

بررسی عوامل موثر بر عملکرد نانوذرات در فرایند تشکیل هیدرات گازی

احمد قضاثلو^{۱*}، مجتبی شریعتی نیاسر^۲، علیمراد رشیدی^۱، احسان کمری^۱، رضا بندریان^۱

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

۲- آزمایشگاه پدیده‌های انتقال و فناوری نانو، دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران

چکیده

با توجه به گسترش استفاده از نانو ذرات در فرایند تشکیل هیدرات گازی به منظور کاهش زمان القا و همچنین افزایش حجم گاز ذخیره سازی، در این تحقیق سعی شده بر اساس مطالعات انجام شده عوامل موثر بر عملکرد نانوذرات در این فرایندها معرفی و بررسی شود. مهمترین این عوامل خواص حرارتی، هندسه، اندازه، تخلخل، غلظت و پایداری نانوذرات می‌باشند. بطوریکه با افزایش غلظت نانوذرات تازمانیکه نانوسیال حاصل از آن پایداری بلند مدت داشته باشد موجب کاهش زمان القا می‌شود. همچنین با کاهش اندازه نانوذرات و افزایش تخلخل ساختاری آن می‌توان با افزایش سرعت هسته زائی روند فرایند تشکیل هیدرات را تسریع نمود. به علاوه استفاده از نانوساختارهای کربنی به دلیل اینکه موجب بهبود بیشتر خواص حرارتی آب می‌شود توزیع یکنواخت تر المان گرمائی در راکتور برقرار شده و در نتیجه راندمان فرایند تشکیل هیدرات افزایش می‌یابد. از این رو نتیجه می‌شود نانوساختارهای کربنی که دارای تخلخل بیشتر، هندسه ناهمگون تر با زوایای تیز بیشتری باشند زمان القای فرایند تشکیل هیدرات گازی را بیشتر کاهش می‌دهند. همچنین استفاده از مواد فعال کننده سطحی علاوه بر ایجاد پایداری بیشتر ساختارهای کربنی خود نیز فرایند تشکیل هیدرات را تسریع می‌کنند.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، هیدرات گازی، مواد فعال کننده سطح، هندسه ناهمگون، نانوساختارهای کربنی

ghozatlooa@ri pi.ir

۱- مقدمه

انتقال گاز بصورت هیدرات پیش رو می‌باشد (۶ و ۷). با توجه به اینکه فرایند تشکیل هیدرات یک پدیده بین سطحی است بنابراین هر عاملی که بتواند انتقال جرم و انتقال حرارت را در بین فصل مشترک آب و گاز افزایش دهد، سرعت تشکیل هیدرات و میزان گاز به دام افتاده در آب را افزایش خواهد کرد (۸). بنابراین با تقویت فرایندهای انتقال حرارت و انتقال جرم می‌توان به رفع موانع یاد شده پرداخت. برای رفع این مشکلات تحقیقات گسترده‌ای انجام شده است.

۲- عوامل موثر بر تشکیل هیدرات گازی

برای تشکیل هیدرات گازی چهار عامل دمای پایین، فشار بالا، حضور آب و گاز به صورت همزمان نیاز است (۹). بنابراین مهمترین عوامل موثر بر فرایند تشکیل هیدرات گازی فشار، دما، ترکیب گاز، خلوص آب و ویژگی‌های فیزیکی محیط تشکیل هیدرات می‌باشد. چنانچه هیدرات گازی بطور طبیعی در بستر دریاها شکل گرفته باشد عوامل بیشتری بر روند تشکیل آن اثر گذار است که مهمترین آنها شرایط ترمودینامیکی و گرادیان دمائی منطقه تشکیل هیدرات، میزان تولید و مهاجرت هیدروکربن‌ها، ترکیب گاز موجود، مقدار شوری آب، درجه اشباعیت گاز، ساختار محیط متخلخل، ویژگی‌های سنگ مخزن و لایه‌های زیرین و حالت فازی تشکیل هیدرات می‌باشد (۱۰). به منظور بررسی تاثیر نانوذرات بر فرایند تشکیل هیدرات گازی (زمان القاء و حجم ذخیره سازی) سیستم آزمایشگاهی مخصوصی مورد نیاز است که به شرح آن پرداخته می‌شود.

۳- تجهیزات آزمایشگاهی فرایند تشکیل هیدرات

تحقیقات عملی مربوط به فرایند تشکیل هیدرات گازی اغلب توسط یک سیستم آزمایشگاهی مخصوصی انجام می‌شود که شماتیک آن در شکل (۱) آمده است.

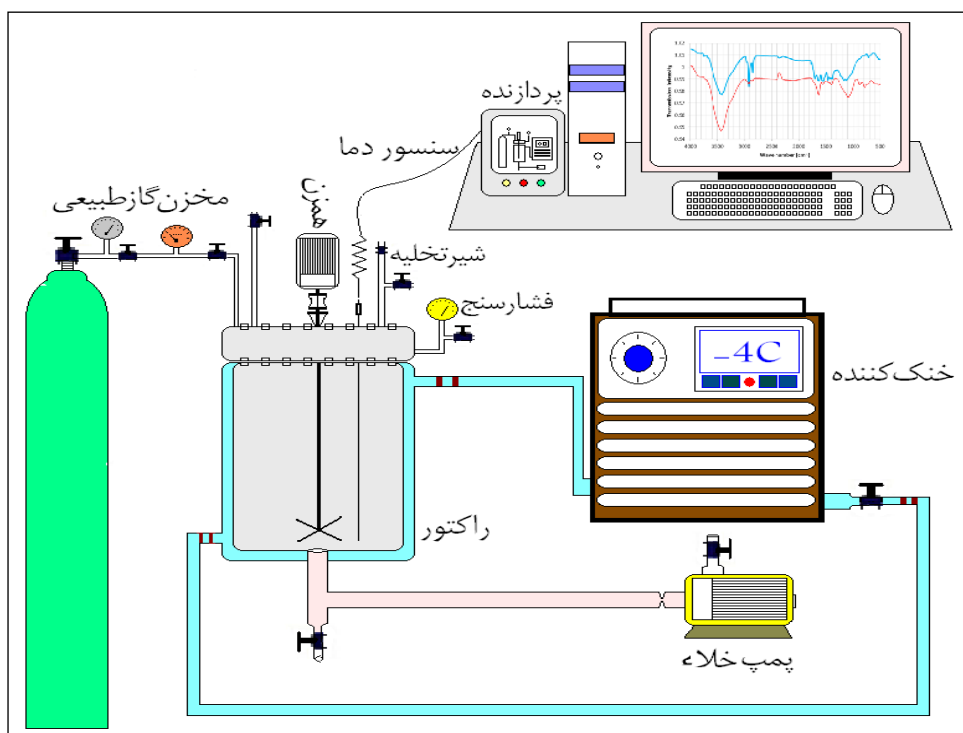
به تازگی در اعماق دریاها و در مناطق سرد، مخازنی از هیدرات گازی که بطور طبیعی شکل گرفته کشف شده است. این مخازن می‌توانند بالقوه به عنوان یک منبع انرژی فراوان محسوب شوند. که با افزایش تقاضای جهانی انرژی، یافتن این منبع انرژی جدید بسیار حیاتی می‌باشد. هیدرات گازی یک جامد کریستالی متشکل از مولکول‌های سبک مانند متان، اتان، پروپان، دی اکسیدکربن، نیتروژن و ... می‌باشد که هنگام تماس با آب در دمای پایین و فشار بالا درون مولکول‌های آب محبوس می‌شوند (۱).

از آنجائی که در یک دما و فشار مشخصی این مولکول‌های سبک بصورت مهمان درون مولکول‌های آب قرار می‌گیرند و یک ترکیب شیمیائی را ایجاد می‌کنند ساختاری نیمه پایداری می‌باشند که با تغییر شرایط ترمودینامیکی ناپایدار شده و به حالت گاز در می‌آیند (۳و۲).

مولکول‌های آب از طریق پیوند هیدروژنی چارچوبی حاوی حفره‌های نسبتاً بزرگی ایجاد می‌کنند که این حفره‌ها طی فرایند تشکیل هیدرات به وسیله گاز طبیعی اشغال می‌شوند. مولکول‌های گاز از طریق نیروهای واندروالس درون این حفره‌ها پایدار شده و ساختار هیدرات را تشکیل می‌دهند. بر اساس شرایط ترمودینامیکی و اندازه نسبی مولکول‌های گاز، اندازه و شکل حفره‌ها، هیدرات می‌تواند ساختارهای کریستالوگرافی متفاوتی از جمله ساختار مکعبی داشته باشد.

از جمله ساختارهای دیگر آن جاذب‌های مولکولی، کانال‌های چند وجهی، ساختارهای نامنظم لایه ای، مولکول‌های احاطه شده، ساختارهای خطی پلیمری و ساختار کلاتریت می‌باشد (۴). این ساختارها شامل ترکیبی از چندین نوع حفره هستند و بسته به مولکول‌های گازی به دام افتاده در قالب سه ساختار متداول I، II و H تشکیل می‌شوند. به طور مثال متان، اتان و دی اکسید کربن ساختار I را تشکیل می‌دهند (۵).

ولی سرعت پایین فرایند تشکیل هیدرات و میزان کم ذخیره سازی آن به عنوان موانع اساسی در صنعتی شدن استفاده از فناوری ذخیره سازی و



شکل ۱: شماتیک سیستم آزمایشگاهی مطالعه فرایند تشکیل هیدرات گازی

فشاری در زیر فشار تعادلی هیدرات تنظیم می‌شود در اینصورت آب موجود درون راکتور از گاز اشباع می‌شود. سپس دمای راکتور به دمای مورد نظر کاهش می‌یابد. پس از رسیدن راکتور به تعادلی حرارتی، با باز کردن شیر ورودی گاز، و پس از تنظیم فشار توسط رگلاتور فشار راکتور به فشار مورد نظر (فشار بالای تشکیل هیدرات) می‌رسد. به منظور افزایش ضریب انتقال جرم و نفوذ گاز درون آب همزن شروع بکار می‌کند عمل اختلاط باعث می‌شود تا فازهایی که در راکتور حضور دارند (هیدرات، آب مایع و گاز) بیشتر با هم در تماس باشند. این موضوع برای انجام صحیح آزمایش‌ها ضروری می‌باشد. سپس تغییرات دما و فشار توسط یک سیستم ثبت داده‌ها در هر لحظه در سیستم جمع آوری اطلاعات ثبت می‌شود. زمان مورد نیاز برای تشکیل هیدرات درون راکتور "زمان القا" به صورت تجربی از بررسی دو نمودار فشار - زمان و دما - زمان به دست می‌آید.

زمانی که گاز به راکتور تزریق می‌گردد، طی حل شدن گاز درون آب، فشار راکتور شروع به افت ناگهانی می‌کند و اندکی افت دما نیز در سیستم مشاهده می‌شود که به علت سرمایش گاز درون راکتور و حل شدن مقداری از گاز درون آب می‌باشد. در لحظه تشکیل هیدرات به دلیل گرمازا فرایند بودن، دمای راکتور نیز کمی افزایش می‌یابد که البته باید توسط سیستم خنک کننده جبران شود. بنابراین کاهش دما تا جایی ادامه می‌یابد که دمای راکتور به دمای مایع خنک کننده (دمای مورد نظر در آزمایش) برسد. بعد از آن رشد هیدرات آغاز می‌گردد که با مصرف گاز و کاهش فشار در راکتور همراه می‌باشد. این کاهش فشار تا رسیدن به تعادل در راکتور ادامه می‌یابد. بعد از آنکه تغییرات فشار داخل راکتور با زمان بسیار ناچیز شد، در حدود ۰/۵ بار در هر ساعت، فشار سیستم به فشار تعادلی رسیده و تقریباً ثابت می‌ماند در اینصورت فرایند تشکیل و رشد هیدرات متوقف و پایان می‌یابد. حال برای محاسبه مولهای مصرفی گاز حین فرایند تشکیل هیدرات از

مطابق شکل (۱) سیستم آزمایشگاهی بررسی فرایند تشکیل هیدرات گازی شامل یک راکتور ژاکت‌دار از جنس فولاد ضد زنگ SS-۳۱۶ (مقاوم تا فشار ۱۰۰ بار) و مجهز به هم زن است. سرعت هم زن توسط یک سیستم کنترل کننده و توسط یک الکترو موتور قابل تنظیم است. در برخی موارد از یک همزن مغناطیسی با سرعت بالا (۱۰۰۰ rpm) نیز استفاده می‌شود. معمولاً حجم داخلی راکتور کمتر از ۱۰۰ cc می‌باشد. محفظه داخلی راکتور مجهز به دو شیر جهت تزریق آب و گاز و یک شیر تخلیه (اضطراری) می‌باشد و در محفظه خارجی آن نیز دو منفذ برای ورود و خروج ماده سرد کننده تعبیه شده است. از آنجائیکه واکنش تولید هیدرات، گرمازا است سیستم خنک کننده باید بتواند به سرعت گرمای تولید شده را دفع کند تا سرعت واکنش تشکیل هیدرات کاهش نیابد. چنانچه گرمای تولید شده در ارکت.ر باقی ماند هیدرات تشکیل شده تجزیه و از بین می‌رود. از این رو دمای راکتور با چرخش یک مایع سرد (دی اتیلن گلیکول یا الکل صنعتی) درون جداره راکتور و توسط سیر کولاتور خنک کننده تنظیم می‌شود. یک پمپ خلأ برای تخلیه هوای اولیه محبوس در راکتور وجود دارد. راکتور مجهز به فشار سنج و حسگرهای مربوط به اندازه گیری دما می‌باشد.

در طی انجام آزمایش تولید هیدرات گازی، معمولاً از گاز متان خالص و یا گاز طبیعی و گاهی مواقع نیز از دی‌اکسیدکربن استفاده می‌شود که در سیلندره‌ای تحت فشار موجود هستند. آب مقطر به عنوان سیال پایه تشکیل هیدرات استفاده می‌شود. برای بررسی آزمایشگاهی روند فرایند تشکیل هیدرات ابتدا راکتور با آب مقطر شسته شده و بصورت کاملاً تمیز و خشک مورد استفاده قرار می‌گیرد. سپس درب آن محکم شده و هوای محبوس توسط پمپ خلا تخلیه می‌شود. سپس مقدار مشخصی از محلول آبی (با غلظت‌های مشخصی از نانوذرات مختلف) به راکتور تزریق می‌شود. با باز شدن شیر ورودی، گاز طبیعی وارد راکتور شده و فشار به شرایط

نقره کاهش می‌دهد (۱۳).

اندازه نانوذرات: با کوچک تر شدن اندازه نانوذرات، نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد. در نتیجه در فصل مشترک آب/گاز، سطح در دسترس گاز، که همان سطح انتقال جرم می‌باشد، افزایش یافته و موجب می‌شود تا میزان انتقال جرم از فاز گاز به آب با سرعت بیشتری صورت گیرد که علاوه بر کاهش زمان القای تشکیل هیدرات، حجم گاز به دام افتاده در کریستال‌های هیدرات را هم افزایش می‌دهد. در واقع هنگامی که مقدار بیشتری از گاز به درون آب نفوذ کند سرعت هسته زائی هیدرات‌های آن گاز بیشتر می‌شود.

تخلخل نانوذرات: میزان تخلخل نانوذرات که تابع خواص ذاتی آن است علاوه بر اینکه حجم مورد نیاز برای به دام انداختن مولکول‌های گاز را تامین می‌کند تعداد سایت‌های فعال هر نانوذره را نیز تعیین می‌کند. بنابراین با افزایش تخلخل نانوذرات ضمن بهره مندی از ذخیره سازی حجم بیشتر گاز بصورت هیدرات سرعت پدیده هسته زائی نیز افزایش می‌یابد (۱۴).

غلظت نانوذرات: با افزایش غلظت نانو ذرات درون آب خواص حرارتی بهبود می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت، تعداد نانوذرات موجود در آب بیشتر شده و دسترسی سایت‌های فعال برای پدیده هسته زائی افزایش می‌یابد. این افزایش تا رسیدن به آستانه رسوب نانوذرات درون آب تأثیر مثبتی بر بهبود فرایند تشکیل هیدرات می‌گذارد. همچنین حضور مواد فعال کننده سطح ضمن کمک به پایداری نانوذرات درون آب، خود نیز به تنهایی از عوامل موثر بر تسریع فرایند تشکیل هیدرات محسوب می‌شوند بنابراین استفاده همزمان از نانوذرات و مواد فعال کننده سطح راندمان کار را افزایش داده و اثر تقابل مثبتی بر فرایند تشکیل هیدرات می‌گذارند (۱۵).

پایداری نانوذرات: چنانچه غلظت نانوذرات درون آب از مقدار اشباع شدن آب از نانوذره عبور کند با افزایش غلظت، احتمال برخورد نانوذرات با یکدیگر بیشتر شده و شرایط برای به هم پیوستن آنها فراهم می‌شود. در اینصورت نانوذرات کلوخه شده و شروع به رسوب می‌کنند. در اینصورت علاوه بر اینکه مقیاس نانوئی سیستم به سمت میکرون میل می‌نماید با افت شدید خواص حرارتی نسبت به نانوسیال پایدار نیز مواجه می‌شود که تأثیر نانوذرات را بشدت کاهش می‌دهد. می‌توان به کمک تکنیک‌های مختلف از جمله اصلاح خواص سطحی نانوذرات ضمن ایجاد پایداری بیشتر از غلظت‌های بالاتری از نانوذرات نیز استفاده کرد. کلوخه شدن ذرات بر همه اثرات تسهیل کنندگی نانوذرات اثر منفی می‌گذارد. بطوریکه با کلوخه شدن نانوذرات سیال، رفتاری با ضریب هدایت حرارتی پایین تر، از خود نشان می‌دهد. همچنین، سایت‌های فعال کمتری جهت هسته زائی ناهمگن هیدرات مهیا می‌شود. از طرفی با افزایش اندازه ذرات نسبت سطح به حجم آنها کاهش یافته و نه تنها باعث کاهش سطح موثر انتقال جرم می‌شود بلکه به عنوان سدی در برابر انتقال و نفوذ گاز به درون مولکول‌های آب عمل می‌کند. بنابراین نسبت به غلظت‌های پایین‌تر مقدار گاز کمتری وارد آب شده و سرعت فرایند هسته زائی هیدرات کمتر می‌شود. بدین ترتیب زمان القای تشکیل هیدرات گازی نیز افزایش می‌یابد (۱۶).

شکل (۲) نحوه تغییرات فشار راکتور را در زمان فرایند تشکیل هیدرات نشان می‌دهد و اثر نانوذرات را که در قالب یک نانوسیال کارآمد در راکتور عمل می‌کند را مقایسه می‌کند (۱۷).

با توجه به نمودار (الف) موجود در شکل (۲) ناحیه اول افت فشار ناشی از انحلال گاز طبیعی به داخل آب می‌باشد سپس با اشباع شدن آب از گاز، فشار درون راکتور ثابت باقی می‌ماند که نقطه (۱) بر روی نمودار ظاهر می‌شود و تا رسیدن به نقطه (۲) یک زمانی را طی می‌کند که "زمان القاء" نامیده می‌شود. سپس سیستم در آستانه تشکیل هیدرات قرار می‌گیرد (نقطه

معادله $n=PV/zRT$ استفاده می‌شود که در آن T, V, P به ترتیب دما، حجم و فشار گاز و Z ضریب تراکم پذیری گاز است که از معادله حالت پنگ رابینسون محاسبه می‌شود.

همچنین با افزایش دما با شیب ۰/۱ درجه سانتی گراد در ساعت هیدرات تشکیل شده تجزیه می‌شود. باید توجه شود در هر مرحله افزایش دما، دما به اندازه کافی ثابت بماند تا در راکتور تعادل حرارتی برقرار شود. در طول تجزیه کریستال‌های هیدرات، با افزایش دما، فشار سیستم به دلیل آزاد شدن مولکول‌های گاز از شبکه‌های کریستالی، زیاد می‌شود. بعد از گذشت زمان معینی، افزایش دما دیگر تأثیر محسوسی روی فشار نمی‌گذارد، زیرا تمام مولکول‌های گاز از فاز هیدرات جدا می‌شود در نتیجه، زمانی که شیب نمودار فشار- دما به طور ناگهانی تغییر کند، نقطه تجزیه هیدرات پدیدار می‌شود. این تغییرات دما و فشار نیز در صورت نیاز ثبت می‌شود. برای بررسی اثر حضور نانو ذرات بر سرعت تشکیل هیدرات ابتدا باید آزمایش‌ها بر مبنای آب مقطر بدون حضور نانو ذرات انجام شود تا نتایج حاصل از نانوذرات مختلف بر مبنای داده‌های آب خالص مقایسه و عملکرد نانوذرات بصورت نسبی بیان شود.

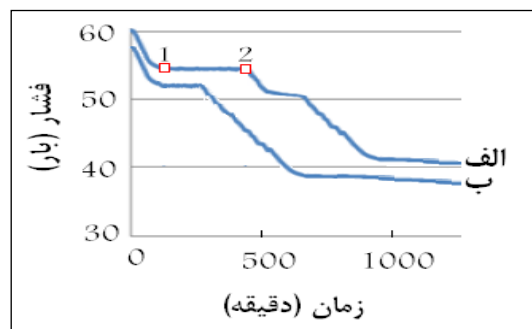
۴- اثر نانوذرات در فرایند تشکیل هیدرات گازی

پارامترهای موثر در فرایند تشکیل هیدرات شامل دو بخش پارامترهای عملیاتی و پارامترهای مرتبط با عامل تسریع کننده مثل مواد فعال کننده سطحی و یا نانوذرات است. مهمترین پارامترهای عملیاتی عبارتند از دما در محدوده ۱۰- تا ۴ درجه سانتی گراد، فشار در محدوده ۵۰۰ تا ۱۷۰۰ psig، دور همزن در محدوده ۲۵ تا ۳۰۰ دور بر دقیقه، مقدار آب موجود در سیستم و در برخی موارد حجم راکتور در محدوده ۰/۵ تا ۲ لیتر (۱۱) و همچنین مهمترین پارامترهای مرتبط با عامل تسریع کننده مثلاً برای نانوذرات شامل، خواص حرارتی، هندسه، اندازه، تخلخل، غلظت و پایداری نانوذرات می‌باشد. که در ذیل به توصیف نحوه تأثیر گذاری این عوامل پرداخته می‌شود.

خواص حرارتی نانوذرات: با توجه به اینکه پدیده هسته‌زایی هیدرات گازی یک فرایند گرمازا است بنابراین اگر گرمای آزاد شده یکنواخت تر در راکتور پخش و منتقل شود سرعت فرایند هسته‌زایی افزایش می‌یابد و این موضوع به رفتار حرارتی سیال موجود در راکتور بستگی دارد زیرا گرما را سریعتر به دیواره راکتور منتقل کرده و از آنجا سیال خنک کننده اطراف دیواره راکتور گرما را از محیط خارج می‌کند و در نتیجه در مدت زمان کمتر شرایط هسته‌زایی مطلوب و جدید فراهم می‌شود. حال با توجه به اینکه اغلب نانو ذرات آب را به نانوسیالی با ضریب انتقال حرارت بالا تبدیل می‌کنند (۱۲). بنابراین استفاده از نانوسیال بجای آب درون راکتور در تسریع فرایند تشکیل هیدرات بسیار موثر است.

هندسه نانوذرات: از آنجائی که هسته‌زایی هیدرات گازی بصورت ناهمگن کار کمتری نسبت به هسته‌زایی همگن نیاز دارد (۹) حضور نانوذرات درون آب ساختار آنرا ناهمگن کرده و هر نانوذره بصورت یک سایت فعال برای هسته زائی فرایند هیدرات گازی عمل می‌کند. به همین دلیل سیال حاوی نانوذرات زمان مورد نیاز برای هسته‌زایی هیدرات گازی (زمان القا) را کاهش می‌دهد. از طرفی با توجه به هندسه نانو ذرات وجود گوشه بیشتر در ساختار آنها دسترسی سایت‌های فعال را بیشتر و عمل هسته‌زایی را با ممانعت فضائی کمتری امکان پذیر می‌کند و فرایند تشکیل هیدرات راحت‌تر و سریع‌تر انجام می‌شود. مثلاً در تحقیقی در شرایط یکسان اثر نانوذرات مثلثی نقره بر زمان القای فرایند تشکیل هیدرات را بیشتر از نانو ذرات کروی

۲) و به محض هسته زائی، کریستال‌های هیدرات شروع به تشکیل می‌کنند در این زمان فشار به شدت افت پیدا می‌کند که ناحیه دوم افت فشار با شیب تند ظاهر می‌شود. حال از آنجائیکه پدیده تشکیل هیدرات گرمازا است، با تشکیل هیدرات دما کمی افزایش می‌یابد.



شکل ۲: نمودار فشار- زمان فرایند تشکیل هیدرات گازی (الف) در حضور آب مقطر (ب) در حضور نانوسیال

در اینصورت سرعت تشکیل هیدرات کم شده و باعث می‌شود تا فشار با سرعت کمتری افت نماید که ناحیه افت فشار با شیب ملایم‌تر ظاهر می‌گردد. چنانچه گرمای آزاد شده به سرعت از راکتور گرفته شود، دوباره سرعت تشکیل هیدرات افزایش یافته و در نتیجه افت فشار نیز شدیدتر می‌شود. در صورتیکه از نانوسیال استفاده گردد نقطه (۲) به سمت چپ میل می‌کند (نمودار ب) این موضوع ناشی از کاهش زمان القا می‌باشد سپس در ناحیه دوم، افت فشار با شیب بیشتری کاهش می‌یابد زیرا رفتار حرارتی بهتر نانوسیال نسبت به آب، با انتقال سریع تر گرما به دیواره راکتور مانع از افزایش دمای راکتور شده و در نتیجه سرعت تشکیل هیدرات افت نمی‌کند (۱۸).

۵- تحقیقات آزمایشگاهی فرایند تشکیل هیدرات

مواد فعال کننده سطحی، یکی از راه‌های اولیه جهت افزایش سرعت تولید و توان ذخیره سازی گاز بصورت هیدرات می‌باشد که تحقیقات گسترده‌ای بر روی آن انجام شده است. استفاده از این مواد باعث کاهش زمان القا و همچنین افزایش نرخ رشد هیدرات گازی می‌شود. در مطالعه‌ای اثر مواد فعال سطحی یونی، غیر یونی و سیکلوپنتان بر هیدرات گازی حاوی ۹۲٪ متان بررسی و نتیجه شد اثر ماده فعال سطحی یونی بسیار بیشتر از غیر یونی است (۱۹). در تحقیق دیگری اثر سدیم دو دسیل سولفات بر روی گاز طبیعی حاوی ۹۳٪ متان بررسی و نتیجه شد که در غلظت ۳۰۰ ppm بیشینه مقدار هیدرات تشکیل می‌شود (۲۰). در بررسی آزمایشگاهی دیگری نتیجه شد که افزودن سدیم دو دسیل سولفات باعث می‌شود مقدار هیدرات متان به ۹۷٪ مقدار تجربی خود برسد (۲۱).

نتایج تحقیقی دیگر نشان می‌داد که آلکیل پلی گلاکوساید، سدیم دو دسیل بنزن سولفونات و مونو هیدرات اگزالات پتاسیم سرعت تشکیل هیدرات گاز طبیعی و ظرفیت ذخیره سازی آن را افزایش می‌دهد (۲۲). از روش‌های دیگری که برای سرعت بخشیدن به تشکیل هیدرات‌های گازی مورد بررسی قرار گرفته‌اند، می‌توان به ایجاد اختلاط (۲۳) و استفاده از میدان‌های مغناطیسی (۲۴) اشاره نمود. تمامی این روش‌ها اثرات مثبت در تسهیل تشکیل هیدرات‌ها دارند.

با توجه به اینکه نانوذرات با فراهم کردن سطوحی با مساحت ویژه بسیار زیاد می‌توانند عامل موثر در تشدید انتقال جرم شوند و در بسیاری از مواقع نیز باعث بهبود خواص حرارتی آب موجود برای فرایند تشکیل هیدرات می‌شوند و با افزایش مقدار انتقال حرارت از راکتور تشکیل هیدرات، موجب تسریع در روند تشکیل آن می‌شوند. از این رو استفاده از نانوذرات به عنوان تسریع کننده فرایند تشکیل هیدرات گازی مورد توجه محققین قرار گرفت. برای نخستین بار از نانو ذرات مس به عنوان تسهیل کننده تشکیل هیدرات گازی یک گاز مبرد استفاده شد (۲۵). با توجه به اینکه نقره در جدول تناوبی دارای بالاترین ضریب انتقال حرارت است از نانوذرات نقره برای تشکیل هیدرات متان مورد استفاده قرار گرفت (۲۶).

در تحقیقی برای تسهیل تشکیل هیدرات متان از نانو لوله‌های کربنی استفاده و مشاهده شد حجم گاز ذخیره شده در هیدرات ۳۰۰ درصد افزایش یافته و زمان القاء تشکیل هیدرات ۵۲ درصد کاهش یافته است (۲۷). همچنین از نانو ذرات فلزی مس برای تسهیل تشکیل هیدرات گازی HFC۱۳۴A استفاده شد (۲۸). در تحقیقی اثر نانو ذرات سه گانه Ag-SiO₂-TiO₂ در تسهیل تشکیل هیدرات متان مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه شد تعداد مول‌های مصرف شده گاز ۲۴ درصد افزایش یافته و زمان القاء هیدرات ۱۶/۷ درصد کاهش داشته است (۲۹). در تحقیق دیگری برای تسهیل تشکیل هیدرات متان از نانو ذرات نقره استفاده شد که زمان القاء تشکیل هیدرات متان را ۸۷ درصد کاهش داد (۳۰).

نمودارهای زمان القا برای مقادیر مختلف نانو ذرات نقره در فشار اولیه ۴۷ بار و دمای ۲ درجه سانتی گراد ترسیم و مشاهده شد که زمان القا در حضور آب خالص از حالت‌های دیگر که در حضور سوسپانسیونی از نانو ذرات نقره رخ می‌دهد، بیشتر می‌باشد و با اضافه شدن نانو ذرات سرعت هسته‌زایی و تشکیل هیدرات افزایش می‌یابد (۳۱). همچنین مشاهده شده که نانو ذرات اکسید فلزی و کربنی اثر تسهیل کنندگی قابل توجه‌ای از خود نشان می‌دهند. زیرا زمان القاء تشکیل هیدرات متان در حضور نانو ذرات CNT، TiO₂، ZnO، ZnO₂ به ترتیب ۸۲٪، ۹٪، ۱۰٪، ۵۹٪/۹ نسبت به آب خالص کاهش داشت. همچنین افزایش اندک غلظت نانو ذره ZnO باعث شد که زمان القاء ۹۲٪ کاهش یابد (۳۱).

۶- نتیجه‌گیری

عوامل موثر در فرایند تشکیل هیدرات شامل دو بخش پارامترهای عملیاتی (دما، فشار، دور همزن و ...) و پارامترهای مرتبط با عامل تسریع کننده است. با افزایش سرعت هم زن سرعت تشکیل هیدرات اتان افزایش می‌یابد زیرا با افزایش دور هم زن ضریب انتقال جرم گاهی تا ۸۰ برابر افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش فشار اولیه، ضریب انتقال جرم افزایش می‌یابد که این افزایش نشان دهنده زیاد شدن سرعت تشکیل هیدرات می‌باشد. ولی با توجه به هزینه بر بودن پارامترهای عملیاتی سعی می‌شود پارامترهای مرتبط با عامل تسریع کننده بهینه گردد این پارامترها برای نانوذرات شامل، خواص حرارتی، هندسه، اندازه، تخلخل، غلظت و پایداری نانوذرات می‌باشد. در ابتدا تسهیل فرایند تشکیل هیدرات گازی به روش‌های مختلفی صورت می‌پذیرفت که یکی از مهمترین آن‌ها استفاده از مواد فعال کننده سطحی می‌باشد. از مشکلات موجود در استفاده از عوامل فعال کننده سطحی، کاهش اثر خود نگهداری در هیدرات و افزایش نرخ تجزیه و در نتیجه کاهش پایداری هیدرات ناشی از آن است. این نقایص با استفاده از نانوذرات

pellet", 1, (2009) 12-23.

۱۱. زهرا طاهری، حسین رحیمی منفرد، علی اسماعیل زاده، قاسم خاتین زاده، خداداد نظری، بررسی پارامترهای موثر بر نرخ تشکیل هیدرات گازی، دومین همایش ملی هیدرات گازی ایران، گاز دانشگاه سمنان (۱۳۹۲).

12. Ahmad Ghoozatlou, Mojtaba Shariaty-Niasar, Ali Morad Rashidi, Preparation of nanofluids from functionalized Graphene by new alkaline method and study on the thermal conductivity and stability, International Communications in Heat and Mass Transfer, 42, (2013), 89-94

13. Aswathy B, Avadhani GS, Sumithra IS, Suji S, Sony G. "Microwave assisted synthesis and UV-Vis spectroscopic studies of silver nanoparticles synthesized using vanillin as a reducing agent". Journal of Molecular Liquids, 159, 2, (2011), 165-169.

14. Anderson, R., Chapoy, A., Haghighi, H., and Tohidi, B., " Binary Ethanol-Methane Clathrate Hydrate Formation in the System CH₄-C₂H₅OH-H₂O: Experimental Data and Thermodynamic Modelling", Journal of Physical Chemistry C, 113, (2009), 12602-12607.

۱۵. رضا کریمی، فرشاد ورامینیان، امیر عباس ایزدپناه، بررسی اثر عوامل مختلف بر سینتیک تشکیل هیدرات اتان در حضور مواد فعال سطحی، دومین همایش ملی هیدرات گازی ایران، گاز دانشگاه سمنان (۱۳۹۲).

16. Kashchiev D, Firoozabadi A. "Induction time in crystallization of gas hydrates". Journal of Crystal Growth. 3, (2003), 499-515.

۱۷. سجاد عطائی، زهرا فخری و علی وطنی، اثر نانوذرات در تسهیل تشکیل هیدراتهای گازی، دومین همایش ملی هیدرات گازی ایران، گاز دانشگاه سمنان (۱۳۹۲).

۱۸. محبوبه رحمتی آبکنار، مهرداد منطقیان، حسن پهلوانزاده، ابوالفضل محمدی، سیده فرزانه بشارت، اثر نانوذرات مثلی نقره بر سرعت تشکیل هیدرات متان، دومین همایش ملی هیدرات گازی ایران، گاز دانشگاه سمنان (۱۳۹۲).

19. Sun, Z., Wang, R., Ma, R., Guo, K., Fan, S., "Natural gas storage in hydrate with the presence of promoters", Energy Conv Manag, 44, (2003), 2733-2742.

20. Han, X., Wang, S., Chen, X., and Liu, F., "surfactant Accelerates Gas Hydrate Formation, Fourt International Conference on Natural Gas Hydrates", 19-23 May, Japan, Yokohama, 1, (2002), 1036-1039.

21. Link, D., Ladner, E.P., Elsen, H.A., and Taylor, C.E., "Formation and Dissociation Studies For Optimizing the Uptake of Methane by Methane Hydrates, Fluid Phase Equilib", 1, (2003), 1-10.

22. Zhang, C.S., Fan, S.S., Liang, D.Q., Guo, K.H.,

تا حد زیادی رفع شدند. بر اساس نتایج به دست آمده می توان گفت که نانو ذرات اثر تسهیل کنندگی قابل توجهی بر تشکیل هیدرات گازی دارند. افزودن نانوذرات با هندسه ناهمگون موجب کاهش زمان القای هیدرات گازی می شود. همچنین با افزایش غلظت نانوذرات در محیط ابتدا زمان القا کاهش می یابد اما از مقداری به بعد دیگر این زمان نه تنها کاهش نمی یابد بلکه افزایش پیدا می کند. البته باز هم مقدار زمان القا بسیار کم تر از مقدار آن در حضور آب خالص می باشد. این تاثیرات از نظر فرایندی و اقتصادی نتایج مطلوبی در بهینه سازی فرایند تشکیل هیدرات گازی محسوب می شود. در آینده بر اساس این نتایج، نانوذرات می توانند جایگزین بسیار مناسبی برای تسهیل کننده فرایند تشکیل هیدرات شوند.

منابع

1. Sloan, E.D., "Clathrate Hydrate of Natural Gases", 2nd ed., Marcel Dekker, 1, (1998), 23-36.

2. Matthew A. Clarke, M. Pooladi-Darvish, and P.R. Bishnoi, A Method To Predict Equilibrium Conditions of Gas Hydrate Formation in Porous Media. Ind. Eng. Chem. Res., (1998), 38-46.

۳. حامد منصوری، سید ابوالحسن محمد و داریوش مولا، ذخایر هیدرات گاز طبیعی - منابع انرژی نامتعارف. ماهنامه اکتشاف و تولید، ۸۴، (۱۳۹۰)، صفحه ۳۳ تا ۳۳

4. Collett, T.S., "Natural Gas Hydrate as a Potential Energy Source, in M.D. Max, ed., Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments", Boston, Kluwer Academic, 2, (2000), 123-136.

5. Baumert, J., Structure, Lattice Dynamics, and Guest Vibrations of Methane and Xenon Hydrate, , Ph. D. Thesis, Christian-Alberchts University, Keil, 1, (2003)

6. Makogon, Y.F. Holditch, S.A. Makogon, T.Y., "Natural Gas-Hydrates — A Potential Energy Source for The 21st Century", Petroleum Science and Engineering, 56, (2007), 14-31.

7. Watanab, K., Ima, S., Mori, Y.H. "Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using HFC-32 and sodium dodecyl sulfate", Chem. Eng. Sci., 60, (2005), 4846-4857.

8. Yoshikawa K, Kondo Y, Kimura T, Fujimoto T, U.S. patent, "Production method for hydrate and device for proceeding the same", 1, (2003), 12-23.

9. Shimada, W.; Shiro M.; Kondo, H.; Takeya, S.; Oyama, H.; Ebinuma, T.; Narita, H. "Tetra-n-butyl ammonium bromide - water (1/38)", Acta Crystallogr, C61, (2005), 65-66.

10. Watanabe s, imai s, shinagawa k, u.s. Patent, "apparatus and method for gasifying gas hydrate

- "Effect of additives on formation of natural gas hydrates", *Fuel*, 83, (2004), 2115-2121.
23. Englezos P, Kalogerakis N, Dholabhai PD, Bishnoi PR. "Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates". *Chemical Engineering Science*, 42, (1987), 2647-58.
 24. Yong L, Deqing L, Kaihua G, Shuanshi F. "REFRIGERANT GAS HYDRATE GROWTH UNDER INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD". *CIESC*, 11, (2010) 7-29.
 25. Li J, Liang D, Guo K, Wang R, Fan S. "Formation and dissociation of HFC134a gas hydrate in nano-copper suspension". *Energy Conversion and Management*, 2, (2006), 201-210.
 26. صمد ارژنگ، منطقیان مهرداد، میردامادی محسن، موسوی صدوی سید محمود، محمدی ابوالفضل، اثر نانوسیلات حاوی نانوذرات نقره در تسهیل تشکیل هیدراتهای متان، اولین همایش ملی هیدراتهای گازی ایران، (۱۳۹۰).
 27. S. S. Park, S. B. Lee, and N. J. Kim, "Effect of multi-walled carbon nanotubes on methane hydrate formation," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, (2010), 551-555.
 28. Talaghat, M.R., Esmaeilzadeh, F., Fathikalajahi, J., "Experimental and theoretical investigation of simple gas hydrate formation with or without presence of kinetic inhibitors in a flow mini-loop apparatus", *Fluid Phase Equilibria*, 279, (2009), 28-40.
 29. Y. B. Ryu, J. D. Lee, Y. S. Kim, S. Y. Yoon, and M. S. Lee, "Influence of nanosized materials on the formation of methane hydrate," in *proceeding of the 6th International conference on Gas Hydrates* (2008).
 30. D. Kashchiev and A. Firoozabadi, "Nucleation of gas hydrates," *Crystal Growth*, 241, (2002), 220-230.
 31. A. Mandal and S. Laik, "Effect of the Promoter on Gas Hydrate Formation and Dissociation," *Fuel* 83, (2004), 2115-2121.