

بررسی آزمایشگاهی اثر نانوذره‌های آهن اکسید و روی اکسید بر تشکیل هیدرات کربن دی اکسید

رعنا علیشاهی، سهیل زبردست، علی حق طلب*⁺

گروه مهندسی فرایند، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده: در سال های اخیر تشکیل هیدرات های گازی به دلیل کاربردهای آن ها مورد توجه قرار گرفته است. ذخیره و انتقال گاز طبیعی و همچنین جداسازی گازهای اسیدی مانند کربن دی اکسید از گاز طبیعی و خروجی موتور های احتراق به کمک پدیده هیدرات مورد مطالعه گسترده پژوهشگران قرار گرفته است. اثر افزودنی ها در تشکیل هیدرات های گازی نقش چند گانه ای دارند. برخی از این افزودنی باعث تسریع در تشکیل هیدرات می شود که به آن ها ارتقا دهنده گفته می شود. از جمله این افزودنی ها نانوذره های اکسیدهای فلزی است. در این پژوهش اثر نانوذره های آهن اکسید و روی اکسید بر روی سینتیک تشکیل هیدرات مورد بررسی قرار گرفته است. در پژوهش های پیشین اثر نانوذره های آهن اکسید بر سینتیک تشکیل هیدرات مورد بررسی قرار نگرفته است، از سویی بارگذاری جدیدی از نانوذره های روی اکسید برای بررسی ظرفیت ذخیره سازی و سرعت تشکیل هیدرات در این پژوهش مورد مطالعه قرار گرفت. در این پژوهش بررسی آزمایشگاهی اثر این نانوذره ها در تشکیل هیدرات گازی و بررسی پارامترهای سینتیکی تشکیل هیدرات کربن دی اکسید انجام شد، نتیجه های آزمایشگاهی نشان داد ظرفیت ذخیره سازی در حضور نانوسیال تا ۱۰٪ افزایش یافته است. در حضور نانوسیال روی اکسید با فشار تزریقی آغازین ۳۷ بار زمان لازم برای تشکیل کامل هیدرات CO_2 در حدود ۱۰ برابر و در فشار اولیه ۲۸ بار در حدود ۲۲ درصد نسبت به آب خالص بهبود یافت.

واژه های کلیدی: هیدرات گازی؛ نانوسیال؛ ظرفیت ذخیره سازی؛ آهن اکسید، روی اکسید.

KEYWORDS: Gas hydrates; Nanofluid; Storage capacity; Fe_2O_3 ; ZnO .

مقدمه

هیدرات های گازی ساختارهایی بلوری و غیر استوکیومتری می باشند که از اتصال فیزیکی بین مولکول های آب و گاز تشکیل می شوند که در آن ها مولکول های آب به عنوان مولکول های میزبان و مولکول های گاز در نقش مولکول های مهمان، درون شبکه ای

قفص^(۱) مانند از مولکول های آب که با یکدیگر پیوند هیدروژنی داده اند به دام افتاده است [۱]. آن ها زیر مجموعه ی ترکیب هایی به نام کلاثریت^(۲) یا اینکلوزن^(۳) هستند. کلاثریت ترکیب ساده ای است که در آن مولکولی از یک ماده، در شبکه ای ساختاری متشکل از

*عهده دار مکاتبات

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

(۱) Cavity

(۳) Inclusion

(۲) Clathrate

این دو عامل می‌توانند سرعت تشکیل هیدرات‌های گازی را به طور چشمگیری افزایش داده و زمان تأخیر را کاهش دهند. یکی دیگر از عامل‌های اصلی این پدیده آن است که این ذره‌ها خود می‌توانند به عنوان هسته‌هایی برای جوانه‌زنی ناهمگن بلورهای هیدرات عمل کنند و بدین ترتیب نرخ جوانه زنی و در نتیجه تشکیل هیدرات‌های گازی را بهبود دهند، ولی این اثر با توجه به نوع، اندازه، غلظت، آب‌دوست و آب‌گریز بودن و سایر ویژگی‌ها مربوط به نانوذره‌های متفاوت بوده و بنابراین یافتن نانوذره‌های مناسب با ویژگی‌های بهتر و مؤثرتر بر سینتیک تشکیل هیدرات موضوعی مهم است. تاکنون اثر برخی نانوذره‌ها بر روی هیدرات‌های گازی بررسی شده‌است، لی و همکاران^(۲) [۱۴] اثرگذاری نانوذره‌های مس بر تشکیل و تجزیه هیدرات تشکیل شده از میرد HFC134a را مورد بررسی قرار داده‌اند. لی و همکاران^(۳) [۱۵] اثر نانوذره‌های سه گانه $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$ در آسان کردن تشکیل هیدرات‌های متان را بررسی کرده‌اند. پارک^(۴) و همکاران گروه دیگری هستند که پژوهش‌هایی را در زمینه‌ی اثر نانوذره‌ها بر تشکیل و تجزیه هیدرات انجام داده‌اند [۱۶-۱۸]. در این پژوهش‌ها اثر نانولوله‌های کربنی چندجداره بر ترمودینامیک و سینتیک تشکیل هیدرات متان به‌صورت آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است. ارژنگ و همکاران [۳، ۱۹] اثر نانوذره‌ها نقره سنتز شده در بهبود تشکیل هیدرات متان در فشار ۴۷ بار و ۵۷ بار بررسی کرده‌اند. محمدی و حق‌طلب [۲۰]، مدل‌سازی و تحلیل آزمایشگاهی ترمودینامیکی - سینتیکی اثر نانوذره‌های سیلیکا و منیزیم اکسید بر تشکیل هیدرات گازی کربن‌دی‌اکسید را انجام داده‌اند. تاکنون اثر نانوذره آهن اکسید در تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید مورد آزمایش قرار نگرفته است. در این پژوهش هدف بررسی اثر نانوذره آهن اکسید و روی اکسید در تشکیل هیدرات گازی کربن‌دی‌اکسید است.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. نانوذره‌های آهن اکسید و روی اکسید از شرکت تک نان (TECNAN) با درصد خلوص ۹۹ درصد وزنی، گاز کربن‌دی‌اکسید از شرکت ایرپروداکتس (Air Products) با درصد خلوص ۹۹٫۹۹۸ درصد مولی و آب مقطر از شرکت بحر زلال با درصد خلوص ۹۹٫۹۹ درصد وزنی خریداری شد. نانوذره‌های آهن اکسید و روی اکسید

مولکول‌های یک ماده دیگر به دام افتاده باشد [۲]. تشکیل بلورهای هیدرات در بخش‌های گوناگون صنایع گاز و فرآیندهای پایین دستی به عنوان عاملی منفی که موجب بسته شدن لوله‌های انتقال می‌شود، تلقی می‌شد و به این علت اطلاعات خوبی در مورد چگونگی شرایط تشکیل آن‌ها فراهم شد. [۳، ۴]. فناوری هیدرات می‌تواند برای جداسازی گاز CO_2 از مخلوط گاز طبیعی عمل کند. همچنین فناوری هیدرات برای ذخیره سازی کربن دی اکسید در اعماق اقیانوس‌ها به منظور کاهش آثار زیست محیطی و جداسازی اجزای سبک گاز طبیعی به کار می‌رود. [۵]. ویلسون و همکاران^(۱) [۶] اندازه و مدت ماندگاری توده‌های هیدرات در آب دریا را مورد بررسی قرار دادند. فرآیند تشکیل هیدرات‌های گازی، از نظر سینتیک یک فرآیند کند است [۱]. تاکنون از روش‌های گوناگونی مانند افزودنی‌های سینتیک برای تسهیل تشکیل هیدرات‌های گازی، افزایش سرعت رشد بلورهای هیدرات و بالا بردن حجم ذخیره‌سازی گاز در هیدرات استفاده شده است، همچنین برای تغییر تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات‌های گازی از افزودنی‌های ترمودینامیکی می‌توان استفاده نمود [۷]. یکی از روش‌هایی که به تازگی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است، استفاده از نانوذره‌ها است [۸-۱۰]. نانوسیال‌های دارای نانوذره‌های فلزی و اکسیدهای فلزی و همچنین نانوسیال‌های دارای نانولوله‌های کربنی دارای ضریب انتقال گرما و همچنین قابلیت انتقال جرم بسیار بالاتر از سیال پایه آن‌ها بوده و می‌توانند در زمینه‌های افزایش سرعت تشکیل هیدرات، افزایش میزان گاز ذخیره شده در فاز هیدرات و همچنین کمک به انتقال گرما در تجزیه هیدرات مورد استفاده قرار گیرند [۷، ۱۱]. نانوذره‌ها می‌توانند به‌عنوان جاذب عمل نموده و سبب انتقال بیش‌تر گاز به فاز هیدرات شده و بنابراین، ذخیره‌سازی گاز را بهبود بخشند [۱۲، ۱۳]. نانوذره‌ها طبق تعریف ذره‌هایی هستند که اندازه آن‌ها بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد ویژگی‌های ذاتی نانوذره‌ها به طور عمده بر اساس اندازه و ترکیب درصدشان تعیین می‌شود. به دلیل اندازه کوچک، نانوذره‌ها ویژگی‌های ویژه و متفاوتی نسبت به حالت توده‌ای دارند. بنابراین با افزایش انتقال گرما می‌توان بلورهای هیدرات را در دماهای بالاتری به دست آورد. از سویی نسبت سطح به حجم ذره‌ها در اندازه‌های نانومتری به طور چشمگیری افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند میزان انتقال جرم را در سامانه تشکیل هیدرات‌ها بالا ببرد. این دو عامل می‌توانند سرعت تشکیل هیدرات‌های گازی را بالا ببرند.

(۱) Wilson et al

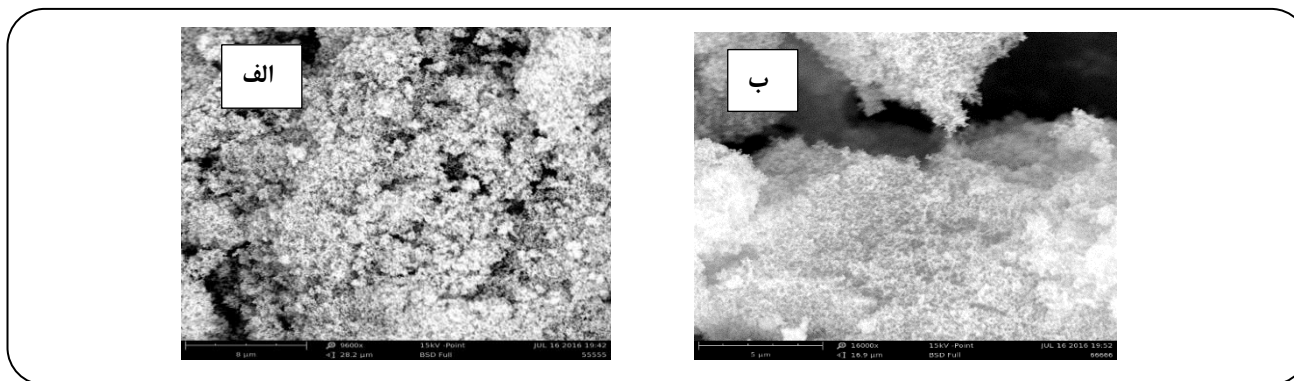
(۳) Lee j. et al

(۲) Li j. et al

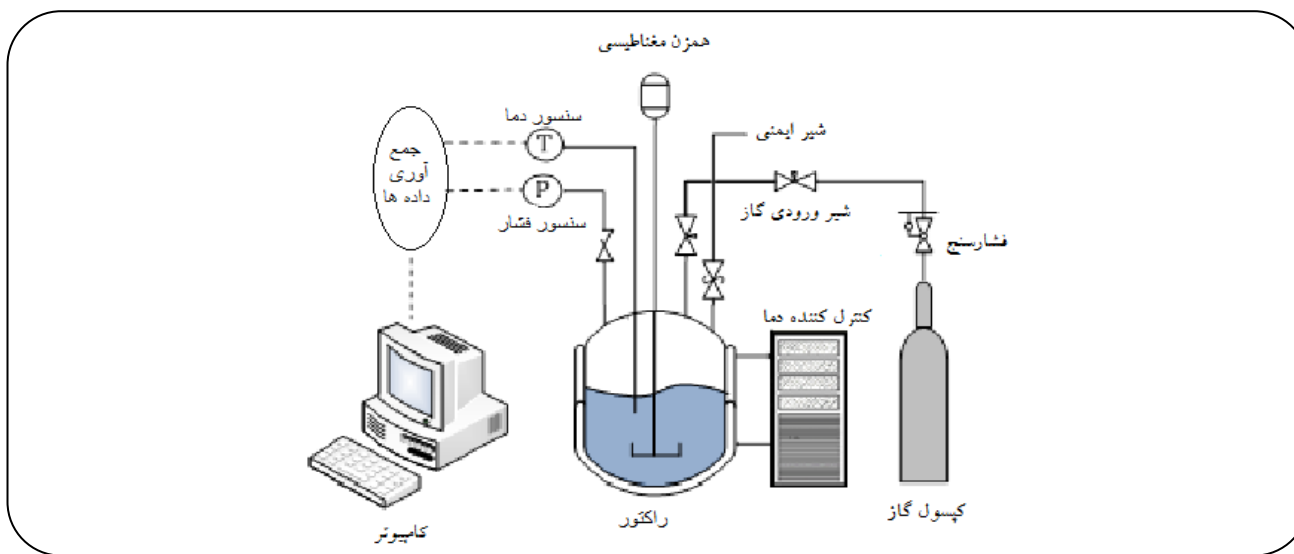
(۴) Park et al

جدول ۱- ویژگی‌های مواد مورداستفاده در آزمایش‌ها

نام	شرکت سازنده	خلوص
نانوذره‌های آهن اکسید	تک نان (TECNAN)	۹۹ درصد وزنی
کربن دی‌اکسید	ایرپروداکتس (Air Products)	۹۹٫۹۹۸ درصد مولی
نانوذره‌های روی اکسید	تک نان (TECNAN)	۹۹ درصد وزنی
آب مقطر	شرکت بحر زلال	۹۹٫۹۹ درصد وزنی



شکل ۱- تصویر SEM نانوذره‌ها، الف- نانوذره‌های روی اکسید. ب- نانوذره‌های اکسید آهن.



شکل ۲- شمای دستگاه آزمایشگاهی مورداستفاده در آزمایش‌های تشکیل و تجزیه هیدرات گازی.

دستگاه مورداستفاده در این پژوهش شامل یک راکتور (محفظه‌ی تحت فشار) با بیش‌ترین فشار طراحی ۱۰۰ بار و حجم ۲۳۰ میلی‌لیتر بوده و مجهز به همزن، برای ایجاد اختلاط کامل می‌باشد. دمای محفظه با استفاده از یک سامانه‌ی گردش‌ی^(۱) دارای

خریداری شده از نوع گاما و اندازه آن ۵۰-۲۰ nm گزارش شده‌است که در شکل ۱ نمایش داده شده‌است. دستگاه آزمایشگاهی مورد استفاده از نوع راکتور (سیلندر) تحت فشار است. که در شکل ۲ شمایی از آن نشان داده شده‌است.

(۱) Circulator

افزایش داده شد. زمان هر مرحله گرم کردن نیز ۳۰۰ دقیقه بود. تا تعادل سامانه به دست آید. شکل ۳ نمودار کیفی فشار بر حسب دما برای فرایند تشکیل و تجزیه هیدرات را نشان می دهد. نانوذره‌ها پیش از تزریق به سل با استفاده از فراصوت به شدت در آب پخش شدند. در زمان فرایند تشکیل هیدرات از همزن با دور بالا استفاده شد که از کلوخه شدن نانوذره‌ها جلوگیری می کند. مقایسه نانوسیال پیش از تزریق به سل و پس از پایان آزمایش نشان می دهد که نانوذره‌ها پس از پایان آزمایش کلوخه نشده اند. همچنین در طول فرایند تشکیل هیدرات نانوذره‌ها به صورت سایت های مناسب برای تشکیل هیدرات عمل می کنند در نتیجه متناسب با میزان تشکیل هیدرات نانوذره‌ها نیز وارد فاز هیدرات می شوند از این رو با تشکیل هیدرات غلظت نانوذره‌ها در فاز آبی افزایش نمی یابد پس می توان نتیجه گرفت که غلظت نانوذره‌ها در فاز آبی در طول فرایند تشکیل هیدرات نیز افزایش نمی یابد و احتمال کلوخه شدن کم است. استفاده از نانوذره‌های فلزی یا اکسید فلزی به صورت تنها در فرایند تشکیل هیدرات امری رایج است و پیش تر در مقاله‌های گوناگونی این مسئله مورد بررسی قرار گرفته است [۲۱، ۲۲].

به میزان مقدار مولی از گازی که وارد ساختار هیدرات می شود ظرفیت ذخیره سازی گفته می شود. ظرفیت ذخیره سازی با کمک داده‌های دما و فشار و یک معادله حالت مناسب برای محاسبه مول‌های فاز گازی در هر لحظه، در زمان فرایند تشکیل هیدرات محاسبه می شود. هدف از این پژوهش بررسی تاثیر نانوسیال بر ظرفیت ذخیره سازی و سرعت تشکیل هیدرات می باشد. در همان حال با قطع دادن منحنی‌های سرمایه‌های و گرمایش در فرایند تشکیل و تجزیه هیدرات شرایط تعادلی تشکیل هیدرات به دست می آید. دما و فشار به دست آمده بیان گر اولین نقطه‌ای است که امکان تشکیل هیدرات در آن وجود دارد. شایان ذکر است که در این پژوهش تعادل ترمودینامیکی سامانه بررسی نشده است. آزمایش‌ها شامل سه مرحله سرمایه‌های، تشکیل و گرمایش می باشد. در شکل ۴ چگونگی تغییرهای فشار و دما بر حسب زمان برای فرایند تشکیل هیدرات در حضور نانوسیال روی اکسید و آهن در مقایسه با آب خالص نشان داده شده است. در حضور نانوسیال به دلیل ضریب انتقال گرمای متفاوت پروفایل دما و فشار بر حسب زمان با آب خالص متفاوت است. همان گونه که دیده می شود در حضور نانوسیال زمان القا به مقدار چشمگیری نسبت به آب خالص کاهش می یابد.

قابلیت برنامه‌ریزی کنترل می شود. برای این کار، سیرکولاتور فرآورده‌ی شرکت لاودا^(۱) مورد استفاده قرار گرفت و یک عدد کنترل کننده دما^(۲) دارای قابلیت برنامه‌دهی و تعیین گام‌های دمایی وابسته به زمان، به عنوان بخش فرمان‌دهی این سیرکولاتور جایگزین کنترل کننده اصلی دستگاه شده است؛ بنابراین سامانه دارای قابلیت کنترل دما و تعیین ۸ گام دما بر حسب زمان می باشد که در بخش آزمایش‌های ترمودینامیکی بسیار دارای اهمیت است. برای ثبت دما و فشار در هر لحظه از آزمایش، حس گر دما و فشار تعبیه شده در بالای محفظه، به یک سامانه ثبت داده که شامل یک بخش سخت‌افزاری برای تبدیل داده‌های آنالوگ به دیجیتال و همچنین یک نرم‌افزار و سامانه کامپیوتری برای نمایش و ذخیره‌سازی داده‌های مربوط به آن متصل شده است. حس گر دما از نوع دارای دقت ۰/۰۱ کلوین بوده و فشارسنج مورد استفاده، دارای بازه‌ی فشاری ۱۰۰ بار بوده و دقت اندازه‌گیری آن برابر با ۰/۰۱۷۵٪ بیش‌ترین مقدار قابل اندازه‌گیری می باشد.

شرح آزمایش

پیش از انجام هر آزمایش، راکتور با آب مقطر شده چندین بار شستشو داده شد و سپس ۱۰۰ گرم از نانوسیال با آب درون راکتور ریخته و راکتور بسته شد. دستگاه برای دوالی سه بار با تزریق مقدار کمی از کربن‌دی‌اکسید (تا فشار ۱۰ بار) پر و خالی شد و هوای درون آن تخلیه شد. سپس گاز کربن‌دی‌اکسید تا فشار مورد نظر (فشار مورد آزمایش که در این بررسی فشارهای ۲۳، ۲۸، ۳۲ و ۳۷ بار بود)، به درون راکتور تزریق شد و مخلوط درون راکتور با دور همزن ۳۰ دور بر دقیقه هم زده می شود. دمای سامانه ۳۱۰/۱۵ کلوین تنظیم شده و سپس طی دو مرحله دما به ترتیب بر روی ۳۰۰/۱۵ و ۲۹۳/۱۵ کلوین تنظیم شد و زمان هر مرحله دو ساعت بود. تا تعادل سامانه به دست آید. در پایان دمای سامانه به صورت ناگهانی تا دمای ۲۷۴ کلوین کاهش داده شده و مرحله‌های بعدی نیز در این دما ثابت شد. پس از تشکیل هیدرات در مدت زمان خاصی، به سامانه زمان داده می شود که فرایند رشد هیدرات تکمیل شود. این مرحله با ثابت شدن مقدار فشار، قابل تشخیص است به گونه ای که با گذشت زمان فشار سامانه تغییر محسوسی نکند و به عبارتی سامانه به تعادل رسیده باشد. در مرحله بعد، برای تعیین نقاط تعادل ترمودینامیکی گرم کردن مرحله‌ای آغاز شد. به صورتی که دمای سامانه به صورت گام به گام به میزان ۵/۰ کلوین

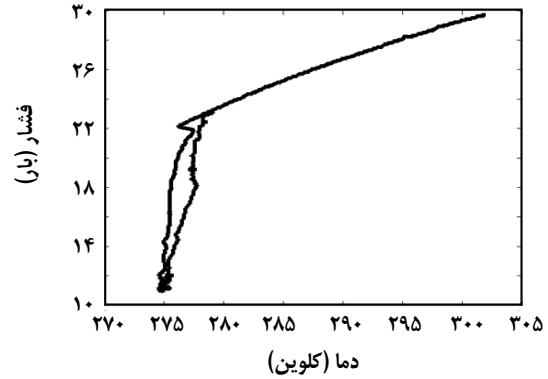
(۱) Lauda

(۲) Temperature Controller

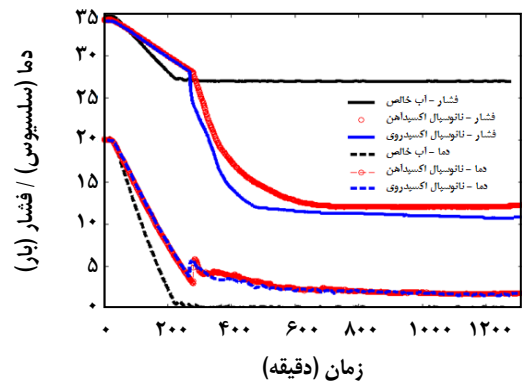
در فشارهای ۲۳، ۲۸، ۳۲ و ۳۷ بار گرفته شده‌است. اعتبار سنجی نتیجه‌های به دست آمده از سامانه آزمایشگاهی پیش‌تر توسط محمدمی و همکاران انجام پذیرفته است [۲۱] نانوذره‌ها تأثیر ناچیزی بر تعادل ترمودینامیکی داشته است، در حالی که از نظر سینتیکی تأثیر چشمگیری دارد. در ادامه میزان ظرفیت ذخیره سازی در حضور نانوسیال آهن اکسید و روی اکسید و آب خالص گزارش و مقایسه خواهد شد.

محاسبه‌های ظرفیت ذخیره‌سازی در فاز هیدرات

در هر لحظه از تشکیل و رشد فاز هیدرات گازی کربن‌دی‌اکسید، میزان گاز ذخیره‌شده در نانوسیال‌های موردبررسی، تعیین و با مقدار آن‌ها در آب مورد مقایسه قرار داده شده است. در صورتی که میزان گاز ذخیره‌شده در فاصله‌های زمانی گوناگون از رشد هیدرات تعیین شود، سرعت تشکیل و رشد هیدرات نیز، در لحظه‌های گوناگون قابل مقایسه بوده و می‌توان اثر نانوسیال‌ها بر مقدار گاز ذخیره شده را نیز تعیین نمود. برای تعیین مقدار گاز ذخیره‌شده در فاز هیدرات، از اندازه‌گیری دما و فشار سامانه در فاصله‌های زمانی ثابت (در این پژوهش هر ۱۵ ثانیه) استفاده می‌شود. برای تعیین میزان گاز ذخیره‌شده در فاز هیدرات در هر فاصله‌ی زمانی، اختلاف مابین مقدار گاز میهمان موجود در فاز گاز در آغاز و پایان هر مرحله زمانی با استفاده از دما، فشار و حجم فاز گاز با استفاده از معادله حالت تعیین می‌شود به طوری که برای تعیین میزان کل گاز ذخیره‌شده در فاز هیدرات، اختلاف ما بین مقدار گاز میهمان موجود در فاز گاز در لحظه‌ی آغاز تشکیل هیدرات و میزان گاز در لحظه‌ی موردنظر تعیین می‌شود [۲۳]. برای انجام این کار، بایستی تغییر حجم دو فاز هیدرات و آب در هر لحظه به دلیل افزایش حجم آب در فاز هیدرات با تبدیل از فاز مایع به فاز هیدرات موردتوجه قرار گیرد و میزان حجم فاز گاز در هر گام محاسبه‌شده و سپس با استفاده از داده‌های دما و فشاری ثبت‌شده و با استفاده از یک معادله‌ی حالت برای فاز گاز، میزان گاز جذب شده در فاز هیدرات تعیین شود. اطلاعات مربوط به دما و فشار در لحظه اولیه ($t=0$) تشکیل هیدرات (T_0, P_0)، دما و فشار (T_t, P_t) لحظه موردنظر ($t=t$) برای تعیین میزان ذخیره‌سازی، حجم محفظه‌ی موردنظر (V_{cell}) و همچنین حجم اولیه آب یا نانوسیال تزریق‌شده به محفظه (V_{SO}) و حدس یک مقدار اولیه برای میزان گاز جذب‌شده در لحظه‌ی موردنظر ($t=t$) می‌باشد، را وارد شده است. از معادله پنگ - رایبسون برای محاسبه‌ی فوگاسیته و ضریب تراکم‌پذیری فاز گاز در دما و فشار اولیه (لحظه $t=0$) و دما و فشار



شکل ۳- نمودار فشار - دما در فرایند تشکیل و تجزیه هیدرات کربن‌دی‌اکسید.



شکل ۴- نمودار فشار- زمان و دما - زمان در فرایند تشکیل هیدرات دی اکسید کربن برای سامانه‌های آب خالص، نانوسیال روی اکسید (۲۵، ۰ گرم نانوذره در ۱۰۰ گرم آب) و نانوسیال آهن اکسید (۲۵، ۰ گرم نانوذره در ۱۰۰ گرم آب).

مقدار گاز مصرف شده با تحلیل نتیجه‌های مرحله مربوط به مرحله تشکیل هیدرات به دست آمده‌اند.

نتیجه‌ها و بحث

پیش از انجام هر آزمایش، نانوسیال موردنظر تهیه شده است. بدین منظور مقدار مشخص از نانوذره درون ۱۰۰ گرم آب مقطر با استفاده از دستگاه فراصوتی به مدت یک ساعت پراکنده شده و سپس نانوسیال موردبررسی به درون محفظه‌ی آزمایش تزریق شده است. با توجه به دستگاه آزمایش و محدودیت آن در انجام آزمایش‌های فشار بالا و همچنین برای مقایسه داده‌های به‌دست‌آمده از آزمایش با داده‌های مرجع معتبر [۲۱]، آزمایش‌ها

جدول ۲- ضریب‌های مربوط به معادله محاسبه ضریب لانگمویر [۲۴].

روزنه‌های بزرگ		روزنه‌های کوچک		ساختار	گاز میهمان
Bi (K)	Ai×1000 (K/atm)	Bi (K)	Ai×1000 (K/atm)		
۳۴۱۰	۰/۲۴۷۴	۲۸۱۳	۴۲/۴۶	I	کربن‌دی‌اکسید

وارد فاز هیدرات شده‌اند و v_w^L نشان‌دهنده حجم مولی آب در دما و فشار تشکیل هیدرات است. همچنین در مورد حجم هیدرات در هر لحظه داریم،

$$V_{H_i} = M \times \Delta n_{CO_2} \times v_w^{MT} \quad (۶)$$

در معادله‌ی (۶)، V_{H_i} نشان‌دهنده‌ی حجم هیدرات تشکیل شده، M عدد هیدراته شدن، Δn_{CO_2} تعداد مول‌های گاز میهمان که تا این لحظه وارد فاز هیدرات شده‌اند و v_w^{MT} نشان‌دهنده حجم مولی هیدرات در دما و فشار هر لحظه از تشکیل هیدرات برای ساختار I می‌باشد. رابطه‌ی تعیین حجم مولی آب و حجم مولی هیدرات خالی توسط کلود و سندلر^(۱) [۲۵] و همچنین محمدی و همکاران [۲۳] ارائه شده است.

$$v_w^L = 18,015 \times \quad (۷)$$

$$\left\{ \begin{aligned} &1 - (1/0001 \times 10^{-2}) + (1/33391 \times 10^{-4}) \\ &\times [1/8(T - 273/15) + 32] + \\ &\left[(5/50654 \times 10^{-7}) [1/8(T - 273/15) + 32]^2 \right] \end{aligned} \right\} \times 10^{-3}$$

$$v_w^{MT} [1] = (11,835 + 2/217 \times 10^{-5} T + 2/242 \times 10^{-6} T^2)^3 \times \quad (۸)$$

$$\times \frac{10^{-30} N_A}{46} - 8/006 \times 10^{-9} P + 5/448 \times 10^{-12} P^2$$

حجم گاز در هر لحظه با استفاده از معادله‌ی (۹) محاسبه شده است [۲۱]،

$$V_t = V_{cell} - V_{S_t} + V_{RW_t} - V_{H_t} \quad (۹)$$

در این معادله V_{cell} نشان‌دهنده‌ی حجم کل محفظه‌ی مورد استفاده، V_{SO} حجم فاز مایع موجود در محفظه و V_{RW_t} و V_{H_t} به ترتیب بیان‌گر حجم آب واکنش داده و حجم هیدرات تشکیل شده تا این لحظه است. سرانجام یک مقدار جدید برای میزان مول گاز جذب شده در فاز هیدرات با استفاده از معادله‌ی (۱۰) محاسبه می‌شود [۲۱].

$$\Delta n_{CO_2} = \frac{P_* V_*}{Z_* R T_*} - \frac{P_t V_t}{Z_t R T_t} \quad (۱۰)$$

در هر فاصله زمانی ثابت (لحظه‌ی $t=t$) در طول تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید استفاده شده است. در مرحله بعد C_i ضریب لانگمویر برای جذب گاز میهمان (کربن‌دی‌اکسید) در روزنه‌های بزرگ و کوچک هیدرات گازی محاسبه می‌شود. برای این کار از معادله (۸) استفاده شده است. همچنین ضریب‌های مربوطه در جدول ۲ ارائه شده‌اند [۲۴].

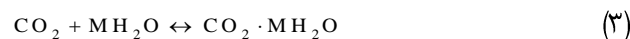
$$C_i = \frac{A_i}{T} \exp\left(\frac{B_i}{T}\right) \quad (۱)$$

θ_L و θ_S به ترتیب بیان‌گر کسر اشغال روزنه‌های کوچک و بزرگ توسط گاز میهمان می‌باشد، از معادله (۲) تعیین شده است. در این معادله f_{CO_2} نشان‌دهنده‌ی فوگاسیته فاز گاز (کربن‌دی‌اکسید) می‌باشد که در مرحله‌ی دوم محاسبه شده است [۲۴].

$$\theta_i = \frac{C_i f_{CO_2}}{1 + C_i f_{CO_2}} \quad (۲)$$

عدد هیدراته شدن (M) برای ساختار I در حضور گاز کربن‌دی‌اکسید باید تعیین شود. این عدد مربوط به تعداد مولکول‌های آب می‌باشد که مطابق فرآیند شبه واکنش (۳)، یک مولکول کربن‌دی‌اکسید را احاطه نموده‌اند. برای محاسبه مول‌های CO_2 مصرف شده از معادله‌های (۴) تا (۱۰) استفاده شده است [۲۱، ۲۳].

از معادله‌ی (۴) برای محاسبه‌ی عدد هیدراته شدن برای ساختار I هیدرات استفاده می‌شود.

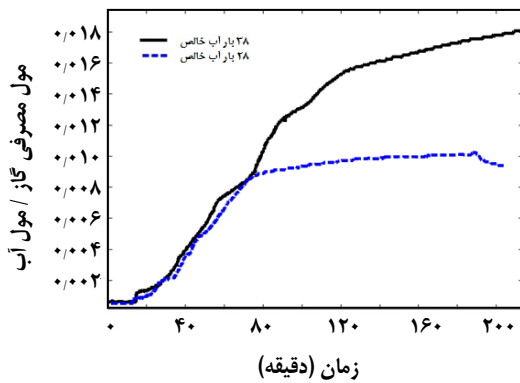


$$M = \frac{46}{6\theta_L + 2\theta_S} \quad (۴)$$

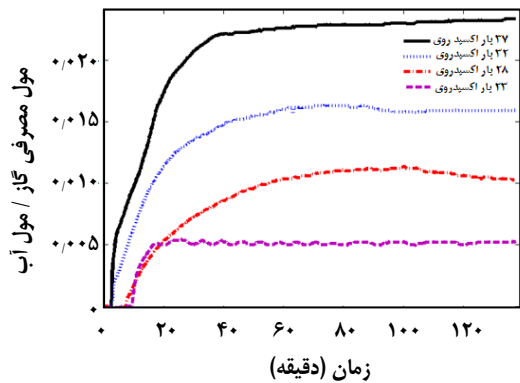
حجم آب واکنش داده و حجم هیدرات به ترتیب از معادله‌های (۵) و (۶) محاسبه شده‌اند.

$$V_{RW_t} = M \times \Delta n_{CO_2} \times v_w^L \quad (۵)$$

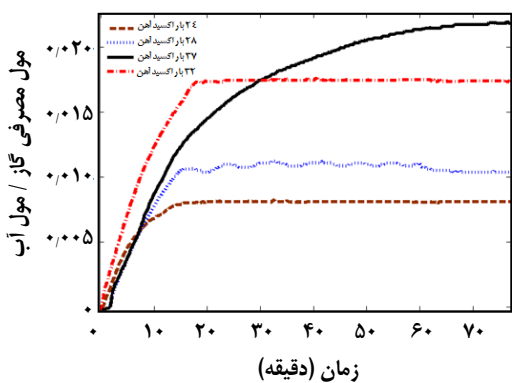
در این معادله‌ی (۵) V_{RW_t} نشان‌دهنده‌ی حجم آب واکنش داده، M عدد هیدراته شدن، Δn_{CO_2} تعداد مول‌های گاز میهمان که تا این لحظه



شکل ۵ - مصرف گاز CO₂ در فاز هیدرات برحسب زمان در آب خالص و فشارهای گوناگون.



شکل ۶ - مقایسه مصرف گاز CO₂ در فاز هیدرات برحسب زمان در حضور نانوذره (۰/۰۲۵ گرم نانوذره ZnO در ۱۰۰ گرم آب) در فشارهای گوناگون.



شکل ۷ - مقایسه مصرف گاز CO₂ در فاز هیدرات برحسب زمان در حضور نانوذره (۰/۰۲۵ گرم نانوذره در ۱۰۰ گرم آب) Fe₂O₃ در فشارهای گوناگون.

در معادله‌ی (۱۰)، P_0, V_0, T_0 و Z_0 به ترتیب بیان گر فشار، حجم گاز، دما و ضریب تراکم‌پذیری گاز میهمان (محاسبه‌شده با استفاده از معادله پنگ - رایینسون) در لحظه‌ی شروع تشکیل هیدرات ($t=0$) و P_t, V_t, T_t و Z_t نشان‌دهنده فشار، حجم گاز، دما و ضریب تراکم‌پذیری گاز میهمان (محاسبه‌شده با استفاده از معادله پنگ - رایینسون) در هر لحظه ($t=t$) حین تشکیل هیدرات هستند. در انتها میزان مول گاز (کربن‌دی‌اکسید) محاسبه‌شده از معادله‌ی (۴) بامیزان مول حدس زده‌شده در مرحله‌ی اول مقایسه می‌شود. در صورت وجود اختلاف بیش‌تر از یک میزان بسیار کوچک (0.0001)، مقدار به‌دست‌آمده به‌عنوان حدس برای انجام محاسبه‌ها در گام بعدی مورد استفاده قرار گرفته و دوباره به مرحله‌ی اول بازمی‌گردیم و مراحل را تکرار می‌کنیم، ولی پس از تکرار مرحله‌ها و در صورت تطابق مقادیر مول جذب‌شده برای دو مرحله‌ی تکرار، میزان محاسبه‌شده به‌عنوان میزان گاز جذب‌شده در لحظه‌ی t تعیین می‌شود.

شکل ۵ چگونگی مصرف گاز به وسیله فرایند تشکیل هیدرات را برای آب خالص در دو فشار آغازین ۳۸ و ۲۸ بار (دمای ۲۸ درجه سلسیوس) نشان می‌دهد. نکته چشمگیر، زمان بالا برای مصرف کامل گاز در این حالت است. محور عمودی در این شکل نسبت میزان گاز CO₂ مصرف شده (ذخیره شده در فاز هیدرات) به کل آب موجود در راکتور (۵/۵۶ مول) را نشان می‌دهد.

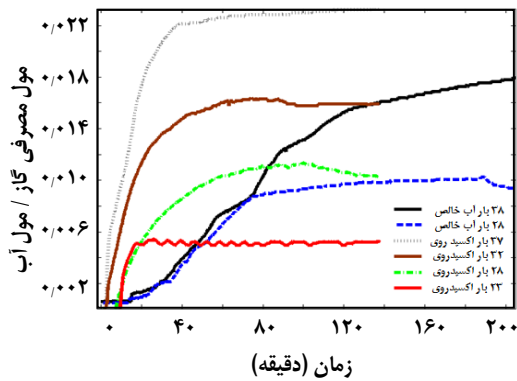
شکل‌های ۶ و ۷ چگونگی مصرف گاز در فرایند تشکیل هیدرات را به ترتیب برای نانوسیال روی اکسید و آهن اکسید با غلظت (۰/۰۲۵ گرم نانوذره در ۱۰۰ گرم آب) وزنی در سه فشار ابتدایی ۳۸ و ۳۲ و ۲۸ بار (دمای ۲۸ درجه سلسیوس) نشان می‌دهد. به تقریب در تمامی فشارهای اولیه هیدرات به سرعت تشکیل شده و در بازه دمایی حدود ۵۰ الی ۸۰ دقیقه، هیدرات به طور کامل تشکیل می‌شود. با افزایش فشار ظرفیت ذخیره سازی افزایش می‌یابد. دلیل سرعت تشکیل بالای هیدرات در این حالت بالا بودن نرخ انتقال جرم از یک سو به دلیل بالا بودن ضریب انتقال جرم در نانوسیال و افزایش سطح انتقال جرم و از سوی دیگر به دلیل جوانه زنی ناهمگن بلورهای هیدرات است چرا که نانوذره‌ها می‌توانند هسته اولیه تشکیل هیدرات را تشکیل دهند و فرایند تبلور را تسریع نمایند. برای مقایسه مناسب‌تر نتیجه‌ها نشان داده شده در شکل‌های ۶ و ۷ مقدار عددی داده‌ها به ترتیب در جدول‌های ۳ و ۴ آورده شده است.

جدول ۳ - مقایسه ظرفیت ذخیره سازی در سامانه نانو آهن اکسید و کربن دی اکسید در فشارهای اولیه متفاوت.

سامانه نانو آهن اکسید در آب (۰/۰۲۵ گرم نانو ذره در ۱۰۰ گرم آب)				
زمان (دقیقه)	نسبت مول مصرفی کربن دی اکسید به مول آب در فشارهای اولیه گوناگون (بار)			
	۲۴	۲۸	۳۲	۳۷
۱/۹۰	۰/۰۰۱۶	۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۲۹	۰/۰۰۰۳
۳/۷۰	۰/۰۰۳۶	۰/۰۰۲۶	۰/۰۰۵۴	۰/۰۰۲۷
۵/۴۰	۰/۰۰۴۹	۰/۰۰۴۱	۰/۰۰۷۵	۰/۰۰۴۲
۷/۶۰	۰/۰۰۶۱	۰/۰۰۶۲	۰/۰۱	۰/۰۰۶۳
۹/۹۰	۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۷۸	۰/۰۱۲۲	۰/۰۰۸۷
۱۲/۶۰	۰/۰۰۷۷	۰/۰۰۹۴	۰/۰۱۴۱	۰/۰۱۰۸
۱۶/۱۰	۰/۰۰۸۲	۰/۰۱۰۷	۰/۰۱۶۲	۰/۰۱۲۹
۲۰/۹۰	۰/۰۰۸۳	۰/۰۱۰۶	۰/۰۱۷۳	۰/۰۱۴۸
۲۶/۳۰	۰/۰۰۸۳	۰/۰۱۰۹	۰/۰۱۷۵	۰/۰۱۶۵
۳۶/۱۰	۰/۰۰۸۲	۰/۰۱۱	۰/۰۱۷۵	۰/۰۱۸۵
۴۳/۳۰	۰/۰۰۸۳	۰/۰۱۱۲	۰/۰۱۷۵	۰/۰۱۹۶
۵۹/۵۰	۰/۰۰۸۲	۰/۰۱۱۱	۰/۰۱۷۶	۰/۰۲۱۴
۷۶/۴۰	۰/۰۰۸۲	۰/۰۱۰۵	۰/۰۱۷۴	۰/۰۲۱۸

جدول ۴ - مقایسه ظرفیت ذخیره سازی در سامانه نانو روی اکسید و کربن دی اکسید در فشارهای اولیه متفاوت.

سامانه نانو روی اکسید در آب (۰/۰۲۵ گرم نانو ذره در ۱۰۰ گرم آب)				
زمان (دقیقه)	نسبت مول مصرفی کربن دی اکسید به مول آب در فشارهای اولیه گوناگون (بار)			
	۲۳	۲۸	۳۲	۳۷
۲/۶	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۰۴
۳/۶	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۱۹	۰/۰۰۴۵
۷/۷	۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۴۹	۰/۰۰۸۲
۱۲/۶	۰/۰۰۳۶	۰/۰۰۳۱	۰/۰۰۸۱	۰/۰۱۱۵
۱۶/۶	۰/۰۰۵۱	۰/۰۰۴۵	۰/۰۱۰۲	۰/۰۱۴۹
۲۱/۶	۰/۰۰۵۳	۰/۰۰۵۸	۰/۰۱۱۹	۰/۰۱۸۳
۳۰/۷	۰/۰۰۵۴	۰/۰۰۷۵	۰/۰۱۲۷	۰/۰۲۰۸
۴۹/۷	۰/۰۰۵۳	۰/۰۰۹۸	۰/۰۱۵۵	۰/۰۲۲۳
۷۰/۴	۰/۰۰۵۴	۰/۰۱۰۹	۰/۰۱۶۴	۰/۰۲۲۷
۸۶/۹	۰/۰۰۵۵	۰/۰۱۱۳	۰/۰۱۶۴	۰/۰۲۲۸
۱۰۸/۲	۰/۰۰۵۵	۰/۰۱۱۱	۰/۰۱۶۰	۰/۰۲۳۱
۱۲۵/۷	۰/۰۰۵۵	۰/۰۱۰۶	۰/۰۱۶۰	۰/۰۲۳۲
۱۳۶/۱	۰/۰۰۵۴	۰/۰۱۰۵	۰/۰۱۶۰	۰/۰۲۳۳



شکل ۸ - مقایسه مصرف گاز CO₂ در فاز هیدرات بر حسب زمان در حضور نانوذره ۰/۰۲۵ گرم نانو ذره ZnO در ۱۰۰ گرم آب و آب خالص در فشارهای گوناگون.

دلیل افزایش این میزان جذب را به بالاتر بودن میزان آب در دسترس برای تبدیل شدن به هیدرات می توان نسبت داد چرا که در حالت آب خالص حتی در حضور همزن نیز تمامی آب موجود امکان تماس موثر با فاز گاز را ندارد اما در حضور نانوسیال سطح مؤثر افزایش می یابد و آب در دسترس که امکان تماس مؤثر با فاز گاز دارد افزایش می یابد در نتیجه میزان بیش تری از آب به هیدرات تبدیل می شود و ظرفیت ذخیره سازی افزایش می یابد.

در واقع برای ساختار SI بیش ترین میزان ذخیره سازی از دید نظری در حالتی است که تمامی روزنه ها از گاز میهمان پر شوند در این حالت هیدرات استوکیومتری خواهد بود و عدد هیدراته شدن $M = 5.75$ می شود. در نتیجه برای ۱۰۰ گرم آب و سل ۲۳۰ میلی لیتری استفاده شده در این پژوهش بالاترین میزان جذب گاز کربن دی اکسید در فاز هیدرات از لحاظ نظری ۰/۹۶۷ مول است. در بالاترین فشار کاری یعنی فشار ۳۷ بار در دمای ۲۸ درجه سلسیوس با در نظر گرفتن تعادل بخار مایع و محاسبه کسر مولی کربن دی اکسید منتقل شده به فاز مایع، ۰/۲۴۵۹ مول کربن دی اکسید در فاز گاز و ۰/۰۹۰۴ مول کربن دی اکسید در فاز مایع تزریق شده است به عبارتی همه محتوای کربن دی اکسید سامانه ۰/۳۳۶۳ مول است. در نتیجه افزایش ظرفیت ذخیره سازی در حضور نانوسیال غیر معقول نمی باشد چرا که در حالت آب خالص سرانجام مقدار ۰/۱۱۱ مول کربن دی اکسید در فاز هیدرات ذخیره شده است در نتیجه همه ی آب به هیدرات تبدیل نشده است .

به صورت تقریبی با فرض شعاع متوسط r_0 برای نانوذره ها و چگالی ρ می توان نوشت : (با فرض پخش شدن کامل چرا که در غیر این صورت نانوذره ها به هم می پیوندند و شعاع و حجم آن ها بزرگ تر می شود)

$$v_* = \frac{4}{3} \pi r_*^3 \quad (11)$$

$$m_* = \rho v_* \quad (12)$$

که v_0 حجم یک دانه از نانوذره و m_0 جرم یک دانه نانوذره است. در نتیجه تعداد نانوذره ها یعنی n در یک نمونه M گرمی از نانوذره ها برابر است با :

$$M_n = nm_* \quad (13)$$

$$n = \frac{M_n}{m_*} \quad (14)$$

$$n = \frac{M_n}{\rho \frac{4}{3} \pi r_*^3} \quad (15)$$

سطح کلی که به واسطه حضور نانوذره ها به سامانه افزوده می شود معادل مجموع سطح تمام نانوذره های سامانه است یعنی سطح کل اضافه A شده معادله :

$$A = n (4 \pi r_*^2) \quad (16)$$

و با جای گذاری از معادله قبل برای n می توان به معادله ی (۱۷) برای A رسید :

$$A = \frac{3 M_n}{\rho r_*} \quad (17)$$

حضور ۰/۰۲۵ گرم از نانوذره های روی اکسید با فرض پخش کامل به طور تقریبی ۲۶۷۰ سانتی متر مربع به سطح تماس گاز و آب می افزاید. در حضور نانوذره ها به دلایل اشاره شده میزان انتقال جرم و سرعت انتقال جرم افزایش یابد.

در شکل ۸ چگونگی ذخیره سازی گاز در فاز هیدرات برای حالت آب خالص و نانوذره های روی اکسید نشان داده و مقایسه شده اند. با دقت در شکل ۸ می توان فهمید در تمامی حالت های سرعت تشکیل هیدرات به شکل معنا داری افزایش یافته است. در واقع زمان اتمام فرایند تشکیل هیدرات در حضور نانوذره ها به شدت کاهش می یابد. همچنین میزان ظرفیت ذخیره سازی در فشار بالا در حالت نانوذره های روی اکسید به میزان چشمگیری افزایش می یابد

نتیجه گیری

f_{CO_2}	فوکاسیته گاز کربن دی اکسید در فاز گاز
A_i	ضریب مربوط به محاسبه ضریب جذب لانگمویر در روزنه نوع i
B_i	ضریب مربوط به محاسبه ضریب جذب لانگمویر در روزنه نوع i
M	عدد هیدراته شدن
Δn_{CO_2}	مول های گاز کربن دی اکسید وارد شده به فاز هیدرات
V_{RWt}	حجم آب تبدیل شده به هیدرات
V_{Ht}	حجم هیدرات تشکیل شده
V_W^I	حجم مولی آب
V_W^{MT}	حجم مولی هیدرات
V_{cell}	حجم کل راکتور
V_{SO}	حجم فاز مایع اولیه
V_t	حجم گاز موجود در راکتور در هر لحظه
ρ	چگالی نانوذره
M_n	جرم کل نانوذره
r_0	شعاع نانوذره
A	مجموع سطح کل نانوذرها

در سال های اخیر پژوهش های فراوانی در زمینه استفاده از نانوذرها برای تسهیل تشکیل هیدرات های گازی انجام گرفته است. در این پژوهش از نانوذره های آهن اکسید و روی اکسید در تشکیل هیدرات استفاده شده است. بررسی ها نشان داده اند که نانوذره به دلیل دارا بودن ضریب انتقال جرم بالا تأثیر معناداری بر سرعت تشکیل هیدرات داشته اند. نشان داده شد نانوذرها به عنوان سایت های مناسب برای هسته زایی هیدرات سطح انتقال جرم را افزایش می دهند و در همان حال بالا بودن ضریب انتقال گرمای نانوسیال فرایند هسته زایی را تسریع می کند. ظرفیت ذخیره سازی فاز هیدرات برای آب خالص و نانوذره های روی اکسید و آهن اکسید محاسبه شد و نشان داده شد در حضور نانوسیال آهن اکسید و روی اکسید ظرفیت ذخیره سازی افزایش یافته است. نشان داده شد میزان اندکی از نانوذرها می توانند به صورت محسوسی سطح تماس گاز و مایع را افزایش دهند و سرانجام مقدار بیش تری از آب به هیدرات تبدیل می شود.

فهرست نمادها

C_i	ضریب جذب لانگمویر در روزنه نوع i
θ_i	کسر پرشدگی روزنه نوع i

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۲۴

مراجع

- [1] Sloan E.D., Koh C. A., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, (2008).
- [2] Pedersen K. S., Christensen P. L., "Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids", CRC Press, (2007).
- [3] ارژنگ ص.، منطقیان م.، میردامادی م.، صفوی س. م. م.، محمدی ا.، "اثر نانوسیالات حاوی نانوذرات نقره در تسهیل تشکیل هیدرات های متان"، اولین همایش ملی هیدرات گازی ایران، تهران ۱۳۹۰.
- [4] Lang X., Fan S., Wang Y., *Intensification of Methane and Hydrogen Storage in Clathrate Hydrate and Future Prospect*, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **19**: 203-209 (2010).
- [5] Warzinska R.P., Riestenberg D.E., Gabitto J., Haljasmaa L.V., Lynn R.J., Tsouris C., *Formation and Behavior of Composite CO₂ Hydrate Particles in a High-Pressure Water Tunnel Facility*, *Chemical Engineering Science*, **63**: 3235-3248 (2008).
- [6] Morris W. T., Gale J., Thambimuthu K., *Gas Hydrates for Deep Ocean Storage of CO₂ - Novel Technology for Utilising Hydrates for Transport Of CO₂*, *Greenhouse Gas Control Technologies*, **11**: 1487-1492 (2005).

- [۷] خدرلو خ.، خانی و. ت، "کاربردهای فناوری نانو در افزایش سرعت تشکیل هیدرات و حجم ذخیره سازی گاز طبیعی"، اولین همایش ملی هیدرات گازی ایران، تهران، (۱۳۹۰).
- [8] Renault-Crispo J.S., Coulombe S., Servio P., *Kinetics of Carbon Dioxide Gas Hydrates with Tetrabutylammonium Bromide and Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes*, *Energy*, **128**: 414-420 (2017).
- [9] Said S., Govindaraj V., Herri J.M., Ouabbas Y., Khodja M., Belloum M., Sangwai J.S., Nagarajan R., *A Study on the Influence of Nanofluids on Gas Hydrate Formation Kinetics and their Potential: Application to the CO₂ Capture Process*, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **32**: 95-108 (2016).
- [10] F. Farhang, A. V. Nguyen, and K. B. Sewell, *Fundamental Investigation of the Effects of Hydrophobic Fumed Silica on the Formation of Carbon Dioxide Gas Hydrates*, *Energy and Fuels*, **28**: 7025-7037 (2014).
- [۱۱] نیا و. ا.، میرباقری م. س، بهرامیان ع.، "بررسی کاربرد نانوذرات در ذخیره سازی گاز در ساختارهای هیدرات گازی تهران"، اولین همایش ملی هیدرات گازی ایران (۱۳۹۰)
- [12] Mandal A., Laik S., *Effect of the Promoter on Gas Hydrate Formation and Dissociation*, *Fuel*, **83**: 2115-2121, (2004).
- [13] Okui T., Bando K., Kawasaki T., "Control of Gas Hydrates Properties for Natural Gas Transportation," *Presented at the Chm*, (2004).
- [14] 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*, **47**: 201-210 (2006).
- [15] Lee J.D., Kim H.C., Kim Y.S., Kim Y.D., Lee M.S., *Synthesis of Nanosized TiO₂-Ag-SiO₂ Sols by Modified Sol-Gel Method and Their Application for Methane Hydrate Formation*, *Solid State Phenomena*, **124**: 1059-1062 (2007).
- [16] Park S.S., Kim N.J., *Multi-Walled Carbon Nano Tubes Effects for Methane Hydrate Formation*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **16(4)**: 551-555 (2010).
- [17] Park S.S., An E.J., Lee S.B., Chun W.G., Kim N.J., *Characteristics of Methane Hydrate Formation in Carbon Nanofluids*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**: 443-448 (2012).
- [18] Kim N.J., Park S.S., Kim H.T., Chun W., *A Comparative Study on the Enhanced Formation of Methane Hydrate Using CM-95 and CM-100 MWCNTs*, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **38**: 31-36 (2011).
- [19] Arjang S, Manteghian M., Mohammadi A., *Effect of Synthesized Silver Nanoparticles in Promoting Methane Hydrate Formation at 4.7 MPa and 5.7 MPa*, *Chemical Engineering Research and Design*, **91**: 1050-1054 (2013).

- [20] Mohammadi M., Haghtalab A., Fakhroueian Z., [Experimental Study and Thermodynamic Modeling of CO₂ Gas Hydrate Formation in Presence of Zinc Oxide Nanoparticles](#), *J. Chem. Thermodynamics*, **96**: 24–33 (2016).
- [21] Mohammadi M., Haghtalab A., Fakhroueian Z., [Experimental Study and Thermodynamic Modeling of CO₂ Gas Hydrate Formation in Presence of Zinc Oxide Nanoparticles](#), *Journal of Chemical Thermodynamics*, **96**: 24-33 (2016).
- [22] Aliabadi M., Rasoolzadeh A., Esmaeilzadeh F., Alamdari A., [Experimental Study of Using CuO Nanoparticles as a Methane Hydrate Promoter](#), *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **27**: 1518-1522 (2015).
- [23] 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](#), *Chemical Engineering Journal*, **237**: 387-395 (2014).
- [24] Parrish W.R., M. Prausnitz J., [Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures](#), *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **11**: 26-35 (1972).
- [25] Klauda J.B., Sandler S.I., [A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**: 3377-3386 (2000).