

# بررسی اثر نانوساختار فولرن بر فرآیند تشکیل هیدرات گاز طبیعی

احمد قضاتلو<sup>۱\*</sup>، مجتبی شریعتی نیاسر<sup>۲</sup> و محسن حسینی<sup>۲</sup>

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- آزمایشگاه پدیده‌های انتقال و فناوری نانو، دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۲/۱۶

## چکیده

در این مقاله نانوساختار فولرن توسط فرآیند کراشمر- هافمن با مکانیسم قوس الکتریکی در محیط آزمایشگاهی سنتز شد. به منظور استفاده در فرآیند تشکیل هیدرات گازی و بررسی تاثیر آن بر راندمان فرآیند و حجم ذخیره‌سازی، ابتدا نانوسیال با غلظت ۱٪ وزنی تهیه شد. از آنجائی‌که فولرن در آب پایدار نیست، از سورفکتانت SDS استفاده گردید و مشاهده شد نانوسیال مربوطه دارای پایداری خوبی است. در فرآیند تشکیل هیدرات از گاز طبیعی حاوی ۹۲/۶٪ متان، نانوسیال حاوی فولرن ضمن تسریع در فرآیند انحلال گاز در آب، زمان القای فرآیند را ۵۳/۲٪ کاهش می‌دهد. فولرن به دلیل وجود حفرات انگسترومی در ساختار کروی خود مکان مناسبی جهت نگهداری مولکول‌های گاز است. به همین دلیل ظرفیت ذخیره‌سازی گاز درون هیدرات را ۵/۵٪ افزایش می‌دهد. همچنین علی‌رغم اینکه حضور نانوساختارهای فولرنی موجب کاهش ۱/۳٪ پایداری هیدرات شده، ولی در کل حضور این نانوساختارها موجب افزایش میزان گاز باقی‌مانده در هیدرات پس از رسیدن به پدیده خودنگهداری و پایداری کامل می‌شود.

## کلمات کلیدی: فولرن، هیدرات گاز طبیعی، زمان القاء، ذخیره‌سازی، پایداری

## مقدمه

هستند که به آن "یخ شعله‌ور" می‌گویند، و به‌طور طبیعی در رسوب کف اقیانوس‌ها و به‌صورت منجمد در مناطق قطبی وجود دارند. فشار و دمای مناسب، وجود مولکول آب و وجود مولکول گاز از شرایط ضروری برای تشکیل هیدرات می‌باشد [۱]. نیاز روز افزون برای ارائه روش‌های آسان برای ذخیره‌سازی و حمل و نقل گاز طبیعی محققان را بر آن داشت تا به دنبال راهکارهایی نو در این زمینه باشند. از طرفی از خاصیت هیدرات می‌توان برای ذخیره‌سازی و انتقال گاز نیز استفاده کرد [۲].

هیدرات گازی، جامد بلوری است که در آن مولکول‌های آب اطراف مولکول‌های گاز را احاطه کرده‌اند. گازهای زیادی وجود دارند که ساختار مناسبی برای تشکیل هیدرات دارند که از آن جمله می‌توان به دی اکسیدکربن، سولفید هیدروژن و هیدروکربن‌های کم کربن مانند متان و اتان اشاره کرد. هیدرات‌های گازی اغلب از نوع هیدرات متان

از این رو قابلیت هیدرات گازی در ذخیره‌سازی گاز طبیعی به میزان زیاد، باعث شد از این فناوری برای اهداف ذخیره‌سازی و حمل و نقل گاز به مناطق مختلف و همچنین به‌عنوان رقیبی برای روش‌های مایع‌سازی و تراکم کردن شده است [۳]. فرآیند ذخیره‌سازی گاز طبیعی در هیدرات یکی از جدیدترین شیوه‌های ارائه شده در این زمینه می‌باشد که با توجه به مشکلات پیش رو، هنوز به مرحله صنعتی نرسیده است [۴]. از پارامترهای مهمی که بر امکان‌پذیری و توجیه اقتصادی فرآیند تاثیر به‌سزایی دارد می‌توان به میزان ذخیره‌سازی گاز، زمان القاء، سرعت تشکیل و همچنین پایداری هیدرات‌های تشکیل شده اشاره نمود [۵].

در چند دهه اخیر، تحقیقات بسیاری در این زمینه انجام شده که در آنها از مواد متفاوتی به‌عنوان بهبود دهنده فرآیند هیدرات استفاده شده است [۶-۸]. در تحقیقی اثر سدیم دو دسیل سولفات بر روی گاز طبیعی حاوی ۹۳٪ متان، به این نتیجه رسیدند که در غلظت ۳۰۰ ppm بیشینه مقدار هیدرات وجود دارد [۹]. همچنین اثر مواد فعال سطحی یونی (سدیم دودسیل سولفات)، غیریونی (دودسیل پلی ساکاراید گلایکوسید) و سیکلپنتان بر هیدرات گازی حاوی ۹۲٪ متان بررسی و نتیجه شد که اثر ماده فعال سطحی یونی بسیار بیشتر از غیر یونی است [۱۰]. محققان دیگری دریافته‌اند که افزودن سدیم دو دسیل سولفات، باعث می‌شود مقدار هیدرات متان به ۹۷٪ مقدار تجربی خود برسد [۱۱]. از این رو بیشترین مواد استفاده شده در فرآیند تشکیل هیدرات گازی بر روی سورفکتانت‌ها متمرکز شد و نتایج مناسبی نیز به‌دست آمد [۹-۱۸].

ضریب هدایت حرارتی نانوذرات بیشتر از آب است. لذا حضور مقدار کمی از آنها درون آب علاوه بر افزایش سطح انتقال حرارت، انتقال حرارت در سیالات را به مقدار قابل توجهی افزایش می‌دهد [۱۹]. بنابراین نانوسیال‌ها می‌توانند گزینه مناسبی

برای استفاده در فرآیند تشکیل هیدرات گازی باشند. در سال ۲۰۱۰ برای اولین بار از نانوذرات در فرآیند تشکیل هیدرات استفاده شد [۲۰] و سپس تحقیقات گسترده‌ای در خصوص اثر نانوذرات مختلف در فرآیند تشکیل هیدرات گازی انجام شد که نتایج بسیار خوبی به دست آمد [۲۱-۲۵]. ولی استفاده از فولرن به عنوان یک نانوساختار کروی بدون بعد کمتر مورد توجه قرار گرفته است. فولرن یک ساختار کروی از کربن است که در سال ۱۹۸۵ کشف شد [۲۶]. این نانوساختار کربنی شبیه یک توپ فوتبال بوده و شامل ۶۰ یا ۷۰ اتم کربن است به طوری که در ساختار ۶۰ کربنی آن که ۲۰ شش‌وجهی و ۱۲ پنج‌وجهی روی یک سطح کروی منظم، قرار دارند [۲۷]. در ساختار فولرن هر کربن فولرن، دارای فضای هیبریدی SP2 است [۲۸] و با سه اتم دیگر، پیوندهای سیگما تشکیل می‌دهد [۲۹]. با توجه به وجود خلل و فرج موجود در ساختار فولرن این ساختار برای جذب مولکول‌های گاز و ذخیره‌سازی آنها درون حفرات نانومتری بسیار مناسب است. از این رو در این تحقیق تاثیر آن در فرآیند تشکیل هیدرات گاز مورد بررسی قرار می‌گیرد.

هدف از انجام این تحقیق بهره مندی از ساختار متخلخل با سطح انتقال حرارت و انتقال جرم بسیار زیاد فولرن برای ذخیره‌سازی گاز می‌باشد چراکه وجود چنین خواصی در فولرن برای فرآیند هیدرات بسیار مطلوب و مفید است. بدین منظور ابتدا نانوساختار فولرن با هندسه کروی توسط فرایند کراشمر- هافمن سنتز شده و پس از بررسی و اثبات ساختار نانویی آن توسط آنالیزهای XRD و SEM به‌صورت نانوسیال با غلظت ۱٪ وزنی به آب اضافه و توسط سورفکتانت SDS پایدار شد. نانوسیال فولرنی در فرآیند تشکیل هیدرات گاز طبیعی در شرایط ۱۰۰۰ psi و ۴ °C مورد استفاده قرار گرفت. سپس ابعاد مختلف فرایند تشکیل هیدرات در حضور فولرن مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و نتایج آن با نمونه شاهد حاوی آب خالص مقایسه شد.

## تهیه مواد شیمیایی و نانو ساختار

۴۰ kV و با جریان ۳۰ mA مورد بررسی قرار گرفت که در شکل (۱) آمده است. با توجه به شکل (۱) پیک‌های شاخص طیف XRD مربوط به فولرن که شامل سه پیک بلند و نسبتاً باریک در نواحی ۱۰ و ۱۷ و ۲۱ درجه می‌باشد [۳۰] به خوبی آشکار شده است. همچنین تصویر SEM فولرن توسط میکروسکوپ الکترونی SEM از شرکت Hitachi مدل S-4200 با قدرت ۲۰ kV گرفته شد که در شکل (۲) آمده است. با توجه به شکل (۲) ملاحظه می‌شود که فولرن سنتز شده به صورت کلوخه‌های کروی و شبه کروی می‌باشد. مقداری از این کلوخه‌ها توسط فرآیند اولتراسونیک در آب از یکدیگر باز می‌شوند ولی مشاهده می‌گردد که به‌طور کلی ساختارهای کروی فولرن به خوبی تشکیل شده‌اند.

## تهیه و استفاده نانو سیال در فرآیند هیدرات گازی

به منظور تهیه نانو سیال ۱٪ وزنی، ابتدا ۱ گرم از پودر فولرن به صورت کاملاً خشک به ۹۹ g آب دیونیزه اضافه شد. سپس برای پایداری فولرن درون آب، ۱/۵ g سورفکتانت SDS تحت اختلاط آرام به تدریج به آب اضافه شد. سپس به مدت ۴۵ min در حمام اولتراسونیک قرار داده شد تا کلوخه‌های فولرن به خوبی از یکدیگر باز شده و درون سیال توزیع شوند.

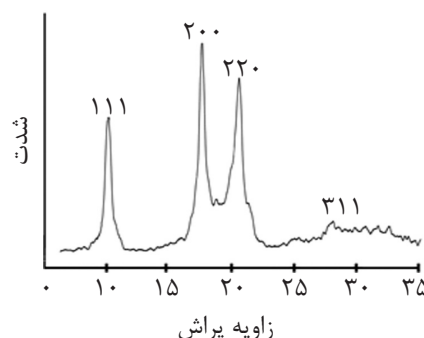
گاز طبیعی حاوی ۹۲/۷٪ متان از شرکت Air Product به عنوان خوراک مورد استفاده قرار گرفت. ترکیبات این گاز در جدول (۱) بیان شده است. در تشکیل هیدرات از آب دیونیزه شرکت بحر زلال تهران استفاده شده است. همچنین سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS) با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک آلمان خریداری شد. برای تولید فولرن از فرآیند کراشمر-هافمن مبتنی بر تخلیه قوس الکتریکی و دستگاه Soot Generator استفاده شد. بدین ترتیب که ابتدا محفظه شامل میله‌های گرافیت از هوا خالی شده و توسط گاز بی‌اثر هلیوم تحت فشار ۰/۱۵ bar پر می‌گردد. سپس در اثر ایجاد قوس الکتریکی در دمای ۲۸۵۰°C بین دو میله گرافیت، منبع کربنی تبخیر شده و به صورت دوده در می‌آید. این دوده شامل ساختارهای مختلفی از فولرن‌ها است. ساختار C 60 موجود در دوده توسط تولوئن استخراج شده و حلال آن در اثر تصعید خارج می‌گردد. سپس اجزاء محلول تولوئن استخراج شده توسط کروماتوگرافی بر روی ستون آلومینا با حلال هگزان جداسازی شده و C 60 و C 70 به صورت جداگانه به دست می‌آیند.

## آنالیز ساختاری فولرن

طیف XRD فولرن توسط اسپکترومتر XRD مدل Philips, PW-1840 با پرتوی ۱/۵۴ انگستروم، ولتاژ

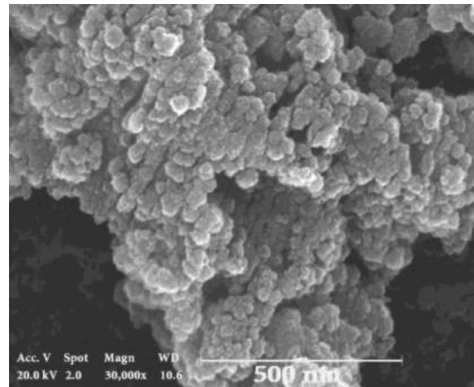
جدول ۱ اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی مورد آزمایش (درصد وزنی).

اجزاء	متان	اتان	پروپان	ایزوبوتان	نرمال بوتان	ایزوپنتان	نرمال پنتان	نیتروژن	دی‌اکسید کربن	اکسیژن	ناخالصی
(%)	۹۲/۶۷	۳/۱۳	۱/۰۸	۰/۳۵۱	۰/۲۲۴	۰/۲۱۳	۰/۱۱۹	۰/۲۱۳	۰/۸۱۲	۰/۷۱۹	۰/۴۶۹



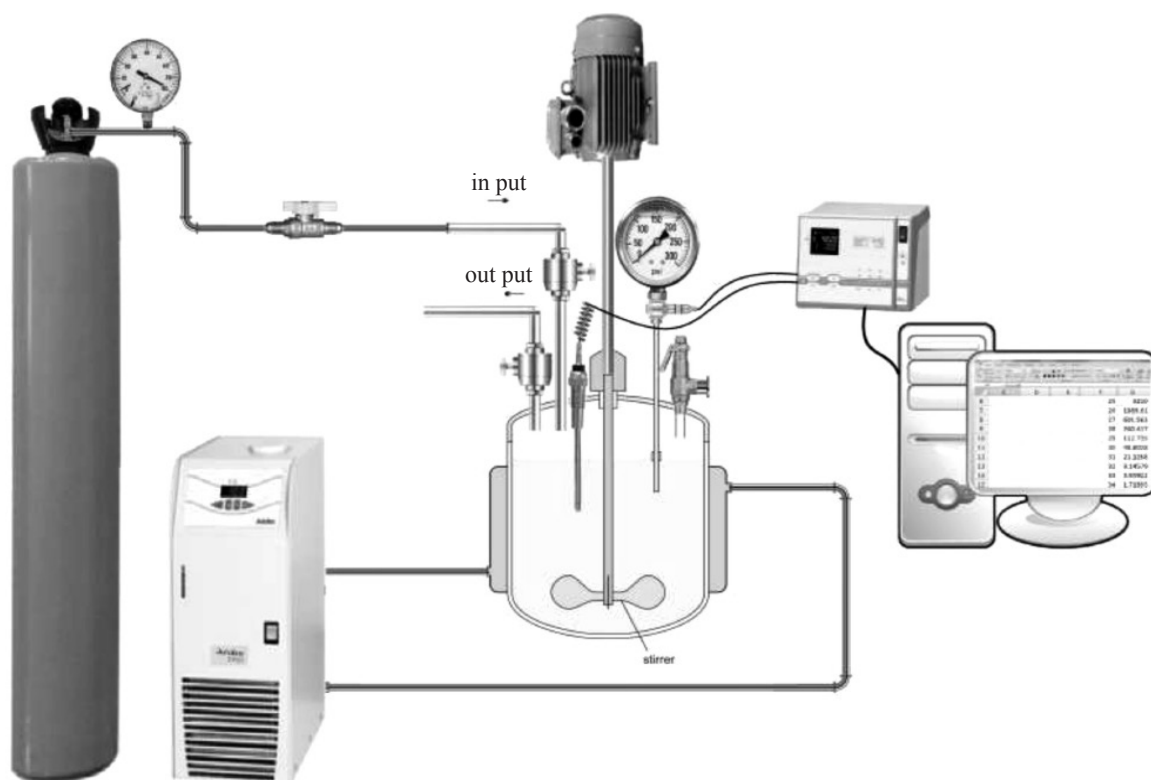
شکل ۱ طیف XRD فولرن.

پدیده جاروب هوا توسط گاز طبیعی از شیر خروجی راکتور خارج می‌گردد. سپس شیر خروجی بسته شده و دمای راکتور تا  $4^{\circ}\text{C}$  توسط جریان سیال میرد اطراف راکتور کاهش یافته و به مدت ۳۰ min تا رسیدن به شرایط دمایی پایدار باقی می‌ماند سپس با ورود گاز طبیعی به راکتور، فشار به آرامی تا ۱۰۰۰ psig افزایش می‌یابد. در این لحظه که به‌عنوان زمان صفر در نظر گرفته می‌شود، شیر ورودی گاز بسته شده و همزن با دور ۲۵۰ rpm روشن می‌شود. پس از مدتی مشاهده می‌گردد که فشار سیستم مقداری کاهش می‌یابد که می‌توان آن را مرتبط با فرآیند انحلال جزیی مولکول‌های گاز درون آب دانست. مقدار انحلال مول‌های گاز درون نانوسیال داخل راکتور در هر لحظه طبق رابطه  $n = PV/zRT$  قابل محاسبه است. ضریب تراکم‌پذیری  $z$  از معادله حالت پنگ رابینسون محاسبه می‌شود و مطابق آن در لحظه صفر، میزان  $1/62$  مول گاز طبیعی در داخل راکتور برای تشکیل هیدرات موجود می‌باشد. پس از پایان یافتن افت اولیه فشار، فشار سیستم مدتی ثابت می‌ماند که طی این زمان، فرآیند هسته‌زایی صورت گرفته و هسته‌ها آرایش مناسبی را برای تشکیل هیدرات پیدا می‌کنند. پس از آن مجدداً افت فشاری در سیستم مشاهده می‌گردد که نشانگر تشکیل کلاسترهای هیدرات می‌باشد. یکی از پارامترهای مهم در فرآیند تشکیل هیدرات گازی، میزان حجم ذخیره‌سازی می‌باشد که به‌صورت نسبت حجم گاز ذخیره شده در حالت استاندارد به حجم گاز ذخیره شده بیان می‌گردد. با جای‌گذاری مقادیر مربوط به حالت استاندارد و بهره‌گیری از روابط اساسی برای مول و دانسیته، رابطه  $V/V = 23.64 p.c/M_w$  برای محاسبه ظرفیت ذخیره‌سازی حاصل می‌گردد که در آن  $(V_g/V_h)$  میزان ظرفیت ذخیره‌سازی،  $\rho$  دانسیته هیدرات،  $c$  کسر مولی گاز به دام افتاده در هیدرات و  $M_w$  وزن مولکولی هیدرات می‌باشد.



شکل ۲ تصویر SEM فولرن.

سپس به منظور بررسی میزان پایداری، میزان رسوب نانوسیال پس از ۴۸ h بررسی و از اطمینان از عدم رسوب فولرن درون آب، از آن در فرآیند تشکیل هیدرات استفاده گردید. فرآیند تشکیل هیدرات گازی در یک راکتور استیل مدل Parr HC.276 با حجم داخلی ۶۰۰ mL انجام شد. جهت کنترل دمای فرآیند، راکتور درون یک حمام مبرد قرار گرفت و مخلوط آب/الکل به عنوان ماده خنک کننده درون حمام و اطراف راکتور توسط یک سیرکولاتور مدل JULABA با دقت  $\pm 0.1$  K به گردش درآمد. دو شیر مجزا برای ورود و خروج گاز بر روی درب راکتور مقابل یکدیگر تعبیه شده و راکتور مجهز به یک همزن مکانیکی متصل به الکترو پمپ می‌باشد که دور آن توسط یک تنظیم کننده الکتریکی ۱۲۰۰ rpm قابل تنظیم است. شکل (۳) نمای شماتیک از سیستم آزمایشگاهی تشکیل هیدرات را نشان می‌دهد. اندازه‌گیری دمای درون راکتور توسط یک سنسور دمایی مدل TRC-1 با دقت  $\pm 0.1$  K مجهز به سیستم ثبت دما به صورت پالس الکتریکی و ارسال به نرم‌افزار انجام می‌شود. برای اندازه‌گیری فشار محفظه راکتور از یک فشار سنج مدل BM ۱۶ در محدوده عملکرد صفر تا ۲۰۰ bar مجهز به سیستم پالس الکتریکی با دقت  $\pm 0.01$  bar استفاده شد که فشار لحظه‌ای را به نرم‌افزاری ارسال می‌کند. برای انجام آزمایش، پس از شستن و خشک کردن راکتور کاملاً شسته و خشک شد، درون آن ۱۰۰ gr نانوسیال حاوی ۱٪ وزنی فولرن ریخته می‌شود. سپس درب راکتور بسته شده و هوای داخل راکتور به وسیله



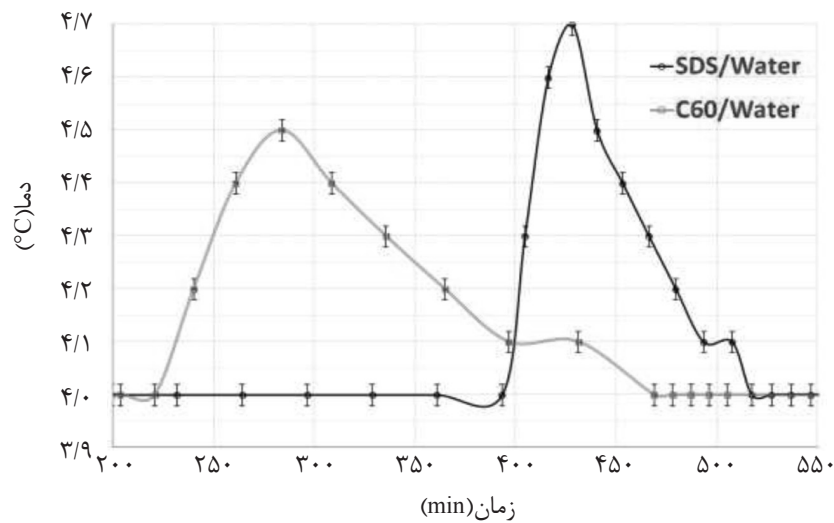
شکل ۳ سیستم آزمایشگاهی فرآیند تشکیل هیدرات گازی

حرارت در حضور این نانوساختار درون آب دانست. مطابق شکل (۴) حضور فولرن در آب باعث شده تغییرات دمایی فرآیند زودتر اتفاق بیفتد و دامنه تغییرات آن نیز پهن تر شود به طوری که این تغییرات دمایی از زمان ۲۲۵ min دقیقه شروع شده و تا ۴۷۰ min ادامه داشته است در حالی که بدون حضور فولرن زمان شروع تغییرات دمایی ۴۰۰ min بوده و تا ۵۱۰ min نیز ادامه داشته است. بنابراین، فولرن باعث شده تغییرات دمایی فرآیند در زمان بیشتر و با شدت کمتر رخ دهد. این امر ناپایداری و تجزیه هسته‌های کریستالی هیدرات را کمتر کرده و موجب می‌شود هسته‌های تشکیل یافته با توان بالاتر در محیط باقی بمانند. این هسته‌ها در ادامه با رشد کریستالی منجر به تشکیل هیدرات گازی درون آب می‌گردد. وقوع زود هنگام تغییرات دمایی فرآیند نیز متاثر از کاهش زمان القای فرآیند بوده و باعث می‌شود فرآیند تشکیل هیدرات گازی در حضور فولرن سریع تر رخ دهد.

لازم به ذکر است که حداکثر ذخیره‌سازی در هیدرات گازی برای گاز متان قابل دستیابی است که مقداری برابر  $V/V$  ۱۸۰ می‌باشد [۳۱]. پس از اتمام تشکیل هیدرات گازی دمایی محفظه تا  $10^{\circ}\text{C}$  کاهش یافته و سپس فشار به فشار اتمسفری تقلیل می‌یابد. سپس طی ۱۰ h درصد گاز آزاد شده محاسبه می‌گردد.

### بحث و نتایج

به منظور بررسی چگونگی تاثیر فولرن بر فرآیند تشکیل هیدرات گاز طبیعی از یک نمونه شاهد شامل ۹۹ g آب و ۱ g SDS استفاده شد. شکل (۴) نمودار تغییرات دمایی فرآیند تشکیل هیدرات گاز طبیعی را در طول زمان برای نمونه نانوسیال نشان داده و با مقدار آب خالص مقایسه می‌کند که در آن شیب کاهش دما به خوبی نمایان است. همان گونه که از شکل (۴) مشاهده می‌گردد، کاهش دمایی اولیه در نمونه حاوی فولرن سریع تر روی می‌دهد که می‌توان آن را مرتبط با افزایش ضریب انتقال



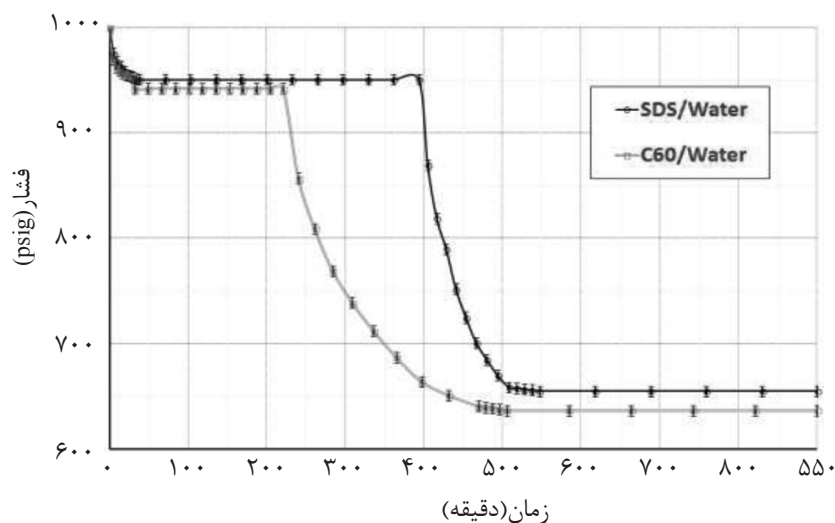
شکل ۴ مقایسه تغییرات دما نسبت به زمان در فرآیند هیدرات گاز طبیعی در حضور فولرن و SDS.

می‌شود که زمان رسیدت به تعادل ترمودینامیکی در انتهای فرآیند تشکیل هیدرات توسط نانوساختار فولرن، کاهش یافته و حداکثر رشد کریستالی حاصل شده است.

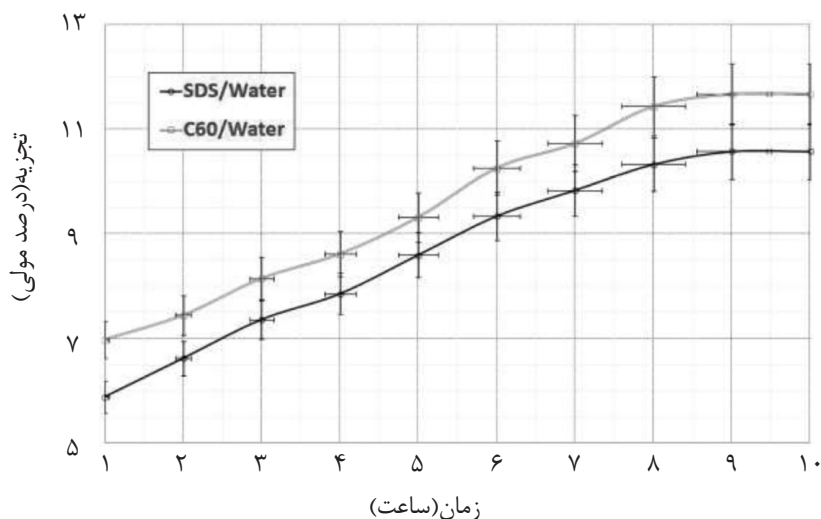
#### ذخیره‌سازی گاز و پایداری هیدرات

به منظور بررسی میزان ذخیره‌سازی گاز در هیدرات ابتدا مقدار مول مصرف شده گاز محاسبه شد. این مقدار با حضور فولرن، ۰/۵۵۵ مول و در عدم حضور آن ۰/۵۲۶ مول تعیین گردید. همچنین وزن مولکولی و دانسیته هیدرات تشکیل شده توسط نرم‌افزار CMSHYD به ترتیب ۱۷/۸ g/gmol و ۳ kg/m<sup>۳</sup> ۹۱۰/۴ محاسبه شد. با محاسبه جزء گاز درون هیدرات و با جایگذاری آن در رابطه حجم ذخیره‌سازی میزان ذخیره‌سازی، به دست می‌آید. این مقدار برای نمونه فولرن ۱۲۱/۱ V/V تعیین گردید که نسبت به نمونه شاهد، ۵/۵٪ افزایش را نشان می‌دهد. همچنین برای بررسی پایداری هیدرات تشکیل شده، ابتدا دمای راکتور تا ۱۰°C- کاهش یافت و پس از رسیدن به تعادل گرمایی شیر خروجی راکتور به آرامی باز شد تا گاز اضافی خارج شده و فشار به فشار اتمسفری برسد. پس از آن، شیر بسته شده و تغییرات فشار طی ۱۰ h اندازه‌گیری شد. سپس درصد تجزیه هیدرات از مول باقی‌مانده محاسبه گردید. شکل (۶) درصد تجزیه هیدرات را در حضور فولرن نشان داده و با آب مقایسه می‌کند.

از این رو زمان کلی فرآیند تشکیل هیدرات کاهش یافته و موجب اقتصادی‌تر شدن این فرآیند می‌شود. شکل (۵) تغییرات فشار فرآیند را در طول زمان با حضور فولرن نشان داده و مقدار آن را با نمونه شاهد مقایسه می‌کند. طی ۳۲ min اول، فشار در نمونه حاوی نانوسیال تا ۹۴۲ psig کاهش می‌یابد و تا ۲۲۱ min در همان فشار باقی می‌ماند. لذا زمان القای این فرآیند مساوی اختلاف زمان ابتدایی و انتهایی ثابت بودن فشار می‌باشد که ۱۸۹ min می‌باشد که نسبت به نمونه شاهد کاهش ۵۳/۲٪ را تجربه نموده است. همچنین فشار در این حالت برای نمونه شاهد ۹۵۱ psig است که نشان‌گر انحلال کمتر گاز در آب می‌باشد. پس از زمان القاء، افت فشار شدیدی در سیستم مشاهده می‌شود که ناشی از تشکیل هیدرات می‌باشد و فشار سیستم را برای نمونه حاوی نانوسیال و نمونه شاهد به ترتیب تا ۶۴۱ psig و ۶۵۹ psig کاهش می‌دهد پس از این مرحله، سیستم تغییر محسوس نمی‌کند که این وضعیت نشان دهنده پایان فرآیند تشکیل هیدرات و تعادل ترمودینامیکی می‌باشد. همچنین ملاحظه می‌شود که حضور فولرن باعث افزایش شیب کاهش فشار پس از فرآیند القاء شده که در اثر تسریع رشد کریستال های هیدرات در اطراف هسته‌های تشکیل یافته می‌باشد. این افزایش رشد، گرمای بیشتری را آزاد می‌کند که اثرات آن در شکل (۴) به خوبی آشکار است. همچنین ملاحظه



شکل ۵ مقایسه نمودار تغییرات فشار نسبت به زمان در فرآیند هیدرات گاز طبیعی در حضور فولرن و SDS.



شکل ۶ مقایسه درصد تجزیه طی زمان در فرآیند هیدرات گاز طبیعی در حضور فولرن و SDS.

آب پایدار شده، بررسی و مشاهده شد که نانوذرات فولرنی زمان القای فرآیند تشکیل هیدرات گاز طبیعی را  $53/2\%$  کاهش داده‌اند که این موضوع در اقتصادی شدن فرآیند بسیار حائز اهمیت است. همچنین نانوساختار متخلخل فولرن با حفره‌های انگسترومی میزان ذخیره‌سازی گاز طبیعی را در کریستال‌های هیدرات  $5/5\%$  افزایش داده است. همچنین مشاهده شد، علی‌رغم اینکه پایداری در حضور نانوسیال فولرن  $1/3\%$  کمتر است، اما پس از رسیدن به حالت پدیده خودنگهداری، میزان گاز باقی‌مانده در هیدرات بیشتر می‌باشد.

مطابق شکل (۶) مشاهده می‌شود، هر دو نمونه پس از گذشت ۹ h به پایداری کامل رسیده‌اند، اما نمونه شاهد سریع‌تر تجزیه شده است به عبارتی نانوذرات فولرنی باعث کاهش روند تجزیه هیدرات شده است. همچنین پس از ۱۰ ساعت، حجم گاز ذخیره شده توسط ذرات فولرنی  $106/6\ V/V$  بوده که نسبت به نمونه شاهد ( $101/4\ V/V$ ) افزایش داشته است.

### نتیجه‌گیری

فرآیند تشکیل هیدرات گاز طبیعی در حضور  $1/1$  وزنی فولرن که توسط  $1/5\ g$  سورفکتانت SDS در

## تقدیر و تشکر

تقدیر و تشکر نویسندگان این مقاله می‌باشد. همچنین از آزمایشگاه پدیده‌های انتقال و نانو فناوری (TPNT)<sup>۲</sup> دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران قدردانی ویژه به عمل می‌آید.

کلیه هزینه‌های این تحقیق مورد حمایت مالی صندوق محترم حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF)<sup>۱</sup> قرار گرفته است که موجب

## مراجع

- [1]. Carroll J., "Natural gas hydrates: a guide for engineers," 2<sup>nd</sup> ed., ISBN-10: 0750684909, Gulf Professional, USA, pp. 147-153, 2009.
- [2]. Thomas S. and Dawe R. A., "Review of ways to transport natural gas energy from countries which do not need the gas for domestic use," Energy, Vol. 28, pp. 1461-1477, 2003.
- [3]. Gudmundsson J. S., Hveding F. and Borrehaug A., "Transport of natural gas as frozen hydrate," 5<sup>th</sup> International Offshore and Polar Engineering Conference, Netherlands, pp. 21-29, 1995.
- [4]. Gudmundsson J. S. and Brrehaug A., "Frozen hydrate for transport of natural gas," 2<sup>nd</sup> ed. International Conference on Natural Gas Hydrate, Toulouse, pp. 42-49, 1996.
- [5]. Miata K., Okui T., Hirayama H. and Ihara M., "A challenge to high-rate industrial production of methane hydrate," 4<sup>th</sup> international Conference on Gas Hydrates, Yokohama, pp. 19-26, 2002.
- [6]. Takaoki T., Iwasaki T., Kato Y., Arai T. and Horiguchi K., "Use of hydrate pellets for transformation of natural gas-l; advantage of pellet form of natural gas hydrate in sea transportation," 4<sup>th</sup> International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, 2002.
- [7]. Verrett J., Posteraro D. and Servio PH., "Surfactant effects on methane solubility and mole fraction during hydrate growth," Chemical Engineering Science, Vol. 84, pp. 80-84, 2012.
- [8]. Mohammadi A., Manteghian M., Haghtalab A., Mohammadi A. H. and Rahmati Abkenar M., "Kinetic study of carbon dioxide hydrate formation in presence of silver nanoparticles and SDS," Chemical Engineering Journal, Vol. 237, pp. 387-395, 2014.
- [9]. Zhong Y. and Rogers R., "Surfactant effects on gas hydrate formation," Chemical Engineering Science, Vol. 55, pp. 4177-4187, 2000.
- [10]. Sun Z., Wang R., Ma R., Guo K. and Fan S., "Natural gas storage in hydrate with the presence of promoters," Energy Conversion and Management, Vol. 44, pp. 2733-2742, 2003.
- [11]. Guo Y., Fan S., Guo K. and Chen Y., "Storage capacity of methane in hydrate using calcium hypochlorite as additive," 4<sup>th</sup> international Conference on Gas Hydrates, Yokohama, 2002.
- [12]. Sun Z. G., Ma R., Wang R., Guo K. and Fan S., "Experimental studying of additives effects on gas storage in hydrate," Energy Flues, Vol. 17, pp. 1180-1185, 2003.
- [13]. Ganji H., Manteghian M. and Rahimi Mofrad H., "Effect of mixed compounds on methane hydrate formation and dissociation rates and storage capacity," Fuel Processing Technology, Vol. 88, pp. 891-895, 2007.

1. Iran National Science Foundation (INSF)

2. Transport phenomena & nano technology (TPNT)



- [14]. Lin W., Chen G. J., Sun C. Y., Guo X. Q., Wu Z. K. and Liang M. Y., "Effect of surfactants on the formation and dissociation behavior of methane hydrate," *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, pp. 4449-4455, 2004.
- [15]. Ganji H., Manteghian M., Sadaghiani K., Omidkhan M. R. and Rahimi Mofrad H., "Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity," *Fuel*, Vol. 86, pp. 434-441, 2007.
- [16]. Ganandran N. and Amin R., "The effect of hydrotropes on gas hydrates formation," *Journal of Petroleum Science Engineering*, Vol. 40, pp. 37-46, 2003.
- [17]. Han X., Wang S., Chen X. and Liu F., "Surfactant accelerates gas hydrate formation," 4<sup>th</sup> international Conference on Gas Hydrates, Yokohama, 2002.
- [18]. Karaaslan U., Uluneye E. and Parlaktuna M., "Effect of an anionic surfactant on different type of hydrate structures," *Journal of Petroleum Science Engineering*, Vol. 35, pp. 49-57, 2002.
- [19]. Li J., Liang D., Guo k., Wang R. and Fan S., "Formation and dissociation of HFC134 a gas hydrate in nano-copper suspension," *Energy Conversion Management*, Vol. 47, pp. 201-210, 2006.
- [20]. Park S., Lee S. and Kim N., "Effect of multi-walled carbon nanotubes on methane hydrate formation," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 16, pp. 551-555, 2010.
- [21]. Kim N., Park S., Kim H.T. and Chun W., "A comparative study on the enhanced formation of methane hydrate using CM-95 and CM-100," *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Vol. 38, pp. 31-36, 2011.
- [22]. Park S., An E., Lee S., Chun W. and Kim N., "Characteristics of methane hydrate formation in carbon nanofluids," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 18, pp. 443-448, 2013.
- [23]. Chari V. D., Sharma D. V., Prasad P. S. R. and Murthy S. R., "Methane Hydrates formation and dissociation in nano silica suspension," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Vol. 11, pp. 7-11, 2013.
- [24]. Ganji H., Alaie J., Boroojerdi S. H. and Rezaei Rod A., "Effect of polymer nanocomposites on methane hydrate stability and storage capacity," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 112, pp. 32-35, 2013.
- [25]. Arjang S., Manteghian M. and 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*, Vol. 91, 6, pp. 1050-1054, 2013.
- [26]. Uwe R. and Andreas H., "Synthesis properties and chemistry of Aza[60]fullerene," *Carbon*, 38, pp. 1539-1549, 2000
- [27]. Kraschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K. and Huffman D. R., "Solid C60: a new form of carbon," *Nature*, Vol. 347, pp. 354-358, 1990.
- [28]. Churilov G. N., Novikov P. V, Tarabanko V. E, Lopatin V. A, Vnukova N. G. and Bulina N. V, "On the mechanism of fullerene formation in a carbon plasma," *Carbon*, Vol. 40, pp. 891-896, 2002.
- [29]. Okada E., Komazawa Y., Kurihara M., Inoue H., Miyata N., Okuda H., Tsuchiyaa T. and Yamakoshi Y., "Synthesis of C60 Derivatives for Photoaffinity Labeling," *Tetrahedron Lett*, Vol. 45, pp. 527-529, 2004.
- [30]. Robles F. C., "Production and characterization of Fe-graphite And fe-cfullerene composites produced by different Mechanical alloying technique", *Association of Metallurgical Engineers Serbia and Montenegro AME*, Vol. 1, pp. 107-118, 2004.
- [31]. Taheri Z., Shabani M. R., Nazari K. and Mehdizaheh A., "Natural gas transportation and storage by hydrate technology: Iran case study," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Vol. 21, pp. 846-849, 2014.