

جداسازی نوین متان از گاز طبیعی با نانولوله‌های کربنی چند جداره در فرایند هیدرات

احمد قضااتلو^{۱*}، مجتبی شریعتی نیاسر^۲ و محسن حسینی^۳

۱- ضلع غربی استادیوم آزادی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، صندوق پستی ۱۳۷-۱۴۶۶۵
۲- آزمایشگاه پدیده‌های انتقال و فناوری نانو، دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران، تهران،
صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۱۵۵

نویسنده مسئول، ایمیل: ghozatlooa@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۲/۲۳

چکیده

در این تحقیق نانولوله‌های کربنی چندجداره (MWNT)^۱ به روش رسوب دهی بخار شیمیایی CV^۲ توسط فرایند کاتالستی در دمای ۷۰۰°C سنتز شده و توسط آنالیز XRD ساختار کریستالی و تصویر SEM ساختار فیزیکی آن تایید شد. سپس با اضافه کردن ۱٪ وزنی از نانولوله‌های کربنی چند جداره در آب مقطر نانوسیال مربوطه تهیه و به منظور حصول پایداری کامل نانولوله‌ها ۱/۵ گرم سورفکتانت^۳ SDS به آن اضافه گردید. نانوسیال تهیه شده در فرایند تشکیل هیدرات گازی استفاده شد. پس از تشکیل هیدرات، با افزایش تدریجی دمای راکتور، هیدرات به آرامی ناپایدار شده و گاز از آن متصاعد شد. با تجزیه ۹۵٪ از هیدرات تشکیل شده، از گاز آزاد شده نمونه گیری و با آنالیز GC ترکیبات آن مشخص شد و درصد ترکیبات نسبت به گاز اولیه و همچنین عدم حضور MWNT مقایسه شد. به‌طور کلی فرایند هیدرات گازی موجب غنی شدن گاز از متان شده و هیدرات ناخالصی و ترکیبات غیر کربنی نامطلوب گاز طبیعی را درون خود نگه می‌دارد. نتایج به‌دست آمده حاکی از افزایش ۲/۷۹ درصدی متان نسبت به گاز اولیه و همچنین حذف ترکیبات خورنده همچون دی اکسید کربن و کاهش میزان ترکیبات نامرغوب مانند نیتروژن و اکسیژن است. همچنین نیاز به استفاده از فرایندهای تصفیه و خالص سازی نبوده و هنگام ذخیره‌سازی، گاز به شکل هیدرات و به‌طور موازی و بدون صرف هزینه اضافی، خالص سازی صورت می‌گیرد. به‌علاوه مشاهده شد که MWNT، انحلال اولیه گاز در آب را تا ۲/۷ برابر افزایش و حجم ذخیره‌سازی گاز در هیدرات را نیز ۱۲/۵٪ بهبود داده است و موجب پایداری سریع‌تر هیدرات به مدت ۱ ساعت شده است.

1 Multi wall nano tube (MWNT)

2 Chemical vapor deposition (CVD)

3 Sodium dodecyl sulfate (SDS)

کلمات کلیدی: هیدرات، نانولوله‌های کربنی چند جداره، پایداری، غنی سازی، ذخیره



۱- مقدمه

SP2 تشکیل شده‌اند. آنها یک ساختار یکپارچه با شبکه‌های شش وجهی لانه زنبوری با قطر چند نانومتر و طول چند میکرومتر دارند.

دو گروه از نانولوله‌های کربنی تک جدار و چند جداره وجود دارند. نانولوله کربنی تک جداره از یک ورقه گرافیتی تک که به طور یکپارچه پیچیده شده است تشکیل شده و یک استوانه با قطر ۱-۲ نانومتر را ایجاد می‌کند. نانولوله‌های کربنی چند جداره را می‌توان به صورت لوله‌های گرافیتی متراکم و نزدیک به هم با لایه‌های متعددی از ورق‌های گرافیتی تعریف کرد که با حفره ای با قطر ۲ تا ۲۵ نانومتر متحدالمرکز با فاصله ۰/۳۴ نانومتر از هم جدا شده‌اند [۲۰]. مجموعه اندازه، ساختار و توپولوژی نانولوله‌ها باعث ایجاد خصوصیات مکانیکی و سطحی مهم در این ترکیبات می‌شود [۲۱، ۱۹] و آنها می‌توانند مانند فلزات یا نیمه رسانه‌ها عمل کنند به طوری که با توجه به ساختار، قطر و چرخش خواص فلزی رفتار نیمه رسانا داشته باشند. همچنین نانولوله‌های کربنی پایداری شیمیایی خوبی دارند و دارای استحکام کششی منحصر به فرد و مدول یانگ بالا هستند [۲۲]. علاوه بر این نانولوله‌های کربنی با مساحت سطح بسیار زیاد تا $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ از آلومینیوم سبک‌تر است و تا دماهای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد پایداری حرارتی دارد و هدایت حرارتی آن 3000 W/mk بوده که دو برابر الماس است. مهم این که الکترون‌ها بسته به نحوه آرایش نانولوله‌های کربنی به طور متفاوتی در طول نانو لوله حرکت می‌کنند که باعث ایجاد خصوصیات نیمه رسانه یا فلزی در این مواد می‌شود [۲۲]. لذا استفاده از نانولوله‌های کربنی با توجه به خواص منحصر به فرد فیزیکی و حرارتی، می‌تواند گزینه مناسبی جهت فرایند تشکیل هیدرات گازی باشد.

۲- تهیه مواد مورد نیاز و سنتز نانولوله کربنی چندجداره

گاز طبیعی حاوی ۹۲/۷٪ متان که در سیلندر تحت فشار ۱۲۰ بار آماده شده بود از شرکت Gas product تهیه و به عنوان خوراک، مورد استفاده قرار گرفت. ترکیبات این گاز در جدول (۱) بیان شده است.

جدول ۱- ترکیب گاز طبیعی مورد آزمایش

اجزا	متان	اتان	پروپان	ایزوبوتان	نرمال بوتان	ایزوپنتان	نرمال پنتان	نیترژن	دی‌اکسیدکربن	اکسیژن	ناخالصی
(٪)	۹۲/۶۷	۳/۱۳	۱/۰۸	۰/۳۵۱	۰/۲۲۴	۰/۲۱۳	۰/۱۱۹	۰/۲۱۳	۰/۸۱۲	۰/۷۱۹	۰/۴۶۹

هیدرات جامد کریستالی است که شامل ترکیبات گازی سبک مثل متان، اتان، پروپان، دی‌اکسیدکربن و نیترژن به عنوان مولکول‌های مهمان است. این مولکول‌ها در حفره‌های آبی که نقش مولکول‌های میزبان را دارند ذخیره می‌شوند [۱]. بسته به نوع مولکول گازی و در شرایط مناسب دمایی و فشاری، هیدرات گاز یکی از ساختارهای اولیه کریستالی SI و SII را تشکیل می‌دهد. به عنوان مثال هر واحد سلولی ساختار SI هیدرات گاز شامل ۴۶ ملکول آب است که ۲ فضای تهی کوچک و ۶ فضای بزرگ تشکیل می‌شود [۲]. ساختار SII هیدرات گاز فقط می‌تواند مولکول‌های کوچک با قطر کمتر از ۲/۵ آنگستروم مثل متان و اتان را در خود جای دهد [۳]. واحد سلولی ساختار SII هیدرات گازی شامل ۱۶ حفره کوچک و ۸ فضای خالی بزرگ هگزاکایی است که توسط ۱۳۶ مولکول آب شکل می‌گیرد [۴]. این ساختار مولکولی، گازهایی تا ۹/۶ آنگستروم مثل پروپان و ایزوبوتان را در خود جای می‌دهد [۵].

در شرایط دما و فشار استاندارد، یک حجم از هیدرات می‌تواند ۱۸۰ حجم متان خالص را در خود ذخیره کند [۶]. به علت این ظرفیت زیاد در ذخیره‌سازی گاز توسط هیدرات، این فناوری از اهمیت بالایی برخوردار شده است [۷]. چند دهه اخیر تحقیقات بسیاری در زمینه ذخیره‌سازی گاز توسط هیدرات انجام گردیده که در آنها از مواد متفاوتی به عنوان بهبود دهنده استفاده شده است. این مواد استفاده شده محدود به سورفکتانت‌ها [۸-۱۰] نبوده و استفاده از نانوذرات [۱۱-۱۷] نیز بسیار رایج شده است. در این میان، استفاده همزمان از هیدرات به منظور ذخیره‌سازی و جداسازی متان از آن کمتر مورد توجه قرار گرفته است زیرا گاز آزاد شده پس از پایداری هیدرات در حضور نانوسیالات می‌تواند از ترکیبات مفید بیشتری برخوردار بوده و ناخالصی‌های مضر آن در حفرات هیدرات باقی بماند.

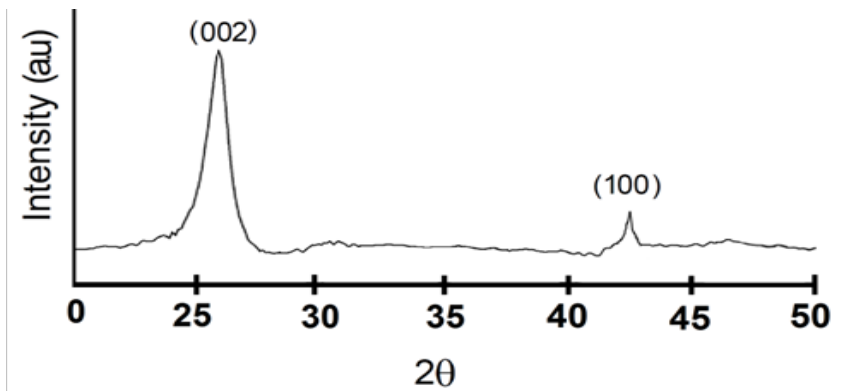
از زمان کشف نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱، این ساختارها به دلیل خصوصیات منحصر به فرد در زمینه‌های بسیار متنوعی مورد توجه قرار گرفته است [۱۷-۱۹]. نانولوله‌های کربنی از واحدهای کربنی با فضای هیبریدی

سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS) با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک آلمان خریداری شد. همچنین در تشکیل هیدرات از آب دیونیزه شرکت بحر زلال تهران استفاده شده است. برای تولید نانولوله‌های کربنی از روش CVD بر روی بستر کاتالیستی آهن استفاده شد. بدین ترتیب که ابتدا ۱/۰ گرم از Fe-BTC در یک راکتور شیشه‌ای کوارتز به قطر ۲/۵ سانتی‌متر و طول ۵۰ سانتی‌متر بارگذاری شده و راکتور درون کوره الکتریکی قرار می‌گیرد. سپس دمای کوره در مدت ۶۵ دقیقه تا ۷۰۰°C افزایش داده می‌شود. بعد از آن مخلوط آرگون، هیدروژن و C_2H_2 به نسبت ۱۴:۵:۱ به طوری که دبی آرگون ۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه باشد به داخل راکتور جریان می‌یابد. برای خالص سازی محصولات حاصل، روش اکسیداسیون در هوا تحت دمای ۴۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰ دقیقه با اعمال شیب دمایی ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه انجام شد. سپس فرایند اسیدشویی به مدت ۲۴

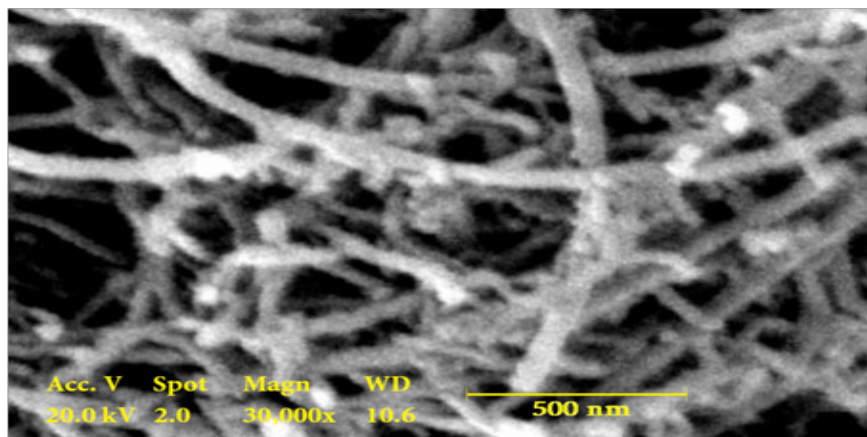
۳- آنالیز ساختاری نانولوله‌های کربنی

طیف XRD نانولوله‌های کربنی توسط اسپکترومتر XRD مدل (Philips, PW-۱۸۴۰) با پرتوی ۱/۵۴ انگستروم و ولتاژ ۴۰ KV و جریان ۳۰ mA مورد بررسی قرار گرفت که در شکل (۱) آمده است. ملاحظه می‌شود که پیک‌های شاخص طیف XRD مربوط به نانولوله‌های کربنی شامل دو پیک در ناحیه ۲۶/۵ درجه و ۴۳ درجه [۲۴] به ترتیب مربوط به دسته صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) در شکل (۱) به خوبی آشکار شده است

در شکل (۲) تصویر SEM نانولوله‌های کربنی سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی SEM از شرکت Hitachi مدل S-۴۲۰۰ با قدرت ۲۰ KV گرفته شد که نشان دهنده هندسه استوانه ای و ساختار چند جداره نانولوله‌های کربنی است.



شکل ۱- طیف DRX نانولوله‌های کربنی چند جداره



شکل ۲: تصویر MES نانولوله‌های کربنی چند جداره

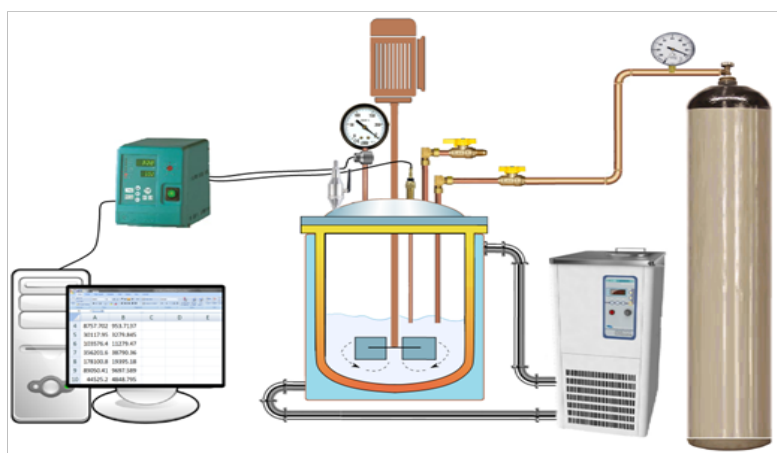


۴- فرایند تشکیل هیدرات گازی

راکتور خارج نماید.

برای کنترل دمای فرایند، راکتور درون یک ژاکت تفلونی قرار می‌گیرد که به یک سیر کولاتور متصل است و دمای داخل محفظه توسط یک سنسور حرارتی به صورت لحظه ای قابل اندازه گیری و ثبت است. ابتدا نانوسیال وارد راکتور ژاکت‌دار تمیز و خشک شده و درب راکتور بسته می‌شود. پس از آن، گاز درون راکتور توسط پدیده جاروب با مولکول‌های گاز خارج می‌شود. با روشن نمودن سیرکولاتور سیال خنک کننده در ژاکت راکتور جریان پیدا می‌کند و دمای راکتور کاهش می‌یابد. هنگامی که دمای راکتور تنظیم شد، با باز کردن رگلاتور، گاز طبیعی از سیلندر گاز تحت فشار خارج شده و فشار آن توسط یک فشارسنج، کنترل می‌گردد. زمانی که فشار راکتور به مقدار معین رسید، شیر ورودی گاز بسته می‌شود. سپس همزن روشن شده و در هر لحظه دما و فشار درون راکتور توسط سنسور دما و سنسور فشار اندازه‌گیری می‌گردد. پردازنده، پالس‌های الکتریکی را دریافت نموده و داده‌های زمان-دما-فشار را به کامپیوتر ارسال و در نرم افزار ثبت می‌شود. پس از گذشت مدتی با عدم افت فشار راکتور، فرایند تشکیل هیدرات پایان می‌یابد. برای اینکه هیدرات در فشار نزدیک به فشار اتمسفر پایدار باقی بماند باید تا دمای 10°C - سرد گردد [۲۵]. در این صورت به منظور بررسی میزان پایداری هیدرات تشکیل یافته، ابتدا دمای راکتور به 10°C - درجه سانتیگراد کاهش یافته و برای رسیدن سیستم به تعادل در این دما، به مدت ۱ ساعت زمان داده می‌شود. سپس طی ۱۰ ساعت، تغییرات فشار ثبت شده و مقدار گاز آزاد شده در اثر تجزیه هیدرات محاسبه و به صورت درصد تجزیه هیدرات گزارش می‌شود.

به منظور استفاده از نانولوله‌های کربنی در فرایند تشکیل هیدرات گازی، ابتدا باید نانوسیال مربوطه تهیه شود. بدین ترتیب که ۱ گرم از نانولوله‌های کربنی سنتز شده که قبلاً در آون بطور کامل خشک شده است را به ۹۹ گرم آب دیونیزه شده اضافه کرده و توسط مگنت به مدت ۱۵ دقیقه به خوبی بهم می‌زنیم. از آنجایی که MWNT دارای خاصیت آبگریزی است توانایی انحلال یکنواخت را درون آب نداشته و از این رو از سورفکتانت SDS به میزان کم استفاده می‌شود. به طوری که به منظور حصول پایداری نانولوله‌های کربنی در آب، در حالی که مخلوط کاملاً هم زده می‌شود میزان $1/5$ گرم از SDS را به آرامی به آن اضافه کرده و مخلوط ۳۰ دقیقه با همزن مکانیکی کاملاً مخلوط می‌شود. سپس مخلوط حاصل را به مدت ۵۴ دقیقه در حمام اولتراسونیک در دمای محیط قرار داده تا MNNT به خوبی درون آب توزیع شود. سپس نانوسیال تهیه شده به مدت ۴۸ ساعت در جای ساکن قرار گرفت و سپس میزان رسوب آن بررسی شد. با حصول اطمینان از عدم رسوب نانوذرات MNNT درون آب از نانوسیال در فرایند تشکیل هیدرات گازی استفاده شد. همچنین برای تهیه نمونه شاهد از 100°C گرم سیال حاوی $1/5$ گرم SDS و $98/5$ گرم آب استفاده شد. به منظور انجام فرایند آزمایشگاهی تشکیل هیدرات گازی از یک سیستم آزمایشگاهی استفاده شد که شکل (۳) شماتیک آن را نشان می‌دهد. مطابق شکل (۳) این راکتور دارای یک همزن بوده که توسط یک شفت به الکتروموتور متصل می‌گردد و تعداد دور آن قابل کنترل است. همچنین یک شیر اطمینان به راکتور متصل شده که در صورت خطرات احتمالی، گاز را از



شکل ۳: شماتیک دستگاه آزمایشگاهی فرایند تشکیل هیدرات گازی [۲۵]

۵- بحث و نتایج

مطابق جدول (۱) و ترکیبات تشکیل دهنده گاز طبیعی مورد استفاده، گراویتیته آن ۰/۶ محاسبه شد. با توجه به شرایط اقتصادی برای دمای فرایند تشکیل هیدرات، دمای آزمایش ۴ درجه سانتیگراد تنظیم شد.

با استفاده از نرم Aspen Hysys و انتخاب معادله حالت Peng Robinson فشار متناظر با دمای ۴ درجه سانتیگراد برای تشکیل هیدرات گاز مورد آزمایش ۲۴۵Psig به دست آمد. لذا انتخاب فشار ۱۰۰۰ Psig به عنوان فشار اولیه در دمای آزمایش، اطمینان کافی جهت تشکیل حتمی هیدرات را تامین می‌نماید. با شروع آزمایش تشکیل هیدرات گازی در حضور نانولوله‌های کربنی چند جداره، ابتدا فشار راکتور به دلیل حل شدن جزئی گاز در آب و همچنین به دلیل کاهش ابتدایی دما تا ۴ درجه سانتی‌گراد، طی ۲۲ دقیقه اول، ۶۶ psi کاهش می‌یابد. معادل این افت فشار انحلال ۰/۰۵۵ مول گاز در نانوسیال بوده که حاکی از افزایش ۲/۷ برابر میزان گاز حل شده در آب خالص است و همچنین گویای کاهش ۴۱ درصدی زمان انحلال گاز در آب است. سپس مشاهده شد فشار سیستم ۱۵۲ دقیقه ثابت می‌ماند. این دوره به زمان القا معروف بوده که طی آن گازهای حل شده در سیال هسته‌زایی را آغاز نموده و آرایش مناسب جهت تشکیل هیدرات را پیدا می‌کنند. لازم به ذکر است زمان القا نسبت به نمونه شاهد ۵۷/۲٪ کاهش داشته است. پس از آن، سیستم یک افت فشار زیاد را متحمل می‌شود که نشان از تشکیل هیدرات‌های گازی داشته و فشار راکتور تا ۶۲۲ Psig کاهش می‌یابد که نشان از تبدیل ۰/۶۳۴ مول گاز طبیعی به هیدرات داشته است. با توجه به میزان گاز هیدراته شده، میزان ذخیره‌سازی برای نمونه شاهد و نانوسیال محاسبه شد که خلاصه آن در جدول (۲) ارائه شده است.

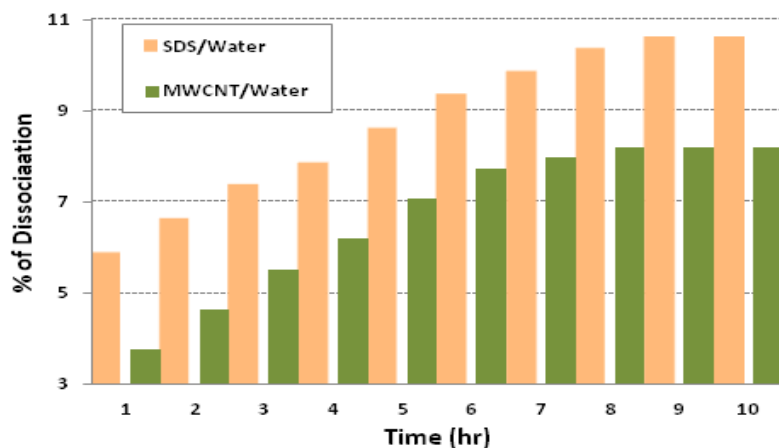
بنابراین مشاهده می‌شود که تنها استفاده از ۱٪ وزنی از نانوساختار MWNT، تمامی پارامترهای موجود در تشکیل هیدرات گازی را بهبود می‌دهد. این امر اغلب به دلیل افزایش مقدار گاز اولیه حل شده درون سیال است. همچنین حضور MWNT موجب می‌شود که فرایند هسته‌زایی با تعداد بیشتری از هسته‌ها رشد کرده و در نتیجه گاز بیشتری به صورت کریستال‌های هیدرات درون مولکول‌های آب جای بگیرند. از طرفی تسهیل فرایند انتقال حرارت در راکتور به واسطه حضور یک نانوسیال با رفتار حرارتی ارتقا یافته باعث شده است تا فرایند هسته‌زایی با سرعت بیشتری انجام گردد. با توجه به اهمیت پایداری هیدرات، پس از اتمام فرایند، پایداری آن مورد بررسی قرار گرفت. طی ۱۰ ساعت، تغییرات فشار ثبت شده و مقدار گاز آزاد شده در اثر تجزیه هیدرات به صورت درصد تجزیه هیدرات محاسبه شد (شکل ۴).

مطابق شکل (۴) در مدت ۸ ساعت، حداکثر تجزیه هیدرات با حضور MWNT در سیال ۸/۸۱٪ محاسبه شد. این مقدار در نمونه شاهد ۱۰/۵۸٪ است. پس از این زمان هر دو هیدرات کاملاً پایدار شده و دیگر گازی آزاد نمی‌کنند. بنابراین تجزیه‌ای در آنها صورت نمی‌پذیرد. همچنین حضور MWNT باعث شده تا هیدرات‌گازی نه تنها یک ساعت زودتر از نمونه شاهد به خودنگهداری برسد بلکه نسبت به نمونه شاهد ۱۶/۷٪ کمتر تجزیه شده و پایدارتر است. با گذشت ۹ ساعت میزان گاز موجود در هیدرات ۱۲۷/۳ حجم بوده و این در حالی است که برای آب ۱۱۱/۲ حجم گاز قابل ذخیره کردن است. بنابراین MWNT بعد از رسیدن به خودنگهداری، هنوز ۳ حجم گاز از میزان ذخیره‌سازی اولیه SDS بیشتر در خود جای داده است. پس از اتمام زمان مورد نظر برای بررسی میزان پایداری هیدرات، گاز آزاد شده بالای هیدرات از راکتور تخلیه و شیر خروجی بسته شد.

جدول ۲: ظرفیت ذخیره‌سازی نانوصفحات گرافنی

سیال مورد استفاده	نمونه شاهد	MWCNT/آب
فشار تعادلی (Psig)	۶۵۵/۱	۶۲۲/۰
گاز باقیمانده (مول)	۱/۰۱۶	۰/۹۵۳
گاز هیدرات شده (مول)	۰/۵۷۱	۰/۶۳۴
حجم ذخیره‌سازی (حجم به حجم هیدرات)	۱۲۴/۳	۱۳۹/۸
افزایش ذخیره‌سازی (٪)	۰	۱۲/۵





شکل ۴: اثر TNWM بر تجزیه هیدرات گازی در زمان‌های مختلف (%)

جدول ۳- اثر TNWM بر غنی سازی گاز حاصل از هیدرات (%)

اجزا	متان	اتان	پروپان	ایزو بوتان	نرمال بوتان	ایزو پنتان	نرمال پنتان	N ₂	CO ₂	O ₂	ناخالصی
گاز اولیه	۹۲/۶۷	۳/۱۳	۱/۰۸	۰/۳۵۱	۰/۲۲۴	۰/۲۱۳	۰/۱۱۹	۰/۲۱۳	۰/۸۱۲	۰/۷۱۹	۰/۴۶۹
آب/سورفکتانت	۹۳/۸۶	۳/۱۵	۱/۱۱	۰/۳۶۲	۰/۲۳۱	۰/۲۱۷	۰/۱۲۱	۰/۲۱۷	۰	۰/۷۲۹	۰
MWCNT/آب	۹۵/۶۳۶	۲/۰۷۵	۰/۸۰۱	۰/۲۶۷	۰/۱۹۰	۰/۱۹۷	۰/۱۰۹	۰/۲۰۹	۰	۰/۵۱۷	۰

۶- نتیجه گیری

گاز آزاد شده از هیدرات از ترکیبات سبک کربنی مانند متان تا ۲/۹۷٪ غنی تر و سایر ترکیبات نامطلوب آن کمتر شده است. به عبارتی فرایند تشکیل هیدرات علاوه بر اینکه قادر به ذخیره سازی گاز جهت انتقال است به طور همزمان باعث غنی کردن ترکیبات سبک تر گاز طبیعی از ترکیبات سنگین تر مانند پروپان و بوتان به متان شده و در نتیجه گاز مرغوب و خالص تر در دسترس خواهد بود. این پدیده یک فرایند جداسازی ضمنی بوده که به طور موازی با فرایند تشکیل هیدرات انجام می شود. بنابراین ذخیره سازی گاز طبیعی و انتقال آن به نقاط دور دست علاوه بر اینکه روشی در جهت عرضه گاز به مصرف کنندگان و یا بازارهای خاص محسوب می شود موجب ارتقای کیفیت آن شده و در نتیجه ارزش افزوده بهتری را به دنبال خواهد داشت. همچنین ملاحظه شد که کاهش ۴۱٪ زمان انحلال در عین افزایش ۲/۷ برابری میزان گاز حل شده باعث شد که هیدرات تشکیل شده در حضور MWNT ۱۵/۵ حجم گاز طبیعی بیشتر از نمونه شاهد ذخیره سازی نمایند. این در حالی است که زمان القای فرایند در حضور نانوسیال ۵۷/۲٪ از نمونه شاهد کمتر بود. و این گامی مهم در صنعتی شدن فرایند هیدرات توسط نانو فناوری محسوب می شود. آزمایش پایداری نشان داد که

سپس با افزایش تدریجی دما ۹۵٪ هیدرات تشکیل یافته تجزیه شد. از گاز آزاد شده نمونه برداری شده و ترکیبات آن توسط آنالیز GC مورد بررسی قرار گرفت. سپس ترکیبات آن با گاز طبیعی اولیه مقایسه شد که نتایج آن در جدول (۳) بیان می شود. با توجه به جدول (۳) ملاحظه می شود که به طور کلی فرایند هیدرات گازی موجب غنی شدن گاز آزاد شده از ترکیبات سبک تر و با ارزش شده و هنگام آزاد شدن گاز از ساختار هیدرات ناخالصی ها و ترکیبات غیر کربنی نامطلوب درون فاز مایع باقی می ماند. به طوری که مقدار متان به عنوان بارزترین ترکیب در گاز طبیعی توسط MWNT از ۹۲/۶۷٪ به ۹۵/۶۴٪ افزایش یافته و موجب کیفیت بهتر گاز و افزایش ارزش حرارتی آن می شود. هم چنین نیاز به استفاده از فرایندهای تصفیه و خالص سازی نبوده و هنگام ذخیره سازی گاز به شکل هیدرات به طور موازی و بدون صرف هزینه اضافی خالص سازی صورت می گیرد که اثرات زیست محیطی بهتری را به جای خواهد گذاشت. دلیل بهبود کیفیت گاز پس از فرایند تشکیل هیدرات را می توان مرتبط با تبدیل مولکول های درشت تر اتان و پروپان به مولکول کوچک تر متان دانست زیرا مشاهده می شود که درصد این ترکیبات در گاز آزاد شده نیز کاهش داشته است.

59:4449-4455.

[9] H. Ganji, M. Manteghian, K. Sadaghiani, M.R. Omidkhan, H. Rahimi mofrad, 2007. Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity, Fuel, 86: 434-441.

[10] N. Ganandran, R. Amin, 2003. The effect of hydrotropes on Gas Hydrates Formation, Journal of Petroleum Science Engineering, 40:37-46.

[11] Li J., Liang D., Guo k., Wang R., Fan s. 2006. Formation and dissociation of HFC134a gas hydrate in nano-copper suspension, Energy Conversion Management, 47: 201-210.

[12] Park S., Lee S., Kim N, 2010. Effect of multi-walled carbon nanotubes on methane hydrate formation, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 16:551-555.

[13] Kim N., Park S., Kim H.T., Chun W, 2011. A comparative study on the enhanced formation of methane hydrate using CM-95 and CM-100, International Communications in Heat and Mass Transfer, 38:31-36.

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

[15] Chari V.D., Sharma D.V.S.G.K., Prasad P.S.R, Murthy S.R, 2013. Methane Hydrates formation and dissociation in nano silica suspension, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 11: 7-11.

[16] Arjang S., Manteghian M., Mohammadi A, 2013. Effect of synthesized silver nanoparticles in promoting methane hydrate formation at 4.7 MPa and 5.7 MPa, Chemical Engineering Research and Design, 91, issue 6:1050-1054.

[17] Banks C. E., Compton, R. G, 2006. New Electrode for Old from Carbon Nanotubes to Edge Plan Phyrolytic Graphite, Analyst, 131:15-21.

[18] Iijima, S, 1991. Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, 354:56-58.

[19] Dai, H , 2002. Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties, Accounts of Chemical Research, 35:1035-1044.

[20] Ajayan, P. M, 1999. Nanotubes from carbon, Chemical Review, 99:1787-1799.

[21] Rivas, G. A.; Rubianes, M. D.; Pedano, M. L.; Ferreyra, N. F.; Luque, G. L.; Rodríguez, M. C.; Miscoria, S. A, 2007. Carbon Nanotubes Paste Electrodes. A New Alternative for the Development of Electrochemical Sensors, Electroanalysis, Vol.19: 823-831.

[22] Sgobba, V., Guldi, D. M, 2009. Carbon nanotubes—electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and pho-

نه تنها هیدرات‌های تشکیل شده در حضور MWNT یک ساعت زودتر پایدار می‌شوند بلکه بعد از پایداری نیز هنوز ۳ حجم گاز از میزان ذخیره‌سازی اولیه نمونه شاهد بیشتر در خود جای داده‌اند.

۷- تقدیر و تشکر

کلیه هزینه‌های این تحقیق مورد حمایت مالی صندوق محترم حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INFS: Iran National Science Foundation) قرار گرفته است که موجب تقدیر و تشکر نویسندگان این مقاله است. همچنین از آزمایشگاه پدیده‌های انتقال و فناوری نانو (TPNT) دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران قدردانی به‌عمل می‌آید.

۸- منابع

[1] Sun, Z., Wang R., Ma, R., Guo, K., Fan, S, 2003. Natural gas storage in hydrate with the presence of promoters, Energy Conv. Manag., 44, 2733-2742.

[2] Carroll, J., 2009. Natural Gas Hydrates, Second Edition: A Guide for Engineers, 2nd Edition, ISBN-10: 0750684909, Gulf Professional, USA.

[3] Taheri, Z., Shabani, M.R., Nazari, KH., Meh-dizahneh, A, 2014. Natural gas transportation and storage by hydrate technology: Iran case study, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 21: 846-849

[4] Sun Z., R. Wang, R. Ma, K. Guo, S. Fan, 2003. Natural gas storage in hydrate with the presence of promoters, Energy Conversion and Management, 44:2733-2742.

[5] Y. Guo, S. Fan, K. Guo, Y. Chen, 2002. Storage capacity of methane in hydrate using calcium hypochlorite as additive, 4th international Conference on Gas Hydrates, Yokohama.

[6] Z.G. Sun, R. Ma, R. Wang, K. Guo, S. Fan, 2003. Experimental studying of additives effects on gas storage in hydrate, Energy Flues, 17:1180-1185.

[7] Ganji H., M. Manteghian, H. Rahimi mofrad, 2007. Effect of mixed compounds on methane hydrate formation and dissociation rates and storage capacity, Fuel Processing Technology, 88: 891-895

[8] W. Lin, G.J. Chen, C.Y. Sun, X.Q. Guo, Z.K. Wu, M.Y. Liang, 2004. Effect of surfactants on the formation and dissociation behavior of methane hydrate, Chemical Engineering Science,



tonics, Chemical Society Review, 38:165–184.

[23] Ahmad Ghozatloo, Ali Morad Rashidi, Mojtaba Shariaty-Niasar, 2014. Effects of surface modification on the dispersion and thermal conductivity of CNT/water nanofluids, International Communications in Heat and Mass Transfer 54:1–7.

[24] Hong-Bin, Z., Guo-Dong, L., Zhen-Hua, Z., Xin, D., Tong, C, 2002. Carbon, 40: 2429–2436.

[25] Okutani, K., Y. Kuwabara, Y., Mori, Y.H., 2008. Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using methane and sodium alkyl sulfates, Chem. Eng. Sci, 63:183–194.



Separation of Methane from Natural Gas by New Method of MWNT in Hydrates Process

Ahmad Ghozatlooa*¹, Mojtaba Shariaty-Niassarb² & Mohsen Hosseinb²

1 Faculty member of Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), The West Blvd. Azadi Stadium,

P.O. Box: 14665-137, Tehran.

2 Transport phenomena & Nanotechnology Laboratory (TPNT), Department of Chemical Engineering, University of Tehran, P.O. Box: 11155-4563, Tehran.

Corresponding Author, Email: ghozatlooa@ripi.ir

Abstract

In this study, multi-walled carbon nanotube (MWNT) was synthesized by catalytic process of chemical vapor deposition (CVD) at 700 C and the crystal and physical structures of synthesized MWNT were confirmed by XRD analysis and SEM image respectively. Thereafter, the nanofluid was prepared by adding 1wt% of MWNT in distilled water and 1.5 g surfactant of SDS was added to the solution in order to achieve maximum stability of MWNT in water. The prepared nanofluid was used in the process of gas hydrate formation. After the formation of hydrate, with gradual increasing temperature of the reactor, the hydrate slowly became unstable and its gas was released. Through analysis of 95% of the hydrate formed, samples were taken from the released gas. Thereafter, the compositions were determined by GC analysis and were compared with the feed gas and also to MWNT non-existence. Generally, the process of gas hydrate formation causes enrichment of gas by methane and the hydrate holds within itself impurities and undesirable non-carbon compounds. The results showed a 2.79% increase in methane compared to the feed gas and reduction of corrosive compounds such as carbon dioxide and decrease of undesirable compounds such as nitrogen and oxygen. Moreover, there is no requirement for purification processes and during storage, gas is purified in the form of hydrate in a parallel manner and without any additional costs. In addition, it was observed that MWNT increased initial solubility of gas in water by 2.7 times and the volume of gas storage in hydrate by 12.5% and caused more rapid stability of hydrate for an hour.

Keywords: hydrate, multi walled carbon nanotubes, stability, enrichment, storage

