

# بررسی آزمایشگاهی اثر خواص شیمی سطح گرافن بر فرآیند تشکیل هیدرات متان و میزان ذخیره‌سازی و پایداری آن

احمد قزاتلوا\*

۱ عضو هیئت علمی پژوهشگاه صنعت نفت، ضلع غربی استادیوم آزادی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، صندوق پستی - ۱۳۷-۱۴۶۶۵

نویسنده مسئول

ایمیل: ghozatlooa@ripi.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۵/۰۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۱۲

## چکیده

در این تحقیق فرآیند تشکیل هیدرات متان در حضور گرافن و گرافن اکسید بررسی شد. بطوریکه ابتدا نانو صفحات گرافنی توسط فرآیند CVD بر روی بستر مس رشد داده و سنتز شد و با آنالیزهای FTIR، XRD و AFM ساختار آن مورد مطالعه قرار گرفت. سپس نانوسیالات پایدار حاوی گرافن و گرافن اکسید شده با غلظت ۱٪ وزنی تهیه شده و در فرآیند تشکیل هیدرات گازی در ۱۰۰۰ psig و دمای ۴ °C استفاده شد. به طوری که نانو سیال حاوی گرافن/سورفکتنت ضمن کاهش زمان القا و انحلال به ترتیب تا ۴۶/۰٪ و ۶۰/۹٪ نسبت به نمونه آب خالص، توانسته میزان ذخیره‌سازی را تا ۵۶/۷٪ افزایش دهد. این امر به دلیل افزایش ۴۰ برابری انحلال اولیه متان در نانو سیال نسبت به آب بوده که این امر حاصل از کاهش مقاومت انتقال جرم در اثر حضور سورفکتنت و همچنین وجود سایت‌های فعال ناهمگن بیشتر جهت هسته‌زایی است. همچنین مشاهده شد علی‌رغم اینکه پایداری هیدرات‌های تشکیل شده در حضور گرافن کمتر از گرافن اکسید است، اما بعد از رسیدن به پایداری، میزان متان ذخیره شده در هیدرات گرافن از این مقدار برای نمونه شاهد ۳۴/۹٪ حجم بیشتر است.

کلمات کلیدی: هیدرات متان، گرافن، خواص سطحی، اکسید کردن، القا، پایداری، ذخیره‌سازی

## ۱- مقدمه

حفره‌ها، ساختارهای کریستالوگرافی متفاوتی را پیدا کند [۲]. شکل کلی این ساختارها شامل ترکیبی از دو نوع حفره کوچک و بزرگ بوده که با به دام افتادن مولکول‌های گاز درون آن‌ها، ساختارهای مختلفی تشکیل می‌شود [۳]. از آنجائی که این ساختارها حاوی مقادیر قابل توجهی گاز می‌باشند بنابراین می‌توان ساختار هیدرات را به‌عنوان شکل مناسبی برای انتقال گاز برای نقاط هدف بکار برد. در این بین مشکلاتی همچون نرخ پایین تشکیل هیدرات و نیاز به زمان طولانی برای تشکیل آن به‌عنوان موانع اساسی در صنعتی شدن این فناوری مطرح است [۴]. برای رفع این موانع تحقیقات زیادی با محوریت کاهش مقاومت‌های موجود در تشکیل هیدرات انجام شد. با توجه به اینکه فرآیند تشکیل هیدرات یک پدیده بین سطحی است بنابراین هر عاملی که بتواند انتقال جرم و انتقال حرارت را

گاز طبیعی و نفت خام به‌طور طبیعی در مخازن زیرزمینی در تماس با آب می‌باشند. مولکول‌های آب به خاطر داشتن پیوندهای هیدروژنی قوی با به وجود آوردن حفره‌هایی، ساختار شبه شبکه‌ای تشکیل می‌دهند. در شبکه کریستالی شکل گرفته، مولکول‌های گاز با قطرهای مولکولی کوچک‌تر از قطر حفره‌ها، درون شبکه کریستالی که به‌وسیله مولکول‌های آب و به‌واسطه پیوندهای هیدروژنی بین آن‌ها ایجاد گردیده محبوس شده و به دلیل برهمکنش به وجود آمده بین مولکول‌های آب و گاز ساختار ایجاد شده پایدار می‌گردد. این ماده کریستالی تشکیل شده که بسیار شبیه یخ است به‌عنوان هیدرات گازی شناخته می‌شود [۱]. هیدرات می‌تواند بر اساس شرایط ترمودینامیکی، اندازه مولکول‌های گاز، اندازه و شکل



در بین فصل مشترک آب و گاز افزایش دهد، سرعت تشکیل هیدرات و میزان گاز به دام افتاده در آب را افزایش خواهد داد [۵].

برای تقویت انتقال جرم از تکنیک‌های مختلفی همچون استفاده از همزن با روش اختلاط مختلف از جمله الاکلنگی [۶] یا همزن مغناطیسی [۷] استفاده شد که با توجه به تلاطم ایجاد شده نرخ انتقال جرم افزایش یافت. همچنین توجه ویژه‌ای به کاربرد مواد بهبوددهنده خواص سطحی مانند انواع سورفکتانت‌ها شد [۸-۱۰]. نتایج به دست آمده اظهار دارند که روند فرآیند تشکیل هیدرات گازی تسهیل یافته است [۱۴-۱۱]. در ادامه نتایج مطلوب به دست آمده محدوده تحقیقات گسترش یافته و استفاده از نانو ذرات نیز مورد مطالعه قرار گرفت. نانو ساختارها به دلیل داشتن ابعاد کوچک، سطح انتقال جرم را افزایش داده و سایت‌های فعال بیشتری برای هسته‌زایی اولیه در فرآیند تشکیل هیدرات فراهم می‌آورند. دستاوردهای به دست آمده نشان می‌داد که این مواد اغلب به‌عنوان تسهیل کننده فرآیند تشکیل هیدرات بوده و در نتیجه مورد توجه و استقبال محققین قرار گرفت نانو ذرات فلزی مانند مس [۱۵] و نانو ذرات نقره [۱۶] و یا نانو ذرات اکسید فلزی مانند دی‌اکسید تیتانیوم [۱۷]، نانو ذرات سیلیکا [۱۸] از جمله نانو ساختارهایی بودند که نتایج بسیار خوبی را در فرآیند تشکیل هیدرات گازی از خود نشان دادند.

همچنین از آنجاکه فرآیند تشکیل هیدرات یک فرآیند گرمازا است و هیدرات گازی در دمای پایین و فشارهای بالا پایدارند، بنابراین هر عاملی که این شرایط ترمودینامیکی را از بین ببرد باعث از بین رفتن هیدرات گازی می‌شود. لذا لازم است در طی فرآیند تشکیل هیدرات گرمای آزاد شده از سیستم خارج گردد تا این فرآیند با سرعت بیشتری انجام شود. به این منظور، از راکتور ژاکت‌دار استفاده می‌شود تا امکان چرخش آب سرد در اطراف راکتور فراهم شود و دمای راکتور قابل کنترل باشد. از طرفی به دلیل تسریع در نرخ انتقال حرارت از داخل راکتور به سمت دیواره‌های آن از موادی استفاده شد که موجب افزایش انتقال حرارت در داخل راکتور می‌شوند. با توجه به اینکه برخی نانو ذرات آب را به نانو سیالی با ضریب انتقال حرارت بالا تبدیل می‌کنند [۱۹]، استفاده از نانو سیال بجای آب درون راکتور، توانست در تسریع فرآیند تشکیل هیدرات بسیار مؤثر عمل نماید. یکی از نانو ساختارهایی که عملکرد بسیار خوبی در ارتقای رفتار حرارتی آب از خود نشان داده است گرافن است. گرافن که یک صفحه مسطح به ضخامت یک اتم کربن دارد از پیوند اتم‌های کربن با یکدیگر مطابق یک هندسه

لانه‌زنبوری منظم رشد می‌کند [۲۰] و توانایی فوق‌العاده‌ای در انتقال الکترون از خود نشان می‌دهد. ضریب هدایت حرارتی گرافن در حال تئوریک  $5000 \text{ W/Km}$  گزارش شده که خیلی بیشتر از ضریب هدایت حرارتی الماس ( $1800 \text{ W/Km}$ ) و ضریب هدایت محوری نانولوله‌های کربنی ( $3000 \text{ W/Km}$ ) می‌باشد [۲۱]. از این رو گرافن ضریب انتقال حرارت سیال پایه را به صورت چشمگیری افزایش می‌دهد [۲۲]. بطوریکه گرافن  $29/6\%$  ضریب انتقال حرارت آب را بهبود داده است [۲۳].

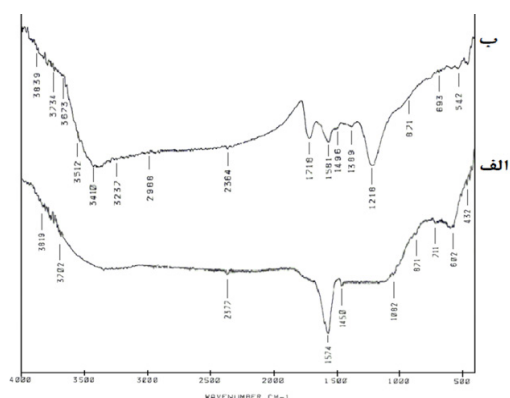
حال با توجه به اینکه هدایت حرارتی یکی از مؤثرترین پارامترهایی تأثیرگذار بر ضریب انتقال حرارت سیالات می‌باشد در این تحقیق سعی شده از گرافن برای ارتقای رفتار حرارتی آب استفاده شود و در ادامه از مزایای آن در فرآیند تشکیل هیدرات گازی بهره‌مند شد. با توجه به اینکه رفتار گرافن درون آب تابع خواص سطحی آن می‌باشد بطوریکه نوع و میزان گروه‌های عاملی موجود بر سطح گرافن نحوه تعاملات آن را با مولکول‌های آب تعیین کرده و خواص آب‌دوستی گرافن را ایجاد می‌کند در نتیجه رفتار نهادی گرافن در قلب نانو سیال از منظر شیمیایی به خواص سطحی آن ارتباط پیدا می‌کند از این رو در این تحقیق با تغییر این خواص سطحی سعی می‌شود دید کلی نسبت به نحوه تأثیرات گروه‌های عاملی در عملکرد نانو صفحات گرافنی را در فرآیند تشکیل هیدرات متان مورد بررسی قرار دهیم.

## ۲- مواد، روش‌ها و آنالیز

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق به صورت خالص با درجه خلوص آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت. ورقه مسی با ضخامت ۳۰ میکرون و پودر سدیم دودسیل سولفات خالص ( $\text{SDS}^1$ ) نیز به‌عنوان سورفکتانت مورد استفاده قرار گرفت از شرکت مرک خریداری شد. اسیدهای مصرفی شامل سولفوریک، اسید کلریدریک، اسید استیک و اسید نیتریک می‌باشد کلیه محلول‌های مورد نیاز توسط آب مقطر تهیه شد. گازهای متان و نیتروژن با خلوص  $99/99\%$  توسط کپسول‌های تحت فشار در دسترس قرار گرفت. ابتدا گرافن خالص به روش ترسیب بخار شیمیایی ( $\text{CVD}^2$ ) سنتز شد. در این روش گرافن از تجزیه گاز متان در دمای  $980$  درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر نیتروژن تولید و بر روی ورقه‌های نازک مس به مدت ۱۵ دقیقه رشد پیدا کرد [۱۹]. سپس ساختار اکسید گرافن با قرار گرفتن در معرض محیط اسیدی قوی شامل مخلوط اسید سولفوریک و اسید نیتریک به نسبت 1-Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) 2-Chemical Vapor Deposition (CVD)



دستگاه قرار گرفت.



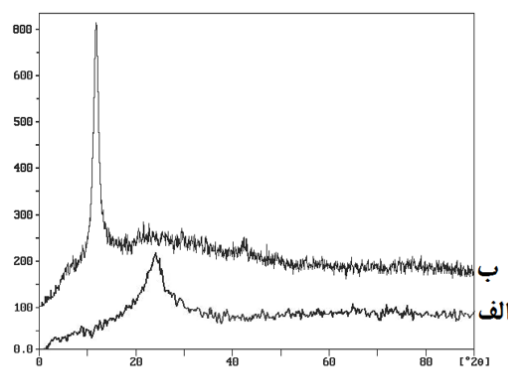
شکل ۲: طیف FTIR مربوط به الف) گرافن خالص ب) اکسید گرافن

با توجه به قسمت الف شکل (۲) پیک ناحیه ۱۵۷۴ مربوط به مود کششی فعال بین پیوندهای دوگانه کربن با کربن می‌باشد [۲۷] که ساختار کربنی گرافن را نشان می‌دهد این پیک به‌عنوان پیک شاخص گرافن شناخته شده است [۲۸] که مختص ساختارهای کربنی با هندسه اروماتیکی می‌باشد [۲۹] عدم ظهور پیک‌های مشخص در این طیف نشان می‌دهد که ساختار گرافن سنتز شده بدون گروه عاملی می‌باشد. با توجه به قسمت ب شکل (۲) پیک شاخص ناحیه ۱۷۱۸ مربوط به پیوند دوگانه بین اتم کربن و اکسیژن (C=O) بوده و پیک ضعیف ناحیه ۱۰۸۲ و پیک ناحیه ۱۲۱۸ نیز متناظر با پیوندهای کششی و خمشی بین اتم‌های کربن و اکسیژن (C-O) می‌باشند. حضور هم‌زمان این دو پیک گویای حضور گروه‌های عاملی کربوکسیلاتی (COOH) می‌باشد [۳۱]. همچنین پیک بسیار پهن ناحیه ۳۴۰۰ به دلیل حضور گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد [۳۰]. از مقایسه دو طیف موجود در شکل (۲) نتیجه می‌شود که پیک اصلی گرافن از ناحیه ۱۵۷۴ به ناحیه ۱۵۸۱ انتقال یافته و شدت آن نیز کاهش یافته است بدین معنا که طی فرآیند اکسیداسیون علاوه بر اینکه برخی گروه‌های عاملی مانند گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل بر روی گرافن پیوند خورده‌اند ساختار کریستالی و منظم هگزاگونال گرافن کمی دچار تخریب شده است و در طول این فرآیند نقایص ساختاری به وجود آمده بر سطح گرافن به‌عنوان سایت‌های فعالی عمل کرده است که مستعد پیوند با گروه‌های عاملی مناسب می‌باشند از این رو فرآیند اکسیداسیون گرافن با موفقیت انجام شده و با برقراری پیوند با گروه‌های کربوکسیل تکمیل شده است. حال این گروه‌های عاملی ساختار گرافن را آب‌دوست می‌کند. حال به‌منظور بررسی تأثیر این گروه ای عاملی پیوند خورده بر

(۳ به ۱) حاصل شد [۲۴]. سپس به کمک پراش پرتوی ایکس ساختار کریستالی گرافن و اکسید گرافن ارزیابی شد. همچنین وضعیت گروه‌های عاملی موجود بر سطح اکسید گرافن توسط آنالیز طیف‌سنجی FTIR بررسی شد. به‌منظور تعیین میزان زبری نسبی سطح گرافن نیز از تصویربرداری AFM استفاده شد.

### ۳- آنالیز ساختاری

طیف XRD حاصل از گرافن و اکسید گرافن توسط دستگاه طیف‌سنج مدل Philips 325 اندازه‌گیری و در شکل (۱) با یکدیگر مقایسه شد. ظهور پیک کوتاه و پهن در ناحیه ۲۶/۵ درجه در قسمت الف شکل (۱) و همچنین پیک بلند و باریک در ناحیه ۱۱/۵ درجه در قسمت ب شکل (۱) مربوط به دسته صفحات (۰۰۲) به ترتیب نشان‌دهنده ساختار گرافن خالص و اکسید گرافن می‌باشد [۲۵ و ۲۶]؛ بنابراین نتیجه می‌شود که ساختار کریستالی اکسید گرافن توسط فرآیند اکسیداسیون به‌خوبی انجام شده است.

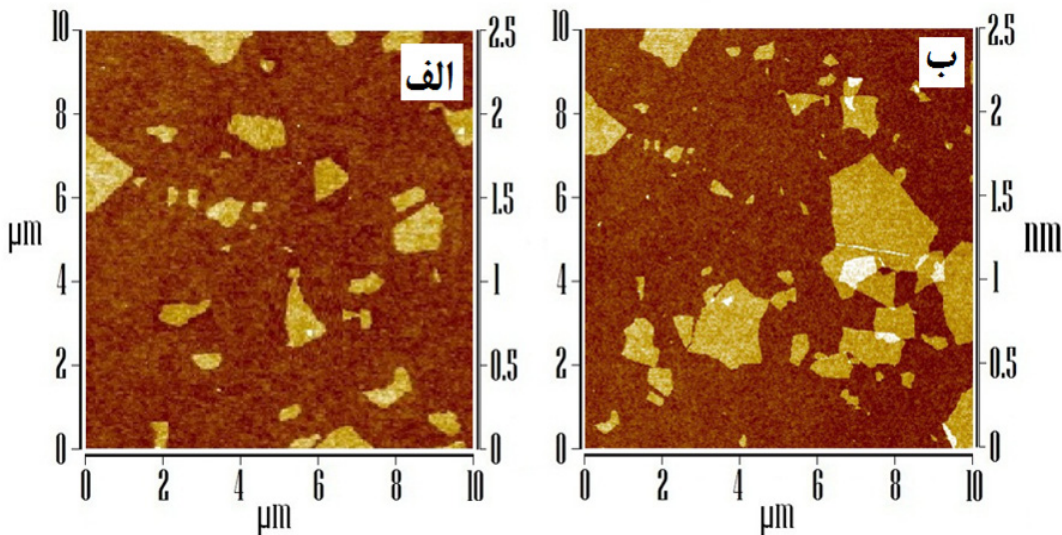


شکل ۱: طیف XRD مربوط به الف) گرافن خالص ب) اکسید گرافن

همچنین عدم ظهور پیک در نواحی ۴۰/۶ درجه نشان می‌دهد که ورقه‌های گرافن رول نشده است و به‌صورت صفحه‌ای، رشد یافته است. عدم ظهور پیک در سایر نواحی نیز بیان‌گر این موضوع است که هیچ ماده اضافی در ساختار گرافن و اکسید گرافن وجود ندارد. در ادامه به‌منظور بررسی میزان گروه‌های عاملی موجود بر سطح و ساختار گرافن از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد که توسط دستگاه BRUKE مدل Tensor 27 با قدرت پیک دهی در فاصله ۴۰۰ تا ۴۰۰۰  $\text{cm}^{-1}$  طیف اسکید گرافن سنتز شده تهیه شد. برای این منظور ابتدا از پودر خالص و کاملاً خشک گرافن و اکسید گرافن به‌صورت مجزا با پودر KBr ترکیب و سپس قرص‌های کوچکی ساخته شد و در

مواد قادر به تشخیص شکل و سطح نانو مواد هم می باشد که امروزه به ابزاری قدرتمند در علم نانو مواد تبدیل شده است. در شکل (۳) تصاویر MFA گرافن و اکسید گرافن بیان شده است.

خواص سطحی گرافن از تصویربرداری MFA استفاده شده است که به اندازه گیری زبری نسبی سطح گرافن می پردازد. میکروسکپ MFA ضمن اندازه گیری زبری نسبی سطح نانو



شکل ۳: تصویر MFA مربوط به (الف) گرافن خالص (ب) اکسید گرافن

#### ساخت نانو سیال گرافن/آب

برای ساخت نانوسیالات گرافنی از روش دومرحله ای استفاده شد. از آنجائی که گرافن خود خاصیت آب گریزی دارد برای پایداری آن در آب از سورفکتانت استفاده شد ولی اکسید گرافن به دلیل حضور گروه های کربوکسیلاتی بر سطح خود دارای یک خاصیت آب دوستی نسبی می باشد. روش کار بدین صورت است که ۱ گرم پودر کاملاً خشک گرافن خالص در ۹۹ گرم آب ریخته و ۱/۵ گرم سورفکتانت SDS تحت اختلاط آرام و به تدریج به آن اضافه شد. همچنین نمونه دیگری شامل ۱ گرم پودر اکسید گرافن به ۹۹ گرم آب اضافه شد به دلیل پایداری نسبی اکسید گرافن در آب از سورفکتانت استفاده نشد. پس از آماده سازی نانوسیالات کلیه نمونه ها به مدت ۴۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شدند. در نهایت به منظور بررسی میزان پایداری آن ها میزان رسوب پس از ۲۴ ساعت بررسی و پس از اطمینان از عدم رسوب، از آن ها در فرآیند تشکیل هیدرات استفاده گردید.

۴- سیستم آزمایشگاهی فرآیند تشکیل هیدرات گازی فرآیند تشکیل هیدرات گازی در یک راکتور استیل مدل PARR انجام شد این راکتور در مرکز خود مجهز به یک همزن مکانیکی چهار پره می باشد که سرعت آن توسط یک موتور

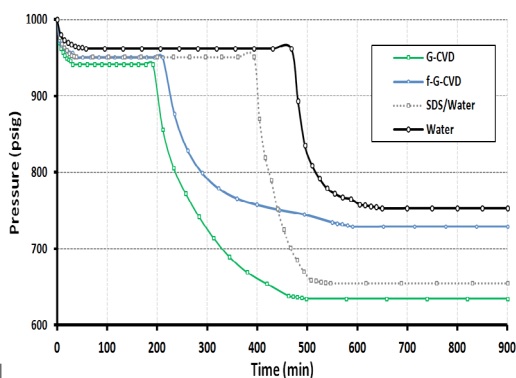
نتایج حاصل از تصاویر AFM تأیید می کند که ساختار گرافن به صورت ایزوله نسبت به یکدیگر قرار گرفته اند؛ زیرا با توجه به قسمت الف در شکل (۳) باز بودن کامل لایه های گرافنی از یکدیگر کاملاً مشهود است. همچنین در فیلم گرافنی هیچ ناپیوستگی مشاهده نمی شود این موضوع با نتایج گزارش های مشابه همخوانی خوبی دارد [۳۲]. همچنین مشاهده می شود که لبه های نانو صفحات گرافنی نرم تر و ناصاف تر از اکسید گرافن است. لبه صفحات گرافنی پس از فرآیند اکسید شدن تیزتر شده و از صافی آن ها کاسته می شود زیرا حضور اسید غلیظ موجب تیزتر شدن لبه این صفحات می گردد [۳۳]. متوسط زبری سطح گرافن خالص ۳/۸ نانومتر و برای گرافن اکسید شده ۴ نانومتر به دست آمده است؛ بنابراین فرآیند اکسید کردن ۵/۲٪ زبری سطح گرافن را افزایش داده است. اگرچه ساختار گرافن خالص ذاتاً دارای چین و چروک های ناهمسانی است که ناشی از فرآیند خنک کردن گرافن پس از اتمام مرحله رشد نانو صفحات گرافنی در فرآیند CVD می باشد [۳۴] ولی فرآیند اکسید کردن بر شدت و میزان این ناهمسانی افزوده است. افزایش ترک های ساختاری و همچنین چین و چروک های سطحی موجب افزایش زبری سطح گرافن و ناهمسانی در ساختار آن شده و خواص انتقال الکترونی را در سطح آن دچار اختلال می کند [۳۵].



و درب راکتور بسته و محکم می‌گردد. شیر خروجی راکتور باز و هوای محبوس داخل توسط پدیده جاروب توسط گاز متان تخلیه می‌شود با اطمینان از عدم حضور هوا در راکتور شیر خروجی بسته و دمای راکتور توسط گردش سیال مبرد تا دمای ۴ درجه سانتی‌گراد سرد می‌شود و تا برقراری تعادل گرمائی محفظه داخل راکتور تا دمای موردنظر زمان کافی به راکتور داده می‌شود و روند آن توسط سنسور دمایی کنترل می‌گردد. سپس گاز تحت فشار متان به راکتور تزریق شده و فشار راکتور تا فشار ۱۰۰۰ psig افزایش یافته و عمل تزریق گاز متوقف می‌گردد. در این لحظه زمان شروع فرآیند آغاز شده و تغییرات دمایی و فشاری راکتور به صورت لحظه‌ای در هر سه دقیقه ثبت می‌شود. در طول فرآیند تشکیل هیدرات شیرهای راکتور بسته و گردش سیال مبرد ادامه دارد تا زمانی که افت فشار راکتور ثابت شود. به منظور اطمینان از نتایج ثبت شده هر آزمایش سه بار اندازه‌گیری شده و متوسط اعداد به دست آمده به عنوان نتایج آزمایش گزارش می‌شود.

#### ۵- بحث و نتایج

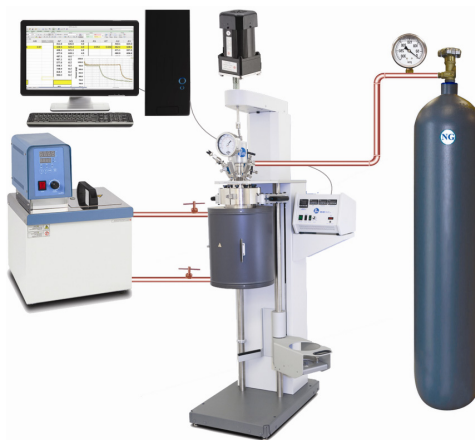
فرآیند تشکیل هیدرات گازی با ثبت افت فشار اولیه در راکتور شروع و با گذشت زمان و عدم ثبت تغییر در فشار راکتور اتمام می‌یابد. اولین افت فشار ثبت شده به واسطه حلالیت جزئی گاز در آب می‌باشد. سپس فشار به صورت مقطعی ثابت شده و دوباره با افت شدیدی مواجه می‌شود. مدت زمان مرحله فشار ثابت فرآیند، زمان القا می‌باشد که در طول آن مولکول‌های گاز در آب هسته‌زایی کرده و این هسته‌ها آرایش مناسب جهت تشکیل هیدرات را از یک محلول اشباع پیدا می‌کنند. شکل (۵) نمودار تغییرات فشار داخل راکتور را نسبت به زمان ترسیم کرده و با نمونه‌های شاهد مقایسه می‌کند.



شکل ۵: مقایسه تغییرات فشار فرآیند با گذشت زمان برای نمونه‌های مختلف

با توجه به شکل (۵) ملاحظه می‌شود کمترین زمان مورد نیاز

الکتریکی در محدوده ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ rpm قابلیت تنظیم است. جهت کنترل دمای فرآیند، راکتور درون یک ژاکت قرار گرفته است که سیال مبرد قادر است در اطراف راکتور گردش کند ورودی و خروجی این ژاکت به یک سیرکولاتور متصل شده است. دو شیر سوزنی برای ورود و خروج گاز در درب راکتور تعبیه شده و یک شیر اطمینان نیز به منظور افزایش ایمنی راکتور در قسمت فوقانی طراحی و متصل شده است. شکل (۴) نمای شماتیک از سیستم آزمایشگاهی تشکیل هیدرات را نشان می‌دهد.



شکل ۴: شماتیک سیستم آزمایشگاهی مطالعه فرآیند تشکیل هیدرات گازی

دمای درون راکتور توسط یک سنسور دمایی با دقت  $0.1\text{ K}$  و فشار آن توسط یک فشارسنج با دقت  $\pm 0.01\text{ bar}$  اندازه‌گیری می‌شود این سنسورها مجهز به سیستم ثبت پالس الکتریکی می‌باشند که قادر است دما و فشار را در هر لحظه ثبت و توسط نرم‌افزار به صورت نمودار ترسیم نماید. گاز متان که به عنوان خوراک وارد راکتور می‌شود شامل  $99.99\%$  متان می‌باشد.

با توجه به منحنی مربوط به متان در نمودار عمومی هیدرات فشار ۱۰۰۰ psig و دمای  $4\text{ }^\circ\text{C}$  به عنوان شرایط عملیاتی فرآیند انتخاب شد. ۴ نمونه سیال عامل حاوی دو نمونه شاهد و دو نمونه نانو سیال گرافنی به صورت مجزا و به مقدار مساوی  $100\text{ cc}$  در فرآیند هیدرات مورد استفاده قرار گرفتند. دو نمونه شاهد شامل  $100\text{ cc}$  گرم آب مقطر و یک نمونه دیگر حاوی  $98.5\text{ g}$  گرم آب به همراه  $1.5\text{ g}$  گرم SDS می‌باشند. دو نمونه نانو سیال نیز شامل اختلاط  $1\text{ g}$  گرم گرافن خالص و  $1\text{ g}$  گرم اکسید گرافن در آب می‌باشد. به منظور انجام فرآیند هیدرات گازی ابتدا داخل راکتور به خوبی شسته و خشک می‌شود سپس هر یک از نمونه‌های تهیه شده به طور مجزا در داخل راکتور ریخته



برای انحلال مولکول‌های گاز درون سیال متعلق به اکسیدگرافن بوده بطوریکه  $38/8\%$  زمان انحلال کاهش یافته است درحالی‌که سورفکتانت  $33/3\%$  زمان انحلال را کاهش می‌دهد؛ بنابراین اکسیدگرافن نسبت به سورفکتانت تأثیر بهتری بر فرآیند انحلال متان دارد. گرافن خالص موجب کاهش  $19/2\%$  در زمان انحلال گاز شده است از این رو ملاحظه می‌شود که ساختار آب‌دوست گرافن در تسریع فرآیند انحلال متان تأثیر داشته است؛ زیرا میزان تعاملات صفحات گرافنی با مولکول‌های آب بیشتر شده و در نتیجه مقاومت کشش سطحی بین دو فاز را کاهش می‌دهد. در فرآیند القا اکسیدگرافن با کاهش  $57/2\%$  بیشترین تأثیر را داشته و در مقایسه با سورفکتانت SDS که تنها باعث کاهش  $13/6\%$  زمان القا شده است عملکرد بهتری را از خود نشان داده است. با توجه به اینکه گرافن خالص نیز زمان القا را  $54/7\%$  کاهش داده است نتیجه می‌شود که تأثیر نانو ساختارهای گرافنی، در فرآیند القا و هسته‌زایی هیدرات بسیار مطلوب می‌باشد. بطوریکه گرافن پس از انحلال گاز درون سیال نقش سایت‌های فعال را ایفا کرده و موجب افزایش هسته‌زایی می‌گردد. فرآیند هسته‌زایی هیدرات نیاز به یک منبع اولیه جهت پدید آمدن دارد که بر روی آن هسته‌زایی مولکول‌های گاز آغاز شده و با رشد اولیه هسته‌های هیدرات تشکیل می‌شود سپس با لایه نشانی مولکولی بر سطح هسته‌ها شعاع هسته بزرگ‌تر شده و موجب رشد هسته‌های می‌گردد؛ بنابراین وجود لبه‌های نوک‌تیز و نقایص ساختاری که مستعد پیوند با مولکول متان می‌باشند برای این پدیده بسیار مفید می‌باشد. ساختار گرافن در سطوحی که دارای پیوندهای باز ناشی از تشکیل غیرمتعارف شبکه لانه‌زنبوری می‌باشند به دلیل داشتن الکترون آزاد به‌صورت فعال عمل کرده و قادر به برقراری پیوند اولیه می‌باشند. اگرچه این پیوند بسیار ضعیف است و در بسیاری از مواقع بر اساس عوامل مختلف فیزیکی و تنش‌گسیخته می‌شود ولی در طول فرآیند هسته‌زایی به‌دفعات تکرار شده و با گذشت زمان و رشد لایه‌ای بر روی سطح تثبیت می‌شوند و بر تعدادشان افزوده می‌گردد. این فرآیند تا همپوشانی حداکثری سطح ادامه داشته و همواره بین عواملی چون ممانعت فضائی و مقاومت‌های تنش‌گسیخته فیزیکی رقابت دارند. با اشباع شده سطح از نظر برقراری حداکثری پیوند که هم‌زمان با رشد هسته‌های قدیمی‌تر می‌باشد فرآیند القا آغاز شده و ادامه می‌یابد. از نقطه‌نظر دیگری نیز گرافن تأثیر مثبت بر فرآیند هسته‌زایی دارد. بطوریکه حضور گرافن در آب باعث افزایش ضریب انتقال حرارت آن شده و سیال عامل را به سیالی با رفتار حرارتی خوب تبدیل می‌کند در نتیجه

با انتقال سریع‌تر گرما مانع از تجمع حرارت در طول فرآیند هسته‌زایی شده و از تنش‌های حرارتی ایجاد شده جلوگیری می‌کند به همین دلیل هسته‌های ایجاد شده فرصت بیشتری را پیدا می‌کنند تا لایه نشانی شده و در سیستم بقا پیدا کنند. در اینصورت راندمان فرآیند هسته‌زایی به دلیل افزایش تعداد هسته‌ها افزایش می‌یابد. حضور ساختار گرافنی به دلیل هندسه دوبعدی نیز جهت انتقال حرارت در سال بیشتر شده و تأثیر مثبت دیگری بر فرآیند هسته‌زایی دارد. از آنجایی که اکسید کردن گرافن تنها  $4/6\%$  زمان القا را بهبود داده است نتیجه می‌شود فرآیند اکسید کردن گرافن خود تأثیر قابل‌توجهی در مکانیسم هسته‌زایی ندارد.

با اتمام فرآیند القا فشار مجددی در سیستم رخ می‌دهد بدین معنا که مولکول‌های متان با جذب بر لایه‌های هسته ایجاد شده از فاز گاز به فاز مایع منتقل شده و به‌صورت جامد ذخیره‌سازی می‌شوند در این صورت از تجمع مولکول‌های گازی متان کاسته شده و فشار راکتور افت پیدا می‌کند. این روند تا رشد حداکثری هیدرات ادامه می‌یابد که در ابتدا با سرعت بیشتری انجام می‌شود با بزرگ‌تر شدن کریستال‌های هیدرات مقاومت‌های مختلف محیطی و شیمیائی ظاهر شده و مانع از رشد آزاد کریستال‌های می‌گردد. از جمله برهمکنش کریستال‌ها با یکدیگر در نقطه تلاقی موجب کاهش سطح شده و فضای فصل مشترک فاز مایع با جامد را کاهش می‌دهد. این امر موجب کاهش سرعت رشد کریستال هیدرات شده و ملاحظه می‌گردد که در شکل (۵) از زمان‌های  $500$  دقیقه بیشتر شیب فرآیند هیدرات ملایم‌تر شده است. با گذشت زمان اثر این مقاومت‌ها بیشتر شده و مانع از رشد کریستال‌های متان می‌شوند. از طرفی عوامل ترموفیزیکی مثل ظرفیت ذخیره‌سازی مولکول آب در جایگیری از مولکول متان و حفره‌های شکل یافته‌ای که متأثر از حضور گرافن در آب می‌باشند نیز در میزان جذب مولکول‌های متان از فاز گاز تأثیر دارد. در نتیجه شاهد صاف شدن منحنی افت فشار شده و با گذشت زمان کافی دیگر کتان قادر به جذب کریستالی نمی‌باشد. در این صورت فرآیند هیدرات پایان یافته است. پس از آن، فشار تغییر محسوسی نمی‌کند به‌طوری‌طی  $25$  دقیقه تنها  $4$  psig کاهش می‌یابد. لذا فرآیند تشکیل هیدرات پایان یافته است و سیستم به تعادل ترمودینامیکی رسیده است. با استفاده از رابطه  $n=PV/zRT$  برای حالت اولیه و نهایی، میزان متان هیدرات شده محاسبه می‌گردد.

در فرآیند تشکیل هیدرات سورفکتانت  $0/57$  مول متان را هیدرات کرده درحالی‌که گرافن  $0/43$  مول متان را هیدرات





بهبود کلیه مراحل فرآیند هیدرات شده است. رو نتیجه می‌شود که گرافن و SDS دو مکانسیم متفاوت را در افزایش راندمان فرآیند هیدرات دنبال کرده و هنگامی که هم‌زمان مورد استفاده قرار می‌گیرند موجب تقویت اثر یکدیگر می‌شوند. بطوریکه کمترین زمان فرآیند انحلال و زمان القا مربوط به گرافن خالص می‌باشد و گرافن خالص بیشترین مقدار متان را هیدرات کرده است. مقادیر محاسباتی برای مراحل مختلف فرآیند تشکیل هیدرات برای هر یک از نمونه‌های مورد استفاده محاسبه شده در جدول (۱) آمده است.

نموده است. از طرفی در فرآیند تشکیل هیدرات سورفکتنت ۹۹/۳ psig فشار کل را کاهش داده درحالی‌که ساختارهای گرافنی حداکثر ۲۳/۱ psig افت فشار ایجاد کرده‌اند؛ بنابراین مشاهده می‌شود که سورفکتنت بیش از ۴ برابر گرافن افت فشار در سیستم ایجاد کرده است؛ که عمده دلیل آن اثر سورفکتنت بر کاهش کشش سطحی آب و نفوذ بهتر مولکول‌های متان درون آب می‌باشد. از این رو عملکرد گرافن در مقابل سورفکتنت در فرآیند هیدرات و میزان متان هیدرات شده قابل رقابت نیست ولی حضور گرافن خالص در کنار سورفکتنت باعث

جدول ۱: پارامترهای مهم مراحل فرآیند تشکیل هیدرات متان

نمونه شاهد ۲	نانوسیال ۲	نمونه شاهد ۱	نانوسیال ۱	مراحل مختلف فرآیند هیدرات
				آب
۵۷/۰	۳۴/۹	۳۸/۰	۳۰/۷	زمان انحلال (دقیقه)
-	۳۸/۸	۳۳/۳	۱۹/۲	درصد کاهش زمان انحلال
۰/۰۰۱	۰/۰۲۱	۰/۰۲۱	۰/۰۴	میزان انحلال (مول)
-	۲۱ برابر	-	۲ برابر	افزایش میزان انحلال
۴۱۱/۰	۱۷۵/۹	۳۵۵/۱	۱۶۰/۷	زمان القا (دقیقه)
-	۵۷/۲	۱۳/۶	۵۴/۷	درصد کاهش زمان القا (%)
۰/۳۹۱	۰/۴۳۳	۰/۵۷۰	۰/۶۰۶	مول متان هیدرات شده

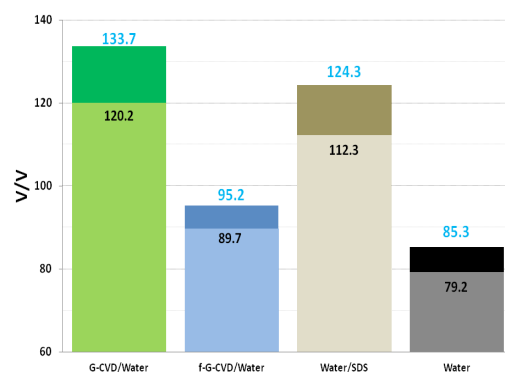
برای اکسید گرافن که بدون حضور سورفکتنت می‌باشد ۰/۴۳ مول می‌باشد درحالی‌که هر دو نمونه ۰/۰۲۱ مول کتان را در فرآیند انحلال جذب کرده‌اند.

#### ۶- ذخیره‌سازی و پایداری هیدرات

ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات معمولاً در شرایط استاندارد (فشار اتمسفریک و دمای ۱۵ °C) و از رابطه  $PV=znRT$  محاسبه می‌شود که با اعمال مقادیر استاندارد، رابطه  $V=23.643*n$  حاصل می‌شود. با توجه به اینکه  $n=m/M_w$  و  $\rho=m/V$  خواهیم داشت  $V/V=23.643\rho.c/M_w$  که در آن  $V/V$  حجم متان ذخیره شده به حجم هیدرات (دانسیته هیدرات،  $c$  کسر مولی متان درون هیدرات،  $M_w$  وزن مولکولی هیدرات می‌باشد. با توجه به گاز متان مورد استفاده، جرم مولکولی هیدرات تشکیل شده  $17/6 \text{ kg/kmol}$  و دانسیته آن  $910 \text{ kg/m}^3$  به دست آمد که با جایگذاری، رابطه  $V/V=1209c$  برای محاسبه ظرفیت ذخیره‌سازی به دست آمد. برای اینکه هیدرات در فشار نزدیک به فشار اتمسفر پایدار باقی بماند باید تا دمای  $10^\circ\text{C}$  سرد گردد؛ بنابراین پس از اتمام فرآیند تشکیل هیدرات، دمای

عملکرد نمونه نانوسیال حاوی سورفکتنت با عملکرد نمونه شاهد شامل آب/سورفکتنت مقایسه شده و به همین ترتیب برای نانوسیال اکسیدگرافنی نمونه شاهد آب خالص در نظر گرفته شده است. با توجه به جدول (۱) گرافن تنها دو برابر میزان انحلال را افزایش داده درحالی‌که اکسیدگرافن ۲۱ برابر افزایش داده است. همچنین گرافن و اکسید گرافن به ترتیب  $54/7\%$  و  $57/2\%$  زمان القا را کاهش داده‌اند بنابراین به‌طور نسبی عملکرد گرافن اکسید شده از گرافن خالص بهتر می‌باشد که به دلیل ساختار آب‌دوست گرافن و بهبود نقش کاهش دهندگی کشش سطحی آن می‌باشد. بعلاوه بهبود عملکرد گرافن اکسید شده اگرچه ناشی از افزایش  $5/3\%$  زبری نسبی در سطح آن می‌باشد و این موضوع فرآیند هسته‌زایی و هیدرات کردن متان را ارتقا می‌دهد ولی تأثیر قابل توجهی بر کاهش مقاومت انتقال جرم و حذف کشش سطحی ندارد. با مشاهده نتایج حاصل از نمونه‌های حاوی سورفکتنت این نتیجه به دست می‌آید که فرآیند اکسید کردن نمی‌تواند عدم حضور سورفکتنت را در فرآیند هیدرات جبران نماید. به‌طور مثال مقدار مول هیدرات شده برای نمونه سورفکتنتی ۰/۵۷ مول و

راکتور به  $10^{\circ}\text{C}$  - کاهش یافته و برای رسیدن سیستم به تعادل در این دما به مدت ۱ ساعت زمان سپری شد. سپس به دلیل عدم پایداری کامل هیدرات، متان شروع به آزاد شدن کرده و موجب افزایش فشار راکتور می‌گردد. این تغییرات فشار ثبت شده و بر اساس آن مقدار متان آزاد شده در اثر تجزیه هیدرات محاسبه و به صورت درصد تجزیه هیدرات گزارش می‌شود. نتایج میزان ذخیره‌سازی متان هیدرات و تجزیه آن پس از حصول پایداری بعد از ۱۰ ساعت در شکل (۶) آمده است.



شکل ۶: میزان ذخیره‌سازی و پایداری هیدرات در نمونه‌ها

طبق شکل (۶) مشاهده می‌شود که آب خالص تنها  $85/3$  واحد حجم متان را در یک واحد هیدرات ذخیره می‌کند که با اضافه کردن سورفکتانت این مقدار به  $124/3$  واحد حجم افزایش می‌یابد در این حالی است که اکسیدگرافن  $95/2$  واحد حجم ذخیره‌سازی را افزایش داده است بنابراین عملکرد ذخیره‌سازی اکسیدگرافن کمتر از سورفکتانت می‌باشد. از مقایسه این دو مقدار ملاحظه می‌شود که سورفکتانت به تنهایی  $39$  واحد و اکسید گرافن  $10$  واحد حجم ذخیره‌سازی را افزایش می‌دهند بنابراین حضور هم‌زمان گرافن و سورفکتانت در آب باید  $49$  واحد حجم ذخیره‌سازی را افزایش دهد درحالی‌که با بررسی مقدار افزایش حجم برای نمونه حاوی گرافن به سورفکتانت این مقدار  $133/7$  واحد حجم می‌باشد که  $48/4$  واحد بیشتر از آب می‌باشد؛ بنابراین ملاحظه می‌شود که سورفکتانت و گرافن هر یک به‌طور مجزا در آب عملکرده و ظرفیت ذخیره‌سازی آن را افزایش می‌دهند. با توجه به اینکه فرآیند اکسید کردن گرافن زمان‌بر و هزینه‌بر می‌باشد لذا استفاده از گرافن خالص همراه با سورفکتانت می‌تواند تأثیر بهتری را در میزان ذخیره‌سازی متان در آب از خود نشان دهد.

در بررسی میران ناپایداری هیدرات تشکیل شده مشاهده می‌شود که آب خالص  $7/1$ ٪ ناپایدار بوده و با گذشت زمان

حجم ذخیره‌سازی آن از  $85/3$  واحد به  $79/2$  واحد کاهش یافته است درحالی‌که حضور سورفکتانت ناپایداری در حدود  $9/6$ ٪ ایجاد کرده است بنابراین سورفکتانت موجب افزایش ناپایداری هیدرات شده است. این موضوع به دلیل اثر تسهیل‌کنندگی سورفکتانت در نفوذ متان به درون فاز سیال می‌باشد که در هنگام آزادسازی هیدرات نیز با مکانیسمی مشابه موجب از دست رفت سریع‌تر هیدرات می‌گردد. همچنین ملاحظه شد که اکسید گرافن میزان ناپایداری  $5/7$ ٪ را ایجاد کرده که کمتر از سورفکتانت و آب می‌باشد؛ بنابراین نقش گرافن برخلاف نقش سورفکتانت نقشی بازدارنده در تجزیه هیدرات بوده و گرافن هیدرات پایدارتری را ایجاد می‌کند؛ بنابراین در مقایسه عملکرد گرافن و سورفکتانت اگرچه هر دو آن‌ها اثری مثبت در میزان ذخیره‌سازی دارند ولی برای پایداری هیدرات دو اثر متفاوت از خود نشان می‌دهند. این موضوع با توجه به میزان شدت اثر هر یک از این مواد بر هر دو مرحله ذخیره‌سازی و پایداری قابل توجه می‌باشد بنابراین سورفکتانت  $112/3$  واحد حجم ذخیره‌سازی پایدار ایجاد کرده درحالی‌که اکسیدگرافن  $89/7$  واحد حجم ذخیره‌سازی پایدار را در دسترس قرار می‌دهد؛ بنابراین ملاحظه شد که سورفکتانت در مجموع اثری بهتر از اکسیدگرافن را ایجاد کرده است. حال با مقایسه عملکرد هم‌زمان سورفکتانت و گرافن در آب وضعیت ناپایداری نمونه گرافن به سورفکتانت مورد بررسی قرار گرفت که نتیجه ناپایداری  $10$ ٪ را نشان می‌دهد که این میزان بیشترین ناپایداری در بین نمونه‌ها می‌باشد. ولی با در نظر گرفتن هر دو فاکتور ذخیره‌سازی و پایداری این نمونه  $120/2$  واحد ذخیره‌سازی پایداری را در دسترس قرار می‌دهد که از سایر نمونه‌ها بهتر می‌باشد؛ بنابراین حضور هم‌زمان سورفکتانت و گرافن در آب اثری مثبت در ظرفیت ذخیره‌سازی داشته و گرافن اثر ناپایداری سورفکتانت را در هیدرات تشکیل یافته کاهش می‌دهد.

#### ۷- نتیجه‌گیری

گرافن به تنهایی  $11/6$ ٪ حجم ذخیره‌سازی را افزایش داده درحالی‌که اثر هم‌زمان آن با سورفکتانت  $56/7$ ٪ حجم ذخیره‌سازی را بهبود داده است که به دلیل اصلاح نیروهای بین سطحی توسط سورفکتانت و در نتیجه کاهش مقاومت انتقال جرم می‌باشد؛ بنابراین اکسید کردن گرافن اگرچه  $38/5$  حجم متان را در غیاب سورفکتانت از دست می‌دهد ولی با احتساب تجزیه هیدرات در حضور گرافن در نهایت اختلاف ذخیره‌سازی را تا  $30$  حجم متان کاهش می‌دهد. به عبارتی گرافن خالص







کردن گرافن خواص حرارتی آن را کمی کاهش می‌دهد ولی بر هر دو مکانیزم هسته‌زایی و شبکه‌ای شدن اثر بهتر داشته و در نتیجه راندمان فرآیند را افزایش می‌دهد. از آنجائی که استفاده از سورفکتانت‌ها نتایج سری با گرافن داشته حضور سورفکتانت در سیستم نتایج را به صورت چشمگیری بهبود می‌دهد.

#### ۸- مراجع

[1] Sloan, E.D., Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third ed, Mrcel, New York, (2008).

[2] Nasrifar K.H., Moshfeghian M., A model for prediction of gas hydrate formation conditions in aqueous solutions containing electrolytes and/or alcohol, Chem. Thermodynamics, 33 (2001) 999-1014.

[3] Khakhor, A.A., Gudmundsson, J.S., Sloan, E.D., Gas storage in structure H hydrates, Fluid Phase Equiliria, 150 (1998) 383-392.

[4] Zhang C.S., Fan S.S., Liang D.Q., Guo K.H., Effect of additives on formation of natural gas hydrates, Fuel, 83 (2004) 2115-2121.

[5] Yoshikawa K., Y. Kondo, T. Kimura, T. Fujimoto, U.S. patent, Production method for hydrate and device for proceeding the same, 1 (2003) 12-23.

[6] 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, 217 (2013) 379-384.

[7] Park S., An E., Lee S., Chun W., Kim N., Characteristics of methane hydrate formation in carbon nanofluids, Industrial and Engineering Chemistry, 18 (2013) 443-448

۷/۱۵٪ حجم ذخیره‌سازی را افزایش می‌دهد درحالی‌که گرافن اکسید شده ۱۱/۶٪ افزایش را به دنبال داشته است. این موضوع با نتایج AFM مقایسه شده و مشخص می‌شود که پارامتر بسیار مؤثر بر حجم ذخیره‌سازی، زبری سطحی گرافن است که اثر تصاعدی بر حجم ذخیره‌سازی دارد. با توجه به میزان ناپایداری ایجاد شده در نمونه گرافن و اکسید گرافن نتیجه می‌شود که زبری نسبی علاوه بر اینکه حجم ذخیره‌سازی را افزایش می‌دهد باعث کاهش ناپایداری شده و فرآیند تشکیل و تداوم هیدرات را به‌خوبی بهبود می‌دهد که این امر حاصل از تشکیل یک آرایش مستحکم‌تر در مجاورت نانوسیال زبرتر می‌باشد.

حضور سورفکتانت در آب باعث افزایش ناپایداری می‌گردد به دلیل اینکه کشش سطحی که مقاومت انتقال جرم محسوب می‌شود با حضور سورفکتانت کاهش یافته و این موضوع دو اثر متقابل را به دنبال دارد اثر مثبت که در فرآیند انحلال گاز باعث تسریع انحلال مولکول‌های گاز درون آب شده و حجم گاز بیشتری درون آب وارد می‌شود و اثر منفی که موجب تسهیل خروج مولکول‌های گاز در هنگام تجزیه شدن دارد.

نمونه حاوی اکسیدگرافن بدون حضور سورفکتانت ظرفیت ذخیره‌سازی و زمان القا و پایداری را نسبت به آب خالص بهبود داده و همچنین نمونه حاوی گرافن به سورفکتانت ظرفیت ذخیره‌سازی و زمان القا و پایداری را نسبت به نمونه آب به سورفکتانت بهبود بخشیده‌اند. از این رو نقش گرافن در فرآیند تشکیل هیدرات از سه منظر قابل توجه است:

- کاهش مقاومت انتقال حرارت به دلیل افزایش ضریب انتقال حرارت آب توسط گرافن
- امکان ایجاد هسته‌های ناهمگن در پدیده هسته‌زایی به دلیل خواص سطحی صفحات گرافنی
- افزایش مقاومت مکانیکی هیدرات به دلیل پدیده شبکه‌ای شدن گرافن و افزایش مقاومت پایداری هیدرات

حضور گرافن در آب با سطح زبرتر موجب دسترسی سایت‌های فعال بیشتری برای مولکول‌های گاز شده و به‌واسطه افزایش سطح ویژه نانومتری تشکیل جوانه‌های اولیه تسهیل می‌گردد سپس حرارت ایجاد شده مطابق فرآیند گرمای تشکیل جوانه‌ها به کمک نانوسیال گرافنی سریع‌تر منتقل شده و هسته‌های بیشتری در محیط تداوم یافته و پایه‌های فرآیند ذخیره‌سازی را تقویت می‌کنند سپس شبکه صفحات گرافنی هیدرات تشکیل یافته را با پیوندهای متقاطع کربنی حفظ کرده و ساختار هیدرات پایدارتر می‌گردد. اگرچه فرآیند اکسید

- 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 (2013) 1050-1054.
- [17] Ryu Y.B., Lee J.D., Kim Y.S., Yoon S.Y., Lee M.S., Influence of nanosized materials on the formation of methane hydrate, in proceeding of the 6th International conference on Gas Hydrates (2008).
- [18] Pinnelli S.R. Prasad, Vangala Dhanunjana Chari, Deepala V.S.G.K. Sharma, Sarabu Ramana Murthy, Effect of silica particles on the stability of methane hydrates, *Fluid Phase Equilibria*, 318 (2012) 110–114.
- [19] 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 (2013) 89–94.
- [20] Tessy Theres Baby and S Ramaprabhu, Investigation of thermal and electrical conductivity of graphene based nanofluids, *applied physics* 108, 124308 (2010) 1-8.
- [21] Chen L. and Xie H, Silicon Oil based multi walled carbon nano tubes nano fluid with optimized thermal conductivity enhancement, *Colloids and surface A: Physiochemical and Engineering Aspects*, 30402 (2009) 633-636.
- [22] Lo C., Zhang J., Somasundaran P., Lee J.W., Investigations of surfactant effects on gas hydrate formation via infrared spectroscopy, *Colloid and Interface Science*, 376 (2012) 173–176.
- [23] Ahmad Ghozatloo, Mojtaba Shariaty-Niasar [8] Zhong Y., Rogers R.E, Surfactant effects on gas hydrate formation, *Chemical Engineering Science*, 55 (2000) 4175-4187.
- [9] Sun Z.G., Ma R., Wang R., Guo K., Fan S., Experimental studying of additives effects on gas storage in hydrate, *Energy Fuels*, 17 (2003) 1180-1185.
- [10] Ando N., Kuwabara Y., Mori Y.H., Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using methane and micelle-forming surfactants, *Chemical Engineering Science*, 73 (2012) 79–85.
- [11] 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 (2007) 434-441.
- [12] 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 (2004) 4449-4455.
- [13] Ganandran N, R. Amin, The Effect of Hydro-tropes on Gas Hydrates Formation, *J Petrol Sci. Eng.*, 40 (2003) 37-46.
- [14] Han X., S. Wang, X. Chen, F. Liu, Surfactant Accelerates Gas Hydrate Formation, 4th international Conference on Gas Hydrates, Yokohama, (2002).
- [15] Li J., Liang D., Guo k., Wang R., Fan S., Formation and dissociation of HFC134a gas hydrate in nano-copper suspension, *Energy Conversion Management*, 47 (2006) 201-210.
- [16] Arjang S., Manteghian M., Mohammadi A.

- [30] Li C.C., Lin J.L., Huang S.J., Lee J.T., and Chen C.H., A new and acid exclusive method for dispersing carbon multi walled nanotubes in aqueous suspensions, *Colloids Surf. A: Physicochem, Eng. Aspects*, 297 (2007) 275-281.
- [31] Dyke C.A. and Tour J.M., Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Materials Applications, *Physical Chemistry*, 108, 51 (2004) 11151-11159.
- [32] Espitia-Cabrera I., Orozco-Hernández H.D., Bartolo-Pérez P., Contreras-García M.E., Nanostructure characterization in single and multi layer yttria stabilized zirconia films using XPS, SEM, EDS and AFM, *Surface & Coatings Technology*, 203 (2008) 211-216.
- [33] Hsu H.C., Shown I., Wei H.Y., Chang Y.C., Du H.Y., Lin Y.G., Tseng C.A., Wang C.H., Chen L.C., Lin Y.C., Chen L.H., Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO<sub>2</sub> to methanol conversion, *Nanoscale*, 5 (2013) 262-268.
- [34] Giannazzo F., Sonde S., Raineri V., Rimini E., Screening length and quantum capacitance in graphene by scanning probe microscopy, *Nano Lett.*, 9 (2009) 23-33.
- [35] Zhu W., Low T., Perebeinos V., Bol A.A., Zhu Y., Yan H., Tersoff J., Avouris P., Structure and electronic transport in graphene wrinkles, *Nano Lett.*, 12 (2012) 3431-3436.
- and Ali Morad Rashidi, 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 (2013) 89-94.
- [24] Ghozatloo A., Rashidi A.M., Shariaty-Niasar M., Effects of surface modification on the dispersion and thermal conductivity of CNT/water nanofluids, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 54 (2014) 1-7.
- [25] Guoxiu W., Juan Y., Park J., Xinglong G., Wang B., Liu H., Yao J., Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nano sheets, *Phys. Chem. C*, 112 (2008) 8192-8195.
- [26] Park O., Jeevananda T., Kim N.H., Kim S., and Hee L.J., Effects of surface modification on the dispersion and electrical conductivity of carbon nanotube/polyaniline composites, *Scripta Materialia*, 60 (2009) 551-554.
- [27] Dyke C.A. and Tour J.M., Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Materials Applications, *Physical Chemistry*, 108, 51 (2004) 11151-11159.
- [28] Bahr J.L., Yang J., Kosynkin D.V., Bronikowski M.J., Smalley R., Tour J.M., Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Dia-zonium Salts: A Bucky Paper Electrode, *American Chemical Society*, 123, 27 (2001) 6536-6542.
- [29] Yudianti R., Onggo H., Sudirman, Saito Y., Iwata T., Azuma J-i., Analysis of functional group sited on multi-wall carbon Nanotube surface, *The Open Materials Science*, 5 (2011) 242-247.



# Experimental study on affect of graphene surface chemistry on the process of methane hydrate formation and its storage and stabilitys

Ahmad Ghozatloo<sup>1\*</sup>

1-Faculty member of Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), West Blvd. Azadi Sport Complex,  
P.O. Box: 14665-137, Tehran, Iran

Corresponding Author, Email: ghozatlooa@ripi.ir

## Abstract

In this research, the process of formation of methane hydrates was investigated in the presence of graphene and graphene oxide. First, the graphene nano sheets synthesized and growth on the copper substrate by the CVD method and It was structure was evaluated by XRD, FTIR and AFM analysis. Then, 1% wt. of stable graphene and graphene oxidized nanofluids were prepared and used in the process of gas hydrates formation at 1000 psig and at 4 °C. As the nanofluid containing graphene / surfactant, while reducing the Induction and dissolution time to 46.0% and 60.9% respectively, compared to the pure water, could increase the storage rate to 56.7%. This is due to an increase of 40 times the initial dissolution of methane in the nanofluid than water, which is due to the reduction of the mass transfer resistance due to the presence of surfactant and the presence of heterogeneous active sites for nucleation. It was observed, however, the stability of hydrates in presence of graphene is less than graphene oxide, but after reaching the stability, the amount of methane deposited in graphene hydrate is greater than control sample of 34.9.

**Keywords:** Methane Hydrates, Graphene, Surface Properties, Oxidation, Induction, Stability, Storage

