

# اثر سرعت هم‌زدن بر سینتیک تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید در یک رآکتور الاکلنگی: بررسی تجربی سرعت‌های ۰ تا ۱۰ rpm

ابوالفضل محمدی

گروه مهندسی شیمی دانشگاه بجنورد، بجنورد، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۰۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۰۶

## چکیده

کربن دی‌اکسید یکی از مهم‌ترین گازهای گلخانه‌ای بوده که نقش عمده‌ای در گرمایش زمین دارد. هیدرات‌های گازی یکی از جدیدترین فن‌آوری‌های موجود برای جذب این گاز قبل از ورود به اتمسفر است. در این پژوهش اثر دور هم‌زن بر مهم‌ترین پارامترهای سینتیکی تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید یعنی میزان جذب گاز، سرعت رشد هیدرات، ظرفیت ذخیره‌سازی و همچنین درصد تبدیل آب به هیدرات در یک رآکتور ناپیوسته حجم ثابت-دما ثابت بررسی شد. با توجه به اختلاط مناسب در رآکتورهای الاکلنگی، آزمایش‌های سینتیکی مورد نظر در حضور آب دو بار تقطیر و در حالت‌های سکون عمودی، سکون قائم و استفاده از هم‌زن الاکلنگی با سرعت‌های ۲، ۴، ۱۰ rpm و در دمای ۲۷۸/۱۵ K و فشار ۲ MPa انجام شد. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد استفاده از هم‌زن باعث افزایش میزان جذب گاز، سرعت رشد هیدرات، ظرفیت ذخیره‌سازی و همچنین درصد تبدیل آب می‌شود. استفاده از هم‌زن با سرعت ۱۰ rpm میزان جذب گاز را نسبت به حالت‌های سکون عمودی و افقی به ترتیب ۸۴/۴٪ و ۷۸/۵٪ افزایش داد. همچنین ظرفیت ذخیره‌سازی تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید در حالتی که از هم‌زن با سرعت ۱۰ rpm استفاده شود نسبت به حالت‌های سکون عمودی و قائم به ترتیب ۷۲/۶٪ و ۶۷/۷٪ افزایش یافت.

**کلمات کلیدی:** هیدرات‌های گازی، سینتیک، سرعت هم‌زن، ظرفیت ذخیره‌سازی، کربن دی‌اکسید

## مقدمه

۱۵۹ سال گذشته میانگین جهانی سالانه دمای سطح زمین بین ۰/۳ تا ۰/۶ °C افزایش یافته است [۱]. تولید برق حرارتی، پالایش و فرآوری نفت و گاز طبیعی، تولید سیمان، صنایع آهن و فولاد و صنایع پتروشیمی منابع اصلی کربن دی‌اکسید در جو زمین هستند [۲]. بنابراین ممانعت از ورود این گاز زیست-مخرب به جو برای آینده کره زمین

ورود گاز کربن دی‌اکسید به جو یکی از مهم‌ترین عوامل گرمایش زمین محسوب می‌شود که با توجه به روند رو به رشد صنایع، نگرانی‌های زیادی را در سراسر دنیا ایجاد کرده است. به طوری که در

\*مسئول مکاتبات

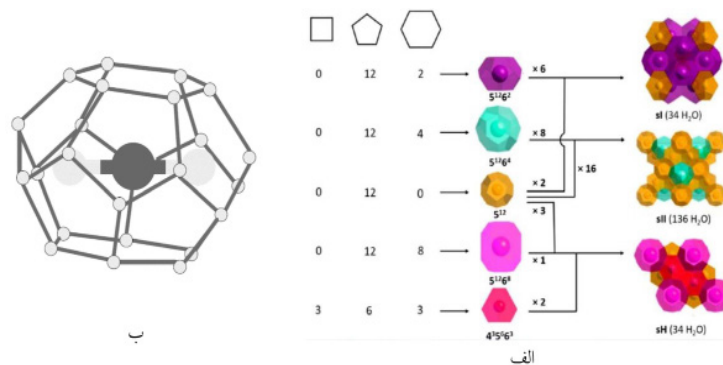
mohammadi.a@ub.ac.ir

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.5041.3254)

تشکیل می‌شوند؛ و ساختار sH که معمولاً در حضور یک مولکول گازی کوچک به‌عنوان گاز کمکی<sup>۲</sup> و یک مولکول با اندازه بزرگ (عمدتاً مولکول‌های هیدروکربنی مایع و قطر مولکولی ۰/۷۵ تا ۰/۹ nm) تشکیل می‌شود [۱۵ و ۱۶]. با این وجود استثناهایی در مورد رابطه بین اندازه مولکول‌های مهمان و ساختار هیدرات تشکیل شده وجود دارد. به‌عنوان مثال، گازهای هیدروژن و نیتروژن که اندازه مولکولی کوچکی دارند ساختار sII را تشکیل می‌دهند. سه ساختار مرسوم هیدرات‌های گازی به‌همراه انواع حفرات تشکیل‌دهنده این ساختارها در شکل ۱- الف) آورده شده است [۱۸]. همچنین شماتیکی از گاز کربن دی‌اکسید محصور شده در یکی از حفرات ساختار sI در شکل ۱- ب) آورده شده است [۱۹]. ترمودینامیک سخت (نیاز به دمای پایین و فشار بالا) و سینتیک کند تشکیل هیدرات‌های گازی مهم‌ترین عواملی هستند که مانع از صنعتی شدن این فن‌آوری شده‌اند. بنابراین پژوهش‌های زیادی در سال‌های اخیر برای حل این مشکلات انجام شده است [۲۰-۲۲]. استفاده از بهبود دهنده‌های سینتیکی و ترمودینامیکی بخش قابل توجه پژوهش‌های انجام شده در این حوزه است [۲۳-۲۷]. بنابراین پژوهش‌های زیادی در سال‌های اخیر برای حل این مشکلات انجام شده است [۲۰-۲۲].

بسیار حیاتی است. بسیاری از کشورهای صنعتی دنیا در پیمانی به نام پروتکل کیوتو متعهد شدند ورود گازهای گلخانه‌ای به جو زمین را کاهش داده و به کشورهای در حال توسعه جهت تحقیق و توسعه در این زمینه کمک کنند [۳]. جذب فیزیکی و شیمیایی گاز توسط مایع، جذب توسط جامد و فرآیندهای غشایی مرسوم‌ترین روش‌های جذب این گاز می‌باشند [۴-۱۰]. هیدرات‌های گازی یکی از جدیدترین روش‌های جذب گاز گلخانه‌ای کربن دی‌اکسید بوده که به‌علت داشتن آنتالپی تجزیه بالا، می‌توان از آن به‌عنوان مبرد ثانویه در سیستم‌های تهویه مطبوع استفاده کرد [۱۱-۱۴]. هیدرات‌های کلتریت<sup>۱</sup> ترکیباتی یخ مانند هستند زمانی که مولکول‌های آب به‌عنوان میزبان در تماس با گونه‌های گازی شکل - با اندازه مناسب مانند متان، اتان، کربن دی‌اکسید و ... - به‌عنوان مهمان قرار می‌گیرند، می‌توانند تشکیل شده و یک شبکه کریستالی ایجاد کنند [۱۵-۱۷]. هیدرات‌های گازی در سه ساختار مرسوم دسته‌بندی می‌شوند. ساختار sI که معمولاً در حضور مولکول‌های گازی با اندازه کوچک (مولکول‌هایی با قطر ملکولی ۰/۴ تا ۰/۵۵ nm) تشکیل می‌شود. ساختار sII که معمولاً در حضور مولکول‌های گازی با اندازه بزرگتر (مولکول‌هایی با قطر ملکولی ۰/۶ تا ۰/۷ nm)



شکل ۱ الف) سه ساختار مرسوم هیدرات‌های گازی به‌همراه انواع حفرات تشکیل‌دهنده این ساختارها (ب) و شماتیکی از گاز کربن دی‌اکسید محصور شده در یکی از حفرات ساختار sI [۱۹]

1. Clathrate Hydrates  
2. Help Gas

سرعت ۸۰۰ rpm بالاترین سرعت اولیه تشکیل هیدرات را داشته است [۴۱]. در پژوهشی که توسط گوتام و همکارانش انجام شد، اثر سرعت‌های ۲۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰ rpm بر میزان جذب گاز متان در یک رآکتور همزن دار پره‌ای بررسی شد. نتایج آزمایش‌های انجام شده نشان داد بیشترین میزان جذب گاز متان هنگام استفاده از همزن پره‌ای با سرعت ۸۰۰ rpm رخ می‌دهد [۴۲]. بیان و همکارانش اثر بازه وسیع‌تری از سرعت‌های همزن (۶۰۰ تا ۱۳۰۰ rpm) را بر سرعت اولیه تشکیل هیدرات متان بررسی کردند. نتایج آزمایش‌های انجام شده توسط این پژوهشگران نشان داد، استفاده از همزن پره‌ای با سرعت ۱۳۰۰ rpm بهترین اثر را بر افزایش سرعت اولیه تشکیل هیدرات دارد [۴۳]. جیانگ و همکارانش اثر سرعت همزن پره‌ای را بر زمان القای تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند در بین سرعت‌های ۰ تا ۸۰۰ rpm، بالاترین سرعت همزن استفاده شده (۸۰۰ rpm) بیشترین اثر را بر کاهش زمان القا دارد [۴۴]. برخلاف حجم زیاد پژوهش‌های متمرکز شده بر روی اثر افزودنی‌ها بر بهبود سینتیک و ترمودینامیک هیدرات‌های گازی برای بهره‌برداری صنعتی از این فن‌آوری، اثر شرایط هیدرودینامیکی داخل رآکتور تشکیل هیدرات بر سینتیک تشکیل هیدرات کمتر مورد توجه قرار گرفته شده است. در این پژوهش اثر دور همزن در یک رآکتور همزن‌دار الاکلنگی بر سینتیک تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید بررسی می‌شود.

### آزمایش

#### مواد مورد استفاده

در آزمایش‌های تشکیل هیدرات آب دو بار مقطر استفاده شد. گاز کربن دی‌اکسید کربن مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها دارای درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ بوده که از شرکت سپهر گاز کاویان با نام تجاری 20G خریداری شده است.

استفاده از بهبود دهنده‌های سینتیکی و ترمودینامیکی بخش قابل توجه پژوهش‌های انجام شده در این حوزه است [۲۳-۲۷]. در پژوهش‌هایی که توسط گنجی و همکارانش بر روی سینتیک هیدرات‌های گازی انجام شد اثر مواد فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات (SDS)، آلکیل بنزن سولفونات خطی (LABS)، ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB) و نانیل فنول اتوکسیلیت (ENP) بر روی سینتیک تشکیل هیدرات گازی بررسی شد. نتایج کار آن‌ها نشان داد تمامی مواد فعال سطحی استفاده شده، سینتیک تشکیل هیدرات را تسهیل کردند [۲۸ و ۲۹]. فرهادیان و همکارانش اثر دو نمونه از مواد فعال سطحی زیستی و تجدیدپذیر مبتنی بر روغن آفتابگردان را بر سینتیک تشکیل هیدرات گاز متان بررسی کردند. نتایج آزمایش‌های انجام شده نشان داد مواد فعال سطحی استفاده شده به میزان قابل توجهی زمان القای تشکیل هیدرات را نسبت به آب خالص و همچنین محلول SDS کاهش داد [۳۰]. محمدی و همکارانش اثر چند افزودنی سینتیکی مانند SDS، تویین، ۱ و ۴ دی‌اکسان و همچنین نانوذرات نقره، نانوذرات  $Al_2O_3$ ، نانوصفحات گرافن اکساید و نانولوله‌های کربنی را بر روی بعضی از پارامترهای سینتیکی تشکیل هیدرات مانند زمان القا، ظرفیت ذخیره‌سازی، درصد تبدیل آب به هیدرات، سرعت و ثابت سرعت رشد هیدرات بررسی کردند [۱۱ و ۳۱-۴۰]. بررسی‌های انجام شده توسط محمدی و همکارانش نشان داد SDS با غلظت‌های ۳۰۰ تا ۵۰۰ ppm یکی از بهترین افزودنی‌های سینتیکی تشکیل هیدرات است. همچنین، استفاده همزمان SDS و نانوذرات نقره بعضی از پارامترهای سینتیکی تشکیل هیدرات را نسبت به محلول SDS بهبود می‌دهد. روستا و همکارانش اثر دور همزن را در یک رآکتور همزن دار پره‌ای بر سرعت اولیه تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند در بین سرعت‌های ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ rpm،

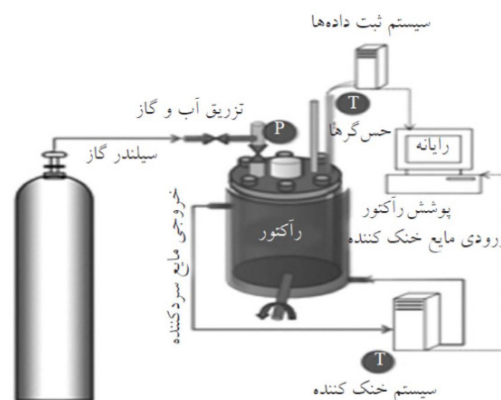
## دستگاه

برای انجام آزمایش‌ها از یک رآکتور ژاکت‌دار از جنس فولاد ضد زنگ درجه ۳۱۶<sup>۱</sup> به حجم داخلی  $169 \text{ cm}^3$ ، با قابلیت تحمل فشار ۲۰۰ bar، استفاده شده است. محفظه داخلی این رآکتور مجهز به چهار شیر با تحمل فشار ۶۰۰۰ psi است که دو شیر آن از نوع تویی بوده که برای تزریق محلول و همچنین تخلیه مخلوط آب و گاز پس از انجام آزمایش استفاده می‌شوند، و دو شیر دیگر از نوع سوزنی هستند. با توجه به تشکیل هیدرات در دماهای نزدیک به دمای انجماد آب و همچنین گرمازا بودن فرآیند تشکیل هیدرات، در جداره خارجی رآکتور دو منفذ برای ورود و خروج ماده سردکننده تعبیه شده تا به وسیله عبور سیال مبرد، دمای رآکتور کنترل شود. از محلول آبی اتیلن گلیکول با غلظت وزنی ۵۰٪ به عنوان ماده خنک‌کننده استفاده شده است و به منظور کاهش اتلاف انرژی رآکتور تشکیل هیدرات و تمامی اتصالات و لوله‌های انتقال سیال مبرد به خوبی عایق شده‌اند. برای اندازه‌گیری دمای داخل رآکتور، یک سنسور دمای پلاتینی از نوع Pt-100 با دقت  $\pm 0.1 \text{ K}$  به کار گرفته شد. فشار مخزن با یک سنسور از نوع BD با دقت حدود  $1 \text{ MPa}$   $0.1$  اندازه‌گیری شد. برای ایجاد اختلاط مناسب در مخزن اصلی تشکیل هیدرات از یک همزن الاکلنگی استفاده شد و برای ایجاد خلأ درون رآکتور، یک

پمپ به کار برده شد. شماتیکی از دستگاه تشکیل هیدرات مورد استفاده در این تحقیق، در شکل ۲ نشان داده شده است.

## روش انجام آزمایش‌ها

بر خلاف آزمایش‌های ترمودینامیکی، آزمایش‌های سینتیکی تولید کریستال هیدرات در دمای ثابت صورت می‌گیرد. در ابتدا رآکتور توسط یک سیستم چرخشی پیوسته به مدت ۱۰ min با آب شهر شست و شو داده شد و سپس با آب مقطر آبکشی شد. جهت اطمینان از خروج هوای داخل رآکتور و قطرات آب باقی‌مانده در آن، پمپ خلأ به مدت ۵ min به کار گرفته شد.  $25 \text{ cm}^3$  آب دوبار تقطیر آماده و به درون رآکتور تزریق شد. با تنظیم دمای مبرد بر روی دمای مورد نظر و پس از تثبیت دما روی  $276/15$  کلوین، گاز کربن دی اکسید با فشار اولیه  $2/9 \text{ MPa}$  تزریق شد. و سپس همزن الاکلنگی با سرعت مورد نظر روشن شد. با شروع فرآیند تشکیل هیدرات و مصرف گاز کربن دی اکسید، فشار سیستم کاهش یافته و داده‌های دما و فشار در فواصل زمانی مشخص بر روی کامپیوتر ذخیره شد. برای بررسی اثر دور همزن بر پارامترهای سینتیکی تشکیل هیدرات کربن دی اکسید، آب دوبار تقطیر در حالت‌های سکون عمودی، سکون افقی و سرعت‌های ۲، ۴ و  $10 \text{ rpm}$  مورد آزمایش قرار گرفت.



شکل ۲ شماتیکی از دستگاه هیدرات مورد استفاده

که T نشان‌دهنده دما است و  $A_1$  و  $B_1$  ثابت بوده که مقادیر آن‌ها برای حفرات نوع S و L در جدول ۱ آورده شده است [۴۵]. برای محاسبه مقدار گاز مصرف شده در طول فرآیند تشکیل هیدرات از قانون گازهای حقیقی [۴۷] استفاده شد.

$$\Delta n_{CO_2} = \frac{P_0 V_0}{Z_0 R T_0} - \frac{P_t V_t}{Z_t R T_t} \quad (5)$$

که P و T به ترتیب فشار و دمای سیستم بوده، V حجم لحظه‌ای گاز درون رآکتور، R ثابت جهانی گازها و Z ضریب تراکم‌پذیری گازها است که با استفاده از رابطه پنگ-رابینسون محاسبه می‌شود. زیرنویس‌های 0 و t به ترتیب نشان‌دهنده شرایط رآکتور در  $t=0$  و  $t=t$  می‌باشند. از آنجایی که حجم‌های مولی محلول مورد استفاده و هیدرات‌های تولید شده متفاوت می‌باشند، با تولید و رشد هیدرات‌های گاز درون رآکتور کاهش می‌یابد. بنابراین حجم لحظه‌ای گاز درون رآکتور،  $V_t$ ، را می‌توان از رابطه زیر محاسبه کرد [۲۵]:

$$V_t = V_{cell} - V_{S_0} + V_{RWt} - V_{H_t} \quad (6)$$

که  $V_{cell}$  و  $V_{S_0}$  به ترتیب حجم رآکتور ( $169 \text{ cm}^3$ ) و حجم اولیه محلول خوراک ( $25 \text{ cm}^3$ ) می‌باشند. همچنین  $V_{RWt}$  و  $V_{H_t}$  به ترتیب نشان‌دهنده حجم آب واکنش داده و حجم هیدرات تولید شده می‌باشند. زیرنویس t در رابطه بالا نشان‌دهنده این است که این پارامترها تابع زمان هستند. حجم آب واکنش داده،  $V_{RWt}$ ، از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۲۵]:

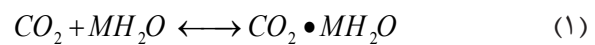
$$V_{RWt} = M \times \Delta n_{CO_2} \times v_w^L \quad (7)$$

که  $v_w^L$  حجم مولی آب مایع است که مقدار آن را می‌توان از رابطه ارائه شده توسط مک-کین و همکارانش [۴۸] محاسبه کرد:

آزمایش‌ها در دمای  $276/15 \text{ K}$  و فشار  $2/9 \text{ MPa}$  انجام شد. سطح انتقال جرم بین فازهای مایع و گاز در حالت سکون عمودی کمترین مقدار و در حالت سکون افقی بیشترین مقدار را دارد.

## مدل

واکنش فیزیکی بین ملکول‌های آب و گاز (به‌عنوان مثال کربن دی‌اکسید) برای تشکیل هیدرات را می‌توان به‌صورت زیر نشان داد:



که در این رابطه M نشان‌دهنده عدد هیدرات است. گاز کربن دی‌اکسید بدون حضور افزودنی‌های ترمودینامیکی ساختار sI هیدرات را تشکیل می‌دهد. عدد هیدرات پارامتری است که به میزان پر شدن حفرات بزرگ و کوچک بستگی دارد. عدد هیدرات را برای ساختار I می‌توان از رابطه زیر محاسبه کرد [۱۶]:

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

که در این رابطه  $\theta_L$  و  $\theta_S$  به ترتیب کسر پر شده حفرات بزرگ (L) و کوچک (S) می‌باشند که با استفاده از تئوری جذب لانگویر به‌صورت زیر محاسبه می‌شوند [۱۶]:

$$\theta_i = \frac{C_i f_{CO_2}}{1 + C_i f_{CO_2}} \quad (3)$$

که  $C_i$  ثابت لانگویر<sup>۱</sup> ملکول‌های کربن دی‌اکسید در حفره نوع i بوده و  $f_{CO_2}$  فوگاسیته کربن دی‌اکسید در فاز گاز است که با استفاده از رابطه حالت پنگ-رابینسون محاسبه می‌شود. زیرنویس i نیز بیان‌گر حفره نوع i است. ثابت لانگویر ملکول‌های گازی را می‌توان از رابطه زیر به‌دست آورد [۴۵ و ۴۶]:

$$C_i = \frac{A_i}{T} \exp\left(\frac{B_i}{T}\right) \quad (4)$$

جدول ۱ پارامترهای لازم برای محاسبه ثوابت لانگویر گاز کربن دی‌اکسید [۵۴]

گاز	ساختار	حفرات کوچک (S)		حفرات بزرگ (L)	
		$A_i 1000 \text{ (K/atm)}$	$B_i \text{ (K)}$	$A_i 1000 \text{ (K/atm)}$	$B_i \text{ (K)}$
$CO_2$	I	۰/۲۴۷۴	۳۴۱۰	۴۲/۴۶	۲۸۱۳

بوده و  $V_{t-end}$  حجم گاز درون رآکتور در پایان واکنش تشکیل هیدرات است که مقدار آن را می‌توان از رابطه ۶ محاسبه کرد. درصد تبدیل آب به هیدرات عبارت است از تعداد مول‌های آب تبدیل شده به هیدرات به‌زای هر مول از آب خوراک. رابطه زیر برای به‌دست آوردن درصد تبدیل آب به هیدرات استفاده می‌شود:

$$Conversion = \frac{M \times \Delta n_{CO_2}}{n_{w_0}} \times 100 \quad (12)$$

### نتایج و بحث

برای بررسی اثر دور همزن بر پارامترهای سینتیکی تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید، آب دوبار تقطیر در حالت‌های سکون عمودی، سکون افقی و سرعت‌های ۲، ۴ و ۱۰ rpm مورد آزمایش قرار گرفت. آزمایش‌ها در دمای K ۲۷۶/۱۵ و فشار MPa ۲/۹ انجام شد. شکل ۳ میزان جذب مول‌های گاز درون رآکتور (نسبت به یک مول آب) را در فرآیند رشد هیدرات کربن دی‌اکسید در حالت سکون و در سرعت‌های ۲ تا ۱۰ rpm در دمای K ۲۷۶/۱۵ و فشار اولیه MPa ۲/۹ نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل قابل مشاهده است میزان جذب گاز در حالت سکون و عمودی در طول فرآیند تشکیل هیدرات نسبت به حالت‌های دیگر کمترین مقدار را دارد.

$$U_w^L = 18.015 \times \{1 - (1.0001 \times 10^{-2}) + \quad (8)$$

$$(1.33391 \times 10^{-4})[1.8(T - 273.15) + 32] + (5.50654 \times 10^{-7})[1.8(T - 273.15) + 32]^2\} \times 10^{-3}$$

واحدهای T و  $v_w^L$  در رابطه بالا به‌ترتیب K و  $m^3/kmol$  می‌باشند. کلودا و سندلر رابطه زیر را برای محاسبه حجم مولی آب در شبکه هیدرات خالی و برای ساختار sI ارائه کردند:

$$v_w^{MT} [l] = (11.835 + 2.217 \times 10^{-5} T + 2.242 \times 10^{-6} T^2)^3 \frac{10^{-30} N_A}{46} \quad (9)$$

$$-8.006 \times 10^{-9} P + 5.448 \times 10^{-12} P^2$$

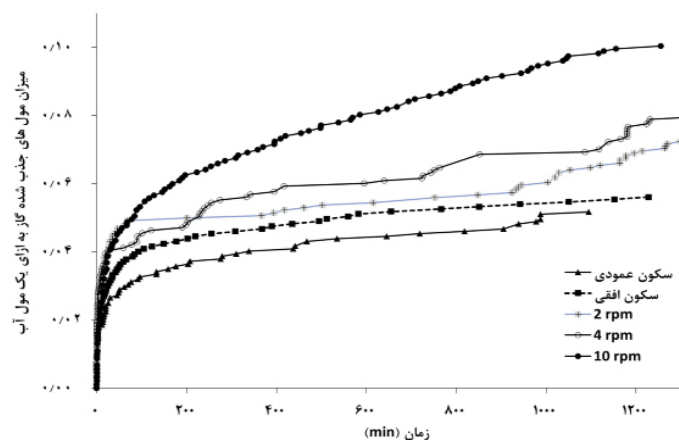
که در این رابطه NA عدد آووگادرو<sup>۱</sup> بوده و T و P به‌ترتیب دما و فشار با واحدهای K و MPa می‌باشند. با فرض برابر بودن حجم مولی هیدرات و حجم مولی شبکه هیدرات خالی، حجم هیدرات تولید شده را می‌توان از رابطه زیر به‌دست آورد:

$$V_{H_t} = M \times \Delta n_{CO_2} \times U_w^{MT} \quad (10)$$

با محاسبه تمام متغیرهای سمت راست رابطه ۶، می‌توان حجم لحظه‌ای گاز درون رآکتور را محاسبه کرد. ظرفیت ذخیره‌سازی<sup>۲</sup> (SC) برابر با حجم استاندارد گاز هیدرات شده بر واحد حجم هیدرات می‌باشد. رابطه زیر برای محاسبه ظرفیت ذخیره‌سازی گاز استفاده می‌شود [۲۸ و ۲۹، ۴۹].

$$SC = \frac{V_{STP}}{V_{cell} - V_{t-end}} = \frac{\Delta n_{CO_2} RT_{STP} / P_{STP}}{V_{cell} - V_{t-end}} \quad (11)$$

که زیرنویس STP نشان‌دهنده شرایط استاندارد



شکل ۳ اثر دور همزن بر میزان جذب گاز در فرآیند تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید در حالت سکون و در سرعت‌های ۲ تا ۱۰ rpm در دمای K ۲۷۶/۱۵ و فشار اولیه MPa ۲/۹

1. Avogadro's Number  
2. Storage Capacity

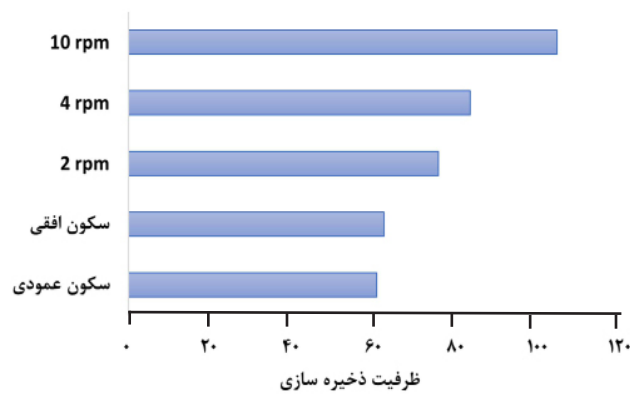


۱۰ در دمای ۲۷۶/۱۵ K و فشار اولیه ۲/۹ MPa در **شکل ۴** رسم شده است. مقادیر عددی ظرفیت‌های ذخیره‌سازی محاسبه شده در **جدول ۲** آورده شده است. همانطور که در **شکل ۴** قابل مشاهده است، استفاده از همزن ظرفیت ذخیره‌سازی کربن دی اکسید هیدرات شده را افزایش داده است. ظرفیت ذخیره‌سازی در حالت سکون عمودی و افقی به ترتیب ۶۰/۳۵ و ۶۲/۰۹ است. در حالی که استفاده از همزن الاکلنگی با سرعت ۱۰ rpm میزان ظرفیت ذخیره‌سازی را نسبت به حالت سکون عمودی و قائم به ترتیب به میزان ۷۲/۶ و ۶۷/۷٪ افزایش داده است. با توجه به اینکه در حالت سکون افقی سطح انتقال جرم بیشتر از سکون عمودی است، میزان و سرعت انتقال گاز کربن دی اکسید به فاز مایع در حالت سکون افقی بیشتر است که باعث افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی خواهد شد. استفاده از همزن با از بین بردن مقاومت انتقال جرم نفوذی در فاز مایع باعث افزایش سرعت و میزان انتقال گاز کربن دی اکسید به فاز مایع خواهد شد که نتیجه آن افزایش مقدار ظرفیت ذخیره‌سازی است. مقادیر عددی درصد تبدیل آب به هیدرات در **جدول ۲** آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیشترین مقدار تبدیل آب به هیدرات مربوط به حالت اختلاط با استفاده از همزن با سرعت ۱۰ rpm است. سرعت میانگین رشد هیدرات در ۵۰۰ min فرآیند تشکیل هیدرات در **شکل ۵** نشان داده شده است و مقادیر عددی مربوط به آن در **جدول ۲** آورده شده است.

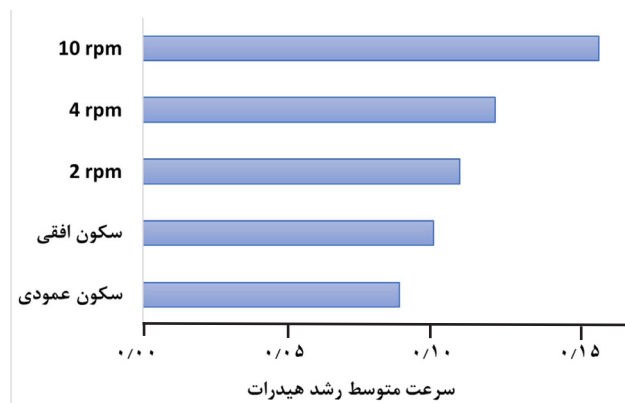
علت اینکه کندترین سینتیک تشکیل هیدرات مربوط به حالت عمودی ساکن است این است که در این حالت سطح انتقال جرم نسبت به حالت‌های دیگر کمترین مقدار را داشته که باعث می‌شود سرعت مصرف گاز کمترین مقدار را داشته باشد. همان‌طور که در **شکل ۳** نیز قابل مشاهده است در حالت افقی ساکن به علت اینکه سطح تماس بین فازهای گاز و مایع نسبت به حالت عمودی بیشتر است، میزان جذب گاز نیز نسبت به حالت عمودی بیشتر است. استفاده از همزن الاکلنگی با سرعت ۲ rpm باعث اختلاط فازهای مایع و گاز شده و با افزایش ضریب انتقال جرم نسبت به حالت سکون، میزان جذب گاز را افزایش می‌دهد. در این حالت میزان نهایی کربن دی اکسید جذب شده نسبت به حالت سکون قائم و افقی به ترتیب ۲۷/۷ و ۲۳/۶٪ افزایش یافته است. با افزایش سرعت همزن به ۴ و ۱۰ rpm به علت بهبود اختلاط در فاز مایع و کاهش مقاومت انتقال جرم نفوذی در فاز مایع، ضریب انتقال جرم افزایش یافته و میزان جذب گاز با زمان افزایش می‌یابد. میزان جذب گاز در سرعت ۱۰ rpm ۹۹/۹۱ mmol/mol است که این عدد نسب به حالت سکون عمودی و افقی به ترتیب ۸۴/۴ و ۷۸/۵٪ افزایش میزان جذب را نشان می‌دهد. مقادیر عددی میزان جذب گاز کربن دی اکسید نسبت به یک مول آب درون رآکتور در **جدول ۲** آورده شده است. نمودار مربوط به ظرفیت نهایی ذخیره‌سازی تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در حالت سکون و در سرعت‌های ۲ تا rpm

**جدول ۲** اثر دور همزن بر پارامترهای سینتیکی تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در دمای ۶۷۲/۵۱ K و فشار اولیه ۲/۹ aPM

دور همزن	مول‌های جذب شده (mmol/mol)	ظرفیت ذخیره‌سازی (v/v)	درصد تبدیل (/.)	سرعت رشد هیدرات در ۵۰۰ min (mmol/mol.min)
ساکن عمودی	۵۴/۱۹	۶۰/۳۵	۳۵/۵۲	۰/۰۸۶۹۰۶
ساکن افقی	۵۵/۹۸	۶۲/۰۹	۳۶/۵۹	۰/۰۹۸۴۲۶
سرعت ۲ rpm	۶۹/۲۲	۷۵/۲۹	۴۵/۳۳	۰/۱۰۷۳۵
سرعت ۴ rpm	۷۷/۰۹	۸۳/۰۴	۵۰/۱۹	۰/۱۱۹۲۵
سرعت rpm	۹۹/۹۱	۱۰۴/۱۴	۶۵/۳۲	۰/۱۵۴۳۶



شکل ۴ ظرفیت ذخیره‌سازی تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در حالت سکون و در سرعت‌های ۲ تا ۱۰ rpm در دمای K ۲۷۶/۱۵ و فشار اولیه ۲/۹ MPa



شکل ۵ سرعت متوسط رشد هیدرات کربن دی اکسید در ۵۰۰ min اول فرآیند در حالت سکون و در سرعت‌های ۲ تا ۱۰ rpm در دمای K ۲۷۶/۱۵ و فشار اولیه ۲/۹ MPa

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر دور همزن بر میزان جذب گاز، سرعت رشد هیدرات، ظرفیت ذخیره‌سازی و همچنین درصد تبدیل آب به هیدرات در یک رآکتور الاکلنگی حجم ثابت-دما ثابت در دمای K ۲۷۸/۱۵ و فشار ۲/۹ MPa بررسی شد. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد استفاده از همزن با بهبود اختلاط و کاهش مقاومت انتقال جرم نفوذی، ضریب انتقال جرم را افزایش داده که باعث بهبود پارامترهای سینتیکی تشکیل هیدرات شده است. بهترین نتایج مربوط به استفاده از همزن الاکلنگی با سرعت ۱۰ rpm بود. استفاده از همزن با سرعت ۱۰ rpm میزان جذب گاز را نسبت به حالت‌های سکون عمودی و افقی به ترتیب ۸۴/۴ و ۷۸/۵٪ افزایش داد. همچنین در این دور همزن، میزان ظرفیت ذخیره‌سازی نسبت

همان‌طور که در شکل ۵ و جدول ۲ قابل مشاهده است، با افزایش سرعت همزن، سرعت رشد هیدرات افزایش یافته است که دلیل آن کاهش تفاوت انتقال جرم نفوذی در فاز مایع در اثر اختلاط بهتر است. بهترین نتایج مربوط به استفاده از همزن با سرعت ۱۰ rpm است. سرعت رشد هیدرات در حالت سکون عمودی، سکون افقی و همچنین در حالت استفاده از همزن با سرعت ۱۰ rpm به ترتیب ۰/۰۸۶۹۰۶، ۰/۰۹۸۴۲۶ و ۰/۱۵۴۳۶۰ است. استفاده از همزن با سرعت ۱۰ rpm، سرعت متوسط رشد هیدرات را در ۵۰۰ min اول فرآیند تشکیل هیدرات نسبت به حالت سکون عمودی و سکون افقی به ترتیب به میزان ۷۷/۶ و ۵۶/۸٪ افزایش داده است.



را در ۵۰۰ min اول فرآیند تشکیل هیدرات نسبت به حالت سکون عمودی و سکون افقی به ترتیب به میزان ۷۷/۶ و ۵۶/۸٪ افزایش داده است. به حالت سکون عمودی و قائم به ترتیب به میزان ۷۲/۶ و ۶۷/۷٪ افزایش یافته است. استفاده از همزن با سرعت ۱۰ rpm، سرعت متوسط رشد هیدرات

### مراجع

- [1]. Nicholls, R. J., & Leatherman, S. P. (1996). Adapting to sea-level rise: Relative sea-level trends to 2100 for the United States. *Coastal Management*, 24(4), 301-324, doi.org/10.1080/08920759609362298.
- [2]. Pahlavanzadeh, H., Mohammadi, S., Mohammadi, A. H. (2019). Experimental measurement and thermodynamic modeling of hydrate dissociation conditions for (CO<sub>2</sub> + TBAC + Cyclopentane + Water) system, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, doi:10.1016/j.jct.2019.105979.
- [3]. Unfccc, V. (2015). Adoption of the Paris Agreement. I: proposal by the president (Draft Decision). United Nations Office, Geneva (Switzerland), 32.
- [4]. Yu, C. H., Huang, C. H., & Tan, C. S. (2012). A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(5), 745-769, doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132.
- [5]. Vega, F., Baena-Moreno, F. M., Fernández, L. M. G., Portillo, E., Navarrete, B., & Zhang, Z. (2020). Current status of CO<sub>2</sub> chemical absorption research applied to CCS: Towards full deployment at industrial scale, *Applied Energy*, 260, 114313, doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114313.
- [6]. Borhani, T. N., & Wang, M. (2019). Role of solvents in CO<sub>2</sub> capture processes: The review of selection and design methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 114, 109299, doi.org/10.1016/j.rser.2019.109299.
- [7]. Ochedi, F. O., Yu, J., Yu, H., Liu, Y., & Hussain, A. (2021). Carbon dioxide capture using liquid absorption methods: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 19, 77-109.
- [8]. Yu, H., Li, J., Zhang, Y., Yang, S., Han, K., Dong, F., & Huang, H. (2019). Three-in-one oxygen vacancies: whole visible-spectrum absorption, efficient charge separation, and surface site activation for robust CO<sub>2</sub> photoreduction, *Angewandte Chemie International Edition*, 58(12), 3880-3884, doi.org/10.1002/anie.201813967.
- [9]. Li, S. F., Liu, Z. H., & Wang, X. J. (2019). A comprehensive review on positive cold energy storage technologies and applications in air conditioning with phase change materials, *Applied Energy*, 255, 113667, doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113667.
- [10]. Zhang, Y., Song, Y., Jin, H., Wu, T., Xiao, H., Xiang, Y., & Shao, L. (2023). Study on CO<sub>2</sub> absorption by novel choline chloride-diethylenetriamine-water deep eutectic solvents in a rotor-stator reactor, *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 184, 109299, doi.org/10.1016/j.cep.2023.109299.
- [11]. Mohammadi, A., & Jodat, A. (2019). Investigation of the kinetics of TBAB+ carbon dioxide semiclathrate hydrate in presence of tween 80 as a cold storage material, *Journal of Molecular Liquids*, 293, 111433, doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111433.
- [12]. Cheng, C., Wang, F., Tian, Y., Wu, X., Zheng, J., Zhang, J., & Zhao, J. (2020). Review and prospects of hydrate cold storage technology, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 117, 109492, doi.org/10.1016/j.rser.2019.109492.
- [13]. Wang, X., Zhang, F., & Lipiński, W. (2020). Carbon dioxide hydrates for cold thermal energy storage: A review. *Solar Energy*, 211, 11-30, doi.org/10.1016/j.solener.2020.09.035.
- [14]. Wang, F., Xia, X., Lv, Y., Cheng, C., Yang, L., Zhang, L., & Song, Y. (2022). Experimental study on the thermodynamic performance of a novel tetrabutylammonium bromide hydrate cold storage system, *Journal of Energy Storage*, 48, 103980, doi.org/10.1016/j.est.2022.103980.
- [15]. Sloan, D. (2011) *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance*. Boston: Gulf Professional Publishing, 1-11.
- [16]. Sloan Jr, E. D., & Koh, C. A. (2007). *Clathrate hydrates of natural gases*, 3rd ed. ed: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [17]. Seif, M., & Kamran-Pirzaman, A. (2020). Prediction of gas and refrigerant hydrate equilibrium conditions with and without thermodynamic inhibitors using simple empirical correlations, *Journal of Petroleum Science and Technology*, 10(4), 61-72, 10.22078/JPST.2021.4337.1700.
- [18]. Ghaani, M. R., Schicks, J. M., & English, N. J. (2021). A review of reactor designs for hydrogen storage in clathrate hydrates, *Applied Sciences*, 11(2), 469, doi.org/10.3390/app11020469.
- [19]. Egenolf-Jonkmans, B., Bruzzano, S., Deerberg, G. (2011). Properties and application of additive enhanced CO<sub>2</sub> hydrates.

[۲۰]. محمدی، ا.، القاصی، ا. و عظیمی، ع. (۲۰۱۷). بررسی اثر فشار بر زمان القا و میزان مول‌های متان جذب شده در فرآیند تشکیل هیدرات شبه کلتریت در سیستم آب + TBAC + متان، پژوهش نفت، ۲۷(۲)-۹۶:۱۶۰-۷۰.

- [۲۱]. محمدی، ا.، پاکزاد، م. و عظیمی، ع. (۲۰۱۷). اندازه‌گیری میزان گاز مصرفی در فرآیند تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید در سیستم آب+ کربن‌دی‌اکسید+ تتراان بوتیل آمونیوم فلوراید، پژوهش نفت، ۲۷(۹۶-۱):۱۶۴-۷۲.
- [۲۲]. محمدی، ا.، عرب اسدی، ز.، جهانگیری، ع. و یاری فرد، ع (۲۰۱۷). پیش‌بینی شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات‌های شبه کلاتریت برای سیستم‌های (متان / کربن دی اکسید / نیتروژن) + TBAC + آب با استفاده از شبکه‌های عصبی مصنوعی، پژوهش نفت، ۲۶(۵-۹۵)، ۲۵-۱۵.
- [23]. Arjang, S., Manteghian, M., & Mohammadi, A. (2013). Effect of synthesized silver nanoparticles in promoting methane hydrate formation at 4.7 MPa and 5.7 MPa, *Chemical Engineering Research and Design*, 91(6), 1050-4, doi.org/10.1016/j.cherd.2012.12.001.
- [24]. Kamran-Pirzaman, A., Pahlavanzadeh, H., & Mohammadi, A. H. (2013). Hydrate phase equilibria of furan, acetone, 1, 4-dioxane, TBAC and TBAF, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 64:151-8, doi.org/10.1016/j.jct.2013.04.012.
- [25]. Mohammadi, A., Manteghian, M., Haghtalab, A., Mohammadi, A. H., & Rahmati-Abkenar, M. (2014). Kinetic study of carbon dioxide hydrate formation in presence of silver nanoparticles and SDS, *Chemical Engineering Journal*, 237:387-95, doi.org/10.1016/j.ccej.2013.09.026.
- [26]. Mohammadi, A., Manteghian, M., & Mohammadi, A. H. (2013). Dissociation data of semiclathrate hydrates for the systems of tetra-n-butylammonium fluoride (TBAF)+ methane+ water, TBAF+ carbon dioxide+ water, and TBAF+ nitrogen+ water, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(12), 3545-50, doi.org/10.1021/jc4008519.
- [27]. Li, Y., Gambelli, A. M., Rossi, F., & Mei, S. (2021). Effect of promoters on CO<sub>2</sub> hydrate formation: Thermodynamic assessment and microscale Raman spectroscopy/hydrate crystal morphology characterization analysis, *Fluid Phase Equilibria*, 550:113218, doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113218.
- [28]. Ganji, H., Manteghian, M., & Mofrad, H. R. (2007). Effect of mixed compounds on methane hydrate formation and dissociation rates and storage capacity, *Fuel Processing Technology*, 88(9), 891-5, doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.04.010.
- [29]. Ganji, H., Manteghian, M., Omidkhah, M. R., & Mofrad, H. R. (2007). Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity, *Fuel*, 86(3), 434-41, doi.org/10.1016/j.fuel.2006.07.032.
- [30]. Farhadian, A., Heydari, A., Maddah, M., Hosseini, M. S., Sadeh, E., Peyvandi, K., & Varaminian, F. (2022). Renewable biosurfactants for energy-efficient storage of methane: An experimental and computational investigation, *Chemical Engineering Journal*, 427, 131723, doi.org/10.1016/j.ccej.2021.131723.
- [31]. Abedi-Farizhendi S., Mohammadi A.H., Mohammadi A., Iranshahi M., Manteghian M. (2019). Kinetic study of methane hydrate formation in the presence of carbon nanostructures, 16, 657-68, doi.org/10.1007/s12182-019-0327-5.
- [32]. Mohammadi, A., Manteghian, M., Mohammadi, A. H., & Jahangiri, A. (2017). Induction time, storage capacity, and rate of methane hydrate formation in the presence of SDS and silver nanoparticles, *Chemical Engineering Communications* 204(12), 1420-7, doi.org/10.1080/00986445.2017.1366903.
- [33]. Arjang, S., Manteghian, M., & Mohammadi, A. (2013). Effect of synthesized silver nanoparticles in promoting methane hydrate formation at 4.7 MPa and 5.7 MPa, *Chemical Engineering Research and Design*, 91(6), 1050-4, doi.org/10.1016/j.cherd.2012.12.001.
- [34]. Hassan, H., Javidani, A. M., Mohammadi, A., Pahlavanzadeh, H., Abedi-Farizhendi, S., & Mohammadi, A. H. (2021). Effects of graphene oxide nanosheets and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on CO<sub>2</sub> uptake in semi-clathrate hydrates, *Chemical Engineering & Technology*, 44(1), 48-57, doi.org/10.1002/ceat.202000286.
- [35]. Javidani, A. M., Abedi-Farizhendi, S., Mohammadi, A., Hassan, H., Mohammadi, A. H., Manteghian MJJoML (2020). The effects of graphene oxide nanosheets and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on the kinetics of methane+ THF hydrate formation at moderate conditions, 316, 113872.
- [36]. Javidani, A. M., Abedi-Farizhendi, S., Mohammadi, A., Mohammadi, A. H., Hassan, H., & Pahlavanzadeh, H. (2020). Experimental study and kinetic modeling of R410a hydrate formation in presence of SDS, tween 20, and graphene oxide nanosheets with application in cold storage, *Journal of Molecular Liquids*, 304, 112665, doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112665.
- [37]. Manteghian, M., Safavi, S. M. M., & Mohammadi, A. (2013). The equilibrium conditions, hydrate formation and dissociation rate and storage capacity of ethylene hydrate in presence of 1, 4-dioxane, *Chemical engineering journal*, 217, 379-84, doi.org/10.1016/j.ccej.2012.12.014.
- [38]. Mohammadi, A., Manteghian, M., Haghtalab, A., Mohammadi, A. H., & Rahmati-Abkenar, M. (2014).

- Kinetic study of carbon dioxide hydrate formation in presence of silver nanoparticles and SDS, *Chemical engineering journal*, 237, 387-95, doi.org/10.1016/j.ccej.2013.09.026.
- [39]. Mohammadi, A., Pakzad, M., Mohammadi, A. H. & Jahangiri, A. (2018) Kinetics of (TBAF + CO<sub>2</sub>) semi-clathrate hydrate formation in the presence and absence of SDS, *Petroleum Science*, 15(2), 375-84, doi:10.1007/s12182-018-0221-6.
- [40]. Mohammadi, A. (2020). The roles TBAF and SDS on the kinetics of methane hydrate formation as a cold storage material, *Journal of Molecular Liquids*, 309:113175, doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113175.
- [41]. Roosta, H., Varaminian, F., & Khosharay, S. (2014). Experimental study of CO<sub>2</sub> hydrate formation kinetics with and without kinetic and thermodynamic promoters, *Scientia Iranica*, 21(3), 753-762.
- [42]. Gootam, D., Gaikwad, N., Kumar, R., & Kaisare, N. (2021). Modeling growth kinetics of methane hydrate in stirred tank batch reactors, *ACS Engineering Au*, 1(2), 148-59, doi.org/10.1021/acseengineeringau.1c00012.
- [43]. Bian, H., Ai, L., Heng, J. Y., Maitland, G. C. (2023). Effects of chemical potential differences on methane hydrate formation kinetics, 452:139084, doi:10.1016/j.ccej.2022.139084.
- [44]. Li, A., Jiang, L., & Tang, S. (2017). An experimental study on carbon dioxide hydrate formation using a gas-inducing agitated reactor, *Energy*, 134:629-37, doi.org/10.1016/j.energy.2017.06.023.
- [45]. Munck, J., Skjold-Jørgensen, S., & Rasmussen, P. (1988). Computations of the formation of gas hydrates, *Chemical Engineering Science*, 43(10), 2661-72, doi.org/10.1016/0009-2509(88)80010-1.
- [46]. Parrish, W. R., & Prausnitz, J. M. (1972). Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 11(1), 26-35, doi.org/10.1021/i260041a006.
- [47]. Smith, J. M. (2005) *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 8th edition, New York: McGraw-Hill, 1-741.
- [48]. McCain Jr, W. D. (1973). *Properties of petroleum fluids*, 2nd edition, McCain, William, Amazon, 1-560
- [49]. Manteghian, M., Safavi, S. M. M., & Mohammadi, A. (2013). The equilibrium conditions, hydrate formation and dissociation rate and storage capacity of ethylene hydrate in presence of 1, 4-dioxane, *Chemical engineering journal*, 217, 379-384, doi.org/10.1016/j.ccej.2012.12.014.



# The Effect of Stirrer Speed on the Kinetics of Carbon Dioxide Hydrate Formation: An experimental investigation at speeds of 0 – 10 rpm

Abolfazl Mohammadi\*

Department of Chemical Engineering, University of Bojnord, Bojnord, Iran

mohammadi.a@ub.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2023.5041.3254

Received: October/04/2022

Accepted: February/05/2023

## Introduction

The significant contribution of carbon dioxide to global warming has prompted worldwide concern due to increasing industrial activities. Over the past 159 years, the global surface temperature has risen by 0.3 to 0.6 °C. Industries such as thermal power generation, oil refining, cement production, iron and steel, and petrochemicals are major sources of atmospheric carbon dioxide.

Preventing the release of this harmful gas is crucial for Earth's future. Many developed countries are committed to reducing greenhouse gas emissions under agreements like the Kyoto Protocol, assisting developing nations in research and development [1, 2]. Various methods, including physical and chemical absorption, solid adsorption, and membrane processes, are used to capture carbon dioxide. Gas hydrates, a newer approach, are explored due to their high enthalpy of formation and potential use as secondary refrigerants [3-17].

Gas hydrates, forming ice-like compounds, result from water molecules interacting with appropriately sized gas species like methane, ethane, and carbon dioxide, creating distinct structures. However, challenges in thermodynamics and kinetics hinder industrial gas hydrate formation. Research has aimed to enhance kinetics and thermodynamics using surfactants like SDS and biobased alternatives from sunflower oil. Additives such as SDS, Tween, nanoparticles, and carbon nanotubes have also been studied for their

impact on hydrate formation kinetics [6, 17-22].

Agitator speed in a reactor has been examined for its effects on hydrate formation kinetics, revealing different optimal speeds identified by various researchers.

## Materials and Methods

Experiments conducted using a stainless-steel reactor grade 316 with a jacket, capable of withstanding pressures up to 200 bar and having an internal volume of 169 cm<sup>3</sup>. The reactor is equipped with valves for solution injection, mixture discharge, and temperature control through coolant flow. A 50% ethylene glycol-water coolant is used to minimize energy loss. Temperature and pressure sensors are employed for measurement. The kinetic experiments focus on carbon dioxide hydrate formation, involving reactor preparation, coolant injection, and pressure decrease as the process proceeds. Agitator speed's effect on kinetic parameters is investigated, revealing varying mass transfer between liquid and gas phases under different conditions.

## Results and Discussion

To investigate the effect of agitator speed on the kinetic parameters of carbon dioxide hydrate formation, distilled water was subjected to experiments under vertical and horizontal steady-state conditions and at speeds of 2, 4, and 10 rpm. The experiments were carried out at a temperature of 276.15 K and an initial

pressure of 9.2 MPa.

Figure 1 illustrates the amount of gas uptake inside the reactor (relative to one mole of water) during the carbon dioxide hydrate growth process in the steady-state condition and at speeds ranging from 2 to 10 rpm at a temperature of 276.15 K and an initial pressure of 9.2 MPa. As observed in this figure, the gas uptake level in the stagnant vertical condition is the lowest throughout the hydrate formation process compared to other conditions.

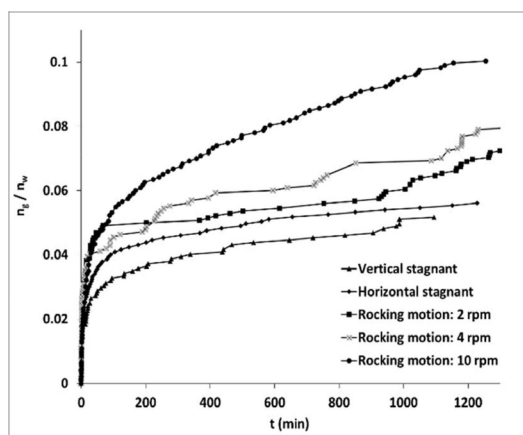


Fig. 1 The effect of the stirrer speed on the amount of gas uptake in the process of carbon dioxide hydrate formation in the stagnant state and at speeds of 2 to 10 rpm at a temperature of 276.15 K and an initial pressure of 2.9 Mpa.

The reason for the slowest kinetic hydrate formation in the stagnant vertical condition is the lower mass transfer rate compared to other conditions, resulting in the lowest gas consumption rate. Additionally, the stagnant horizontal condition exhibits higher gas absorption due to greater gas-liquid contact surface.

The use of an agitator at a speed of 2 rpm promotes fluid-phase mixing and enhances mass transfer compared to the stagnant condition, leading to increased gas absorption. In this scenario, the final amount of absorbed carbon dioxide is 27.7% higher in comparison to the vertical and horizontal steady-state conditions.

Increasing the agitator speed to 4 and 10 rpm improves liquid-phase mixing and reduces mass transfer resistance, thereby, enhancing the mass transfer coefficient and increasing gas uptake over time. The gas consumption rate at 10 rpm is 91.99 mmol/mol, indicating an increase in 4.84% and 5.78% compared

to the vertical and stagnant horizontal conditions, respectively.

## Conclusions

In this study, the effect of agitator speed on gas uptake, hydrate growth rate, storage capacity, and water-to-hydrate conversion was investigated. The results of the experiments demonstrated that the use of an agitator improved mixing and reduced mass transfer resistance, leading to an increase in the mass transfer coefficient and enhancement of kinetic parameters for hydrate formation. The best outcomes were observed with the use of an agitator at 10 rpm. At this speed, the amount of gas uptake increased by 84.4% and 78.5% compared to stagnant vertical and stagnant horizontal conditions, respectively. Additionally, the storage capacity increased by 72.7% and 67.0% compared to vertical and stagnant horizontal conditions, respectively.

## References

- Rahmani Vahid, B., Haghghi, M. (2017). Biodiesel production from sunflower oil over MgO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocatalyst: Effect of fuel type on catalyst nanostructure and performance, *Energy Conversion and Management*, 134: 290-300.
- Navaei Alvar, E., Rezaei, M., Navaei Alvar, H., Feyzallahzadeh, H., Yan, Z F. (2009). Synthesis of Nanocrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel by using ethylene diamine as precipitation agent, *Chemical Engineering Communications*, 196(11): 1417-1424, *Petroleum Research*, 20.
- Yadav, R. S., Havlica, J., Hnatko, M., Šajgalík, P., Alexander, C., Palou, M., Bartoničková, E., Boháč M., Frajkorová, F., Masilko, J., Zmrzlý, M., Kalina L., Hajdúchová, M., Enev, V. (2015). Magnetic properties of Co<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel autocombustion method and its ball milling, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 378: 190-199, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.11.027>.
- Zhang, J., Zhang, J., Cai, W., Zhang, F., Yu, L., Wu, Z., Zhang, Z. (2012). Improving electrochemical properties of spinel lithium titanate by incorporation of titanium nitride via high-energy ball-milling, *Journal of Power Sources*, 211, 133-139, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.088>.