

بررسی اثر نانولوله‌های کربنی چند جداره بر فرایند تشکیل هیدرات گاز طبیعی

احمد قضاثلو

استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۲/۳۱ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۹/۱۸

پیام‌نگار: ghozatlooa@ripi.ir

چکیده

در این تحقیق نانولوله‌های کربنی چند جداره^۱ به روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی^۲ سنتز و ساختار بلوری و ابعاد آنها به کمک آنالیزهای XRD، FTIR و SEM بررسی، و آنگاه، به منظور بررسی تأثیر آن در فرایند تشکیل هیدرات گازی به‌کار گرفته شد. به این منظور، نانوسیال حاوی نانولوله‌های کربنی چند جداره با غلظت ۱٪ وزنی تهیه شد که در جهت حصول به پایداری بلند مدت از ۱/۵ گرم عوامل فعال‌کننده سطحی SDS استفاده شد. سپس از نانوسیال حاصل در فرایند تشکیل هیدرات گاز طبیعی حاوی ۹۲/۷٪ متان تحت شرایط ۱۰۰ psi و ۲۷۷K استفاده شد. برای مقایسه نتایج، یک نمونه شاهد حاوی ۱۰۰ گرم آب مقطر حاوی ۱/۵ گرم SDS به‌کار گرفته شد. نتایج حاکی از آن‌اند که استفاده از نانولوله‌های کربنی چند جداره در آب زمان القای فرایند تشکیل هیدرات گاز طبیعی را ۵/۷٪ کاهش و ظرفیت ذخیره‌سازی را ۱۲/۵٪ افزایش می‌دهد. این موضوع شرایط را برای توجیه اقتصاد فناوری هیدرات در ذخیره‌سازی گاز طبیعی تسهیل می‌کند. به علاوه، میزان تجزیه هیدرات تشکیل شده ۲۳/۱٪ کمتر شده که امکان انتقال گاز را به مسافت‌های طولانی‌تر فراهم می‌کند.

کلیدواژه‌ها: نانولوله‌های کربنی چند جداره، هیدرات گازی، ظرفیت ذخیره سازی، پایداری، زمان القا

۱. مقدمه

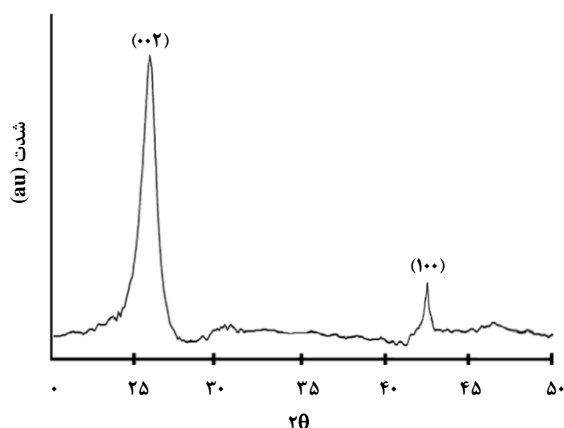
تسریع‌کننده، چون مواد فعال‌کننده سطحی و یا نانوذرات است. مهمترین پارامترهای عملیاتی عبارتند از دما، فشار، دور همزن، مقدار آب موجود در سیستم و در مواردی، حجم راکتور. مهمترین پارامترهای مرتبط با عامل تسریع‌کننده مثلاً برای نانوذرات، خواص حرارتی، هندسه، اندازه، تخلخل، غلظت و پایداری نانوذرات است. انتقال گاز طبیعی به صورت هیدرات گازی، روشی جدید در صنعت ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی به‌شمار می‌آید [۱] که در دو دهه اخیر تحقیقات پر دامنه‌ای روی آن انجام شده [۶-۲] تا مشکلاتی که بر سر راه صنعتی شدن این فرایند واقع شده‌اند، مرتفع شوند.

هیدرات‌های گازی جامداتی مانند برف‌ک‌اند که از تجمع گاز با مولکول‌های آب تحت شرایط ترمودینامیکی مساعد تشکیل می‌شود؛ به طوری که برای تشکیل هیدرات، همزمان به دمای پایین و فشار بالا نیاز است. پارامترهای مؤثر در فرایند تشکیل هیدرات شامل دو بخش پارامترهای عملیاتی و پارامترهای مرتبط با عامل

* تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، معاونت فناوری

1. Multi Walled Carbon Nanotube (MWNT)
2. Chemical Vapor Deposition (CVD)

۲/۵ سانتی‌متر و طول ۵۰ سانتی‌متر بارگذاری می‌شود و راکتور درون کوره الکتریکی قرار می‌گیرد. سپس دمای کوره به مدت ۶۵ دقیقه تا ۷۰۰ درجه سلسیوس افزایش داده می‌شود. سپس مخلوط آرگون، هیدروژن و استیلن به نسبت ۱/۵/۱۴، با دبی آرگون به میزان ۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، به داخل راکتور به مدت ۴۵ دقیقه جریان می‌یابد [۲۳]. سپس فرایند خالص‌سازی با اسید به مدت ۲۴ ساعت به کمک اسید کلریدریک با غلظت ۳۴٪ انجام شد. طیف XRD نانولوله‌های کربنی چند دیواره از طریق طیف‌نگار XRD با پرتوی به طول موج ۱/۵۴ انگستروم و ولتاژ ۴۰ kV و با شدت جریان ۳۰ mA بررسی شد (شکل (۱)).



شکل ۱. طیف XRD نانولوله‌های کربنی چند جداره.

مطابق شکل (۱)، قله‌های شاخص طیف XRD مربوط به نانولوله‌های کربنی شامل دو قله در ناحیه ۲۶/۵ درجه و ۴۳ درجه، به ترتیب، مربوط به دسته صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) در شکل (۱)، به خوبی بارز است [۲۲]. برای آنالیز FTIR از طیف‌نگار FTIR در محدوده طول موج 500 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} با دقت 5 cm^{-1} استفاده شد (شکل (۲)).

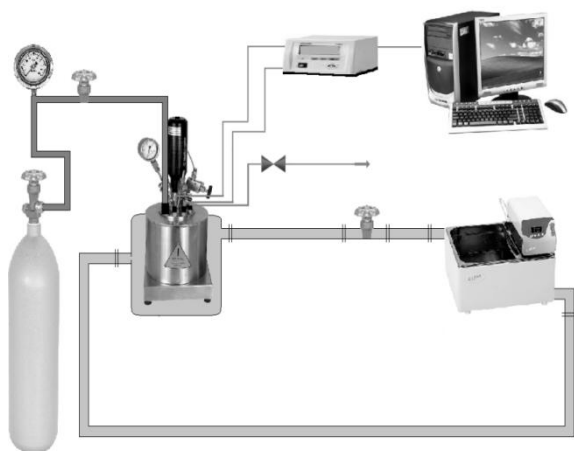
قله شاخص FTIR نانولوله‌های کربنی چند جداره در ناحیه طول موج 1560 cm^{-1} است که به پیوند دو گانه کربن-کربن با هیبرید Sp^2 مربوط و حاکی از ساختار آروماتیکی آن است [۲۴] که در شکل (۲) به خوبی بارز است. تصویر SEM نانولوله‌های کربنی توسط میکروسکوپ الکترونی SEM با قدرت تفکیک ۲۰ KV گرفته شد (شکل (۳)) که حاکی از هندسه استوانه‌ای ساختار نانولوله‌های کربنی چند جداره است.

از مشکلاتی که معمولاً رو در روی صنعتی شدن فرایند تشکیل هیدرات قرار دارند، می‌توان به سه عامل پایین بودن ذخیره‌سازی، زمان القای طولانی و پایداری کم هیدرات تشکیل شده اشاره کرد. در سال‌های اخیر، محققان بهبود دهنده‌های متفاوتی را برای فرایند تشکیل هیدرات معرفی کرده‌اند که بیشتر آنها عوامل فعال‌کننده سطحی و مواد آب‌دوست بوده‌اند [۷]. از مزایای این مواد افزودنی می‌توان به افزایش سرعت تشکیل هیدرات [۸ و ۱۰]، کاهش فشار در تشکیل هیدرات [۱۱-۱۲]، افزایش پایداری [۱۳-۱۵] و افزایش چگالی انباشتگی اشاره کرد [۱۶-۱۸]. فرایند تشکیل هیدرات در سطح مشترک آب و گاز اتفاق می‌افتد. نظر به این‌که فرایند تشکیل هیدرات فرایندی گرمازا و انتقال جرم هم برای ورود گاز به آب یک پدیده بدیهی است، تقویت فرایندهای انتقال گرما و جرم می‌تواند در تسهیل فرایند تشکیل هیدرات گازی بسیار مؤثر باشد [۱۹]. برای تقویت انتقال جرم می‌توان از همزن بهره گرفت که به اعتبار تلاطمی که پیش می‌آید، انتقال جرم افزایش می‌یابد. در مطالعات مختلف مشاهده شده که از روش اختلاط الاکلنگی [۲۰] یا همزن مغناطیسی [۲۱] نیز بهره گرفته شده است. از سوی دیگر، نانوساختارها به دلیل برخورداری از ابعاد کوچک، سطح انتقال جرم را افزایش می‌دهند و جایگاههای فعال بیشتری برای هسته‌زایی اولیه در فرایند تشکیل هیدرات فراهم می‌آورند. با توجه به گرمازا بودن فرایند تشکیل هیدرات گازی، خروج گرما از سیستم در خلال فرایند مسئله بسیار مهمی است که باید مورد توجه قرار گیرد. به این منظور، معمولاً از راکتور پوشش‌دار استفاده می‌شود. برای تسریع انتقال گرما در داخل راکتور به دیواره آن، از موادی استفاده می‌شود که موجب افزایش انتقال حرارت در داخل راکتور شود. در این میان، اغلب نانوذرات آب را به نانوسیالی با ضریب انتقال بالای گرما تبدیل می‌کنند [۲۲]. در این تحقیق از نانولوله‌های کربنی چند جداره در فرایند تشکیل هیدرات گاز طبیعی بهره گرفته شده است که با توجه به ارتقای ضریب حرارت در نانو سیال تشکیل شده، انتقال گرما در داخل راکتور بهتر انجام خواهد شد.

۲. سنتز نانولوله‌های کربنی چند جداره و آنالیز ساختاری

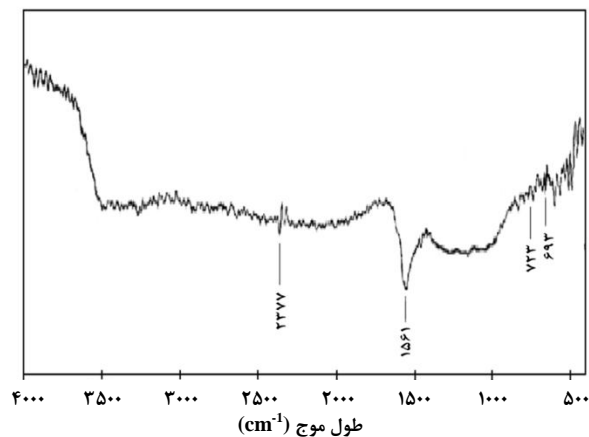
ابتدا نانولوله‌های کربنی به روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD) بر روی یک بستر کاتالیستی رشد داده و سنتز شد. به این ترتیب که ابتدا ۰/۱ گرم از کاتالیست در یک راکتور شیشه‌ای کوارتز به قطر

راکتور درون یک پوشش تفلونی فرو رفت و مخلوط آب/ اتیلن گلیکول به عنوان ماده خنک کننده درون پوشش و اطراف راکتور از طریق یک چرخشگر با دقت ± 0.1 K در گردش بود. دو شیر سوزنی برای ورود و خروج گاز بر روی در راکتور تعبیه شده و راکتور به یک همزن مکانیکی مجهز است که یک ناظم الکتریکی دور همزن را در محدوده ۱۰۰ rpm تا ۱۰۰۰ rpm تنظیم می‌کند. در شکل (۴) طرح نموداری سیستم آزمایشگاهی تشکیل هیدرات را مشاهده می‌کنید.

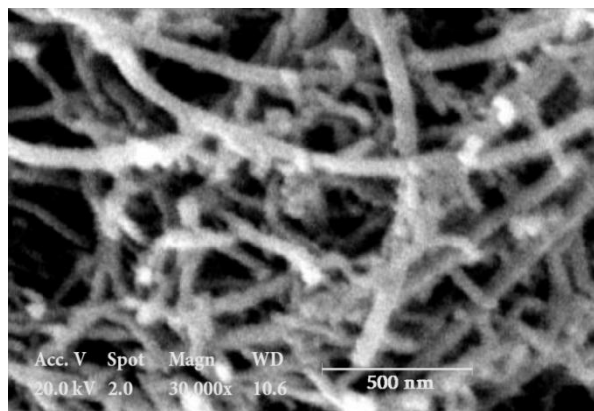


شکل ۴. طرح نموداری سیستم آزمایشگاهی مطالعه فرایند تشکیل هیدرات گازی.

اندازه‌گیری دمای درون راکتور با یک حسگر دمایی با دقت ± 0.1 K مجهز به سامانه ثبت دما به صورت پالس الکتریکی و ارسال به نرم افزار انجام می‌دهد. برای اندازه‌گیری فشار محفظه راکتور از یک فشار سنج تا محدوده عملکرد ۱۴۰ bar مجهز به سامانه پالس الکتریکی با دقت ± 0.1 bar استفاده شد که فشار لحظه‌ای را به یک نرم افزار ارسال می‌کند. برای انجام آزمایش تشکیل هیدرات گازی، ابتدا محفظه درون راکتور با آب مقطر و محلول ۳۰٪ استن به خوبی شسته می‌شود. سپس به کمک جریان هوا، آب از سطوح داخلی و خارجی راکتور حذف و محفظه درون کوره در دمای ۳۱۳ کلون به مدت ۳۰ دقیقه قرار می‌گیرد تا کاملاً خشک شود. سپس راکتور از کوره خارج می‌شود و در مدت زمان ۱۰ دقیقه به دمای محیط می‌رسد. پس از سرد شدن راکتور، مقدار ۱۰۰ گرم از نانوسیال، به دقت درون راکتور اضافه و در راکتور بسته می‌شود.



شکل ۲. طیف FTIR نانولوله‌های کربنی چند جداره.



شکل ۳. تصویر SEM نانولوله‌های کربنی چند جداره.

۳. تهیه نانوسیال و سیستم آزمایشگاهی تشکیل هیدرات

در این تحقیق از نانولوله‌های کربنی چند جداره با غلظت ۱٪ وزنی برای تسهیل فرایند تشکیل هیدرات استفاده شد. به این ترتیب که ابتدا ۱ گرم از نانولوله‌های کربنی سنتز شده به آرامی به ۹۹ گرم آب وایونیده اضافه شد. سپس به منظور حصول پایداری نانولوله‌های کربنی در آب، در حالیکه مخلوط کاملاً هم زده می‌شد، میزان ۱/۵ گرم از عوامل فعال کننده سطحی SDS به آرامی اضافه و مخلوط ۱۵ دقیقه کاملاً مخلوط شد. سپس برای حصول پراکندگی یکنواخت نانوساختار در آب، مخلوط به مدت ۴۵ دقیقه در حمام فراصوتی قرار گرفت. سرانجام، نانوسیال بعد از مدت ۴۸ ساعت و حصول اطمینان از فقدان رسوب، در فرایند تشکیل هیدرات گازی قرار گرفت. فرایند تشکیل هیدرات گازی در یک راکتور استیل مدل پار با حجم ۶۰۰ میلی لیتر انجام شد. به منظور کنترل دمای فرایند،

پایین آورده می‌شود و برای رسیدن سیستم به تعادل در این دما، مدت ۱ ساعت در آن حالت باقی می‌ماند. سپس طی ۱۰ ساعت، تغییرات فشار ثبت شده و مقدار گاز آزاد شده بر اثر تجزیه محاسبه و به صورت درصد تجزیه هیدرات بیان می‌شود.

۴. بحث و نتایج

۴-۱ تشکیل هیدرات گازی با آب / نانولوله‌های کربنی چند

جداره

گاز به کار رفته در این آزمایش گازی طبیعی است که ترکیبات آن در جدول (۱) درج شده‌اند.

به منظور بررسی اثر نانوسیال، ابتدا فرایند تشکیل هیدرات در حضور نمونه شاهد حاوی ۱۰۰ گرم آب و ۱/۵ گرم عوامل فعال‌کننده سطحی انجام شد. در ادامه، نتایج حاصل از اثر نانولوله‌های کربنی چند جداره بر فرایند تشکیل هیدرات گاز طبیعی بررسی شد. نمودار مقایسه تغییرات فشار و دمای راکتور برحسب گذشت زمان را، به ترتیب، در شکل‌های (۵) و (۶) مشاهده می‌کنیم.

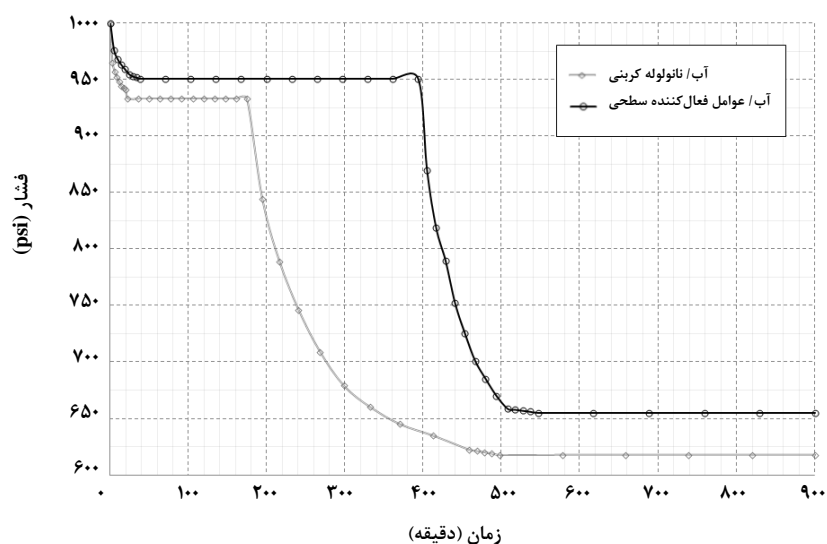
مطابق شکل (۵)، با حضور نانولوله‌های کربنی فشار راکتور در ۲۰ دقیقه اول تا ۹۳۳ psi افت کرد. این کاهش فشار اولیه ناشی از انحلال جزئی گاز درون آب و نیز به واسطه کاهش ابتدایی دمای راکتور است که در شکل (۶) به خوبی بارز است. سپس، فشار تا دقیقه ۱۷۴ ثابت می‌ماند که حاکی از سپری شدن زمان القاست که از تفاضل زمان انتهایی و ابتدایی ثابت ماندن فشار محاسبه می‌شود. بنابراین، زمان القا ۱۵۱ دقیقه است. این زمان بدون حضور نانولوله‌های کربنی حدود ۳۵۵ دقیقه به دست آمد. بنابراین، مشاهده می‌شود که نانولوله‌های کربنی چند جداره ۵/۵٪ زمان القای فرایند تشکیل هیدرات را کاهش داده‌اند. این کاهش زمان القا را می‌توان ناشی از وجود هسته‌های ناهمگن با ابعاد نانومتری دانست که به اعتبار آنها نانولوله‌های کربنی جایگاههای فعال زیادی را برای پدیده هسته‌زایی فراهم می‌آورند.

سپس شیرهای ورودی و خروجی همزمان باز می‌شوند و مقدار کافی از گاز طبیعی به آرامی وارد راکتور می‌شود تا از طریق پدیده جاروب کردن، هوای محبوس درون راکتور تخلیه شود. پس از اطمینان از تخلیه کامل درون راکتور از هوا، شیر خروجی بسته می‌شود و دمای راکتور و محتویات آن به واسطه مایع سردساز اطراف آن تا دمای ۴ درجه سلسیوس کاهش می‌یابد. سپس گاز به آرامی به راکتور تزریق می‌شود تا زمانی که فشار گاز درون راکتور به شرایط فشاری در بالای فشار تعادلی هیدرات برسد؛ عمل تزریق گاز و تحت فشار قرار دادن راکتور تا ۱۰۰۰ psi انجام می‌شود و پس از آن شیر ورودی گاز به راکتور بسته و تزریق گاز قطع می‌شود. در ابتدا می‌توان به کمک رابطه $n=PV/zRT$ مقدار مول اولیه گاز درون راکتور را محاسبه کرد. در این رابطه، z ضریب تراکم‌پذیری گاز مورد نظر و از معادله حالت پنگ رابینسون قابل محاسبه است. بر این اساس، مقدار مول گاز در شرایط اولیه راکتور ۱/۵۸۶ مول به دست آمد. یکی از عامل‌های مهم در استفاده از هیدرات برای ذخیره‌سازی و انتقال گاز، ظرفیت ذخیره‌سازی گاز، به شکل هیدرات است که بر اساس نسبت حجم گاز موجود در هیدرات در شرایط استاندارد به واحد حجم هیدرات بیان می‌شود. با اعمال مقادیر استاندارد و بهره‌گیری از رابطه $n=PV/zRT$ ، رابطه $V/V=23.643p.c/Mw$ برای ظرفیت ذخیره‌سازی به دست می‌آید که در آن V/V حجم گاز به حجم هیدرات، ρ چگالی هیدرات، c کسر مولی گاز درون هیدرات، Mw وزن مولکولی هیدرات است. با جایگذاری مقادیر مربوطه در رابطه V/V ، حداکثر ظرفیت ذخیره‌سازی در فرایند تشکیل هیدرات برای متان خالص ۱۷۰ تا ۱۸۰ حجم به حجم است [۲۵ و ۲۶].

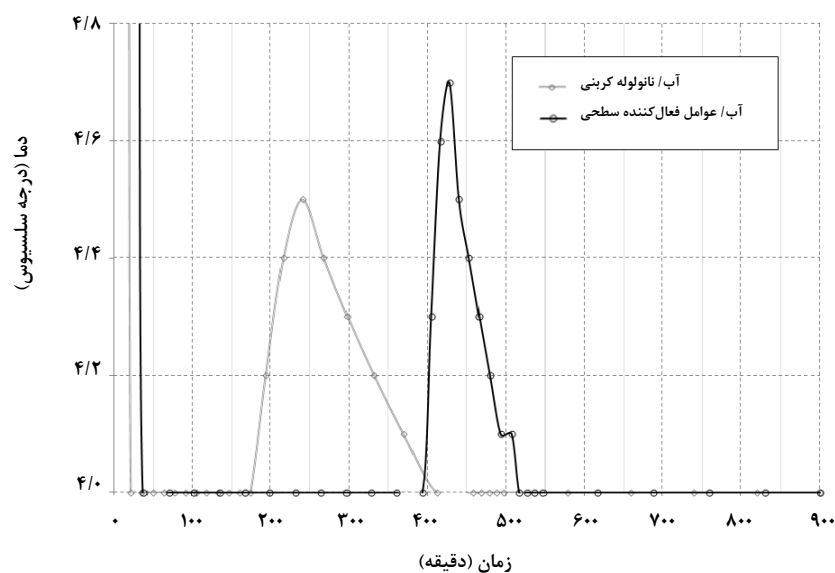
پس از ذخیره‌سازی گاز درون هیدرات، پایداری آن از اهمیت خاصی برخوردار است. برای این که هیدرات در فشار نزدیک به فشار جوئی پایدار باقی بماند، باید تا دمای ۱۰- درجه سلسیوس سرد شود [۲۷]. بنابراین، به منظور بررسی میزان پایداری هیدرات تشکیل یافته پس از اتمام فرایند تشکیل هیدرات، دمای راکتور تا ۱۰- درجه سلسیوس

جدول ۱. ترکیب گاز طبیعی خوراک (%).

اکسیژن	کربن دی‌اکسید	نیتروژن	نرمال پنتان	ایزو پنتان	نرمال بوتان	ایزو بوتان	پروپان	اتان	متان	اجزا
۰/۷۱۹	۰/۸۱۲	۰/۲۱۳	۰/۱۱۹	۰/۲۱۳	۰/۲۲۴	۰/۳۵۱	۱/۰۸	۳/۱۱۳	۹۲/۶۷	(%)



شکل ۵. مقایسه تغییرات فشار با زمان برای آب/ نانولوله‌های کربنی چند جداره با نمونه شاهد.



شکل ۶. مقایسه تغییرات دما با گذشت زمان برای آب/ نانولوله‌های کربنی چند جداره و نمونه شاهد.

آن که ضریب انتقال گرمای نانوسیال بالاست، میزان افزایش دما در این حالت کمتر و کنترل دمایی بهتری صورت گرفته است. در نتیجه، سرعت فرایند بالا رفته و به تبع آن مدت زمان تشکیل هیدرات کاهش می‌یابد. افت فشار دوم در راکتور بعد از زمان القا اتفاق می‌افتد که حاکی از رشد بلورها و تشکیل هیدرات است. در نمونه شاهد افت فشار ثانویه تا فشار ۶۵۸/۷ psi ادامه دارد که حاکی از تبدیل ۰/۵۷۱ مول گاز به هیدرات است، حال آنکه این مقدار در حضور نانوسیال استفاده شده به ۶۲۲/۴ psi رسید که نشانگر تبدیل ۰/۶۳۴ مول از گاز به هیدرات است.

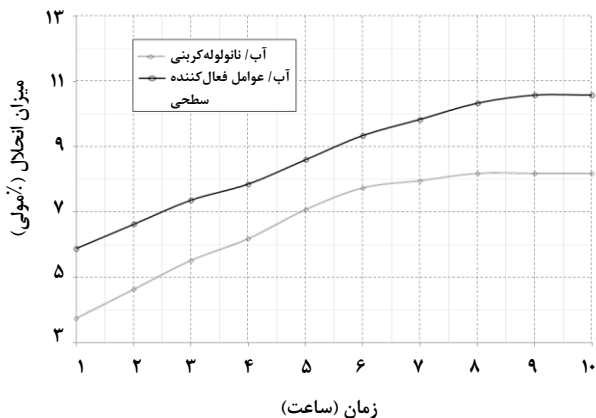
همچنین، مطابق شکل (۶)، دامنه و شدت تغییرات دمائی با حضور نانولوله‌های کربنی کمتر شده که در نتیجه آن افزایش ضریب انتقال گرمایی آب از طریق نانولوله‌های کربنی بوده و طی آن گرما هرچه سریع‌تر از راکتور خارج می‌شود. شکل (۶) حاکی از آن است که سرعت خروج گرما در راکتور در ۲ مقطع افزایش یافته است. مقطع اول، مربوط به کاهش ابتدایی دمای راکتور است که نشان می‌دهد دمای راکتور در حضور نانوسیال سریع‌تر کاهش یافته است. مقطع دوم مربوط به زمانی است که گرمای حاصل از فرایند هسته‌زایی و تشکیل هیدرات در راکتور آزاد می‌شود که با توجه به

۲-۴ ظرفیت ذخیره‌سازی و پایداری هیدرات

با توجه به ترکیب گاز طبیعی به کار رفته، جرم مولکولی هیدرات تشکیل شده $17/8 \text{ kg/kmol}$ و چگالی آن $910/41 \text{ kg/m}^3$ به دست آمد که با نشاندن آن در رابطه $V/V=23.643\rho.c/Mw$ ظرفیت ذخیره‌سازی به دست خواهد آمد. ظرفیت ذخیره‌سازی برای نمونه شاهد $124/3$ محاسبه شد، حال آنکه با حضور نانولوله‌های کربنی این مقدار به $139/8$ حجم به حجم افزایش یافت که افزایش $12/5\%$ میزان ذخیره‌سازی را نشان می‌دهد. این امر اغلب به دلیل افزایش مقدار گاز حل شده درون سیال در طی فرایند انحلال است. زیرا با توجه به شکل (۵)، افت فشار در مرحله القا برای نمونه نانوسیال از نمونه شاهد کمتر است، که از انحلال بیشتر گاز در نانوسیال حکایت می‌کند. نانولوله‌های کربنی تعداد بیشتری از هسته‌های ناهمگن در فرایند هسته‌زایی نیز فراهم آورده‌اند که موجب می‌شود گاز بیشتری به صورت بلورهای هیدرات درون مولکول‌های آب جای گیرند.

برای بررسی میزان پایداری هیدرات تشکیل شده پس از خاتمه فرایند هیدرات، ابتدا دمای راکتور به کمک چرخشگر تا -10 درجه سلسیوس کاهش می‌یابد، سپس شیر خروجی راکتور باز می‌شود تا گازهای اضافی راکتور خارج شوند و فشار راکتور به فشار جوّ تقلیل یابد. در ادامه، در طول مدت ۱۰ ساعت فشار نسبی داخل راکتور به صورت لحظه‌ای ثبت می‌شود. از فشار لحظه‌ای راکتور مقدار مول آزاد شده در هر لحظه محاسبه و درصد کاهش مول گاز درون هیدرات محاسبه می‌شود. درصد تجزیه هیدرات در حضور نانولوله‌های کربنی چند جداره با نمونه شاهد مقایسه و در شکل (۷) مشاهده می‌شود.

در شکل (۷) روند تجزیه هیدرات تشکیل شده در حضور نانوسیال به کار رفته مشاهده و با نمونه شاهد مقایسه می‌شود. همانطور که می‌بینیم، هیدرات تشکیل شده در حضور نانولوله‌های کربنی چند جداره از پایداری بیشتری برخوردار است به طوری که در مدت ۸ ساعت $1/8\%$ آن تجزیه شده و پس از آن به واسطه پدیده خودنگهداری هیدرات، کاملاً پایدار مانده‌اند؛ حال آنکه هیدرات‌های تشکیل شده در حضور عوامل فعال‌کننده سطحی در مدت ۹ ساعت $10/6\%$ تجزیه شده‌اند و پس از آن به پایداری می‌رسند. بنابراین، مشاهده می‌شود که حضور نانولوله‌های کربنی چند جداره می‌تواند درصد تجزیه هیدرات تشکیل شده را تا $1/23\%$ کاهش دهد و از این رو نیز به تسهیل در حمل و نقل هیدرات می‌شود.



شکل ۷. آهنگ تجزیه هیدرات گاز در آب/ نانولوله‌های کربنی چند جداره و نمونه شاهد.

۵. نتیجه‌گیری کلی

فرایند تشکیل هیدرات گاز طبیعی در حضور نانولوله‌های کربنی چند جداره انجام و مشاهده شد که تنها 1% وزنی نانولوله‌های کربنی زمان فرایند القا را در تشکیل هیدرات گاز طبیعی $57/5\%$ کاهش می‌دهد. نیز مشاهده شد که نانولوله‌های کربنی تأثیر بسزایی در تسهیل انتقال گرما در داخل راکتور دارند و موجب می‌شوند این فرایند با کیفیت بهتر و سرعت بیشتری انجام شود. همچنین نانولوله‌های کربنی ظرفیت ذخیره‌سازی گاز طبیعی در هیدرات را به میزان $12/5\%$ افزایش می‌دهند و این افزایش در حالی است که میزان تجزیه هیدرات تا $1/23\%$ کاهش نشان می‌دهد که بیانگر ذخیره‌سازی با حجم بیشتر (حمل و نقل مؤثرتر) و در عین حال با اتلاف کمتر گاز در حین انتقال در مسیرهای طولانی و در نتیجه تسهیل فرایند تشکیل هیدرات است.

مراجع

- [1] Thomas, S., Dawe, R. A., "Review of ways to transport natural gas energy from countries which do not need the gas for domestic use", Energy 28, 1461-1477, (2003).
- [2] Wu, C., Jiang, K., Li, Y. X., Shi, Z. Z., Song, G. C., Duan, R., "Kinetics of methane gas hydrate formation with microscale sand in an autoclave with windows", Fuel, 209, 1 85-95, (2017).
- [3] Wang, H., Crutchley, G. J., Stern, T., "Gas hydrate formation in compressional, extensional and un-faulted structural settings – Examples from New Zealand's Hikurangi margin", Marine and Petroleum Geology, 88, 69-80, (2017).

- [4] Degterev, A. K., "Influence of gas hydrate formation on methane seeps at the bottom of water reservoirs", *Russian Geology and Geophysics*, 58(9), 1101-1105, (2017).
- [5] Jeevan, J., Sanyam, D., "Investigation on excess gas method for synthesis of methane gas hydrates", *Natural Gas Science and Engineering*, 42, 203-215, (2017).
- [6] Khlebnikov, V. N., Antonov, S. V., Mishin, A. S., "Major factors influencing the generation of natural gas hydrate in porous media", *Natural Gas Industry B*, 11, 1-7, (2017).
- [7] 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).
- [8] Zhong, Y., Rogers, R., "Surfactant Effects on Gas Hydrate Formation", *Chem. Eng. Sci.*, 55, 4177- 4187, (2000).
- [9] Sun, Z., Wang, R., Ma, R., Guo, K., Fan, S., "Natural Gas Storage in Hydrate with the Presence of Promoters", *Energy Conv. & Management*, 44, 2733-2742, (2003).
- [10] Guo, Y., Fan, S., Guo, K., Chen, Y., "Storage Capacity of Methane in Hydrate Using Calcium Hypochlorite as Additive", 4th international Conference on Gas Hydrates, Yokohama, (2002).
- [11] Sun, Z. G., Ma, R. S., Wang, R. Z., Guo, K. H., Fan, S. S., "Experimental studying of additives effects on gas storage in hydrate", *Energy Fuels*, 17, 1180-1185, (2003).
- [12] Ganji, H., Manteghian, M., Rahimi Mofrad, H., "Effect of mixed compounds on methane hydrate formation and dissociation rates and storage capacity", *Fuel Processing Technology*, 88, 891-895, (2007).
- [13] Lin, W., Chen, G. J., Sun, C. Y., Guo, X. Q., Wu, Z. K., Liang, M. Y., "Effect of Surfactants on the Formation and Dissociation Behavior of Methane Hydrate", *Chem. Eng. Sci.*, 59, 4449-4455, (2004).
- [14] Ganji, H., Manteghian, M., Sadaghiani, K., Omidkhah, M. R., Rahimi Mofrad, H., "Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity", *Fuel*, 86, 434-441, (2007).
- [15] Ganandran, N., Amin, R., "The Effect of Hydrotropes on Gas Hydrates Formation", *Petrol Sci. Eng.*, 40, 37-46, (2003).
- [16] Han, X., Wang, S., Chen, X., Liu, F., "Surfactant Accelerates Gas Hydrate Formation", 4th international Conference on Gas Hydrates, Yokohama, (2002).
- [17] Karaaslan, U., Uluneye, E., Parlaktuna, M., "Effect of an Anionic Surfactant on Different Type of Hydrate Structures", *Petrol. Sci. Eng.*, 35, 49-57, (2002).
- [18] Yoshikawa, K., Kondo, Y., Kimura, T., Fujimoto, T., "Production method for hydrate and device for proceeding the same", U.S. patent, 1, 12-23, (2003).
- [19] Manteghian, M., Mousavi Safavi, S. M., Mohammadi, A., "The equilibrium conditions, hydrate formation and dissociation rate and storage capacity of ethylene hydrate in presence of 1,4-dioxane", *Chemical Engineering Journal*, 217, 379-384, (2013).
- [20] Park, S., Anym, E., Lee, S., Chun, W., Kim, N., "Characteristics of methane hydrate formation in carbon nanofluids", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 443-448, (2013).
- [21] Ghozatloo, A., Shariaty-Niasar, M., Rashidi, A. M., "Preparation of nanofluids from functionalized graphene by new alkaline method and study on the thermal conductivity and stability", *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 42, 89-94, (2013).
- [22] Zhang, H., Lin, G., Zhou, Z., Dong, X., Chen, T., Zhang, H., Lin, G., Zhou, Z., "Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H₂ adsorbing system", *Carbon*, 40, 2429-2436, (2002).
- [23] Manikandan, D., Mangalaraja, R. V., "Montmorillonite carbon nanotube nanofillers by acetylene decomposition using catalytic CVD", *Applied Clay Science*, 71, 37-41, (2013).
- [24] Peng, M., Jang, K., Ben, T., "Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent", *Carbon*, 44, 3232-3238, (2006).
- [25] Carroll, J., *Natural Gas Hydrates, Second Edition: A Guide for Engineers*, 2nd Edition, ISBN-10: 0750684909, Gulf Professional, USA, (2009).
- [26] Dendy, E., Carolyn, Jr., "Clathrate Hydrates of Natural Gases", Third Edition, CRC Press, USA, 15-49, (2008).
- [27] Okutani, K., Kuwabara, Y., Mori, Y. H., "Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using methane and sodium alkyl sulfates", *Chem. Eng. Sci.*, 63, 183-194, (2008).