بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه تربیت مدرّس
دانشکده فنی و مهندسی

پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد نانوفناوری

بررسی اثر نانوذرّات نقره در تسهیل تشکیل هیدرات متان

نگارنده:

صمد ارژنگ

استاد راهنما:

دکتر مهرداد منطقیان

استاد مشاور:

دکتر رسول صراف ماموری

پاییز ۱۳۹۰

بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه

آقای صمد ارژنگ پایان نامه ۸ واحدی خود را **با عنوان بررسی اثر نانو ذرات نقره در تسهیل تشکیل هیدرات های متان** در تاریخ ۱۳۹۰/۸/۲۱ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد نانو فناوری - نانو فناوری پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر مهرداد منطقیان	دانشیار	
استاد مشاور	دکتر رسول صراف مأموری	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر سهراب سنجابی	استادیار	
استاد ناظر	دکتر یداله مرتضوی	استاد	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر سهراب سنجابی	استادیار	

دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی 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 هیات علمی، دانشجویان، دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان نامه‌ها / رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشد.

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

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین نامه های مصوب انجام می‌شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری می شود.

نام و نام خانوادگی

امضاء

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 نانوفناوری است که در سال ۱۳۹۰ در دانشکده فنی ومهندسی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر محمرداد منطمئان ، مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر رسول صراف مأموری 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 رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت‌مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواندخسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده‌نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب صمد ارژنگ دانشجوی رشته نانوفناوری مقطع کارشناسی ارشد

تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: صمد ارژنگ

تاریخ و امضا: ۲۶/۱۰/۹۰

تقدیم

به

پدر و مادر عزیزم

که همواره با حمایت‌های بی‌دریغ خود موجب دلگرمی و پیشرفت من بوده‌اند.

تشکر و قدردانی

انجام این تحقیق بدون راهنمایی‌های ارزنده و دلسوزانه استاد بزرگوارم، جناب آقای دکتر مهرداد منطقیان امکان پذیر نبود. لذا در این جا بر خود لازم می دانم صمیمانه از ایشان تشکر و قدردانی نمایم.

از استاد مشاور گرانقدرم جناب آقای دکتر رسول صراف ماموری نیز که راهنمایی‌هایشان راهگشای پروژه حاضر بود، نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

دوستان و هم آزمایشگاهی‌های متواضعم به ویژه دانشجویان دکترای مهندسی شیمی آزمایشگاه جداسازی دانشکده که بر هیدرات‌های گازی تحقیق می‌کنند، کمک‌های شایانی در پیشبرد سریع این تحقیق به بنده نمودند. از این رو در اینجا از آقایان سید محمود موسوی و ابوالفضل محمدی کمال تشکر را دارم.

در آخر نیز از دوست صمیمی و هم آزمایشگاهی درستکارم، مهندس علی اکبر خدایی که با حضور همیشگی خود در آزمایشگاه کمک‌های فنی دقیق و زاید الوصفی در راستای این پروژه کردند، تشکر می-کنم.

صمد ارژنگ

آبانماه ۱۳۹۰

چکیده

در سال‌های اخیر استفاده از هیدرات‌های گازی برای انتقال گاز طبیعی بسیار مورد توجّه قرار گرفته است. امّا در صنعتی شدن استفاده از این روش دو مانع اساسی وجود دارد که یکی بالا بودن زمان القا[1] (زمان تشکیل هیدرات) و دیگری پایین بودن حجم گاز به دام افتاده در کریستال‌های هیدرات است. برای بهبود سینتیک و همچنین افزایش نسبت گاز به آب در هیدرات‌های گازی از روش‌های مختلفی استفاده شده است. اخیراً محقّقین به استفاده از نانوذرّات برای تسهیل تشکیل هیدرات‌ها روی آورده‌اند. دلیل این امر آن است که حضور نانوذرّات فلزی و اکسیدهای فلزی از یک طرف نانوسیالاتی را پدید می-آورند که موجب بهبود انتقال حرارت در سیستم تشکیل هیدرات‌ها شده و از سوی دیگر محل‌های مناسبی برای جوانه‌زنی ناهمگن هیدرات‌های گازی مهیّا می‌کنند. در این تحقیق از نانوذرّات فلز نقره که بالاترین ضریب هدایت حرارتی را در بین تمامی فلزات دارد، استفاده شده است. برای سنتز این نانوذرّات از روش کاهش شیمیایی به همراه یک پایدار کننده مناسب بهره گرفته شد. به منظور بررسی اثر نانوذرّات سنتز شده بر تشکیل هیدرات متان، آزمایش‌ها در دو فشار ۴۷ و ۵۷ بار انجام شده‌اند. در هر یک از این دو فشار غلظت‌های مختلفی از سوسپانسیون نانوذرّات نقره با ثابت نگه داشتن حجم محلول نهایی به سیستم تزریق شده است. نتایج به دست آمده نشان داد زمان تشکیل هیدرات متان در حضور نانوذرّات نقره در شرایط دمایی و فشاری یکسان، نسبت به حالتی که تنها آب خالص در سیستم حضور داشته باشد، برای گروه نخست (فشار اولیه ۴۷ بار) حداکثر ۸۵ درصد و در گروه دوم حدود ۸۲ درصد کاهش یافته در حالی که حداکثر موفقیتی که قبلاً توسط محققین دیگر برای کاهش زمان تشکیل هیدرات متان گزارش شده ۵۲ درصد بوده است. لازم به ذکر است مقدار مول گاز متان به دام افتاده در کریستال‌های هیدرات متان برای آزمایش‌های با فشار اوّلیه ۴۷ بار حداکثر تا ۳۳/۷ درصد و برای گروه دوم با فشار اوّلیه ۵۷ بار حداکثر ۱۳/۳ درصد افزایش یافته است.

کلید واژه: هیدرات، متان، نانوذرّات، نقره، زمان القا.

[1] Induction time

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فهرست علایم و نشانه‌ها ..... ل

فهرست جدول‌ها ..... م

فهرست شکل‌ها ..... ن

فصل اول: مقدمه... ..... ۱

۱-۱- مقدمه..... ۲

فصل دوم: مروری بر منابع ۴

۲-۱- مقدمه‌ای بر هیدرات‌های گازی ۵

۲-۲- تاریخچه ۶

۲-۳- تعریف هیدرات‌های گازی ۷

۲-۳-۱- بررسی مولکول‌های هیدرات‌ها و پیوند هیدروژنی مولکول‌های آب ۸

۲-۴- عوامل کنترل کننده تشکیل هیدرات‌های گازی ۱۱

۲-۵- ساختارهای هیدرات ۱۳

۲-۶- مخازن هیدرات‌های گازی ۱۵

۲-۷- مروری بر تحقیقات پیشین در این زمینه ۱۷

۲-۸- تسهیل تشکیل و تجزیه هیدرات‌های گازی HFC134a در سوسپانسیون‌های حاوی نانوذرّات مس ۱۸

۲-۹- اثر نانوذرّات سه گانه TiO_2-Ag-SiO_2 در تسهیل تشکیل هیدرات متان ۲۲

۲-۱۰- اثر نانولوله های کربنی در تسهیل تشکیل هیدرات متان ۲۵

۲-۱۱- مروری بر روش‌های سنتز نانوذرّات نقره ۲۷

۲-۱۱-۱- روش احیای شیمیایی ۲۹
۲-۱۱-۲- روشهای فیزیکی سنتز نانوذرّات نقره ۳۱
۲-۱۱-۳- روش میکروامولسیون معکوس ۳۱
۲-۱۱-۴- روش‌های احیای بیوشیمیایی ۳۲
۲-۱۱-۵- روش میکروامولسیون ۳۳
۲-۱۲- هدف از انجام تحقیق ۴۲

فصل سوم: آزمایش‌ها ۴۴

۳-۱- سنتز نانوذرّات نقره ۴۴
۳-۱-۱- مواد مورد نیاز ۴۵
۳-۱-۲- شیوه سنتز ۴۶
۳-۱-۳- مشخصه یابی و آنالیز نانوذرّات سنتز شده ۴۶
۳-۲- بررسی اثر نانوذرّات سنتز شده بر تشکیل هیدرات متان ۵۰
۳-۲-۱- تجهیزات و مواد ۵۰
۳-۲-۲- روش انجام آزمایش‌ها ۵۴
۳-۲-۳- طراحی آزمایش‌ها ۵۵

فصل چهارم: نتایج و بحث ۵۹

۴-۱- بررسی اثر تسهیل کنندگی نانوذرّات نقره در مقابل تری سدیم سیترات ۵۹
۴-۲- اثر غلظت‌های مختلف نانوذرّات نقره بر زمان القای تشکیل هیدرات متان ۷۲
۴-۳- اثر غلظت‌های مختلف نانوذرّات نقره بر میزان گاز به دام افتاده در کریستال‌های هیدرات متان ۷۹

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادها ۸۵

۵-۱- نتیجه گیری ۸۵
۵-۲- پیشنهادها ۸۷

ضمیمه: نمودارهای آزمایش‌های تشکیل هیدرات متان در غلظت‌های مختلف نانوذرّات نقره..... ۸۹

فهرست مراجع ۱۰۵

فهرست علایم و نشانه‌ها

عنوان	علامت اختصاری
دما (°C)	T
فشار (bar)	P
زمان (min.)	t
زمان القا (min.)	t_I
دمای فوق سردی (°C)	$\Delta T_{subc.}$
آب مایع	L_W
یخ	I
بخار	V
هیدروکربن مایع	L_{HC}
هیدرات گازی	H
ضریب نرخ تبادل ($mol^{-1}s^{-1}$)	$K_{ex.}$

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۲-۱: روش‌های مختلف سنتز نانوذرّات نقره..... ۳۴
جدول ۳-۱: مشخصات و میزان آنالیز آب مقطر مورد استفاده در این تحقیق..... ۴۵
جدول ۳-۲: مشخصات و میزان ناخالصی‌های گاز متان مورد استفاده با درجه خلوص ۹۹/۹۵ درصد..... ۵۳
جدول ۳-۳: مجموعه آزمایش‌های تشکیل هیدرات متان در حضور مقادیر مختلف نانوذرّات نقره..... ۵۷
جدول ۴-۱: زمان القای تشکیل هیدرات متان در غلظت‌های متفاوت سوسپانسیون حاوی نانوذرّات نقره در فشار ۴۷ بار و دمای ۲ درجه سانتیگراد..... ۷۳
جدول ۴-۲: زمان القای تشکیل هیدرات متان در غلظت‌های متفاوت سوسپانسیون حاوی نانوذرّات نقره در آزمایش‌های با فشار اوّلیه ۵۷ بار و دمای هدف ۲ درجه سانتیگراد..... ۷۴

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۲-۱: افزایش میزان انتشارات در زمینه هیدرات‌های گازی ۷

شکل ۲-۲: هیدرات متان؛ مولکول متان در ساختاری قفس مانند از مولکول‌های آب که با یکدیگر پیوند هیدروژنی داده‌اند، به دام افتاده است ۸

شکل ۲-۳: نمودار فشار-دمای تشکیل هیدرات‌های گازی برای گازهای مختلف ۱۰

شکل ۲-۴: انواع ساختارهای کریستالی هیدرات‌های گازی ۱۴

شکل ۲-۵: استفاده از پراش اشعه ایکس برای تشخیص نوع ساختار کریستالی هیدرات‌های گازی ۱۵

شکل ۲-۶: مقایسه بین اندازه مولکول‌های میهمان در ساختارهای مختلف هیدرات‌های گازی ۱۶

شکل ۲-۷: مخازن هیدرات‌های گازی در کره زمین ۱۶

شکل ۲-۸: مقایسه میزان هیدروکربن‌های موجود در مخازن هیدراته با دیگر منابع هیدروکربنی در کره زمین ۱۷

شکل ۲-۹: تاثیر نانوذرّات مس بر فشار تشکیل هیدرات‌های گازی HFC134a در هنگامی که سرعت مخلوط کن ۴۷۵ دور در دقیقه باشد. ۱۹

شکل ۲-۱۰: تاثیر نانوذرّات مس بر دمای تشکیل هیدرات های گاز HFC134a هنگامی که سرعت مخلوط کن ۴۷۵ دور در دقیقه باشد. ۲۰

شکل ۲-۱۱: فشارهای تجزیه هیدرات‌های HFC134a بر مبنای داده‌های تجربی ۲۱

شکل ۲-۱۲: DTA-TGA نانوذرّات سه گانه TiO_2-Ag-SiO_2 در نسبت های مختلف TTIP/TEOS.. ۲۲

شکل ۲-۱۳: طیف FT-IR نانوذرّات تهیّه شده در نسبت‌های مختلف TTIP/TEOS ۲۳

شکل ۲-۱۴: الگوهای XRD نانوذرّات تهیّه شده در نسبت‌های مختلف TTIP/TEOS ۲۳

شکل ۲-۱۵: زمان القا و میزان مول گاز متان مصرفی در حضور آب خالص ۲۴

شکل ۲-۱۶: تاثیر سل‌های سه گانه تیتانیا-نقره-سیلیکا بر تشکیل هیدرات متان ۲۴

شکل ۲-۱۷: زمان تشکیل هیدرات متان در آب خالص و حضور نانولوله‌های کربنی چند دیواره..... ۲۵
شکل ۲-۱۸: مقایسه میزان گاز متان به دام افتاده در کریستال‌های هیدرات در حضور آب خالص و نانوسیال حاوی نانولوله‌های کربنی..... ۲۶
شکل ۲-۱۹: (الف) عکس TEMو (ب) توزیع اندازه نانوذرّات نقره سنتز شده در میکروامولسیون‌های AOT..... ۳۷
شکل ۲-۲۰: شمای ساختارهای مختلف میسل‌ها..... ۳۸
شکل ۲-۲۱: عکس TEM نانوذرّات دندریتیک نقره ۳۹
شکل ۲-۲۲: عکس TEM نانوسیم‌های نقره ۴۰
شکل ۲-۲۳: مدل توصیفی عملکرد میسل‌ها به عنوان الگو در سنتز نانوذرّات کروی نقره ۴۱
شکل ۳-۱: سوسپانسیون نهایی نانوذرّات نقره سنتز شده..... ۴۶
شکل ۳-۲: (الف و ب) عکس‌های SEM حاصل از نانوذرّات نقره سنتز شده..... ۴۷
شکل ۳-۳: آنالیز شیمیایی نانوذرّات سنتز شده..... ۴۸
شکل ۳-۴: توزیع اندازه نانوذرّات سنتز شده..... ۴۹
شکل ۳-۵: طیف جذبی UV-Vis حاصل از نانوذرّات نقره..... ۵۰
شکل ۳-۶: سلول رآکتور تشکیل هیدرات..... ۵۱
شکل ۳-۷: الکتروموتور و سیستم اختلاط رآکتور..... ۵۲
شکل ۳-۸: سیرکولاتور آب جهت تنظیم دمای رآکتور ۵۲
شکل ۳-۹: صفحات نشان دهنده مقادیر خوانده شده توسط سنسورهای دما و فشار..... ۵۳
شکل ۴-۱: نمودار دما-زمان تشکیل هیدرات متان در حضور آب خالص، در رژیم دما ثابت ۲ °C و فشار اولیه ۴۷ بار..... ۵۹
شکل ۴-۲: نمودار فشار- زمان تشکیل هیدرات متان درحضور آب مقطر خالص، در رژیم دما ثابت ۲ °C و فشار اولیه ۴۷ بار..... ۶۰
شکل ۴-۳: نمودار دما- زمان تشکیل هیدرات متان در حضور عامل محافظ تری سدیم سیترات..... ۶۱

شکل ۴-۴: نمودار فشار- زمان تشکیل هیدرات متان در حضور عامل محافظ تری سدیم سیترات.....۶۲
شکل ۴-۵: نمودار دما-زمان تشکیل هیدرات متان در حضور ml ۲۰ از سوسپانسیون نانوذرّات نقره.....۶۴
شکل ۴-۶: نمودار فشار-زمان تشکیل هیدرات متان در حضور ml ۲۰ از سوسپانسیون نانوذرّات نقره.....۶۴
شکل ۴-۷: (الف) نمودار دما - زمان و (ب) فشار - زمان تشکیل هیدرات متان در فشار ۵۷ بار در حضور آب مقطر خالص (زمان القا: ۳۸۰/۳ دقیقه).....۶۷
شکل ۴-۸: (الف) نمودار دما - زمان و (ب) نمودار فشار – زمان تشکیل هیدرات متان در فشار ۵۷ بار در حضور ml ۲۰ عامل محافظ تری سدیم سیترات mM ۰/۲۵ (زمان القا: ۲۷۲/۹ دقیقه).....۶۸
شکل ۴-۹: (الف) نمودار های دما - زمان و (ب) فشار - زمان تشکیل هیدرات متان در فشار ۵۷ بار در حضور ml ۲۰ از سوسپانسیون نانوذرّات نقره سنتز شده (زمان القا: ۹۹/۲ دقیقه).....۶۹
شکل ۴-۱۰: (الف) عکس SEM حاصل از محلول آبی حاوی نانوذرّات نقره پس از آزمایش تشکیل هیدرات با فشار اوّلیه ۴۷ بار؛ و (ب) ۵۷ بار در مقیاس یک میکرون..... ۷۰
شکل ۴-۱۱: آنالیز شیمیایی EDX مربوط به نانوذرّات موجود در آب پس از تجزیه هیدرات متان که در رژیم دما ثابت ۲ درجه سانتیگراد و فشار اوّلیه ۴۷ بار تشکیل شده بودند..... ۷۲
شکل ۴-۱۲: نمودار زمان القای تشکیل هیدرات متان در مقابل میزان نانوذرّات نقره تزریقی به سیستم در فشار اوّلیّه ۴۷ بار و دمای هدف ۲ درجه سانتیگراد..... ۷۵
شکل ۴-۱۳: نمودار زمان القای تشکیل هیدرات متان در مقابل میزان نانوذرّات نقره تزریقی به سیستم در فشار اوّلیّه ۵۷ بار و دمای هدف ۲ درجه سانتیگراد.....۷۶
شکل ۴-۱۴: نمودار مقدار متان خارج شده از فاز گازی بر حسب مول در برابر حجم سوسپانسیون نانوذرّات نقره تزریقی به سیستم با فشار اوّلیه ۴۷ بار تا دقیقه ۹۰۰..... ۸۱
شکل ۴-۱۵: نمودار مقدار متان خارج شده از فاز گازی بر حسب مول در برابر حجم سوسپانسیون نانوذرّات نقره تزریقی به سیستم با فشار اوّلیه ۵۷ بار تا دقیقه ۹۰۰..... ۸۲
شکل الف-۱: (الف) نمودار دما - زمان و (ب) نمودار فشار - زمان تشکیل هیدرات متان در فشار اوّلیّه ۴۷ بار در حضور ml ۱۰۰ آب مقطر خالص (زمان القا: ۴۸۵ دقیقه)..... ۹۰

شکل الف-۲: (الف) نمودار دما - زمان و (ب) نمودار فشار- زمان تشکیل هیدرات متان در فشار اوّلیّه ۴۷ بار در حضور ml ۲ سوسپانسیون نانوذرّات نقره + ml ۹۸ آب مقطر (زمان القا: ۲۶۳/۸ دقیقه)..... ۹۱
شکل الف-۳: (الف) نمودار دما - زمان و (ب) نمودار فشار- زمان تشکیل هیدرات متان در فشار اوّلیّه ۴۷ بار در حضور ml ۵ سوسپانسیون نانوذرّات نقره + ml ۹۵ آب مقطر (زمان القا: ۲۴۲/۵ دقیقه)..... ۹۲
شکل الف-۴: (الف) نمودار دما - زمان و (ب) نمودار فشار- زمان تشکیل هیدرات متان در فشار اوّلیّه ۴۷ بار در حضور ml ۱۰ سوسپانسیون نانوذرّات نقره + ml ۹۰ آب مقطر (زمان القا: ۱۲۹/۳ دقیقه)..... ۹۳
شکل الف-۵: (الف) نمودار دما - زمان و (ب) نمودار فشار- زمان تشکیل هیدرات متان در فشار اوّلیّه ۴۷ بار در حضور ml ۲۰ سوسپانسیون نانوذرّات نقره + ml ۸۰ آب مقطر (زمان القا: ۷۱/۴ دقیقه)..... ۹۴
شکل الف-۶: (الف) نمودار دما - زمان و (ب) نمودار فشار- زمان تشکیل هیدرات متان در فشار اوّلیّه ۴۷ بار در حضور ml ۴۰ سوسپانسیون نانوذرّات نقره + ml ۶۰ آب مقطر (زمان القا: ۱۱۶/۵ دقیقه)..... ۹۵
شکل الف-۷: (الف) نمودار دما - زمان و (ب) نمودار فشار- زمان تشکیل هیدرات متان در فشار اوّلیّه ۴۷ بار در حضور ml ۶۰ سوسپانسیون نانوذرّات نقره + ml ۴۰ آب مقطر (زمان القا: ۱۹۴/۲ دقیقه).....۹۶
شکل ب-۱: (الف) نمودار دما - زمان و (ب) نمودار فشار- زمان تشکیل هیدرات متان در فشار ۵۷ بار در حضور ml ۱۰۰ آب مقطر خالص (زمان القا: ۳۸۰/۳ دقیقه)..... ۹۷
شکل ب-۲: (الف) نمودار دما - زمان و (ب) نمودار فشار- زمان تشکیل هیدرات متان در فشار اوّلیّه ۵۷ بار در حضور ml ۲ سوسپانسیون نانوذرّات نقره + ml ۹۸ آب مقطر (زمان القا: ۲۲۰/۸ دقیقه)..... ۹۸
شکل ب-۳: (الف) نمودار دما - زمان و (ب) نمودار فشار- زمان تشکیل هیدرات متان در فشار اوّلیّه ۵۷ بار در حضور ml ۵ سوسپانسیون نانوذرّات نقره + ml ۹۵ آب مقطر (زمان القا: ۱۳۳/۷ دقیقه)..... ۹۹
شکل ب-۴: (الف) نمودار دما - زمان و (ب) نمودار فشار- زمان تشکیل هیدرات متان در فشار اوّلیّه ۵۷ بار در حضور ml ۱۰ سوسپانسیون نانوذرّات نقره + ml ۹۰ آب مقطر (زمان القا: ۶۸/۲ دقیقه)..... ۱۰۰
شکل ب-۵: (الف) نمودار دما - زمان و (ب) نمودار فشار- زمان تشکیل هیدرات متان در فشار اوّلیّه ۵۷ بار در حضور ml ۲۰ سوسپانسیون نانوذرّات نقره + ml ۸۰ آب مقطر (زمان القا: ۹۹/۲ دقیقه)..... ۱۰۱

شکل ب-۶: (الف) نمودار دما - زمان و (ب) نمودار فشار- زمان تشکیل هیدرات متان در فشار اوّلیّه ۵۷ بار در حضور ۴۰ ml سوسپانسیون نانوذرّات نقره + ۶۰ ml آب مقطر (زمان القا: ۱۴۵/۸ دقیقه)..... ۱۰۲
شکل ب-۷: (الف) نمودار دما - زمان و (ب) نمودار فشار- زمان تشکیل هیدرات متان در فشار اوّلیّه ۵۷ بار در حضور ۶۰ ml سوسپانسیون نانوذرّات نقره + ۴۰ ml آب مقطر (زمان القا: ۱۹۰ دقیقه)..... ۱۰۳
شکل ب-۸: (الف) نمودار دما - زمان و (ب) نمودار فشار- زمان تشکیل هیدرات متان در فشار اوّلیّه ۵۷ بار در حضور ۲۰ ml سورفکتنت ۰/۲۵ mM تری سدیم سیترات + ۸۰ ml آب مقطر (زمان القا: ۲۷۲/۹ دقیقه)..... ۱۰۴

فصل اول

مقدّمه

فصل ۱- مقدمه

۱-۱- مقدمه

تشکیل کریستال‌های هیدرات در بخش‌های مختلف صنایع گاز و فرآیندهای پایین دستی به عنوان عاملی منفی که موجب انسداد لوله‌های انتقال می‌شود، تلقی می‌شد و به این علّت اطّلاعات خوبی در مورد چگونگی پیدایش و شرایط تشکیل آن‌ها فراهم گشت[۱-۶]. بروز افکار جدید درباره انتقال گاز طبیعی به صورت کریستال‌های هیدرات در راستای کاهش هزینه‌ی تمام شده محصول باعث شده است که مطالعات بیشتری نیز در زمینه تسهیل تشکیل آن‌ها به عنوان یک عامل مثبت صورت گیرد[۱-۸]. در واقع ایده استفاده از هیدرات‌های گاز طبیعی(NGH) برای ذخیره سازی و انتقال گاز دلایل خاص و مورد توجّه خود را دارد. در هر حجم از هیدرات‌های گازی به طور تقریبی حدود ۱۸۴ حجم گاز در شرایط استاندارد[1] وجود دارد [۱و۶] و با توجّه به آن‌که این فراورده را می توان در دمایی بسیار بالاتر از گاز طبیعی مایع شده (LNG) تولید و منتقل نمود[۱،۷و۸]، فناوری هیدرات‌های گازی در آینده‌ای نه چندان دور می‌تواند رقیبی بزرگ برای فناوری شناخته شده‌ی LNG باشد[۵-۸]. با توجّه به روند افزایشی مصرف گاز طبیعی در جهان [۸] و این که کشورمان ایران به لحاظ ذخایر گاز طبیعی بعد از کشور روسیه مقام دوم را داراست [۹]، لزوم انجام تحقیقات در این زمینه به منظور انتقال کم هزینه‌تر و ایمن‌تر این منبع انرژی به کشورهای مقصد بیش از پیش بر ما آشکار می‌گردد.

تا کنون جهت تسهیل تشکیل هیدرات های گازی و افزایش سرعت رشد کریستال های هیدرات گازی از روش های مختلفی استفاده شده است که یکی از مهمترین آن‌ها استفاده از مواد فعّال سطحی می-باشد[۱-۲و۵]. امّا در این بین به استفاده از فناوری نوظهور نانو در این حوزه چندان توجّه نشده است. هدف از این مطالعه، بررسی امکان استفاده از نانوفناوری برای تسهیل تشکیل هیدرات‌های گازی به ویژه هیدرات متان است. در این زمینه کارهای بسیار اندکی صورت پذیرفته که در آن‌ها تنها از نانوذرّات مس و

[1] STP condition (T=273.15K, P=1atm)