

## بررسی اثر نانوکامپوزیت های پلیمری در تشکیل هیدراتهای گازی

حمید گنجی<sup>۱\*</sup>، جمال اعلائی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>استادیار، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ضلع غربی استادیوم آزادی  
<sup>۲</sup>استادیار، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ضلع غربی استادیوم آزادی

### چکیده

جهت استفاده از هیدرات گازی برای ذخیره سازی و انتقال گاز باید ظرفیت ذخیره سازی و پایداری هیدرات مورد توجه قرار گیرد زیرا اثر مستقیم بر امکان پذیری و اقتصادی بودن فرایند دارد. در این تحقیق اثر مواد نانو ذره، پلیمرها و نانو کامپوزیت های پلیمری بر ظرفیت ذخیره سازی و میزان پایداری هیدرات متان مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که بعضی از مواد تست شده پایداری بسیار خوبی به هیدرات گازی بخشیدند به گونه ای که هیدرات تشکیل شده در حضور آنها تا ۲۴ ساعت در دمای ۱۰ درجه زیر صفر و در فشار اتمسفر به هیچ عنوان تجزیه نشد. این در حالیست که هیدرات تشکیل شده در آب خالص در این شرایط ۷/۵ درصد مولی تجزیه شد. همچنین ظرفیت ذخیره سازی هیدرات نیز در حضور بیشتر این مواد افزودنی افزایش قابل ملاحظه ای داشت و در حضور یکی از این مواد به مقدار ۱۷۹ رسید که تقریباً برابر مقدار تئوری می باشد.

### کلمات کلیدی

هیدرات گازی، ظرفیت ذخیره سازی، پایداری، نانو ذرات، پلیمرها

### نکات برجسته پژوهش

- مطالعه اثر نانو ذرات، پلیمرها و نانوذرات پلیمری بر خواص هیدرات گازی
- افزایش پایداری هیدرات گازی
- افزایش ظرفیت ذخیره سازی هیدرات

## ۱- مقدمه

در سال ۱۸۱۰ میلادی دیوی<sup>۱</sup> کشف کرد که وقتی محلول آبی کلر تا دمای زیر ۹ درجه سلسیوس سرد شود، ماده جامدی بدست می آید. فارادی<sup>۲</sup> در سال ۱۸۲۳ وجود چنین ماده جامدی را تایید کرد و عنوان کرد که این ماده جامد از یک قسمت کلر و ۱۰ قسمت آب تشکیل شده است [۱]. اکنون حدود ۱۰۰ ماده وجود دارند که در اثر مخلوط شدن با آب می توانند ترکیبات جامد غیر استوکیومتری تشکیل دهند. به این مواد هیدرات گازی می گویند. هیدرات گازی ترکیبی کریستالی است که از محبوس شدن مولکول های گاز در حفره های حاصل از پیوند هیدروژنی آب بدست می آید. در غیاب مولکول میهمان (گاز محبوس) حفره از نظر ترمودینامیکی نا پایدار است. اما اگر مولکول گاز میهمان در داخل این حفره ها قرار گیرد، پیوند غیر قطبی بوجود آمده بین گاز و مولکول آب باعث پایداری ساختار می گردد که باعث می شود هیدرات در دمایی بالاتر از دمای انجماد آب تشکیل شود. در سال ۱۹۳۴ هامر اشمیت<sup>۳</sup> دریافت که مسدود شدن لوله های انتقال گاز به دلیل تشکیل هیدرات است. از آن زمان بود که محققان بیشتری علاقه مند به کار بر روی هیدرات گازی شدند و در صدد برآمدند که با روشهای مختلف از تشکیل هیدرات جلوگیری کنند.

هر چند که در ابتدا بیشتر تحقیقات بر روی روشهای جلوگیری از تشکیل هیدرات متمرکز بود و به هیدرات گازی به عنوان عاملی مزاحم در صنایع نفت و گاز نگریسته می شد، اما با گذشت زمان جنبه ها مختلف و مثبت آن نیز مورد توجه قرار گرفت. ذخایر زیر زمینی گاز به صورت هیدرات منبع عظیمی از انرژی است که محققان به دنبال روشهایی برای استخراج آن هستند [۲]. میزان ذخایر گاز به صورت هیدرات در حدود  $10^{16}$  متر مکعب تخمین زده شده است که بیشتر از منابع کشف شده سایر سوختهای فسیلی است [۱]. با توجه به اینکه در هر حجم از هیدرات در حدود ۱۸۰ حجم گاز در شرایط استاندارد وجود دارد [۳]، در سالهای اخیر ایده استفاده از هیدرات جهت ذخیره سازی و انتقال گاز مطرح شده و تحقیقاتی در این جنت سوق داده شده است [۴-۸].

جهت استفاده از هیدرات برای ذخیره سازی و انتقال گاز سه فاکتور اساسی سرعت تشکیل، ظرفیت ذخیره سازی و پایداری هیدرات باید مورد توجه قرار گیرد. یکی از روشهای بهبود این سه فاکتور استفاده از مواد ارتقاء دهنده می باشد که مورد توجه محققان مختلف در سالهای اخیر بوده است. یک دسته از ارتقاء دهنده ها مواد فعال سطحی بوده اند که اغلب برای افزایش سرعت تشکیل و افزایش ظرفیت ذخیره سازی گاز هیدرات مورد استفاده قرار گرفته اند [۹-۱۸]. افزودنی هایی هم برای افزایش پایداری هیدرات استفاده شده اند [۱۹]. استفاده از نانوذرات برای افزایش سرعت تشکیل هیدرات در چند سال اخیر مورد توجه قرار گرفته است. این مواد بدلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا می توانند مکان های مناسبی برای هسته زایی هیدرات شده و سرعت تشکیل را افزایش دهند. همچنین نانوذرات فلزی بدلیل داشتن ظرفیت انتقال حرارت بالا می توانند گرمای تشکیل هیدرات را سریعتر حذف نموده و به افزایش سرعت تشکیل کمک کنند. پارک و همکاران به تاثیر نانو لوله های کربنی در تشکیل هیدرات پرداختند و نانو لوله های کربنی چند لایه تاثیر بسزایی در افزایش سرعت تشکیل هیدرات دارند [۲۰]. ارژنگ و همکاران به بررسی تاثیر نانوذرات نقره در تشکیل هیدرات متان پرداختند و نسبت به تشکیل هیدرات در آب خالص زمان تشکیل هیدرات حدود ۸۷ درصد کاهش می یابد [۲۱]. در این تحقیق اثر نانو کامپوزیت های پلیمری بر ظرفیت ذخیره سازی و پایداری هیدرات متان مورد مطالعه قرار گرفته است.

<sup>1</sup> Humphry Davy

<sup>2</sup> Faraday

<sup>3</sup> Hammer Schmidt

## ۲- تجربی

### ۱-۲ مواد

مشخصات پلیمرهای استفاده شده برای ساخت محلولهای نانوکامپوزیت پلیمری در جدول (۱) آورده شده است:

جدول ۱- مشخصات پلیمرهای استفاده شده

ردیف	نوع پلیمر	نام تجاری	وزن مولکولی (دالتون)	ماهیت یونی
۱	پلی آکریل آمید سولفونه	AN125	$8 \times 10^6$	25% surfonated
۲	پلی وینیل الکل ۱	PVA	72000	غیر یونی (98% hydrolyzed)
۳	پلی وینیل الکل ۲	PVA	145000	غیر یونی (98% hydrolyzed)
۴	نشاسته	Starch	-	غیر یونی

بمنظور بررسی تاثیر نانو ذرات بر فرآیند تشکیل هیدرات گازی از دو نوع نانو ذره با نام های خاک رس طبیعی سدیم مونت موری لونیت (Na<sup>+</sup>-MMT) و خاک رس سنتزی لاپونیت (XLS) استفاده گردید. برای ساخت محلولهای نانوکامپوزیتی ابتدا مقدار ۰/۱ گرم از پلیمر مورد نظر در ۲۰۰ میلی لیتر از آب دیونیزه حل شد. دیسپرسیون آبی نانوذرات نیز با اضافه کردن ۰/۱ گرم از نانوذره مورد نظر به ۲۰۰ میلی لیتر از آب دیونیزه تهیه شد. سپس با اختلاط محلول پلیمری با دیسپرسیون آبی نانو ذرات خاک رس با نسبت های مختلف، محلولهای مختلفی از نانوکامپوزیت پلیمری با حجم های ۷۵ میلی لیتر آماده گردید. بمنظور بررسی رفتار فازی محلولها، مدت ۴۸ ساعت به نمونه ها زمان داده شد و پس از اطمینان از عدم جدایی فازی، از آنها در واکنش تشکیل هیدرات استفاده گردید. در جدول (۲) لیستی از فرمولاسیونهای تهیه شده آورده شده است.

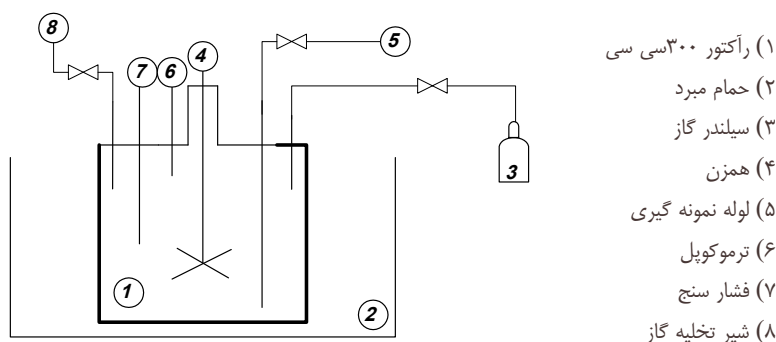
جدول ۲- فرمولاسیون محلولهای مورد استفاده

کد نمونه	غلظت کل (ppm)	نوع پلیمر	حجم محلول پلیمری (ml)	حجم محلول نانو ذره (ml)	نوع نانو ذره	غلظت نانو ذره (ppm)	حجم کل (ml)
AMS0	500	پلی آکریل آمید سولفونه	75	-	-	0	75
AMS1	500	پلی آکریل آمید سولفونه	60	15	Na <sup>+</sup> -MMT	100	75
AMS2	500	پلی آکریل آمید	37.5	37.5	Na <sup>+</sup> -MMT	250	75

		سولفونه					
VA0	500	پلی وینیل الکل ۱	75	-	-	0	75
VA2	500	پلی وینیل الکل ۱	37.5	37.5	Na <sup>+</sup> -MMT	250	75
NC	500	-	-	75	Na <sup>+</sup> -MMT	500	75
XLS	500	-	-	75	XLS	500	75
PVA2	500	پلی وینیل الکل ۲	75	-	-	0	75
VX1	500	پلی وینیل الکل ۲	15	60	XLS	400	75
SX1	500	نشاسته	70	5	XLS	33	75
SX2	500	نشاسته	5	70	XLS	467	75
SX3	500	نشاسته	37.5	37.5	XLS	250	75
DM	آب دیونیزه	-	-	-	-	0	75

## ۲-۲ - سیستم آزمایشگاهی

سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده برای مطالعه سرعت تشکیل، تجزیه و ظرفیت گاز هیدرات به صورت شماتیک در شکل (۱) نشان داده شده است. این سیستم از رآکتوری با قابلیت تحمل فشار تا ۲۰۰۰ psi (۱۳/۶ Mpa) که حجم داخلی آن ۳۰۰ سی سی می باشد تشکیل شده است. این رآکتور مجهز به همزنی چهار پره می باشد که طول هر پره آن ۲ سانتی متر است. یک شیر برای ورود و خروج گاز و شیر دیگر برای نمونه برداری از فاز مایع تعبیه شده است. ترموکوپلی با دقت ۰/۱ درجه سلسیوس و فشارسنجی با دقت ۱ psi (۶/۸ KPa) به ترتیب برای اندازه گیری دما و فشار رآکتور تعبیه شده است. رآکتور در داخل حمام سردی قرار داده شده است که دمای آن قابل کنترل است.



شکل ۱- سیستم مورد استفاده برای مطالعه هیدرات متان

## ۲-۳ - روش کار

ابتدا رآکتور را با آب دیونیزه شستشو داده و سپس ۷۵ گرم آب (با غلظت مشخص از ماده افزودنی) داخل آن می

ریزیم. سپس با تزریق گاز متان در داخل رآکتور هوای داخل رآکتور را تخلیه می‌نمائیم. بعد از آن با باز کردن شیر ورودی گازمتان، فشار رآکتور را به ۱۴۰۰ psi در دمای ۲۵°C می‌رسانیم. بعد از آنکه سیستم به حالت تعادل رسید دمای رآکتور را به ۲°C کاهش داده و کاهش فشار ناشی از کاهش دما را با تزریق مجدد گاز جبران نموده و فشار را به ۱۴۰۰ psi می‌رسانیم. در این زمان که زمان صفر می‌باشد همزن را با سرعت ۲۰۰ rpm به راه می‌اندازیم. با ثبت کردن فشار و دمای رآکتور با گذشت زمان تشکیل هیدرات را پی‌گیری می‌نمائیم. در لحظه تشکیل هیدرات (انتهای زمان تاخیر) فشار شروع به افت ناگهانی نموده و دما مقداری افزایش می‌یابد (گرمازا بودن تشکیل هیدرات). با ثبت تغییرات فشار و دما در حین تشکیل هیدرات، مقدار گاز باقی مانده در رآکتور را از رابطه زیر بدست می‌آوریم:

$$n = \frac{PV}{ZRT} \quad (1)$$

که در این رابطه  $V$ ،  $P$  و  $T$  به ترتیب فشار، حجم گاز و دمای رآکتور می‌باشد.  $R$  ثابت گازها و  $Z$  فاکتور تراکم پذیری<sup>۴</sup> می‌باشد که از رابطه Peng-Robinson محاسبه شده است. فرض شده است که دمای رآکتور یکنواخت بوده و مقدار جزء آب در فاز گاز ناچیز باشد.

در انجام آزمایشها فشار اولیه به گونه ای انتخاب شده است که به میزان کافی گاز برای تبدیل شدن کامل آب به هیدرات وجود داشته باشد. در دمای ۲°C فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان ۴۴۳psi است [۲۲]. بنابر این با شروع آزمایش در فشار اولیه ۱۴۰۰ psi و تا رسیدن به فشار تعادلی با انجام محاسبات با استفاده از معادله (۱) حدود ۰/۷۵ مول گاز در دسترس داریم که برای تشکیل کامل هیدرات ساختار I کافی می‌باشد. هر چند که تشکیل هیدرات کامل و پر شدن همه حفره ها بسیار دشوار و ایده آل است.

هنگامی که تشکیل هیدرات کامل شد و سیستم به تبدیل ماکزیمم رسید، دمای رآکتور را به ۲۶۳/۲ درجه کلونین (°C) ۱۰-) کاهش می‌دهیم و ۱۰ ساعت فرصت می‌دهیم تا سیستم به تعادل در این دما برسد. سپس شیر خروجی گاز را باز می‌کنیم تا گاز اضافی و واکنش نداده خارج شده و فشار رآکتور به فشار اتمسفر برسد. بعد از آن شیر خروجی را بسته و ۲۴ ساعت سیستم را در این دما نگاه می‌داریم و در طی این زمان تغییرات فشار را ثبت می‌نمائیم. با ثبت فشار در طی زمان، مقدار گاز آزاد شده در اثر تجزیه هیدرات را محاسبه نموده و درصد تجزیه هیدرات را بدست می‌آوریم. ظرفیت ذخیره سازی هیدرات عبارتست از حجم گاز ذخیره شده در هیدرات در شرایط استاندارد در یک حجم از هیدرات که از رابطه زیر قابل محاسبه می‌باشد [۲۳]:

$$V/V = (22.4 \times 1000) / [(M_w / \rho_w + \Delta V) \times n_H] \quad (2)$$

که در این رابطه  $MW$  جرم مولکولی آب (g/mol)،  $\rho_w$  دانسیته آب (g/ml)،  $\Delta V$  تفاوت حجم مولی آب در هیدرات و فاز مایع (ml/mol) و  $n_H$  عدد هیدرات می‌باشد که عبارت است از نسبت مولهای آب به مولهای گاز در هیدرات. مقدار  $\Delta V$  برای هیدرات ساختار I برابر ۴/۶ ml/mol گزارش شده است [۲۴]. در آزمایشهای انجام شده از ۷۵ گرم آب استفاده شده است که معادل ۴/۱۶۲ مول می‌باشد. بنابراین در هر لحظه با محاسبه تعداد مولهای مصرف شده گاز و تقسیم تعداد مولهای آب بر آن عدد هیدرات بدست می‌آید. با داشتن عدد هیدرات و با استفاده از معادله (۲) ظرفیت ذخیره سازی هیدرات محاسبه می‌شود.

### ۳- نتایج و بحث

درصد تجزیه هیدرات متان در فشار اتمسفر و در دمای ۱۰ درجه زیر صفر در حضور مواد افزودنی در جدول (۳) نشان داده شده و با درصد تجزیه هیدرات تشکیل شده در آب خالص مقایسه شده است. همچنین برای مقایسه بهتر، داده های

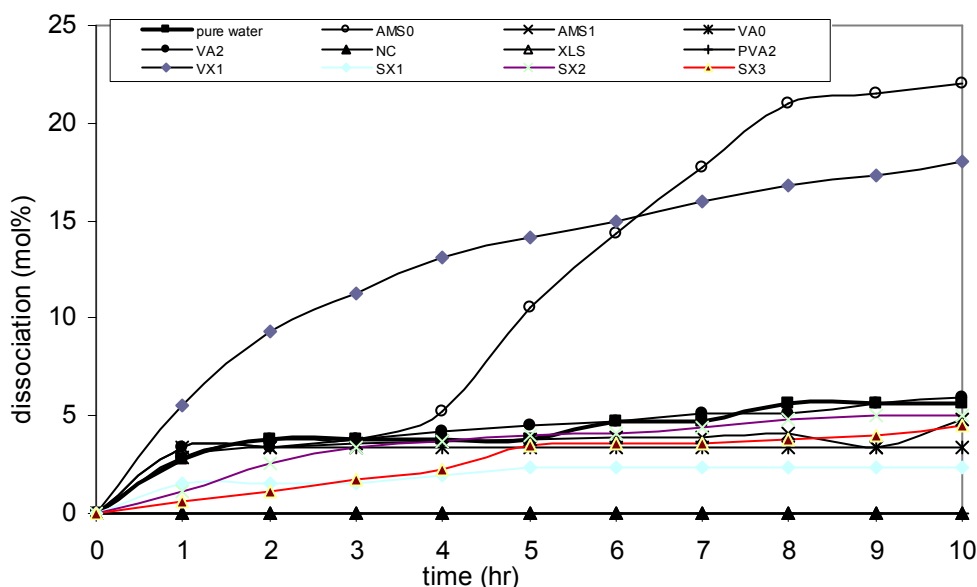
<sup>4</sup> Compressibility factor

مذکور در شکل (۲) رسم شده است. دو نمونه AMS0 و VX1 باعث کاهش پایداری هیدرات متان شده اند ولی نمونه های دیگر پایداری را افزایش داده اند. سه نمونه NC، XLS و PVA2 اثر بسیار خوبی بر پایداری هیدرات متان داشته اند به گونه ای که بعد از گذشت ۱۰ ساعت هیدرات تشکیل شده کاملاً پایدار بوده است. این نتیجه بسیار خوبی است و می تواند برای ذخیره سازی هیدرات مورد استفاده قرار گیرد.

جدول ۳- درصد تجزیه هیدرات متان در طی ۱۰ ساعت در فشار اتمسفر و در دمای ۱۰ درجه زیر صفر برای نمونه های

مختلف

زمان (ساعت)	آب خالص	AMS0	AMS1	VA0	VA2	NC	XLS	PVA2	VX1	SX1	SX2	SX3
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۱	۲/۸۱	۲/۸۷	۲/۸۷	۳/۳۵	۳/۳۹	۰	۰	۰	۵/۵۶	۱/۵۲	۱/۱۱	۰/۵۷
۲	۳/۷۵	۳/۸۲	۳/۳۴	۳/۳۵	۳/۳۹	۰	۰	۰	۹/۳۷	۱/۵۲	۲/۵۵	۱/۱۵
۳	۳/۷۵	۳/۸۲	۳/۳۴	۳/۳۵	۳/۸۱	۰	۰	۰	۱۱/۲۵	۱/۵۲	۳/۳۳	۱/۷۲
۴	۳/۷۵	۵/۲۶	۳/۷۳	۳/۳۵	۴/۲۳	۰	۰	۰	۱۳/۱۲	۱/۹۹	۳/۶۶	۲/۲۹
۵	۳/۷۵	۱۰/۵۱	۳/۸۲	۳/۳۵	۴/۴۹	۰	۰	۰	۱۴/۱۶	۲/۳۴	۴/۰۰	۳/۴۴
۶	۴/۶۹	۱۴/۳۴	۳/۹۲	۳/۳۵	۴/۷۴	۰	۰	۰	۱۵	۲/۳۴	۴/۱۰	۳/۵۵
۷	۴/۶۹	۱۷/۶۸	۳/۹۲	۳/۳۵	۵/۰۸	۰	۰	۰	۱۶/۰۳	۲/۳۴	۴/۴۴	۳/۵۵
۸	۵/۶۲	۲۱/۰۳	۴/۱۱	۳/۳۵	۵/۰۸	۰	۰	۰	۱۶/۷۸	۲/۳۴	۴/۷۸	۳/۷۸
۹	۵/۶۲	۲۱/۵۱	۴/۳	۳/۳۵	۵/۵۹	۰	۰	۰	۱۷/۳۴	۲/۳۴	۴/۹۹	۴/۰۱
۱۰	۵/۶۲	۲۱/۹۸	۴/۸۷	۳/۳۵	۵/۹۳	۰	۰	۰	۱۸	۲/۳۴	۴/۹۹	۴/۴۷



شکل ۲- پروفیل درصد تجزیه هیدرات متان در طی ۱۰ ساعت در فشار اتمسفر و در دمای ۱۰ درجه زیر صفر برای نمونه های

#### مختلف

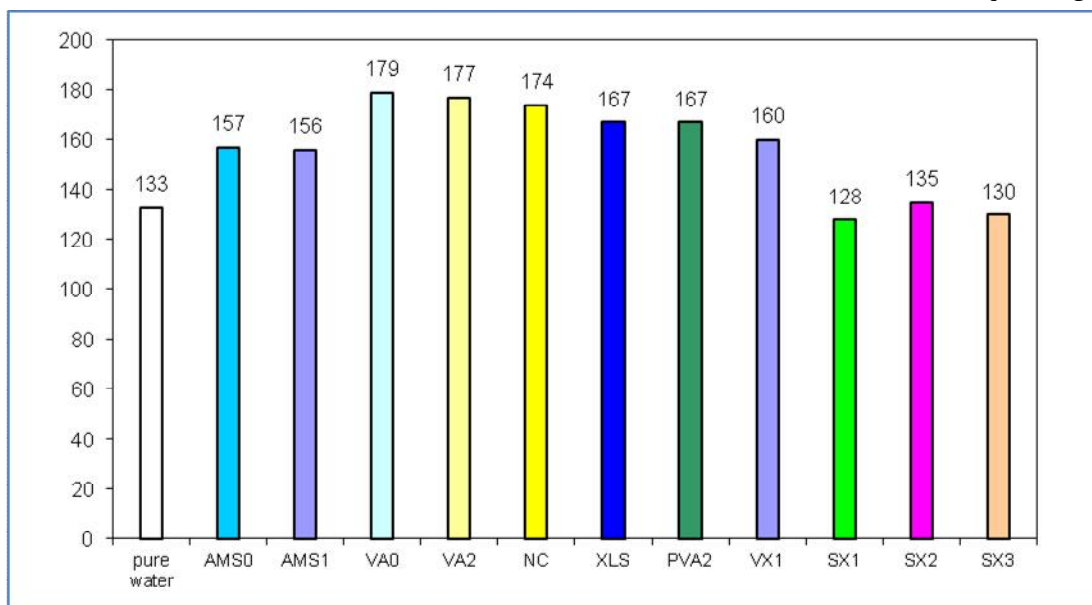
برای بررسی بهتر پایداری هیدرات در حضور افزودنی ها، میزان تجزیه بعد از ۲۴ ساعت اندازه گیری شد که در جدول (۴) نشان داده شده است. نکته جالب توجه این است که در حضور دو نمونه XLS و PVA2 هیدرات تشکیل شده تا ۲۴ ساعت نیز کاملاً پایدار بوده است و به هیچ عنوان تجزیه نشده است. افزایش پایداری هیدرات متان در حضور افزودنی ها را می توان به تقویت خاصیت خود نگهداری هیدرات ربط داد [۲۵]. این خاصیت به این صورت عمل می کند که با تجزیه مقدار کمی از هیدرات به دلیل گرما زا بودن فرایند لایه ای یخ در اطراف دانه های هیدرات تشکیل می شود که از تجزیه بیشتر جلوگیری می نماید. استفاده از افزودنی ها می تواند باعث تقویت این خاصیت گردد زیرا هیدرات به هم چسبیده و ذرات درشت تری بوجود می آورد که ذرات درشت تر با سرعت کمتر تجزیه می گردند [۲۶].

جدول ۴- درصد تجزیه هیدرات متان بعد از ۲۴ ساعت در فشار اتمسفر و در دمای ۱۰ درجه زیر صفر برای نمونه های مختلف

نمونه	آب خالص	AMS0	AMS1	VA0	VA2	NC	XLS	PVA2	VX1	SX1	SX2	SX3
درصد تجزیه	۷/۵	۲۸/۷۷	۵/۸۳	۵/۰۷	۸/۴۷	۴/۳۲	۰	۰	۱۸/۷۵	۴/۱۰	۶/۵۵	۴/۸۱

فاکتور نهایی در استفاده از هیدرات برای ذخیره سازی و انتقال گاز ظرفیت ذخیره سازی گاز است. این فاکتور معمولاً بر اساس نسبت حجم گاز موجود در هیدرات در شرایط استاندارد به واحد حجم هیدرات بیان می شود. میزان تئوری این فاکتور برای هیدرات S-I برابر ۱۸۰ می باشد [۲۷]. ظرفیت ذخیره سازی نهایی هیدرات متان تشکیل شده در حضور افزودنی ها

محاسبه شده و در شکل (۳) رسم شده است. همانگونه که از روی شکل مشخص است بغیر از ماده SX1 تقریباً همه مواد افزودنی مورد استفاده باعث افزایش ظرفیت ذخیره سازی گردیده اند. با استفاده از ماده VA0 ظرفیت ذخیره سازی هیدرات به مقدار ایدآل کاملاً نزدیک شده است.



شکل ۳- ظرفیت ذخیره سازی هیدرات تشکیل شده در حضور مواد افزودنی و آب خالص

#### ۴- نتیجه گیری

برای امکان پذیر و اقتصادی بودن استفاده از هیدرات گازی برای ذخیره سازی و انتقال گاز باید میزان پایداری و ظرفیت ذخیره سازی هیدرات مورد نظر قرار گیرد. در این پروژه اثر مواد پلیمری محلول در آب، نانو ذرات و نانوکامپوزیت های پلیمری بر دو فاکتور یاد شده هیدرات متان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد بعضی از این مواد تست شده پایداری بسیار خوبی به هیدرات گازی می بخشند به گونه ای که هیدرات تشکیل شده در حضور آنها تا ۲۴ ساعت در دمای ۱۰ درجه زیر صفر و در فشار اتمسفر به هیچ عنوان تجزیه نمی شود. این در حالیست که هیدرات تشکیل شده در آب خالص در این شرایط ۷/۵ درصد مولی تجزیه شد. همچنین ظرفیت ذخیره سازی هیدرات نیز در حضور بعضی از مواد افزودنی افزایش قابل ملاحظه ای داشت و در حضور یکی از این مواد به مقدار ۱۷۹ رسید که تقریباً برابر مقدار تئوری می باشد. بنابر این پیشنهاد می شود که مواد نانوذره شناسایی شده به عنوان پایدار کننده به همراه ماده ای تسریع کننده مانند SDS به صورت همزمان مورد استفاده قرار گیرد.

#### مراجع

- 1) Englezos P., "Clathrate Hydrate", Ind. Eng. Chem. Res., 32, (1993) pp.1251-1274
- 2) Clarke M., P.R. Bishnoi, "Determination of the Intrinsic Rate of Ethane Gas Hydrate Decomposition", Chem. Eng. Sci., 55, (2000) pp.4869-4883
- 3) Sloan E. D., "Clathrate Hydrate of Natural Gases", (2nd ed.), New York, Marcel Dekker Inc., (1997)
- 4) Gudmundsson J. S., A. Brrehaug, "Frozen Hydrate for Transport of Natural Gas", 2nd International Conference on Natural Gas Hydrate, Toulouse, (1996)



- 5) Bando K., T. Okui, M. Ihara, H. Nagayasu, T. Kimura, "Concept of Gas Hydrate Chain for Natural Gas Transportation and Development of Gas Hydrate Production System", Proc. of 12th Oil, Gas and Petrochemicals, Tehran, (2003)
- 6) Miata K., T. Okui, H. Hirayama, M. Ihara, "A Challenge to High-rate Industrial Production of Methane Hydrate", 4th international Conference on Gas Hydrates, Yokohama, (2002)
- 7) Takaoki T., T. Iwasaki, Y. Katoh, T. Arai, and K. Horiguchi, "Use of Hydrate Pellets For Transformation of Natural Gas-I; Advantage of Pellet form of Natural Gas Hydrate in Sea Transportation", 4th international Conference on Gas Hydrates, Yokohama, (2002)
- 8) Gudmundsson J.S., F. Hveding, A. Borrehaug, "Transport of Natural Gas as Frozen Hydrate", 5th International Offshore and Polar Engineering Conference, Netherlands, (1995)
- 9) Zhong Y., R. Rogers, "Surfactant Effects on Gas Hydrate Formation", Chem. Eng. Sci., 55, (2000) pp.4177-4187
- 10) Han X., S. Wang, X. Chen, F. Liu, "Surfactant Accelerates Gas Hydrate Formation", 4th international Conference on Gas Hydrates, Yokohama, (2002)
- 11) Guo Y., S. Fan, K. Guo, Y. Chen, "Storage Capacity of Methane in Hydrate Using Calcium Hypochlorite as Additive", 4th international Conference on Gas Hydrates, Yokohama, (2002)
- 12) Sun Z., R. Wang, R. Ma, K. Guo, S. Fan, "Natural Gas Storage in Hydrate With the Presence of Promoters", Energy Conv. And Management, 44, (2003) pp.2733-2742
- 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 Flues, 17, (2003) pp.1180-1185
- 14) Karaaslan U., E. Uluneye, M. Parlaktuna, "Effect of an Anionic Surfactant on Different Type of Hydrate Structures", J. Petrol. Sci. Eng., 35, (2002) pp.49-57
- 15) Ganandran N, R. Amin, "The Effect of Hydrotropes on Gas Hydrates Formation", J Petrol Sci. Eng., 40, (2003) pp.37-46
- 16) Lin W, G. J. Chen, C. Y. Sun, X. Q. Guo, Z. K. Wu, M. Y. Liang, et al. "Effect of Surfactants on The Formation and Dissociation Behavior of Methane Hydrate", Chem. Eng. Sci., 59, (2004) pp.4449-4455
- 17) 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, Vol. 86, pp. 434-441, 2007.
- 18) Ganji H., Manteghian M., 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.
- 19) H. Fakharian , H. Ganji, A. Naderi far, M. Kameli, " Potato Starch as Methane Hydrate Promoter", Fuel, 94(2012), 356-360
- 20) Park S. S. , Kim N. J. , " Multi-walled carbon nano tubes effects for methane hydrate formation , The 2nd International Conference on Computer and Automation Engineering (ICCAE) , 26-28 Feb. 2010
- 21) ارژنگ صمد ، منطقیان مهرداد ، محمدی ابوالفضل ، "اثر نانو سیالات حاوی نانو ذرات نقره در تسهیل تشکیل هیدرات های متان " اولین کنفرانس بین المللی هیدرات گازی، دانشگاه صنعتی شریف (۱۳۹۰)
- 22) 40) HWHYD Software, Center for Gas Hydrate Research, Heriot- Watt University, UK

- 23) Guo Y., S. Fan, K. Guo, Y. Chen, "Storage Capacity of Methane in Hydrate Using Calcium Hypochlorite as Additive", 4th international Conference on Gas Hydrates, Yokohama, (2002)
- 24) Makogon Y F. " Hydrates of Hydrocarbones", Tulas, Oklahoma, Pennwell Books (1997)
- 25) Giavarini C, F. Maccioni, "Self-preservation at Low Pressures of Methane Hydrate With Various Gas Contents", Ind. Eng. Chem. Res., 43, (2004) pp.6616-21.
- 26) Wang X., Sun C., Chen G., Yang L., MA Q., Chen J., Tang X. & Liu P.," The specific surface area of methane hydrate formed in different conditions and manners", Science in China Series B: Chemistry(2009)
- 27) Clarke M. A., P. R. Bishnoi, "Measuring and Modelling the Rate of Decomposition of Gas Hydrates Formed From Mixtures of Methane and Ethane", Chem. Eng. Sci., 56, (2001) pp.4715-4724