

بررسی اثر گروه عاملی کربوکسیلات موجود بر نانولوله‌های کربنی تک‌جداره در فرایند تشکیل هیدرات گاز طبیعی

احمد قضاقلو^{۱*} | سیامک عظیمی ملکی^۲

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر

► ghozatlooa@ripi.ir

چکیده:

در این تحقیق فرایند تشکیل هیدرات گاز طبیعی در حضور نانولوله کربنی تک‌جداره خالص و عاملدار شده به منظور بررسی اثر عاملدار کردن نانوذرات مطالعه گردید. برای این منظور ابتدا گروه‌های عاملی کربوکسیلاتی طی فرایند اکسیداسیون در محیط اسیدی بر سطح نانولوله‌های کربنی پیوند خورده و وضعیت نانوساختاری و کریستالیتی آن توسط آنالیزهای XRD، FTIR، BET و تصاویر SEM بررسی شد. سپس نانوسیالات پایداری حاوی نانولوله کربنی تک‌جداره و عاملدار شده با غلظت ۱٪ وزنی تهیه و در فرایند تشکیل هیدرات گازی در ۱۰۰۰ psig و ۴C استفاده شد. نتایج حاصل نیز با دو نمونه شاهد حاوی آب خالص و مخلوط آب/سورفکتنت مقایسه شد. نتایج حاکی از آن است که گروه‌های عاملی کربوکسیلاتی با افزایش تخلخل در ساختار کربنی و ایجاد پایداری مناسب در سیال ضمن عدم نیاز به سورفکتنت دارای اثر مناسبی در زمان انحلال گاز، فرایند القا و نحوه رشد هیدرات گازی داشته و در نتیجه ضمن افزایش ظرفیت ذخیره سازی موجب پایداری بیشتر هیدرات تشکیل یافته می‌شوند. بطوریکه زمان فرایند انحلال را ۷۲/۶٪ و زمان فرایند القا را تا ۷۸/۹٪ کاهش داده و مقدار ذخیره سازی گاز را ۶۹/۶٪ افزایش داده است. همچنین مشاهده شد پایداری هیدرات تشکیل شده در حضور نانولوله کربنی تک‌جداره عاملدار شده ۴۴/۹٪ بیشتر از آب می‌باشد لذا استفاده از آن به عنوان راه کاری مناسب در راستای کاهش و رفع محدودیت‌های موجود برای فرایند هیدرات پیشنهاد می‌شود.

واژگان کلیدی: گروه عاملی کربوکسیلاتی، هیدرات، نانولوله کربنی تک‌جداره، زمان القا.

۱ مقدمه

ایجیما به عنوان اولین کسی که در سال ۱۹۹۱ موفق به مشاهده نانولوله‌ها شد، در صدر محققان این رشته باقی مانده است. پس از آن در سال ۱۹۹۶ ساخت دسته‌های موازی از نانولوله‌های تک‌جداره آغاز شد که راه را برای پژوهش‌های بیشتر روی فیزیک کوانتوم تک بعدی باز می‌کرد. از ویژگی‌های ساختاری نانولوله‌ها حضور آنها به دو فرم نانولوله چندجداره و نانولوله‌های تک‌جداره است؛ هر یک از این انواع دارای کاربردهای متفاوتی هستند. قطر نانولوله بین یک تا دو نانومتر و طول آن چند میکرومتر می‌باشد. از این رو آنها دارای ساختمان یک بعدی می‌باشند. گاهی انتهای نانولوله با

نانولوله‌های کربنی استوانه‌ای به قطر نانومتری است که از رول شدن یک صفحه گرافنی لانه زنبوری در زوایای مختلف بوجود می‌آید. مهمترین ویژگی که در تعیین رفتار انتقالی نانولوله تاثیر می‌گذارد زاویه و نحوه پیچش صفحه گرافنی در ساختار آن می‌باشد. از زمان کشف نانولوله‌های کربنی با توجه به خواص منحصر بفردشان دارای و پتانسیل بالایی در زمینه‌های مختلف علوم مهندسی و مواد پیدا کرده و بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. این توجه از زمان کشف شیوه‌هایی برای سنتز این ماده با خلوص بالا شدت گرفت. امروزه نام

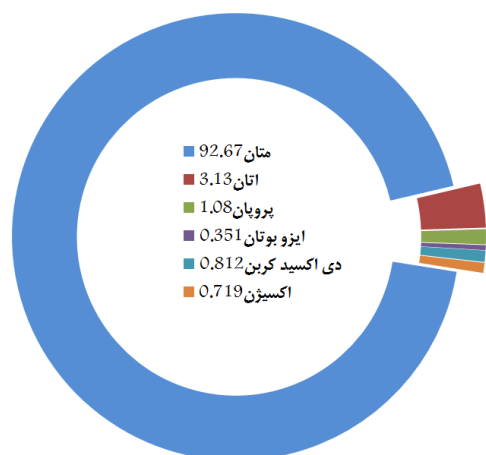
بنابراین هر عاملی که این شرایط ترمودینامیکی را مختل کرده و یا تضعیف نماید باعث ناپایداری و از بین رفتن هیدرات گازی ایجاد شده می‌شود. لذا لازم است در طی فرایند تشکیل هیدرات گرمای آزاد شده از سیستم به سرعت خارج گردد تا این فرایند با کیفیت بهتر و سرعت بیشتری انجام شود. افزایش سرعت انتقال حرارت در سیستم‌های مختلف می‌تواند با بهبود رفتار انتقالی سیال مورد استفاده در آن سیستم با روش‌های مختلفی ایجاد شود [۹].

یکی از روش‌های بسیار موثر اضافه نمودن نانوذرات دارای ضریب هدایت حرارتی بالا به سیال مورد استفاده، برای افزایش هدایت حرارتی سیال پایه می‌باشد. که موجب تولید گروه جدیدی از سیالات انتقال حرارت به نام نانوسیالات شده است. تحقیقات نشان داده است که نانوسیالات رقیق حاوی نانوذرات (فلزی و غیر فلزی) با غلظت کم علاوه بر اینکه دارای پایداری بلند مدتی هستند میزان هدایت حرارتی را ۲۰ الی ۴۰٪ افزایش می‌دهند [۱۰].

نانولوله‌های کربنی به عنوان ساختارهای نانویی کربنی در مقایسه با ساختارهای فلزات یا اکسید فلزی با پایداری بیشتر در آب موجب ایجاد ضریب هدایت حرارتی بالاتری می‌شوند. بطوریکه نانولوله‌های کربنی تک جداره و چند جداره به ترتیب دارای ضریب هدایت حرارتی 3500 W/m.K و 3000 W/m.K می‌باشند [۱۱]. این خواص حرارتی نانوسیال حاوی نانولوله کربنی آنرا برای فرایند تشکیل هیدرات جذاب می‌کند. از این رو در مقاله حاضر از نانولوله‌های کربنی تک جداره به عنوان نانوساختار اصلی مورد نظر در فرایند تشکیل هیدرات گازی استفاده شده است. با توجه به ماهیت آب‌گریزی نانولوله‌های کربنی در سیالات قطبی برای پایداری آنها از دو روش فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌شود. در روش فیزیکی از سورفکتانت‌ها و در روش شیمیایی از پیوند گروه‌های عاملی آبدوست مانند گروه‌های کربوکسیلاتی استفاده می‌شود [۱۲]. استفاده از تکنیک‌های آب دوستی اخیر دارای تاثیرات مختلفی بر ساختار و در نتیجه

نیمه کره فولرنی مسدود می‌باشد و لذا می‌تواند در انتهای خود علاوه بر اجزای شش ضلعی دارای اجزای پنج ضلعی نیز باشد [۱]. نانولوله‌ها علیرغم برخورداری از قطر بسیار کم، استحکام کششی بالایی در حدود صد گیگا پاسکال دارند. از دیگر خصوصیات نانولوله‌ها وجود پیوندهای واندروالس بین اتمها و لذا توانایی بسیار پایین آنها برای چسبیدن به یکدیگر، خواص الکتریکی منحصر به فرد (در نانولوله فلزی و نیمه هادی)، رسانایی تنها در جهت طولی، رسانایی حرارتی و خاصیت نشر میدانی است [۲]. خاصیت نشر میدانی در ساختارهایی که دارای نسبت طول به قطر بالا (بزرگتر از هزار)، دارای راس اتمی تیز، ثبات بالای حرارتی و شیمیایی و هدایت بالای الکتریکی و گرمای باشند، دیده می‌شود [۳]. انتقال گاز طبیعی بصورت هیدرات گازی، یک روش جدید در صنعت گاز می‌باشد که بر محور ذخیره سازی و انتقال گاز بصورت جامد انجام می‌شود. این روش در دو دهه اخیر موجب تمرکز تحقیقات بسیاری برای انتقال و صادرات گاز شده است. تا مشکلاتی که در راه صنعتی شدن این فرایند است مرتفع گردد. از محدودیت‌های که معمولاً رو در روی صنعتی شدن فرایند تشکیل هیدرات می‌باشد می‌توان به سه عامل شرایط ذخیره سازی سخت، زمان طولانی فرایند هیدرات و پایداری نامطلوب گاز درون ساختار جامد اشاره نمود. این محدودیت‌ها موجب شد تا تحقیقات پژوهشی در راستای برطرف کردن آن و یا کاهش تاثیرات کم آن شکل گیرد. در ابتدا محققان بهبود دهنده‌های مختلفی را برای فرایند تشکیل هیدرات تهیه و استفاده کردند که بیشتر آنها سورفکتانت‌ها و مواد آبدوست می‌باشند.

از اثرات این گروه مواد می‌توان به افزایش سرعت تشکیل هیدرات [۴]، کاهش فشار مورد نیاز برای تشکیل [۵]، کاهش پایداری [۶] و افزایش دانسیته انباشتگی اشاره نمود [۷]. از آنجا که فرایند تشکیل هیدرات یک فرایند گرمازا است و هیدرات‌های گازی در دما پایین و فشارهای بالا پایداری بهتر و طولانی تری را دارند [۸]،



شکل ۱: اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی مورد آزمایش

در این تحقیق از میکروسکوپ الکترونی SEM مدل Hitachi S-4200 با قدرت 16KV و اسپکترومتر FTIR با مدل Perkin Elmer Spectrum One در محدوده $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ با دقت 5 cm^{-1} استفاده شد.

اصلاح سطحی نانولوله‌های کربنی

به منظور بررسی اثر گروه عاملی کربوکسیلاتی در عملکرد نانولوله‌های کربنی تک جداره در فرایند تشکیل هیدرات گازی، ابتدا نانولوله‌های کربنی سنتز شده تحت فرایند اکسیداسیون در محطی اسیدی غلیظ قرار گرفت. بدین ترتیب که ابتدا ۸ میلی لیتر از اسیدنیتریک ۶۳٪ با ۲۴ میلی لیتر سولفوریک اسید ۹۸٪ کاملاً مخلوط شده و سپس ۲ گرم از نانولوله خالص به آرامی در حین هم زدن به آن اضافه گردید سپس مخلوط حاصل به مدت ۱۰۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک با دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا محیط اسیدی بتواند در سطح نانولوله‌ها رادیکال‌های کربوکسیلاتی ایجاد نماید. سپس محلول حاصل تحت عملیات شستشو با آب مقطر قرار گرفت تا عدد pH به ۷ برسد. در نهایت نانولوله‌های کربنی عاملدار شده با عمل فیلتراسیون جدا شده و به منظور خشک کردن، به مدت ۴۸ ساعت در آون با دمای ۳۵ درجه سانتیگراد قرار گرفت. ساختار باقیمانده نانولوله‌های کربنی عاملدار شده با گروه کربوکسیلاتی می باشد [۱۴]. شکل ۲ شماتیکی از این واکنش را نشان می دهد

عملکرد نانولوله های کربنی می شود.

حال به منظور تعیین این اثرات بر عملکرد نانولوله های کربنی در فرایند تشکیل هیدرات گازی مقاله مزبور به بررسی حضور و عدم حضور گروه عاملی کربوکسیلاتی پرداخته و نتایج آن را با عملکرد سورفکتانت ها مقایسه می کند. هدف از تحقیق حاضر مطالعه بر روی عملکرد و تاثیر حضور گروه عاملی کربوکسیلات موجود بر جداره نانولوله های کربنی تک دیواره بر فرایند تشکیل هیدرات گاز طبیعی به منظور ذخیره سازی و انتقال آن می باشد.

۲ بخش تجربی

نانولوله‌های کربنی تک جداره به روش تجزیه کاتالیزوری خوراک کربنی متان بر روی کاتالیست Co-Mo/MgO تحت دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد در یک راکتور کوارتز افقی به روش رسوب دهی بخار شیمیایی (CVD) سنتز شد. در این روش راکتور کاتالیستی تحت دمای 850°C و در فشار محیط تحت اتمسفری هیدروژن قرار گرفته و مخلوط ۲۰٪ متان در هیدروژن با دبی 250 mL/min به درون آن جریان می‌یابد. پس از ۴۰ دقیقه، رشد نانولوله‌های کربنی پایان یافته، جریان مخلوط متوقف شده و راکتور با جریان هیدروژن با دبی 200 mL/min خنک می‌گردد.

سپس نانولوله‌های کربنی از کاتالیست جدا شده و توسط فرایند اسید شوئی ذرات کاتالیستی آن جدا و خالص سازی می شود [۱۳]. سورفکتنت سدیم دودسیل سولفات (SDS) با خلوص ۹۹/۹٪ از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

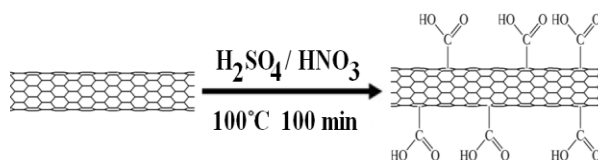
در تشکیل هیدرات از آب دیونیزه استفاده شده است. گاز طبیعی حاوی ۹۲/۶۷٪ متان و سایر ترکیبات مطابق یک الگوی استاندارد در سیلندر تحت فشار ۱۰۰ بار آماده و به عنوان خوراک مورد استفاده قرار گرفت. اجزا گاز طبیعی مورد استفاده در شکل ۱ آمده است.

1561 cm^{-1} می‌باشد که مربوط است به پیوند دو گانه کربن-کربن با هیبرید sp^2 و نشان دهنده ساختار آروماتیکی آن است [۱۶] که در شکل (۳-ج) به خوبی آشکار می‌باشد. پیک های شاخص FTIR اکسید نانولوله کربنی تک‌جداره خالص شکل (۳-ب) در نواحی 3423 cm^{-1} ، 1618 cm^{-1} و 1088 cm^{-1} ظاهر شده اند که به ترتیب مربوط به گروه کربوکسیل، گروه $C=C$ و ارتعاشات $C-O$ گروه آلکوکسی می‌باشد [۱۷]. لذا با مقایسه پیک های FTIR هر دو ساختار نتیجه می‌شود که گروه های کربوکسیلی به خوبی طی فرایند اکسیداسیون به جداره خارجی نانولوله های کربنی پیوند خورده اند [۱۸].

همچنین تصویر SEM نانولوله کربنی تک‌جداره و اکسید آن تهیه شده که در شکل ۴ آمده است. وجود نقاط روشن و سفید در تصویر نانولوله‌های کربنی تک دیواره خالص (۴-الف) ناشی از تجمع این ذرات و کلوخه شدن آنها می‌باشد بدین ترتیب نانولوله‌های کربنی تک دیواره دارای عدم پخش شوندگی یکسان و توزیع یکنواخت هستند. وجود چنین نقاطی موجب بزرگتر شدن اندازه نانولوله ها می‌شود. در اینصورت سطح آزاد و در دسترس آنها کاهش یافته و در نهایت سطح انتقال حرارت را در سیال کاهش می‌دهند.

با اعمال فرایند عاملدار کردن در نانولوله‌های کربنی مشاهده شد که میزان کلوخه‌های تشکیل شده کاهش یافته است زیرا نقاط سفید در تصویر (۴-ب) کاهش یافته است. بعلاوه ملاحظه می‌شود که میزان پخش شدگی این نانوساختارها بیشتر شده است که می‌تواند به دلیل ممانعت فضایی گروه‌های عاملی اکسیژن دار باشد.

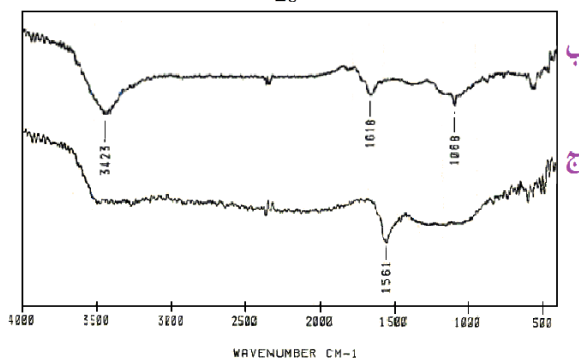
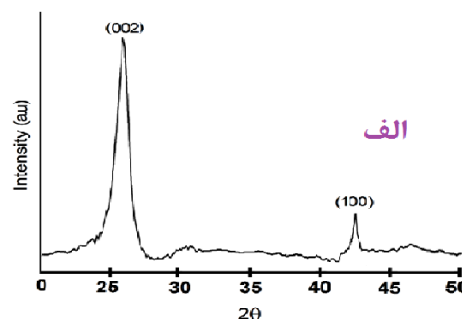
آنالیز BET برای مقایسه میزان سطح در دسترس نانوساختار بررسی و مشاهده شد سطح ویژه نانولوله کربنی تک‌جداره و اکسید آن به ترتیب $635/2\text{ m}^2/\text{g}$ و $895/6\text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد که نشان می‌دهد میزان تخلخل نانولوله کربنی تک‌جداره زمانیکه تحت فرایند اکسیداسیون قرار گرفته است $40/9\%$ افزایش یافته است.



شکل ۲: شماتیک پیوند گروه کربوکسیلاتی به سطح نانولوله کربنی

بررسی ساختاری نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره

برای بررسی ساختار کریستالی، گروه‌های عاملی و مورفولوژی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره از آنالیزهای XRD، FTIR، BET و تصویر SEM استفاده شد. طیف XRD نانولوله های کربنی تک دیواره توسط اسپکترومتر XRD مدل Philips, PW-1840 با پرتوی $1/54$ انگستروم و ولتاژ 40 kV و با جریان 30 mA مورد بررسی قرار گرفت که در قسمت (الف) شکل ۳ آمده است. ملاحظه می‌شود که پیک های شاخص طیف XRD مربوط به نانولوله‌های کربنی تک‌جداره شامل دو پیک در ناحیه $26/5$ و 43 درجه به ترتیب مربوط به دسته صفحات (002) و (100) در آن به خوبی آشکار شده است [۱۵].



شکل ۳: طیف XRD نانولوله های کربنی چند جداره

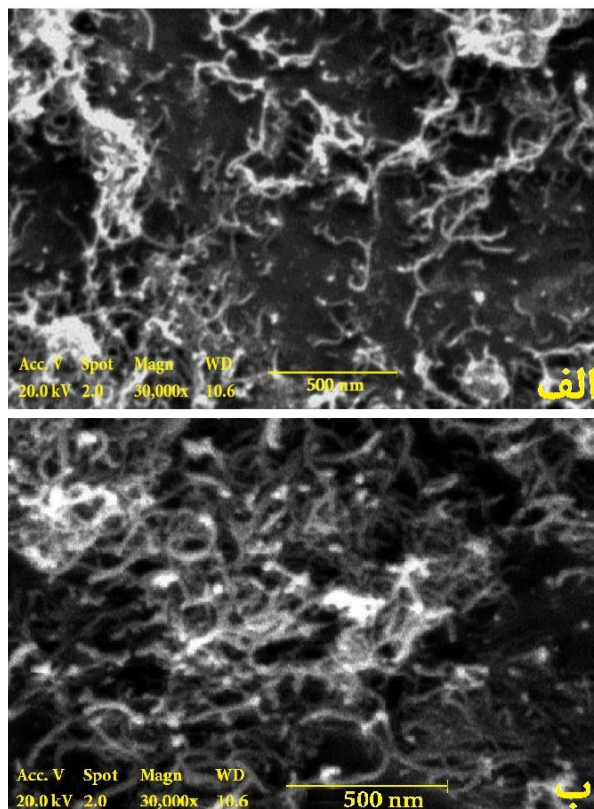
در شکل ۲ طیف FTIR نانولوله های تک‌جداره خالص (قسمت ج) و اکسید آن (قسمت ب) آمده است. پیک شاخص FTIR نانولوله های کربنی تک جداره در ناحیه

موجود بر سطح نانو لوله کربنی قابلیت پیوند هیدروژنی با مولکول های آب را دارند لذا نانوسیال حاصله پایدار بوده و نیازی به استفاده از سورفکتنت به عنوان پایدار کننده نمی باشد. سپس نمونه ها به مدت ۴۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شدند. برای بررسی عملکرد گروه عاملی کربوکسیلاتی به دو نمونه شاهد نیاز است که یکی آب دیونیزه شده خالص بوده و دیگری مخلوط آب و سورفکتنت می باشد. برای این منظور کافی است ۱ گرم سورفکتنت SDS به ۹۹ گرم آب دیونیزه اضافه و به آرامی در دمای محیط همزده شود. قبل از استفاده از نانوسیالات و نمونه های شاهد در فرایند هیدرات میزان پایداری آنها مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی با اندازه گیری میزان رسوب نمونه ها پس از ۴۸ ساعت سکون در یک محیط آرام انجام شد. که با مشاهده عدم رسوب در کلیه نمونه ها و پس از اطمینان از پایداری، از هر یک آنها بطور جداگانه در فرایند تشکیل هیدرات استفاده گردید.

سیستم آزمایشگاهی فرایند تشکیل هیدرات

فرایند تشکیل هیدرات گازی در یک راکتور استیل مدل پار با حجم ۶۰۰ میلی لیتر انجام شد. جهت کنترل دمای فرایند، راکتور درون یک ژاکت تفلونی فرو رفته و مخلوط آب/ اتانل بعنوان ماده خنک کننده درون ژاکت و اطراف راکتور توسط یک سیرکولاتور با دقت ± 0.1 K در گردش بود. دو شیر مخصوص برای ورود و خروج گاز بر روی درب راکتور تعبیه شده و راکتور مجهز به یک همزن مکانیکی می باشد که توسط یک تنظیم کننده الکتریکی دور همزن تا ۱۰۰۰ rpm قابلیت تنظیم می باشد. شکل ۵ نمای شماتیک از سیستم آزمایشگاهی تشکیل هیدرات را نشان می دهد.

اندازه گیری دمای درون راکتور توسط یک سنسور دمائی با دقت 0.1 K مجهز به سیستم ثبت دما بصورت پالس الکتریکی و ارسال به نرم افزار انجام می شود. برای اندازه گیری فشار محفظه راکتور از یک فشار سنج در محدوده عملکرد تا ۱۴۰ bar مجهز به سیستم پالس



شکل ۴: تصویر SEM نانولوله کربنی تک جداره (الف) خالص و (ب) اکسید

این نتایج با مشاهدات بدست آمده از تصاویر SEM همخوانی خوبی دارد زیرا فرایند اکسیداسین موجب توزیع یکنواخت تر نانولوله های کربنی درون سیال شده و از این رو حفره های ایجاد شده در شبکه کربنی موجب افزایش تخلخل در آن شده است.

تهیه نانوسیال و پایداری آن

به منظور تهیه نانوسیال با غلظت ثابت ۱٪ وزنی از نانولوله کربنی تک جداره خالص و اکسید آن، به طریق زیر عمل شد. برای تهیه نانو سیال نانولوله کربنی ابتدا ۱ گرم از نانولوله کربنی تک جداره کاملاً خشک که قبلاً به مدت ۱۲ ساعت در آون قرار گرفته بود به ۹۹ گرم آب دیونیزه شده اضافه شد. سپس برای پایداری آن درون آب ۱ گرم سورفکتنت SDS تحت اختلاط آرام بتدریج به آب اضافه شد. برای تهیه نانو سیال اکسید نانولوله کربنی تک جداره نیز ۱ گرم از نانولوله کربنی تک جداره عاملدار شده کاملاً خشک به ۹۹ گرم آب دیونیزه شده اضافه شد. از آنجائیکه گروه های عاملی

افزار ثبت می شود. این افت فشار ناشی از انحلال گاز درون نانوسیال و تشکیل کریستال های هیدرات و سپس رشد آنها می باشد. ملاحظه می شود که با گذشت زمانی معین تغییرات فشار ناچیز شده و فرایند تشکیل هیدرات گازی به پایان می رسد. با توجه به ماهیت انجام آزمایشات هیدرات که با تکرار پذیری کمتری برخوردار هستند محدودیت هائی بر مسئله حاکم است که اهم آن عبارتند از عدم امکان تعیین مقدار نانوسیال نفوذ کرده در فاز گاز، بررسی مورفولوژی سطح راکتور و نفوذ گاز در فاز زائی، انتقال حرارت آبی در مرکز راکتور و نفوذ گاز در فاز مایع در مدت فشار گیری راکتور که در اینصورت از تاثیرات پدیده های مزبور در این تحقیق صرف نظر شده است.

۳ نتایج و بحث

تاثیر گروه عاملی در فرایند تشکیل هیدرات

فرایند تشکیل هیدرات گازی در شرایط یکسان برای کلیه نمونه ها شامل نانوسیال و دو نمونه شاهد انجام و سپس نتایج حاصل از اثر نانولوله کربنی تک جداره و عاملدار شده بر فرایند تشکیل هیدرات بررسی شد. نمودار تغییرات فشار راکتور با گذشت زمان برای کلیه نمونه در شکل ۶ آمده است. میزان گاز لحظه ای باقیمانده در راکتور با استفاده از رابطه پنگ رابینسون قابل محاسبه بوده و در نتیجه تعداد مولهای گاز طبیعی که وارد سیال شده تا در فرایند هسته زایی شرکت نماید را می توان محاسبه کرد. با توجه به شکل ۶ تغییراتی که در فشار راکتور در دقایق اولیه اتفاق افتاده ناشی از فرایند انحلال جزئی گاز طبیعی درون نانوسیال و همچنین کاهش دمایی راکتور است. فرایند انحلال در حضور آب خالص، سورفکتانت، نانولوله کربنی عاملدار شده و تک جداره به ترتیب ۵۷، ۳۸، ۱۵/۶ و ۲۶/۷ دقیقه به طول انجامیده و طی آن به ترتیب ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۲، ۰/۰۶۳ و ۰/۰۴۵ مول گاز طبیعی در آب حل می شود. لذا حضور سورفکتانت موجب کاهش ۳/۳۳٪ زمان فرایند انحلال شده است.

الکتریکی با دقت ± 0.001 bar استفاده شد که فشار لحظه ای را پس از اندازه گیری به نرم افزاری ارسال می کند.



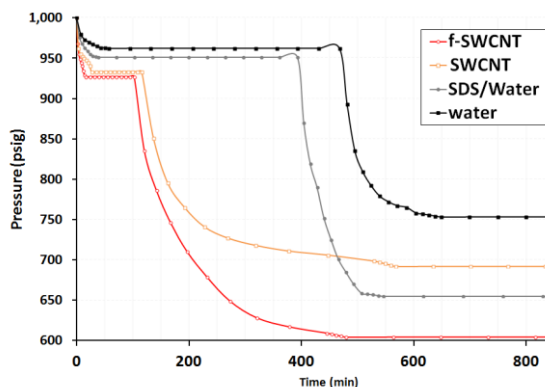
شکل ۵: سیستم آزمایشگاهی مطالعه فرایند تشکیل هیدرات گازی

برای انجام فرایند تشکیل هیدرات ابتدا محفظه درون راکتور شسته، تمیز و کاملاً خشک می شود. سپس مقدار ۱۰۰ گرم از نانوسیال مربوطه درون راکتور ریخته و درب آن بسته می شود. سپس مقدار اضافی از گاز طبیعی به آرامی درون راکتور تزریق شده تا هوای موجود در راکتور را جاروب کرده و به بیرون راکتور هدایت کند سپس شیر خروجی راکتور بسته و دمایی راکتور تا دمایی ۴ درجه سانتی گراد به آرامی کاهش می یابد و پس از گذشت زمان و ایجاد پایداری حرارتی در راکتور گاز تا فشار ۴ psig به آرامی درون راکتور تزریق می گردد. همزمان با برقراری سیستم سرمایش دمایی محفظه راکتور در دمایی ۴ درجه سانتی گراد ثابت می باشد. با رسیدن به فشار ۴ psig تحت دمایی تا دمایی ۴ درجه سانتی گراد شیر ورودی راکتور بسته و زمان صفر در نظر گرفته می شود.

در ابتدای واکنش و در طول تشکیل فرایند هیدرات می توان به کمک رابطه $n = PV/zRT$ مقدار مول گاز اولیه و مول موجود در راکتور را محاسبه کرد. که در این رابطه Z ضریب تراکم پذیری گاز مورد استفاده بوده و از معادله حالت پنگ رابینسون محاسبه می شود. بر اساس دما و فشار اولیه راکتور مقدار گاز در شرایط اولیه راکتور ۱/۵۹ مول محاسبه شد. با گذشت زمان مقدار افت فشار درون راکتور بصورت لحظه ای اندازه گیری و توسط نرم

های عاملی به میران چشمگیری در فرایند انحلال گاز اثر گذار است.

مطابق شکل ۶ مقادیر زمان القا در حضور آب، سورفکتنت، نانولوله‌ی کربنی تک‌جداره عاملدار شده و خالص به ترتیب ۴۱۱، ۳۵۵/۱، ۸۶/۸ و ۸۹/۳ دقیقه می‌باشد. با توجه به مقادیر فوق مشاهده می‌شود که حضور نانولوله کربنی تک‌جداره عاملدار شده و خالص به ترتیب ۷۸/۸٪ و ۷۴/۸٪ زمان القا را کاهش می‌دهند. در حالیکه سورفکتنت تنها ۱۳/۶٪ این زمان را کاهش داده است. بنابراین نانولوله‌های کربنی تاثیر عمده‌ای در فرایند القا از خود نشان داده‌اند تاثیر معادل ۵/۵ برابر سورفکتنت‌ها که عمده دلیل آن سطح بسیار وسیعی است که توسط آنها درون سیال ایجاد می‌شود این سطح موجب کاهش مقاومت انتقال جرم شده و موجب تسریع در تشکیل هسته‌های اولیه هیدرات می‌شود. همچنین ملاحظه می‌گردد که اگرچه حضور سورفکتنت کنار نانولوله کربنی در میزان زمان القا تقریباً بدون تاثیر است ولی هر دو نانوسیالی که در تهیه آن از سورفکتنت استفاده شده و نانوسیال دیگر، تقریباً به یک مقدار این دوره را کاهش داده‌اند. این کاهش مرهون وجود هسته‌های ناهمگن با اندازه نانومتری بوده چرا که نیاز فرایند به هسته‌های ناهمگن از هسته‌های همگن بیشتر بوده و همچنین فرایند هسته‌زایی در حضور هسته‌های ناهمگن به کار کمتری نیاز دارد. در این بین گروه‌های کربوکسیلاتی موجب بهبود ۵/۴٪ عملکرد نانولوله‌های کربنی شده‌اند. افت فشار دوم راکتور در شکل ۶ مربوط به فرایند رشد هیدرات می‌باشد. که مطابق آن مولکول‌های گاز اطراف هسته‌های تشکیل یافته را می‌گیرند و موجب رشد و تقویت آن می‌شوند. ملاحظه می‌شود که در مرحله شیب افت فشار گاز توسط نانولوله‌های کربنی شدت افزایش داشته است که حاکی از افزایش سرعت رشد ذرات هیدرات می‌باشد. گروه‌های کربوکسیلاتی با حضور خود موجب شدت بخشیدن به این افزایش شیب شده و ۳۸/۸٪ زمان رشد حداکثری هیدرات را کاهش داده‌اند که حدود ۳ ساعت می‌باشد. پس از آن تغییرات



شکل ۶: تغییرات فشار تشکیل هیدرات با حضور نانولوله‌های کربنی

در حالیکه نانولوله کربنی خالص ۵۳/۱٪ زمان انحلال را کاهش داده و نانولوله کربنی عاملدار شده موجب کاهش ۵۸/۹٪ زمان انحلال می‌شوند به عبارتی گروه‌های عاملی کربوکسیلاتی ۱۰/۹٪ زمان انحلال گاز درون نانوسیال را بهبود داده‌اند. این موضوع ارتباط مستقیمی با میزان جذب گاز درون سیال طی فرایند انحلال دارد بطوریکه گروه کربوکسیلاتی بر سطح نانولوله‌های کربنی موجب حضور یکنواخت‌تر آن درون سیال شده و در نتیجه باعث ایجاد کانال‌های متعددی تحت یک شبکه کربنی نانویی می‌شود که دسترسی به درون سیال را برای مولکول‌های گاز تسهیل می‌کند. میزان گاز حل شده بیشتر در فرایند انحلال گاز موجب می‌گردد که فرایند هسته‌زایی با هسته‌های بیشتری انجام گردد و در نتیجه هیدرات بیشتری تولید گردد. به همین دلیل ملاحظه می‌شود که مقدار گاز وارد شده در آب ۶۳ برابر افزایش داشته است در حالیکه سورفکتنت با کاهش نیروی مقاوم کشش سطحی میزان انحلال گاز را تا ۲۰ برابر افزایش می‌دهد. این تفاوت قابل توجه عمدتاً متأثر از شبکه گسترده کربنی درون سیال می‌باشد زیرا که تاثیر این شبکه در سراسر سیال قابل مشاهده است در حالیکه سورفکتنت در سطح تماس این تاثیر را دارد همچنین نانولوله‌های کربنی خالص با افزایش ۲/۳ برابری میزان انحلال به دلیل عدم توانایی در تشکیل شبکه کربنی درون سیال نتوانسته اثر مقدار گاز حل شده را به مقدار مناسبی افزایش دهد بنابراین ملاحظه می‌شود که گروه

را تا ۱۶/۳٪ افزایش داده است در حالیکه حضور سورفکتنت موجب افزایش بیشتر ظرفیت ذخیره سازی شده تا جائیکه مقدار آنرا از ۸۵/۳ واحد حجم به ۱۴۴/۶ حجم گاز در واحد حجم هیدرات رسانده است.

این موضوع ناشی از عملکرد سری سورفکتنت و نانولوله کربنی بوده که طی آن موجب افزایش مقدار گاز حل شده درون سیال و در طی فرایند انحلال و بهبود روند فرایند القا و تشکیل هسته های بیشتر می باشد. حضور گروه های کربوکسیلاتی خود به تنهایی ۷۶/۶٪ عملکرد نانولوله های کربنی را در ظرفیت ذخیره سازی بهبود داده است. زیرا نانولوله های کربنی اثر ۱۶/۳٪ در افزایش ظرفیت ذخیره سازی داشته اند که با عاملدار شدن این مقدار به ۲۸/۸٪ افزایش یافته است. جذابیت این موضوع با اثر سری مولکول های سورفکتنت بیشتر شده و در نتیجه موجب افزایش ۶۹/۵٪ در میزان ذخیره سازی گاز درون هیدرات می شود.

فشار نسبت به زمان بسیار ناچیز بوده و مقدار آن قابل اغماض می باشد. در این مرحله فرایند تشکیل هیدرات تکمیل شده و سیستم به تعادل فازی و ترمودینامیکی رسیده است.

ظرفیت ذخیره سازی و پایداری هیدرات

برای صنعتی شدن فناوری هیدرات دو فاکتور ظرفیت ذخیره سازی و میزان پایداری اهمیت بسیار زیادی درد که انتقال گاز را به شکل هیدرات دارای توجیه اقتصادی می کند. ظرفیت ذخیره سازی به عنوان فاکتور مهمتر بر اساس نسبت حجم گاز موجود در هیدرات در شرایط استاندارد به واحد حجم هیدرات تشکیل شده بیان می شود. ظرفیت ذخیره سازی هیدرات معمولاً در شرایط استاندارد فشار اتمسفریک و دمای ۱۵°C و از فرمول $PV=znRT$ محاسبه می شود ظرفیت ذخیره سازی هیدرات گازی تشکیل شده در حضور آب، سورفکتنت، نانولوله کربنی تک جداره و اکسید آن محاسبه و در جدول ۱ مقایسه شده است. با توجه به جدول ۱ ملاحظه می شود که حضور ۱٪ وزنی نانولوله کربنی تک جداره مقدار ذخیره سازی گاز درون هیدرات

جدول ۱: ظرفیت ذخیره سازی نمونه ها

نمونه	آب	سورفکتنت	نانولوله کربنی	نانولوله کربنی عاملدار
مول گاز طبیعی تبدیل به هیدرات شده	۰/۳۹۱	۰/۵۷۰	۰/۶۵۷	۰/۴۹۹
ظرفیت ذخیره سازی	۸۵/۳	۱۲۴/۳	۱۴۴/۶	۱۰۹/۹
درصد افزایش ظرفیت ذخیره سازی	-	۴۵/۷	۱۶/۳۳	۲۸/۸

فشار نسبی داخل راکتور بصورت لحظه ای ثبت می شود. بکمک فشار لحظه ای راکتور، مقدار مول آزاد شده در هر لحظه محاسبه و از مول اولیه کسر می شود و درصد کاهش مول گاز درون هیدرات محاسبه می گردد. درصد تجزیه هیدرات نانولوله های کربنی چند جداره خالص و عاملدار با نمونه شاهد مقایسه و در شکل (۷) آمده است.

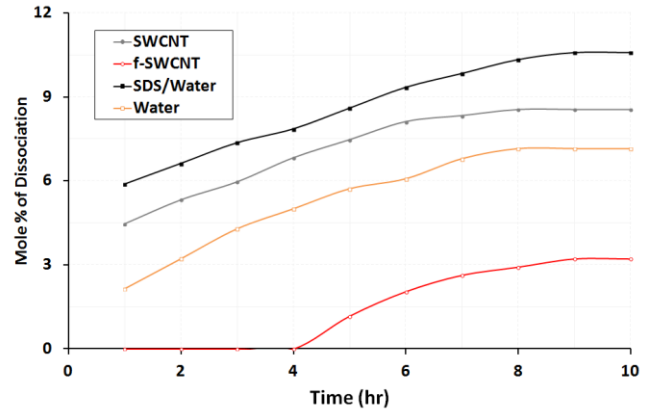
بنابراین ملاحظه می شود که بر خلاف مراحل تشکیل فرایند هیدرات سورفکتنت و نانوذرات دارای اثر مضاعفی در روند ذخیره سازی هستند.

برای بررسی میزان پایداری هیدرات تشکیل شده پس از خاتمه فرایند هیدرات دمای راکتور در مدت ۱۰ ساعت کاهش یافت سپس شیر خروجی راکتور باز شده تا گازهای اضافی راکتور خارج گردد و فشار راکتور به فشار اتمسفریک تقلیل یابد. پس از آن، زمان صفر در نظر گرفته شده و در طول مدت ۱۰ ساعت

اصلاح خواص سطحی است که به واسطه حضور یک سورفکتانت اعمال می گردد که با کاهش مقاومت انتقال جرم، خروج گاز از هیدرات را آسان می نماید. حضور سورفکتانت موجب تسهیل خروج گاز از سیال شده و در نتیجه هیدرات را ناپایدار می کند. بنابراین اگرچه نانولوله های کربنی خالص در کلیه مراحل فرایند تشکیل هیدرات تاثیر مثبت داشته اند ولی به دلیل نیاز به سورفکتانت برای ایجاد پایداری مطلوب درون سیال عملکرد عکسی را در بخش پایداری از خود به جای می گذارند. این موضوع اهمیت گروه های کربوکسیل را بیش از قبل برجسته می کند. همچنین مقادیر ذخیره سازی بعد از ۱۰ ساعت برای نمونه حاوی آب، سورفکتانت، نانولوله کربنی تک جداره و عاملدار به ترتیب $79/2$ ، $112/3$ ، $106/4$ و $132/3$ محاسبه گردید. بنابراین ملاحظه می شود با درصد تجزیه بیشتر نمونه های دارای سورفکتانت، میزان ذخیره سازی نهایی آنها کمتر از نمونه نانویی عاملدار شده است. از این رو نتیجه می شود که هیدرات گازی با حضور نانولوله کربنی عاملدار دارای پایداری خوب و ظرفیت ذخیره سازی بالایی است. این موضوع به دلیل شبکه های تشکیل شده از انبوه نانولوله های کربنی می باشد که در تصاویر SEM ایجاد آن اثبات شده است. این شبکه کربنی علاوه بر استحکام بیشتر ساختار هیدرات موجب افزایش تخلخل در دسترس شده و در نتیجه علاوه بر افزایش مقاومت هیدرت در برابر تجزیه شدن به عنوان یک اسکلت قوی ساختار تله ای را برای هیدرات ایجاد می کند.

۴ نتیجه گیری

وجود تخلخل افزایش یافته حاصل از نتایج آزمایش BET در ساختار نانولوله کربنی عاملدار شده به واسطه جهت گیری فضایی گروه های عاملی کربوکسیلاتی بر سطح آن می باشد که موجب ایجاد نوعی تخلخل کاذب بواسطه تشکیل بهتر و موثرتر در شبکه نانوساختاری بوده و همچنین بر اساس ماهیت فرایند عاملدار کردن که در محیط اسیدی غلیظ انجام می شود زبری سطح نانولوله افزایش یافته که این امر تخلخل واقعی را نیز بیشتر می کند. این افزایش تخلخل در ساختارهای نانولوله ها تاثیر بسیار ویژه ای در فرایند القا داشته و موجب تقویت هسته زائی می شوند. این هسته ها به عنوان زیربنای اصلی



شکل ۷: نرخ تجزیه هیدرات گاز طبیعی

همانطور که مشاهده می شود نمونه حاوی نانولوله کربنی عاملدار در ۴ ساعت اول کاملاً پایدار بوده و تجزیه نگردیده است. همچنین این نمونه کمترین میزان تجزیه را در بین سایر نمونه ها دارد بطوریکه پس از ۱۰ ساعت تنها $3/5\%$ درصد هیدرات آن تجزیه شده است. زیرا هیدرات تشکیل شده در حضور گروه های کربوکسیلاتی پس از گذشت ۹ ساعت دیگر تجزیه نمی گردند. به عبارتی در نهایت (پس از ۱۰ ساعت و بیشتر) میزان گاز ذخیره شده به ازای هر واحد حجم هیدرات 106 حجم می باشد. یکی از دلایل پایداری بالا در نمونه عاملدار شده را می توان به دلیل وجود تخلخل بیشتر آن ($40/9\%$) نسبت به نمونه خالص نسبت داد.

از آنجائیکه اندازه تخلخل در نانوساختار نانومتری می باشد و قطر مولکول های آب $2/7$ تا 3 آنگستروم می باشد لذا با افزایش تخلخل حجم ذخیره سازی افزایش نشان می دهد. [۱۹]، و می توان نتیجه گرفت که بعضی از مولکول های آب در تخلخل این نانوساختار به دام افتاده و پس از تشکیل ساختمان هیدرات، کریستالها در میان یک فوندانسیون محکم قرار گرفته و سخت تر تجزیه می شوند. همچنین از آنجا که قطر مولکول متان $4/16$ آنگستروم می باشد، می توان حدس زد که مقداری گاز نیز بطور مستقیم وارد تخلخل ها شده، در آنجا به دام می افتد و همانجا تبدیل به هیدرات می گردد. همچنین هیدرات تشکیل شده در حضور نمونه شاهد آب دیونیزه، سورفکتانت و نانولوله کربنی تک جداره پس از گذشت ۱۰ ساعت به ترتیب $7/14\%$ ، $11/58\%$ و $8/54\%$ تجزیه می گردد. علت افزایش تجزیه در دو نمونه حاوی سورفکتانت و نانولوله کربنی تک جداره را می توان با تاثیر سورفکتانت مرتبط دانست. این افزایش تجزیه به دلیل

مراجع

- [1] J. George, M. Shaffer, M. Stevens, "Nanofibrous materials for tissue engineering investigating the cellular response to multiwalled carbon nanotubes", *Experimental Nanoscience*, 1, 1-12, 2006.
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, 2007.
- [3] S. Thomas, R. Dawe, "Review of ways to transport natural gas energy from countries which do not need the gas for domestic use", *Energy*, 28, 1461-1477, 2003.
- [4] Y. Zhong, R. Rogers, "Surfactant effects on gas hydrate formation", *Chemical Engineer Science*, 55, 4177- 4187, 2010.
- [5] Z. Sun, R. Wang, R. Ma, K. Guo, S. Fan, "Natural gas storage in hydrate with the presence of promoters", *Energy Conversion and Management*, 44, 2733-2742, 2013.
- [6] Y. Guo, S. Fan, K. Guo, Y. Chen, "Storage capacity of methane in hydrate using calcium hypochlorite as additive", 4th international Conference on Gas Hydrates, Yokohama, 2002.
- [7] Z. Sun, R. Ma, R. Wang, K. Guo, S. Fan, "Experimental studying of additives effects on gas storage in hydrate", *Energy Flues*, 17, 1180-1185, 2013.
- [8] W. Lin, G. Chen, C. Sun, X. Guo, Z. Wu, M. Liang, "Effect of surfactants on the formation and dissociation behavior of

فرایند تشکیل هیدرات ظرفیت ذخیره سازی را افزایش داده و هیدرات پایدار تری را ایجاد می کنند. از این رو مشاهده شد نه تنها حضور گروه های عاملی کربوکسیلاتی بر سطح نانولوله های کربنی مدت زمان فرایند انحلال را ۴۱/۶٪ کاهش می دهد، بلکه میزان انحلال گاز درون سیال را تا ۴۰٪ افزایش می دهد. تاثیر دو گانه این گروه های عاملی بر ایجاد شبکه کربنی و امکان حضور در سراسر سیال و همچنین ایجاد سطح زیاد انتقال جرم با بهبود تعاملات ذره با سیال موجب کاهش بسیار زیاد زمان کلی فرایند تشکیل هیدرات (حدود ۳ ساعت کاهش در زمان کلی) شده و در نتیجه در راستای رفع محدودیت های روش هیدرات سازی در انتقال و ذخیره سازی صنعتی نتیجه مهمی محسوب می شود. با توجه به افزایش ۶۹/۶ درصدی ظرفیت ذخیره سازی هیدرات تشکیل شده در حضور نانوسیال حاوی ۱٪ وزنی از نانولوله کربنی تک جداره نسبت به آب؛ ملاحظه شد به طور کلی هیدرات تشکیل شده در حضور این نانوذره از پایداری خوبی برخوردار است. بنابراین گروه های عاملی کربوکسیلاتی علاوه بر اینکه در ظرفیت ذخیره سازی تاثیر مثبت داشته اند نقش محافظتی خوبی از هیدرات را نیز ایجاد کرده است. همچنین ملاحظه می شود که این گروه های عاملی بر سطح نانولوله های کربنی تک جداره در ذخیره سازی گاز همان نقش سورفکتنت را ایفا می کند با این تفاوت که پایداری هیدرات را نیز افزایش می دهند. این در حالی است که سورفکتنت باعث کاهش این پایداری و افزایش نرخ تجزیه هیدرات می گردد.

International Communications in Heat and Mass Transfer, 54, 1–7, 2014.

[15] H. Zhang, G. Lin, Z. Zhou, X. Dong, T. Chen, "Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H₂-adsorbing system", Carbon, 40, 2429–2436, 2012.

[16] F. Min, J. Qingze, Y. Zhao, L. Hansheng, "Vapor diffusion synthesis of CoFe₂O₄ hollow sphere/graphene composites as absorbing materials", Mater Chem A, 2, 735-744, 2014.

[17] C. Li, J. Lin, S. Huang, J. Lee, C. Chen, "A new and acid exclusive method for dispersing carbon multi walled nanotubes in aqueous suspensions", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 297, 275-281, 2007.

[18] W. Xinwei, T. Hongwei, Y. Yan, W. Huan, W. Shumin, Z. Weitao, L. Yichun, "Reduced graphene oxide/CdS for efficiently photocatalytic degradation of methylene blue", Alloys and Compounds, 524, 5–12, 2012.

[19] L. Skinner, "Benchmark oxygen-oxygen pair-distribution function of ambient water from x-ray diffraction measurements with a wide Q-range", Chemical Physics, 138, 12-21, 2013.

methane hydrate", Chemical Engineer Science, 59, 4449-4455, 2014.

[9] X. Han, S. Wang, X. Chen, F. Liu, "Surfactant accelerates gas hydrate formation", 4th international Conference on Gas Hydrates, Yokohama, 2012.

[10] M. Assael, I. Metaxa, J. Arvanitidis, D. Christofilos, C. Liouostas, "Thermal conductivity enhancement in aqueous suspensions of carbon multi-walled and double-walled nanotubes in the presence of two different dispersants", International Journal of Thermophysics - Springer, 26, 647–664, 2005.

[11] J. Li, C. Kleinstreuer, "Thermal performance of nanofluid flow in microchannels", International Journal of Heat and Fluid Flow, 29, 1221–1232, 2008.

[12] L. Chen, H. Xie, "Surfactant-free nanofluids containing double- and single-walled carbon nanotubes functionalized by a wet-mechanochemical reaction", Thermochimica Acta, 497, 67–71, 2010.

[13] A. Rashidi, M. Akbarnejad, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, A. Ahmadpour, "Single-wall carbon nanotubes synthesized using organic additives to Co Mo catalysts supported on nanoporous MgO", Nanotechnology, 18, 56-65, 2007.

[14] A. Ghozatloo, A. Rashidi, M. Shariaty-Niassar, "Effects of surface modification on the dispersion and thermal conductivity of CNT/water nanofluids",