشار راکتور.....۸۵
۵-۲-۵- هم زن راکتور.....۸۵
۵-۲-۶- سیرکولاتور قابل برنامه ریزی.....۸۶
۵-۲-۷- سایر تجهیزات.....۸۶
۵-۳- مواد مورد آزمایش.....۸۷
۵-۴- روشهای اندازه گیری فاز تعادلی هیدرات.....۸۸
۵-۴-۱- روش دما ثابت(جستجوی فشار).....۸۸
۵-۴-۲- روش فشار ثابت(جستجوی دما).....۸۸
۵-۴-۳- روش حجم ثابت(ایزوکوریک).....۸۹
۵-۵- روش انجام آزمایش(تعیین نقاط تعادلی هیدراتH-L-V) ۸۹
۵-۵-۱- منحنی دما- زمان.....۹۱
۵-۵-۲- منحنی فشار- زمان.....۹۳
۵-۵-۳- منحنی فشار-دما.....۹۳
۵-۵-۴- منحنی مول گاز-زمان.....۹۵
۵-۵-۳-۱- روش جدید تعیین نقاط تعادلی با استفاده از روش حجم ثابت.....۹۵
۵-۶- اطمینان ازصحت عملکرد دستگاه از نظر داده های ترمودینامیکی.....۹۷

فصل ششم : بحث وتفسیر مطالعات

۶-۱- سیستم گاز خالص متان.....۹۹
۶-۱-۱- سیستم متان+آب.....۹۹

۶-۲- سیستم های مخلوط گازی..... ۱۰۵
۶-۲-۱- سیستم آب + متان+ دی اکسید کربن..... ۱۰۵
۶-۲-۲- سیستم آب + متان+ نیتروژن..... ۱۰۵
۶-۲-۳- سیستم آب + متان+ پروپان..... ۱۰۷
۶-۲-۴- سیستم آب + متان+ هیدروژن سولفید..... ۱۰۷
۶-۲-۵- سیستم آب + متان+ اتان..... ۱۰۸
۶-۳- سیستم گاز متان در حضوربهبود دهنده های ترمودینامیکی..... ۱۰۸
۶-۳-۱- بهبود دهنده های ترمودینامیکی محلول در آب..... ۱۰۹
۶-۳-۱-۱- سیستم آب+ متان+ ۱و۴- دی اکسان..... ۱۱۰
۶-۳-۱-۲- سیستم آب+ دی اکسید کربن+ ۱و۴- دی اکسان..... ۱۱۲
۶-۳-۱-۳- سیستم آب+ نیتروژن+ ۱و۴- دی اکسان..... ۱۱۳
۶-۳-۱-۴- سیستم آب+ متان+ استن..... ۱۱۴
۶-۳-۱-۵- سیستم آب+ دی اسید کربن+ استن..... ۱۱۶
۶-۳-۱-۶- سیستم آب+ نیتروژن+ استن..... ۱۱۷
۶-۳-۱-۷- سیستم آب+متان+تترا هیدرو فوران..... ۱۱۷
۶-۳-۱-۸- سیستم آب+دی اکسید کربن+تترا هیدرو فوران..... ۱۱۹
۶-۳-۱-۹- سیستم آب+نیتروژن+تترا هیدرو فوران..... ۱۱۹
۶-۳-۱-۱۰- مقایسه بهبوددهنده های ترمودینامیکی محلول در آب..... ۱۲۰
۶-۳-۲- بهبود دهنده های ترمودینامیکی غیرمحلول در آب..... ۱۲۱
۶-۳-۲-۱- بهبود دهنده های ترمودینامیکی غیرمحلول در آب با ساختار*II*..... ۱۲۲
۶-۳-۲-۱-۱- سیستم آب+متان+*THP/CB/CP/CH*..... ۱۲۱
۶-۳-۲-۱-۲- سیستم آب+دی اکسید کربن+*THP/CB/CP/CH*..... ۱۲۳
۶-۳-۲-۲- بهبود دهنده های ترمودینامیکی غیرمحلول در آب با ساختار*H*..... ۱۲۴
۶-۳-۲-۲-۱- سیستم آب+متان+*MCH/MCP/CHP/DMCH/CO*..... ۱۲۵
۶-۳-۲-۲-۲- سیستم آب+ دی اکسید کربن+*MCH /CHP/CO*..... ۱۲۶
۶-۳-۲-۲-۳- سیستم آب+اتان+ MCH..... ۱۲۷
۶-۳-۲-۲-۴- سیستم آب+سولفید هیدروژن+ *MCH/NH*..... ۱۲۷
۶-۳-۲-۲-۵- سیستم آب+پروپان+ *MCH*..... ۱۲۸
۶-۳-۲-۳- مقایسه بهبود دهنده های ترمودینامیکی غیرمحلول در آب..... ۱۳۰
۶-۳-۳- بهبود دهنده های ترمودینامیکی نمکی..... ۱۳۰

فصل هفتم : نتیجه گیری وپیشنهادات

۷-۱- نتیجه گیری..... ۱۳۴
۷-۲- پیشنهادات..... ۱۳۵

مراجع

مراجع..... ۱۳۷

پیوست

پیوست الف..... ۱۴۷
پیوست ب..... ۱۴۸

نمادها

حروف لاتین

پارامترهای لانگمویر	a_{ij}, b_{ij} و d_{ij}
خطای مطلق	$AD= \left\|(x_{exp} - x_{cal})/x_{exp}\right\|$
خطای مطلق متوسط	$AAD=(1/N_{exp})\ Nexp\left\|(x_{exp} - x_{cal})/x_{exp}\right\|$
دی متیل سیکلو هگزان	DMCH
سیکلو هپتان	CHP
سیکلو اکتان	CO
کتیل تری متیل آمونیوم برماید	CTAB
ثابت لانگمویر	C_{ij}
نونیل فنیل اتوکسیلات	ENP
فوگاسیته	f
ثابت هنری	H
ثابت بولتزمن	k
متیل سیکلو هگزان	MCH
متیل سیکلوپنتان	MCP
مگا پاسکال	MP
سولفونات الکیل بنزن خطی	LABS
تعداد مولکول آب در واحد هیدرات	N
عدد آووگادر و	NA
نئو هگزان یا ۲و۲- دی متیل بوتان	NH
فشار	P
ثابت گاز ها	R
ساختار	s
سدیم دو دسیل سولفات	SDS
دما	T
واندروالس - پلاتیو	vdW-P
حجم	V

حجم مولی	v
حلالیت گاز در آب	x
جزء اشغال شده حفره هیدرات	Y

حروف یونانی

تغییر خاصیت	Δ
ضریب اکتیویته	γ
پتانسیل شیمیایی	μ
تعداد حفرات	ν

بالا نویس وپایین نویس

گاز	g
هیدرات	H
خاصیت جزء i,j	i,j
آب مایع	L
بهبود دهنده	P
شرایط اشباع	sat
بخار	V
آب	w
فاز هیدرات خالی	MT
شرایط رقت بی نهایت	∞

فهرست جدول‌ها

عنوان ..... صفحه
جدول۱-۱: مشخصات فیزیکی شبکه هیدرات[1].....۱۴
جدول۱-۲: مقایسه ظرفیت ذخیره سازی متان در سه ساختار هیدرات[۵].....۲۴
جدول۳-۱: پارامترهای کیهارا برای مولکولهای گازی که هیدرات با ساختارIII تولید می کنند[۱]...۵۷
جدول۳-۲: حالتهای مبناء برای محاسبات خواص هیدرات گازی.....۶۰
جدول۴-۱: ثوابت لانگمویر برای هیدرات گاز های خالص با ساختارII,I[۱۰۹].....۶۸
جدول۴-۲:ثوابت لانگمویر برای ترکیبات محلول در آب تشکیل دهنده ساختارII [۱۱۰،۱۰۹].....۷۱
جدول۴-۳: روابط مورد نیاز برای مدل سازی ترکیبات محلول در آب.....۷۳
جدول۴-۴: پارامترهای ثابت لانگمویر برای ترکیبات آلی غیر محلول در آب با ساختارII[۱۰۹].....۷۶
جدول۴-۵: پارامترهای ثابت لانگمویر برای ترکیبات آلی غیر محلول در آب با ساختارH[۱۱۶].....۷۸
جدول۵-۱: جدول کالیبراسیون حسگر فشار.....۸۴
جدول۵-۲: جدول کالیبراسیون حسگر دما.....۸۵
جدول۵-۳: مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده.....۸۷
جدول۵-۴: گزارش زمان ،دما وفشار راکتور در طول آزمایش.....۹۲
جدول۵-۵: خطای روش جدید تعیین نقاط تعادلی هیدرات متان.....۹۶
جدول۵-۶: مقایسه نقاط تعادلی هیدرات متان اندازه گیری شده دراین کار باداده های سایر محققین.....۹۸
جدول۶-۱: در صد تبدیل متان وحجم ذخیره سازی هیدرات برای سیستم آب-گاز متان در شرایط مختلف.....۱۰۳
جدول۶-۲: مقایسه نتایج تجربی ومدل های پیش بینی شرایط تعادلی سیستم آب-گاز خالص متان.....۱۰۴
جدول۶-۳: مقایسه نتایج تجربی ومدل های پیش بینی شرایط تعادلی سیستم آب-متان- دی اکسید کربن.....۱۰۶
جدول۶-۴: مقایسه نتایج تجربی ومدل های پیش بینی شرایط تعادلی سیستم آب-متان- نیتروژن.....۱۰۶
جدول۶-۵: مقایسه نتایج تجربی ومدل های پیش بینی شرایط تعادلی سیستم آب-متان- پروپان.....۱۰۷
جدول۶-۶: مقایسه نتایج تجربی ومدل های پیش بینی شرایط تعادلی سیستم آب-متان- سولفید هیدروژن.....۱۰۸

جدول۶-۷: مقایسه نتایج تجربی ومدل های پیش بینی شرایط تعادلی سیستم آب+متان+اتان.....۱۰۹
جدول۶-۸: داده های تجربی تعادلی برای سیستم آب+متان+ ۱و۴- دی اکسان در غلظت های ۵/۵۶٪ و۰/۵٪ مولی.....۱۱۱
جدول۶-۹: داده های تجربی تعادلی برای سیستم آب+متان+ استن در غلظت های ۵/۵۶٪ و۰/۵٪ مولی.....۱۱۵
جدول۶-۱۰: مقایسه اثر بهبود دهندگی ترکیبات محلول در آب در حضور گازهای مختلف.....۱۲۱
جدول۶-۱۱: داده های تعادلی تجربی سیستم آب- متان- سیکلو هگزان.....۱۲۲
جدول۶-۱۲: داده های تعادلی تجربی سیستم آب- متان-متیل سیکلو هگزان.....۱۲۵
جدول۶-۱۳: مقایسه اثر بهبود دهند گی ترکیبات غیر محلول در آب در حضور گازهای مختلف....۱۳۱
جدول۶-۱۴: داده های تجربی تعادلی برای سیستم آب- متان- TBAC در غلظت های ۳۰ ،۱۰و۵ درصد.....۱۳۲

فهرست نمودار ها

عنوان ..... صفحه
نمودار۱-۱ : جدا سازی $N2,CO2$ در دما وفشار های مختلف[۳۹] ۲۲
نمودار۱-۲ : فشار تشکیل هیدرات دو گانه$N2,CO2$ در دما وجزء مولی مختلف[۳۹].....۲۲
نمودار۲-۱ : تغییرات دما وفشار سیستم در طول فرایند تشکیل هیدرات[۴۶].....۳۰
نمودار۲-۲ : نحوه مصرف گاز در طول فرایند تشکیل هیدرات[۴۶] ۳۰
نمودار۲-۳ : اثر بازدارنده $MgCl_2$ برتشکیل هیدرات وانتقال آن به فشار بالا ودمای پایین تر[۵۱] ..۳۲
نمودار۲-۴ : انتخاب اثر غلظتSDS برمصرف گاز متان و سرعت تشکیل هیدرات[۵۷].....۳۵
نمودار۲-۵ : اثر سورفکتنت های مختلف بر ظرفیت ذخیره سازی هیدرات[۵۷].....۳۵
نمودار۲-۶ : اثر بهبود دهنده های ترمودینامیکی مختلف محلول در آب در حضور گاز متان وآب [۶۴].....۳۹
نمودار۲-۷ : اثر غلظت های مختلف تتراهیدرو فوران بر جابجایی نقاط تعادلی در حضور گاز نیتروژن وآب[۶۴].....۴۰
نمودار۲-۸ : اثر بهبود دهندگی ترکیبات غیر محلول در آب که ساختارII ایجاد می نمایند[۷۳-۶۷].....۴۱
نمودار۲-۹ : اثر بهبود دهندگی ترکیبات غیر محلول در آب که ساختارH ایجاد می نمایند.....۴۳
نمودار۲-۱۰ : اثر بهبود دهندگی ترکیبات نمکی در غلظت $۶/۱۷\times۱۰^{-۳}$ مول در حضورآب و گاز دی اکسیدکربن.....۴۴
نمودار۳-۱ : نمودار تعادل۳ فازی هیدرات گازی.....۴۷
نمودار۳-۲ : نمودار تعادل فازی هیدرات گازی ونقاط چهار گانه..... ۴۸
نمودار۵-۱ : روش تعیین نقاط تعادلی بروش حجم ثابت [۱].....۹۰
نمودار۵-۲ : منحنی تغییرات دما- زمان در طول آزمایش.....۹۲
نمودار۵-۳ : منحنی تغییرات فشار-زمان در طول آزمایش.....۹۴
نمودار۵-۴ : منحنی تغییرات فشار- دما در طول آزمایش.....۹۴
نمودار۵-۵ : منحنی تغییرات مول گاز متان- زمان در طول آزمایش.....۹۵
نمودار۵-۶ : روش جدید تعیین نقاط تعادلی هیدرات.....۹۶
نمودار۵-۷ : بررسی صحت عملکرد دستگاه.....۹۸
نمودار۶-۱ : منحنی دما- زمان برای سیستم آب-گاز متان در فشار اولیه ۷۰ بار.....۱۰۰
نمودار۶-۲ : منحنی فشار- زمان برای سیستم آب-گاز متان در فشار اولیه ۷۰ بار.....۱۰۱
نمودار۶-۳ : منحنی دما- فشار برای سیستم آب-گاز متان در فشار اولیه ۷۰ بار.....۱۰۱
نمودار۶-۴ : منحنی مول متان- زمان برای سیستم آب-گاز متان در فشار اولیه ۷۰ بار.....۱۰۲

نمودار۶-۵ : مقایسه داده های تعادلی ومدل ارائه شده در این کار ومدل Holder برای سیستم آب+گاز خالص متان.....۱۰۴
نمودار۶-۶ : منحنی دما- فشار سیستم آب+گاز خالص متان+۱و۴- دی اکسان با غلظت۵/۵۶٪.....۱۱۱
نمودار۶-۷ : مقایسه بین داده های تجربی،داده های مقالات ومدل برای سیستم آب+متان+ ۱و۴- دی اکسان در غلظت های مختلف.....۱۱۲
نمودار۶-۸ : مقایسه بین داده های تجربی،داده های مقالات ومدل برای سیستم آب-دی اکسید کربن-۱و۴- دی اکسان در غلظت های مختلف.....۱۱۳
نمودار۶-۹ : مقایسه بین داده های تجربی،داده های مقالات ومدل برای سیستم آب-نیتروژن- ۱و۴- دی اکسان در غلظت ۳٪ مولی دی اکسان.....۱۱۴
نمودار۶-۱۰ : منحنی دما – فشار برای پیدا کردن نقاط تعادلی سیستم آب- متان- استن در غلظت ۵/۵۶٪.....۱۱۵
نمودار۶-۱۱ : مقایسه بین داده های تجربی،داده های مقالات ومدل برای سیستم آب-متان-استن در غلظت های مختلف ۱۱۶
نمودار۶-۱۲ : مقایسه بین داده های تجربی،داده های مقالات ومدل برای سیستم آب-دی اکسید کربن-استن در غلظت های مختلف.....۱۱۷
نمودار۶-۱۳ : مقایسه بین داده های تجربی،داده های مقالات ومدل برای سیستم آب- نیتروژن -استن در غلظت ۳٪ مولی استن.....۱۱۸
نمودار۶-۱۴ : مقایسه بین داده های تجربی،داده های مقالات ومدل برای سیستم آب-متان - تتراهیدروفوران در غلظت های مختلف.....۱۱۸
نمودار۶-۱۵ : مقایسه بین داده های تجربی،داده های مقالات ومدل برای سیستم آب-دی اکسید کربن -تتراهیدروفوران در غلظت های مختلف.....۱۱۹
نمودار۶-۱۶ : مقایسه بین داده های تجربی،داده های مقالات ومدل برای سیستم آب- نیتروژن - تتراهیدروفوران در غلظت های مختلف.....۱۲۰
نمودار۶-۱۷ : مقایسه بین داده های تجربی،داده های مقالات ومدل برای سیستم آب- متان - سیکلو هگزان/سیکلو پنتان/سیکلو بوتانن/ تتراهیدروپیران.....۱۲۳
نمودار۶-۱۸ : مقایسه بین داده های تجربی،داده های مقالات ومدل برای سیستم آب- دی اکسید کربن - سیکلو هگزان/سیکلو پنتان/سیکلو بوتانن/ تتراهیدروپیران.....۱۲۴
نمودار۶-۱۹ : مقایسه بین داده های تجربی،داده های مقالات ومدل برای سیستم آب- متان - CO/ NH /DMCH/ CHP/ MCP/MCH ۱۲۶
نمودار۶-۲۰ : مقایسه بین داده های تجربی،داده های مقالات ومدل برای سیستم آب- متان - CO/ NH /DMCH/ CHP/ MCP/MCH ۱۲۷

نمودار۶-۲۱ : مقایسه بین داده های تجربی،داده های مقالات ومدل برای سیستم آب- اتان – MCH.....۱۲۸
نمودار۶-۲۲ : مقایسه بین داده های تجربی،داده های مقالات ومدل برای سیستم آب- سولفید هیدروژن – MCH.....۱۲۹
نمودار۶-۲۳ : مقایسه بین داده های تجربی،داده های مقالات ومدل برای سیستم آب- پروپان – MCH.....۱۲۸
نمودار۶-۲۴ : مقایسه بین داده های تجربی،داده های مقالات برای سیستم آب- متان – TBAC در غلظت های ۵٪و۱۰٪و۳۰٪.....۱۳۲

فهرست شکل ها

عنوان.....صفحه
شکل۱-۱: ساختار تشکیل یافته هیدرات از مولکولهای میزبان (آب) و مهمان (گاز) [1].....۱
شکل۱-۲: تشکیل هیدرات در خط لوله انتقال گاز طبیعی[1].....۳
شکل۱-۳: ذخایر هیدرات گاز طبیعی در کره زمین[1].....۱۰
شکل۱-۴: ساختارهای هیدرات گازی [5].....۱۴
شکل۱-۵: امکان تشکیل ساختارهای مختلف هیدرات[1].....۱۷
شکل۱-۶: ساختار$TBAB.38H_2O$[۳۶].....۲۰
شکل۲-۱: اثر بازدارنده سینتیکی PVP بر ظرفیت ذخیره سازی هیدرات[۵].....۳۷
شکل۵-۱: شمای کلی دستگاه اندازه گیری دما وفشار تعادلی تشکیل هیدرات..... ۸۱
شکل۵-۲: راکتور تشکیل هیدرات.....۸۳
شکل۵-۳: دستگاه اندازه گیری دما وفشار تعادلی.....۸۷