

R-134a 가스 하이드레이트 형성 속도에 미치는 식용 계면활성제 첨가의 영향

정희철, 김아람, 임준혁*, 원용선*

국립부경대학교 화학공학과
608-739 부산광역시 남구 용당동 산 100

(2016년 7월 13일 접수; 2016년 8월 4일 수정본 접수; 2016년 8월5일 채택)

Kinetics Change of the R-134a Gas Hydrate Formation in Seawater with the Addition of Edible Surfactants

Hui Cheol Jeong, A Ram Kim, Jun-Heok Lim*, and Yong Sun Won*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University,
365 Sinseon-ro, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

(Received for review July 13, 2016; Revision received August 4, 2016; Accepted August 5, 2016)

요 약

가스 하이드레이트 형성을 이용하여 담수를 생산하고자 하는 어떠한 공정이라도 가스 하이드레이트 형성속도는 경제적인 관점에서 매우 중요한 공정변수일 수밖에 없다. 이에 본 연구에서는 촉진제를 사용하여 R-134a(또는 HFC-134a) 가스 하이드레이트의 형성속도를 향상시키고자 하였는데 최종목표가 음용수 생산이므로 촉진제로 세가지 다른 형태의 식용 계면활성제를 선정하여 사용하였다. 음이온성인 카라기난(κ -carrageenan), 양쪽성인 레시틴(lecithin), 그리고 비이온성인 폴리소르베이트 80(polysorbate 80)이 그것이다. 식용 계면활성제의 농도를 변화시키면서 R-134a 가스 하이드레이트 형성속도가 어떻게 변하는지 관찰하였다. 어떠한 경우이든 식용 계면활성제의 첨가가 R-134a 가스 하이드레이트 형성속도를 향상시키는 것으로 관찰되었으며 그 효과는 폴리소르베이트 80 > 카라기난 > 레시틴의 순서를 보였다. 이론적인 설명을 위해 범밀도함수(DFT) 이론을 기반으로 한 분자모델링을 이용하여 각 식용 계면활성제를 구성하고 있는 원자들의 전하를 계산하였고 실험으로 관찰된 촉진제 효과가 계면활성제 내의 수소결합을 할 수 있는 산소들의 수와 그 산소들의 원자전하 값들이 음수인 정도에 비례하는 관계가 있음을 알 수 있었다.

주제어 : 가스 하이드레이트, R-134a (HFC-134a), 식용 계면활성제, 범밀도함수 이론(DFT), 형성속도

Abstract : For any conceivable desalination process using the gas hydrate formation, the kinetics has to be one of the most important parameters from the economic point of view. We thus were to improve the kinetics of the R-134a (also known as HFC-134a) gas hydrate formation by using promoters and three different kinds of edible surfactants were selected for the desalination process targeted to produce potable water; κ -carrageenan, lecithin, and polysorbate 80 among anionic, amphoteric, and nonionic surfactants, respectively. Then, the kinetics change of the R-134a hydrate formation was monitored by varying the surfactant concentration. Experimental results demonstrated that the rate of R-134a hydrate formation increases with the addition of edible surfactants in general and the effect as a promotor has an order of polysorbate 80 > κ -carrageenan > lecithin. As a supportive measure, the atomic charges of each surfactant were calculated by using a DFT (density functional theory)-based molecular modeling and the results showed a positive relationship between the promotor effect of each surfactant and the number of oxygens available for hydrogen bonding and the negativity of their atomic charge values.

Keywords : Gas hydrate, R-134a (HFC-134a), Edible surfactants, Density functional theory (DFT), Kinetics

1. 서 론

현재 세계 곳곳에서 많은 연구자들이 물 부족 문제를 해결하

기 위하여 지구의 총 물 중 97%를 차지하고 있는 바닷물에서 담수를 확보하는 탈염 기술개발에 힘쓰고 있다[1]. 기존의 탈염기술은 다단증발(multi-stage flash, MSF), 막증류(membrane

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jhlim@pknu.ac.kr, yswon@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6437/6431; Fax: +82-51-629-6429

doi: 10.7464/ksct.2016.22.3.154 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

distillation, MD), 역삼투(reverse osmosis, RO), 정삼투(forward osmosis, FO), 전기투석(electrodialysis) 등 다양한 방법이 있다. 이 중에서 최근에는 역삼투를 기반으로 한 다단 증류법을 운영하는 공정이 많이 사용되고 있다[2,3]. 이와 같은 해수담수화(desalination) 공정에서 가장 중요한 요소는 에너지 소비와 공정을 운영하는데 드는 비용인데, 예를 들어 최근 범용화 단계에 있는 해수역삼투(seawater reverse osmosis, SWRO) 공정에서 필요한 에너지는 고성능 멤브레인, 펌프, 에너지 회수장치 등의 설계에 따라 달라진다. 하지만 해수역삼투 공정은 완전히 발달한 공정이기 때문에 개선사항이 매우 제한되어 있다. 따라서 막 공정을 해수담수화 공정의 후공정에 제한하고 최소한의 에너지 소비와 최대한의 담수를 회수할 수 있는 대체 기술에 대한 관심이 커지고 있고 그러한 대체 기술 중의 하나가 하이드레이트 기반의 담수화(gas hydrate based desalination, HBD)이다[4].

담수화를 위한 기술로의 하이드레이트는 1940년대에 제안되었고, 1970년대에 탈염공정의 개발로 많은 관심을 얻었다. 1970년대 초반 연구자들은 하이드레이트 기술을 사용하여 반응속도와 무기물의 분리에 대해 연구하기 시작하였고 이후 파일럿 규모의 해수담수화 공정 개발까지 이어졌다. 비록 해수에 녹아있는 NaCl은 하이드레이트 형성을 억제하는 효과를 가지고 있지만 일단 하이드레이트가 형성되면 결정 내부에 염이 없어서 하이드레이트를 분리해 내면 그로부터 담수를 얻을 수 있다. 그러나 산업 규모로 확장되지는 못했는데 농축된 염수 용액에서 하이드레이트 결정을 분리하는데 어려움이 있었고 회수된 물에서 용해된 객체가스(guest gas 혹은 object gas)를 제거하는데 어려움이 있었기 때문이다. 최근에 USBR (United States Bureau of Reclamation)은 하와이의 자연 에너지 연구소에서 실시한 파일럿 테스트와 후속 실증화 예비연구를 후원했는데, 이 연구도 어느 정도는 성공했지만 여전히 하이드레이트 결정을 분리하는 어려움과 재료의 적합성에 대한 문제로 어려움을 겪었다[5].

가스 하이드레이트란 하이드레이트 형성에 사용된 객체 가스에 따라 특정 온도 및 압력에서 물과 많은 가스 분자 사이의 수소 결합에 의해 형성된 비화학량적인 결정 화합물로 분자 사이의 격자 비결합(non-bonding)을 통해 열역학적으로 안정화되면서 형성된다[6-12]. 이와 같은 하이드레이트를 이용한 담수화 공정은 앞서 언급한 문제점들 이외에 느린 형성 속도 때문에 공정 규모 확대 시 경제성 문제를 수반할 수밖에 없다[13,14]. 따라서 하이드레이트 핵 형성을 촉진하는 촉진제(promotor)와 결정화 유도시간에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다[15,16]. 그 중 일부 연구에서는 특정 계면활성제를 촉진제로 사용하여 하이드레이트 성장을 가속화하였다[17]. 예를 들어, Karaaslan의 연구에서는 하이드레이트 구조I, 구조II에 따라서 alkyl benzene sulfonic acid (LABS)을 첨가하여 하이드레이트 형성 시간을 비교하였다. 이 연구의 결과로 LABS 화합물이 두 구조 모두 생성 속도를 증가시키지만 구조 I에 미치는 영향이 좀 더 의미가 있는 것을 발견하였다[18]. 그리고 Sun의 연구에서는 첨가물의 이온성에 따른 속도 변화를 알아보았

데, 이 연구에서는 음이온성 계면 활성제가 비이온성 계면활성제보다 더 효과가 좋은 것으로 보고되었다[13]. 또 다른 연구에서는 널리 이용되고 있는 음이온성 계면 활성제인 sodium dodecyl sulfate (SDS)가 매우 낮은 첨가량에도 탄화수소 하이드레이트 형성에 효과가 좋은 것으로 알려졌다. 한편 임의의 다른 첨가제 없이 SDS 하나만으로는 아무런 효과가 없다고 보고되기도 하였다[19].

본 연구는 가스 하이드레이트를 이용한 해수담수화 기술 개발을 위한 기초 연구로 위에서 언급한 하이드레이트 사용의 문제점 중에서 가스 하이드레이트의 느린 형성 속도에 초점을 맞추어 식용이 가능한 계면활성제를 첨가함으로써 인공 해수에서 하이드레이트 형성 속도를 향상시킬 수 있는지 알아 보았다. 식용 계면활성제의 사용은 최종 음용수를 생산하는 해수담수화 공정을 목표로 한 것이며 음이온성(anionic)인 카라기난(κ -carrageenan), 양쪽성(amphoteric)인 레시틴(lecithin), 그리고 비이온성(nonionic)인 폴리소르베이트 80(polysorbate80)의 세가지 다른 종류를 선정하였다.

2. 실험

2.1. 식용 계면활성제

최종 음용수 생산을 위한 해수담수화를 목표로 함으로 인체에 대한 영향을 배제하기 위하여 식용 계면활성제를 사용하였다. 식약처에서 지정 고시한 29종의 식용 계면활성제 중에서 하이드레이트 생성 속도를 향상시키는데 적합한 물질을 찾기 위해서 음이온성, 양쪽성, 비이온성 계면활성제를 하나씩 선택하였다. 카라기난은 수용액 상태에서 이온화하여 K^+ 를 내어놓고 음이온화된 음이온성 계면활성제이고 레시틴은 한 분자 내에 음이온과 양이온이 동시에 존재하는 양쪽성 계면활성제이다. 마지막으로 폴리소르베이트 80은 수용액에서 이온화하지 않지만 분자내에 존재하는 수산화기로 인해 친수성기가 존재하는 탄소화합물로 비이온성 계면활성제에 해당한다.

2.2. 실험장치 및 방법

가스 하이드레이트의 속도변화를 측정하기 위해서 Figure 1과 같이 장치를 설계하였다. 반응기는 SUS 316으로 제작되었고, 컴퓨터에 연결되어 실시간으로 온도와 압력 값이 저장된다. 먼저 반응기에 해수 50 mL와 식용 계면활성제를 넣고 실험을 준비한다. 반응기 내에 R-134a를 주입하면서 안의 가스를 빼내는 것을 반복하여 반응기 내에 R-134a 기체 외의 다른 가스를 제거한다. 이 후 장치의 온도와 압력을 9 °C, 2.5 bar로 설정하여 정상상태가 될 때까지 기다린다. 장치가 정상상태에 도달하면 가스 하이드레이트 생성을 위해 온도를 내려준다. 하이드레이트가 생성될 때 객체가스가 부족하지 않도록 객체가스를 계속 주입하며 압력은 2.5 bar로 유지한다. 객체가스를 R-134a로 사용한 이유는 일반적으로 많이 사용되는 객체가스인 메탄(CH_4)이나 이산화탄소(CO_2)에 비해 훨씬 유리한 에너지 조건(낮은 압력)에서 가스 하이드레이트가 생성되어 가스 하이드레이트 형성을 이용한 해수담수화 공정에

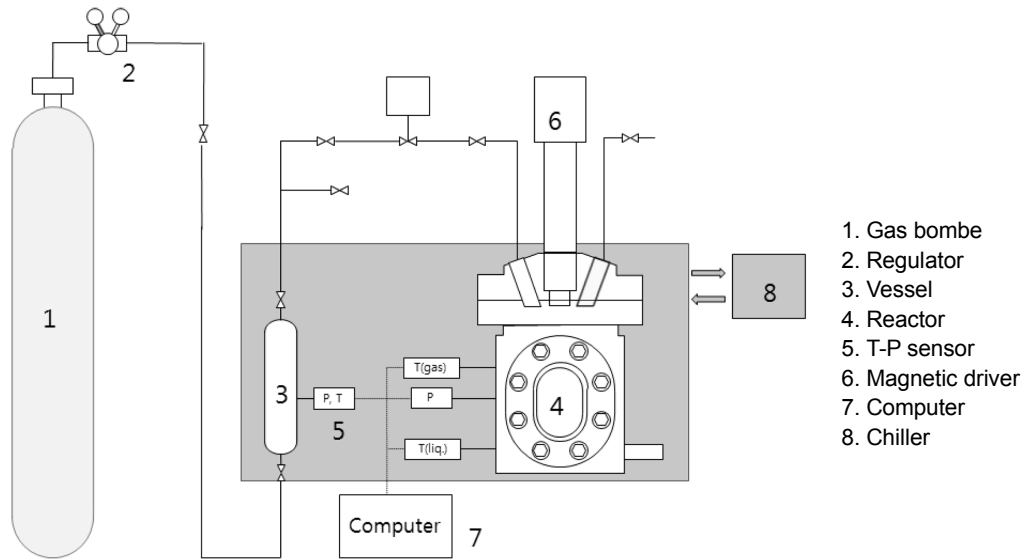


Figure 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

적합한 액체가스로 검토되고 있기 때문이다.

식용 계면활성제의 농도를 변화시켜가며 R-134a 하이드레이트의 생성속도를 관찰하였는데 3.5% 염농도인 인공해수를 제조해 사용하였고 식용 계면활성제는 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm, 800 ppm, 1000 ppm의 농도로 첨가해 보았다. 각각의 조건에 대해 하이드레이트 생성 과정의 시간에 따른 온도 데이터가 컴퓨터로 입력되고 이를 그래프로 그린다. 초기 압력을 2.5 bar로 설정하고 하이드레이트가 생성될 때 추가로 액체가스를 주입하지 않는 경우라면 하이드레이트 생성에 맞추어 계의 압력이 급격히 떨어진다. 그러나 이번 실험에서는 계의 압력이 일정하도록 액체가스를 주입하고 시간에 따른 온도변화를 관찰하였는데 하이드레이트 생성에 맞추어 온도변동(fluctuation)이 관찰되었다. 따라서 이로부터 하이드레이트 생성 유도시간(induction time)을 결정하였다. 같은 방식으로 각각의 조건 당 여러 번의 실험을 반복하여 나오는 생성 유도시간들의 평균을 취하였다.

2.3. 분자모델링

분자모델링 계산은 Gaussian 09 프로그램을 사용하여 수행하였다[20]. 구조 최적화를 시키는 범함수(model chemistry)로는 가장 일반적으로 사용되는 B3LYP법을 사용하였다. B3LYP란 잘 알려진 Becke potential에 Lee, Yang, Parr에 의해서 3개의 매개변수를 보완한 hybrid 모델을 의미한다[21-23]. 밀도함수를 구하기 위해 쓰이는 기저집합(basis set)은 가우시안(gaussian) 형태를 가진 6-31g(d)를 사용하였다. 기저집합 6-31g(d)는 내부의 원자 껍질(shell)에 속한 전자궤도함수를 6개의 단일 가우시안으로 수학적으로 구현한다는 것을 의미하며, 최외각 전자궤도함수를 두 개의 기저함수로 표현하는데, 3개의 primitive 가우시안으로 첫 번째 기저함수를 수학적으로 구현하며 두 번째 기저함수를 단일 가우시안으로 표현한다는 것을

의미한다. 식용 계면활성제 내부 원자들의 전하(atomic charge)는 Gaussian 09 프로그램에 내장되어 있는 Mulliken population analysis[24]에 의해서 구해지며 Gaussian 09 프로그램에 의해 구조 최적화가 이루어진 식용 계면활성제 분자들의 경우 조화진동수(harmonic frequency) 계산에 의해 모두 에너지적으로 지역최소값(local minima)에 위치함을 확인하였다. Figure 2에 계산에 사용된 식용 계면활성제의 분자구조를 나타내었다.

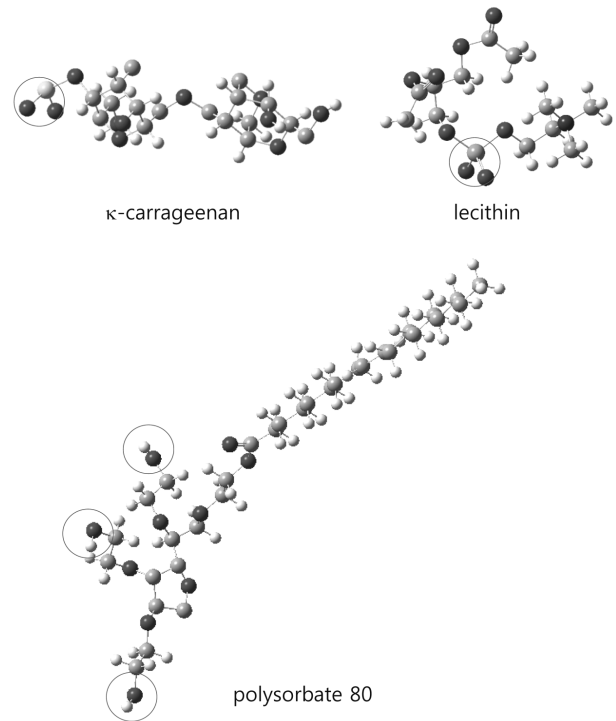


Figure 2. Molecular structures of edible surfactants. Red, white, gray, yellow, and orange balls indicate oxygen, hydrogen, carbon, sulfur, and phosphorus, respectively.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가스 하이드레이트 형성 유도시간(induction time)

가스 하이드레이트가 형성되기 위해서 하이드레이트 핵을 형성하기 위한 유도시간이 필요하다. 따라서 이 유도시간이 짧을수록 가스 하이드레이트 형성속도가 향상되는 것으로 가정하였다. 압력을 2.5 bar로 일정하게 유지한 상태에서 온도를 $0.01\text{ }^{\circ}\text{C S}^{-1}$ 의 매우 느린 속도로 낮추어 주는데 가스 하이드레이트 결정이 형성되는 상변화의 시점에서부터 $0.08\text{--}0.1\text{ }^{\circ}\text{C S}^{-1}$ 의 상대적으로 큰 온도변동(fluctuation)이 생기는 것을 알 수 있었다. 이는 하이드레이트 형성으로 발생하는 반응열과 객체가스의 소비에 따른 추가공급으로 반응기의 열균형이 깨지기 때문이다. 또한 이 때 외관상으로는 반응기 벽면에 작은 얼음입자들이 달라붙는 것을 관찰할 수 있다. 이 시간을 가스 하이드레이트 형성 유도시간으로 정하며 이를 기준으로 해수의 염농도와 식용 계면활성제의 농도에 따라 가스 하이드레이트 형성 유도시간이 어떻게 달라지는지 관찰하였다.

예를 들어 3.5% 염농도의 해수에 카라기난을 200 ppm의

농도가 되도록 첨가하고 가스 하이드레이트를 형성했을 때 Figure 3에서 보듯이 741 s 부근부터 큰 온도변동이 관찰되고 비슷한 시기에 외관상으로 반응기에 작은 얼음 입자들이 생기는 것을 Figure 4와 같이 알 수 있다. 따라서 741 s를 이 조건에서의 가스 하이드레이트의 형성 유도시간으로 결정하였고 다른 조건에 대해서도 동일한 방법론을 적용하였다. 또한 각 조건 당 여러 번의 실험을 수행하여 구해진 형성 유도시간 값들을 평균하였다.

3.2. 계면활성제 종류에 따른 하이드레이트 형성 유도시간

각 식용 계면활성제의 농도를 200 ppm에서 1000 ppm까지 증가시키면서 하이드레이트 형성 유도시간이 어떻게 변하는지를 Figure 5에서 Figure 7에 각각 나타내었다. 우선 세 가지 계면활성제 모두 첨가했을 때 하이드레이트 형성을 촉진시키는 것으로 관찰되었다. 계면활성제의 농도에 따라서는 200 ppm이 첨가되었을 때 하이드레이트 형성 유도시간이 크게 짧아지나 그 이상의 농도에서는 점차적으로 그 효과가 완화되는 모양을 띠고 있다. 특히 Figure 5와 Figure 7의 카라기난과 폴리소르

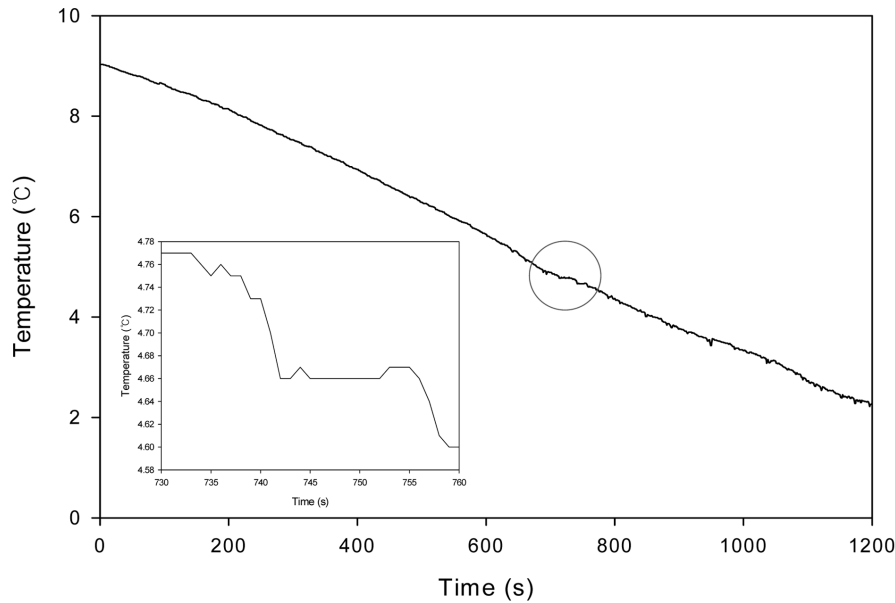


Figure 3. Induction time for R-134a hydrate formation with 200 ppm κ -carrageenan in seawater of 3.5% salinity.

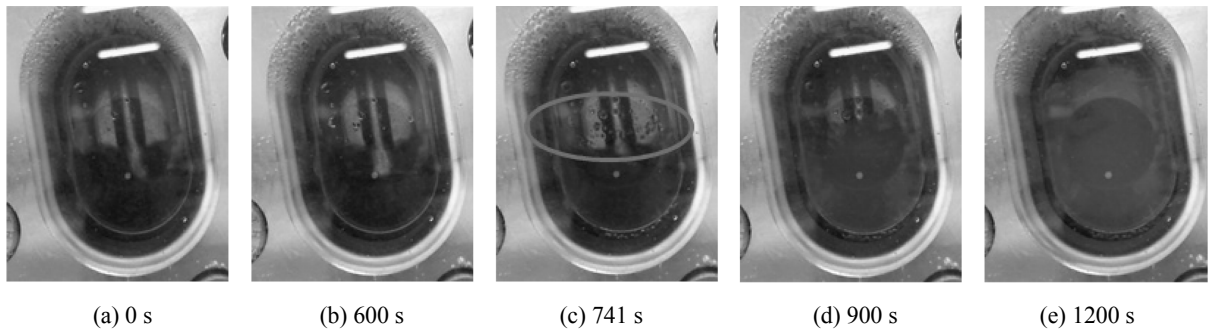


Figure 4. Haziness inside the reactor with 200 ppm κ -carrageenan in seawater of 3.5% salinity.

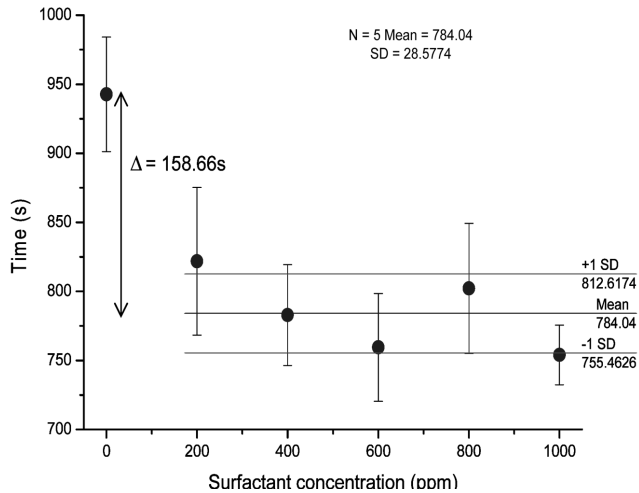


Figure 5. Induction time for R-134a hydrate formation with κ -carrageenan in seawater of 3.5% salinity.

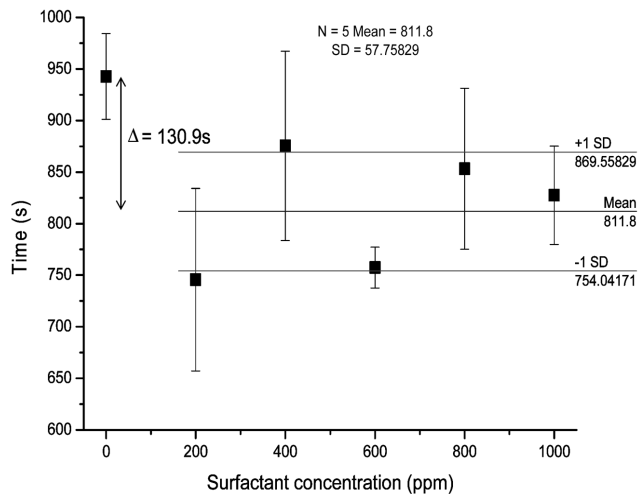


Figure 6. Induction time for R-134a hydrate formation with lecithin in seawater of 3.5% salinity.

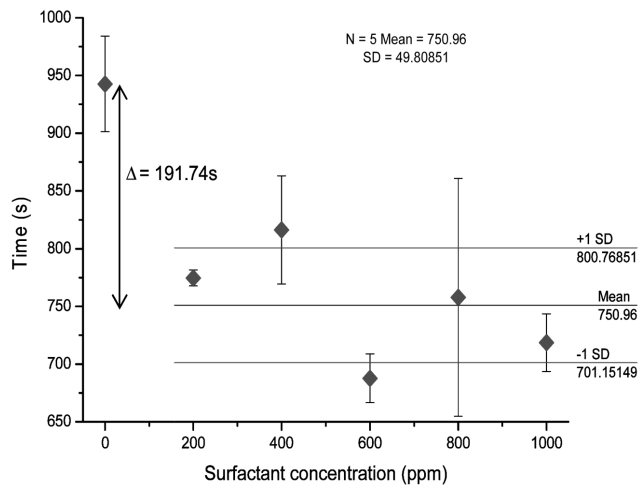


Figure 7. Induction time for R-134a hydrate formation with polysorbate 80 in seawater of 3.5% salinity.

베이트 80의 경우 지수적으로 감소(exponentially decay)하는 형태가 잘 나타난다. 따라서 세가지 계면활성제를 비교하기 위해 200 ppm에서 1000 ppm까지의 하이드레이트 형성 유도시간을 평균해 보았는데 계면활성제가 첨가되지 않은 조건을 기준으로 카라기난이 159 s, 레시틴이 131 s, 폴리소르베이트 80이 192 s만큼 하이드레이트 형성속도가 향상되었다. 따라서 향상 효과는 폴리소르베이트 80 > 카라기난 > 레시틴의 순서였다. 이 결과는 음이온성 계면 활성제가 비이온성 계면활성제보다 더 효과가 좋다는 Sun의 연구와 잘 연결되며[13], 음이온성 계면활성제가 비이온성에 비해 접촉각이 작아 하이드레이트와 액체 계면의 표면장력을 감소시키는 계면활성제로서의 성능이 우수하고 이에 따라 가스 하이드레이트의 형성을 더 촉진시킨다는 다른 결과들과도 잘 연결된다[25,26].

3.3. 분자모델링적 해석

이 연구에서 사용된 식용 계면활성제는 자연계에서 추출한 물질들로 분자구조가 복잡하여 각 분자구조와 하이드레이트 형성 유도시간과의 관계를 한눈에 바로 파악하기는 힘들다. Figure 2에 나와 있듯이 각 계면활성제의 친수성기는 카라기난의 경우 황산기, 레시틴은 인산기, 폴리소르베이트 80은 수산화기이다. 먼저 가스 하이드레이트는 물 분자들이 객체가스를 포함한 케이지(cage)를 만들면서 결정화된 고체구조이므로 계면활성제가 하이드레이트 형성 유도시간에 영향을 준다면 계면활성제 내의 친수성기와 연관이 있다고 가정하였다. 분자모델링을 이용하여 각 계면활성제 내의 원소들의 전하를 계산하였고 Table 1에 각 계면활성제의 친수성기를 구성하고 있는 산소의 평균 전하를 나타내었다. 친수성기 내의 산소들은 물 분자와의 수소결합이 가능한데 그 수는 카라기난이 3개, 레시틴이 2개, 폴리소르베이트 80이 3개이다. 그리고 친수성기 내의 산소의 평균 전하는 폴리소르베이트 80이 가장 큰 음수 값을 가지며 레시틴, 카라기난의 순서였다. 산소의 평균 전하가 가장 큰 음수 값을 가진다는 것은 그만큼 물 분자와의 수소결합 세기가 크며 친수성기의 역할을 제대로 하고 있다는 것을 의미한다. 그런 이유에서 폴리소르베이트 80은 물 분자와 수소결합을 할 수 있는 산소의 수도 많고 그 결합세기가 커서 계면활성제로서의 특성을 제일 잘 유지할 것이고 따라서 하이드레이트 형성 촉진 효과가 제일 좋았던 3.2절의 실험결과와 잘 연결된다. 반면 레시틴은 산소의 평균 전하가 카라기난과 비교하여 더 큰 음수 값을 가지나 수소결합이 가능한 친수성기 내의 산소의 수가 2개이기 때문에 하이드레이트 형성 촉진 효과가 상대적으로 제일 작았던 것으로 설명할 수 있다.

Table 1. The number of oxygens available for hydrogen bonding and their atomic charges of selected edible surfactants

Surfactants	Hydrophilic group	# Of oxygens for hydrogen bonding	Average oxygen charge
κ -carrageenan	sulfuric acid	3	-0.591
lecithin	phosphoric acid	2	-0.605
polysorbate 80	hydroxy	3	-0.615

4. 결론

본 연구에서는 해수에 촉진제로서 식용 계면활성제를 넣어 R-134a 하이드레이트를 형성시키면서 계면활성제의 종류와 첨가된 양에 따라 하이드레이트 형성 유도시간이 어떻게 달라지는지 관찰해 보았다. 또한 분자모델링을 이용한 계산을 통해 실험결과를 설명하고자 하였다. 식용 계면활성제의 첨가는 종류에 상관없이 하이드레이트 생성을 촉진시키는 것으로 관찰되었으며 세 가지 종류의 계면활성제 모두 600 ppm에서 가장 좋은 효과를 나타내었다. 하이드레이트 생성의 촉진제로서의 상대적인 효과는 폴리소르베이트 80 > 카라기난 > 레시틴 순이었다. 각 계면활성제 내의 친수성기를 구성하는 산소들의 전하를 계산해 본 결과 폴리소르베이트 80이 가장 큰 음수 값을 가져서 그 산소들이 물 분자와 이루는 수소결합의 세기가 가장 강할 것으로 판단되었다. 여기에 친수성기 내의 산소원자의 수가 3개로 상대적으로 폴리소르베이트 80이 계면활성제의 성능을 가장 잘 유지할 것으로 생각할 수 있고 이는 앞선 실험결과와도 잘 연결된다. 레시틴의 경우 산소들의 전하가 두 번째로 큰 음수 값을 가지나 친수성기 내에서 물 분자와 수소결합을 할 수 있는 산소의 수가 2개이기 때문에 실험에서 촉진제로서의 효과가 가장 작았던 것으로 설명될 수 있다.

감사

이 연구는 해양수산부 가스하이드레이트 형성원리를 이용한 해수담수화 기반기술개발 과제(과제번호: C-D-2014-1212)의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. Khawaji, A. D., Kutubkhanah, I. K., and Wie, J.-M., "Advances in Water Desalination Technologies," *Desalination*, **221**, 47-69 (2008).
2. Greenlee, L. F., Lawler, D. F., Freeman, B. D., Marrot, B., and Moulin, P., "Reverse Osmosis Desalination: Water Sources, Technology, and Today's Challenges," *Water Res.*, **43**, 2317-2348 (2009).
3. Einav, R., Hamssi, K., and Periy, D., "The Footprint of the Desalination Processes on the Environment," *Desalination*, **152**, 141-154 (2002).
4. North, M., Pasquale, R., and Young, C., "Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂," *Green Chem.*, **12**, 1514-1539 (2010).
5. Park, K., Hong, S. Y., Lee, J. W., Kang, K. C., Lee, Y. C., Ha, M.-G., and Lee, J. D., "A New Apparatus for Seawater Desalination by Gas Hydrate Process and Removal Characteristics of Dissolved Minerals (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, B³⁺)," *Desalination*, **274**, 91-96 (2011).
6. Lin, W., Chen, G.-J., Sun, C.-Y., Guo, X.-Q., Wu, Z.-K., Liang, M.-Y., Chen, L.-T., and Yang, L.-Y., "Effect of Surfactant on the Formation and Dissociation Kinetic Behavior of Methane Hydrate," *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 4449-4455 (2004).
7. Javanmardi, J. and Moshfeghian, M., "Energy Consumption and Economic Evaluation of Water Desalination by Hydrate Phenomenon," *Appl. Therm. Eng.*, **23**, 845-857 (2003).
8. Eslamimanesh, A., Mohammadi, A. H., Richon, D., Naidoo, P., and Ramjugernath, D., "Application of Gas Hydrate Formation in Separation Processes: A Review of Experimental Studies," *J. Chem. Thermodyn.*, **46**, 62-71 (2012).
9. Natarajan, V., Bishnoi P. R., and Kalogerakis, N., "Induction Phenomena in Gas Hydrate Nucleation," *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 2075-2087 (1994).
10. Zhao, J., Wang, C., Yang, M., Liu, W., Xu, K., Liu, Y., and Song, Y., "Existence of a Memory Effect between Hydrates with Different Structure (I, II and H)," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **26**, 330-335 (2015).
11. Sloan, E. D., "Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates," *Nature*, **426**, 353-359 (2003).
12. Zhang, B.-Y., Wu, Q., and Sun, D.-L., "Effect of Surfactant Tween on Induction Time of Gas Hydrate Formation," *J. China Univ. Mining & Technol.*, **18**, 0018-0021 (2008).
13. Sun, Z.-G., Wang, R., Ma, R., Guo, K., and Fan, S., "Natural Gas Storage in Hydrates with the Presence of Promoters," *Energ. Convers. Manage.*, **44**, 2733-2742 (2003).
14. Zhong, Y. and Rogers, R. E., "Surfactant Effects on Gas Hydrate Formation," *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 4175-4187 (2000).
15. Nesterov, A. N., Reshetnikov, A. M., Manakov, A. Y., Rodionova, T. V., Paukshtis, E. A., Asanov, I. P., Bardakhanov, S. P., and Bulavchenko, A. I., "Promotion and Inhibition of Gas Hydrate Formation by Oxide Powders," *J. Mol. Liq.*, **204**, 118-125 (2015).
16. Talaghat, M. R., "Experimental Investigation of Induction Time for Double Gas Hydrate Formation in the Simultaneous Presence of PVP and L-Tyrosine as Kinetic Inhibitors in a Mini Flow Loop Apparatus," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **19**, 215-220 (2014).
17. ZareNezhad, B., Mottahedin, M., and Varaminian, F., "Effects of Process Variables on the Initial Gas Hydrate Formation Rate: The Case of Ethane Hydrate Formation in the Absence or Presence of SDS Kinetic Promoter," *J. Mol. Liq.*, **198**, 57-62 (2014).
18. Karaaslan, U., Uluneye, E., and Parlaktuna, M., "Effect of an Anionic Surfactant on Different Type of Hydrate Structures," *J. Petrol. Sci. Eng.*, **35**, 49-57 (2002).
19. ZareNezhad, B. and Montazeri, V., "Development of a High Efficient Gas to Hydrate (GTH) Conversion Process using SDS Kinetic Promoter for Maximizing the Recovery with Minimum Energy Consumption," *Energ. Convers. Manage.*, **79**, 289-293 (2014).
20. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M.,

- Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A. Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, Ö., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J., Gaussian 09W, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
21. Becke, A. D., "Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange," *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648-5652 (1993).
22. Curtiss, L. A., Raghavachari, K., Redfern, P. C., and Pople J. A., "Investigation of the Use of B3LYP Zero-point Energies and Geometries in the Calculation of Enthalpies of Formation," *Chem. Phys. Lett.*, **270**, 419-426 (1997).
23. Bauschlieher, C. W., "A Comparison of the Accuracy of Different Functionals," *Chem. Phys. Lett.*, **246**, 40-44 (1995).
24. Mulliken, R. S., "Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I," *J. Chem. Phys.*, **23** (10), 1833-1840 (1955).
25. Kumar, A., Sakpal, T., Linga, P., and Kumar, R., "Influence of Contact Medium and Surfactant on Carbon Dioxide Clathrate Hydrate Kinetics," *Fuel*, **105**, 664-671 (2013).
26. Wang, F., Jia, Z.-Z., Luo, S.-J., Fu, S.-F., Wang, L., Shi, X.-S., Wang, C.-S., and Guo, R.-B., "Effect of Different Anionic Surfactants on Methane Hydrate Formation," *Chem. Eng. Sci.*, **137**, 896-903 (2015).