

بررسی آزمایشگاهی اثر هم‌افزایی آمینو اسید گلایسین با نمک‌های فلزی مختلف، بر بازدارندگی تشکیل هیدرات گاز اتان

خدیجه رستمی خداوردیلو^۱، شیوا عباسیان‌راد^۱، کیانا پیوندی^{۱*}، فرشاد ورامینیان^۱

۱- ایران، سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

نویسنده مسئول، ایمیل: k_peyvandy@semnan.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۲/۲۲

چکیده:

بازدارنده‌های سینتیکی و ترمودینامیکی اثر بسزایی در کنترل و ممانعت از تشکیل هیدرات گازی دارند. هدف در این پژوهش، بررسی آزمایشگاهی هم‌افزایی دو گروه از بازدارنده‌های ترمودینامیکی و سینتیکی است؛ به این منظور سینتیک و زمان تاخیر تشکیل هیدرات گاز اتان در حضور ترکیب‌های مختلف از افزودنی‌های آمینو اسید گلایسین و گروه‌های مختلف نمک‌های فلزی بررسی شده است. آزمایش‌ها در دمای ۲۷۵ درجه کلوین و فشار ۲۳ بار^۱ در غلظت‌های مختلف ۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی از نمک‌ها انجام شده است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که اثر هم‌افزایی این ترکیب از بازدارنده‌ها، زمان القای تشکیل هیدرات گاز اتان را در فراتبرد^۲ بالاتر از ۱۰ درجه سلسیوس، تا بیش از ۳ ساعت افزایش دهد، البته غلظت موثر برای هر نمک متفاوت است.

1 bar

2 subcooling

کلمات کلیدی: نمک‌های فلزی، آمینو اسید، هم‌افزایی، بازدارنده سینتیکی، هیدرات‌گازی

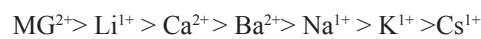
۱- مقدمه

بازدارنده‌ها از دو منظر سینتیکی و ترمودینامیکی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که بازدارنده‌های ترمودینامیکی مثل متانول و گلیکول شرایط ترمودینامیکی (دما و فشار) تشکیل هیدرات را تغییر می‌دهند، درحالی که بازدارنده‌های سینتیکی، سرعت رشد کریستال‌ها و به دام افتادن هیدروکربن‌ها در شبکه کریستال هیدرات را به تاخیر می‌اندازند [۳]. همچنین برخی از مواد می‌توانند توامان به عنوان بازدارنده ترمودینامیکی و سینتیکی مورد استفاده قرار گیرند. برخی از مایعات یونی، آمینو اسیدها و نمک‌ها این خاصیت را دارا هستند. در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی بر روی نمک‌ها، هم به عنوان بازدارنده ترمودینامیکی و هم سینتیکی انجام شده است. ماکاگون در سال ۱۹۹۷ از نمک‌ها به عنوان بازدارنده سینتیکی استفاده کرد [۴]. نتایج تحقیقات نشان داد که

هیدرات‌های گازی ترکیبات کریستالی جامد غیراستوکیومتری هستند که از ترکیب مناسب مولکول‌های آب (میزبان) و گاز (میهمان) در دمای پایین و فشار بالا تشکیل می‌شوند. علی‌رغم اینکه هیدرات‌های گازی ابزار بالقوه‌ی ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی هستند، همواره عامل مزاحم در صنعت گاز بوده‌اند، چرا که با تشکیل توده‌ی هیدرات، خطوط لوله گاز دچار مشکلات جدی عملیاتی مانند گرفتگی خط لوله و افت فشار و گاهی انفجار لوله‌ها می‌شود [۲، ۱]. استراتژی‌های مختلفی از جمله (۱) کنترل شرایط دما و فشار (۲) حذف آب (۳) تزریق بازدارنده‌ها برای جلوگیری از تشکیل هیدرات وجود دارد که به دلیل مقرون به صرفه نبودن دو روش اول، روش تزریق بازدارنده‌ها دارای کاربرد گسترده‌تری در صنعت نفت و گاز است [۱].

میزان ممانعت‌کنندگی نمک‌ها نسبت مستقیم با تعداد یون‌های آزاد شده و نسبت معکوس با شعاع یون‌ها دارد، بنابراین بهترین ممانعت‌کننده‌ها، آن‌هایی هستند که حداکثر تعداد کاتیون‌ها را با حداقل شعاع یونی آزاد کنند. البته استفاده از نمک‌ها دارای معایبی است، از جمله خوردگی و رسوب آنها در نقاط سرد که احتمال تشکیل هیدرات وجود دارد.

ورامینیان و کرم‌الدین در سال ۲۰۱۳ تاثیر بازدارندگی نمک‌های گروه اول و دوم را با توجه به میزان هدایت الکتریکی آن‌ها روی تشکیل هیدرات THF بررسی کردند. نتایج نشان داد نمک‌هایی با سایز یون کوچک‌تر و میزان بار الکتریکی بیشتر، عملکرد بهتری دارند و اثر بازدارندگی نمک‌ها را به ترتیب زیر رتبه بندی کردند [۷]:



در تحقیقی دیگر منطقیان و احمدی در سال ۱۳۹۱ زمان القای تشکیل هیدرات متان در حضور الکترولیت‌های محلول NaCl و Na_2SO_4 را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت نمک، زمان القای تشکیل کریستال هیدرات افزایش می‌یابد و این افزایش در حضور نمک NaCl چشم‌گیرتر است [۶].

در مطالعه‌ای دیگر توحیدی و مسعودی به تاثیر ترکیب بازدارنده‌های آلی به همراه نمک‌ها بر کنترل تشکیل هیدرات گازی پرداختند. نتایج مطالعات آن‌ها حاکی از آن است که افزودن نمک‌هایی مانند NaCl، KCl، یا $CaCl_2$ به بازدارنده‌های آلی، منجر به افزایش بازدهی بازدارنده‌ها می‌شود [۷].

دسته‌ی دیگری از بازدارنده‌ها، که هم به عنوان بازدارنده ترمودینامیکی و هم سینتیکی مورد توجه بسیاری قرار گرفته است، آمینواسیدها است. به دلیل ساختار خاص آمینواسیدها و سازگاری با محیط زیست، استفاده از این مواد مانع از آلودگی محیط بوده و در نتیجه در سال‌های اخیر، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در آمینو اسیدها هم گروه آمین و هم گروه کربوکسیل توانایی برقراری پیوند قوی هیدروژنی را دارند. از آن جایی که شبکه هیدرات از برقراری پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های آب تشکیل می‌شود، با اضافه کردن گلايسين به این ساختار، بر اثر ایجاد پیوندهای هیدروژنی قوی‌تر بین مولکول‌های آب و گلايسين، شبکه‌ی هیدرات مختل می‌شود و بدین ترتیب از تشکیل کریستال‌های هیدرات ممانعت می‌شود.

هونگ سا و همکاران در سال ۲۰۱۳ از آمینواسیدهای آب‌گریز به عنوان بازدارنده‌های سینتیکی برای جلوگیری از تشکیل هیدرات گاز CO_2 استفاده کرده و در انتها عملکرد آنها را با PVP مقایسه کردند. نتایج تحقیقات نشان داد که گلايسين نسبت به PVP و همچنین نسبت به سایر آمینواسیدها عملکرد بهتری دارد [۸].

هدف این تحقیق، بررسی اثر هم‌افزایی آمینواسید و برخی نمک‌های معدنی برای جلوگیری از تشکیل هیدرات گاز اتان است. بررسی تئوریک نشان می‌دهد که بار الکتریکی در مولکول‌های گلايسين، آن‌ها را قادر به تعامل با مولکول‌های آب از طریق تعاملات الکترواستاتیک قوی می‌کند. به علاوه مولکول‌های آب در اطراف بارهای الکتریکی کمتر شبیه یخ می‌شود [۸].

از طرفی می‌دانیم، با حضور برخی آمینواسیدها در آب، کشش سطحی افزایش می‌یابد. بنابراین به تبع آن ضریب نفوذ گاز در محلول کاهش یافته و در نتیجه میزان گاز حل شده کم شده و شانس به دام افتادن مولکول گاز در شبکه کم‌تر می‌شود.

۲- روش و مراحل تحقیق

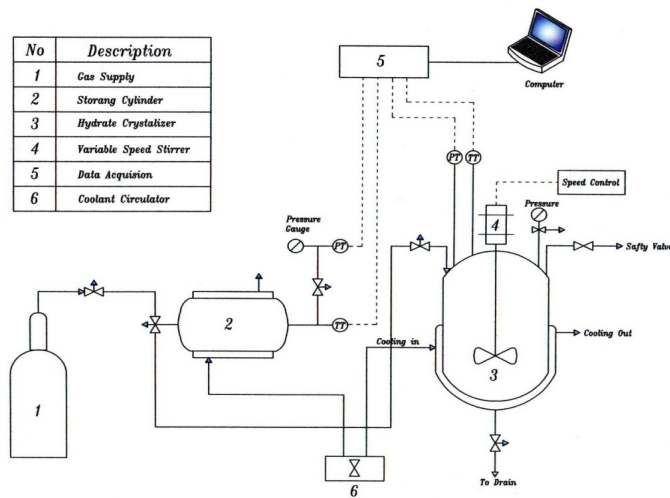
۲-۱- دستگاه آزمایشگاهی

دستگاه مورد استفاده در این آزمایش، در شکل (۱) مشاهده می‌شود. راکتور این دستگاه یک مخزن همزن‌دار به حجم ۹۹۰ سانتی متر مکعب مجهز به ژاکت حرارتی بوده که قابلیت کار در فشارهای بالا را دارا است. همزن مغناطیسی به کار رفته، توسط یک موتور سه فاز ضد جرقه و با حداکثر دور موتور ۱۰۰۰ دور در دقیقه می‌چرخد. راکتور توسط یک سیال مبرد، با ورود از قسمت پایین ژاکت و خروج از قسمت بالایی ژاکت، سرد می‌شود. برای جلوگیری از اتلاف حرارت، راکتور توسط عایق پوشانده شده است.

وسایل اندازه‌گیری شده روی راکتور شامل یک $PT-100$ با دقت ۰/۱ درجه سلسیوس، سه سیم ساخت شرکت WIKA و یک فشارسنج دیجیتال JUMO با دامنه اندازه‌گیری ۰-۲۰۰ بار و دقت ۰/۱ بار است. شیب دما بر حسب درجه سلسیوس و فشار بر حسب bar بر روی GR-100 انجام می‌شود.

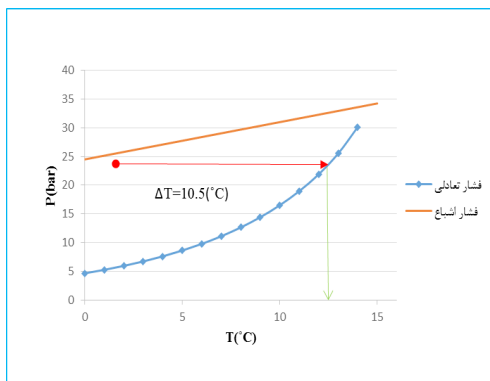


No	Description
1	Gas Supply
2	Storing Cylinder
3	Hydrate Crystallizer
4	Variable Speed Stirrer
5	Data Acquisition
6	Coolant Circulator



شکل ۱- نحوه ارتباط بخش‌های مختلف دستگاه آزمایش [۸]

۲۳ بار، درجه فراتبرید بالای ۱۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد. در این شرایط عملیاتی اتان خالص، بین صفر تا ۶ دقیقه تشکیل هیدرات می‌دهد و گلیسین با غلظت ۱٪ به تنهایی اثر بازدارندگی قابل توجهی از خود نشان نمی‌دهد. با اضافه کردن نمک‌ها، و قوی‌تر کردن میدان الکتریکی، زمان القا افزایش چشمگیری پیدا کرد. البته نمک‌ها به تنهایی هم در این غلظت‌های کم و با این شرایط عملیاتی، بازدارنده مفیدی نبودند. از آنجایی که هسته‌زایی فرایندی تصادفی است، به‌طور متوسط همه آزمایش‌ها، ۳ بار تکرار شده است و میانگین نتایج حاصل، در جدول ۱ آورده شده است:



شکل ۲- منحنی تعادل سه فازی هیدرات

۲-۲ مواد مورد استفاده

الف) آب مقطر دیونیزه از شرکت بحر زلال تهران
 ب) گاز اتان با خلوص ۹۵٫۹۹٪
 ج) گلیسین از شرکت مرک آلمان
 د) نمک‌های گروه اول و دوم و هالیدها از شرکت مرک آلمان

۲-۳ روش انجام آزمایش

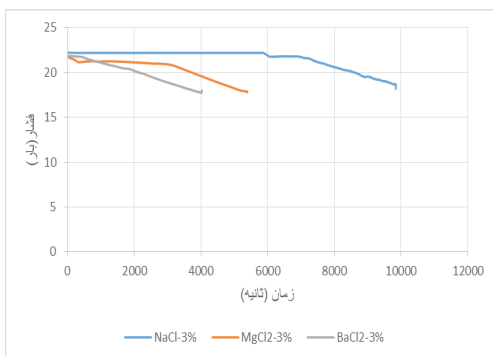
برای انجام آزمایش، بعد از آماده‌سازی اولیه‌ی راکتور و شست‌وشوی آن، ۵۰۰ میلی‌لیتر از محلول مورد نظر و مقداری گاز برای انحلال اولیه به آن تزریق و دمای یخچال در دمای طراحی شده تنظیم می‌شود. پس از اینکه دمای راکتور به مقدار تنظیم شده رسید، گاز را برای رسیدن به فشار طراحی شده تزریق و همزن روشن می‌شود. پس از گذشت زمان القا به دلیل تشکیل هیدرات، فشار افت پیدا می‌کند و دما به دلیل گرمازا بودن فرایند کریستالیزاسیون، افزایش می‌یابد. مجدداً حمام سردکن، دمای راکتور را به دمای تنظیم شده‌ی اولیه باز می‌گرداند. تغییرات فشار و دما در طول آزمایش برحسب زمان (ثانیه) ثبت و ذخیره می‌شود.

۳-۱ ارائه و تحلیل نتایج

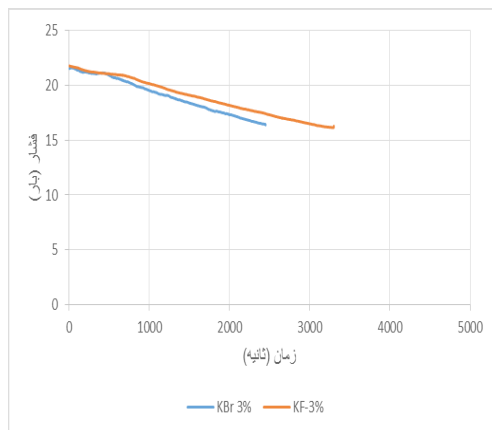
هدف در این تحقیق، بررسی اثر نمک‌های مختلف بر عملکرد گلیسین در بازدارندگی از تشکیل هیدرات اتان است. با توجه به نمودار شکل ۲ که از نرم‌افزار HWHYD بر اساس رفتار فازی هیدرات گاز اتان به‌دست آمده است، شرایط عملیاتی دمای ۲ درجه سلسیوس و فشار

جدول ۱- نتایج زمان تاخیر تشکیل هیدرات گاز اتان (nim) برای مواد مختلف به دست آمده از آزمایشات

نمک ها + ۱٪ وزنی گلیسین	۱٪	۳٪	۵٪	۱۰٪
NaCl	۶۴	۱۱۴	۱۹۲	۱۵
NaBr	۳۳	۶۵	۳۷	۱۵
BaCl ₂	۸	۱۴	۳۵	۱۵
MgCl ₂	۳۰	۵۲	۳۹	۱۵
KF	۱۴	۱۴	۲۹	۲۸
kBr	۸	۱۰	۱۰	۱۴



شکل ۴- نمودار سینتیکی تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده‌های گلیسین و نمک‌های ICaN و ICaB و ICgM

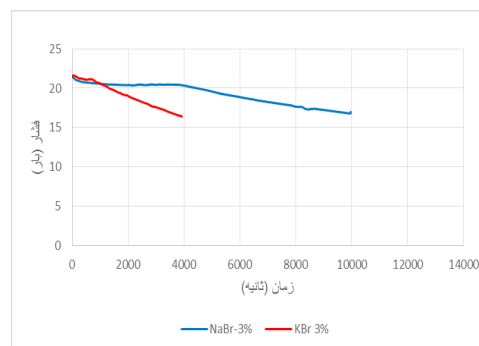


شکل ۵- نمودار سینتیکی تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده‌های گلیسین و نمک‌های rBk و Fk

بررسی نتایج نشان می‌دهد که برای برخی نمک‌ها، زمان تاخیر محاسبه شده در غلظت ۱۰٪، با هم برابر است ولی این نتیجه برای همه نمک‌ها قابل تعمیم نیست و قطعاً میزان نیروی محرکه برای تشکیل هیدرات تحت تاثیر عوامل مختلفی از جمله چگالی بار یون است.

آزمایش‌های انجام شده در حضور ۱٪ گلیسین و ۳٪ NaBr نشان می‌دهد که زمان القا حدود ۵۶ دقیقه افزایش یافته است. همچنین با حضور ۳٪ نمک KBr زمان القا حدود ۱۰ دقیقه افزایش یافته است. بنابراین با توجه به شکل ۳ و ۴ می‌توان نتیجه گرفت که در نمک‌هایی با آنیون یکسان، هرچه کاتیون کوچک‌تر باشد، زمان القاء بالاتر (آب‌پوشی بیشتر) و بازدارندگی بیشتر است. یعنی بازدارندگی NaCl بیشتر از BaCl₂ و MgCl₂ و همچنین NaBr بیشتر از kBr است. غلظت بهینه برای هر نمک، متفاوت به دست آمده است و از آن پس، بالا بردن غلظت بازدارنده، باعث کاهش عملکرد بازدارندگی می‌شود. به نظر می‌رسد که هر ذره بیشتر مانند یک هسته اولیه، به تشکیل کریستال هیدرات کمک می‌کند.

مطابق نتایج ارائه شده در شکل ۵، بررسی اثر kBr و kF در غلظت برابر از هر کدام در آبی که حاوی ۱٪ گلیسین است، نشان می‌دهد، با داشتن کاتیون یکسان، نمونه‌ای که آنیون کوچک‌تری دارد، آب‌پوشی قوی‌تری شده و در نتیجه قادر است با این چگالی بار زیاد، پیوند هیدروژنی بیشتری را بین آب منهدم کرده و در نتیجه زمان القاء بالاتری داشته باشد.



شکل ۳- نمودار سینتیکی تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده‌های گلیسین و نمک‌های rBaN و rBk

modelling gas hydrate inhibition by salts and organic inhibitors”, Journal of Petroleum Science and Engineering, 74, 132-137.

[8] Sa J., Kwak G, 2013. Hydrophobic amino acids as a new class of kinetic inhibitors for gas hydrate formation, Scientific Reports, 3,1-7.

۴- جمع بندی:

افزودن بازدارنده‌ی شیمیایی، یکی از بهترین روش‌ها برای جلوگیری از تشکیل هیدرات است. مسلماً افزودن مقادیر کم بازدارنده، ترجیح داده می‌شود. گاهی حضور دو یا چند بازدارنده اثرات هم‌افزایی قابل توجهی نشان می‌دهد. در این تحقیق، هدف اصلی بررسی اثر هم‌افزایی نمک‌های معدنی در حضور گلايسين برای جلوگیری از تشکیل هیدرات اتان است. نتایج این تحقیق نشان داد که حضور گلايسين با نمک‌ها، به دلیل تقویت بار الکتریکی و افزایش کشش سطحی، اثر هم‌افزایی مثبت در ممانعت از تشکیل هیدرات گاز اتان دارد. با مقایسه نمک‌های مختلف ملاحظه می‌شود که هرچه یون‌های آزاد شده، کوچک‌تر و به نسبت تجمع بار بیشتر باشد، اثر بازدارندگی بهتر و هم‌افزایی بیشتر می‌شود و بیشترین هم‌افزایی را ترکیب ۱ درصد وزنی از گلايسين با ۵ درصد وزنی از نمک NaCl داشته که زمان القا را تا ۱۹۲ دقیقه افزایش داده است.

۵- منابع:

- [1] Ding A., Wang S, 2010. Specific critical concentrations of low dosage hydrate inhibitors in a THF–NaCl hydrate formation solution. , Asia Pacific Journal of Chemical Engineering 5(4): 577-584.
- [2] Salamat, Y., Moghadassi A, 2013. Experimental study of hydrogen sulfide hydrate formation: Induction time in the presence and absence of kinetic inhibitor”, Journal of Energy Chemistry 22(1): 114-118.
- [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] Makogon Y.F, 1974. Hydrates of Natural Gas”, Moscow, Nedra, Izadatelstro, 208-217.
- [5] Karamoddin M., Varaminian F, 2014. Performance of hydrate inhibitors in tetrahydrofuran hydrate formation by using measurement of electrical conductivity”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20(5): 3815-3820.
- [6] Manteghian H.M, 2013. Induction time of Methane Hydrate formation in the presence of electrolyte solutions of sodium chloride and sodium sulfate, “ electrolyte solutions of sodium chloride and sodium sulfate “, Semnan University.
- [7] Masoudi R., Tohidi Kalorazi B, 2010. On



Experimental Investigation of Synergistic Effect of Amino Acid Glycine with Various Metal Salts on Preventing Ethane Gas Hydrate Formation

Khadije Rostami¹, Shiva Abbasian Rad¹, Kiana Peyvandi*¹, Farshad Varaminian¹

1-Iran, Semnan, Semnan University, Department of Chemical Engineering

Corresponding Author, Email: k_peyvandy@semnan.ac.ir

Abstract

Kinetic and thermodynamic inhibitors have a significant effect on control and prevention of gas hydrate formation. The purpose of this work is experimental evaluation of synergy between two groups of thermodynamic and kinetic inhibitors. For this purpose, the kinetics and delay time of ethane gas hydrate in the presence of various additive compounds of amino acid glycine and various metal salts were investigated. The tests were conducted at 275 K and 23 bar pressure in different concentrations of 1, 3, 5 and 10% of weight percent of the salts. Comparison of the results shows that the synergistic effect of this compound of inhibitors increases the induction time of ethane gas hydrate formation in subcooling above 10 C for over three hours. However, the effective concentration for each salt is different.

Keywords: Amino Acid Glycine, Gas Hydrate, Kinetic, metal salt

