

تأثیر مورفولوژی گرافن بر غنی‌سازی هیدرات گاز طبیعی

احمد قضاatلو

استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

پیام‌نگار: ghozatlooa@ripi.ir

چکیده

در این تحقیق، روش نوین فرایند غنی‌سازی گاز طبیعی موازی با فرایند تشکیل هیدرات گازی معرفی شده و تأثیر نانوساختارهای گرافنی شامل نانوصفحات گرافنی، گرافن نانومتخلخل و گرافن هامرز بر این فرایند بررسی شده است. ابتدا نانوصفحات گرافنی به دو روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD) و هامرز، سنتز و پس از آن نانوصفحات گرافنی و گرافن نانومتخلخل، عامل دار شدند تا اثر آن‌ها بر فرایند نیز سنجیده شود. سپس ساختار کریستالی و هندسی همه‌ی نانوساختارها با آنالیزهای FTIR، XRD، SEM و BET بررسی شد. در ادامه، نانوسیال‌هایی حاوی ۱٪ وزنی از نانوساختارها تهیه و در فرایند تشکیل هیدرات گاز طبیعی حاوی ۹۲٪ متان تحت شرایط ۶/۹ kPa و ۴°C استفاده شد. برای مقایسه نتایج از نمونه شاهد حاوی ۱۰۰ گرم آب دیونیزه استفاده شد. پس از تشکیل هیدرات، با افزایش تدریجی دمای راکتور و تجزیه ۹۵٪ از هیدرات تشکیل شده، از گاز طبیعی نمونه‌گیری و با آنالیز GC، ترکیبات آن مشخص و با گاز اولیه مقایسه شد. نتایج به‌دست‌آمده گویای افزایش ۳/۴۸ و ۴/۰۶ درصدی متان و حذف ترکیبات خورنده همچون دی‌اکسیدکربن، به ترتیب در حضور گرافن نانومتخلخل و گرافن نانومتخلخل عامل‌دار شده است.

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۹/۲۴

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۷/۰۶

شماره صفحات: ۱۷ تا ۲۶

کلیدواژه‌ها: گرافن، غنی‌سازی، هیدرات، پایداری.

۱. مقدمه

فراوانی دارد. از جمله این موارد نانوساختارهای کربنی مهندسی شده در فرایندهای تبدیل، ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی است که نتایج چشم‌گیری به دنبال داشته است [۱]. ساختارهای هیدرات گازی که در دماهای پایین و فشار زیاد، درون ساختارهای مختلف، از اشکال مولکول‌های آب تشکیل می‌شود، برای ذخیره‌سازی گاز طبیعی به عنوان یک راه‌کار مناسب شناخته شده است. چراکه این روش علاوه بر ایمنی بالا، یک روش دوست‌دار محیط زیست است و

نانوتکنولوژی در قالب نانوساختارها با ویژگی‌های مهندسی شده، در بسیاری از حوزه‌ها از جمله انرژی و انتقال و ذخیره‌سازی آن، از تکنولوژی‌های کارآمد است [۱]. سطح بسیار زیاد این ساختارها در کنار پیوندپذیری آن‌ها با گروه‌های عاملی مختلف موجب شده ویژگی‌های جدیدی را در پدیده‌های مختلف ایجاد کنند که مزایای

* تهران، پژوهشگاه صنعت نفت

Archive of SID

سطحی گرافن به بررسی کارکرد گرافن مهندسی شده در فرایند تشکیل هیدرات پرداخته شود. همچنین سعی شده به کمک ایجاد مقاومت‌های انتقال جرم در بخش ساختاری هیدرات به وسیله نانوساختارهای گرافنی ضمن بهبود حجم ذخیره‌سازی گاز درون هیدرات، پایداری آن را نیز بهبود داد.

۲. مواد و نانوساختارها

فویل مسی ۲۵ میکرونی، پرمنگنات پتاسیم و پودر گرافیت با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت آلدریچ و اسید استیک، اسید سولفوریک، آب اکسیژنه و سورفکتنت سدیم دودسیل سولفات^۱ در گرید خالص از شرکت مرک آلمان خریداری شد. گاز طبیعی حاوی ۹۲/۶۷٪ متان به صورت ترکیبی تهیه و به عنوان خوراک فرایند استفاده شد؛ ترکیبات این گاز در جدول (۱) بیان شده است.

بر اساس ترکیب گاز خوراک جدول (۱)، وزن مولکولی گاز، $17/3 \text{ g/g.mol}$ به دست آمد که مطابق نمودار عمومی تشکیل هیدرات گازی [۹]، دمای ۴ درجه سلسیوس و فشار ۶/۹ kPa برای فرایند تشکیل هیدرات انتخاب شد. برای سنتز گرافن اولیه از روش رسوبدهی بخار شیمیایی^۲ روی بستر مس در دمای ۱۰۵۰ درجه سلسیوس مطابق مرجع [۸] اقدام شد. گرافن نانومتخلخل از منبع متان و به روش رسوبدهی بخار شیمیایی در اتمسفر هیدروژن روی بستر کاتالیستی در دمای 1050°C به مدت ۳۰ دقیقه سنتز شد. ذرات باقی‌مانده کاتالیست طی فرایند شست‌وشوی اسیدی انجام می‌شود [۱۰]. گرافن هامرز نیز از اختلاط پودر گرافیت با سولفوریک اسید غلیظ در دمای صفر درجه و اضافه کردن پرمنگنات پتاسیم تحت اختلاط شدید به دست آمد. با پایان اختلاط، مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 40°C قرار گرفته و با

می‌تواند حجم نسبتاً خوبی از گاز را انتقال دهد [۲]. گرافن به عنوان جدیدترین عضو از گروه نانوساختارهای کربنی هیبریدی شکل، یک شبکه مسطح و پیوسته کربنی دارد که به خاطر قابلیت تغییر در خواص سطحی با حفظ ویژگی‌های اصلی خود، مورد توجه تحقیقات علمی قرار گرفته است [۳]. این نانوساختار دوبعدی در زمینه تبدیل و ذخیره‌سازی انرژی بسیار پرکاربرد شناخته می‌شود [۱]. چنان که به دلیل قابلیت تغییر هندسی در ساختار خود، خواص جدیدتری از جمله پایداری بیشتر در هیدرات تشکیل شده، ایجاد کرده است [۴]. گرافن با استحکام ساختارهای یخی شکل از مولکول‌های آب در فرایند تبدیل گاز به هیدرات جامد نتایج خوبی به دنبال داشته است. به طوری که با افزایش کریستالیتی مولکول‌های آب موجب افزایش پایداری و حجم ذخیره‌سازی گاز شده و همچنین در تسریع فرایند تشکیل هیدرات از طریق ساز و کار شکل‌گیری تک کریستال در مرحله هسته‌زایی نیز نقش موثری دارد [۵]. کاربرد اصلی هیدرات گازی، انتقال گاز به مناطق هدف با دسترسی سخت‌تر و یا عرضه گاز به عنوان سوخت در حوزه‌های مصارف کم است. همچنین هیدرات گازی برای طی مسافت تا رسیدن به نقاط هدف باید پایداری کافی برابر تجزیه شده داشته باشد تا بتواند هدف اصلی را برآورده کند؛ در حالی که طی مسیر، بر اساس ناپایداری بخشی از گاز محبوسی خود را آزاد کند، میزان حجم گاز انتقال یافته کاهش می‌یابد و کاربرد آن از لحاظ اقتصادی و صنعتی قابل توجه نیست [۶]. در صنعتی شدن روش هیدرات سه عامل زمان فرایند تشکیل، حجم ذخیره‌سازی و میزان پایداری هیدرات موثر است. نتایج تحقیقات نشان داده که نانوساختارهای گرافنی عامل دار شده به وسیله گروه‌های عاملی مستر بر نقاط سطحی و لبه‌های خود سایت‌های فعال بیشتری را در فرایند هسته‌زایی فراهم کرده و موجب تسریع تشکیل هیدرات می‌شوند [۷ و ۸]. از این رو در این مقاله سعی شده با تغییر ویژگی‌های

جدول ۱. ترکیب گاز طبیعی خوراک فرایند هیدرات

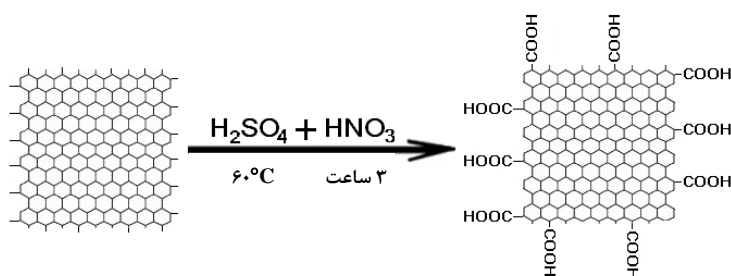
اجزا	متان	اتان	پروپان	ایزوبوتان	بوتان	ایزوپنتان	نرمال پنتان	نیتروژن	CO ₂	اکسیژن	ناخالصی
(/.)	۹۲/۶۷	۳/۱۳	۱/۰۸	۰/۳۵۱	۰/۲۲۴	۰/۲۱۳	۰/۱۱۹	۰/۲۱۳	۰/۸۱۲	۰/۷۱۹	۰/۴۶۹

عامل‌دار شده در آن 45°C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده و کاملاً خشک شد [۱۲]. شماتیک فرایند اصلاح سطحی در شکل (۱) آمده است.

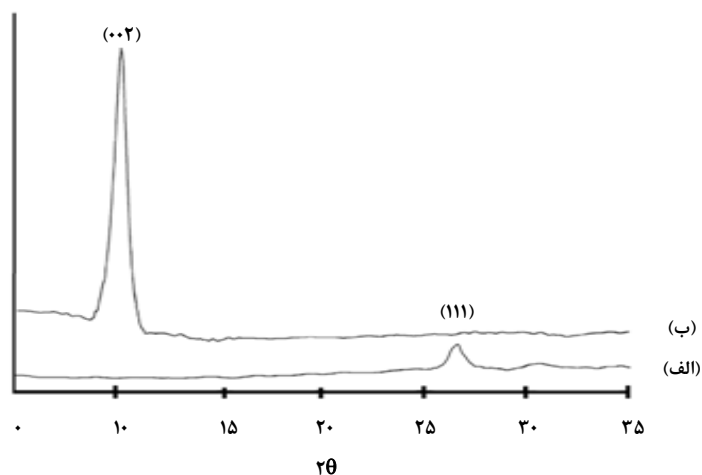
۳. آنالیز ساختاری

برای بررسی ساختار گرافن از آنالیزهای BET، FTIR، XRD و تصویر SEM استفاده شد. در طیف XRD نانوصفحات گرافنی، یک پیک کوتاه و نسبتاً پهن در ناحیه $2\theta/5$ درجه مربوط به دسته صفحات (۰۰۲) با فاصله 0.34 نانومتر و اکسید گرافن، یک پیک بلند و باریک در ناحیه 11 درجه مربوط به دسته صفحات (۱۱۱) می‌دهد. در شکل (۲) هر دو پیک به خوبی آشکار شده است. بنابراین ساختار کریستالی گرافن و اکسید گرافن به خوبی تشکیل شده است و نبود نویز در این طیف‌ها نشان‌دهنده خلوص بالای گرافن و نداشتن ناخالصی در ساختار گرافن است.

اضافه کردن آب مقطر تحت دمای 95°C رقیق‌سازی می‌شود؛ در نهایت با اضافه کردن آب اکسیژنه رنگ محلول متمایل به زرد می‌شود. برای حذف یون‌های فلزی، شست‌وشو با اسید کلریدریک انجام می‌شود. پس از شست‌وشوی محلول با آب مقطر و فیلتراسیون کیک، گرافن هامرز جداسازی و در آن خشک می‌شود [۱۱]. برای بررسی اثر عامل‌دار کردن نانوساختارهای گرافن بر فرایند غنی‌سازی هیدرات گازی، نانوصفحات گرافنی و گرافن نانومتخلخل تحت فرایند اصلاح سطحی قرار گرفتند. بدین ترتیب که ابتدا 8 میلی‌لیتر از اسید نیتریک با 24 میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ مخلوط شد. سپس 2 گرم از نانوساختار گرافنی به آرامی حین هم‌زدن، به محلول اضافه شد و به مدت 3 ساعت در حمام اولتراسونیک با دمای 60°C قرار داده شد تا محیط اسیدی موجب ایجاد رادیکال‌های کربوکسیل روی نانوساختار گرافنی شود. سپس محلول با آب مقطر و فرایند فیلتراسیون شست‌وشو داده شد تا pH آن خنثی شود. گرافن



شکل ۱. شماتیک فرایند اصلاح سطحی گرافن.

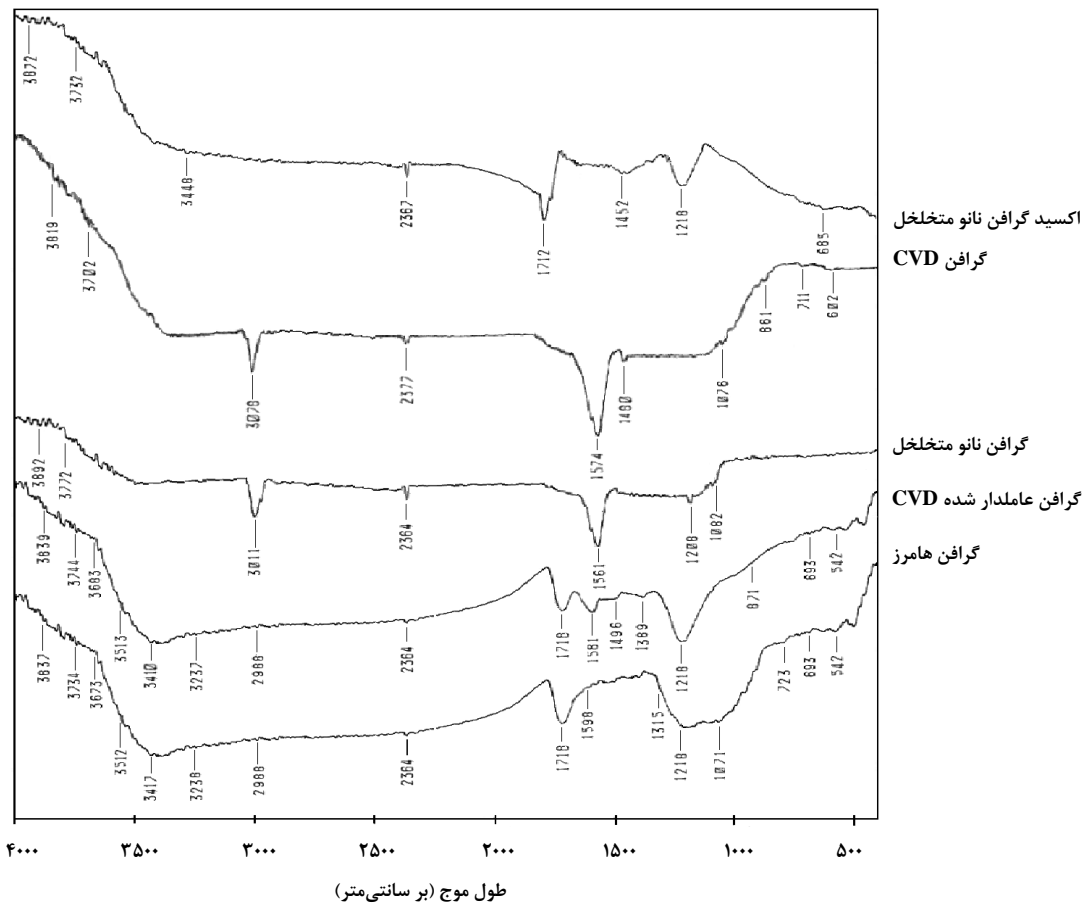


شکل ۲. طیف XRD: (الف) نانوصفحات گرافنی، (ب) گرافن هامرز.

پیوند کشتی (C=O)، به عنوان یک شاخص محسوب می‌شود که با حضور آن‌ها تشکیل گروه‌های کربوکسیل (COOH) تأیید می‌شود [۱۳]. پیک‌های نواحی 3417cm^{-1} ، 1718cm^{-1} و 1218cm^{-1} در طیف هامرز به ترتیب مربوط به گروه هیدروکسیل (O-H)، ارتعاشات گروه C=O، ارتعاشات گروه C-O و ارتعاشات رزونانسی گروه C-O است [۱۴]. پیک شاخص 1561cm^{-1} در طیف (G-NP) به ترتیب مربوط به پیوند دوگانه (C=C) از ساختار حلقوی گرافن نانومتخلخل است. پیک‌های 1218cm^{-1} و 1079cm^{-1} در طیف (f-G-NP) به ترتیب مربوط است به پیوند یگانه (C-O) و پیوند (C=O) و گروه‌های هیدروکسید (OH) که با حضور آن‌ها ساختار اکسید گرافن نانومتخلخل اثبات می‌شود.

برای طیف FTIR، گرافن سنتز شده به طور کاملاً خشک ابتدا کوبیده و نرم شده و سپس با پودر برومید پتاسیم مخلوط و رقیق شد. سپس مخلوط پودری به شکل قرص درآمده و در دستگاه آنالیز قرار گرفت. طیف FTIR گرافن نانومتخلخل سنتز شده در شکل (۳) آمده است.

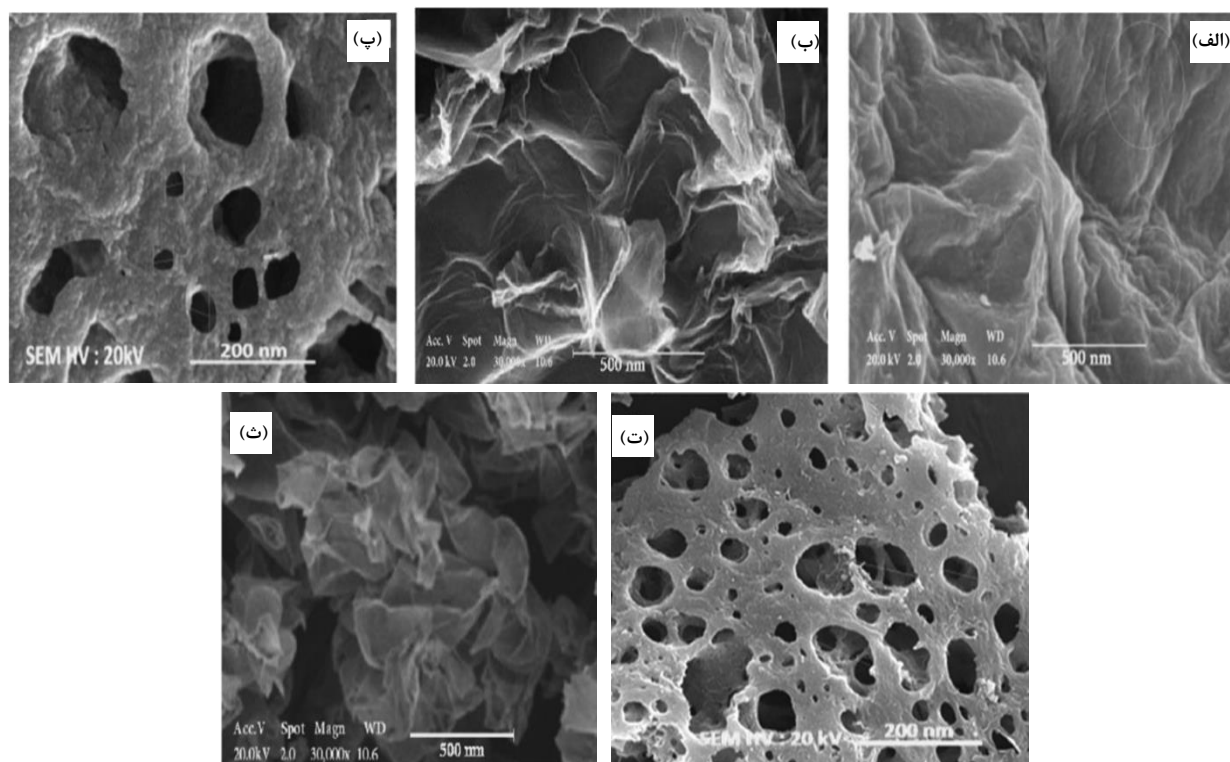
در طیف FTIR گرافن خالص (G-CVD) پیک ناحیه 1570cm^{-1} مربوط به ساختار آروماتیکی ناشی از پیوند دوگانه کربن به خوبی آشکار شده است که نشان‌دهنده ساختار گرافن بدون حضور گروه‌های عاملی است. پیک‌های 1218cm^{-1} و 1079cm^{-1} در طیف (f-G-CVD) به ترتیب مربوط است به پیوند یگانه (C-O) و پیوند رزونانسی (C-O) و گروه‌های هیدروکسید (OH) ولی پیک 1735cm^{-1} که مربوط است به



شکل ۳. طیف FTIR نانو ساختارهای گرافنی.

هامرز به ترتیب $۳۴۰/۹$ ، $۱۰۰۸۹/۸$ ، $۹۶۳/۲$ ، $۳۰۵/۲$ ، $۲۲۵/۷\text{m}^2/\text{g}$ است. نتایج نشان می‌دهد که میزان تخلخل گرافن نانومتخلخل از دیگر گونه‌ها بیشتر بوده به طوری که زمانی که تحت فرایند عامل‌دار شدن قرار گرفته است، تخلخل آن افزایش یافته است. همچنین مشاهده می‌شود که تخلخل اکسید گرافن هامرز از اکسید گرافن اسیدی و گرافن خالص بیشتر است. این نتایج با مشاهدات به‌دست‌آمده از تصاویر SEM به طور کامل همخوانی دارد و آن‌ها را تأیید می‌کند. همچنین تخلخل افزایش‌یافته در گونه‌های عامل‌دار را می‌توان به خاطر جهت‌گیری‌های فضایی گروه‌های عاملی دانست؛ به طوری که نوعی تخلخل کاذب در نانوساختار ایجاد می‌کند. لازم به ذکر است که میزان سطح ویژه گونه‌ها، نشانگر میزان سطح فعال شرکت‌کننده در فرایند هسته‌زایی ناهمگن هیدرات‌ها است و از این لحاظ اهمیت دارد.

تصاویر SEM نانوساختارهای گرافنی گرفته شد که در شکل (۴) آمده و ملاحظه می‌شود که سطح نانوصفحات گرافنی خالص (الف)، سطح چروکیده و تا خورده و زبر دارد. در قسمت (ب) ملاحظه می‌شود که محیط اسیدی باعث تیزتر شدن لبه‌ها و خشن‌تر شدن سطح گرافن شده است. در قسمت (ج) وجود حفرات با اندازه و شکل‌های مختلف مشاهده می‌شود که ساختار متخلخل سطح گرافن را نشان می‌دهد. در قسمت (د) محیط اسیدی ضمن زبرتر کردن سطح گرافن متخلخل باعث تغییر شکل حفرات و بزرگ‌تر شدن آن‌ها شده و لبه‌های داخلی این حفرات نیز تیزتر شده است. در تصویر قسمت (ه) نشان داده شده که اکسید گرافن هامرز سنتز شده به صورت لایه‌های جدا از هم با سطوح چروکیده و تاخورده است. همچنین آنالیز BET برای مقایسه میزان سطح در دسترس هر نانوساختار، بررسی و مشاهده شد که سطح ویژه گرافن، اکسید اسیدی گرافن، گرافن نانومتخلخل، گرافن عامل‌دار شده و گرافن



شکل ۴. تصویر SEM از (الف) نانوصفحات گرافنی، (ب) نانوصفحات گرافنی عامل‌دار شده، (پ) گرافن نانومتخلخل، (ت) گرافن نانومتخلخل عامل‌دار شده، (ث) اکسید گرافن هامرز.

به آرامی کاهش می‌یابد. با رسیدن به فشار ۶/۹ kPa، شیر ورودی راکتور بسته و زمان، صفر در نظر گرفته می‌شود. با روشن کردن سیرکولاتور، سیال خنک‌کننده در ژاکت راکتور جریان پیدا می‌کند و دمای راکتور کاهش می‌یابد. هنگامی که دمای راکتور تنظیم شد، همزن روشن شده و در هر لحظه دما و فشار، با حس‌گر دما و حس‌گر فشار اندازه‌گیری می‌شود. پردازنده، پالس‌های الکتریکی را دریافت کرده و داده‌های زمان-دما-فشار را به کامپیوتر ثبات منتقل می‌کند.

در هر لحظه می‌توان به کمک رابطه $n=PV/zRT$ ، مقدار مول گاز درون راکتور را محاسبه کرد؛ که در آن z ضریب تراکم‌پذیری گاز است و از معادله حالت پنگ رابینسون محاسبه می‌شود. مول گاز در شرایط اولیه راکتور، ۱/۵۸۶ است. با توجه به ترکیبات موجود در جدول (۱)، نوع ساختار هیدرات تشکیل شده به صورت S-H است. برای بررسی میزان پایداری هیدرات پس از پایان فرایند، دمای راکتور به 10°C - کاهش یافته و برای به تعادل رسیدن سامانه در این دما، ۱ ساعت زمان داده می‌شود. سپس طی ۱۰ ساعت، تغییرات فشار، ثبت شده و مقدار گاز آزادشده در اثر تجزیه، محاسبه و به صورت درصد تجزیه هیدرات بیان می‌شود.

۴. تهیه نانوسیال و سامانه آزمایشگاهی تشکیل هیدرات

نانوسیالات ۱٪ وزنی، از نانوساختارهای گرافنی سنتز شده تهیه شد؛ بدین ترتیب که ۱ گرم از نانوساختار گرافنی مورد نظر به ۹۹ گرم آب دیونیزه، اضافه و برای گرافن خالص و گرافن متخلخل به دلیل ساختار ناپایدار آن‌ها، درون آب از ۱/۵ گرم سورفکتانت SDS استفاده شد. همچنین نمونه‌های شاهد شامل یک نمونه آب خالص و یک نمونه حاوی ۱/۵ گرم SDS در ۹۹ گرم آب تهیه شد. نمونه‌ها پس از تهیه به مدت ۴۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شدند تا به صورت یکنواخت در سیال پایه توزیع شوند. سپس میزان رسوب نمونه‌ها پس از ۴۸ ساعت، بررسی و پس از اطمینان از نبود رسوب، از آن‌ها در فرایند تشکیل هیدرات استفاده شد. برای انجام فرایند تشکیل هیدرات ابتدا محفظه درون راکتور شسته، تمیز و کاملاً خشک می‌شود. سپس مقدار ۱۰۰ گرم از نانوسیال درون راکتور ریخته و درب آن بسته می‌شود. سپس مقدار کافی از گاز طبیعی به راکتور تزریق شده تا هوای محبوس درون راکتور به طور کامل تخلیه شود. سپس شیر خروجی راکتور بسته و گاز تا فشار ۶/۹ kPa به راکتور تزریق می‌شود. مطابق شکل (۵)، هم‌زمان با برقراری سامانه سرمایش، دمای محفظه راکتور تا ۴ درجه سلسیوس



شکل ۵. شماتیک سامانه آزمایشگاهی فرایند تشکیل هیدرات.

۵. روش تجزیه هیدرات

اهمیت مقاومت تجزیه هیدرات در حوزه انتقال گاز است چرا که هدف اصلی تشکیل هیدرات انتقال آن به نقاط خاص و دسترسی به گاز آن در زمان‌های ویژه و مطلوب است. بنابراین اهمیت پایداری هیدرات به مراتب از ظرفیت ذخیره‌سازی آن بیشتر است. از این رو تجزیه هیدرات را علاوه بر تجزیه مقطعی، در بلند مدت نیز اندازه‌گیری می‌کنند تا مقاومت آن را برای ذخیره‌سازی بسنجند. پس از پایان فرایند تشکیل هیدرات و رسیدن به نقطه تعادل ترمودینامیکی، مطالعات تجزیه‌پذیری هیدرات آغاز می‌شود. تجزیه هیدرات باید در فشار اتمسفریک باشد؛ در نتیجه تنها فاکتور قابل کنترل، دمای حاکم بر هیدرات است. اگر فشار حاکم بر هیدرات در دمای تشکیل آن (4°C)، به فشار اتمسفریک کاهش یابد، مقداری از گاز درون هیدرات آزاد شده و در نتیجه ظرفیت ذخیره‌سازی کاهش می‌یابد. برای جلوگیری از این پدیده، ابتدا دمای راکتور تحت فشار را تا دماهای کمتر از صفر کاهش می‌دهند تا آب موجود در سامانه یخ زده و بستر هیدرات تشکیل شده کمی پایدار شود. بدیهی است با کاهش بیشتر دما، پایداری هیدرات بیشتر می‌شود. در بسیاری از تحقیقات، کاهش دما تا 10°C - انجام می‌شود [۱۵]؛ بنابراین در این پروژه نیز دمای مینا برای سنجش پایداری هیدرات همین دما انتخاب شد. پس دمای راکتور تحت فشار به آرامی تا 10°C - کاهش می‌یابد. سپس با گذشت زمان کافی، شیر خروجی راکتور باز شده تا گازهای اضافی راکتور خارج و فشار راکتور به فشار اتمسفریک کاهش یابد. طی مدت فرایند کاهش فشار سیال مبرد دمای محفظه راکتور را در 10°C - نگه می‌دارد. با توجه به این که کل راکتور در حمام سرد قرار دارد و سطح مقطع شیر خروجی راکتور نیز بسیار کوچک است، فرایند کاهش فشار، یک فرایند دماتاب خواهد بود. پس از رسیدن به فشار اتمسفریک، شیر تخلیه راکتور بسته شده و در مدت ۱۰ ساعت در زمان‌های مختلف، مقدار فشار نسبی داخل راکتور به صورت لحظه‌ای ثبت می‌شود. بنابراین مقدار مول آزادشده در هر لحظه محاسبه و از مول اولیه که

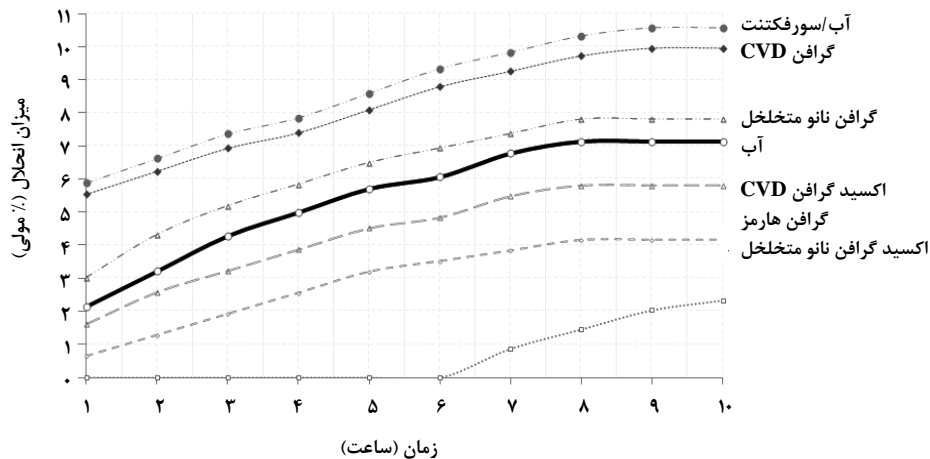
ناشی از حداکثر ظرفیت ذخیره‌سازی است، کسر و درصد کاهش مول گاز درون هیدرات محاسبه می‌شود.

۶. بحث و نتیجه‌گیری

وزن مولکولی و چگالی هیدرات تشکیل شده با نرم‌افزار کمیکال شید^۱ به ترتیب $17/8 \text{ gr/grmol}$ و $910/4 \text{ kg/m}^3$ محاسبه شد. با شروع آزمایش در همه‌ی نمونه‌ها، افت فشار خفیف مشاهده می‌شود که بیشتر به دلیل پدیده حلالیت جزئی گاز در آب است که تاثیر کاهش اولیه دما آن را پررنگ‌تر جلوه می‌دهد. طی زمان القاء، فشار راکتور ثابت بوده و جوانه‌های اولیه هیدرات شکل گرفته، رشد کرده و هسته‌ها تشکیل می‌شوند؛ سپس دوباره افت فشاری در راکتور ایجاد می‌شود. پس از این که سامانه به تعادل فازي رسید، دمای راکتور به 10°C - کاهش یافته و برای رسیدن سامانه به تعادل در این دما، ۱ ساعت زمان سپری شد. سپس به دلیل پایدار نبودن کامل هیدرات، گاز شروع به آزاد شدن می‌کند و موجب تغییر فشار راکتور می‌شود و بر اساس آن، درصد تجزیه هیدرات محاسبه می‌شود. شکل (۶)، درصد گاز تجزیه‌شده از هیدرات در حضور نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد.

با توجه به شکل (۶) ملاحظه می‌شود که گرافن CVD نسبت به نمونه حاوی سورفکتانت پایداری هیدرات را کمی بهبود داده است؛ میزان تجزیه هیدرات در ۷ ساعت اول، شیب تند داشته و پس از آن متوقف می‌شود که در مقایسه با نمونه شاهد، ۲ ساعت زودتر رخ داده است؛ بنابراین گرافن خالص CVD میزان پایداری هیدرات را کمی بهبود داده است. این نتایج در سایر مطالعات نیز تأیید شده است [۱۵]. همچنین میان نمونه‌ها، بهترین عملکرد برای گرافن نانومتخلخل عامل‌دار شده است؛ به طوری که تا ۶ ساعت هیدرات کاملاً پایدار بوده و پس از تجزیه در ۱۰ ساعت، هنوز ۴۸ حجم گاز بیشتری در حفرات هیدرات خود جای داده است. با افزایش تدریجی دما و گذشت زمان و با تجزیه ۹۵٪ هیدرات، از گاز آزادشده، نمونه‌برداری شد و ترکیبات آن با آنالیز GC، تعیین و در جدول (۲) با گاز اولیه مقایسه شد.

1. CMSHYD



شکل ۶. مقایسه نرخ تجزیه هیدرات گاز طبیعی در نمونه‌های آزمایش (فشار اتمسفریک و دمای 10°C).

جدول ۲. اثر نانوساختارهای گرافنی مختلف بر غنی‌سازی گاز حاصل از هیدرات (%).

اکسیژن	نیترژن	نرمال پنتان	ایزو پنتان	نرمال بوتان	ایزو بوتان	پروپان	اتان	متان	اجزا
۰/۷۱۹	۰/۲۱۳	۰/۱۱۹	۰/۲۱۳	۰/۲۲۴	۰/۳۵۱	۱/۰۸	۳/۱۳	۹۲/۶۷	گاز اولیه
۰/۵۳۵	۰/۲۱۳	۰/۱۱۳	۰/۲۰۴	۰/۱۹۷	۰/۲۷۶	۰/۸۲۸	۲/۸۵۴	۹۴/۷۸۱	گرافن CVD
۰/۵۲۸	۰/۲۱۲	۰/۱۱۱	۰/۲۰۱	۰/۱۹۴	۰/۲۷۲	۰/۸۱۸	۲/۲۸۱	۹۵/۳۸۱	اکسیدگرافن نانو متخلخل
۰/۴۷۴	۰/۱۹۰	۰/۱۰۰	۰/۱۸۱	۰/۱۷۵	۰/۲۴۵	۰/۷۳۵	۱/۷۵۳	۹۶/۱۴۸	گرافن نانو متخلخل
۰/۴۶۴	۰/۱۸۶	۰/۰۹۸	۰/۱۷۷	۰/۱۷۱	۰/۲۳۹	۰/۶۲۰	۱/۳۱۸	۹۶/۷۲۷	اکسیدگرافن CVD
۰/۵۳۵	۰/۲۱۱	۰/۱۱۱	۰/۲۰۰	۰/۱۹۳	۰/۲۷۱	۰/۸۱۴	۲/۲۶۸	۹۵/۴۰۷	گرافن هارمز
۰/۷۲۹	۰/۲۱۷	۰/۱۲۱	۰/۲۱۷	۰/۲۳۱	۰/۳۶۲	۱/۱۱	۳/۱۵	۹۳/۸۶	آب/سورفکتانت
۰/۷۳۳	۰/۲۱۹	۰/۱۲۴	۰/۲۱۹	۰/۲۳۳	۰/۳۶۳	۱/۱۲۰	۳/۱۵	۹۳/۸۳۹	آب

انتقال جرم بیان شود. با توجه به جدول (۲) ملاحظه می‌شود که حضور سورفکتانت به تنهایی اثر قابل توجهی بر میزان خالص‌سازی گاز ندارد، بنابراین فرایند هیدرات به تنهایی توانایی بالایی برای خالص‌سازی و غنی‌سازی گاز طبیعی ندارد بلکه حضور گرافن، روند خالص‌سازی را معنادار کرده و ساختارهای مختلف آن، روند فرایند را بهینه می‌کنند. به طور کلی فرایند هیدرات گازی با حضور گرافن، موجب غنی شدن گاز آزاد شده از ترکیبات سبک‌تر و باارزش شده و

مطابق جدول (۲) یکی از دلایل اصلی در غنی‌سازی گاز آزاد شده از متان و نبود یا کاهش حضور برخی ترکیبات سنگین‌تر در آن، وجود اختلاف حلالیت ترکیبات مختلف در آب است. این پدیده که به طور ذاتی در فرایند تشکیل هیدرات رخ می‌دهد، هنگام تجزیه هیدرات به عنوان منشا اصلی آزادسازی ترکیبات عمل می‌کند و حضور نانوساختارهای مختلف بر اساس رفتار سطحی آن‌ها در این روند اثرگذار است؛ به طوری که می‌تواند با ایجاد و یا تسهیل مقاومت‌های

بررسی شد. ساز و کار افزایش پایداری مشاهده شده توسط نانوغرافن متخلخل به نحوه انسجام شکل ساختاری مولکول‌های آب در شرایط تشکیل هیدرات مرتبط است؛ به طوری که تعداد کافی این نانوساختارها با تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب می‌توانند در ساختار چندوجهی مولکول‌های آب حضور یافته و فضای پدیدآمده را در جذب و حبس مولکول‌های گازی، منسجم‌تر کنند و هنگام تجزیه هیدرات در شرایط افت فشار و یا افزایش دما، موجب افزایش مقاومت برابر آزادسازی گاز شوند. از این رو در بررسی میزان پایداری هیدرات تشکیل شده، نمونه حاوی گرافن نانومتخلخل ضمن این که پایداری قابل قبولی میان سایر نمونه‌ها از خود نشان داده و تا ۶ ساعت مقابل تجزیه، مقاوم بوده، به میزان ۴۸ واحد حجمی، گاز بیشتری را نیز در خود ذخیره‌سازی کرده است. همچنین ملاحظه شد که گاز آزاد شده از هیدرات نمونه گرافن نانومتخلخل و گرافن نانومتخلخل عامل‌دار شده از ترکیبات سبک کربنی مانند متان، به ترتیب تا ۳/۴۸٪ و ۴/۰۶٪، غنی‌تر و سایر ترکیبات نامطلوب آن کمتر شده است؛ به عبارتی فرایند تشکیل هیدرات علاوه بر این که می‌تواند گاز را برای انتقال ذخیره کند، باعث خالص‌تر شدن گاز طبیعی می‌شود. حضور گرافن خالص در محیط اسیدی به دلیل ایجاد تنها گروه‌های عاملی کربوکسیل و لایه‌برداری سطح گرافن با اسید، فرایند خالص‌سازی متان را بهتر می‌کند که این عملکرد با ایجاد و افزایش حفرات نانویی در سطح گرافن نیز بهتر می‌شود. عامل‌دار کردن گرافن علاوه بر این که استفاده از سورفکتانت را حذف می‌کند، مشکلات ناشی از ناپایداری هیدرات را به شدت کاهش داده و در آزادسازی، گازی خالص‌تر و با کیفیت بهتر در دسترس قرار می‌دهد. اختلاف کلی در مقدار گاز آزاد شده، حاصل برآیند درصد انحلال ترکیبات مختلف در گاز و وجود مقاومت‌های انتقال جرم است به طوری که غنی‌سازی موجود در گاز خروجی بر اساس اختلاف حلالیت است؛ در حالی که ذخیره‌سازی گاز بر اساس وجود مقاومت‌های انتقال جرم است که در بخش پایداری هیدرات نیز مستقیماً عمل می‌کند. بر اساس این دو پدیده، نیازی به استفاده از فرایندهای تصفیه و خالص‌سازی نیست و هنگام ذخیره‌سازی گاز به شکل هیدرات، هم‌زمان و بدون صرف هزینه اضافی، خالص‌سازی نیز تا حدی صورت می‌گیرد که آثار زیست‌محیطی بهتری بر جای گذارد.

هنگام آزاد شدن گاز از ساختار هیدرات، ناخالصی‌ها و ترکیبات غیرکربنی نامطلوب، درون فاز مایع باقی می‌ماند. مشاهده شد که گرافن نانومتخلخل، میزان خالص‌سازی را از ۹۲/۶۷٪ به ۹۶/۱۵٪ افزایش داده که میان سایر ساختارهای گرافنی بیشترین مقدار را دارد؛ اصلی‌ترین دلیل این موضوع به مورفولوژی ساختاری گرافن متخلخل مرتبط است؛ به طوری که حفرات نانویی در ساختار گرافن باعث می‌شود مولکول‌های بزرگ‌تر در ترکیبات گاز طبیعی درون حفرات وارد شده و هنگام تجزیه هیدرات با مقاومت برای خروج از حفرات مواجه شوند و فرایند خالص‌سازی را با کیفیت بهتری انجام دهند. همچنین گرافن متخلخل عامل‌دار شده مقدار متان را تا ۹۶/۷۳٪ افزایش داده است که کمی بیشتر از ساختار خالص گرافن متخلخل است. این افزایش نسبی در خالص‌سازی متان که در فرایند عامل‌دار کردن گرافن متخلخل مشاهده شده به دلیل افزایش تخلخل سطح گرافن در اثر فرایند عامل‌دار کردن در محیط اسیدی است که در تصویر SEM و همچنین آنالیز BET مشاهده می‌شود. مشابه این نتایج در گرافن خالص و گرافن عامل‌دار شده نیز وجود دارد که مقدار متان را از ۹۲/۶۷٪ به ترتیب به ۹۴/۷۸٪ و ۹۵/۳۸٪ افزایش داده است. بنابراین نتیجه‌گیری می‌شود که لایه‌برداری سطح گرافن در محیط اسیدی موجب خالص‌سازی بهتر متان در گاز طبیعی شده است. همچنین گرافن نانومتخلخل عامل‌دار شده به خاطر پیوندهای هیدروژنی جدیدی که با آب ایجاد می‌کند، اسکلت محکم‌تری برای محفوظ نگاه داشتن ترکیبات بزرگ‌تر فراهم می‌کند که در زمان تجزیه، موجب غنی‌سازی بیشتر می‌شود. اگرچه بر اساس طیف XRD و FTIR ساختار گرافن عامل‌دار شده و گرافن متخلخل عامل‌دار شده، یک ساختار اکسیدگرافنی است که از نظر شیمی سطح با ساختار گرافن هامرز معادل است، ولی ملاحظه شد که عملکرد گرافن هامرز در خالص‌سازی گاز هیدرات، کمی ضعیف‌تر از سایر ساختارهای اکسیدی گرافن است؛ چرا که وجود گروه‌های عاملی متنوع بر ساختار گرافن هامرز، فاصله صفحات گرافن را بیشتر کرده و در نتیجه آزادسازی ترکیبات مختلف گازی با سهولت بیشتری انجام می‌شود.

۷. نتیجه‌گیری کلی

فرایند تشکیل هیدرات‌های گازی در حضور نانوساختارهای گرافنی

- [1] Dai, L., "Functionalization of Graphene for Efficient Energy Conversion and Storage", *Acc. Chem. Res.*, 46,31-42, (2013).
- [2] Ling, S., Jiaxiang, H., Deqing, L., "Enhanced CH₄ storage in hydrates with the presence of sucrose stearate", *Energy*, 180, 978-988, (2019).
- [3] Jyoti Deka, M., Chowdhury, D., "Surface charge induced tuning of electrical properties of CVD assisted graphene and functionalized graphene sheets", *Journal of Materials Science & Technology*, 35, 151-158, (2019).
- [4] Jeong, H. S., Amadeu, K., "Promoting gas hydrate formation with ice-nucleating additives for hydrate-based applications", *Applied Energy* 251, 352-364, (2019).
- [5] Peter, J. Metaxas, L., Vincent, W. S., Craig, B., John, Z., Paul, L. Stanwix, X., Michael, L., Zachary, M., Gert, H., Daniel, C., Eric, F., "Gas hydrate formation probability distributions: Induction times, rates of nucleation and growth", *Fuel* 252, 448-457, (2019).
- [6] Hosseini, M., Ghozatloo, A., Shariaty-Niassar, M., "Effect of CVD graphene on hydrate formation of natural gas", *Nanostructure in Chemistry*, 5, 219-226, (2015).
- [7] Katz, D. L., "Handbook of natural gas engineering", McGraw-Hill Publications, (2015).
- [8] Ghozatloo, A., Shariaty-Niasar, M., Rashidi, A. M., "Preparation of nanofluids from functionalized graphene by new alkaline method and study on the thermal conductivity and stability", *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 42, 89-94, (2013).
- [9] Hummers, W. S., Offeman, R. E., "Preparation of graphitic oxide", *Am. Chem. Soc.*, 80, 1339-1339, (2013).
- [10] Osorio, A. G., Silveira, I., Bueno, V., "Bergmann, H₂SO₄/HNO₃/HCl—Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media", *Applied Surface Science*, 55, 4, 2485-2489, (2008).
- [11] Li, C., Lin, J., Huang, S.J., Lee, J., Chen, C., "A new and acid exclusive method for dispersing carbon multi walled nanotubes in aqueous suspensions", *Colloids Surf. A: Physicochem, Eng. Aspects*, 297, 275-281, (2007).
- [12] Shaw, Y. T., Kee, S., Siti, K., Wan Ramli, W. D., "Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterization", *Chemical Engineering Journal*, 251, 422-434, (2014).
- [13] Pinnelli, S. R., Vangala, D., Deepala, V., Sarabu, R., "Effect of silica particles on the stability of methane hydrates", *Fluid Phase Equilibria*, 318, 110-114, (2012).
- [14] Ganji, H., Manteghian, M., Rahimi Mofrad, H., "Effect of mixed compounds on methane hydrate formation and dissociation rates and storage capacity", *Fuel Processing Technology*, 88, 891-895, (2007).
- [15] Clarke, M. A., Bishnoi, P. R., "Measuring and Modelling the Rate of Decomposition of Gas Hydrates Formed From Mixtures of Methane and Ethane", *Chem. Eng. Sci.*, 56, 4715-4724, (2001).