بررسی آزمایشگاهی تاثیر مواد فعال سطحی غیریونی با جرم مولکولی مختلف بر بازدارندگی تشکیل هیدرات گاز اتان

شیوا عباسیان راد[1]، خدیجه رستمی خداوردیلو[1]، فرشاد ورامینیان[1*]، کیانا پیوندی[1]
-- ایران، سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز
نویسنده مسئول، ایمیل: fvaraminian@semnan.ac.ir

تاریخ دریافت : ۹۳/۱۰/۲۲ تاریخ پذیرش : ۹۴/۰۲/۰۹

چکیده:
هدف در این تحقیق بررسی آزمایشگاهی اثر ماده فعال سطحی غیر یونی لوریل الکل اتوکسیلات و کوپلیمر E.O/P.O در بازه‌ای از جرم مولکولی مختلف، بر میزان بازدارندگی تشکیل هیدرات گاز اتان است. بدین منظور، اندازه گیری زمان القا و بررسی سینتیک تشکیل هیدرات گاز اتان در حضور جرم مولکولی مختلف از این افزودنی‌ها در فشار ۲۰ بار و دمای ۲۷۷ درجه‌ی کلوین انجام شده است. نتایج به‌دست آمده، مناسب‌ترین جرم مولکولی برای افزایش زمان القا توسط این دو افزودنی را مشخص می‌کند.

کلمات کلیدی: هیدرات گازی، ماده فعال سطحی غیر یونی، کوپلیمر، لوریل الکل اتوکسیلات.

۱ - مقدمه

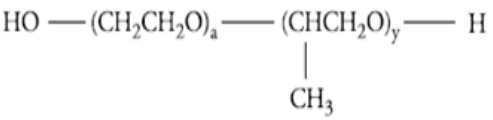
هیدرات گازی ترکیبات کریستالی یخ مانند شامل شبکه‌ای از پیوندهای هیدروژنی مولکول‌های آب به عنوان مولکول‌های میزبان است که درون حفره‌های آن با اندازه‌های مختلف، مولکول‌های گاز به دام می‌افتند [۱]. مولکول‌های گازی توسط نیروی واندروالسی، درون شبکه آبی قرار می‌گیرند و هیچ‌گونه پیوند شیمیایی بین مولکول‌های آب و گاز ایجاد نمی‌شود. در صورت مساعد بودن شرایط برای رشد هیدرات در خط لوله انتقال گاز، کریستالیزاسیون به سرعت ادامه می‌یابد و در نهایت منجر به بسته شدن خط لوله خواهد شد. به همین دلیل برای جلوگیری از بروز مشکلات عملیاتی، از تزریق بازدارنده های سینتیکی و ترمودینامیکی استفاده می‌شود [۲]. بازدارنده‌های ترمودینامیکی مانند متانول، باعث تغییر شرایط تعادل هیدرات به دمای پایین‌تر و فشار بالاتر می‌شود. در حالی که بازدارنده‌های سینتیکی باعث تاخیر در هسته‌زایی و کاهش نرخ تشکیل هیدرات می‌شود [۳]. از دیگر موادی که برای جلوگیری از تشکیل هیدرات می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد، مواد فعال سطحی هستند. از آنجا که سر آب دوست این ماده فعال سطحی با مولکول‌های آب پیوند هیدرژونی برقرار می‌کند، می‌تواند در محدوده خاصی به عنوان بازدارنده هیدرات عمل کند.

یکی از مواد فعال سطحی که می‌تواند به عنوان بازدارنده سینتیکی عملکرد مناسبی داشته باشد لوریل الکل اتوکسیلات[1] بوده که ساختار مولکولی آن $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_nOH$ است. n نشانگر تعداد میانگین گروه اتیلن اکساید است و افزایش آن باعث افزایش میزان آب‌دوستی می‌شود. کوپلیمرهای E.O/P.O[2] مورد استفاده شامل copolymer۲۰-۱۰۱ و copolymer ۲۰-۱۰۳ است که از ترکیب پلیمری دو مونومر اتیلن اکساید با فرمول شیمیایی(C_2H_4) و پروپیلن اکساید با فرمول شیمیایی (C_3H_6O) با درصد حجمی ۲۰-۱۰۳ و ۱۰۱ تشکیل شده است. در شکل (۱) فرمول مولکولی کوپلیمر E.O/P.O قابل مشاهده است. در این ساختار a تعداد گروه های اتیلن

1Lauryl Alcohol Ethoxylate (LAE)

2Copolymer E.O/P.O

اکساید تکرارشده در پلی اتیلن اکساید و y تعداد گروه‌های اتیلن اکساید تکرار شده در پلی پروپیلن اکساید است.



شکل ۱- مولکول کوپلیمرO.P/O.E

از پارامترهای بسیار مهم در انتخاب ماده فعال سطحی، حلالیت آن در فاز آبی است. تعادل بین گروه‌های چربی دوست و آب‌دوست در یک ماده فعال سطحی، توسط عدد HLB مشخص می‌شود. HLB نمایانگر گروه‌های اتوکسی بر روی مولکول ماده فعال سطحی است که تمایل این مولکول به فاز آبی یا میزان حلالیت آن را نشان می‌دهد.

پاریا و همکاران در سال ۲۰۰۴ به بررسی جذب ماده فعال سطحی در سطح مشترک جامد آب‌دوست و آب پرداختند و به این نتیجه رسیدند که اگر مولکول ماده فعال سطحی غیر یونی، آب‌دوست باشد و جاذبه قوی میان قسمت آب‌دوست مولکول ماده فعال سطحی غیر یونی و سطح جامد موجود باشد، آنگاه زنجیره‌های آلکیلی جابه‌جا می‌شوند و سرآب دوست روی سطح جامد قرار می‌گیرد [۴].

چن و همکاران در سال ۲۰۱۱ به مطالعه اثر هم‌افزایی PEG بر بازدارنده سینتیکی هیدرات پرداختند. آنها بر طبق نتایج به‌دست آمده، به اثر بازدارندگی ترمودینامیکی برای ماده فعال سطحی غیریونی رسیدند و دریافتند که PEG و Inhibex۳۰۱ دارای اثر هم‌افزایی خوبی برای بازدارندگی تشکیل هیدرات هستند [۵].

کاراسلان و همکاران در سال ۲۰۰۰ اثر مواد فعال سطحی مختلف غیریونی (ETHOXALATE)، کاتیونی (DAM)، آنیونی (ANIONIC) بر نرخ مصرف گاز را در تشکیل هیدرات مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از این مقاله نشان داد، مواد فعال سطحی غیریونی، نرخ مصرف گاز را در مقایسه با آب خالص کاهش می دهند و مواد فعال سطحی آنیونی، نرخ مصرف گاز را در مقایسه با آب خالص افزایش می‌دهند. همچنین اظهار داشتند مواد فعال سطحی کاتیونی در غلظت‌های پایین، رفتاری شبیه مواد فعال سطحی آنیونی دارند [۶].

هدف در این تحقیق، بررسی اثر جرم مولکولی ماده فعال سطحی غیریونی کوپلیمر E.O/P.O و لوریل الکل اتوکسیلات بر بازدارندگی تشکیل هیدرات گاز اتان است. بررسی‌ها نشان می دهد که اگر ماده فعال سطحی غیریونی آب‌دوست باشد، جاذبه قوی بین سر آب‌دوست ماده فعال سطحی غیریونی و سطح کریستال (سطح جامد) ایجاد می‌گردد. همچنین در این مقاله، تجزیه و تحلیل نتایج با توجه به مقادیر HLB و جرم مولکولی ماده فعال سطحی غیر یونی انجام گرفته است.

۲-روش انجام آزمایش

۲-۱- دستگاه آزمایشگاهی

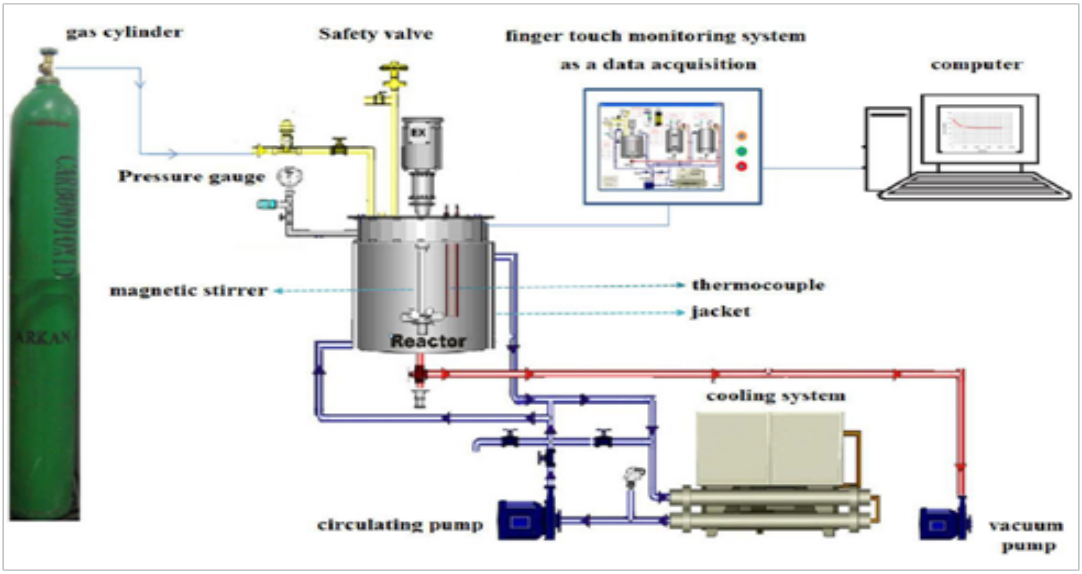
دستگاه مورد استفاده در این آزمایش در شکل (۲) نشان داده شده است. حجم راکتور مورد استفاده ۵۰۰ سانتیمتر مکعب و از جنس فولاد ضدزنگ AISI۳۰۴ L بوده که قابلیت کار در فشارهای بالا را دارد. در این راکتور دوجداره، با به گردش درآوردن سیال سرد در جداره بیرونی، خنک‌سازی سیال درون راکتور انجام می‌گیرد. مواد درون راکتور توسط همزن با حداکثر دور موتور ۱۰۰۰ دور بر دقیقه به هم زده می‌شود. بر روی دستگاه، دماسنج PT۱۰۰ ساخت شرکت JUMO و با دقت ۰.۱ کلوین و یک فشارسنج دیجیتال با محدوده اندازه‌گیری ۲۰۰-۰ و با دقت ۰.۱ بار نصب شده است. به منظور جلوگیری از اتلاف حرارت، راکتور توسط عایق پوشانده شده است. فشار برحسب بار و دما برحسب سیلسیوس بر روی ثبت کننده GR۱۰۰ ساخت کشور آلمان با گذشت زمان ثبت می‌شود.

۲-۲-مواد مصرفی

آب مقطر دیونیزه از شرکت بحر زلال تهران
گاز اتان با خلوص ٪۹۹.۹۵ از شرکت ارکان گاز
لوریل الکل اتوکسیلات و کوپلیمر E.O/P.O با خلوص ٪۹۸ از شرکت کوپلیمر اصفهان

۲-۳ -روش انجام آزمایش

برای انجام آزمایش، بعد از آماده‌سازی اولیه و شست‌وشوی راکتور، ۳۰۰ میلی‌لیتر از محلول مورد نظر و مقداری گاز برای انحلال اولیه به آن تزریق شده و دمای یخچال در دمای طراحی شده تنظیم می‌شود. پس از اینکه دمای راکتور به مقدار تنظیم شده رسید، برای رسیدن به فشار طراحی شده تزریق گاز انجام می‌شود و هم‌زمان همزن درون راکتور به کار می‌افتد.



شکل۲- دستگاه آزمایشگاهی مورد استفاده [۶]

پس از گذشت زمان القا به دلیل تشکیل هیدرات، فشار افت ناگهانی پیدا می‌کند و دما به دلیل گرمازا بودن فرایند کریستالیزاسیون، افزایش می‌یابد که مجددا توسط حمام سردکن، دمای راکتور به دمای تنظیم شده‌ی اولیه باز می‌گردد. فشار در طول آزمایش برحسب زمان (ثانیه) ثبت و ذخیره می‌شود.

۴-۲-بحث و نتایج

در این تحقیق، اثر ساختارهای مختلف از خانواده LAE و Copolymer بر بازدارندگی تشکیل هیدرات مورد بررسی قرارگرفته است. شرایط عملیاتی شامل دمای ۴ درجه سلسیوس و فشار ۲۰ بار در غلظت ۱۰۰۰ PPM است. اتان خالص دارای زمان القا ۷۲ ثانیه است، که با افزودن LAE Coploymer با جرم مولکولی متفاوت به عنوان بازدارنده، زمان القا تشکیل هیدرات با توجه به جدول شماره (۱) و (۲) افزایش یافته است. ماده فعال سطحی غیر یونی کشش سطحی را کاهش می‌دهد. در نتیجه پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب را تضعیف کرده و این مواد با مولکول‌های آب پیوند قوی‌تری نسبت به آب خالص ایجاد می‌کنند. سر آب‌دوست این مواد توانایی برقراری پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب را دارند و ساختار شبکه هیدرات را مختل و مسیر تبلور هیدرات را منحرف می‌کنند.

HLB یک فاکتور مهم برای مواد فعال سطحی غیریونی است. اگر ماده فعال سطحی دارای HLB در محدوده بین ۹ تا ۱۱ باشد، دارای حلالیت یکسان در محیط آبی و آلی است. اگر ماده فعال سطحی غیر یونی دارای HLB بالاتر از ۱۰ باشد آبدوست است، در نتیجه جاذبه قوی بین قسمت آب‌دوست ماده فعال سطحی و مولکول‌های آب ایجاد شده و پیوند هیدروژنی قوی‌تری نسبت به پیوند هیدروژنی بین مولکول های آب ایجاد شده در نهایت باعث اختلال در شبکه تشکیل هیدرات می‌شود.

آزمایش‌ها هر کدام ۳ تا ۴ بار تکرار شده است و در انتها میانگین اعداد به‌دست آمده برای زمان تاخیر، گزارش شده است. با توجه به جدول شماره (۱) و (۲) زمان القا برای تشکیل هیدرات گاز اتان با افزودن LAE-7EO به مدت ۴۰ دقیقه و با افزودن Copplymer۲۰-۱۰۱، بیش از ۶۰ دقیقه افزایش یافته است. در HLB کمتر از ۹ ماده فعال سطحی چربی‌دوست بوده و با توجه به جدول شماره (۱) دارای خاصیت بازدارندگی کمتری است.

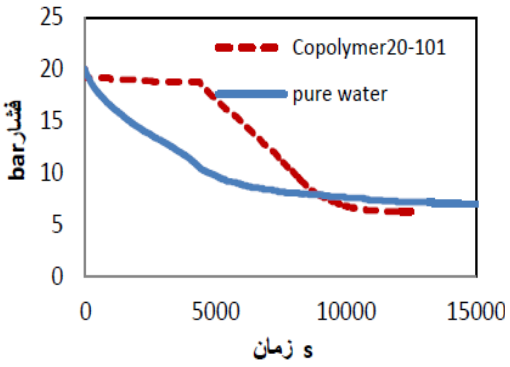
جدول۱- زمان القا گاز اتان پس از افزودن EAL با جرم مولکولی مختلف

LAE-nEO	LAE-2EO	LAE-3EO	LAE-7EO
زمان القا (دقیقه)	۲۸	۳۰	۴۰
HLB	۶	۸	۱۲

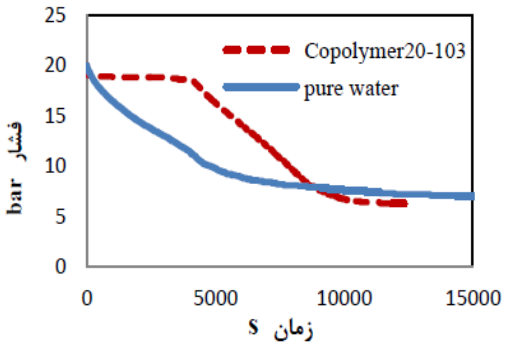
جدول۲- زمان القا گاز اتان پس از افزودن remylopoC با جرم مولکولی مختلف

Copolymer	Copolymer	Copolymer
زمان القا (دقیقه)	۶۳	۶۸
HLB	۱۰	۱۱

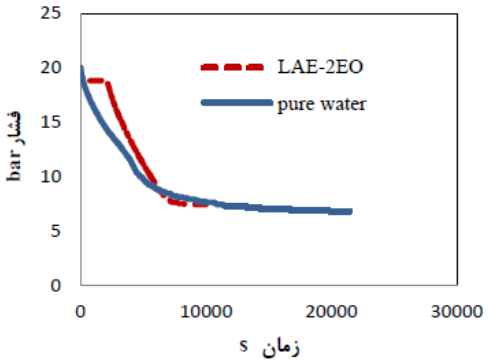
همان‌طور که در شکل‌های (۳) تا (۷) مشاهده می‌شود با افزودن بازدارنده‌ها، زمان القای تشکیل هیدرات گاز اتان نسبت به حالتی که بازدارنده وجود ندارد، افزایش یافته است و سینتیک تشکیل هیدرات گاز اتان نیز نسبت به حالت گاز اتان تغییر کرده است.



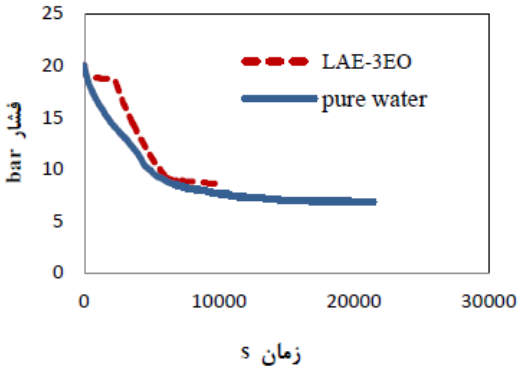
شکل -۳ نمودار سنتتیکی تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده Copplymer۲۰-۱۰۱



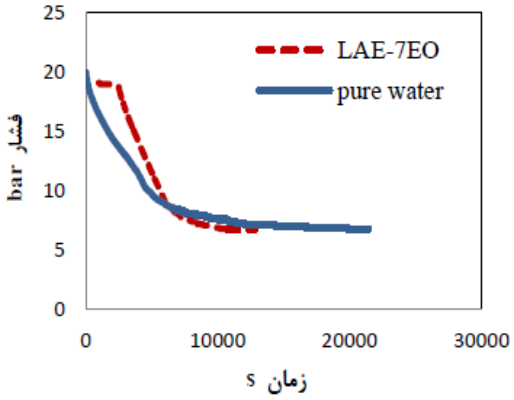
شکل -۴ نمودار سنتتیکی تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده Copplymer۲۰-۱۰۳



شکل-۵ نمودار سینتیکی تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده LAE-2EO



شکل-۶ نمودار سینتیکی تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده LAE-3EO



شکل-۷ نمودار سینتیکی تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده LAE-7EO

۳- نتیجه گیری

بازدارنده‌های سینتیکی از طریق افزایش زمان القا و کاهش نرخ تشکیل، باعث تاخیر در تشکیل هیدرات می‌شوند. به‌کارگیری هر دو گروه از بازدارنده های لوریل الکل اتوکسیلات و کوپلیمر E.O/P.O با جرم مولکولی متفاوت اثر بازدارندگی مختلفی بر افزایش زمان القا و کاهش نرخ تشکیل هیدرات گاز اتان دارد. با توجه به عدد HLB مواد فعال سطحی، LAE-7EO دارای زمان القا به مدت۴۰ دقیقه و Copolymer ۲۰-۱۰۱ دارای زمان القا به مدت ۶۸ دقیقه است. نتایج نشان داد که لوریل الکل اتوکسیلات و کوپلیمرهای اتیلن اکساید- پروپیلن اکساید با HLB بالاتر از ۱۰ یعنی با خاصیت آب دوستی بیشتر، بهتر می‌توانند به ساختار مولکول‌ها نزدیک شده و با آن‌ها پیوند هیدروژنی برقرار کنند. به این ترتیب ساختار شبکه هیدرات مختل و مسیر تبلور هیدرات منحرف می‌شود. بنابراین دارای اثر بیشتری بر بازدارندگی تشکیل هیدرات گاز اتان است.

۴- منابع

[1] Sloan Jr E. D., Koh C, 2007. Clathrate hydrates of natural gases, CRC press.

[2] Ding A.,Wang S, 2010. Specific critical concentrations of low dosage hydrate inhibitors in a THF-NaCl hydrat formation solution, Asia Pacific Journal of Chemical Engineering 5(4): 577-584.

[3] Yang, J., Tohidi B, 2011. Characterization of inhibition mechanisms of kinetic hydrate inhibitors using ultrasonic test technique, Chemical Engineering Science 66(3): 278-283.

[4] Paria S., Khilar K. C, 2004. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface", Advances in Colloid and Interface Science 110.3, 75-95.

[5] Chen L., Sun C., Peng B., and Chen G, 2010. The synergism of PEG to kinetic hydrate inhibitor", The International Society of Offshore and Polar Engineers (ISOPE), 172-178.

[6] Karaaslan U., Parlaktuna M, 2000. Surfactants as Hydrate Promoters? ,Department of Petroleum and Natural Gas Engineering, Middle East Technical University, 06531, Ankara, Turkey, 1103-1107.

Experimental Study of the Effect of Non-ionic Surfactants with Different Molecular Weights on Inhibition of Ethane Gas Hydrate Formation

Shiva Abbasian Rad[1], Khadije Rostami Khodaverdiloo[1], Farshad Varaminian[1*], Kiana Peyvandi[1]

1-Iran, Semnan, Semnan Univercity, Department of Chemical Engineering
Corresponding Author, Email: fvaraminian@semnan.ac.ir

Abstract

In this work, experimental investigation of the effect of the nonionic surfactant lauryl alcohol ethoxylate and EO/PO copolymers with different molecular weights on the amount of inhibition of ethane gas hydrate formation was conducted. For this purpose, measurement of the induction time and study of the kinetics of ethane gas hydrate formation were performed in the presence of various molecular weights of these additives at 21 bar pressure and temperature of 277 K. The results achieved determine the best molecular weight for increasing the induction time by the two additives.

Key words: Gas Hydrate, Noninonic surfactats, Copolymer, Lauryl alcohol ethoxylate