بررسی اثر فرایندی نانوساختارها در فرایند انحلال، القا و رشد هیدرات گازی

احمد قضاتلو*[۱] و مجتبی شریعتی نیاسر[۲]

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

۲- آزمایشگاه پدیده های انتقال و فناوری نانو، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران

چکیده

در بین کلیه گزینه های موجود برای انتقال گاز، تکنولوژی ذخیره سازی و انتقال گاز به کمک هیدرات از اهمیت ویژه ای برخوردار است و از نظر اقتصادی قابل رقابت با سایر گزینه های موجود است. این تکنولوژی که از منظر عملیاتی به فرایند تشکیل هیدرات معروف است دارای فاکتورهای موثر متنوعی است که هر یک از آنها بر راندمان این فرایند موثر می باشند. اگرچه تحقیقات مختلفی به منظور بهبود عملکرد هر یک از این فاکتورها انجام شده است ولی استفاده از نانوذرات نتایج خوبی را از خود نشان داده است. بطور کلی نانوذرات با افزایش سطح تماس مولکول های گاز موجب افزایش انحلال گاز در آب شده و سایت های فعال هسته زائی را در آب افزایش می دهند و درنتیجه ضمن افزایش شدت فرایند القا زمان آنرا نیز کاهش می دهند. همچنین با ایجاد سطح تماس بسیار زیاد موجب تسریع رشد کریستال های گازی شده و زمانه کلی فرایند هیدرات را کم می کنند بعلاوه موجب استحکام ساختاری هیدرات شده و ظرفیت ذخیره سازی گاز درون آب را افزایش می دهند. این نتایج علاوه بر اینکه جنبه های اقتصادی فرایند هیدرات را ارتقا می دهد موجب پایداری بیشتر هیدرات شده و کاربرد این تکنولوژی را به سوی صنعتی شدن تسهیل می نماید. در این مقاله به بررسی ابعاد کمی و کیفی نانوذرات در فرایند تشکیل هیدرات گازی پرداخته می شود.

واژه‌های کلیدی: *هیدرات گازی، انتقال، ذخیره سازی، زمان القا، نانوذرات*

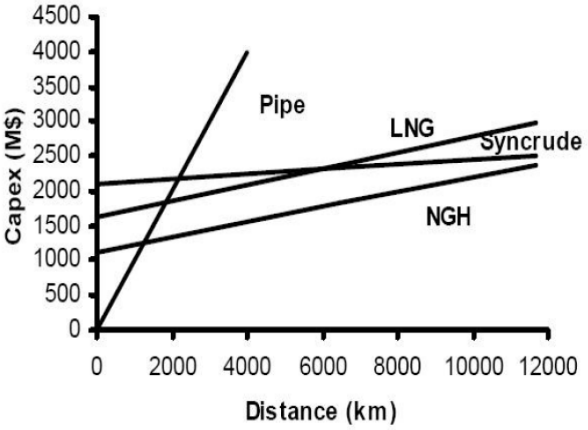
ایمیل نویسنده مسئول : ghozatlooa@ripi.ir

۱- مقدمه

با توجه به پراکندگي ميادين گازي، انتقال و ذخيره سازي آن مهمترين مسئله در زمينه مصرف و بهره برداري بيشتر از اين منبع انرژي پاك است. يافتن راهي براي ذخيره سازي و انتقال اقتصادي گاز از محل توليد به بازارهاي جهاني مصرف، چالشي است كه تاكنون روش هاي گوناگوني براي رويارويي با آن مطرح و آزموده شده است. از جمله استفاده از خط لوله انتقال گاز (PNG[۱]) و تكنولوژي هاي گاز طبيعي مايع (LNG[۲])، گاز طبيعي فشرده (CNG[۳]) ، تبديل گاز به ميعانات سوختي (GTL) و ANG مي باشد. هر كدام از اين روش‌ها داراي مزايا و معايبي مي‌باشند. اين امر سبب شده تا همواره روشي با مزاياي بيشتر روند تجاري شدن را سريع‌تر طي كند. براي مخازن با توليد بالا اولين روش انتقال گاز، انتقال توسط خطوط لوله مي‌باشد. نتايج ارزيابي اقتصادي انتقال گاز طبيعي از ميدان گازي پارس جنوبي به بازارهاي بالقوه جهاني، با استفاده از فناوري‌هاي خط لوله، گاز طبيعي مايع، گاز طبيعي فشرده و هيدرات گاز طبيعي و مقايسه آنها نشان مي‌دهد كه روش خط لوله براي فاصله‌هاي كمتر از ۷۶۰۰ كيلومتر كمترين هزينه داشته و براي فواصل دورتر روش گاز طبيعي مايع از لحاظ اقتصادي مناسب‌تر است. روش LNG، به خاطر شرايط عملياتي و تكنولوژي مورد نياز در مواقع و يا مكان‌هاي خاص و ميادين بزرگ استفاده مي شود. درحاليكه حدود دو سوم ذخاير گاز طبيعي جهان مخازن متوسط و كوچك تشكيل مي‌دهند. اين در حالي است كه راه‌هاي متداول براي انتقال گاز از جمله LNG براي آنها غير اقتصادي است. يكي از راه‌هاي پيشنهاد شده براي انتقال گاز مخازن متوسط و كوچك استفاده از تكنولوژي هيدرات (NGH[۴]) است. ظرفيت بالاي هيدرات در جذب گاز و پايداري آن در شرايط عملياتي ملايم تر و ايمني آن، اين روش را نسبت به LNG جذاب كرده است. نتايج امكان‌سنجي و ارزيابي اقتصادي انتقال به روش گاز طبيعي مايع با روش هيدرات نشان مي‌دهد كه هيدرات نسبت به گاز طبيعي مايع كمي‌گران‌تر بوده اما روشي راحت‌تر و ايمن‌تر است. اين مقايسه در شكل (۱) آمده است [۱]. هيدرات گازي از تماس مولكول هاي آب با مولكول‌هاي گاز تشكيل مي شود و ساختاري بلوري شبيه به يخ دارد. براي تشكيل هيدرات گازي بايد چهار شرط به صورت همزمان وجود داشته باشد كه شامل دماي پايين، فشار بالا، حضور آب و مولكول‌هاي گاز است. به طور كلي، فرمول هيدرات‌ها بصورت $Mn(H_2O)p$ مي‌باشد كه n تعداد مولكول‌هاي گاز M است كه با P مولكول آب هم پيوند شده است. مولكول‌هاي آب در حضور يك گاز سبك مي‌توانند ساختار حفره‌داري را تشكيل دهند كه در آن مولكول‌هاي گاز به دام بيافتند.

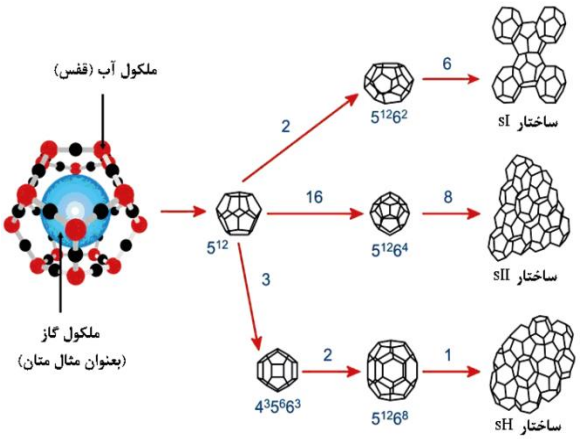
[1] Pipeline Natural Gas (PNG)
[2] Liquefied Natural Gas (LNG)
[3] Compressed Natural Gas (CNG)
[4] Natural Gas Hydrate (NGH)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۵/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۹/۰۶ تاریخ چاپ: ۹۵/۰۹/۲۰



شکل ۱ : مقایسه روش هاي انتقال گاز بر اساس بعد انتقال و هزینه عملیات

به دلیل اندازه حفرههاي ساختار هیدرات، گازهـایي بـا انـدازههاي مختلف ميتوانند بـه تلـه بیافتنـد. از ایـن رو بـر اسـاس شرایـط و اندازه نسبي مولکول گاز و حفـره، هیـدرات ميتوانـد سـاختارهاي کریستالوگرافي متفاوتي اجاد کرد. وجود مقادیر دافعههاي متفـاوت مولکولهاي گازي مهمان و مولکولهاي آب باعث ایجاد حفرههاي آب با اندازههاي مختلف ميشود،که با ترکیب شـدن ایـن حفرههـا سه نوع ساختار کریستالي اصلي تشـکیل ميشـود. ایـن واحـدهاي سـازنده بـه نامهـاي سـاختار I ، سـاختار II و سـاختارH معـروف هستند و هر سه شبکه شامل تعدادي حفرههـاي کوچـك و بـزرگ هستند. مولکولهاي کوچک مانند متـان، اتـان و دي اکسـیدکربن ساختار I و مولکولهاي بزرگتر نظیر پروپـان و بوتـان سـاختار II را تشکیل ميدهند. ساختار هیدرات متـان بـه عنـوان گسـترده تـرین ترکیب هیدروکربني بر روي کره زمین، ساختار I را دارد.



شکل ۲ : نماي قفسههاي موجود در ساختارهاي مختلف هیدرات

هیدرات نوع H یـک هیـدرات دوبـل اسـت کـه نیـاز بـه دو نـوع مولکول گازي دارد بنابراین مواد به صورت خـالص نميتواننـد ایـن ساختار را تشکیل دهند. ساختار هیدرات از پنج نوع، چنـد وجهـي که حاصل از پیوند هیدروژني آب است تشکیل شـده کـه در شـکل (۲) آمده است[۲]. ساختارهاي هیـدرات گـازي بـا عبـارت سـاختار یک چند وجهي توصیف ميشود که ni تعداد اضـلاع در سـطح i و mi تعـداد سـطوح بـا ni ضـلع اسـت [۳]. بنـابراین حفـره دوازده وجهـي بـا ۵۱۲ معـرفي مـيشـود زیـرا از دوازده وجـه پـنج ضـلعي تشکیل شده است. این حفره در تمام ساختارهاي دیگر هـم وجـود دارد و به عنوان حفره مشـترک در واحـد سـاختماني کریسـتالهـاي هیـدرات مـيباشـد. ویژگـيهـا و مشخصـات شـبکههـاي مختلـف کریستالي هیدرات در سـاختارهاي مختلـف در جـدول (۱) آمـده - است[۴].

جدول ۱ : مشخصات هندسي حفرات

ساختار هیدرات	ساختار I		ساختار II			ساختارH		
تعداد مولکول آب	۴۶		۱۳۶			۳۴		
نوع شبکه کریستالي	مکعبي		مکعبي			شش ضلعي		
ثابت شبکه	a=۱۲		a= ۳/۱۷			a= ۲۶/۱۲ و c=۱۷/۱۰		
نوع حفره	۵۱۲	۵۱۲ ۶۲	۵۱۲	۵۱۲ ۶۴	۵۱۲	۶۸۵۱۲	۴۳ ۵۶ ۶۳	۵۱۲
تعداد حفره	۲	۶	۱۶	۸	۳	۱	۲	۳
عدد همسایگي	۲۰	۲۴	۲۰	۲۸	۲۰	۳۶	۲۰	۲۰
شعاع حفره (آنگستروم)	۹۵/۳	۳۳/۴	۹۱/۳	۷۳/۴	۹۱/۳	۷۱/۵	۶/۴	۹۱/۳

سادهترین ساختار کریستالي هیدرات مربوط به ساختار نوع I مي-باشد که داراي ساختمان مکعبي شکل است (مشخصات هندسي این ساختار و ساختار هاي II و H در جدول (۱) آورده شده است). بعضي از مولکولهاي مهمان که در تشکیل هیدرات ساختار I شرکت ميکنند عبارتند از: متان، اتان، دي اکسیدکربن و سولفیدهیدروژن. مولکول متان ميتواند هر دو حفره کوچک و بزرگ را اشغال کند ولي مولکول اتان فقط ميتواند حفره بزرگ را اشغال کند،

جدول ۲ : اجزاي مختلف گاز طبیعي و نحوه اشغال حفرهها

اجزاء	ساختار I		ساختار II	
	حفره کوچک	حفره بزرگ	حفره کوچک	حفره بزرگ
متان	a	a	a	a
اتان	a	-	a	-
پروپان	a	-	-	-
نرمال بوتان	a	-	-	-
ایزو بوتان	a	-	-	-
دي اکسید کربن	a	a	a	a
نیتروژن	a	a	a	a

از این رو در هیدرات اتان خالص، حفرهاي کوچک خالي ميمانند. جدول (۲) اجزاي اصلي گاز طبیعي و نحوه اشغال حفرهها را بیان ميکند [۵]. با توجه به جدول (۲) ملاحظه ميشود که در ساختار I فقط متان قادر است حفرههاي بزرگ را پر نماید. بنابراین بهترین ذخیره سازي براي متان و در ساختار I هیدرات است زیرا که متان حفرههاي کوچک و بزرگ را اشغال ميکند. اما فشار تشکیل بالایي لازم دارد. در جدول (۳) مقایسه ذخیره متان در ساختارهاي هیدرات انجام شده است[۶]. بنابراین ملاحظه ميشود که پتانسیل ذخیره سازي متان در هر حفره کوچك ۲۸ (در دو حفره ۵۶) ميباشد در اینصورت با توجه به ۲ حفره کوچك و ۶ حفره بزرگ در ساختار نوع اول حداکثر میزان ذخیره سازي متان در

هیدرات نوع اول ۱۸۰ واحد حجم به ازاي يك حجم از هیدرات مي‌باشد [۶].

جدول ۳ : مقایسه ذخیره متان در ساختارهاي هیدرات

حفرات کوچک اشغال شده توسط متان در هیدرات	تعداد و نسبت حفره‌ها (کوچک به بزرگ)	پتانسیل ذخیره گاز متان در شرایط استاندارد
ساختار I	۲:۶	۵۶
ساختار II	۱۶:۸	۱۵۴
ساختار H	۵:۱	۲۰۱
LNG	-	۶۰۰

با توجه به اینکه نفوذ در حفره‌هاي کوچکتر بسیار دشوارتر بوده و به فشار بالائي نیاز است دستیابي به آن در حد ایده ال مي‌باشد. با توجه به اینکه در ساختار I هیدرات گازي, مقدار تئوري ۵/۷۵ مول آب قادر است يك مول متان را در خود ذخیره نماید لذا در هر مول آب ۰/۱۷۴ مول متان جاي خواهد گرفت به عبارتي يك حجم واحد از هیدرات متان (جامد) ۱۸۰ برابر همان حجم گاز متان است [۷].

استفاده از روش هاي مختلف پایداري و آبدوست کردن نانوذرات موجب ایجاد خواص سطحي جدیدي مي شود و به موجب آن رفتار فیزیکي نانوذرات تغییر مي کند. همچنین نانوذرات یکساني وجود دارند که با هندسه هاي مختلف تولید مي شوند و بر اساس آن عملکرد و اثر متفاوتي را از خود بروز مي دهند. با توجه به اینکه نانوساختارهاي کربني اغلب داراي خاصیت آبگریزي هستند براي ایجاد پایداري آنها در آب از دو روش آبدوست کردن توسط سورفکتنت و روش اصلاح خواص سطحي استفاده مي‌شود. بدیهي است زمانیکه از سورفکتنت براي پایداري نانوساختاري در آب استفاده شود مورفولوژي آن نانوساختار تغییر نمي‌کند. ولي زمانیکه توسط فرایندهاي مختلف فیزیکي و شیمیائي خاصیت آبدوستي در آن ایجاد مي‌گردد مورفولوژي نانوساختار تغییر مي کند که این تغییر در رفتار نانوساختار تاثیر مستقیم خواهد گذاشت. بنابراین سعي شده در این مقاله به نحوه بررسي تغییر مورفولوژي نانوساختارهاي کربني پرداخته شود و آنالیز هاي مختلفي که در این خصوص مورد استفاده قرار مي گیرند شناسائي و به چگونگي تحلیل آنها مبادرت شود.

۲- کاربردهاي هیدرات گازي

مهمترین هدف تشکیل هیدرات، انتقال گاز و ذخیره سازي مي‌باشد ولي مي‌توان از تشکیل هیدرات براي جدا سازي مواد از یکدیگر، افزایش خلوص برخي از داروها، حذف گازهاي گلخانه‌اي از جریان گاز خروجي از دودکش کارخانه ها، جداسازي گاز، تغلیظ مواد غني از آب، شیرین سازي آب دریا، تصفیه برخي از مخلوطهاي گازي و تغلیظ مواد غذایي مثل شیر یا آبمیوه هم استفاده کرد. با توجه به اینکه هیدرات‌هاي گازي در دمایي بالاتر از انجماد آب تشکیل مي‌شوند، احتمال تشکیل هیدرات در خط لوله انتقال گاز و مسدود کردن آن، در مناطق سرد بسیار بیشتر است. در اینصورت هزینه‌هاي زیادي جهت باز کردن خط لوله باید صرف شود. پدیده تشکیل هیدرات گازي، از این منظر نامطلوب و مشکل ساز محسوب مي شود. با توجه به اهمیت این مسئله، آزمایشات گوناگوني روي شرایط ترمودینامیکي تشکیل هیدرات و روش‌هاي جلوگیري از تشکیل آن انجام شده است. روش متداول براي جلوگیري از تشکیل هیدرات، تزریق مواد شیمیایي در خطوط لوله است. الکل‌ها و الکترولیت‌ها از جمله موادي هستند که با جابجایي نمودار تعادلي به دماهاي پایین‌تر (براي يك فشار مشخص) نقش بازدارندگي را ایفا مي‌کنند. هر چند که در ابتدا بیشتر تحقیقات بر روي روش‌هاي جلوگیري از تشکیل هیدرات متمرکز بود و به هیدرات گازي به عنوان عاملي مزاحم در صنایع نفت و گاز نگریسته مي‌شد، اما با گذشت زمان جنبه‌هاي مثبت آن نیز مورد توجه قرار گرفت. قابلیت بالاي هیدرات گازي در ذخیره سازي گاز طبیعي، باعث استفاده از هیدرات براي مقاصد ذخیره سازي و حمل و نقل گاز طبیعي شد و هیدرات را بعنوان رقیبي براي روش‌هاي مایع سازي و تراکم گاز تبدیل کرد. از این رو تولید و ذخیره سازي هیدرات گازي در دستور کار محققان قرار گرفت. یکي از مهمترین خواص هیدرات که آن را براي کاربردهاي صنعتي مورد توجه قرار داده، ایمني و ظرفیت ذخیره سازي مناسب آن است. ذخیره سازي گاز از طریق هیدرات بسیار ایمن است چرا که مولکول‌هاي گازي در حفرات هیدرات در صورت وجود هر گونه شکاف در مخزن ذخیره به آهستگي آزاد مي‌شوند، گازهاي قابل اشتعال محفوظ بوده و فشارهاي لازم براي ذخیره گاز نسبتاً پایین است. علاوه بر این هیدرات‌ها مي‌توانند در دماي $-10^{\circ}C$ و فشار اتمسفري بسیار مطلوبتر از شرایط تشکیل LNG نگهداري شوند [۳].

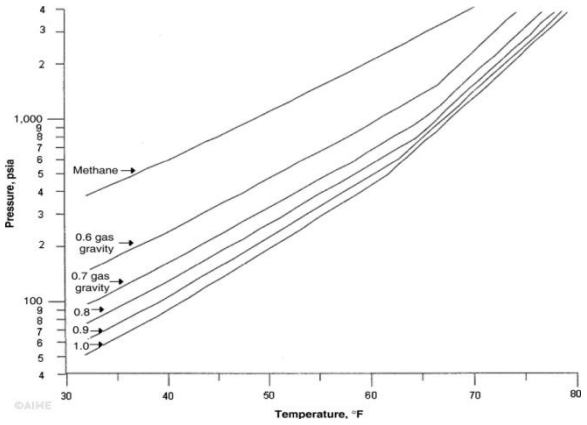
درصورتي که هیدرات در فشار حدود ۸۰bar نگهداري شود مي‌توان دماي آن را تا $18^{\circ}C$ افزایش داد. بعد از کشف پدیده خود نگهداري[1] که به هیدرات اجازه مي‌دهد تا در فشار اتمسفري و زیر نقطه انجماد به صورت شبکه پایدار باقي بماند، محققین به استفاده از هیدرات گازي در زمینه ذخیره سازي گاز علاقمند شدند. مي توان گفت که در انتقال گاز طبیعي از طریق هیدرات در مقیاس صنعتي، دو مانع اساسي وجود دارد که یکي بالا بودن زمان تشکیل هیدرات و دیگري پایین بودن حجم گاز به دام افتاده در بلورهاي آن است. در استفاده از هیدرات به منظور ذخیره سه فاکتور اساسي سرعت تشکیل، ظرفیت ذخیره سازي و پایداري باید مورد توجه قرار گیرد. در ذخیره سازي هیدرات هیدرات در فشار اتمسفري و زیر نقطه انجماد چالش اصلي از دست دادن بیش از ۵۰% هیدرات تولید شده در تبدیل به یخ است.

۳- تعیین سیستم فشاري و دمائي فرایند تشکیل هیدرات گازي

انتخاب محدوده دمائي و فشاري براي فرایند تشکیل هیدرات گازي بر اساس نمودار تشکیل هیدرات انجام مي‌شود. بطوریکه نقاط مورد نظر باید در منطقه تشکیل هیدرات قرار داشته باشند. این منطقه در بالاي منحني ترمودینامیکي هیدرات بوده که با اساس دانیسته گاز مورد نظر یکي از

[1] Self Preservation

منحني هاي موجود در شكل (۳) را كه به منحني عمومي تشكيل هيدرات معروف است را به خود اختصاص مي دهد.



شكل ۳ : نمودار عمومي هيدرات گازي

در اينصورت ابتدا بايد گراويته گاز مورد استفاده محاسبه گردد. گراويته گاز از فرمول $\gamma_g = \bar{M}_g/M_a$ محاسبه مي‌شود كه عبارتست از نسبت وزن مولكولي گاز به هوا مي‌باشد. اين مقدار براي متان خالص ۰/۵۵۳۷ و براي گاز طبيعي در محدوده ۰/۶ تا ۰/۷ مي‌باشد. پس از تعيين منحني مربوطه با فاصله گيري بيشتر از منحني شانس تشكيل هيدرات بيشتر شده ولي شرايط عملياتي آن سخت تر مي شود.

جدول ۴ : سيستم فشاري و دمائي تشكيل هيدرات

ردیف	سیستم	فشار		دما	
		psig	bar	°C	°F
۱	فشار بالا – دما بالا	۱۰۰۰	۶۸/۹۵	۴	۳۹/۲
۲	فشار متوسط - دما متوسط	۷۵۰	۵۱/۷۱	۱	۳۳/۸
۳	فشار كم - دماي كم	۵۰۰	۳۴/۴۷	-۲	۲۸/۴

سه سيستم فشار بالا و دما، فشار متوسط و دما متوسط و فشار كم دماي كم مطابق جدول (۴) اغلب مورد استفاده قرار مي گيرد و قابل استفاده مي‌باشد. سيستم عملياتي فشار بالا دما بالا انتخاب صنعتي تري است. به اين دليل كه در فرايندهاي صنعتي اغلب فرايند كاهش دما نسبت به فرايند افزايش فشار هزينه بيشتري را در بر مي‌گيرد.

۴- تشكيل هيدرات گازي

براي تشكيل هيدرات مكانيسم‌هاي متعددي ارائه شده و تشكيل آنرا در قالب دو مرحله كلي بيان مي‌كنند مرحله اول شامل هسته زايي و مرحله دوم فرايند رشد هسته‌ها است كه با انحلال گاز هسته‌ها تشكيل مي‌شوند. در طي اين مكانيسم با سرد سازي، هسته‌هاي اوليه شكل گرفته و پايدار مي‌شوند، سپس وارد مرحله رشد هسته‌ها و كريستاليزاسيون مي‌شوند. رشد هسته‌هاي جديد تا حد زيادي به شرايط دما و فشار سيستم وابسته است. در فرايند تشكيل هيدرات فرض مي‌شود كه آب ابتدا از حالت مايع يا يخ تبديل به يک شبكه هيدرات تو خالي شده سپس اين شبكه تو خالي تبديل به شبكه هيدراتي پر شده توسط مولكول گاز خواهد شد. براي تشكيل هيدرات گازي بايد چهار شرط به صورت همزمان وجود داشته باشد كه شامل دماي پايين، فشار بالا، حضور آب و گاز است. مطالعات نشان داده كه در صورت بوجود آمدن شرايط لازم كريستال هيدرات فوراً تشكيل نمي‌شود بلكه مدت زماني طول مي‌كشد تا آرايش لازم در ميان مولكول‌هاي آب بوجود آيد و درنتيجه قفس‌هاي كريستالي تشكيل شوند كه به اين زمان، زمان القا[1] مي‌گويند. طولاني بودن اين زمان يكي از موانع جدي در حوزه تشكيل هيدرات مي‌باشد. نرخ تشكيل هيدرات وابسته به پديده انتقال جرم و سطح كل كريستال‌ها مي‌باشد. بنابراين براي توليد هيدرات با حجم و سرعت بالا از روش هايي همچون همزن مكانيكي، اسپري كردن آب در فاز گاز، ايجاد حباب گاز در آب و حضور نانوذرات استفاده مي‌شود. زيرا اين روش‌ها سطح تماس آب و گاز را افزايش داده و تشكيل هيدرات را سريع‌تر مي‌كنند. روش‌هاي ديگري همچون استفاده از ميدان‌هاي مغناطيسي و اولتراسونيک نيز مورد مطالعه قرار گرفته و تاثيرات مناسبي از آن در تشكيل هيدرات مشاهده شده است.

درحاليكه فاكتورهاي بسياري بر روي تشكيل هيدرات اثر مي‌گذارند، اصلي‌ترين فاكتورها شامل فشار راكتور، دماي فرايند تشكيل، ميزان آب و يا نانوسيال موجود در سيستم، نوع و غلظت نانوذره، حضور سورفكتنت، دور همزن و اجزاي تشكيل دهنده گاز به عنوان خوراك ورودي مي‌باشند. بطور كلي پارامترهاي فوق در اقتصاد فرايند تشكيل هيدرات و همچنين در افزايش مقياس آن تا مرحله صنعتي حائظ اهميت است. نتايج تحقيقات اخير نشان مي دهد كه استفاده از نانوذرات مختلف مي تواند بر هر يك از اين فاكتورها به نوعي خاص اثر مثبت گذاشته و درنتيجه موجب بهبود فرايند تشكيل هيدرات گازي شوند.

۵- نقش نانوذرات در بهبود فرايند تشكيل هيدرات گازي

در ميان روش‌هاي افزايش سرعت تشكيل هيدرات و حجم ذخيره سازي گاز، علاوه بر استفاده از مواد شيميايي مختلف مانند سورفكتنت[2] از نانوذرات نيز استفاده مي‌شود. يكي از دلايل عمده‌اي كه اثر نانوذرات را در زمان فرايند تشكيل هيدرات كم مي‌كند شرط برقرار شرايط ترموديناميكي حاكم بر فرايند تشكيل هيدرات است. اگرچه با افزايش و تسريع فرايندهاي هسته‌زائي مي‌توان مقدار كريستال‌هاي بيشتر و

[1] Induction Time
[2] Promoter Additive

منظمي را در تشكيل هيدرات شركت داد ولي در نهايت شرط برقراري تعادل فازي بر سيستم گاز/مايع نقطه پاياني تشكيل و رشد هيدرات مي‌باشد كه خيلي قابل تغيير نيست[۸]. حضور نانوذرات در سيال سبب مي‌گردد محل‌هاي جديد و مناسبي براي هسته‌زائي ناهمگن هيدرات فراهم شود. از اين رو كليه نانوساختارهاي كربني باعث كاهش زمان القا شده‌اند. با توجه به اينكه وجود گوشه در نانوساختارها موجب تسريع انتقال حرارت شده و پديدة هسته‌زايي هيدرات‌هاي گازي كه فرايندي گرمازا است را تسريع مي‌كند[۹]. اين گوشه‌ها به منزله سايت‌هاي فعالي است كه عملاً در مورفولوژي نانوساختارها از طريق زبري نسبي بيان شده و در فرايند هسته‌زائي تاثير بسيار مهمي مي‌گذارد. تعداد كارهايي كه به اثر نانوذرات بر روي تشكيل هيدرات‌هاي گازي پرداخته شده است كم مي‌باشد. محققين براي بهبود سرعت تشكيل و همچنين افزايش نسبت گاز به آب در هيدرات گازي به استفاده از نانوذرات روي آوردند. بطوريكه در آن استفاده از نانوذرات به عنوان تسهيل كننده براي تشكيل هيدرات گازي به عنوان ايده جديد انتقال گاز به شمار مي‌آيد [۱۰-۱۱]. در سال ۲۰۰۶ محققان براي نخستين بار از نانوذرات مس به عنوان تسهيل كننده تشكيل هيدرات گازي HFC134a استفاده كردند [۱۲]. حضور نانوساختارها در فرايند انحلال و القا تاثير مثبت داشته و ميزان گاز جذب شده را افزايش مي‌دهند. اين موضوع در مرحله رشد كريستال‌ها به آرامي موجب افزايش حجم گاز ذخيره شده بصورت هيدرات مي‌شود. طبق مطالعات صورت گرفته مشاهده شده است كه در سامانه حاوي نانوذرات مس نسبت به سيستم توده‌اي آب خالص، در هنگام تشكيل هيدرات گازي تغييرات دما و فشار در اثر گرماي آزاد شده با شدت بيشتر و در مدت زمان كمتري رخ مي‌دهد. همچنين برخي ديگر از مطالعات اثر نانوذرات سه گانه اكسيد تيتانيوم، نقره و سيليكا در تسهيل تشكيل هيدرات‌هاي متان را مورد بررسي قرار داده اند، در اين حالت تعداد مول‌هاي مصرف شده گاز حدود ۲۲% افزايش يافته و زمان القاء هيدرات متان به مقدار ۱۶%، كاهش يافت [۱۳]. در سال۲۰۱۰ براي تسهيل تشكيل هيدرات متان از نانولوله‌هاي كربني استفاده و نتيجه شد كه حجم گاز ذخيره شده در هيدرات در اين حالت ۳۷۷ درصد افزايش يافته است كه بسيار قابل توجه مي‌باشد و زمان القاء تشكيل هيدرات در اين حالت ۵۲% كاهش داشت [۱۴]. همچنين در خصوص اين نانولوله‌ها گزارش شده كه فشار تشكيل هيدرات نيز كاهش يافته است. از جمله تحقيق‌هايي كه در ايران انجام شده است در خصوص تسهيل تشكيل هيدرات متان در حضور نانوسيال آبي حاوي نانوذرات نقره مي‌باشد كه در آن زمان القاء تشكيل هيدرات‌هاي متان حدود ۲۰% كاهش يافته است. همچنين نتايج نشان مي‌داد كه با افزايش غلظت نانوذرات، زمان القا ابتدا كاهش و سپس افزايش مي‌يابد [۱۵].

۶- نتيـــــجه گيري

هر چند بررسي‌هاي صورت گرفته در مقياس آزمايشگاهي و محدود به تعداد اندكي از نانوساختارها مي‌باشد ولي استفاده از نانوذرات راهي مناسب به منظور حل بسياري از مشكلات ذخيره‌سازي و انتقال گاز طبيعي در ساختارهاي هيدرات گازي باشد و مي‌تواند در آينده ساختارهاي جديدي را براي ذخيره‌سازي گاز معرفي نمايد. برخي از نتايج حاصل از استفاده نانوذرات در فرايند تشكيل هيدرات گازي عبارتند از :

- سيالات حاوي ساختارهاي كربني نمودار تعادلي تشكيل هيدرات گازي را به سمت كاهش بيشتر فشار و كاهش زمان فرايند هدايت مي‌كنند[۱۶]
- با اضافه شدن نانوساختارهاي كربني سرعت هسته‌زايي و تشكيل هيدرات گاز طبيعي افزايش مي يابد
- با توجه به اينكه نسبت سطح به حجم نانوذرات بطور قابل توجهي افزايش مي‌يابد. درنتيجه در فصل مشترك آب/گاز ميزان انتقال جرم از فاز گاز به آب به شدت افزايش مي‌يابد. اين موضوع مي‌تواند زمان انحلال گاز را كاهش و مقدار آنرا افزايش دهد.
- كاهش فشار انحلال توسط نانوذرات به معني افزايش گاز حل شده در فاز مايع بوده و موجب زمينه سازي كاهش زمان القا شده است.

مـــــنابع

1. Gudmundsson, J.S.; Mork, M.; Graff, O.F. Proc. 4th Int. Conf. Gas Hydrates, 997-1002, 2002 , Yokohama, Japan.
2. Priest, Jeffrey A., Best, Angus I. and Clayton, Christopher R.I. Attenuation of seismic waves in methane gas hydrate-bearing sand, Geophysical Journal International, 164, 1, (2005), pp.149-159.
3. Zhang, S.X., Chen G.J., Ma C.-F., Yang L.Y., Guo T.M, Hydrate formation of hydrogen + hydrocarbon gas mixtures, Chem. Eng. Data, 45, 5, (2000), pp.908-911.
4. Sloan, E.D. and Koh, C.A, Clathrate hydrates of natural gases, 3rd edition, CRC Press is an imprint of the Taylor & Frances Group, New York, (2008).
5. Collett, T.S. and Ladd, J., Detection of gas hydrate with downhole logs and assessment of gas hydrate concentrations (saturations) and gas volumes on the Blake Ridge with electrical resistivity log data, Paull, C.K., Matsumoto, R., Wallace, P.J. and Dillon, W.P.

(Eds.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 164, (2000), pp.179-191.

6. Khakhor, A.A., Gudmundsson, J.S., Sloan, E.D., Gas storage in structure H hydrates, Fluid Phase Equiliria, 150, (1998), pp.383-392.
7. Shiva Talatori & Tanja Barth, Rate of hydrate formation in crude oil/gas/water emulsions with different water cuts, Petroleum Science and Engineering, 80, (2011), pp.32–40.
8. C. Valles, C. Drummond, H. Saadaoui, C.A. Furtado, M. He, O. Roubeau, L. Ortolani, M. Monthioux, A. Penicaud, Solutions of negatively charged graphene sheets and ribbons, Am Chem Soc, 130, (2008), pp.15802–15804.
9. Zahra Taheri, Ghasem Khatinzadeh, Mitra Sina, Khodadad Nazari, Ali esmaeilzadeh, Effect of Additives on Gas Hydrate Formation and Stability, 2nd National Iranian Conference on Gas Hydrate (NICGH), 2013.
10. P. Gandhidasn, Abdlghani A.AL-Mubarak, Dehydration of Natural gas using solid desiccants Energy, 26, (2001), pp.855-868.
11. Manning F.S., Thompson, R.E., Gas deyration using glycole in oilfield processing petroleum.volume one Natural gas, Penn Well Book, Penn Well Publishing Co., Tusula, Okla, chapter 8, (1991), pp.130-171.
12. J. Li, D. Liang, K. Guo, R. Wang, and S. Fan, Formation and dissociation of HFC134a gas hydrate in nano-copper suspension, Energy conversion and management, 47, (2006), pp. 201-210.
13. Y. B. Ryu, J. D. Lee, Y. S. Kim, S. Y. Yoon, and M. S. Lee, Influece of nanosized materials on the formation of methan hydrate, in proceeding if the 6th International conference on Gas Hydrates, ICGH, (2008).
14. S. S. Park, S. B. Lee, and N. J. Kim, Effect of multi-walled carbon nanotubes on methane hydrate formation, Industrial and Engineering Chemistry, 16,(2010), pp.551-555.
15. Collett, T.S. and Ladd, J., Detection of gas hydrate with downhole logs and assessment of gas hydrate concentrations (saturations) and gas volumes on the Blake Ridge with electrical resistivity log data, Paull, C.K., Matsumoto, R., Wallace, P.J. and Dillon, W.P. (Eds.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 164, (2000), pp.179-191.
16. I. Espitia-Cabrera, H.D. Orozco-Hernández, P. Bartolo-Pérez, M.E. Contreras-García, Nanostructure characterization in single and multi layer yttria stabilized zirconia films using XPS, SEM, EDS and AFM, Surface & Coatings Technology, 203, (2008), pp.211–216