

تسریع فرایند هسته‌زایی به کمک نانومواد متخلخل در ذخیره‌سازی گاز

احمد قضاتلو*

۱. ایران، تهران، ضلع غربی استادیوم آزادی، پژوهشگاه صنعت نفت، کدپستی ۱۳۷-۱۴۶۶۵، عضو هیئت‌علمی پژوهشگاه صنعت نفت.

نویسنده مسئول ایمیل: ghozatlooa@ripi.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۲۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۹/۱۱

چکیده

فرایند هسته‌زایی در ذخیره‌سازی گاز طبیعی به‌صورت جامد از مراحل کلیدی در حجم ذخیره‌سازی و پایداری گاز ذخیره شده تحت شرایط محیطی می‌باشد که می‌توان با کنترل این مرحله، شرایط ذخیره‌سازی گاز را بهبود داد. در این تحقیق سعی شده است از نانوساختارهای متخلخل استفاده شود تا ضمن بهره‌مندی از خواص حرارتی نانوذرات در پایداری گاز جامد شده بتوان از تخلخل در ابعاد نانویی حجم ذخیره‌سازی را افزایش داد. از این رو استفاده از گرافن نانومتخلخل خالص و عاملدار شده در قالب نانوسیال پایدار ارزیابی شدند و نتایج حاصل از آن با یکدیگر مقایسه گردیدند. فرایند جامدسازی گاز با غلظت ۱٪ وزنی در فشار ۱۰۰۰ psig و دمای ۴ درجه سانتی‌گراد انجام شد. نتایج به‌دست‌آمده با یک نمونه شاهد حاوی آب/سورفکتنت و یک نمونه شاهد آب خالص مقایسه و مشاهده شد که فرایند عاملدار کردن با حذف سورفکتنت از محیط در نهایت عملکرد بهتری را از خود به‌جای می‌گذارد. همچنین مشاهده شد علی‌رغم اینکه گاز جامد شده در حضور گرافن نانومتخلخل پایداری کمتری از نمونه شاهد دارد اما بعد از رسیدن به شرایط پدیده خودنگهداری، میزان گاز ذخیره شده در ساختار گرافن نانومتخلخل از مقدار مربوط به نمونه شاهد بیشتر است. گرافن به‌تنهایی فرایند انحلال را ۶۷٪ و زمان فرایند القا را تا ۷۱٪ کاهش و مقدار ذخیره‌سازی را ۶۷٪ افزایش داده است. همچنین ملاحظه می‌شود که گرافن نانومتخلخل در ذخیره‌سازی گاز همان نقش سورفکتنت را ایفا می‌کند با این تفاوت که پایداری را افزایش می‌دهد. این در حالی است که سورفکتنت باعث کاهش این پایداری و افزایش نرخ تجزیه گاز می‌گردد.

کلمات کلیدی: هسته‌زایی، گرافن نانومتخلخل، ذخیره‌سازی، گاز.

۱. مقدمه

هیدرات‌گازی جامدی شبیه به یخ است که از تماس آب با گاز در فشار بالا و دمای پایین به‌وجود می‌آید. نیاز روزافزون برای حمل‌ونقل گاز طبیعی به نقاط مختلف و از طرفی مسافت طولانی بین منطقه‌ای، محققان را بر آن داشت تا راهکارهای مختلفی را برای جابه‌جایی گاز طبیعی ارائه دهند. در این میان می‌توان به روش‌های LNG، PLNG، GTL، ANG، GTW، CNG و روش

ذخیره‌سازی در هیدرات اشاره کرد. در ابتدا تحقیقات اولیه در مورد اینکه چه موادی می‌توانند در حضور آب هیدرات تشکیل دهند، متمرکز شده بود. در سال ۱۹۳۴، کشف شد که هیدرات‌های گازی می‌توانند در دماهایی بالاتر از دمایی که آب یخ می‌زند، تشکیل شوند [۱]. بنابراین هیدرات به عنوان روشی جدید در انتقال گاز محسوب شد [۲]. در سال‌های اخیر تحقیقات بسیاری در راستای پیشبرد استفاده





۲. سنتز گرافن و عاملدار کردن آن

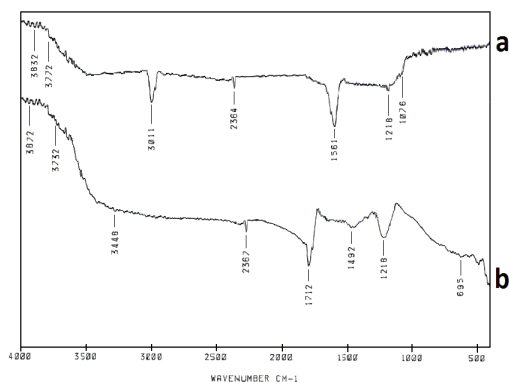
گرافن نانومتخلخل توسط روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی بر روی بستر کاتالیستی در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه سنتز شد. منبع کربنی آن متان و گاز حامل هیدروژن با نسبت ۴ به ۱ می‌باشد. سپس ذرات کاتالیست توسط اسید کلریدریک ۱۸٪ به مدت ۱۶ ساعت حذف گردید [۸]. سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS) با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک آلمان خریداری شد. در تشکیل هیدرات از آب دیونیزه استفاده شده است. گاز طبیعی حاوی ۹۲/۵٪ متان که در سیلندر تحت فشار ۱۰۰ بار آماده شده بود از شرکت Gas Product تهیه و به‌عنوان خوراک مورد استفاده قرار گرفت. به‌منظور بررسی تأثیر گرافن عاملدار شده بر فرایند تشکیل هیدرات‌های گاز، گرافن نانومتخلخل تحت فرایند اکسیداسیون اسیدی اصلاح سطحی شد. بدین ترتیب که ابتدا ۲۲ میلی‌لیتر از اسیدنیتریک ۶۳٪ با ۸ میلی‌لیتر سولفوریک اسید ۹۸٪ کاملاً مخلوط شد. سپس ۲ گرم از گرافن نانومتخلخل به‌آرامی در حین هم‌زدن به محلول اضافه گردید تا ۳۰ گرم مخلوط حاصل گردد. در ادامه، مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در حمام اولتراسونیک با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا محلول اسیدی گرافن نانومتخلخل دارای رادیکال‌های کربوکسیل تولید گردد. محلول حاصل سپس تحت عملیات شستشو با آب مقطر قرار گرفت تا عدد pH به ۷ برسد. در نهایت، نانوغرافن عاملدار شده با عمل فیلتراسیون جدا شد و به‌منظور خشک کردن آن، به مدت ۴۸ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا گرافن نانومتخلخل عاملدار شده حاصل گردد [۹]. میزان سطح ویژه گرافن توسط روش جذب نیتروژن در ۷۷ K توسط دستگاه BET مطابق استاندارد ASAP-2010 تعیین شد. برای این کار ابتدا پودر گرافن در دمای ۳۵۰°C و فشار ۱/۳۳ kPa گاززدایی شد.

۲.۱. آنالیز ساختاری گرافن نانومتخلخل

برای بررسی تأثیر گروه‌های عاملی طی فرایند اکسیداسیون توسط اسید، از آنالیز FTIR استفاده شد. طیف‌سنج FTIR مدل Bruker IFS 88 در محدوده ۴۰-۱ cm⁻¹ مورد استفاده قرار گرفت و گرافن نانومتخلخل ابتدا کاملاً کوبیده شد و با پودر برومید پتاسیم مخلوط و رقیق گردید. سپس مخلوط پودری تحت فشار به‌صورت قرص درآمد و در دستگاه آنالیز قرار گرفت. طیف FTIR گرافن نانومتخلخل در قبل و بعد از فرایند اکسیداسیون تهیه و نتایج

از هیدرات جهت ذخیره‌سازی و انتقال گاز انجام شده است [۳]. به‌طوری که بسیاری از محققان، شرایط تشکیل هیدرات متان را به‌منظور ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی مورد مطالعه قرار دادند. از این رو با توجه به عملکرد هیدرات‌های گاز، استفاده از بهبوددهنده‌ها جهت تسریع و بازدارنده‌ها برای به‌تعویق انداختن زمان تشکیل آنها مورد توجه می‌باشد. هان و همکارانش، تأثیر سدیم دودسیل سولفات بر گاز طبیعی حاوی ۹۳٪ متان را بررسی کردند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که در غلظت ۳۰۰ ppm بیشینه مقدار هیدرات وجود دارد [۴]. سان و همکارانش تأثیر مواد فعال سطحی یونی (سدیم دودسیل سولفات)، غیر یونی (دودسیل پلی ساکاراید گلایکوسید) و سیکلوپنتان بر هیدرات‌های حاوی ۹۲٪ متان را بررسی کردند و نتیجه گرفتند که اثر ماده فعال سطحی یونی، بسیار بیشتر از غیر یونی است [۵]. لینک و همکارانش دریافتند که افزودن سدیم دودسیل سولفات باعث می‌شود مقدار هیدرات متان به ۹۷٪ مقدار تجربی خود برسد [۶]. محققان برای بهبود سرعت تشکیل و همچنین افزایش نسبت گاز به آب در هیدرات‌های گاز به استفاده از نانوذرات روی آوردند. از مزایای این مواد افزودنی می‌توان به افزایش سرعت تشکیل هیدرات، کاهش فشار تشکیل هیدرات، افزایش پایداری هیدرات، افزایش دانسیته انباشتگی اشاره کرد [۷]. در سال ۲۰۰۶ محققان برای نخستین بار از نانوذرات مس به‌عنوان تسهیل‌کننده تشکیل هیدرات‌های HFC134a استفاده کردند. طبق مطالعات صورت گرفته مشاهده شده است که در سامانه حاوی نانوذرات مس نسبت به سیستم توده‌ای آب خالص، در هنگام تشکیل هیدرات‌های گاز تغییرات دما و فشار در اثر گرمای آزاد شده با شدت بیشتر و در مدت‌زمان کمتری رخ می‌دهد. طبق مطالعات صورت گرفته مشاهده شده است که در سامانه حاوی نانوذرات مس نسبت به سیستم توده‌ای آب خالص، در هنگام تشکیل هیدرات‌های گاز تغییرات دما و فشار در اثر گرمای آزاد شده با شدت بیشتر و در مدت‌زمان کمتری رخ می‌دهد. با توجه به مطالعات انجام شده و نتایج آن ملاحظه می‌شود آنچه کمتر مورد توجه قرار گرفته نقش عملکرد سطحی نانوساختارها در فرایند تشکیل هیدرات و چگونگی تأثیر آن در سرعت بخشیدن به این فرایند است. این موضوع می‌تواند یک جنبه نوآورانه را به دنبال داشته باشد. از این رو در این تحقیق با تغییر خواص سطحی گرافن به بررسی تأثیر عاملدار کردن گرافن بر فرایند تشکیل هیدرات پرداخته شده است.

آن در شکل (۱) با یکدیگر مقایسه شده است.

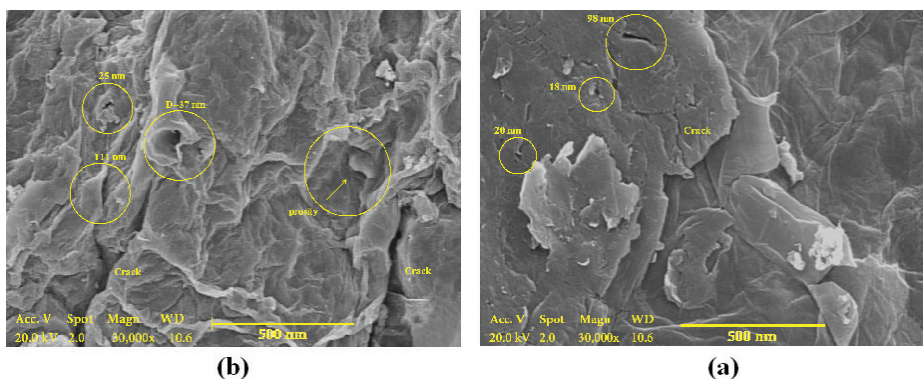


شکل ۱. طیف FTIR گرافن نانومتخلخل

(الف) خالص (ب) عاملدار شده [۲۱]

پیک شاخص FTIR گرافن نانومتخلخل در ناحیه $1\text{--}1561\text{ cm}^{-1}$ می‌باشد که مربوط است به پیوند دوگانه کربن و

نشان‌دهنده ساختار آروماتیکی آن است [۱۰]. ملاحظه می‌شود که در شکل (۱) این پیک به خوبی آشکار شده است. پیک‌های شاخص FTIR گرافن نانومتخلخل عاملدار شده در نواحی $1\text{--}3440\text{ cm}^{-1}$ ، $1\text{--}1712\text{ cm}^{-1}$ و $1\text{--}1492\text{ cm}^{-1}$ می‌باشند که به ترتیب مربوط به گروه O-H، گروه C=C، ارتعاشات گروه C=O، ارتعاشات گروه O-H و ارتعاشات C-O گروه آلکوکسی می‌باشد [۱۱]. ظهور این پیک‌ها نشان می‌دهد که فرایند اکسیداسیون گرافن با موفقیت و کیفیت بالایی انجام شده است [۱۲]. به منظور بررسی تغییر مورفولوژی گرافن قبل و بعد از فرایند عاملدار کردن تصویر SEM از هر دو مرحله گرفته شد. برای این کار، از میکروسکوپ مدل Camscan MV2300 و با ولتاژ 20 kV استفاده شد و گرافن در حلال ۲-پروپانول توزیع گردید و سپس تصویر آن گرفته شد و نتایج آن در شکل (۲) آمد.



شکل ۲. تصویر SEM (الف) گرافن نانومتخلخل خالص (ب) گرافن عاملدار شده

شد فرایند اکسیداسیون گرافن در محیط اسیدی ضمن اینکه وضعیت حفرات را در سطح گرافن بهبود داده سطح ویژه را از $963/2\text{ m}^2/\text{g}$ در گرافن خالص به $1089/8\text{ m}^2/\text{g}$ در گرافن عاملدار شده می‌رساند که یک افزایش $1/13$ را نشان می‌دهد.

۲.۲. تهیه نانوسیال و سیستم آزمایشگاهی

به منظور تهیه نانوسیالات گرافنی با غلظت 1% وزنی ابتدا 1 g گرم پودر کاملاً خشک گرافن (خالص و عاملدار شده) به طور جداگانه به 99 g گرم آب دیونیزه شده اضافه شد. با توجه به اینکه گرافن خالص در آب ناپایداری است به مخلوط حاوی گرافن خالص آب $1/5$ گرم سورفکتانت SDS تحت اختلاط اضافه شد. از آنجایی که سورفکتانت خود در تسریع فرایند هیدرات تأثیر مثبت و قابل توجهی دارد و به منظور بررسی عملکرد اصلی گرافن نانومتخلخل در فرایند هیدرات

با توجه به شکل (۲) ملاحظه می‌شود که فرایند اکسیداسیون گرافن در محیط اسیدی موجب شد که سطح گرافن دارای تعداد بیشتری تخلخل به صورت استونه‌ای و کروی با توزیع اندازه 18 تا 98 نانومتر شود. به عبارتی، عاملدار کردن گرافن موجب افزایش حفرات در گرافن نانومتخلخل شده است. این حفرات با اشکال مختلف، سایت‌های فعال بسیار مناسبی برای تشکیل هسته‌های هیدرات می‌باشند. همچنین وجود ترک، چین و چروک و نقایص ساختاری بر روی صفحات گرافن نانومتخلخل قابل رؤیت است. این موضوع موجب ایجاد ناهمگونی در محیط می‌شود و راندمان فرایند هسته‌زایی را تسریع می‌کند. وجود تخلخل‌های ناهمگون در سطح گرافن همچنین باعث افزایش سطح ویژه نانو ساختار شده است. این موضوع ضمن اینکه تطابق بسیار خوبی با نتایج سایر تحقیقات دارد [۱۳] با نتایج BET به دست آمده نیز مطابقت دارد؛ به طوری که ملاحظه



از دو نمونه شاهد استفاده شد. برای تهیه شاهد اول ۱/۵ گرم SDS به ۹۹ گرم آب اضافه شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۴۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. همچنین نمونه شاهد دوم نیز ۱۰۰ گرم آب دیونیزه خالص در نظر گرفته شد. مشخصات تهیه نمونه‌های شاهد و نانوسیالات مورد نیاز در جدول (۱) خلاصه شده است.

جدول ۱. وضعیت تهیه نمونه‌ها (نانوسیالات گرافنی و نمونه شاهد)

نمونه	گرافن نانومتخلخل (گرم)	گرافن نانومتخلخل عاملدار شده (گرم)	SDS (گرم)	آب دیونیزه (گرم)
G-NP	۱	-	۱/۵	۹۹
f-G-NP	-	۱	-	۹۹
SDS/آب	-	-	۱/۵	۹۹
آب خالص	-	-	-	۱۰۰

پالس الکتریکی و ارسال به نرم‌افزار انجام می‌شود. برای اندازه‌گیری فشار محفظه راکتور از یک فشارسنج مدل MAWP در محدوده عملکرد تا ۱۰۰ bar مجهز به سیستم پالس الکتریکی با دقت ± 0.01 bar استفاده شد که فشار لحظه‌ای را به نرم‌افزاری ارسال می‌کند. برای انجام فرایند تشکیل هیدرات، ابتدا محفظه درون راکتور شسته، تمیز و کاملاً خشک می‌شود. سپس مقدار ۱۰۰ گرم از نانوسیال آب/G-NP درون راکتور ریخته و درب آن بسته می‌شود و مقدار کافی از گاز طبیعی به راکتور تزریق می‌شود تا هوای محبوس درون راکتور به‌طور کامل تخلیه شود. سپس شیر خروجی راکتور بسته و گاز تا فشار ۱۰۰۰ psig به راکتور تزریق می‌گردد. هم‌زمان با برقراری سیستم سرمایش دمای محفظه راکتور تا دمای ۴ درجه سانتی‌گراد به آرامی کاهش می‌یابد. با رسیدن به فشار ۱۰۰۰ psig شیر ورودی راکتور بسته و زمان صفر در نظر گرفته می‌شود. در هر لحظه می‌توان به کمک رابطه $n=PV/zRT$ مقدار مول گاز درون راکتور را محاسبه کرد که در این رابطه Z ضریب تراکم‌پذیری گاز مورد استفاده بود و از معادله حالت پنگ رابینسون، قابل محاسبه است. در لحظه صفر، مقدار گاز در شرایط اولیه راکتور ۱/۵۸۷ مول به‌دست آمد. با گذشت زمان، مقدار افت فشار درون راکتور به‌صورت لحظه‌ای اندازه‌گیری و توسط نرم‌افزار ثبت شد. این افت فشار، ناشی از انحلال گاز درون نانوسیال و تشکیل کریستال‌های هیدرات و سپس رشد آنها می‌باشد. ملاحظه می‌شود که با گذشت زمانی معین، تغییرات فشار ناچیز شد و فرایند تشکیل هیدرات گازی به پایان رسید.

به‌منظور بررسی میزان پایداری نانوسیالات تهیه شده میزان رسوب نمونه‌ها پس از ۴۸ ساعت بررسی و پس از اطمینان از عدم رسوب، از آنها در فرایند تشکیل هیدرات استفاده گردید. فرایند تشکیل هیدرات گازی در یک راکتور استیل مدل Parr با حجم اولیه ۶۰۰ میلی‌لیتر انجام شد. برای کنترل دمای فرایند، راکتور درون یک ژاکت تعبیه شده که در آن مخلوط آب/الکل به‌عنوان ماده خنک‌کننده توسط یک سیرکولاتور (مدل RE-10 با دقت ± 0.1 K) در گردش می‌باشد. دو شیر سوزنی برای ورود و خروج گاز بر روی درب راکتور تعبیه شده و راکتور مجهز به یک هم‌زن مکانیکی چهار پره می‌باشد. این هم‌زن توسط یک الکتروموتور قادر است در محدوده ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ rpm تنظیم شود. شکل (۳) نمای شماتیک از سیستم آزمایشگاهی تشکیل هیدرات را نشان می‌دهد.



شکل ۳. سیستم آزمایشگاهی جامدسازی گاز

یکی از فاکتورهای مهم در استفاده از هیدرات برای ذخیره‌سازی و انتقال گاز ظرفیت ذخیره‌سازی گاز به شکل هیدرات است. این فاکتور معمولاً بر اساس نسبت

اندازه‌گیری دمای درون راکتور توسط یک سنسور دمایی با دقت ± 0.1 K مجهز به سیستم ثبت دما به‌صورت

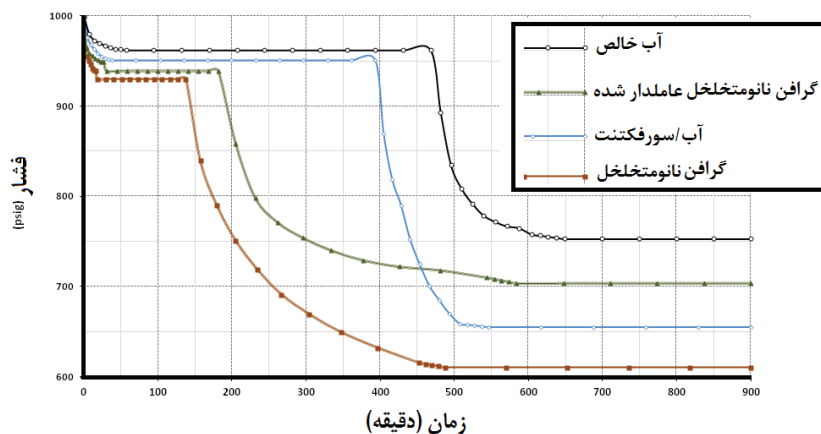
حجم گاز موجود در هیدرات در شرایط استاندارد به واحد حجم هیدرات بیان می‌شود. ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات معمولاً در شرایط استاندارد فشار اتمسفریک و دمای 15°C و از فرمول $PV=znRT$ محاسبه می‌شود که با اعمال مقادیر استاندارد رابطه $V=23.643*n$ حاصل می‌شود. با توجه به اینکه $n=m/Mw$ و $\rho=m/V$ خواهیم داشت $V/V=23.643\rho.c/Mw$ که در آن V/V حجم گاز به حجم هیدرات، ρ دانسیته هیدرات، c کسر مولی گاز درون هیدرات، Mw وزن مولکولی هیدرات می‌باشد. پس از ذخیره‌سازی گاز درون هیدرات پایداری آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. برای اینکه هیدرات در فشار نزدیک به فشار اتمسفریک پایدار باقی بماند، باید تا دمای 10°C سرد گردد؛ بنابراین به منظور بررسی میزان پایداری هیدرات تشکیل یافته پس از اتمام فرایند تشکیل هیدرات،

دمای راکتور به 10°C - کاهش می‌یابد و برای رسیدن به سیستم به تعادل در این دما به مدت ۱ ساعت زمان داده می‌شود. طی این زمان، تغییرات فشار ثبت شد و مقدار گاز آزاد شده در اثر تجزیه هیدرات از رابطه $n=PV/zRT$ محاسبه و به صورت درصد تجزیه هیدرات گزارش گردید.

۳. بحث و نتایج

۳.۱. تأثیر گرافن بر فرایند هسته‌زایی گاز

فرایند تشکیل هیدرات برای هر چهار نمونه سیال تهیه شده در جدول (۱) در شرایط کاملاً یکسان انجام شد. نتایج حاصل از اثر گرافن نانومتخلخل خالص با نمونه شاهد آب خالص و نتایج گرافن نانومتخلخل عاملدار شده با نمونه شاهد آب حاوی سورفکتانت به دست آمده و در شکل (۳) با یکدیگر مقایسه شده است.



شکل ۴. تغییرات فشار و دما در فرایند هسته‌زایی با گذشت زمان

که فرایند عاملدار کردن تنها $2/5\%$ زمان انحلال را کاهش می‌دهد که مقدار بسیار ناچیزی است؛ بنابراین فرایند عاملدار کردن به تنهایی تأثیر قابل توجهی بر زمان فرایند انحلال نمی‌گذارد. به عبارتی، تغییر خواص سطحی و مورفولوژیک گرافن، تأثیر مجزایی بر کاهش مقاومت انتقال جرم ندارد و گرافن خود ذاتاً تا حدی این مقاومت را کاهش می‌دهد.

در هر فشار، میزان گاز باقیمانده در راکتور با استفاده از رابطه پنگ رابینسون قابل محاسبه است و در نتیجه، تعداد مول‌های گاز طبیعی که وارد سیال شده‌اند تا در فرایند هسته‌زایی شرکت کنند را می‌توان محاسبه کرد. مشاهده می‌شود که گرافن مقدار گاز جذب شده را در فرایند انحلال ۴۵ برابر افزایش می‌دهد در حالی که سورفکتانت ۲۱ برابر افزایش نشان می‌دهد. فرایند عاملدار کردن گرافن نیز در

با توجه به شکل (۴) تغییراتی که در افت فشار راکتور در کمتر از یک ساعت اول برای کلیه نمونه‌ها اتفاق افتاده است ناشی از فرایند انحلال جزئی گاز طبیعی درون نانوسیال و همچنین کاهش دمای راکتور بود که مقادیر مربوط به هر نمونه در جدول (۲) آمده است. فرایند انحلال اشباع شدن سیال درون راکتور از گاز بالاسری خود می‌باشد؛ بنابراین کاهش زمان انحلال در اثر کاهش مقاومت انتقال جرم ناشی از نفوذ بیشتر مولکول‌های گاز درون سیال می‌باشد؛ از این رو یکی از اهداف فرایند تشکیل هیدرات، کاهش زمان فرایند انحلال است. مشاهده شد که گرافن به تنهایی $67/2\%$ فرایند انحلال گاز را تسریع می‌کند در حالی که سورفکتانت $33/3\%$ این زمان را کاهش می‌دهد. همچنین با توجه به کاهش $30/8\%$ زمان انحلال توسط گرافن عاملدار شده نتیجه می‌شود



زمان القا شد؛ بنابراین مشاهده می‌شود که فرایند عاملدار کردن گرافن تأثیر منفی بر زمان القا دارد. یکی از دلایل این موضع، تغییر ساختار گرافن توسط فرایند عاملدار کردن می‌باشد؛ به طوری که فرایند اکسیداسیون باعث می‌شود گرافن از ساختار خالص به ساختار اکسید گرافن تبدیل شود؛ بنابراین گروه‌های عاملدی کربوکسیل بر لبه‌ها و سطح گرافن پیوند برقرار می‌کنند و با ایجاد ممناعت فضایی، مانع از دسترسی سایت‌های فعال سطح گرافن به مولکول‌های گاز می‌شود؛ در این صورت وجود مقاومت انتقال جرم، مانع از رسید سریع‌تر مولکول‌های گاز با سطح گرافن و موجب افزایش زمان القا می‌شود.

مقدار جذب گاز شده در فرایند انحلال، تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای نداشته است؛ بنابراین عاملدار کردن گرافن در زمان و مقدار گاز حل شده در سیال، تأثیر نداشته است و فقط حضور ذرات گرافنی باعث بهبود زمانی و مقداری فرایند انحلال شده است. پس از فرایند انحلال، افت فشار به صورت موقتی ثابت می‌شود و گازهای حل شده هسته‌های هیدرات را تشکیل می‌دهند. همچنین مطابق شکل (۴) پس از گذشت مدتی مشاهده شد که دوباره فشار راکتور افت پیدا کرده است.

ملاحظه شد که گرافن خالص، زمان القا را ۷۱٪ کاهش می‌دهد در حالی که سورفکتنت تنها ۱۳/۶٪ کاهش را نشان می‌دهد. از طرفی، عاملدار کردن گرافن باعث کاهش ۴۹/۷٪

جدول ۲. تأثیر نمونه‌ها بر فرایند هسته‌زایی

نمونه	آب خالص	گرافن نانومتخلخل عاملدار شده	آب/سورفکتنت	گرافن نانومتخلخل
زمان انحلال (دقیقه)	۵۷/۰	۳۰/۸	۳۸/۰	۱۸/۷
درصد کاهش زمان انحلال	-	۴۶/۰	۳۳/۳	۶۷/۲
میزان انحلال (مول)	۰/۰۰۱	۰/۰۴۵	۰/۰۲۱	۰/۰۶۳
زمان القا (دقیقه)	۴۱۱	۱۵۰/۷	۳۵۵/۱	۱۱۹/۱
درصد کاهش زمان القا	-	۶۳/۳	۱۳/۶	۷۱
مدت زمان تشکیل هیدرات (دقیقه)	۶۰۴	۵۴۳/۵	۵۰۷/۴	۴۵۲/۵
درصد کاهش زمان تشکیل هیدرات	-	۱۰/۰	۱۶/۰	۲۵/۱
فشار تعادلی (psig)	۷۵۸/۰	۷۱۰/۰	۶۵۸/۷	۶۱۵/۲

خود را بر میزان ذخیره‌سازی و پایداری هیدرات نشان می‌دهد.

۳.۲. بررسی ظرفیت ذخیره‌سازی و پایداری گاز

با توجه به ترکیب گاز طبیعی مورد استفاده، جرم مولکولی هیدرات تشکیل شده $17/8 \text{ kg/kmol}$ و دانسیته آن $910/41 \text{ kg/m}^3$ به دست آمد که با جای‌گذاری در معادله ظرفیت هیدرات گازی رابطه $V/V=1209c$ برای محاسبه ظرفیت ذخیره‌سازی به دست آمد و نتایج ذخیره‌سازی بر اساس آن در جدول (۳) بیان شده است.

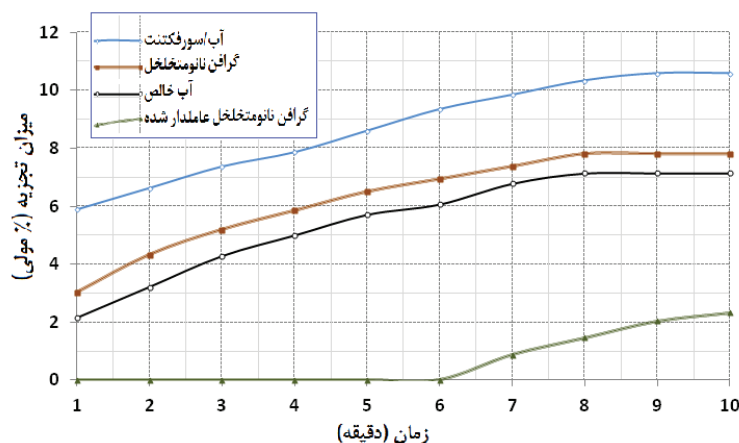
افت فشار دوم راکتور مربوط به تشکیل هیدرات می‌باشد. سپس تغییرات فشار نسبت به زمان بسیار ناچیز می‌شود. ملاحظه شد که به‌طور کلی گرافن خالص ۱۰٪ زمان فرایند هیدرات را کاهش می‌دهد و عملکرد آن با حضور سورفکتنت به صورت سری می‌شود و تا ۲۵٪ زمان کل فرایند را کاهش می‌دهد. بنابراین عاملدار کردن گرافن اگرچه موجب حذف سورفکتنت در سیستم می‌شود خود موجب کاهش مقاومت انتقال جرم و انتقال حرارت می‌گردد و فرایند تشکیل هیدرات را در مرحله انحلال و هسته‌زایی تسریع می‌کند. این موضوع نتایج

جدول ۲. تأثیر نمونه‌ها بر فرایند هسته‌زایی

نمونه	آب خالص	گرافن نانومتخلخل عاملدار شده	آب/سورفکتنت	گرافن نانومتخلخل
مول هیدراته شده	۰/۳۹۱	۰/۴۷۹	۰/۵۷۰	۰/۶۴۷
حجم ذخیره‌سازی	۸۵/۳	۱۰۵/۳	۱۲۴/۳	۱۴۲/۴
افزایش ذخیره‌سازی (%)	-	۲۳/۵	۴۵/۷	۶۷/۰

با توجه به جدول (۳) ملاحظه می‌شود که حضور ۱٪ وزنی گرافن نانومتخلخل ذخیره‌سازی گاز درون هیدرات را تا ۲۳/۵٪ افزایش داده است. به طوری که مقدار آن را از ۸۵/۳ واحد حجم به ۱۰۵/۳ واحد حجم رسانیده است. این امر به دلیل افزایش مقدار گاز حل شده درون سیال طی فرایند انحلال می‌باشد؛ زیرا گرافن موجب افزایش ۴۵٪ برابری میزان گاز حل شده در سیال شده بود. از این رو با افزایش دو برابری در فرایند انحلال می‌توان یک حجم ظرفیت ذخیره‌سازی را ارتقا داد. نکته قابل توجه، تأثیر سری گرافن و سورفکتانت‌ها بر فرایند تشکیل هیدرات و حجم ذخیره‌سازی است که بیانگر یک عملکرد متفاوت بین آن دو است؛ بنابراین حضور هم‌زمان هر دو در فرایند هیدرات هم‌پوشانی با یکدیگر ندارد و تأثیر نهایی مجموع اثر هر دو

می‌باشد. به طوری که سورفکتانت با کاهش مقاومت انتقال جرم موجب انحلال بیشتری از گاز درون سیال می‌شود و گرافن با خواص سطحی و تخلخل موجود، توانایی نگهداری گاز بیشتر جذب شده را مطابق یک الگوی شبکه‌ای نشان می‌دهد. برای بررسی میزان پایداری هیدرات تشکیل شده پس از خاتمه فرایند هیدرات، ابتدا دمای راکتور توسط سیرکولاتور تا 10°C - کاهش می‌یابد سپس شیر خروجی راکتور باز شد تا گازهای اضافی راکتور خارج گردد و فشار راکتور به فشار اتمسفریک تقلیل یابد. سپس، زمان صفر در نظر گرفته شد و در طول مدت ۱۰ ساعت، فشار نسبی داخل راکتور به صورت لحظه‌ای، ثبت شد. درصد تجزیه هیدرات گرافن نانومتخلخل با نمونه شاهد مقایسه گردید که در شکل (۵) آمده است.



شکل ۵- نرخ تجزیه گاز جامد در نمونه‌های مورد آزمایش (فشار اتمسفریک و دمای 10°C)

مطابق شکل (۵) مشاهده می‌شود که حضور سورفکتانت باعث افزایش ناپایداری هیدرات شده است و حضور گرافن موجب شده شدت ناپایداری هیدرات کاهش یابد؛ به طوری که حضور تنها گرافن، مانع از تجزیه هیدرات تا ۶ ساعت شده است. از این رو عملکرد سورفکتانت بر فرایند تشکیل هیدرات به صورت مقطعی است و اگرچه پارامترهای فرایند هیدرات را بهبود داده ولی تأثیر منفی بر بقا آن داشته است؛ در حالی که عملکرد گرافن بر فرایند هیدرات مقطعی نمی‌باشد و ساختار دو بعدی آن موجب پایداری بیشتر در کنار افزایش حجم ذخیره‌سازی شده است. از این رو نتیجه می‌شود که هیدرات گازی با حضور گرافن نانومتخلخل دارای پایداری خوبی است. این موضوع به دلیل پدیده شبکه‌ای شدن گرافن نانومتخلخل درون سیال می‌باشد؛ زیرا شبکه کربنی، موجب استحکام ساختار هیدرات آبی می‌شود و در نتیجه، مقاومت آن را برای

تجزیه شدن افزایش می‌دهد؛ به عبارتی این شبکه کربنی به‌عنوان یک اسکلت قوی، ساختار هیدرات را تقویت می‌کند.

۴. نتیجه‌گیری

با توجه به اینکه سورفکتانت فقط در مرحله تشکیل هیدرات، تأثیر مثبتی دارد ولی موجب ناپایداری بیشتر آن می‌شود و همچنین تأثیر مجزا و مثبت گرافن متخلخل بر فرایند تشکیل، ذخیره‌سازی و پایداری هیدرات نتیجه می‌شود که حضور سورفکتانت‌ها در فرایند هیدرات، نتایج نهایی قابل قبول را در مقایسه با گرافن نداشته است؛ به طوری که اگرچه سورفکتانت SDS ۴۵/۷٪ ظرفیت ذخیره‌سازی را افزایش و عملکردی بهتر از گرافن را از خود نشان می‌دهد ولی هنگام استفاده هم‌زمان با گرافن تأثیرات مضاعفی را فاکتورهای فرایند هیدرات و از جمله حجم ذخیره‌سازی



- [5]. Sun Z., Wang R., Ma R., Guo K., Fan S., Natural gas storage in hydrate with the presence of promoters, *Energy Conversion and Management*, 44, (2003), pp. 2733-2742.
- [6]. Link D.D., Ladner E.P., Elsen H.A., Taylor Ch.E., Formation and dissociation studies for optimizing the uptake of methane by methane hydrates, *Fluid Phase Equilibria*, 211, (2003), pp. 1-10.
- [7]. Li J., Liang D., Guo k., Wang R., Fan S., Formation and dissociation of HFC134a gas hydrate in nano-copper suspension, *Energy Conversion Management*, 47, (2006), pp. 201-210.
- [8]. Pourmand S., Abdouss M., Rashidi A., Fabrication of nanoporous graphene by chemical vapor deposition (CVD) and its application in oil spill removal as a recyclable nanosorbent, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, in Press, Corrected Proof, (2014).
- [9]. Park S., Lee S., Kim N., Effect of multi-walled carbon nanotubes on methane hydrate formation, *Industrial and Engineering Chemistry*, 16, (2010), pp. 551-555.
- [10]. Fu M., Jiao Q., Zhao Y., Lia H., Vapor diffusion synthesis of CoFe₂O₄ hollow sphere/graphene composites as absorbing materials, *J. Mater. Chem. A*, 2, (2014), PP. 735-744.
- [11]. Shaw Y.T., Kee S.L., Siti K.K., Wan Ramli W.D., Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterization, *Chemical Engineering Journal*, 251, (2014), pp. 422-434.
- [12]. S.H. Huh, in: S. Mikhailov (Ed.), *Physics and Applications of Graphene Experiments*, Ivana Lorkovic, India, 2011, pp. 74-79.
- [13]. Yuan W., Li B., Li L., A green synthetic approach to graphene nanosheets for hydrogen adsorption, *Appl. Surf. Sci.*, 257, (2011), pp. 10183-10187.

بر جای می‌گذارد. این موضوع بیانگر آن است که گرافن عملکردی متفاوت از سورفکتانت‌ها دارد؛ از جمله اینکه با افزایش هدایت حرارتی، سیال مقاومت، انتقال حرارت را کاهش می‌دهد که تأثیری پایا با مقاومت انتقال جرم دارد. سورفکتانت‌ها اگرچه اغلب با کاهش کشش سطحی باعث کاهش مقاومت جرم می‌شوند ولی تأثیر بر فرایندهای هسته‌زایی نخواهد داشت و ساختار نانویی و منحصربه‌فرد گرافن نانومتخلخل باعث تسریع و بهبود راندمان فرایند هسته‌زایی در مدت‌زمان القا می‌باشد.

حال به منظور حذف سورفکتانت از فرایند هیدرات استفاده از فرایند عامل‌دار کردن گرافن نتیجه و پیشنهاد می‌شود؛ زیرا گرافن عامل‌دار شده تأثیر قابل‌توجهی بر فرایند هیدرات و پایداری آن دارد و می‌تواند جایگزین بسیار خوبی برای سورفکتانت‌ها باشد. گرافن نانومتخلخل موجب شده‌اند که فرایند هسته‌زایی با تعداد بیشتری از هسته‌های ناهمگن رشد کند و در نتیجه، گاز بیشتری به‌صورت کریستال‌های هیدرات درون مولکول‌های آب جای بگیرند؛ بنابراین گرافن نانومتخلخل علاوه بر اینکه در ظرفیت ذخیره‌سازی، تأثیر مثبت داشته‌اند نقش محافظتی خوبی از هیدرات را نیز ایجاد کرده‌اند و در مقابل تجزیه شدن هیدرات لایه مقاوم تشکیل داده‌اند.

۵. مراجع

- [1]. John Carroll, *Natural gas hydrates: a guide for engineers*, Second Edition, ISBN-10: 0750684909, Gulf Professional, USA, 2009.
- [2]. Miata K., T. Okui, H. Hirayama, M. Ihara, A challenge to high-rate industrial production of methane hydrate, 4th international Conference on Gas Hydrates, Yokohama, (2002).
- [3]. K. Bando, T. Okui, M. Ihara, H. Nagayasu, T. Kimura, Concept of Gas Hydrate Chain for Natural Gas Transportation and Development of Gas Hydrate Production System, *Proceedings of 12th Oil, Gas and Petrochemicals*, Tehran, (2003)
- [4]. Han X., Wang S., Chen X., Liu F., Surfactant Accelerates Gas Hydrate Formation, *Fourth International Conference on Natural Gas Hydrates*, Yokohama, (2002)

Accelerating the nucleation process nonporous materials in gas storage

Ahmad Ghozatloo*

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

Corresponding Author, Email: ghozatlooa@ripi.ir

Abstract

The nucleation process in solid natural gas storage is one of the key steps in the storage capacity and stability under environmental conditions. The gas storage conditions can be improved by controlling this stage. In this research, we tried to use nonporous materials in order to obtain the thermal properties of nanoparticles in the stability of solid gas and use of its porosity in nanoscale dimensions to increase the storage capacity. Therefore, the use of pure and functional nanoparticle graphene into nanofluid was evaluated and the results were compared with each other. The gas solidification process was carried out at a concentration of 1% wt. of graphene at 1000 psig and 4 °C.

The results were compared with a control sample containing water/surfactant and a pure water sample, and it was observed that the functionalizing process by removing surfactant would ultimately lead to better performance. Graphene itself reduced the process of dissolution by 67.2% and induction time to 71% and increased the storage value by 67%.

It is also seen that the graphene nanoparticulate plays the same role in storing gas as surfactant, with the difference that it increases stability. This is while surfactant decreases this stability and increases the rate of gas dissolution.

Keywords: Nucleation, Graphene, Nanoparticles, Storage, Gas.

