

# اثر مواد فعال سطحی غیر یونی بر سرعت تشکیل هیدرات متان و ظرفیت ذخیره‌سازی آن

پژوهش نفت

سال بیست و دوم  
شماره ۷۰

صفحه ۳۱-۲۴، ۱۳۹۱

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۷/۱۰

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۱/۱۶

هاجر فخاریان<sup>۱</sup>، عباس نادری فر<sup>۱</sup>، حمید گنجی<sup>۲\*</sup> و محمد رحمانی<sup>۱</sup>

۱- دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

۲- پژوهشگاه صنعت نفت

ganjih@ripi.ir

کرد و بیشترین ظرفیت ذخیره‌سازی مربوط به ماده Tween-20 با غلظت ۲۰۰۰ ppm بود که برابر (V/V) ۱۲۵ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: هیدرات‌های گازی، مواد فعال سطحی غیر یونی، سرعت تشکیل، ظرفیت ذخیره‌سازی

## مقدمه

هیدرات گاز طبیعی ترکیب کریستالی جامدی است که از محبوس شدن مولکول‌های گاز در حفره‌های حاصل از پیوند هیدروژنی آب به دست می‌آید و جزء خانواده کلاتریت‌ها محسوب می‌شود. بسته به شرایط تشکیل هیدرات و اینکه مولکول گاز میهمان چه مولکولی باشد، ساختارهای متفاوتی از هیدرات شناخته شده است که عبارتند از ساختار مکعبی S-I، ساختار مکعبی S-II و ساختار شش وجهی S-H. با گذشت بیش از ۴۰ سال از شناسایی دو ساختار اول، اولین بار ساختار S-H در سال

## چکیده

در سال‌های اخیر ایده استفاده از هیدرات گاز طبیعی برای ذخیره‌سازی و انتقال گاز مطرح شده است. بدین علت که می‌توان آن را در دمایی بسیار بالاتر از گاز طبیعی مایع شده، تولید و منتقل نمود. هدف اصلی در این تحقیق بررسی تأثیر مواد فعال سطحی غیر یونی Tween-20 و Tween-80 بر روی سرعت تشکیل هیدرات متان و ظرفیت ذخیره‌سازی آن است. Tween-20 با غلظت‌های ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ ppm و Tween-80 با غلظت‌های ۱۰۰ و ۵۰۰ ppm به کار گرفته شده و نتایج با هیدرات تشکیل شده در آب خالص و محلول آبی با غلظت ۵۰۰ ppm از SDS مقایسه شده است. غلظت‌های مختلف مواد فعال سطحی غیر یونی، اثرات متفاوتی بر روی سرعت تشکیل هیدرات و ظرفیت ذخیره‌سازی آن داشت. از این تحقیق نتیجه گرفته شد که ۲۰۰۰ ppm از Tween-20، سرعت تشکیل هیدرات و ظرفیت ذخیره‌سازی آن را بالا می‌برد. این در حالی است که وقتی ۱۰۰۰ ppm از این ماده به کار گرفته شد، به صورت مؤثری از تشکیل هیدرات جلوگیری کرد. Tween-80 در هر دو غلظت به کار رفته، سرعت تشکیل هیدرات را کم

ظرفیت ذخیره‌سازی گاز در هیدرات، توسط مواد فعال سطحی و هیدروتروپ‌ها موضوع تحقیق برخی محققین شده است [۱۰-۱۵].

هدف اصلی در این تحقیق، بررسی سرعت تشکیل و ظرفیت ذخیره‌سازی گاز در هیدرات، در حضور دو ماده فعال سطحی غیر یونی بوده است.

### روش کار

تجهیزات مورد استفاده در این تحقیق همان سیستم گنجی و همکاران [۱۵] می‌باشد؛ فقط در اینجا تغییرات دما و فشار توسط کامپیوتر ثبت شده است. سیستم مورد استفاده از یک راکتور تحت فشار از جنس فولاد ضد زنگ مجهز به همزن با قطر داخلی ۶/۲ cm، ارتفاع ۱۰ cm و حجم داخلی ۳۰۰ cc تشکیل شده است. ترموکوپلی با دقت ۰/۱ °C و فشارسنجی با دقت ۱ psi برای اندازه‌گیری دما و فشار به راکتور متصل شده است. راکتور درون محیط سرمایش متشکل از آب و اتیلن گلیکول با قابلیت تنظیم دما، قرار داده شده است.

### مواد مورد استفاده

متان با خلوص ۹۹/۹٪ از شرکت رهام گاز برای تشکیل هیدرات در آب دیونیزه مورد استفاده قرار گرفته است.

مواد افزودنی مورد استفاده در این آزمایش‌ها عبارتند از:

۱- توئین ۲۰ (Tween-20) با فرمول شیمیایی  $C_{58}H_{114}O_{26}$  از شرکت مرک آلمان

۲- توئین ۸۰ (Tween-80) با فرمول شیمیایی  $C_{64}H_{124}O_{26}$  از شرکت مرک آلمان

۳- سدیم دودسیل سولفات (SDS) با فرمول شیمیایی  $C_{12}H_{25}O_4SNa$  از شرکت مرک آلمان

### تعیین سرعت تشکیل هیدرات

ابتدا راکتور با آب دیونیزه کاملاً شسته شده و سپس  $75 \text{ cm}^3$  از محلول آبی با غلظت‌های مختلف از مواد افزودنی که در جدول ۱ آمده است، داخل آن می‌ریزیم.

۱۹۸۷ میلادی توسط ریپمیستر<sup>۱</sup> کشف شد [۲۱]. به دلیل این که تشکیل هیدرات در لوله‌های انتقال گاز، عامل مزاحمی تلقی می‌شود، در سال‌های گذشته توجه زیادی در صنایع نفت و گاز به شرایط تشکیل و روش‌های جلوگیری از آن شده است. دقیقاً به همین دلیل، تولید هیدرات کمتر مد نظر بوده و توجه کمتری به شرایط تولید و عوامل موثر بر آن شده است. طی دو دهه اخیر مطالعاتی در زمینه فرایند تشکیل هیدرات و افزایش سرعت تشکیل آن صورت گرفته است. امروزه هیدرات نه تنها به عنوان یکی از منابع انرژی، بلکه به عنوان یکی از راه‌های انتقال گاز مطرح است [۳]. بنش [۴] برای اولین بار در سال ۱۹۴۲ ایده استفاده از هیدرات را برای ذخیره‌سازی گاز مطرح نمود، اما به دلیل مشکلاتی از قبیل سرعت پایین و فشار بالای تشکیل آن، تنها در حد آزمایشگاه باقی ماند. بعد از کشف خاصیت خودنگهداری<sup>۲</sup> هیدرات [۵-۷] این ایده به صورت جدی‌تر مطرح گردید.

انتقال گاز به صورت هیدرات گازی دارای مزایایی از قبیل نیاز به انرژی و تجهیزات کمتر جهت تشکیل و تجزیه هیدرات و همچنین انتقال ایمن‌تر با توجه به خطرات احتمالی انفجار گاز در فرآیندهای LNG و CNG به خصوص هنگام بروز حادثه و تصادف برای کشتی می‌باشد [۸].

همان گونه که بیان شد، سرعت پایین تشکیل هیدرات، صنعتی شدن این فرآیند را با مشکل مواجه ساخته است. برخی از محققین آب را به صورت اسپری داخل فاز گاز به کار بردند تا سرعت تشکیل هیدرات را افزایش دهند [۹]. از میان روش‌های افزایش سرعت تشکیل و ظرفیت ذخیره‌سازی گاز در هیدرات، افزودنی‌ها بیشترین توجه را به خود معطوف کرده‌اند.

در حالت کلی در فرآیند تشکیل هیدرات گازی، مواد افزودنی با ویژگی‌های عملکردی متفاوت استفاده می‌شوند. آن دسته از ترکیباتی که از تشکیل هیدرات ممانعت به عمل می‌آورند، بازدارنده‌های تشکیل هیدرات<sup>۳</sup> نامیده می‌شوند. دسته دیگر از مواد افزودنی که سبب افزایش سرعت تشکیل هیدرات می‌شوند، تسریع کننده‌های تشکیل هیدرات<sup>۴</sup> نام دارند که مواد فعال سطحی<sup>۵</sup> و هیدروتروپ‌ها<sup>۶</sup> از این قبیل مواد هستند. در سال‌های اخیر افزایش سرعت تشکیل و

1. Ripmeester  
2. Self-Preservation  
3. Hydrate Inhibitors  
4. Hydrate Promoters  
5. Surfactant  
6. Hydrotrope

مقدار  $\Delta V$  برای هیدرات ساختار S-I برابر  $4/6 \text{ cm}^3/\text{mol}$  گزارش شده است [۱۷]. همان گونه که توضیح داده شد، میزان مول گاز مصرفی با گذشت زمان از رابطه ۱ محاسبه شده و با تقسیم آن بر مول آب، عدد هیدرات محاسبه می‌شود. با گذشت زمان، عدد هیدرات کم شده و میزان ظرفیت ذخیره‌سازی افزایش می‌یابد.

### نتایج و بحث

برای تعیین سرعت تشکیل هیدرات متان از تغییرات فشار با زمان و ارتباط آن به مقدار مول مصرف گاز از روشی که در بخش قبلی توضیح داده شد، استفاده گردید. همچنین علاوه بر سرعت تشکیل هیدرات متان، درصد گاز آن نیز مورد مطالعه قرار گرفته است.

#### سرعت تشکیل هیدرات

شکل ۱ تغییرات فشار و مول‌های مصرفی گاز متان در حضور آب خالص را با گذشت زمان نشان می‌دهد. کم شدن فشار راکتور از حدود  $1600 \text{ psi}$  به  $1400 \text{ psi}$  به دلیل سرد شدن راکتور از  $25^\circ\text{C}$  تا دمای مورد نظر می‌باشد. ملاحظه می‌شود که در شرایط آزمایش، حدود ۶۰ ساعت طول می‌کشد تا سیستم به حالت تعادل ترمودینامیکی برسد و تشکیل هیدرات متان کند می‌باشد. البته سرعت تشکیل هیدرات به عواملی از قبیل سرعت هم خوردگی، دما و فشار تشکیل وابسته است. در هر صورت، سرعت تشکیل هیدرات متان در شرایط مختلف پایین می‌باشد. برای افزایش سرعت هیدرات از تسریع کننده‌ها استفاده شده است. برای بررسی اثر مواد افزودنی بر سرعت تشکیل هیدرات، تمامی آزمایش‌ها در شرایط یکسان انجام شده است.

#### اثر افزودنی‌ها بر سرعت تشکیل هیدرات

در این قسمت اثر دو ماده فعال سطحی غیر یونی Tween-20 و Tween-80 بر سرعت تشکیل هیدرات متان، مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین از ماده فعال سطحی آنیونی SDS با غلظت  $500 \text{ ppm}$  برای مقایسه استفاده شده است. شکل ۲ اثر مواد افزودنی استفاده شده را در غلظت‌های مشخص بر سرعت تشکیل هیدرات متان نشان می‌دهد.

جدول ۱- محلول‌های مورد استفاده در آزمایش

نام نمونه	نام ماده افزودنی	غلظت (ppm)
۱	Tween-80	۱۰۰
۲	Tween-80	۵۰۰
۳	Tween-20	۱۰۰۰
۴	Tween-20	۲۰۰۰
۵	SDS	۵۰۰

سپس با باز کردن شیر ورودی گاز متان، فشار راکتور را در دمای  $25^\circ\text{C}$  به حدود  $1600 \text{ psi}$  می‌رسانیم. بعد از آنکه سیستم به حالت تعادل رسید، دمای راکتور را به  $2^\circ\text{C}$  کاهش داده و در این زمان که زمان صفر می‌باشد همزن را با سرعت  $200 \text{ rpm}$  به راه می‌اندازیم. با ثبت دما و فشار راکتور با گذشت زمان، تشکیل هیدرات را پیگیری می‌نماییم. در لحظه تشکیل هیدرات (انتهای زمان تأخیر)، فشار شروع به افت ناگهانی کرده و به دلیل گرمازا بودن واکنش، دما مقداری افزایش می‌یابد. مقدار گاز باقی‌مانده داخل راکتور از رابطه ۱ قابل محاسبه است:

$$n = PV/ZRT \quad (1)$$

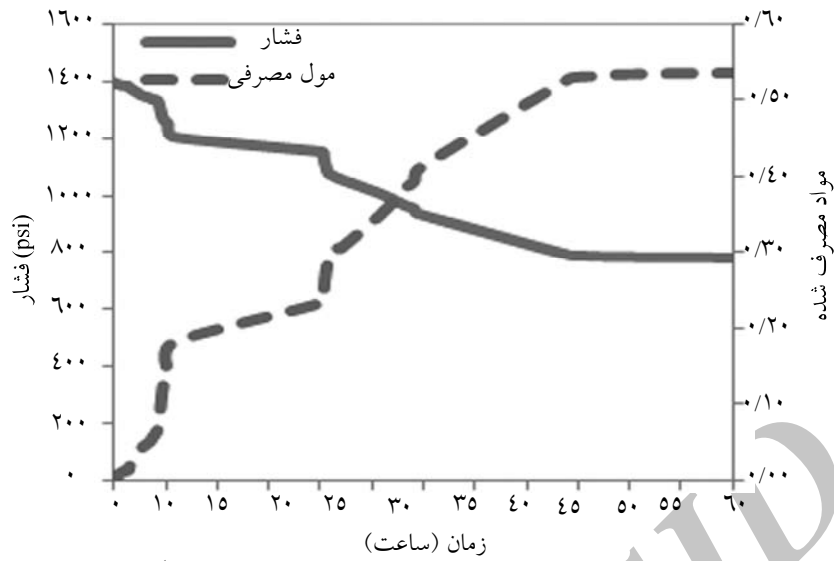
در این رابطه  $V$ ،  $P$  و  $T$  به ترتیب فشار، حجم و دمای گاز می‌باشد.  $R$  ثابت گازها و  $Z$  فاکتور تراکم‌پذیری می‌باشد که از رابطه Peng Robinson محاسبه شده است. هنگامی که فشار سیستم به فشار تعادل سه فازی در دمای  $2^\circ\text{C}$  رسید و تقریباً به مدت ۱ ساعت ثابت ماند، تشکیل هیدرات متوقف می‌شود.

#### تعیین درصد گاز هیدرات (ظرفیت ذخیره‌سازی)

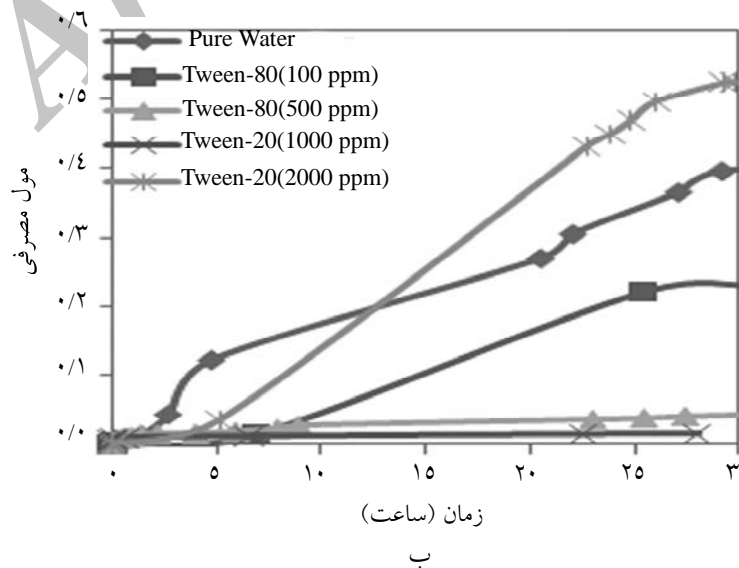
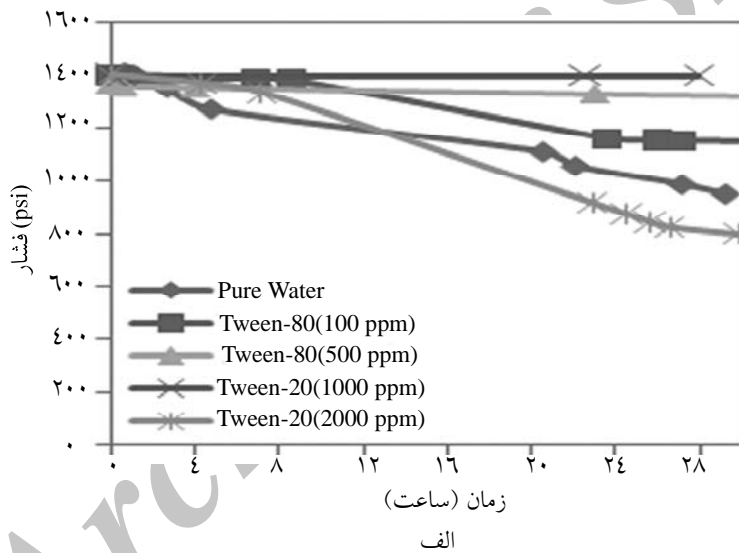
با محاسبه مقدار گاز مصرفی در هر لحظه، حجم گاز در هر حجم از هیدرات در شرایط استاندارد با استفاده از رابطه ۲ تعیین می‌شود [۱۶]:

$$\frac{V}{V_H} = \frac{(1000 \cdot 22.4)}{(M_w / \rho_w + \Delta V) \cdot n_H} \quad (2)$$

که در این رابطه  $M_w$  جرم مولکولی آب،  $\rho_w$  دانسیته آب و  $\Delta V$  تفاوت حجم مولی آب در هیدرات و فاز مایع می‌باشد. همچنین  $n_H$  عدد هیدرات نام دارد که به صورت نسبت مول‌های آب به مول‌های گاز در هیدرات تعریف می‌شود.



شکل ۱- تغییرات فشار و مصرف گاز متان در اثر تشکیل هیدرات در آب خالص



شکل ۲- اثر مواد فعال سطحی غیر یونی بر سرعت تشکیل هیدرات متان بر حسب الف) تغییرات فشار و ب) تغییرات مصرف گاز

مشاهده شود [۲۱]. بعضی از محققین هیدرات، CMC را به زمان تاخیر تشکیل هیدرات ربط داده‌اند و CMC را به عنوان غلظتی در نظر گرفته‌اند که در بالاتر از آن، زمان تاخیر، کاهش چشمگیری دارد [۲۲].

از طرفی طول زنجیر هیدروکربنی در گروه هیدروفوب ماده فعال سطحی (گروه آب گریز یا R) سبب کاهش اثر تسریع کنندگی در موادی که دارای گروه هیدروفیل (گروه آب دوست یا x) یکسان می‌باشند، می‌شود [۲۰].

همان طور که در اینجا مشاهده می‌شود، غلظت‌های

متفاوت یک ماده فعال سطحی، نقش مؤثری در تسریع کنندگی یا بازدارندگی تشکیل هیدرات دارد و گمان می‌رود غلظت CMC ماده Tween-20 در شرایط تشکیل

هیدرات متان، بالاتر از ۱۰۰۰ ppm باشد. همچنین برای

ماده Tween-80 نیز به نظر می‌رسد که غلظت CMC آن

کمتر از ۵۰۰ ppm باشد. نکته قابل توجه این است که با

افزایش غلظت، کاهش اثر تسریع کنندگی به علت پوشیده

شدن سطح مشترک گاز-آب با مولکول‌های Tween-80

اتفاق می‌افتد. از طرفی هر دو ماده فعال سطحی به کار

رفته در این تحقیق، دارای گروه‌های آب دوست یکسان

و آب گریز متفاوت می‌باشند و این افزایش طول زنجیر

هیدروکربنی در Tween-80 احتمالاً سبب کاهش اثر تسریع

کنندگی و افزایش اثر بازدارندگی آن شده است. از طرفی

می‌توان میزان تأثیر مواد فعال سطحی مورد آزمایش را به

اندازه آنها نیز مربوط دانست. جرم مولکولی مواد Tween-20

و Tween-80 به ترتیب برابر ۱۲۲۷/۵۴ و ۱۳۱۰ g/mol

می‌باشد. با بزرگ‌تر شدن مولکول، نفوذ آن کاهش می‌یابد

که ممکن است یکی از علل کم شدن تأثیر تسریع کنندگی

ماده فعال سطحی باشد. همچنین همان گونه که مشخص

است ۵۰۰ ppm از ماده فعال سطحی آنیونی SDS تأثیر

مثبت بیشتری را نسبت به مواد فعال سطحی غیر یونی

Tween-20 و Tween-80 داشته که یکی از دلایل این امر

را می‌توان به آنیونی بودن SDS و ایجاد جاذبه الکتریکی

بیشتر آن با هیدروژن متان نسبت داد که حبس آنها را

در حفره های آب نسبت به مواد فعال سطحی غیر یونی

آسان‌تر می‌کند. همچنین بزرگ شدن مولکول مواد فعال

همان گونه که مشاهده می‌شود به غیر از محلول ۵ که در

تحقیقات پیشین بارها به عنوان تسریع کننده مورد استفاده

قرار گرفته، تنها محلول ۴ که در جدول ۱ آمده است، نقش

تسریع کنندگی دارد و دو محلول ۲ و ۳ بازدارنده‌های

تشکیل هیدرات می‌باشند. به طوری که Tween-20 در

غلظت ۱۰۰۰ ppm نقش بازدارندگی در تشکیل هیدرات

ایفا نموده و بعد از گذشت ۲۸ ساعت، تنها ۶/۰٪ از کل گاز

را مصرف کرده است. غلظت ۲۰۰۰ ppm از همین ماده با

گذشت مدت زمان مشابه، سبب مصرف ۶۷/۵٪ از متان شد.

این درحالی است که در غیاب مواد افزودنی، ۳۵/۵٪ از کل متان

مصرف شده بود. همچنین ماده Tween-80 با غلظت ۵۰۰ ppm اثر

بازدارندگی شدیدتری نسبت به غلظت ۱۰۰ ppm داشت.

یک ماده هنگامی می‌تواند باعث تسریع تشکیل

هیدرات شود که بتواند حلالیت گاز در آب را افزایش داده

و یا باعث تقویت پیوندهای هیدروژنی آب برای ایجاد

حفره‌های هیدرات گردد. به نظر می‌رسد که نقش اساسی

مواد فعال سطحی در تسریع کنندگی تشکیل هیدرات به

افزایش حلالیت گاز در آب مربوط باشد و شاید بتوان

اثر مثبت مواد فعال سطحی را به جاذبه الکتریکی آن با

هیدروژن متان نسبت داد که حبس آنها را در حفره‌های آب

آسان‌تر می‌کند. البته مکانیسم تشکیل هیدرات در حضور

افزودنی‌ها بسیار پیچیده است و نمی‌توان آن را کاملاً

شرح داد. این مکانیسم می‌تواند توسط ساختار مولکولی

و خصوصیات فیزیکی شیمیایی افزودنی‌ها تحت تأثیر قرار

گیرد [۱۸].

مشاهده شده که اگر مواد فعال سطحی در غلظتی بالاتر

از غلظت بحرانی مایسل‌ها<sup>۱</sup> (CMC) مورد استفاده قرار

گیرند، باعث افزایش حلالیت متان در آب می‌گردند، اما

در غلظت پایین‌تر از آن حلالیت تغییر زیادی نمی‌کند [۱۹].

البته بعد از غلظتی که در آن بیشترین افزایش خاصیت

تسریع کنندگی اتفاق می‌افتد، به علت پوشیده شدن سطح

مشترک گاز-آب با مواد فعال سطحی، سطح ویژه برای

تشکیل هیدرات کم شده و سرعت تشکیل هیدرات

کاهش می‌یابد [۲۰]. غلظت CMC یک ماده فعال سطحی

بنا به تعریف استاندارد غلظتی است که در آن یک تغییر

محسوس در خواص فیزیکی محلول مانند کشش سطحی

1. Critical Micelle Concentration

می‌شود. این موضوع در شکل کاملاً مشخص است. در مورد تشکیل هیدرات در آب خالص پس از سپری شدن زمان تأخیر، مرحله رشد آغاز می‌گردد که با شیب کمی همراه است و پس از این مرحله، رشد هیدرات با سرعت کم ادامه می‌یابد. در این بین در برخی از مواقع، روند رشد با تغییرات اندکی همراه است. مثلاً در فاصله زمانی ۲۱ و ۲۲ ساعت که این موضوع را می‌توان به ماهیت تصادفی هسته‌زایی و رشد هسته‌ها نسبت داد. در مورد نمونه ۴، زمان تأخیر، کمی از آب خالص طولانی‌تر است، ولی سرعت رشد بیشتر می‌باشد. به گونه‌ای که پس از سپری شدن حدود ۱۳ ساعت، میزان ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات در حضور این ماده از آب خالص پیشی می‌گیرد. پس از سپری شدن ۳۰ ساعت، رشد هیدرات متوقف شده و منحنی تخت می‌شود.

#### نتیجه‌گیری

با بررسی دو ماده فعال سطحی غیر یونی مشخص شد که تنها Tween-20 در غلظت ۲۰۰۰ ppm قادر است سرعت تشکیل هیدرات را افزایش دهد، اما در غلظت ۱۰۰۰ ppm به صورت مؤثری از تشکیل هیدرات جلوگیری می‌کند، به گونه‌ای که بعد از گذشت ۲۸ ساعت، تنها ۰/۶٪ از کل متان مصرف شده است. در حالی که غلظت ۲۰۰۰ ppm از همین ماده و با گذشت مدت زمان مشابه، سبب مصرف ۴۶/۵٪ از متان گردید، در صورتی که بدون افزودنی، ۳۵/۵٪ از کل متان مصرف می‌شود. Tween-80 در هر دو غلظت به کار رفته، سرعت تشکیل هیدرات را کم نمود و ۵۰۰ ppm از Tween-80 اثر بازدارندگی شدیدتری از ۱۰۰ ppm آن دارد. اثر مواد فعال سطحی غیر یونی به کار رفته از اثر ۵۰۰ ppm SDS کمتر می‌باشد. همچنین بیشترین ظرفیت ذخیره‌سازی مربوط به ۲۰۰۰ ppm از Tween-20 است که برابر (V/V) ۱۲۵ به دست آمد.

#### تشکر و قدردانی

این تحقیق در پژوهشگاه صنعت نفت انجام شده و نویسندگان مقاله کمال تشکر را از آقایان محمد کاملی و حسین رحیمی مفرد بابت کمک‌های بی‌دریغشان دارند.

سطحی غیر یونی به کار رفته نسبت به SDS و کم شدن نفوذ آن یکی دیگر از دلایل این امر می‌تواند باشد.

#### درصد گاز در هیدرات

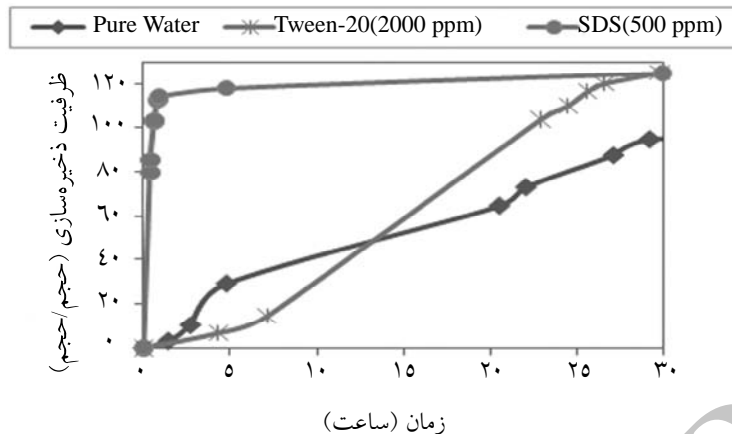
فاکتور نهایی در استفاده از هیدرات برای ذخیره‌سازی و انتقال گاز، ظرفیت ذخیره‌سازی گاز است. این فاکتور معمولاً بر اساس نسبت حجم گاز موجود در هیدرات در شرایط استاندارد به واحد حجم هیدرات بیان می‌شود. میزان تئوری این فاکتور برای هیدرات S-I برابر ۱۸۰ می‌باشد [۲] و [۲۳]. ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات متان تشکیل شده در حضور افزودنی با استفاده از رابطه ۲ محاسبه گردید که نتایج آن در شکل ۳ رسم شده است. در واقع برای محاسبه  $V/V_H$  باید  $n_H$  از روی مول گاز مصرفی در هر لحظه محاسبه گردد.

همان گونه که این شکل نشان می‌دهد، محلول ۵ باعث افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات متان بعد از گذشت ۳۰ ساعت شده است.

به دلیل حلالیت کم گاز در آب، هیدرات معمولاً در سطح تماس گاز/آب تشکیل می‌شود و به خاطر سبک‌تر بودن هیدرات نسبت به آب، هیدرات تشکیل شده به سطح آب آمده و مانع نفوذ راحت گاز درون آب می‌شود. با استفاده از مواد فعال سطحی، حلالیت گاز در آب افزایش یافته و ذرات ریز هیدرات علاوه بر سطح، درون آب نیز تشکیل می‌شوند. این امر باعث افزایش سطح تماس و سرعت بیشتر انتقال جرم شده و موجب می‌گردد که مقدار آب کمتری در فضای بین هیدرات گیر بیفتد [۱۵]. در اینجا بیشترین میزان ظرفیت ذخیره‌سازی در حضور محلول ۴ به دست آمده که بعد از ۳۰ ساعت، برابر (V/V) ۱۲۵ می‌باشد. این در حالی است که در شرایطی مشابه با آب خالص، این فاکتور برابر ۹۷/۶ به دست آمد.

دلیل روند تغییرات میزان ظرفیت ذخیره‌سازی که در شکل ۳ ارائه شده را می‌توان به صورت زیر توضیح داد:

در مورد تشکیل هیدرات با نمونه ۵ که تسریع کننده‌ای قوی است، پس از زمان تأخیر بسیار کم (در حدود چند دقیقه)، رشد سریع هیدرات با شیب زیاد اتفاق افتاده و با گذشت حدود یک ساعت، هیدرات به حالت تعادل می‌رسد در این مرحله و رشد متوقف شده و منحنی تخت



شکل ۳- مقایسه تغییرات ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات متان در حضور و عدم حضور افزودنی

$R$ : ثابت گازها ( $\text{cm}^3 \text{ psi mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$ )

$T$ : دما (k)

$V$ : حجم ( $\text{cm}^3$ )

$\rho_w$ : دانسیته ( $\text{g/ml}$ )

علائم و نشانه‌ها

$\Delta V$ : تفاوت حجم مولی آب در هیدرات و فاز مایع ( $\text{ml/mol}$ )

$M_w$ : جرم مولکولی ( $\text{g/mol}$ )

$n_H$ : عدد هیدرات

$p$ : فشار (psi)

## مراجع

- [1] Khokar A. A., Gudmundsson J. S. and Sloan Jr E. D., "Gas Storage in Structure H Hydrates", Fluid Phase Equilibria Volumes 150-151, pp. 383-392, 1998.
- [2] Sloan E. D., "Clathrate Hydrates of Natural Gases", 3<sup>rd</sup> ed., New York: Taylor & Francis Group, 2008.
- [3] Sloan E. D., "Clathrate Hydrates of Natural Gases", 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Dekker, New York, 1998.
- [4] Benesh M. E., *The Use of Gas Hydrates in Improving the Load Factor of Gas Supply Systems*, US Patent: 2270016, 1942.
- [5] Handa Y., "Calorimetric Determination of the compositions, enthalpies of dissociation and heat capacities in the range of 80 to 270K for clathrate hydrates of xenon and krypton", J Chem. Therm., Vol. 18, pp. 891-903, 1986.
- [6] Stern L. A., Circone S. and Kirby S. H., "Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm", J. Phys. Chem. B, Vol 105, pp.1756-62, 2001.
- [7] Giavarini C. and Maccioni F., "Self-preservation at low pressures of methane hydrate with various gas contents", Ind. Eng. Chem. Res., 43, pp. 6616-21, 2004.
- [8] Nazari K., Rahimi H., Khodafarin R., Kameli M. and Brijanian H., *Stabilization of gas hydrates*, EP: 2 031 044 A1, 2009.
- [9] Ohmura R., Kashiwazaki S., Shiota S, Tsuji H. and Mori YH., "Structure-I and structure-H hydrate formation



- using water spraying", *Energy Fuels*, Vol. 16. pp. 1141–1147, 2002.
- [10] Han X., Wang S., Chen X. and Liu F., "Surfactant accelerates gas hydrate formation", 4<sup>th</sup> International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japan, pp. 1036–1039, 2002.
- [11] Karaaslan U., Uluneye E. and Parlaktuna M., "Effect of an anionic surfactant on different types of hydrate structures", *J. Pet. Sci. Eng.*, Vol. 35, pp. 49–57, 2002.
- [12] Sun Z. G., Wang R., Ma R., Guo K. and Fan S., "Natural gas storage in hydrate with the presence of promoters", *Energy Con.Manag.*, Vol 44, pp 2733–2742, 2003.
- [13] Sun Z. G., Ma R. S., Wang R. Z, Guo K. H. and Fan S. S., "Experimental studying of additives effects on gas storage in hydrate", *Energy Fuels*, Vol 17, pp 1180–1185, 2003.
- [14] Ganandran N. and Amin R., "The effect of hydrotropes on gas hydrates formation", *J. Pet. Sci. Eng.*, Vol 40, pp. 37–46, 2003.
- [15] Ganji H., Manteghian M., Sadaghiani Zadeh K., Omidkhah 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] 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, pp. 1040-1043, 2002.
- [17] Makogon Y. F., "Hydrates of hydrocarbons", 1<sup>st</sup> ed., Tulsa, Oklahoma: penwell Books. pp. 35-37, 1997.
- [18] Lin W, Chen G. J., Sun C. Y., Guo X. Q., Wu Z. K., Liang M. Y. and et al. "Effect of surfactants on the formation and dissociation behavior of methane hydrate", *Chem. Eng. Sci.*, Vol 59, pp. 4449-4455, 2004.
- [19] Rosen M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2<sup>nd</sup> Edition. New York, Wiley, 1989.
- [20] Zhong Y. and Rogers R, "Surfactant Effects on Gas Hydrate Formation", *Chem. Eng. Sci.*, Vol 55, pp. 4177-4187, 2000
- [21] Daimaru T., Yamasaki A. and Yanagisawa Y., "Effect of surfactant carbon chain length on hydrate formation kinetics, *Journal of Petroleum Science and Engineering*", Vol. 56, pp. 89–96, 2007.
- [22] Clarke M. A. and Bishnoi P. R., "Measuring and Modelling the Rate of Decomposition of Gas Hydrates Formed From Mixtures of Methane and Ethane", *Chem. Eng. Sci.*, Vol 56, pp. 4715-4724, 2001.
- [23] Zhang C. S., Fan S. S., Liang D. Q. and Guo K. H., "Effect of additives on formation of natural gas hydrate", *Fuel*, Vol 83, pp. 2115–2121, 2004.