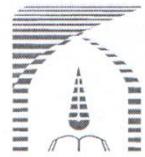


پنام او که تکیہ برنامش غروریست جاودانه



بسمه تعالیٰ

## تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه

خانم محبوبه رحمتی آبکنار پایان نامه ۶ واحدی خود را با عنوان بررسی اثر افزایش

نانو ذرات نقره محتوى اشکال مثلثی بر سرعت تشکیل هیدرات متان در تاریخ

۱۳۹۱/۶/۲۸ 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 مهندسی شیمی - مهندسی شیمی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	اضافه
استاد راهنما	دکتر مهرداد منطقیان	استاد	
استاد مشاور	دکتر حسن پهلوانزاده	استاد	
استاد ناظر	دکتر محسن وفایی سفقی	استاد	
استاد ناظر	دکتر حمید گنجی	استادیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر محسن وفایی سفقی	استاد	

## آیین نامه 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، دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عنوانین 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 می‌باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.**

**ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجتمع علمی باشد به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجوی مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می‌باشد.**

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

**ماده ۳- انتشار کتاب و یا نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مرکز 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 ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره های ملی، منطقه ای و بین المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان نامه/ رساله و تمامی طرح های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.**

**ماده ۵- این آیین نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم الاجرا است.**

«اینجانب محبوبه رحمتی آبکنار دانشجوی رشته مهندسی شیمی ورودی سال تحصیلی ۹۰-۸۹ مقطع کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی متعدد می شوم کلیه نکات مندرج در آیین 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 تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آیین نامه فوق الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هرگونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله براساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هرگونه اعتراض را از خود سلب نمودم.».

امضا

تاریخ ۱۳۹۱/۶/۲۸

## آیین نامه چاپ پایان نامه های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه 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 می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه‌ی خود، مراتب را قبل‌به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» 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 نگارنده در رشته مهندسی شیمی است که در سال ۱۳۹۱ در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر مهرداد منطقیان، مشاوره جناب آقای دکتر حسن پهلوانزاده از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر درعرض فروش قرار دهد.

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

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفاده 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 محبوبه رحمتی آبکنار دانشجوی رشته مهندسی شیمی مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: محبوبه رحمتی آبکنار

امضا

تاریخ ۱۳۹۱/۶/۲۸





دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه دوره‌ی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - فرایندهای جداسازی

## بررسی اثر افزایش نانو ذرات نقره محتوی اشکال مثلثی بر سرعت تشکیل هیدرات متان

محبوبه رحمتی آبکنار

استاد راهنمای:

دکتر مهرداد منطقیان

استاد مشاوره:

دکتر حسن پهلوانزاده

شهریور ۱۳۹۱

لقدیم به

پدر و مادر میربان و دوست داشتنی ام که با تمام روح و جاشان همواره برای راحتی و آسایش من کوشیده‌اند

برادر میربان و لسوزم میلاد عزیز

و هر گنگ به من کلامی آموخت...

## کشکر و قدردانی

پاس فراوان از زحمات بی دینه استاد فرهنگتام جناب آقای دکتر مهرداد مفتیان که همواره راهنمای و راهکشای من در اتمام این پایان نامه بوده‌اند. پاس بی‌کران از جناب آقای دکتر حسن پهلوانزاده که با راهنمایی دلوزانه باعث پیشرفت این پژوهش شده‌اند و پاس بی‌دینه از هم فکری و حکایت‌های دوستان کرده‌اند.

## چکیده

در انتقال گاز طبیعی از طریق هیدرات‌های گازی در صنعت دو مانع اساسی وجود دارد که یکی بالا بودن زمان تشکیل هیدرات و دیگری پایین بودن حجم گاز به دام افتاده در بلورهای هیدرات است. به تازگی محققین برای بهبود سرعت تشکیل و همچنین افزایش نسبت گاز به آب در هیدرات‌های گازی به استفاده از نانوذرات روی آورده‌اند. در این تحقیق از نانوذرات فلز نقره استفاده شده است که به روش کاهش شیمیایی سنتز شده‌اند. به منظور بررسی اثر نانوذرات سنتز شده بر سرعت تشکیل هیدرات‌های متان، آزمایش‌هایی در دو فشار ۴۷ و ۵۵ بار در دمای  $2^{\circ}\text{C}$  انجام شده‌اند. در هر یک از این دو فشار غلظت‌های مختلفی از سوسپانسیون نانوذرات نقره محتوی اشکال مثلثی با ثابت نگه داشتن حجم محلول نهایی به سیستم تزریق شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که زمان تشکیل هیدرات‌های متان در حضور نانوذرات نقره در شرایط دمایی و فشاری یکسان، نسبت به حالتی که تنها آب خالص در سیستم حضور داشته باشد، برای آزمایش‌های با فشار اولیه ۴۷ بار و فشار اولیه ۵۵ بار حدود ۹۷٪ کاهش یافته است. دسته‌ی دیگری از آزمایش‌ها در فشار ۵۰ بار برای بررسی ظرفیت ذخیره‌سازی و سرعت تجزیه‌ی هیدرات‌های متان در غلظت‌های مختلف نانوذرات انجام شده که نتایج حاصل حاکی از آن است که ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات متان در حضور نانوذرات حدود ۲۳٪ افزایش یافته است. تجزیه‌ی هیدرات‌ها در دمای  $1^{\circ}\text{C}$ - انجام پذیرفته، که با توجه به نتایج حاصل از آن، در حضور نانوذرات سرعت تجزیه‌ی هیدرات متان در مقایسه با آب قطر خالص افزایش یافته است.

**کلید واژه:** هیدرات، متان، نانوذرات مثلثی نقره.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
ج	فهرست عالیم و نشانه‌ها
د	فهرست جدول‌ها
ه	فهرست شکل‌ها
۲	فصل ۱ - مقدمه
۲	۱-۱ - پیشگفتار
۴	۱-۲-۱ - اهداف تحقیق
۶	فصل ۲ - مروری بر مطالعات انجام شده
۶	۲-۱ - هیدرات گازی
۷	۲-۱-۱ - تاریخچه
۸	۲-۱-۲ - ساختار شیمیایی
۸	۲-۱-۲-۱ - ساختار شیمیایی مولکول آب
۱۰	۲-۱-۲-۲ - ساختار شیمیایی مولکول متان
۱۰	۲-۳-۱ - ساختار هیدرات گازی
۱۱	۲-۳-۱-۱ - ساختار I
۱۲	۲-۳-۱-۲ - ساختار II
۱۲	۲-۳-۳-۱ - ساختار H
۱۴	۴-۱ - تعادل فازی هیدرات گاز
۱۴	۵-۱ - عوامل کنترل کننده تشکیل هیدرات‌های گازی
۱۶	۶-۱ - سینتیک تشکیل هیدرات
۱۷	۶-۱-۱ - هسته‌زایی
۱۸	۶-۱-۲ - هسته‌زایی در هیدرات
۱۹	۶-۲ - رشد بلور
۲۰	۶-۴ - زمان القا
۲۳	۷-۱ - عوامل مؤثر در سینتیک تشکیل هیدرات
۳۱	۲-۲ - روش‌های سنتز نانوذرات نقره
۳۲	۱-۲ - روش کاهش شیمیایی
۳۳	۲-۲ - روش‌های فیزیکی سنتز نانوذرات نقره
۳۳	۳-۲ - روش میکرومولسیون معکوس
۳۳	۴-۲ - استفاده از الگو
۳۴	۵-۲ - ویژگی‌های نانوذرات نقره
۳۸	فصل ۳ - مواد و روش‌ها

۳۸.....	- ۱-۳ سنتز نانوذرّات نقره.....
۳۸.....	- ۱-۱-۳ مواد.....
۳۸.....	- ۲-۱-۳ روش تولید نانوذرّات نقره.....
۳۹.....	- ۲-۳ هیدرات.....
۳۹.....	- ۱-۲-۳ دستگاه.....
۴۰.....	- ۲-۲-۳ مواد.....
۴۰.....	- ۳-۲-۳ شرح آزمایش.....
۴۴.....	<b>فصل ۴ - نتایج و بحث.....</b>
۴۴.....	- ۱-۴ نانوذرّات مثلثی سنتز شده.....
۴۶.....	- ۲-۴ اثر نانوذرّات مثلثی نقره بر روی زمان القا.....
۵۸.....	- ۳-۴ اثر نانوذرّات مثلثی نقره بر روی میزان گاز به دام افتاده در بلورهای هیدرات متان.....
۶۲.....	- ۴-۴ اثر نانوذرّات مثلثی نقره بر روی تجزیه‌ی هیدرات متان.....
۶۵.....	<b>فصل ۵ - نتیجه‌گیری و پیشنهادات.....</b>
۶۵.....	- ۱-۵ نتیجه‌گیری.....
۶۶.....	- ۲-۵ پیشنهادات.....
۶۷.....	<b>مراجع.....</b>
۷۱.....	<b>ضمیمه A - معادله‌ی حالت PRSV.....</b>
۷۲.....	<b>واژه نامه‌ی فارسی به انگلیسی.....</b>
۷۲.....	<b>واژه نامه‌ی انگلیسی به فارسی.....</b>

## فهرست علایم و نشانه‌ها

عنوان	علامت اختصاری
کشش سطحی	$\gamma$
فوق اشباع	$\Delta\mu$
نرخ هسته‌زایی	B
فاکتور شکل	C
فوگاسیته	f
انرژی گیبس	g
ثابت بولتزمن	k
عدد رشد	m
تعداد مول	n
فشار	P
نسبت فوق اشباع	S
دما	T
ضریب تراکم پذیری	z

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲ مشخصات ساختارهای مختلف هیدرات.....	۱۳
جدول ۲-۲ مقایسه‌ی مواد بهبود دهنده‌ی مختلف.....	۲۷
جدول ۳-۲ روش‌های مختلف سنتز نانو ذرات نقره.....	۳۵
جدول ۴-۱ میزان نقره‌ی موجود در آزمایش‌های مربوط به زمان القا.....	۴۷
جدول ۴-۲ زمان القای تشکیل هیدرات متان در غلظت‌های مختلف سوسپانسیون نانوذرات نقره محتوی اشکال مثلثی در آزمایش‌های با فشار اولیه‌ی ۴۷ بار و دمای $2^{\circ}\text{C}$ .....	۴۸
جدول ۴-۳ زمان القای تشکیل هیدرات متان در غلظت‌های مختلف سوسپانسیون نانوذرات نقره محتوی اشکال مثلثی در آزمایش‌های با فشار اولیه‌ی ۵۵ بار و دمای $2^{\circ}\text{C}$ .....	۴۹
جدول ۴-۴ میزان نقره‌ی موجود در آزمایش‌های مربوط به ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات متان.....	۵۹

## فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۲ ابعاد و ساختار هندسی یک مولکول آب.	۹
شکل ۲-۲ پیوند هیدروژنی میان پنج مولکول آب	۹
شکل ۳-۲ ساختار بلوری یخ.	۹
شکل ۴-۲ (الف) ساختار مدل فضایی و (ب) ساختار چهار وجهی مولکول متان.	۱۰
شکل ۵-۲ ساختار قفسه‌ی هیدرات گاز.	۱۱
شکل ۶-۲ تصویر ساختار I	۱۲
شکل ۷-۲ تصویر ساختار II	۱۲
شکل ۸-۲ تصویر ساختار H	۱۳
شکل ۹-۲ نمودار فشار-دمای تشکیل هیدرات برای گازهای مختلف.	۱۴
شکل ۱۰-۲ اثر فوق اشباع بر روی زمان القای هیدرات متان.	۲۴
شکل ۱۱-۲ ظرفیت ذخیره‌سازی و سرعت تشکیل هیدرات متان در زمان‌های مختلف همزدن.	۲۶
شکل ۱۲-۲ اثر SDS بر روی ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات متان.	۲۸
شکل ۱۳-۲ اثر SDS بر روی پایداری هیدرات.	۲۹
شکل ۱۴-۲ تاثیر نانوذرات مس بر فشار تشکیل هیدرات‌های گازی HFC134a.	۲۹
شکل ۱۵-۲ اثر نانولوله‌های کربن بر روی تشکیل هیدرات متان.	۳۰
شکل ۱۶-۲ نمودار زمان القای تشکیل هیدرات متان در مقابل غلظت‌های مختلف نانوذرات کروی نقره	۳۱
شکل ۱۷-۲ نمونه‌ای از آنالیز UV-vis برای ذرات کروی نقره.	۳۶
شکل ۱۸-۲ نمونه‌ای از آنالیز UV-vis برای نانوذرات استوانه‌ای نقره.	۳۶
شکل ۱۹-۲ نمونه‌ای از آنالیز UV-vis برای نانوذرات مثلثی نقره.	۳۶
شکل ۲۰-۳ دستگاه هیدرات.	۴۰
شکل ۲۱-۴ سوسپانسیون نانوذرات مثلثی نقره.	۴۴
شکل ۲۲-۴ طیف جذب UV-vis نانوذرات مثلثی نقره.	۴۴
شکل ۲۳-۴ عکس SEM از نانوذرات سنتر شده.	۴۵
شکل ۲۴-۴ عکس SEM از یک ذره‌ی تنها.	۴۵
شکل ۲۵-۴ نمودار فشار - زمان و دما - زمان هیدرات متان در فشار اولیه‌ی ۴۷ بار و دمای $2^{\circ}\text{C}$ و در حضور آب مقطر خالص.	۴۷
شکل ۲۶-۴ مقایسه‌ی زمان القا در فشار اولیه‌ی ۴۷ بار و دمای $2^{\circ}\text{C}$ در حضور مقدار مختلف نانوذرات نقره.	۴۸
شکل ۲۷-۴ مقایسه‌ی زمان القا در فشار اولیه‌ی ۵۵ بار و دمای $2^{\circ}\text{C}$ در حضور مقدار مختلف نانوذرات نقره.	۴۹

- شکل ۸-۴ مقایسه‌ی زمان القا در حضور آب خالص در دمای  $2^{\circ}\text{C}$  در فشارهای اولیه‌ی ۴۷ و ۵۵ بار.. ۵۱
- شکل ۹-۴ مقایسه‌ی زمان القا در حضور ppb ۸۵۵ نانوذره‌ی نقره در دمای  $2^{\circ}\text{C}$  در فشارهای اولیه‌ی ۴۷ و ۵۵ بار..... ۵۲
- شکل ۱۰-۴ مقایسه‌ی زمان القا در حضور ppb ۱۵۵۰ نانوذره‌ی نقره در دمای  $2^{\circ}\text{C}$  در فشارهای اولیه‌ی ۴۷ و ۵۵ بار..... ۵۲
- شکل ۱۱-۴ مقایسه‌ی زمان القا در حضور ppb ۳۱۲۰ نانوذره‌ی نقره در دمای  $2^{\circ}\text{C}$  در فشارهای اولیه‌ی ۴۷ و ۵۵ بار..... ۵۲
- شکل ۱۲-۴ مقایسه‌ی زمان القا در حضور ppb ۴۶۷۰ نانوذره‌ی نقره در دمای  $2^{\circ}\text{C}$  در فشارهای اولیه‌ی ۴۷ و ۵۵ بار..... ۵۳
- شکل ۱۳-۴ مقایسه‌ی زمان القا در حضور ppb ۶۲۴۰ نانوذره‌ی نقره در دمای  $2^{\circ}\text{C}$  در فشارهای اولیه‌ی ۴۷ و ۵۵ بار..... ۵۳
- شکل ۱۴-۴ نمودار زمان القای تشکیل هیدرات‌های متان در مقابل غلظت نانوذرّات نقره اضافه شده به سامانه در فشار ۴۷ بار و دمای  $2^{\circ}\text{C}$ . ۵۴
- شکل ۱۵-۴ نمودار زمان القای تشکیل هیدرات‌های متان در مقابل غلظت نانوذرّات نقره اضافه شده به سامانه در فشار ۵۵ بار و دمای  $2^{\circ}\text{C}$ . ۵۴
- شکل ۱۶-۴ عکس SEM از سوسپانسیون درون رآکتور بعد از تجزیه‌ی هیدرات‌های متان با فشار اولیه‌ی ۵۵ بار در دمای  $2^{\circ}\text{C}$  و غلظت ppb ۴۶۷۰ نانوذره‌ی نقره. ۵۶
- شکل ۱۷-۴ عکس SEM از سوسپانسیون درون رآکتور بعد از تجزیه‌ی هیدرات‌های متان با فشار اولیه‌ی ۴۷ بار در دمای  $2^{\circ}\text{C}$  و غلظت ppb ۴۶۷۰ نانوذره‌ی نقره. ۵۷
- شکل ۱۸-۴ عکس SEM از سوسپانسیون درون رآکتور بعد از تجزیه‌ی هیدرات‌های متان با فشار اولیه‌ی ۵۵ بار در دمای  $2^{\circ}\text{C}$  و غلظت ppb ۸۵۵ نانوذره‌ی نقره. ۵۷
- شکل ۱۹-۴ تکرارپذیری آزمایش مربوط به زمان القا در فشار ۴۷ بار و دمای  $2^{\circ}\text{C}$  و در غلظت ppb ۳۱۲۰ نانوذره‌ی نقره. ۵۸
- شکل ۲۰-۴ نمودار تشکیل هیدرات‌های متان در غلظت‌های مختلف نانوذرّات نقره محتوی اشکال مثلثی در فشار اولیه‌ی ۵۰ بار و دمای  $2^{\circ}\text{C}$ . ۵۹
- شکل ۲۱-۴ نمودار مول گاز مصرفی بر حسب زمان در فشار ۵۰ بار و دمای  $2^{\circ}\text{C}$  و در غلظت‌های مختلف نانوذرّات نقره. ۶۰
- شکل ۲۲-۴ مقادیر مختلف ظرفیت ذخیره‌سازی با مقادیر مختلف نانوذرّات نقره. ۶۱
- شکل ۲۳-۴ نمودار تجزیه‌ی هیدرات‌های متان بر حسب زمان در حضور غلظت‌های مختلف نانوذرّات نقره محتوی اشکال مثلثی. ۶۲
- شکل ۲۴-۴ نمودار درصد تجزیه‌ی هیدرات‌های متان بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف نانوذرّات نقره محتوی اشکال مثلثی. ۶۳

# **فصل اول**

## **مقدمہ**

## فصل ۱ - مقدمه

### ۱-۱ پیشگفتار

با رشد روز افزون صنایع در دنیا به ویژه در کشورهای صنعتی و نیاز شدید به انرژی، اغلب کشورها به دلایل مختلفی از جمله فراوانی و پراکندگی میادین گاز طبیعی در جهان، هزینه کمتر استخراج، قیمت مناسب و قابل رقابت آن با سایر منابع انرژی (با توجه به ارزش حرارتی آن)، آلایندگی کمتر محیط زیست در قیاس با سایر سوخت‌های فسیلی و نیز به دلیل روند سریع کاهش ذخایر سوخت‌های فسیلی، در صدد جایگزینی گاز طبیعی با سایر منابع انرژی و سوخت‌های فسیلی از جمله نفت برآمدند [۱]. علی‌رغم مزایای فراوان و چشمگیر گاز طبیعی، اکثر میادین گاز طبیعی در جهان معمولاً در نقاطی دور افتاده (دور از بازار مصرف) واقع شده‌اند که کمتر می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. بنابراین ضرورت دسترسی هر چه بیشتر، سریع‌تر و آسان‌تر به این منبع انرژی، باعث ایجاد و گسترش روش‌های مختلف ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی گردیده است. امروزه گسترده‌ترین روش انتقال گاز طبیعی، انتقال از طریق خطوط لوله است. اما این روش با مشکلات زیادی مانند هزینه‌ی سنگین لوله‌کشی، افت فشار و گرفتگی لوله‌ها همراه است که در بعضی موارد انتقال گاز را ناممکن می‌سازد. از جمله روش‌های دیگر انتقال گاز طبیعی در مقیاس تجاری، گاز طبیعی فشرده شده<sup>۱</sup> و گاز طبیعی مایع<sup>۲</sup> شده است [۲].

به کارگیری روش مایع سازی گاز طبیعی به جهت قابلیت ذخیره‌سازی ۶۰۰ حجم گاز طبیعی به ازای هر حجم واحد، یکی از روش‌های مطلوب در ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی است. اما مرحله‌ی مایع سازی گاز طبیعی، پرهزینه‌ترین بخش در این روش است. روش فشرده سازی گاز طبیعی نیز به مخازن ضخیم با وزن زیاد و قابلیت تحمل فشار بالا (در حدود بیش از ۲۰ Mpa) و در نتیجه با ضریب ایمنی بالا، با طرح و شکل مخصوص و بنابراین صرف هزینه‌های بالا نیاز دارد. روش دیگری که برای انتقال گاز

<sup>۱</sup> Compressed Natural Gas (CNG)

<sup>۲</sup> Liquid Natural Gas (LNG)

طبیعی کاربرد دارد استفاده از هیدرات گاز طبیعی<sup>۱</sup> است که ظرفیت نظری آن با فرض پر شدن کامل حفره‌های حاصل از مولکول‌های آب از مولکول‌های گاز در ساختار هیدرات، ۱۸۰ حجم گاز بر حجم هیدرات در شرایط استاندارد<sup>۲</sup> برآورده شده است. اما بخش زیادی از هزینه این فرایند مربوط به تولید هیدرات است. در کل انتظار می‌رود هزینه انتقال گاز به روش هیدرات حدود ۱۸-۲۴٪ نسبت به انتقال به صورت گاز مایع شده کاهش یابد [۲]. از سوی دیگر انتقال گاز به صورت هیدرات ایمن‌تر از انتقال به شکل گاز مایع شده، گاز فشرده شده و یا خط لوله می‌باشد [۳]. زیرا در صورت شکستن مخازن نگهداری هیدرات، گاز طبیعی به آرامی از هیدرات‌ها آزاد می‌گردد و در نتیجه خطر کمتری در مقایسه با سایر روش‌های نگهداری گاز داراست [۴]. تمامی این موارد سبب شده است که توجه به تولید هیدرات‌های گازی در صنعت بیشتر از پیش باشد. فشار بالا و سرعت پایین تشکیل هیدرات از مشکلاتی است که صنعتی شدن این فرایند را با مشکل مواجه کرده است. برای رفع این مشکلات تحقیقات گستره‌ای صورت یافته است. برخی از محققان گزارش داده‌اند که استفاده از افزودنی‌ها به عنوان تسهیل کننده‌ی تشکیل هیدرات‌های گازی می‌تواند مفید باشد [۴]. تاکنون مواد مختلفی به عنوان این بهبود دهنده‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اما تعداد کارهایی که به اثر نانوذرات بر روی تشکیل هیدرات‌های گازی پرداخته شده است بسیار کم و محدود می‌باشد. با توجه به خواص حرارتی نانوذرات و همچنین مساحت سطح بالای آن‌ها، لزوم بررسی اثر این ذرات بر روی تشکیل هیدرات‌های گازی احساس می‌گردد. در آزمایشگاه جداسازی دانشگاه تربیت مدرس کاری بر روی اثر نانوذرات کروی نقره بر روی سرعت تشکیل هیدرات متان مورد بررسی قرار گرفته است [۵]. با توجه به این کار برای بررسی اثر شکل نانوذره‌ی نقره بر روی تشکیل هیدرات متان، نانوذرات مثلثی نقره برای تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است.

<sup>1</sup> Natural Gas Hydrate (NGH)

<sup>2</sup> STP Conditions (T=273.15K , P=1atm)

## ۱-۲-۱ اهداف تحقیق

استفاده از نانوذرات برای بهبود تشکیل هیدرات‌های گازی سابقه‌ی چندانی ندارد. از آنجا که در عموم تحقیقات انجام گرفته توسط محققین به تأثیر انتقال حرارت به شیوه هدایت نانوذرات، به عنوان عامل اصلی و مؤثر در تشکیل هیدرات اشاره شده است، لذا در این تحقیق از نانوذرات نقره که بالاترین ضریب هدایت حرارتی را بین تمامی فلزات جدول تناوبی داراست، استفاده شده است. در این کار سعی شده است از روشی برای سنتز نانوذرات استفاده شود که شکل غالب نانوذرات در سوسپانسیون ایجاد شده مثلثی باشد. علت انتخاب این شکل افزایش احتمالی میزان انتقال حرارت به علت داشتن گوشه می‌باشد که پیش‌بینی می‌شود اثر تسهیل کنندگی بیشتری بر روی تشکیل هیدرات‌های گازی بگذارد. هدف از انجام این تحقیق ارائه مقایسه‌ای بین سرعت تشکیل هیدرات متان، پایداری این هیدرات گازی و ظرفیت ذخیره‌سازی آن در حضور و عدم حضور نانوذرات نقره می‌باشد.

**فصل دوم**

**مرواری بر**

**مطالعات انجام**

**شده**

## فصل ۲ - مرواری بر مطالعات انجام شده

### ۱-۱- هیدرات گازی

شبکه‌های هیدرات<sup>۱</sup> گازی یا هیدرات‌های گازی ساختارهایی بلورین<sup>۲</sup> و غیراستوکیومتری می‌باشند که متشکل از مولکول‌های آب (میزان<sup>۳</sup>) و مولکول‌های گاز (میهمان<sup>۴</sup>) می‌باشند. هیدرات‌ها زمانی تشکیل می‌شوند که مولکول‌های آب با پیوندهای هیدروژنی به یکدیگر متصل شده و قفسه‌ای را ایجاد نمایند که توانایی پذیرایی از مولکول‌های سبک گاز را داشته باشد و این ساختار هنگامی که مولکول‌های گاز درون قفسه‌ها گرفتار شده و پیوند واندروالسی<sup>۵</sup> بین مولکول‌های گاز و آب به وجود می‌آید به پایداری می‌رسد [۶] و [۷].

هیدرات گازی می‌تواند به وسیله‌ی گاز خالص یا مخلوط گازی متشکل از دو یا چند جزء تشکیل شود. شبکه‌ها به عنوان یک محلول جامد تلقی می‌شوند که در آن‌ها مولکول‌های گازی میهمان و گازهای تشکیل دهنده‌ی هیدرات در تماس با آب قرار می‌گیرند.

طبعیت هیدرات‌های گازی که شرایط تشکیل آن‌ها در دمای پایین و فشار بالا و در حضور آب و معمولاً ترکیبات سبک گازی شامل متان، اتان، پروپان و ایزوبوتان می‌باشد، این قابلیت را به آن‌ها می‌دهد تا بتوانند در حدود ۱۸۰ متر مکعب گاز را فقط در ۱ متر مکعب از خود جای دهند. هیدرات‌های گازی معمولاً به صورت طبیعی در گودال‌های درون اقیانوس‌ها و همچنین در قطب‌ها که شرایط دمای پایین و فشار بالا برقرار می‌باشد، یافت می‌شوند [۶].

<sup>1</sup> Hydrate Clathrate

<sup>2</sup> Crystalline Structure

<sup>3</sup> Host Molecule

<sup>4</sup> Guest Molecule

<sup>5</sup> Van Der Waals