

بررسی اثر ساختار پلی استایرنی سورفکتانت SDBS بر فرایند تشکیل هیدرات متان در حضور نانوذرات روی

احمد قضاتلو^{۱*}، شهلا آذرشین^۲

۱- ایران، تهران، پژوهشگاه صنعت نفت ایران، ضلع غربی استادیوم آزادی، عضو هیئت علمی پژوهشگاه صنعت نفت.

۲- ایران، تهران، خیابان سپهد قرنی، نشریه مهندسی گاز ایران، انجمن مهندسی گاز ایران.

نویسنده مسئول ایمیل: ghozatlooa@ripi.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۲۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۸/۱۴

چکیده

در این تحقیق به منظور بهبود شاخص‌های اصلی فرایند تشکیل هیدرات از یک ساختار ترکیبی پیشنهادی استفاده شده که در سنتز و انتخاب ترکیبات آن یک مهندسی رفتار سطحی پیاده‌سازی شده است. زمینه اصلی این ساختار سورفکتانت SDBS است که به عنوان عامل محرکه فرایند انحلال انتخاب شده و در ساختار آن نانوذرات فلزی روی با هدف افزایش راندمان مرحله رشد و لایه پلیمری پلی استایرن با هدف حضور ایدئال و منفک نانوذرات و همچنین کنترل کف ایجاد شده در سیستم وارد شده است. لایه پلیمری مورد نظر ضمن اینکه قادر است میزان تولید کف و ناپایداری سیستم را در هنگام تجزیه گاز به طور قابل توجهی کاهش دهد، به عنوان یک پل ارتباطی گروه‌های عاملی کربوکسیل را جهت اتصال نانوذرات روی در کنار سورفکتانت ایجاد می‌کند. بدین ترتیب، لایه‌گذاری پلیمری برای سورفکتانت‌ها آن‌ها را برای کاربرد در مصارف صنعتی جهت ذخیره‌سازی و مخصوصاً آزادسازی گاز از شکل هیدرات مستعد می‌کند. همچنین شواهد آزمایشگاهی دال بر آن است که استفاده از سیال عامل حاوی غلظت کمی از ساختار ترکیبی پیشنهادی این تحقیق می‌تواند زمان فرایند تشکیل هیدرات را تا یک‌چهارم کاهش داده و حجم ذخیره‌سازی گاز را نیز دو برابر کند. این نتایج در استفاده از این ساختار مهندسی شده در طیف صنعتی بسیار جذاب بوده که مقادیر آن پیشنهاد می‌شود.

کلمات کلیدی: هیدرات، سورفکتانت، پلی استایرن، نانوذرات، روی، القاء، هسته‌زایی.

۱- مقدمه

تجهیزات فرایندی آن است که بر اساس نتایج و گزارش‌های اعلام شده تکنولوژی هیدرات گازی دارای بیشترین مزیت رقابتی مانند ایمنی بیشتر، تجهیزات ارزان قیمت، رهاسازی آسان گاز ذخیره‌سازی شده و قیمت کمتر فرایندی در بین سایر روش‌هاست [۲]. قابلیت زیاد هیدرات در ذخیره‌سازی متان باعث استفاده از این روش برای مقاصد ذخیره‌سازی و انتقال گاز شده و هیدرات را به عنوان رقیبی برای روش‌های مایع‌سازی و تراکم گاز تبدیل کرده است. هیدرات گازی یک ساختار یخی کریستالی شامل مولکول‌های گاز سبک مانند متان و یا اتان و یا سایر گازها همچون دی‌اکسیدکربن است

از آنجایی که گاز طبیعی به عنوان یک سوخت پاک سهم خود را در سبد انرژی جهان افزایش داده و چشم‌اندازها حاکی از ترغیب بیشتر مصرف آن در بخش تأمین گرما و سوخت خانگی است، لذا ذخیره‌سازی و انتقال آن در مقیاس صنعتی بسیار پراهمیت است که مطابق آن گزینه‌هایی چون CNG، LNG، ANG و هیدرات گازی (HNG) مطرح است [۱]. هریک از این روش‌ها دارای مزایا و معایب و جنبه‌های قابل توجه فنی و اقتصادی منحصر به فرد است که به طور جداگانه قابل تأمین و بررسی است. ولی در بین این روش‌ها آنچه ایجاد مزیت رقابتی می‌کند شرایط عملیاتی مورد نیاز و

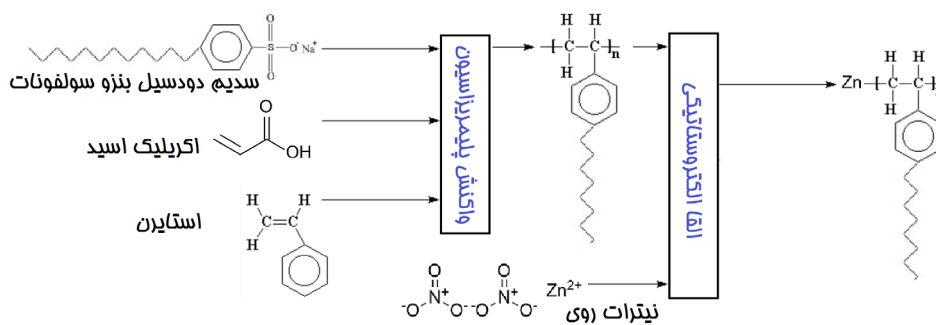
که هنگام تماس با آب به عنوان سیال عامل در دماهای پایین و فشارهای بالا درون مولکول‌های آن محبوس می‌شود. مولکول‌های ساختاریافته آب از طریق برقراری پیوندهای هیدروژنی چارچوبی متخلخل ایجاد می‌کنند که حفره‌های آن طی فرایند تشکیل هیدرات به وسیله گاز طبیعی پر و اشغال می‌شود. مولکول‌های متان و سایر گازهای کوچک و سبک از طریق نیروهای واندروالس درون این حفره‌ها به دام افتاده و تثبیت شده و ساختار هیدرات را تشکیل می‌دهند. برای تشکیل هیدرات گازی چهار عامل فشار بالا، دمای سرد، مولکول آب و مولکول میهمان که دارای ساختاری ساده و کوچک‌اندازه باشد به صورت هم‌زمان نیاز است. بنابراین مهم‌ترین عامل فرایندی تشکیل هیدرات فشار و دما بوده و ترکیب گاز، حضور آب از موارد اصلی شیمی فرایند تشکیل هیدرات محسوب می‌شود. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های هیدرات گازی که آن را برای کاربردهای صنعتی جذاب کرده ایمنی مقبول در ذخیره‌سازی آن است. ذخیره‌سازی متان با تکنولوژی هیدرات بسیار ایمن است، چراکه مولکول‌های متان در حفرات هیدرات تثبیت شده و در صورت وجود هرگونه شکاف در مخزن و یا نشتی، گاز ذخیره‌شده به آهستگی آزاد می‌شود و خطر انفجار را ملغاً می‌کند. به علاوه هیدرات‌ها می‌توانند در دمای 10°C - و فشار اتمسفری بسیار مطلوب‌تر از شرایط تشکیل گاز مایع ذخیره و نگهداری شوند. مطابق اندازه نسبی مولکول‌های گازی و اندازه تقریبی حفره‌های آن، هیدرات گازی می‌تواند ساختارهای کریستالی متفاوتی داشته باشد. حال با ترکیب شدن حفره‌های تشکیل یافته سه نوع ساختار اصلی و کریستالی شکل می‌گیرد. این واحدهای سازنده شامل ساختار I، ساختار II و ساختار III شامل مخلوطی از حفره‌های کوچک و بزرگ هستند [۳]. مولکول‌های میهمان که باید کوچک‌اندازه باشند مانند متان و یا دی‌اکسید کربن ساختار I و مولکول‌های کمی بزرگ‌تر ساختار II را تشکیل می‌دهند. ساختار I مربوط به هیدرات متان به عنوان گسترده‌ترین ساختار هیدراتی شناخته شده است. هیدرات گازی نه تنها در بخش انتقال گاز طبیعی بلکه در حوزه‌هایی همچون خالص‌سازی گاز طبیعی، به دام‌اندازی و ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن، نمک‌زدایی و بسیاری از موارد خالص‌سازی مایعات حساس کاربرد دارد [۴]. این جذابیت‌های هیدرات گازی محققان را بر آن داشت که در امر بهبود شاخصه‌های فرایندی آن (فاکتورهای ترمودینامیکی و سینتیکی) پژوهش‌های متنوعی را انجام دهند که البته به نتایج خوبی نیز دست یافتند [۶-۸]. اولین و مهم‌ترین محورهای ترمودینامیکی افزایش حجم ذخیره‌سازی و پایداری

هیدرات در کنار کاهش زمان فرایندی آن است که اغلب با حضور یک ارتقادهنده ترمودینامیکی (تسهیل‌کننده رفتار سطحی بین دو فاز گاز و مایع) مانند گروه سورفکتانت‌ها رخ می‌دهد [۹]. با توجه به اینکه در ساختار هیدرات متان مقدار تئوری $5/75$ مول آب یک مول متان را در خود جای می‌دهد بنابراین هر مول آب حدود $0/174$ مول گاز متان خالص را در خود جای می‌دهد. البته باید توجه کرد که نفوذ در حفره‌های کوچک‌تر دشوارتر بوده و به فشارهای بالاتری نیاز دارد که دستیابی به کل آن در حد ایدئال است. لذا یک حجم واحد از هیدرات متان قادر است در حالت تئوری 180 برابر همان حجم گاز متان را ذخیره‌سازی کند [۱۰].

۲- سنتز مواد شیمیایی

در این تحقیق از ساختار سورفکتانت سدیم دودسیل بنزوسولفونات (SDBS) در فرایند تشکیل هیدرات استفاده می‌شود. نتایج تحقیقات انجام‌شده بر روی این ساختار سورفکتانتی نشان می‌دهد که کف ایجادشده در فرایند آزادسازی هیدرات موجب بروز مشکلاتی می‌شود که عملاً کاربرد آن را دچار اختلال می‌کند. از این رو می‌توان به کمک یک لایه پلیمری پیوندخورده با سطح سورفکتانت رفتار تولید کف را در آن کنترل کرد. از آنجایی که در ساختار شیمیایی این سورفکتانت یک حلقه بنزنی وجود دارد از پلیمر پلی استایرن جهت پوشش‌دهی آن استفاده می‌شود؛ زیرا در ساختار پلی استایرن نیز یک حلقه بنزنی وجود دارد که خود موجب بهبود در برقراری پیوند با SDBC می‌شود. بدین منظور می‌توان در محیط پلیمریزاسیون، سورفکتانت وارد کرد و پس از اضافه کردن آغازگر مانند اکریلیک اسید، واکنش پلیمریزاسیون درجا را در حالی پیش برد که ساختار سورفکتانت SDBS نیز در زنجیره پلیمری پیوند خورده و تثبیت شود [۱۱]. حال به منظور بهبود عملکرد سورفکتانت از یک نانوذره فلزی مناسب نیز می‌توان بهره برد به طوری که این نانوذرات علاوه بر ارتقای رفتار حرارتی سیال عامل در فرایند تشکیل هیدرات می‌توانند نقش بسیار مفیدی را در ایجاد سطح و سایت فعال ایفا کرده و شرایط فرایند هیدرات را سوق دهند. از این رو از نانوذرات اکسید روی به عنوان عامل ترغیب‌کننده استفاده می‌شود. برای این کار کافی است نیترات روی را در محلول پلیمر/سورفکتانت وارد کرده و به کمک نیروی القای الکترواستاتیکی ذرات نانو اکسید روی را بر روی ساختار پلیمری پیوند داده و تثبیت کرد. شماتیک این واکنش در (شکل ۱) بیان شده است.





شکل ۱- شماتیک فرایند نانوساختار ترکیبی پایه پلیمری

تثبیت می‌شود و در نتیجه ساختار ترکیبی مورد نظر تشکیل می‌شود. حال به منظور استفاده از ساختار ترکیبی سنتز شده در فرایند تشکیل هیدرات می‌توان آن را در آب حل کرده و در شرایط ۷ مگاپاسکال و دمای ۲۷۷/۱۵ کلوین استفاده نمود. از آنجایی که رفتار نانوذرات روی بر روی فرایند تشکیل هیدرات اهمیت دارد از غلظت‌های ۱۵ و ۳۰ و ۴۵ درصد نانواکسید روی در ساختار ترکیبی استفاده شده است. برای این منظور کافی است که از نمک روی در غلظت‌های مختلف استوکیومتری استفاده کرد تا غلظت نانوساختار روی در مقادیر مطلوب بر سطح ساختار سورفکتانت/پلی استایرن نشانده شود. همچنین از نمونه آب مقطر نیز به عنوان نمونه شاهد استفاده می‌شود. از این رو مشخصات نمونه‌های تهیه شده، در (جدول ۱) به طور اجمالی بیان شده است.

با توجه به شکل ۱ مکانیسم سنتز ساختار ترکیبی پیشنهادی بدین صورت است که ابتدا حضور SDBC در محیط مونومری استایرن با داشتن گروه‌های عاملی کربوکسیل که دارای بار منفی هستند آماده جذب گروه‌های آنیونی هستند، بنابراین با اضافه کردن آغازگر اکریلیک اسید مونومرهای استایرن در واکنش پلیمریزاسیونی شرکت کرده و پلی استایرن شروع به رشد می‌کند. در این بین، SDBC به کمک گروه‌های کربوکسیل خود از نقاط مختلف به زنجیره پلی استایرن پیوند خورده و متصل می‌شوند [۱۲]. از این رو بر اساس زاویه تماس قسمتی از سطح سورفکتانت لایه نشانی پلیمری شده و در نتیجه به طور دائمی بر روی آن تثبیت می‌شود. سپس با حضور نانوساختار اکسید روی و تحت نیروی القای الکترواستاتیکی نانوذرات روی نیز با سطح سورفکتانت پیوند برقرار کرده و

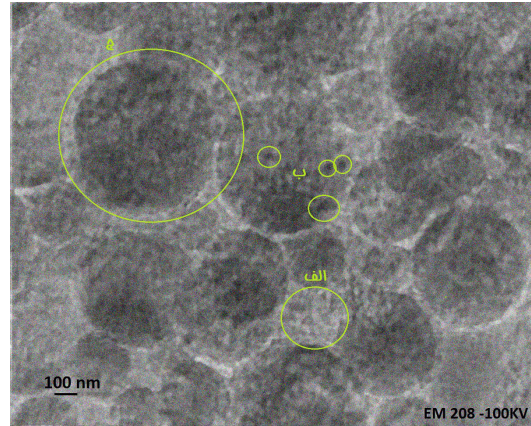
جدول ۱- مشخصات نمونه‌های مورد استفاده در سیال عامل تشکیل هیدرات

نام	سیال عامل	غلظت نانواکسید روی (%)	اندازه ذرات (nm)	توزیع اندازه ذرات (PDI)
نمونه ۱	نمونه شاهد (آب مقطر)	-	-	-
نمونه ۲	سورفکتانت پلیمری SDBC/PA	۰	۹۸/۴	۰/۱۳۹
نمونه ۳	نانوساختار SDBC/PA/ZnO-1	۱۵	۸۳/۷	۰/۱۴۷
نمونه ۴	نانوساختار SDBC/PA/ZnO-2	۳۰	۸۲/۹	۰/۱۵۹
نمونه ۵	نانوساختار SDBC/PA/ZnO-3	۴۵	۸۳/۴	۰/۱۷۳

۲- مشخصه‌یابی ساختار ترکیبی SDBS/PA/ZnO

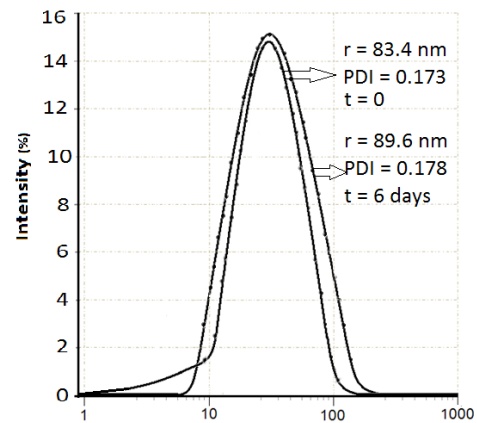
پذیرفت. بدین منظور از میکروسکوپ الکترونی TEM مدل فیلیپس EM208 با قدرت ۱۰۰ KV استفاده شد (شکل ۲).

ابتدا به منظور بررسی ابعاد نانویی ساختار پیشنهادی از نمونه ۵ مطابق (جدول ۱) تصویربرداری TEM صورت



شکل ۲- تصویر TEM از نمونه ۵؛ الف) زمینه پلیمری؛ ب) نانوذرات روی؛ ج) سورفکتانت SDBS

با توجه به (شکل ۲) ملاحظه می‌شود که ساختارهای کروی سورفکتانت SDBS بر روی زمینه پلیمری به طور متراکمی قرار گرفته است و نانوذرات روی نیز بر سطح آن به خوبی توزیع شده است. همچنین توزیع ذرات روی با غلظت بالا (۴۵ درصد) اغلب به صورت منفک و تک‌ذره صورت گرفته است که مبین عدم ایجاد کلوخه در انشعابات نانوذرات روی است. برای اطمینان از این موضوع از روش اندازه‌گیری پتانسیل زتا به منظور تعیین توزیع اندازه ذرات استفاده شد. برای اندازه‌گیری پتانسیل زتا از دستگاه Zetasizer استفاده شد. شرایط اندازه‌گیری شامل نمونه تهیه‌شده و گذشت زمان پس از ۶ روز و در دمای محیط در دامنه ۱ نانومتر تا ۱ میکرون برای نمونه شماره ۵ است که نتایج آن در (شکل ۳) ترسیم شده است.



شکل ۳- منحنی توزیع اندازه ذرات نمونه ۵

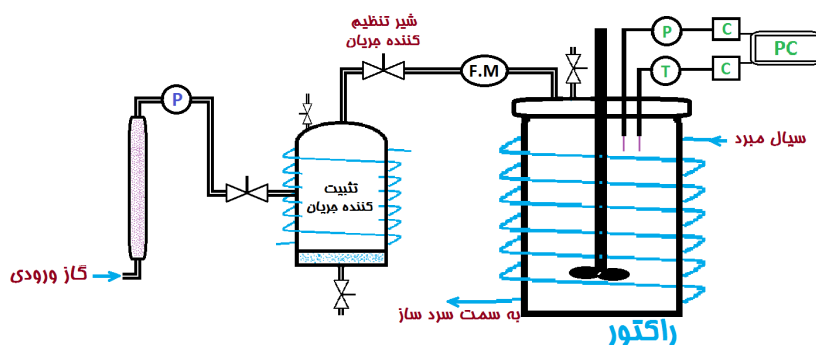
با توجه به (شکل ۳) ملاحظه می‌شود که منحنی توزیع

اندازه ذرات نمونه حاوی ۴۵ درصد نانوذرات روی دارای متوسط اندازه ۸۳ نانومتری است که مورد تأیید تصویر TEM نیز است. همین طور شاخص PDI آن ۰/۱۷۳ است که نمودار آن شامل یک پیک پیوسته و با شدت ۱۰۰ درصد ظاهر شده است. این موضوع مبین آن است که توزیع اندازه ذرات روی در کنار سورفکتانت به صورت کاملاً یکنواخت انجام شده و زیرساختار پلیمری در کنار مولکول‌های سورفکتانت توانسته زمینه شکل‌گیری توزیع یکسانی را برای نانوذرات روی ایجاد کند. پیک دوم مربوط است به نمونه تهیه‌شده که به مدت ۶ روز به طور ثابت در محیط قرار گرفته است. لذا ملاحظه می‌شود که با گذشت ۶ روز هنوز توزیع اندازه ذرات تغییر محسوسی نداشته و حضور غلظت بالای نانوذرات روی موجب نشده که این ذرات ترسیب و یا کلوخه شوند. این مسئله گویای توزیع تک‌دانه و گروه‌های کوچک از نانوذرات روی است و اینکه نانوذرات فلزی با یکدیگر پیوند نخورده و در نتیجه اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات تغییر نکرده است که این موضوع نیز در تصویر TEM به خوبی قابل تأیید است. نتیجه‌گیری کلی بیانگر این موضوع است که ساختار ترکیبی پیشنهادی به دلیل پایداری بالا و رفتار حرارتی ارتقایافته می‌تواند به عنوان یک سیال عامل خوب در فرایند تشکیل هیدرات نقش ایفا کند.

۴- معرفی سیستم آزمایشگاهی هیدرات

فرایند تشکیل هیدرات در یک کریستالایزر استیل (حجم ۶۰۰ میلی‌لیتر) مدل پار انجام می‌شود. بر روی درب رآکتور دو شیر برای ورود و خروج گاز نصب شده و در مرکز آن شفت یک همزن مکانیکی عبور داده شده است. این شفت به الکتروموتوری متصل است که دور آن توسط یک تنظیم‌کننده الکتریکی قابل کنترل است. به منظور اندازه‌گیری فشار رآکتور از یک فشارسنج پالس الکتریکی با دقت ± 0.01 bar استفاده شده که در محدوده عملکرد کمتر از ۱۴۰ bar عمل می‌نماید و فشار رآکتور را به طور لحظه‌ای اندازه‌گیری و سپس از طریق پالس الکتریکی به نرم‌افزار خود ارسال می‌کند. دمای درون رآکتور توسط یک سنسور دمایی اندازه‌گیری می‌شود که دقت آن ± 0.1 K است و به یک سیستم ثبت دما با پالس الکتریکی متصل است که قادر است در یک دوره زمانی کوتاه مدت دما را اندازه‌گیری و از طریق پالس به نرم‌افزار خود ارسال کند. به منظور کنترل دمای محفظه، رآکتور درون یک ژاکت تفلونی قالب‌گیری شده و سیال میرد (مخلوط آب/اتانول) به عنوان ماده خنک‌کننده درون ژاکت و اطراف رآکتور به چرخش درمی‌آید. این عمل به کمک یک سیرکولاتور آزمایشگاهی که

دقتش $\pm 0.1 K$ است انجام می‌شود. (شکل ۴) نمای شماتیک از سیستم آزمایشگاهی تشکیل هیدرات را نشان می‌دهد.



شکل ۴- شماتیک سیستم آزمایشگاهی تشکیل هیدرات

عامل نفوذ کرده در فاز گاز، بررسی مورفولوژی سطح راکتور در فرایند القا، انتقال آبی حرارت در مرکز راکتور و نفوذ گاز در فاز مایع در مدت فشارگیری راکتور که در این صورت از تأثیرات پدیده‌های مزبور در این تحقیق صرف‌نظر شده است.

۵- بحث و نتایج

به‌منظور بررسی چگونگی تأثیر ساختار ترکیبی پیشنهادی بر فرایند تشکیل هیدرات متان ابتدا از یک نمونه شاهد اولیه شامل ۱۰۰ گرم آب مقطر استفاده شد و فرایند تشکیل هیدرات مطابق عملکرد قبلی انجام و تغییرات فشار راکتور در کنار زمان فرایند ثبت و حجم ذخیره‌سازی گاز نیز اندازه‌گیری و محاسبه شد. سپس به‌منظور بررسی عملکرد پلیمری در ساختار شیمیایی SDBS ابتدا از نمونه سورفکتانت پلیمری شده که فاقد ذرات روی است استفاده شد. برای این منظور نیز یک گرم پودر خشک نمونه را به ۹۹ گرم آب مقطر اضافه کرده و به‌آرامی آن را هم می‌زنیم تا پس از انحلال کامل و ایجاد محلول یکنواخت در فرایند تشکیل هیدرات مورد استفاده قرار گیرد و مشابه شرایط قبلی در نمونه شاهد فرایند شکل‌گیری هیدرات متان را تکرار و نتایج ناشی از تغییرات دما، زمان و فشاری فرایند را ثبت می‌کنیم. در ادامه با اضافه کردن غلظت‌های مختلفی از نانوذرات روی در ساختار سورفکتانت اصلاح‌شده پلیمری به‌میزان یک گرم از پودر خشک آن را به ۹۹ گرم آب مقطر اضافه کرده و پس از دستیابی به محلول یکنواخت آن را در فرایند تشکیل هیدرات شرکت داده و نتایج حاصل را در قالب نمونه‌های ۳ و ۴ و ۵ به‌طور جداگانه ثبت می‌کنیم که نتایج آن به‌طور خلاصه در جدول ۲ بیان شده است.

برای انجام فرایند تشکیل هیدرات ابتدا مقدار ۱۰۰ گرم از سیال عامل موردنظر را درون محفظه راکتور (تمیز و خشک) ریخته و در راکتور را می‌بندیم. سپس مقداری از جریان گاز طبیعی را به‌آرامی وارد راکتور کرده و هوای قبلی موجود در راکتور را توسط پدیده جاروب از طریق یک شیر سوزنی یک‌طرفه به بیرون راکتور هدایت می‌کنیم. پس از اطمینان از خروج هوا شیر خروجی مربوطه را بسته و دمای راکتور را تا دمای $277/15$ کلوین به‌آرامی کاهش می‌دهیم و به‌مدت ۱۵ دقیقه جهت تثبیت دمایی زمان می‌دهیم. پس از گذشت زمان و ایجاد پایداری حرارتی محفظه گاز تا فشار ۷ مگاپاسکال به‌آرامی درون راکتور تزریق می‌شود. با برقراری سیستم سرمایه‌گذاری توسط سیرکولاتور دمای راکتور را در دمای $277/15$ کلوین ثابت نگه می‌داریم. با رسیدن فشار راکتور به ۷ مگاپاسکال تحت دمای ثابت شیر ورودی راکتور بسته و زمان صفر در نظر گرفته می‌شود. مقدار مول گاز اولیه و مول موجود در راکتور در هر لحظه از رابطه $n = PV/zRT$ قابل محاسبه است [۱۳]. ضریب تراکم‌پذیری گاز (z) از معادله حالت پنگ-رابینسون قابل محاسبه است. بر اساس دما و فشار اولیه راکتور مقدار گاز در شرایط اولیه راکتور $1/6$ مول محاسبه شد ($Z=0.798$). با گذشت زمان مقدار افت فشار راکتور به‌طور مداوم اندازه‌گیری و ثبت می‌شود. این افت فشار ناشی از انحلال گاز درون سیال و شکل‌گیری کریستال هیدرات گازی است. ملاحظه می‌شود که با گذشت زمان معین تغییرات فشار ناچیز شده و فرایند تشکیل هیدرات گازی به پایان می‌رسد. با توجه به ماهیت انجام آزمایش‌های هیدرات که از تکرارپذیری کمتری برخوردار هستند، محدودیت‌هایی بر مسئله حاکم است که اهم آن عبارت است از: عدم امکان تعیین مقدار سیال



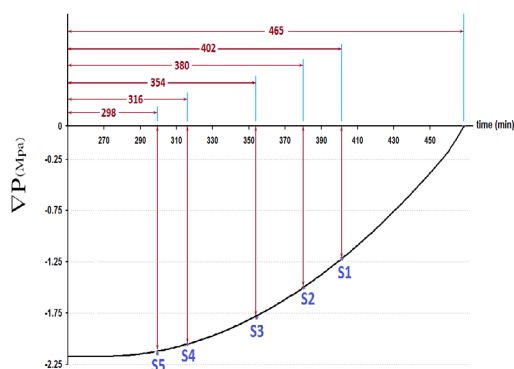
جدول ۲- مشخصات فرایندی تشکیل هیدرات متان در حضور نمونه‌های مختلف

حجم ذخیره‌سازی (v/v)	کل مول جذب شده	فشار (مگاپاسکال)			زمان (دقیقه)			نمونه
		اختلاف فشار کل	فشار نهایی	فرایند القا	کل فرایند	فرایند القا	فرایند انحلال	
۶۲	۰/۲۸۵	۱/۲۵	۵/۷۵	۶/۹۳	۴۰۲	۳۰۴	۴۱	S1
۷۴	۰/۳۴۰	۱/۵۰	۵/۵۰	۶/۸۶	۳۸۰	۲۸۳	۲۱	S2
۹۰	۰/۴۱۳	۱/۷۹	۵/۲۱	۶/۸۱	۳۵۴	۱۸۹	۲۰	S3
۹۹	۰/۴۵۴	۱/۹۷	۵/۰۳	۶/۸۰	۳۱۶	۱۳۸	۱۸	S4
۱۱۲	۰/۵۱۴	۲/۲۰	۴/۸۰	۶/۸۰	۲۹۸	۱۰۸	۱۸	S5

نمونه‌های حاوی نانوذرات روی در زمان فرایند القا تأثیر دارند لذا منجر به کاهش زمان کلی فرایند شده است. از این رو، تأثیر نانوذرات در مرحله القا و یا رشد هیدرات گازی یکی از دلایل توجیهی حضور نانوذرات فلزی در ساختار ترکیبی پیشنهادی این پروژه محسوب می‌شود. بنابراین حضور سورفکتانت در ساختار پیشنهادی زمان کلی فرایند را ۵ درصد و نانوذرات فلزی نیز (حداکثر) ۲۰ درصد کاهش می‌دهند و این موضوع در اقتصاد این فرایند بسیار حائز اهمیت است.

۵-۱- نوسانات فشاری فرایند

به منظور بررسی رفتار فشاری فرایند تشکیل هیدرات در حضور نمونه‌های پیشنهادی، فشار فرایند در مراحل مختلف اندازه‌گیری شده و بر اساس تغییرات محسوس فشار، مراحل اصلی تشکیل هیدرات شامل فرایند انحلال، القا و رشد هیدرات شناسایی شده و نسبت به رفتار آن‌ها در حضور نمونه‌های پیشنهادی تجزیه و تحلیل داده انجام شد که نتایج آن در (جدول ۲) و (شکل ۵) بیان شده است.



شکل ۵- مقایسه شاخصه‌های فرایندی هیدرات برای نمونه‌های مختلف

با توجه به (جدول ۲) بر اساس نمونه شاهد زمان اصلی فرایند ۴۰۲ دقیقه به دست آمده است که در ۴۱ دقیقه ابتدایی این زمان فرایند انحلال گاز درون آب مقطر رخ می‌دهد و گاز حل شده درون سیال آماده شرکت در فرایند القا می‌شود. در این مرحله، رفتار سطح مشترک دو فاز گازی و مایع مقاومت اصلی در نفوذ گاز محسوب می‌شود. از این رو، به منظور بهبود این رفتار بین‌سطحی از سورفکتانت استفاده می‌شود که در نمونه S2 به کار رفته است. از نتایج نمونه ۲ مشاهده شد که زمان انحلال گاز از ۴۱ دقیقه به ۲۱ دقیقه کاهش یافته است، به عبارتی بیش از ۵۰ درصد این زمان کاهش یافته است. بنابراین تأثیر مثبت حضور سورفکتانت در بهبود رفتار سطح مشترک دو فاز به خوبی قابل مشاهده است. از طرفی، در زمان کل فرایند نیز همین مقدار کاهش دمایی (۲۲ دقیقه) مشاهده می‌شود که بیانگر این موضوع است که تأثیر زمانی سورفکتانت فقط در فرایند انحلال است و در مراحل بعدی از جمله مرحله القا و زمان کل فرایند تأثیر ملموسی از خود نشان نمی‌دهد.

در نمونه‌های حاوی نانوذرات روی در زمان فرایند انحلال تأثیر محسوس مشاهده نشد. به عبارتی این نانوذرات در فرایند انحلال تأثیر گذار نیستند.

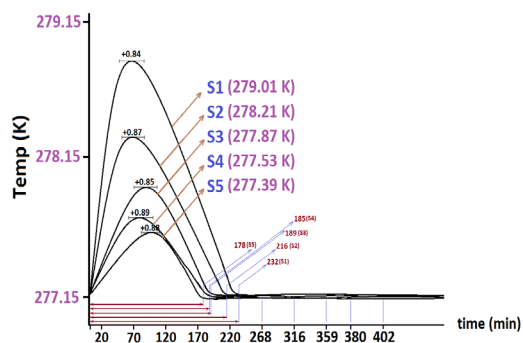
این موضوع یکی از دلایل توجیهی حضور سورفکتانت در ساختار ترکیبی پیشنهادی این پروژه محسوب می‌شود که به کمک آن می‌توان فرایند انحلال را کاهش داد. ولی با مقایسه زمان کلی فرایند ملاحظه می‌شود که با حضور و افزایش غلظت نانوذرات فلزی زمان کل فرایند کاهش می‌یابد به طوری که حضور ۱۵ درصد ذرات روی زمان فرایند را ۱۱ درصد کاهش می‌دهد و با افزایش ۳۰ درصد این مقدار به ۲۱ درصد می‌رسد و در بهترین حالت ۲۵ درصد کاهش می‌یابد. از آنجایی که



دمایی فرایند پرداخته می‌شود.

۵-۲- نوسانات دمایی فرایند

به منظور بررسی اثر پلیمری و نانوذرات روی در رفتار حرارتی فرایند تشکیل هیدرات، مقدار تغییرات دمایی فرایند برای نمونه‌های مختلف ثبت و در (شکل ۶) به صورت مقایسه‌ای و نموداری ترسیم شده است.



شکل ۶- دامنه تغییرات دمایی نمونه‌های طی فرایند تشکیل هیدرات

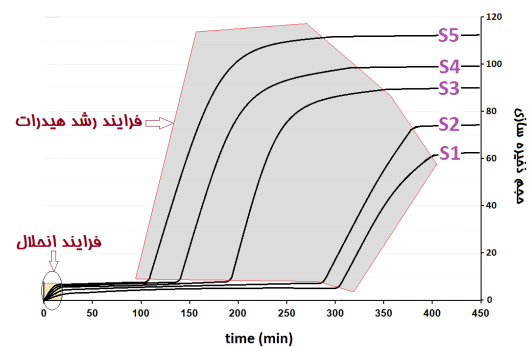
با توجه به (شکل ۶) ملاحظه می‌شود که با افزایش نانوذرات روی در محیط، نوسانات دمایی فرایند کاهش می‌یابد. به طوری که با حضور تنها ۱۵ درصد وزنی نانوذرات روی (S3) در محیط تشکیل هیدرات نوسان دمایی ۰/۳۵ درجه کلون نسبت به نمونه حاوی پلیمر (S2) کاهش نشان می‌دهد و این مقدار در بهترین حالت تا ۲/۳ برابر دیگر نیز کاهش می‌یابد، به طوری که در نمونه غنی از ذرات روی دامنه نوسان دمایی ۰/۸۲ درجه کلون کمتر می‌شود که در فرایند دماثابتی همچون تشکیل هیدرات در مرحله القا بسیار تأثیرگذار خواهد بود. شایان ذکر است که این امر علاوه بر اینکه موجب پایداری بیشتر فرایند تشکیل هیدرات می‌شود، شانس تکرارپذیری آن را نیز افزایش می‌دهد؛ زیرا نوسانات دمایی که اغلب قابل کنترل نیستند موجب تأثیر اصلی در فرایند رشد کریستالی شده و در نتیجه کلیه شاخصه‌های اصلی فرایند از جمله میزان ذخیره‌سازی و زمان فرایند رشد را دستخوش تغییر قرار می‌دهند. یکی از دلایل اصلی این موضوع تأثیر مثبت نانوذرات فلزی روی در ارتقا و بهبود رفتار حرارتی سیال عامل درون رآکتور است که موجب انتقال سریع‌تر دمای ایجاد شده در فرایند القا به بیرون از رآکتور و جایگزینی دمای ثابت فرایند در محیط داخلی رآکتور می‌شود [۱۴]. به علاوه حضور بیشتر نانوذرات روی در سیستم باعث افزایش پایداری هسته‌زایی می‌شود زیرا پیک‌های افزایش دمایی در نمونه‌های غلیظ‌تر شدت

متطابق مشاهدات موجود در (شکل ۵) ملاحظه می‌شود که افت کلی فشار فرایند هیدرات با حضور سورفکتانت و نانوذرات بیشتر می‌شود که حاکی از مصرف بیشتر گاز درون سیال عامل است. فرایند تشکیل هیدرات در حضور آب مقطر خالص به عنوان نمونه شاهد (S1) مقدار کمی هیدرات را در خود جای می‌دهد زیرا کل اختلاف فشار فرایند آن ۱/۲۵ مگاپاسکال اندازه‌گیری شده است که معادل ۰/۲۸۵ مول گاز هیدرات شده در ۱۰۰ گرم آب است. این مقدار گاز حجمی برابر ۶۲ حجم گاز را در یک حجم آب ذخیره‌سازی می‌کند. این مقدار عددی بر اساس محاسبات فنی و اقتصادی جذابیت کافی را برای سرمایه‌گذاری بر فرایند انتقال و ذخیره‌سازی گاز به روش هیدرات نسبت به سایر گزینه‌های انتقال گاز ایجاد نمی‌کند. ولی با حضور سورفکتانت مقدار مول کل جذب شده از ۰/۲۸۵ مول گاز به ۰/۳۴۰ مول گاز افزایش نشان می‌دهد؛ به این معنا که حضور سورفکتانت موجب شده که در شرایط یکسان حدود ۲۰ درصد گاز بیشتری ذخیره‌سازی شود. از آنجایی که سورفکتانت ۲ درصد افت فشار بیشتری را در مرحله انحلال ایجاد کرده و از طرفی نیز ۵ درصد در افت فشار کلی فرایند مشاهده می‌شود (از مقایسه نمونه شاهد با نمونه S2) نتیجه می‌شود که سورفکتانت معادل ۳ درصد افت فشار در مرحله رشد هیدرات ایجاد کرده است. حال با اضافه کردن نانوذرات روی در ابتدا تنها ۱ درصد افت فشار در مرحله انحلال ایجاد می‌شود که دلیل اثرپذیری کمتر نانوذرات در مرحله انحلال است. گواه این موضوع در غلظت‌های بالاتر نانوذرات روی در سیال است که افت فشار مشهودی را در مرحله انحلال ایجاد نکرده است. ولی میزان افت فشار کلی فرایند در نمونه‌های حاوی نانوذرات روی به ترتیب ۱۹ درصد و ۳۱ درصد و ۴۶ درصد را گزارش می‌کند. این در حالی است که ملاحظه شد میزان افت فشار در مرحله انحلال تأثیر مشهودی را از نانوذرات روی نمی‌پذیرد و در نتیجه این مقدار افت فشار در فشار کلی فرایند مربوط به فرایند القا و رشد می‌شود که با مقایسه اثر سورفکتانتی (۳ درصد) قابل مقایسه نیست و لذا نانوذرات فلزی در مرحله رشد هیدرات تأثیر قابل توجهی ایجاد کرده‌اند. این اثرگذاری مثبت ریشه در فرایند هسته‌زایی در مرحله القا دارد بدین ترتیب که نانوذرات فلزی خود به عنوان مراکز اولیه تشکیل هسته‌های هیدرات عمل کرده و ضمن اینکه سایت‌های بیشتری را در هسته‌زایی ایجاد می‌کنند با ارتقای رفتار حرارتی سیال عامل نوسانات دمایی سیستم را کنترل کرده و آن را در دامنه کوتاه‌تر و زمان کمتری محدود می‌کند. برای بررسی این موضوع در ادامه به بررسی نوسانات

کمتری داشته و در نتیجه محیط رآکتور در معرض تغییرات دمایی کمتری قرار می‌گیرند که موجب بقای بیشتر هسته‌ها و در نتیجه امکان رشد آن‌ها در مراحل بعدی نیز می‌شوند. همچنین ملاحظه می‌شود که زمان ناپایداری دمایی فرایند نیز با حضور ذرات روی در سیستم کمتر می‌شود، به طوری که این زمان برای نمونه فاقد ذرات روی ۲۱۶ دقیقه محاسبه شده در حالی که در نمونه S3 این زمان ۱۸۹ دقیقه است. به عبارتی سیستم به مدت حدود نیم ساعت کمتر تحت نوسانات دمایی قرار داشته است که با توجه به تلاقی این زمان در محدوده فرایند القا نتیجه می‌شود که نانوذرات روی بیشترین تأثیر را در فرایند القا بر سیستم می‌گذارند، به طوری که هم میزان نوسانات دمایی را کمتر می‌کنند و هم مدت آن را کاهش می‌دهند که هر دو عامل بر این مرحله بسیار تأثیرگذار است و از دو مکانیسم مختلف میزان هسته‌زایی را در فرایند ارتقا می‌دهد.

۵-۳- بررسی حجم ذخیره‌سازی گاز

به منظور بررسی حجم گاز ذخیره‌شده در هیدرات برای نمونه‌های مختلف می‌توان بر اساس میزان افت فشار در هر لحظه و معادل‌سازی آن بر مبنای مول باقی‌مانده استفاده کرد [۱۵]. به طوری که میزان مول گاز واردشده در فاز مایع را از کسر مول گاز مول باقی‌مانده در رآکتور از مول اولیه (۱/۶۶) به دست می‌آوریم. مول گاز واردشده در ۱۰۰ گرم سیال عامل را معادل‌سازی با حجم گاز ذخیره‌شده در یک حجم سیال عامل کرده و به صورت V/V گزارش می‌کنیم. جزئیات این محاسبات در (شکل ۷) به صورت نمودار بیان شده است.



شکل ۷- مقایسه میزان ذخیره‌سازی گاز در مراحل مختلف هیدرات برای نمونه‌های مختلف

با توجه به (شکل ۷) نتیجه می‌شود که ابتدا با حضور سورفکتانت حجم ذخیره‌سازی گاز از ۶۲ واحد به ۷۴ واحد افزایش می‌یابد. این افزایش به دلیل افزایش مول گاز حل شده

در فرایند انحلال است که مطابق آن فرایند هسته‌زایی با حضور گاز بیشتری شکل می‌گیرد و تعداد هسته‌های کل شکل‌یافته نسبت به نمونه مینا قابل توجه می‌شود. ولی حضور نانوذرات روی در سیستم تنها در مرحله القا تأثیر می‌گذارد، به طوری که با افزایش مراکز اولیه در مرحله فشار ثابت، القا را در زمان کمتری به اشباع رسانده و در نتیجه فرایند زودتر وارد مرحله رشد هیدرات می‌شود و این مرحله نیز با پتانسیل بیشتری شروع به رشد می‌کند که منجر به افزایش چشمگیر گاز مصرفی و در نتیجه افزایش حجم ذخیره‌سازی در هیدرات می‌شود. به طوری که مشاهده می‌شود حجم ذخیره‌سازی گاز با گام‌های نسبتاً یکسانی نسبت به افزایش غلظت نانوذرات درون نمونه افزایش می‌یابد. این موضوع گویای تعدد سایت‌های فعال شکل‌یافته در مرحله القا است. به علاوه تثبیت دمایی سیستم توسط نانوذرات که در نوسانات کمتر انجام می‌شود عمر این سایت‌ها را بیشتر کرده و در نتیجه تعداد هسته بیشتری وارد مرحله رشد هیدرات می‌شود. برای ایفای بهترین نقش نانوذرات حالت ایدئال عدم کلوخه‌شدن و به هم چسبیدن نانوذرات به یکدیگر است. در این صورت به تعداد نانوذرات منفک در سیستم تعداد مراکز اولیه وجود خواهد داشت. در این میان، زمینه پلیمری استفاده‌شده در ساختار ترکیبی پیشنهادی کمک به توزیع یکنواخت نانوذرات همراه با حداقل کلوخه‌شدن در سیستم می‌کند و این موضوع یکی از دلایل توجیهی حضور لایه پلیمری در ساختار ترکیبی پیشنهادی محسوب می‌شود؛ چراکه مطابق تصویر TEM گرفته‌شده بر اساس تعاملات بین‌ذره‌ای در مقیاس نانو لایه پلیمری به طور فیزیکی مانع به هم پیوستن نانوذرات به یکدیگر می‌شود. حضور نانوذرات فلزی همچنین موجب شده که شیب رشد هیدرات در زمان کمتری نسبت به نمونه‌های فاقد نانوذرات طی شود و فرایند نیاز به زمان کمتری پیدا کند.

۶- نتیجه‌گیری

اگرچه حضور سورفکتانت در سیال عامل می‌تواند در مرحله انحلال گاز در فاز مایع نقش مهمی را ایفا کند، ولی می‌توان در کنار آن از حضور نانوذرات فلزی نیز در ارتقای رفتار تشکیل هیدرات در مرحله رشد نیز بهره برد؛ از این رو، نتایج به دست آمده در این تحقیق بیانگر این موضوع است که می‌توان مراحل مختلف تشکیل هیدرات را به طور کامل کنترل کرد و ارتقا داد. همچنین استفاده از لایه پلیمری نیز می‌تواند اثر هر مرحله را بر اساس مکانیسم‌های آن مرحله بهبود دهد. از این رو لایه نشانی پلی استایرن ضمن کنترل رفتار ضدکف



- Marvin R., "Influence of the carbon chain length of a sulfate-based surfactant on the formation of CO₂, CH₄ and CO₂-CH₄ gas hydrates", Chem. Eng. Sci., 152, 736-45, 2016.
7. Wang F., Liu G.Q., Guo G., Luo S.J., Guo R.B., "Effects of surfactant micelles and surfactant-coated nanospheres on methane hydrate growth pattern", Chem. Eng. Sci., 144, 2016, 108-15.
8. Yoslim J., Linga P., Englezos P., "Enhanced growth of methane-propane clathrate hydrate crystals with sodium dodecyl sulfate, sodium tetradecyl sulfate, and sodium hexadecyl sulfate surfactants", Cryst Growth, 313, 68-80, 2010.
9. Govindaraj V., Mech D., Pandey G., Nagarajan R., Sangwai J.S., "Kinetics of methane hydrate formation in the presence of activated carbon and nano-silica suspensions in pure water", J Nat Gas Sci Eng, 26, 810-825, 2015.
10. Jin Y., YiYu L., Dong-Liang Z., Zhen-Lin Z., Jian B., "Enhanced methane recovery from low-concentration coalbed methane by gas hydrate formation in graphite nanofluids", Energy, 180, 728-736, 2019.
11. Wang F., Liu G.Q., Meng H.L., Guo G., Luo S.J., Guo R.B., "Improved methane hydrate formation and dissociation with nanosphere-based fixed surfactants as promoters", ACS Sustain Chem. Eng., 4, 107-113, 2016.
12. Wang F., Guo G., Luo S.J., Guo R.B., "Grafting of nano-Ag particles on -SO₃ - coated nanopolymers for promoting methane hydrate formation", Mater Chem. A, 5, 86-93, 2017.
13. Carroll J., Natural Gas Hydrates, Second Edition: A Guide for Engineers, ISBN-10: 0750684909, Gulf Professional, USA, 2009.
14. Collett, T.S. and Ladd, J., "Detection of gas hydrates in oil wells", J. Petrol. Technol., 1979, 10-14.
- در ساختار سورفکتانت در توزیع یکنواخت و منفک نانوذرات فلزی نیز مشارکت دارد. در این تحقیق، اتصال نانوذرات فلزی روی به سطح پلیمری سورفکتانت SDBS رفتار حرارتی آن را نیز بهبود داده و رفتار انتقالی سطح مشترک بین دو فاز را ارتقا می‌دهد. همچنین اندازه نانویی این ذرات خود به‌عنوان هسته‌های اولیه جهت رشد هیدرات گازی در فرایند القا عمل کرده و اثر متقابل خوبی را از خود نشان می‌دهد، به‌طوری که حضور ۱۵ تا ۴۵ درصد وزنی نانوذرات روی در فرایند تشکیل هیدرات ضمن کاهش ۱۲ تا ۲۶ درصد در زمان فرایند، میزان ذخیره‌سازی را ۲۸ تا ۵۰ واحد حجم در یک حجم آب افزایش می‌دهد. این در حالی است که میزان کف شکل‌گرفته در فرایند تجزیه هیدرات به‌دلیل لایه پلیمری موجود در ساختار ترکیبی پیشنهادی به‌میزان قابل توجهی کاهش نشان می‌دهد. دستیابی به این سه شاخص مهم در فرایند تشکیل هیدرات به‌کمک مهندسی در ساختار ترکیبی پیشنهادی مورد استفاده در این تحقیق امکان‌پذیر شد و از این‌رو نتایج آن می‌تواند در بخش صنعتی‌سازی فرایند تشکیل، ذخیره‌سازی و انتقال گاز به‌صورت هیدرات بسیار مفید واقع شود.

۷- مراجع

1. Baek S., Ahn Y.H., Zhang J.S., Min J.W., Lee H., Lee J.W., "Enhanced methane hydrate formation with cyclopentane hydrate seeds", Appl Energy, 202, 32-41, 2017.
2. Rossi F., Filipponi M., Castellani B., "Investigation on a novel reactor for gas hydrate production", Appl Energy, 99, 167-72, 2012.
3. Sloan E.D., Koh C.A., Clathrate hydrates of natural gases, New York: CRC Press; 2008.
4. Naveed Khan M., Peters C., Koh C., "Desalination using gas hydrates: The role of crystal nucleation, growth and separation", Desalination, 468, 114-121. 2019.
5. Wang F., Jia Z.Z., Luo S.J., Fu S.F., Wang L., Shi X.S., "Effects of different anionic surfactants on methane hydrate formation", Chem. Eng. Sci., 137, 896-903, 2015.
6. Christophe D., Joseph D., Jean-Philippe T.,

hydrate with downhole logs and assessment of gas hydrate concentrations (saturations) and gas volumes on the Blake Ridge with electrical resistivity log data”, Paul, C.K., Matsumoto, R., Wallace, P.J. and Dillon, W.P. (Eds.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 164, 179-191, 2000.

15. Chaturvedi E., Prasad N., Mandal A., “Enhanced formation of methane hydrate using a novel synthesized anionic surfactant for application in storage and transportation of natural gas”, Natural Gas Science and Engineering, 56, 246-257, 2018.



Investigation of Polystyrene/SDBS Effect on Methane Hydrate Formation in Presence of Zinc Nanoparticles

Ahmad Ghozatloo^{1*}, Shahla Azarshin²

1-Iran, Tehran, West Blvd. Azadi Sport Complex, Faculty member of Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)

2- Iran, Tehran, Sepahbod Gharani Ave, Iranian Journal of Gas Engineering (IJGE), Iranian Gas Institute.

Corresponding Author, Email: ghozatlooa@ripi.ir

Abstract

To improve the basic indexes of the hydrate formation process, a proposed hybrid structure was used in this study, and a surface behavior engineering has been implemented to synthesize and select the components of it. The main agent of this structure is SDBS, a surfactant which has been selected as the driving factor for the dissolution stage. In this structure, zinc metal nanoparticles were stabilized to increase the efficiency of the hydrate growth stage and the polystyrene has been layered to provide an ideal and flexible nanoparticle and control the foam formation. The polymer layer, while capable of significantly reducing the amount of foam formation and decreasing the instability of the system during gas decomposition, provides a bridge between the carboxyl functional groups for bonding the zinc nanoparticles to the surfactant. Thus, polymer layer for surfactants makes them susceptible to industrial applications in the storage and especially release of hydrate from the gas. Experimental evidences also suggest that using a fluid containing a low concentration of the proposed composite structure can reduce the hydrate formation time by up to a quarter, and also double the volume of gas storage. These results are very attractive to use this engineered structure in industrial scale and its quantities are suggested.

Keywords: Hydrate, Surfactant, Polystyrene, Nanoparticles, Zinc, Induction, Nucleation.

