

## بررسی سینتیکی تشکیل هیدرات اتیلن در حضور سوسپانسیون نانوذره نقره

مهرداد منطقیان\*<sup>+</sup>، عرفان رضائی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵، تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش سینتیک تشکیل هیدرات اتیلن در حضور سوسپانسیون نانوذره نقره بررسی شد. زمان القای هیدرات اتیلن در فشارهای ۱۴ و ۱۶ بار و دمای ۴ درجه سلسیوس اندازه گیری شد. زمان القای هیدرات اتیلن در تمامی غلظت های سوسپانسیون نانوذره نقره نسبت به آب خالص کاهش یافت. کمترین زمان القا در فشار ۱۴ بار، ۲۱ دقیقه و در فشار ۱۶ بار ۱۷ دقیقه بود که نسبت به آب خالص به ترتیب ۹۳ درصد و ۸۷ درصد کاهش دیده شد. آزمایش های تشکیل هیدرات در دمای ۱/۵ درجه سلسیوس و فشار اولیه ۳۰ بار انجام شد. پس از پایان یافتن تشکیل هیدرات، نتیجه ها بیانگر افزایش ظرفیت ذخیره سازی هیدرات در تمامی غلظت های سوسپانسیون نانوذره نقره بود. بیشینه مقدار ظرفیت ذخیره سازی ۱۵۱/۸۵ بود که در حضور سوسپانسیون نانوذره نقره با غلظت ۵ ppm به دست آمد. این مقدار نسبت به آزمایشی که در حضور آب خالص انجام شد ۲۶۱/۳ درصد افزایش داشت.

**واژه های کلیدی:** هیدرات اتیلن؛ نانوذره نقره؛ زمان القا؛ ظرفیت ذخیره سازی.

**KEYWORDS:** Ethylene hydrate; Silver nanoparticle; Induction time; Storage capacity.

### مقدمه

گاز اتیلن، خوراک اصلی صنایع پلیمر است که با خط لوله منتقل می شود. همچنین اتیلن مایع در مخازن برودتی (فولاد ضدزنگ) در دمای پایین نگهداری شده و برای انتقال اتیلن مایع، این مخازن به کمک خطوط ریلی و جاده ای جابجا می شود. با توجه به اشتعال پذیر بودن این گاز، روشی ایمن و آسان برای ذخیره سازی و انتقال آن نیاز است. از جمله روش های مفید برای دستیابی به این هدف، تشکیل هیدرات در حضور این گاز است. در نتیجه بررسی سینتیک تشکیل هیدرات اتیلن ضروری به نظر می رسد.

در حالت معمول در حضور آب خالص سرعت تشکیل هیدرات و میزان گازی که در ساختار آن به دام می افتد پایین است.

هیدرات گازی جامدی غیر استوکیومتری است که در آن مولکول های آب با پیوند هیدروژنی به یکدیگر متصل شده و حفره هایی را ایجاد می نمایند که مولکول های گازی در شرایط مناسب دما و فشار می توانند درون این حفره ها قرار گیرند. بر اثر پیوند واندروالسی بین مولکول های گاز و آب، ساختار هیدرات به پایداری می رسد [۱،۲]. هیدرات های گازی به دلیل توانایی ذخیره کردن گاز در ساختار خود به عنوان روشی نوین در ذخیره سازی و انتقال گاز مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته اند [۳،۴]. از دیگر قابلیت های هیدرات های گازی می توان به توانایی آن ها در جداسازی گازهای گلخانه ای [۵]، استفاده از آن ها در چرخه های سرمایشی [۶،۷] و شیرین سازی آب دریا [۸] اشاره کرد.

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: manteghi@modares.ac.ir

بر سینتیک تشکیل هیدرات اتان بررسی نموده‌اند. سه ماده فعال سطحی سدیم دو دسیل بنزن سولفونات، دو دسیل تری متیل آمونیوم برمید و تریتون ایکس-۱۰۰ مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که سدیم دو دسیل بنزن سولفونات و تریتون ایکس-۱۰۰ سرعت تشکیل هیدرات اتان را بهبود بخشیده‌اند. *منطقیان و همکاران* [۲۱] تشکیل هیدرات اتیلن در حضور افزودنی دی اکسان را بررسی نموده‌اند. مطابق نتیجه‌های به دست آمده، در حضور محلول ۴،۱ - دی‌اکسان سرعت رشد هیدرات اتیلن و ظرفیت ذخیره‌سازی آن افزایش یافته است، به طوری که بیشترین ظرفیت ذخیره‌سازی در غلظت ۵/۵۶٪ مولی دی اکسان به دست آمده است.

با وجود پتانسیل‌های بالقوه هیدرات اتیلن، پژوهش‌های انجام شده در این زمینه اندک و به طور عمده در راستای بررسی‌های ترمودینامیکی است [۲۲، ۲۳]. در نتیجه بررسی سینتیکی تشکیل هیدرات اتیلن در حضور سوسپانسیون نانوذره نقره ضروری به نظر می‌رسد. در این پژوهش زمان القا و ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات اتیلن اندازه‌گیری شده و مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

### بخش تجربی

#### مواد

در این پژوهش از نقره نیترات آزمایشگاهی با فرمول شیمیایی  $AgNO_3$  و درجه‌ی خلوص ۹۹/۹۸٪، هیدرازین هیدرات با فرمول شیمیایی  $N_2H_4 \cdot H_2O$  به‌عنوان احیاکننده‌ی شیمیایی و تری سدیم سیترات دوآبه با فرمول شیمیایی  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$  با خلوص ۹۹/۵٪ برای پایدارسازی نانوذره‌ها استفاده شده است. همه این مواد ساخت شرکت مرک آلمان است. همچنین از آب مقطر دوبار تقطیر یافته در تولید نانوذره‌های نقره استفاده شده است. گاز اتیلن با خلوص ۹۹/۹۵٪ برای انجام آزمایش‌های هیدرات از شرکت Technical Gas Service تهیه شده است.

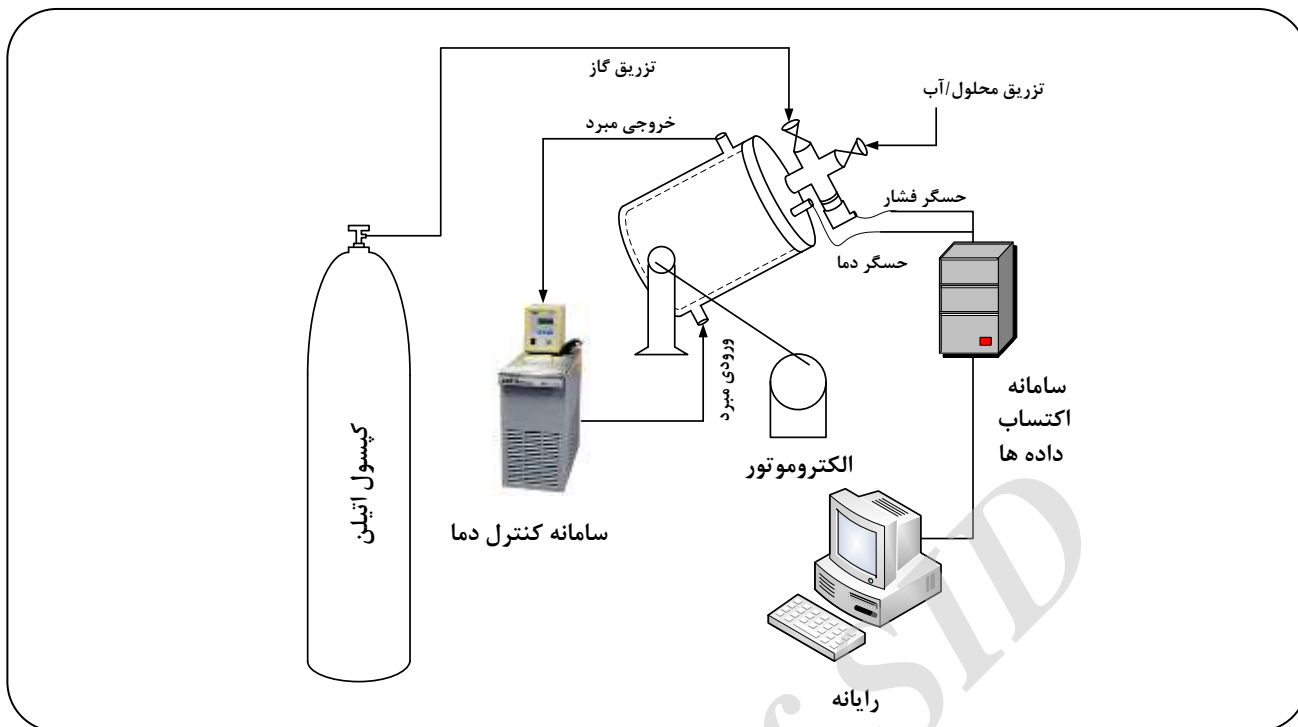
#### دستگاه

آزمایش‌های تشکیل هیدرات اتیلن در یک راکتور دوجداره به حجم درونی  $460 \text{ cm}^3$  انجام می‌شود. مطابق شکل ۱ برای تزریق گاز و محلول و همچنین تخلیه محتویات درون راکتور دو عدد شیر تعبیه شده است. به منظور افزایش نرخ انتقال جرم و اختلاط بیشتر محتویات درون راکتور به کمک یک جعبه‌دنده و الکتروموتور،

پژوهشگران برای رفع این موانع استفاده از افزودنی‌های بهبوددهنده را مدنظر قرار داده‌اند. بعضی از این افزودنی‌ها می‌توانند با تغییر شرایط ترمودینامیکی، تشکیل هیدرات را تسهیل ببخشند [۹]. اما دسته دیگر، افزودنی‌های سینتیکی هستند که شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات را تحت تأثیر قرار نمی‌دهند و تنها با تغییر سینتیک تشکیل هیدرات گازی، سرعت تشکیل آن را بهبود می‌دهند. این افزودنی‌ها می‌توانند مواد فعال سطحی [۱۳-۱۰]، نانوذره‌ها [۱۴، ۱۵] و یا ترکیبی از این دو [۱۶، ۱۷] باشند.

*فخاریان و همکاران* [۱۸] اثر افزودن نشاسته‌ی سیب‌زمینی را بر سرعت تشکیل و ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات متان بررسی نمودند. نشاسته در کلیه‌ی غلظت‌ها، سرعت تشکیل هیدرات را بهبود بخشیده است. بیش‌ترین ظرفیت ذخیره‌سازی برابر با ۱۶۳ بوده که در حضور نشاسته و در غلظت ۳۰۰ ppm از آن به دست آمده است. *علی‌آبادی و همکاران* [۱۹] اثر نانوذره اکسید مس را به‌عنوان بهبوددهنده در تشکیل هیدرات متان بررسی نمودند. با به کار بردن این نانوذره‌ها در فشار ۵۵ بار و دمای ۲/۵ درجه سلسیوس و غلظت ۱۰ ppm، زمان القای تشکیل هیدرات متان در مقایسه با آب خالص، ۹۲/۷ درصد کاهش و ظرفیت ذخیره‌سازی آن ۳۴ درصد افزایش داشته است. *قضات‌لو و همکاران* [۲۰] با استفاده از سدیم دودسیل سولفات محلول پایدار از نانو لوله کربنی تک لایه را فراهم نموده و اثر آن را در تشکیل هیدرات گاز طبیعی بررسی نمودند. نتیجه‌ها بیانگر کاهش زمان القا به میزان ۷۵/۵ درصد است. *ژو و همکاران* (۱) [۱۵] اثر نانوذره‌ی گرافیت را به‌عنوان بهبوددهنده در تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید بررسی کردند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد در حضور سوسپانسیون نانوذره گرافیت با غلظت ۰/۴ درصد، در دمای ۲۷۷/۱۵ و فشار ۳/۵ مگاپاسکال زمان القای تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید به میزان ۸۰/۸ درصد کاهش یافته است. *محمدی و همکاران* [۱۶] اثر نانوذره نقره، سدیم دو دسیل سولفات و مخلوط آن‌ها را بر تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید بررسی نمودند. مطابق نتیجه‌های به دست آمده نانوذره نقره و سدیم دودسیل سولفات به تنهایی بهبود چندانی در تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید ایجاد نکرده‌اند؛ اما مخلوط نانوذره نقره و سدیم دو دسیل سولفات توانسته است ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات کربن دی‌اکسید را به میزان چشمگیری افزایش دهد. *کریمی و همکاران* [۱۰] اثر چند نوع ماده فعال سطحی را

(1) Zhou S. et al



شکل ۱- دستگاه تشکیل هیدرات.

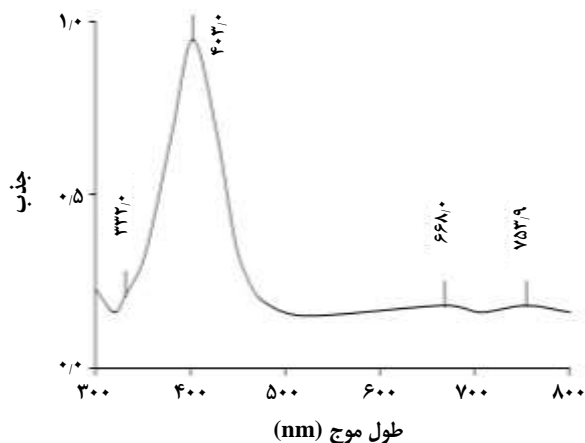
### روش

پیش از شروع آزمایش‌ها، ابتدا راکتور هیدرات با آب شهری شسته شد. سپس راکتور با آب مقطر دوباره شست‌وشو داده شد. با انجام این مرحله می‌توان از رفع آلودگی اطمینان یافت. پس از خشک شدن کامل راکتور، هوای درون آن به کمک پمپ خلأ تخلیه و خلأ نسبی ۰/۷- بار ایجاد شد. آزمایش‌ها در دو بخش صورت گرفت. ابتدا زمان القا و سپس در قسمت بعدی ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات بررسی شد.

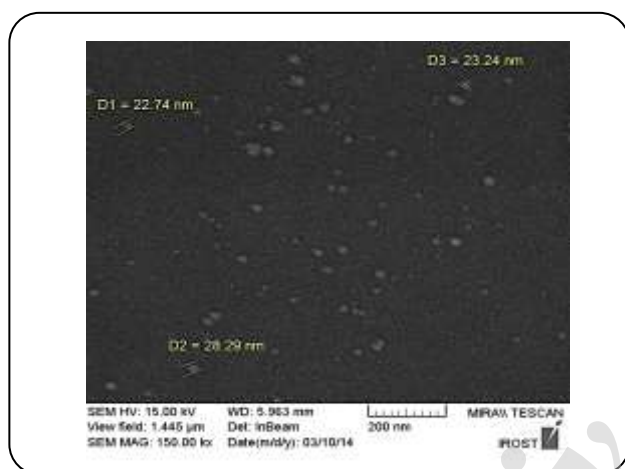
الف) آزمایش‌های تعیین زمان القا: ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه‌های مورد نظر (آب یا سوسپانسیون نانوذره‌ی نقره) به راکتور تزریق و دمای راکتور در ۴ درجه‌ی سلسیوس تنظیم شد. پس از رسیدن به این دما، گاز اتیلن در فشارهای ۱۴ و ۱۶ بار به راکتور تزریق و الکتروموتور روشن شد. سرعت الکتروموتور ۲۵ rpm بود و داده‌های فشار و دما برحسب زمان در رایانه ثبت شدند.

ب) آزمایش‌های تعیین ظرفیت ذخیره سازی: در این قسمت برای اطمینان از تبدیل کامل نمونه به هیدرات، حجم نمونه تزریق‌شده ۵۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. ۵۰ میلی‌لیتر از نمونه‌های مورد نظر (آب یا سوسپانسیون نانوذره‌ی نقره) به راکتور تزریق و دمای راکتور در ۱/۵ درجه‌ی سلسیوس تنظیم شد.

چندین اهرم و بلبرینگ حرکت نوسانی (رفت و برگشتی) در راکتور هیدرات ایجاد می‌شود. در شکل ۱ نمایی از دستگاه تشکیل هیدرات نشان داده شده است. از آنجاکه تشکیل هیدرات در دمای پایین صورت می‌گیرد و فرایندی گرمازا است، برای سرمایش و کنترل دمای درون راکتور، سامانه‌ی تثبیت دما نیاز است. این سامانه مجهز به یک پمپ برای به گردش درآوردن سیال خنک‌کننده است و دمای مورد نیاز را برای سیال خنک‌کننده فراهم می‌نماید. جداره راکتور دارای یک ورودی و یک خروجی برای گردش سیال خنک‌کننده است. سیال خنک‌کننده محلول اتیلن گلیکول صنعتی است که در جداره‌ی راکتور به گردش درآمده و دمای مورد نظر را برای تشکیل هیدرات فراهم می‌نماید. برای اندازه‌گیری دمای درون راکتور از یک حسگر دما از نوع PT-100 با دقت  $\pm 0.1$  درجه‌ی سلسیوس استفاده شده است. حسگر فشاری که در این دستگاه به کار رفته است از نوع Pressure Transmitter است. دقت اندازه‌گیری این حسگر  $\pm 0.1$  بار است. داده‌های دما و فشار به کمک یک رابط به رایانه منتقل و ثبت می‌شوند. همچنین پیش از انجام هر آزمایش برای تخلیه‌ی هوای داخل راکتور از پمپ خلأ استفاده می‌شود. این پمپ توانایی ایجاد خلأ نسبی ۰/۷- بار را دارد.



شکل ۲- طیف مرئی - فرابنفش نانوذره‌های نقره.



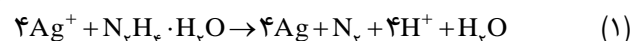
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذره‌های نقره.

روند کاهش فشار در سامانه دیده می‌شود. کاهش فشار ثانویه بر اثر تشکیل هیدرات اتیلن است. تشکیل هیدرات فرایندی گرمازا است، در نتیجه در لحظه تشکیل، دمای سامانه اندکی افزایش می‌یابد که توسط سیال خنک‌کننده دوباره دما به نقطه‌ی مورد نظر بازمی‌گردد. مدت زمانی که سامانه در ناحیه فشار ثابت قرار دارد، زمان القا نامیده می‌شود. در بررسی سینتیکی هیدرات‌های گازی، زمان القا پارامتر مهمی بوده و با کاهش آن تشکیل هیدرات تسریع می‌یابد. مطابق با روشی که شرح داده شد زمان القا در حضور آب خالص و سوسپانسیون نانوذره‌های نقره اندازه‌گیری شده است. زمان القا در حضور آب خالص در فشار ۱۴ بار ۳۰۳ دقیقه و در فشار ۱۶ بار ۱۳۰ دقیقه است. دیده می‌شود با افزایش فشار، زمان القا کاهش می‌یابد. فشار بیشتر به معنی فوق اشباع بیشتر است و طبیعی است که زمان القای هیدرات را کاهش دهد.

پس از رسیدن به این دما، گاز اتیلن در فشار ۳۰ بار به راکتور تزریق و الکتروموتور روشن شد. همانند قسمت پیش دور الکتروموتور ۲۵ rpm است. داده‌های فشار و دما بر حسب زمان در رایانه ثبت شدند. اگر آزمایش‌ها در فشاری بالاتر از فشارات عادلانه متناظر با دمای تنظیم‌شده خاتمه یابد می‌توان اطمینان یافت که تمامی نمونه درون راکتور به هیدرات تبدیل شده است. در صورتی که تغییرهای فشار با زمان به کمتر از ۰/۰۵ بار در ساعت برسد تشکیل هیدرات پایان یافته فرض می‌شود.

### سنتر نانوذره نقره

برای سنتز نانوذره‌های نقره مطابق واکنش (۱)، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول نقره نیترات ۰/۱ میلی‌مولار به همراه ۵ میلی‌لیتر محلول ۳۴ میلی‌مولار تری سدیم سیترات با سرعت ثابت هم زده و در ادامه ۵ میلی‌لیتر محلول هیدرازین ۲ میلی‌مولار قطره‌قطره به آن افزوده شد [۲۴]. پس از ۵ دقیقه محتویات ظرف واکنش به رنگ سبز متمایل شد. از نظر کیفی، پدیدار شدن رنگ سبز بیانگر تشکیل نانوذره‌های نقره است. نانوذره‌های تولیدی بسیار پایدار بودند و تا هفته‌ها هیچ رسوبی از آن‌ها تشکیل نشد. برای تشخیص جنس نانوذره‌های تولیدی، طیف‌سنجی مرئی - فرابنفش و برای تعیین اندازه‌ی نانوذره‌های تولید شده، تصویربرداری به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد.



شکل ۲ طیف مرئی - فرابنفش نانوذره‌های نقره را نشان می‌دهد. وجود ۴ قله در شکل ۲ منطبق با نتیجه‌های ارائه‌شده در مقاله‌ها است [۲۴].

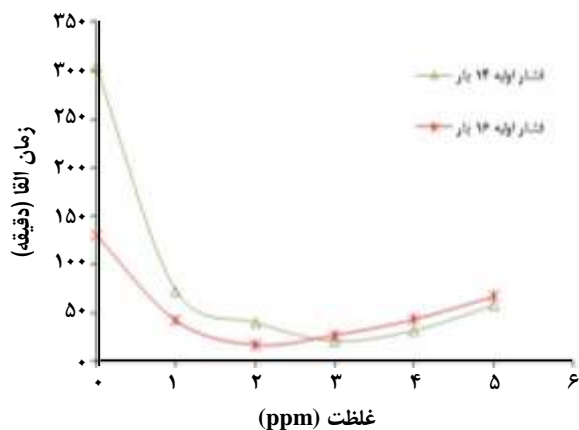
در شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذره‌ی نقره نشان داده شده است. میانگین اندازه‌ی نانوذره‌ها با استفاده از نرم‌افزار Image J، ۳۰ نانومتر بود.

### نتیجه‌ها و بحث

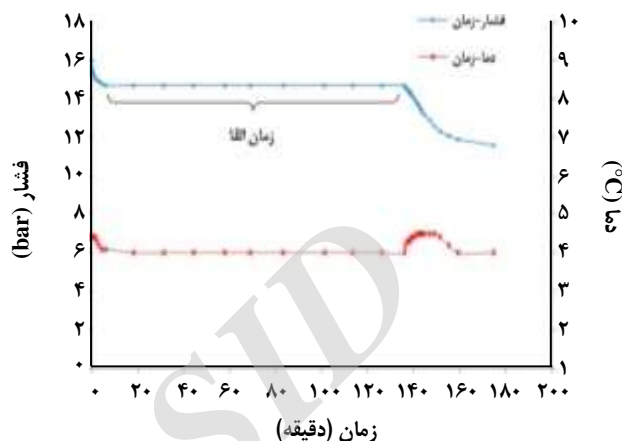
برای تعیین زمان القای هیدرات اتیلن نمودارهای فشار - زمان و دما - زمان به صورت هم‌زمان بررسی می‌شوند. همان‌گونه که از شکل ۴ مشخص است پس از تزریق گاز اتیلن به راکتور هیدرات بر اثر حل شدن گاز در فاز آبی مقداری افت فشار دیده می‌شود. در ادامه، روند کاهش فشار متوقف شده و مدت‌زمانی فشار سامانه ثابت می‌ماند. پس از گذشت مدت‌زمان مشخصی دوباره

جدول ۱- زمان القای تشکیل هیدرات اتیلن در غلظت‌های گوناگون سوسپانسیون نانوذره نقره.

فشار اولیه ۱۶ بار						فشار اولیه ۱۴ بار						
۵	۴	۳	۲	۱	۰	۵	۴	۳	۲	۱	۰	غلظت (ppm)
۶۷	۴۳/۴	۲۷	۱۷	۴۲/۲	۱۳۰	۵۸	۳۱/۹	۲۱	۴۰/۲	۷۳	۳۰۳	زمان القا (دقیقه)



شکل ۵ - زمان القای تشکیل هیدرات اتیلن در حضور سوسپانسیون نانوذره نقره در فشار اولیه ۱۴ و ۱۶ بار.

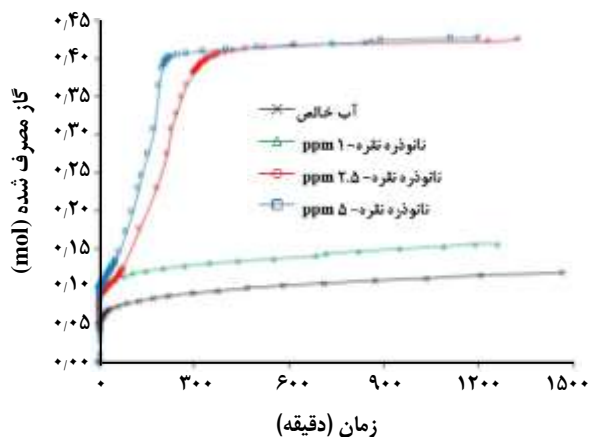


شکل ۴- زمان القا در تشکیل هیدرات اتیلن.

کار کمتری نیاز دارد و وقوع آن محتمل‌تر است [۲۵]. تشکیل هیدرات فرایندی گرمازا است. هرچه سیال (فاز آبی) آسان‌تر این گرمای تولیدشده را به سیال خنک‌کننده برساند دمای مناسب برای تشکیل هیدرات فراهم شده و سرعت تشکیل هیدرات افزایش می‌یابد. از طرفی فلز نقره از هدایت گرمایی بالایی برخوردار است و هنگامی که به شکل نانوسیال به کار می‌رود ویژگی‌های گرمایی بسیار مناسبی از آن دیده می‌شود. در نتیجه در حضور نانوذره‌های نقره انتقال گرما بهتر انجام شده و تشکیل هیدرات تسریع می‌یابد. از سوی دیگر، نانوذره‌ها نسبت سطح به حجم بالایی داشته و موجب افزایش سطح انتقال جرم می‌شوند. بنا به دلیل‌های یاد شده افزودن نانوذره‌های نقره موجب کاهش زمان القا تا غلظت بهینه می‌شود.

از مقایسه‌ی زمان القا در غلظت ثابت در فشارهای گوناگون می‌توان نتیجه گرفت که در غلظت‌های پایین‌تر از نقطه‌ی بهینه زمان القای کمتر مربوط به فشار بالاتر است. فشار بالاتر فوق اشباع بیشتری به همراه دارد و گاز بیشتری را در اختیار سامانه می‌گذارد. این امر باعث کاهش زمان القا می‌شود؛ ولی در غلظت‌های بالاتر از غلظت بهینه با افزایش فشار زمان القا

نانوذره‌ی نقره مطابق روش شرح داده‌شده تولید و برای تهیه‌ی سوسپانسیون‌های با غلظت ۱ ppm تا ۵ ppm رقیق شد. داده‌های زمان القا در حضور سوسپانسیون نانوذره نقره در جدول ۱ گزارش شده است. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که در کلیه‌ی غلظت‌ها، زمان القای سوسپانسیون نانوذره‌ی نقره کم‌تر از آب خالص است. مطابق شکل ۵ دیده می‌شود در هر دو فشار ۱۴ و ۱۶ بار با افزایش غلظت نانوذره‌ی نقره ابتدا زمان القا کاهش یافته است. با افزایش بیش‌تر غلظت نانوذره‌ی نقره، زمان القا افزایش می‌یابد. نقطه‌هایی از نمودار که زمان القا در آنجا کمینه شده، نقطه‌های بهینه است. مطابق نتیجه‌های به دست آمده، زمان القای کمینه در فشار ۱۴ بار، ۲۱ دقیقه بوده است که در غلظت ۳ ppm از سوسپانسیون نانوذره‌ی نقره به دست آمده است. همچنین زمان القای کمینه در فشار ۱۶ بار، ۱۷ دقیقه بوده است که در غلظت ۲ ppm از سوسپانسیون نانوذره‌ی نقره به دست آمده است. در نقطه‌های بهینه، زمان القا نسبت به آب خالص در فشار ۱۴ بار، ۹۳ درصد و در فشار ۱۶ بار، ۸۷ درصد کاهش یافته است. حضور نانوذره‌های نقره سبب افزایش مکان‌های هسته‌زایی ناهمگن می‌شود. هسته‌زایی ناهمگن نسبت به هسته‌زایی همگن



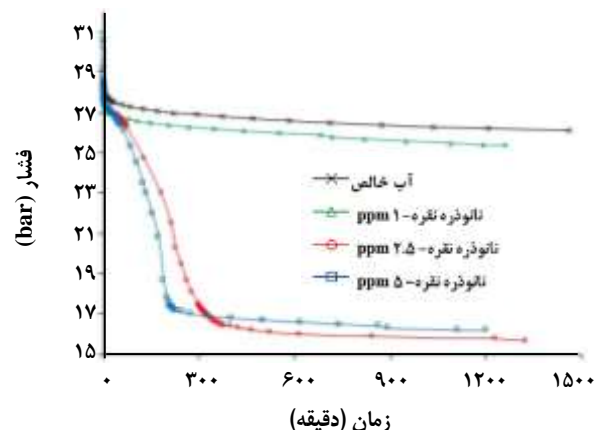
شکل ۷- میزان گاز مصرفی در حضور نانوذره‌ی نقره در فشار اولیه‌ی ۳۰ بار و دمای ۱/۵ درجه‌ی سلسیوس.

با توجه به نسبت سطح به حجم بالای نانوذره‌های نقره و افزایش انتقال جرم، در غلظت‌های ۲٫۵ ppm و ۵ ppm شاهد افزایش چشمگیر میزان گاز مصرفی بوده‌ایم. از طرفی به احتمال زیاد در نبود نانوذره‌ی نقره، هیدرات اتیلن در سطح گاز - مایع تشکیل می‌شود. تشکیل هیدرات در سطح فاز آبی، باعث مقاومت در برابر انتقال جرم می‌شود؛ اما در حضور نانوذره‌ها احتمال تشکیل هیدرات در توده‌ی فاز آبی فراهم شده و این مقاومت در برابر انتقال جرم به مراتب کاهش می‌یابد. مقدار گاز به دام افتاده در بلورهای هیدرات در انتهای فرایند تشکیل هیدرات در جدول ۲ بیان شده است.

ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات گازی مطابق معادله‌ی (۳) برابر است با حجم گاز به دام افتاده در ساختار هیدرات در شرایط استاندارد دمایی و فشاری به حجم شبکه‌ی خالی هیدرات.

$$\text{Storage capacity} = \frac{V_{\text{STP}}}{V_{\text{H}}} = \frac{\Delta n R T_{\text{STP}} / P_{\text{STP}}}{V_{\text{H}}} \quad (3)$$

که  $V_{\text{STP}}$  حجم گاز به دام افتاده در شرایط استاندارد دمایی و فشاری،  $V_{\text{H}}$  حجم شبکه‌ی خالی هیدرات،  $\Delta n$  مول گاز به دام افتاده در هیدرات،  $R$  ثابت جهانی گازها،  $T$  دما و  $P$  فشار است. برای محاسبه‌ی حجم مولی شبکه‌ی خالی هیدرات در ساختار I که هیدرات اتیلن هم دارای همین ساختار است رابطه‌ی توسط کلاود/پیشنهاد شده است [۲۷]. حجم مولی شبکه‌ی خالی هیدرات در شرایط آزمایش مطابق رابطه‌ی پیشنهادی برابر  $(22/67 \text{ cm}^3/\text{mol})$  است. مطابق رابطه‌های یاد شده، ظرفیت ذخیره‌سازی در



شکل ۸- تغییر فشار در حضور نانوذره‌ی نقره در فشار اولیه‌ی ۳۰ بار و دمای ۱/۵ درجه‌ی سلسیوس.

افزایش یافته است. تحلیل این پدیده نیازمند بررسی‌های دقیق‌تر است.

برای بررسی میزان گاز به دام افتاده در بلورهای هیدرات، حجم آب یا محلول مورد نظر کم در نظر گرفته شد تا تشکیل هیدرات در فشار بالاتر از فشار تعادلی خاتمه یابد و از تبدیل کامل آب به هیدرات یقین حاصل شود. همانگونه که اشاره شد در صورتی که تغییرهای فشار به کم‌تر از ۰٫۱۰۵ بار در ساعت برسد فرایند تشکیل هیدرات خاتمه یافته فرض می‌شود. برای محاسبه مقدار گاز مصرف‌شده از معادله‌ی (۲) استفاده شده است.

$$\Delta n = \frac{V}{R} \left( \frac{P_0}{Z_0 T_0} - \frac{P_t}{Z_t T_t} \right) \quad (2)$$

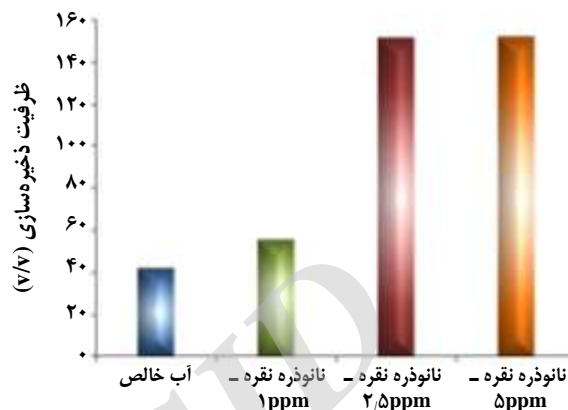
در این معادله  $P$  فشار مطلق،  $V$  حجم فاز گاز،  $T$  دمای مطلق،  $Z$  ضریب تراکم‌پذیری گاز و  $R$  ثابت جهانی گازها است. زیروند  $0$  نشان‌دهنده‌ی شرایط اولیه و زیروند  $t$  نشان‌دهنده‌ی شرایط در لحظه‌ی دلخواه  $t$  است. برای محاسبه ضریب تراکم‌پذیری از معادله حالت PRSV استفاده شده است [۲۶]. نتیجه‌های مربوط به تغییرهای فشار در طول تشکیل هیدرات اتیلن در حضور سوسپانسیون نانوذره‌ی نقره در شکل ۸ و نتیجه‌های مربوط به میزان گاز مصرف‌شده در شکل ۷ نشان داده شده است.

همان‌گونه که دیده می‌شود در غلظت ۱ ppm، نانوذره‌ی نقره اثر چندانی در افزایش میزان گاز مصرفی نداشته است؛ اما در غلظت‌های ۲٫۵ ppm و ۵ ppm میزان گاز مصرفی به نسبت آب خالص افزایش چشمگیری داشته است. ناحیه‌های دارای افت فشار شدید نشان‌دهنده‌ی سرعت بالای رشد هیدرات است.

جدول ۲- مقدار گاز مصرفی در حضور سوسپانسیون نانوذره نقره.

محیط	آب خالص	سوسپانسیون نانوذره نقره (۱ppm)	سوسپانسیون نانوذره نقره (۲٫۵ ppm)	سوسپانسیون نانوذره نقره (۵ ppm)
گاز مصرف شده (مول)	۰٫۱۱۸۱	۰٫۱۵۶۱	۰٫۴۲۴۷	۰٫۴۲۶۵

نسبت به آب خالص کاهش دهد. کمترین زمان القا در فشار اولیه ۱۴ بار، ۲۱ دقیقه و در فشار اولیه ۱۶ بار، ۱۷ دقیقه بود که نسبت به آب خالص به ترتیب ۹۳ درصد و ۸۷ درصد کاهش را نشان می‌دهد. نانوذره نقره در تمامی غلظت‌ها توانست میزان گاز محبوس شده در ساختار هیدرات را افزایش دهد. اگرچه میزان افزایش در غلظت ۱ ppm از نانوذره نقره اندک بود؛ اما در غلظت‌های ۲٫۵ ppm و ۵ ppm میزان گاز محبوس شده در ساختار هیدرات افزایش چشمگیری داشت به طوری که ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات در غلظت ۵ ppm از نانوذره نقره، ۲۶۱٫۳ درصد نسبت به آب خالص افزایش یافت. نتیجه‌های این پژوهش نشان می‌دهد بیشینه ظرفیت ذخیره سازی در حضور سوسپانسیون نانوذره نقره (۱۵۱٫۸۵) به میزان ۴ درصد بیش‌تر از نتیجه‌های منطقیان و همکاران [۲۱] است



شکل ۸ - ظرفیت ذخیره‌سازی در حضور سوسپانسیون نانوذره نقره.

غلظت‌های گوناگون نانوذره نقره محاسبه شده و در شکل ۸ نشان داده شده است. بیشترین ظرفیت ذخیره‌سازی ۱۵۱٫۸۵ مربوط به سوسپانسیون نانوذره نقره با غلظت ۵ ppm است. شایان ذکر است که ظرفیت ذخیره‌سازی آب خالص برابر ۴۲٫۰۳ است.

همانگونه که گفته شد سوسپانسیون نانوذره نقره با فراهم نمودن مکان‌های هسته‌زایی ناهمگن، تشکیل هیدرات را تسهیل نموده و از تشکیل هیدرات در سطح فاز آبی می‌کاهد. وجود هیدرات در سطح فاز آبی باعث افزایش مقاومت انتقال جرم می‌شود. هم‌چنین این نانوساختارها با فراهم نمودن نسبت سطح به حجم بالا، مساحت سطح انتقال جرم و نرخ انتقال جرم را افزایش می‌دهند.

### نتیجه‌گیری

در حضور آب خالص در فشار اولیه ۱۴ بار، زمان القا ۳۰۳ دقیقه و در فشار ۱۶ بار، ۱۳۰ دقیقه است. سوسپانسیون نانوذره نقره در تمامی غلظت‌ها توانست زمان القای تشکیل هیدرات اتیلن را

### فهرست نمادها

n	مول
P	فشار
R	ثابت جهانی گازها
T	دمای مطلق
V	حجم
Z	ضریب تراکم‌پذیری
$\Delta$	تغییر خاصیت
0	شرایط اولیه
STP	شرایط استاندارد دمایی و فشاری
t	شرایط لحظه‌ای

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۱۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۰۶

### مراجع

- [1] Sloan E.D., *Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates*, Nature, 426(6964): 353-363 (2003).

- [2] Sloan E.D., Koh C., "Clathrate Hydrates of Natural Gases", CRC press (2007).
- [3] Hao W., Wang J., Fan S., Hao W., Evaluation and Analysis Method for Natural Gas Hydrate Storage and Transportation Processes, *Energy Convers. Manag.*, **49** (10): 2546–2553 (2008).
- [4] Javanmardi J., Nasrifar K., Najibi S.H., Moshfeghian M., Economic Evaluation of Natural Gas Hydrate as an Alternative for Natural Gas Transportation, *Appl. Therm. Eng.*, **25** (11): 1708–1723 (2005).
- [5] Warzinski R.P., Riestenberg D.E., Gabitto J., Haljasmaa I.V., Lynn R.J., Tsouris C., Formation and Behavior of Composite CO<sub>2</sub> Hydrate Particles in a High-Pressure Water Tunnel Facility, *Chem. Eng. Sci.*, **63** (12): 3235–3248 (2008).
- [6] Douzet J., Kwaterski M., Lallemand A., Chauvy F., Flick D., Herri J.M., Prototyping of a Real Size Air-Conditioning System Using a Tetra-n-Butylammonium Bromide Semiclathrate Hydrate Slurry as Secondary Two-Phase Refrigerant—Experimental Investigations and Modelling, *Int. J. Refrig.*, **36** (6): 1616–1631 (2013).
- [7] Shi X.J., Zhang P., A Comparative Study of Different Methods for the Generation of Tetra-n-Butyl Ammonium Bromide Clathrate Hydrate Slurry in a Cold Storage Air-Conditioning System, *Appl. Energy*, **112**: 1393–1402 (2013).
- [8] Ngema P.T., Petticrew C., Naidoo P., Mohammadi A.H., Ramjugernath D., Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling of the Dissociation Conditions of Clathrate Hydrates for (Refrigerant+ NaCl+ Water) Systems, *J. Chem. Eng. Data*, **59** (2): 466–475 (2014).
- [۹] پارسامهر، صدیقه؛ ورامینیان، فرشاد؛ روستا، هادی؛ توحیدی، بهمن، بررسی اثر سینتیکی مبرد R22 در غلظت‌های کم بر روی تشکیل هیدرات متان، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲): ۳۲ تا ۴۱ (۱۳۹۲).
- [10] Karimi R., Varaminian F., Izadpanah A.A., Mohammadi A.H., Effects of Different Surfactants on the Kinetics of Ethane-Hydrate Formation: Experimental and Modeling Studies, *Energy Technol.*, **1** (9): 530–536 (2013).
- [11] Du J., Li H., Wang L., Effects of Ionic Surfactants on Methane Hydrate Formation Kinetics in a Static System, *Adv. Powder Technol.*, **25** (4): 1227–1233 (2014).
- [12] Saw V.K., Gudala M., Udayabhanu G., Mandal A., Laik S., Kinetics of Methane Hydrate Formation and Its Dissociation in Presence of Non-Ionic Surfactant Tergitol, *J. Unconv. Oil Gas Resour.*, **6**: 54–59 (2014).
- [13] Karimi R., Varaminian F., Izadpanah A.A., Mohammadi A.H., Effects of Two Surfactants Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Polyoxyethylene (20) Sorbitan Monopalmitate (Tween (R) 40) on Ethane Hydrate Formation Kinetics: Experimental and Modeling Studies, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **21**: 193–200 (2014).
- [14] Kakati H., Mandal A., Laik S., Promoting Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO-Based Nanofluids Stabilized by SDS Surfactant on CH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> Hydrate Formation, *J. Ind. Eng. Chem.*, **35**: 357–368 (2016).



- [15] Zhou S.D., Yu Y.S., Zhao M.M., Wang S.L., Zhang G.Z., [Effect of Graphite Nanoparticles on Promoting CO<sub>2</sub> Hydrate Formation](#), *Energy & Fuels*, **28** (7): 4694–4698 (2014).
- [16] Mohammadi A., Manteghian M., Haghtalab A., Mohammadi A.H., Rahmati-Abkenar M., [Kinetic Study of Carbon Dioxide Hydrate Formation in Presence of Silver Nanoparticles and SDS](#), *Chem. Eng. J.*, **237**: 387–395 (2014).
- [17] Pahlavanzadeh H., Rezaei S., Khanlarkhani M., Manteghian M., Mohammadi A.H., [Kinetic Study of Methane Hydrate Formation in the Presence of Copper Nanoparticles and CTAB](#), *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **34**: 803–810 (2016).
- [18] Fakharian H., Ganji H., Naderi-far A., Kameli M., [Potato Starch as Methane Hydrate Promoter](#), *Fuel*, **94**: 356–360 (2012).
- [19] Aliabadi M., Rasoolzadeh A., Esmailzadeh F., Alamdari A., [Experimental Study of Using CuO Nanoparticles as a Methane Hydrate Promoter](#), *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **27**: 1518–1522 (2015).
- [20] Ghozatloo A., Shariaty-Niassar M., Hassanisadi M., [Effect of Single Walled Carbon Nanotubes on Natural Gas Hydrate Formation](#), *Iran. J. Chem. Eng.*, **11** (3): 67–73 (2014).
- [21] Manteghian M., Safavi S.M., Mohammadi A., [The Equilibrium Conditions, Hydrate Formation and Dissociation Rate and Storage Capacity of Ethylene Hydrate in Presence of 1, 4-Dioxane](#), *Chem. Eng. J.*, **217**: 379–384 (2013).
- [22] Sugahara T., Morita K., Ohgaki K., [Stability Boundaries and Small Hydrate-Cage Occupancy of Ethylene Hydrate System](#), *Chem. Eng. Sci.*, **55** (24): 6015–6020 (2000).
- [23] Ma C.F., Chen G.J., Wang F., Sun C.Y., Guo T.M., [Hydrate Formation of \(CH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>\) and \(CH<sub>4</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>\) Gas Mixtures](#), *Fluid Phase Equilib.*, **191** (1): 41–47 (2001).
- [24] Ghader S., Manteghian M., Kokabi M., Sarraf Mamoozy R., [Preparation of Truncated Triangular Silver Nanoparticles by a Simple and Rapid Method in Aqueous Solution](#), *Pol. J. Chem.*, **81** (9): 1555–1565 (2007).
- [25] Kashchiev D., Firoozabadi A., [Nucleation of Gas Hydrates](#), *J. Cryst. Growth*, **243** (3): 476–489 (2002).
- [26] Stryjek R., Vera J.H., [PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures](#), *Can. J. Chem. Eng.*, **64** (2): 323–333 (1986).
- [27] Kluda J.B., Sandler S.I., [A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39** (9): 3377–3386 (2000).