

اثر SDS بر زمان شبه اتمام، ۹۵٪t، تشکیل هیدرات کربن دی اکسید

ابوالفضل محمدی

استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه بجنورد

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۲/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۸/۱۸

پیام‌نگار: mohammadi.a@ub.ac.ir

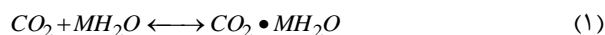
چکیده

کربن دی اکسید یکی از مهمترین گازهای گلخانه‌ای است که در گرمایش زمین تأثیر بسزایی دارد. بنابراین، جلوگیری از ورود این گاز به محیط در مجتمع‌های صنعتی امری مهم است که می‌تواند در جلوگیری از تغییرات اقلیمی بسی مؤثر واقع شود. در این بررسی، اثر ماده فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات بر زمان شبه اتمام (۹۵٪t) در فرایند تشکیل هیدرات گازی به منظور جذب گاز کربن دی اکسید بررسی شده است. آزمایش‌ها در راکتوری الاکلنگی به حجم ۴۶۰ سانتی‌متر مکعب و در دو دمای K ۲۷۳/۶۵ و K ۲۷۵/۶۵ و در دو فشار ۲ MPa و ۳ MPa انجام شد. نتایج آزمایشگاهی نشان داد مصرف سدیم دودسیل سولفات به میزان قابل قبولی زمان اتمام رسیدن به ۹۵٪ تبدیل نهایی گاز به هیدرات را در هر دو دمای مورد آزمایش کاهش می‌دهد، به طوری که استفاده از سدیم دودسیل سولفات با غلظت ۵۰۰ ppm مقدار ۹۵٪t را در فشار اولیه ۲ MPa و دمای K ۲۷۵/۶۵ به میزان ۱۳۶/۰۹٪ کاهش داد.

کلیدواژه‌ها: هیدرات گازی، کربن دی اکسید، گرمایش زمین، SDS.

۱. مقدمه

تشکیل می‌دهد. بنابراین، هر واحد شبکه از هیدرات گازی کربن دی اکسید قادر است هشت مولکول کربن دی اکسید را به دام اندازد. واکنش فیزیکی بین مولکولهای آب و گاز کربن دی اکسید برای تشکیل هیدرات را می‌توان از این قرار نشان داد [۵]:



که M نمایانگر عدد هیدرات است. عدد هیدرات عبارت است از پارامتری که به میزان پر شدن حفره‌های بزرگ و کوچک بستگی دارد. ماکوگون^۵ و همکارانش در گزارشی ویژگی‌های هیدرات گازی کربن دی اکسید را محاسبه و گزارش کردند. آنان مقدار شش را برای

برای حذف گاز کربن دی اکسید از دودکش‌های صنعتی روش‌های مختلفی وجود دارد که جذب فیزیکی و شیمیایی گاز در مایع^۱، جذب در جامد^۲ و فرایندهای غشایی^۳ مرسوم‌ترین این روش‌ها به‌شمار می‌آیند [۴-۱]. این روش‌ها پرهزینه‌اند و یافتن روش‌هایی نو به‌منظور حذف گاز گلخانه‌ای کربن دی اکسید از اهمیت زیاد برخوردار است. فرایند هیدرات شدن^۴ یکی از جدیدترین روش‌های جذب گاز کربن دی اکسید است.

گاز گلخانه‌ای کربن دی اکسید ساختار SI هیدرات‌های گازی را

* بجنورد، دانشگاه بجنورد، دانشکده مهندسی شیمی

1. Absorption
2. Adsorption
3. Membrane Technology
4. Hydrate Formation Process

یکی از پارامترهای مهم سینتیکی در هیدرات‌های گازی ۹۵٪ است. ۹۵٪ نشان‌دهنده مدت زمانی است که میزان جذب گاز کربن‌دی‌اکسید به مقدار ۹۵٪ میزان نهایی جذب این گاز رسیده باشد. با توجه به این که شیب تغییرات میزان گاز جذب شده در ۵٪ نهایی این فرایند عددی بسیار کوچک است، بنابراین زمان پایان یافتن واکنش (شامل مجموع ۹۵٪ ابتدایی واکنش و ۵٪ انتهایی آن) نمی‌تواند معیار مناسبی برای سینتیک تشکیل هیدرات‌های گازی باشد. زیرا، ممکن است در بعضی سیستم‌های تشکیل هیدرات، مدت زمان لازم برای جذب ۵٪ نهایی واکنش طولانی‌تر از مدت زمان لازم برای جذب ۹۵٪ اولیه گاز باشد.

در بررسی حاضر، اثر ماده فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات بر ۹۵٪ در فرایند تشکیل هیدرات‌های گازی به منظور جذب گاز کربن‌دی‌اکسید کاویده می‌شود.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد به کار رفته

سدیم دودسیل سولفات با فرمول شیمیایی $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ و خلوص ۹۸٪ از شرکت مرک^۵ تهیه شد. گاز کربن‌دی‌اکسید با درجه خلوص ۹۹/۹ از شرکت واریان گاز خریداری و برای تشکیل هیدرات‌های مصرف شد. در آزمایش‌های تشکیل هیدرات آب دو بار مقطر مصرف شد.

۲-۲ دستگاه

در شکل (۱) نمودار کلی دستگاه به کار رفته نمایش داده شده است. مخزن اصلی هیدرات، از جنس استیل ضد زنگ، دو جداره، و دارای حجم مفید ۴۶۰ سانتی‌متر مکعب است. از یک حمام قابل برنامه‌ریزی (ساخت شرکت louda آلمان، مدل RE-106 با دقت ± 0.1 K) حاوی آب + ضد یخ، برای کنترل دما استفاده شده است. یک حسگر دمای پلاتینی از نوع Pt-100 با دقت ± 0.1 K برای اندازه‌گیری دمای داخل راکتور به کار گرفته شد. فشار مخزن با یک حسگر فشار از نوع BD با دقتی حدود ۰/۰۱ مگاپاسکال اندازه‌گیری شد. تمامی مقادیر حسگرها در بازه‌های زمانی ۲۰ ثانیه در یک کامپیوتر ذخیره شدند. از یک همزن الاکلنگی برای ایجاد اختلاط مناسب در مخزن اصلی تشکیل هیدرات بهره گرفته شد. برای ایجاد

5. Merck

عدد هیدرات و مقدار ۱/۱۱۷ را برای چگالی هیدرات کربن‌دی‌اکسید محاسبه کردند [۶].

پدیده هیدرات‌های گازی در ابتدا در حکم یک مشکل در صنعت انتقال گاز شناخته می‌شد، به طوری که ایجاد هیدرات در خطوط انتقال گاز، لوله‌ها انتقال را مسدود می‌کرد [۷]. اما در سال‌های اخیر، با کشف خواص مثبت هیدرات‌های گازی، از این پدیده در جهت کاربردهای صنعتی استفاده می‌شود. مهم‌ترین کاربردهای هیدرات‌های گازی را می‌توان به این قرار بیان کرد:

۱. تبدیل گاز طبیعی به هیدرات و انتقال آن به نقاط دیگر دنیا؛
۲. ذخیره‌سازی گازهای مختلف (مانند گاز طبیعی، هیدروژن و...)
۳. جداسازی گازها و بخصوص جذب گاز گلخانه‌ای کربن‌دی‌اکسید؛

۴. سیستم‌های سرمایشی و کاربردهای دیگر [۸-۱۱].

نیاز به فشارهای بالا و دماهای پایین و نیز سینتیک کند تشکیل هیدرات، از مهمترین مشکلات هیدرات‌های گازی است که مانع از صنعتی شدن این فناوری شده است. بنابراین، یافتن روش‌هایی برای بهبود بخشیدن سینتیک تشکیل هیدرات‌های گازی می‌تواند هزینه‌های تشکیل هیدرات را پایین آورد و در نتیجه امکان بهره‌برداری صنعتی از این پدیده را فراهم کند.

در سال‌های اخیر مطالعات گسترده‌ای در زمینه سینتیک هیدرات‌های گازی انجام شده است [۲۱-۵۱۲]. با این وجود، بعضی پارامترهای سینتیکی تشکیل هیدرات کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. یانگ^۱ و همکارانش اثر غلظت‌های مختلف ماده فعال سطحی SDS را بر زمان القای^۲ تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید بررسی کردند. آنان نشان دادند که کاربرد ۱۰۰۰ ppm سدیم دودسیل سولفات بهترین تأثیر را در کاهش زمان القای تشکیل هیدرات دارد [۲۰]. محمدی و همکاران (۲۰۱۴) اثر نانو ذرات نقره و SDS بر سرعت تشکیل هیدرات CO_2 و ظرفیت ذخیره‌سازی آن را بررسی کردند و نشان دادند مصرف مخلوط SDS (۵۰۰ ppm) + نانو ذرات نقره (۰/۰۰۰۰۰۴۵ M) بر ظرفیت ذخیره‌سازی CO_2 تأثیر چشمگیری می‌گذارد و میزان مصرف گاز کربن‌دی‌اکسید را به میزان ۹۴٪ افزایش می‌دهد [۵].

1. Yang
2. Sodium Dodecyl Sulfate
3. Induction Time
4. Storage Capacity

هیدرات با استفاده از معادله حالت پنگ-رابینسون محاسبه می‌شود [۲۲]. در طول فرایند تشکیل هیدرات، دما و فشار سیستم در فواصل زمانی ۲۰ ثانیه در کامپیوتر ذخیره می‌شود.

۳. نتایج و بحث

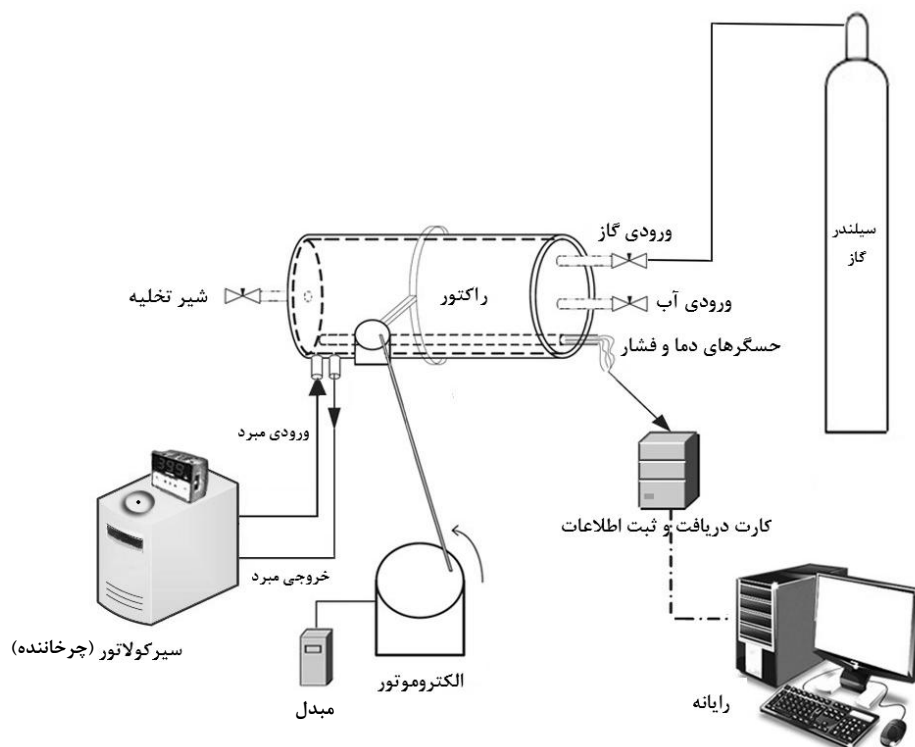
برای بررسی اثر ماده فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات بر t_{95} (مدت زمانی که میزان جذب گاز کربن دی‌اکسید به مقدار ۹۵٪ میزان نهایی جذب این گاز رسیده باشد) در فرایند تشکیل هیدرات گازی به منظور جذب گاز کربن دی‌اکسید، دو محلول با غلظت‌های ۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از SDS آماده شد. آزمایش‌ها در دو دمای ۲۷۳/۶۵ K و ۲۷۵/۶۵ K و دو فشار اولیه ۲ MPa و ۳ MPa انجام شد.

در شکل (۲) تأثیر این ماده فعال سطحی را بر t_{95} گاز کربن دی‌اکسید در دو دمای ۲۷۳/۶۵ K و ۲۷۵/۶۵ K و در فشار اولیه ۲ MPa مشاهده می‌کنید. مقادیر عددی آن در جدول (۱) درج شده است.

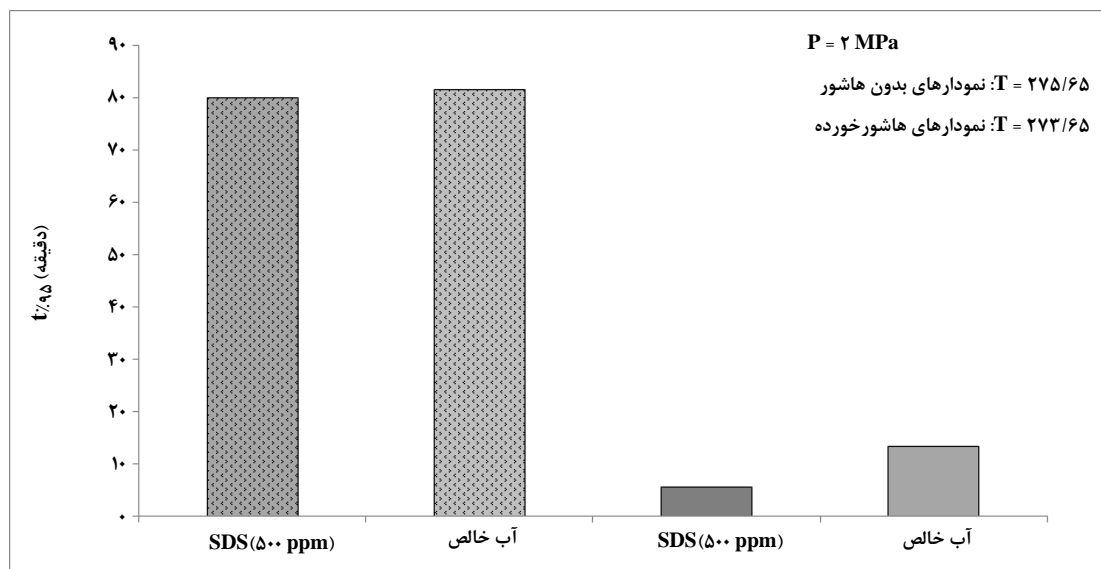
خلاً درون سل، از یک پمپ خلاً مدل JB (با قابلیت ایجاد خلاً تا فشار ۰/۰۸ - مگاپاسکال) ساخت شرکت Platinum آمریکا استفاده شد.

۲-۳ روش انجام آزمایش‌ها

در شروع هر آزمایش سینتیکی سل تشکیل هیدرات با آب شهری و سپس با آب مقطر شسته می‌شود. هوای داخل راکتور با پمپ خلاً خارج و 100 cm^3 محلول به درون یاخته تزریق می‌شود. با بهره‌گیری از حمام دما، دمای راکتور روی ۲۷۳/۶۵ K و یا ۲۷۵/۶۵ K تنظیم شد. گاز تشکیل دهنده هیدرات (کربن دی‌اکسید) را به راکتور تزریق می‌کنیم تا به فشار مورد نظر برسیم. همزن را روشن و دور آن را روی عدد ۲۵ rpm تنظیم می‌کنیم. پس از سپری شدن یک بازه زمانی (زمان القا)، تشکیل هیدرات شروع می‌شود و در نتیجه فشار سیستم افت می‌کند تا به شرایطی پایدار برسد که در آن تغییرات فشار داخل راکتور با زمان بسیار ناچیز باشد ($0/05 \text{ bar/hr}$). مقدار گاز مصرف شده در طول فرایند تشکیل



شکل ۱. طرح نموداری دستگاه هیدرات به‌کار رفته برای انجام آزمایش‌ها.



شکل ۲. اثر ماده فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات بر t_{95} در فرایند تشکیل هیدرات گازی به منظور جذب گاز کربن دی اکسید در دو دمای K 273/65 و K 275/65 و فشار اولیه 2 MPa.

با مقایسه اثر دما بر مقدار t_{95} می توان پی برد که با افزایش دما از K 273/65 به K 275/65 مقدار عددی t_{95} برای هر دو سیستم آب + کربن دی اکسید و آب + کربن دی اکسید + SDS (500 ppm) کاهش یافته است. علت این پدیده را می توان از این قرار توجیه کرد که با افزایش دما جنبش مولکولهای آب افزایش می یابد که به کاهش نیروهای چسبندگی منجر می شود و در نتیجه کشش سطحی آب کاهش می یابد. پایین تر بودن کشش سطحی آب خالص در این دما نسبت به دمای K 273/65 به راحت تر شدن انحلال گاز در آب خواهد انجامید. یعنی، افزایش دما خود به عنوان نوعی بهبوددهنده سینتیکی عمل می کند.

از سوی دیگر، با افزایش دما، فشار تعادلی تشکیل هیدرات افزایش می یابد که باعث می شود فشار تعادلی به فشار اولیه تزریق گاز نزدیکتر شود و در نتیجه میزان مصرف نهایی گاز (نسبت به دماهای پایین تر) کاهش یابد. با توجه به تعریف t_{95} - که عبارت است از مدت زمانی که میزان جذب گاز کربن دی اکسید به مقدار 95٪ میزان نهایی جذب این گاز رسیده باشد - و با توجه به این که با افزایش دما مقدار نهایی جذب گاز کمتر خواهد شد، میزان t_{95} نیز کاهش خواهد یافت. در واقع، افزایش دما با دو سازوکار مقدار t_{95} را کاهش می دهد: ۱. کاهش کشش سطحی آب؛ ۲. کاهش مقدار نهایی جذب گاز.

مطابق شکل (۲) و مندرجات جدول (۱)، بهره گیری از SDS به t_{95} را به خوبی کاهش داده است. استفاده از 500 میلی گرم بر لیتر SDS در دماهای K 273/65 و K 275/65 مقدار عددی t_{95} را، به ترتیب، 1/93 درصد و 136/09 درصد کاهش داده است. سدیم دودسیل سولفات با کاهش کشش سطحی آب و افزایش انتقال جرم از فاز گازی به آبی، به مصرف سریع گاز کربن دی اکسید می انجامد که در نتیجه باعث می شود قسمت زیادی از گاز در مدت زمان کوتاهتری مصرف شود و در نتیجه t_{95} کاهش یابد.

جدول ۱. اثر ماده فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات بر t_{95} در فرایند تشکیل هیدرات گازی به منظور جذب گاز کربن دی اکسید در دو دمای K 273/65 و K 275/65 و فشار اولیه 2 MPa.

دما (کلوین)	سیستم	t_{95} (دقیقه)
273/65	آب + کربن دی اکسید	81/47
273/65	آب + کربن دی اکسید + SDS (500 ppm)	79/93
275/65	آب + کربن دی اکسید	13/15
275/65	آب + کربن دی اکسید + SDS (500 ppm)	5/57

ماده فعال سطحی SDS دانست. با توجه به این که نسبت گاز به آب در فشار ۳ مگاپاسکال نسبت به فشار ۲ مگاپاسکال عدد بالاتری است، با افزایش فشار از ۲ مگاپاسکال به ۳ مگاپاسکال، مقدار آبی که قابلیت هیدرات شدن را دارد افزایش می یابد که با توجه به کند بودن فرایند رشد هیدرات (در غیاب SDS) به افزایش مقدار عددی t_{95} خواهد انجامید.

۴. نتیجه گیری کلی

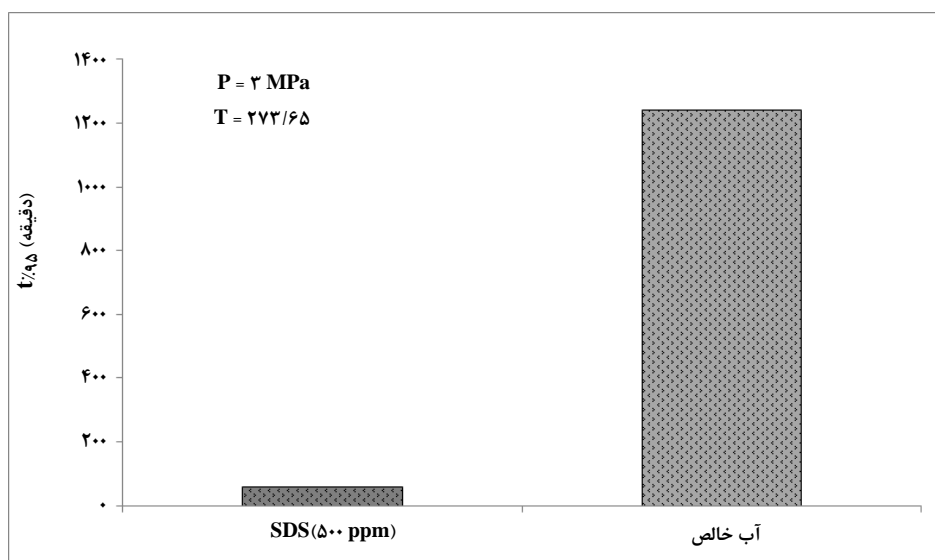
در این مقاله، اثر ماده فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات بر t_{95} در فرایند تشکیل هیدرات گازی به منظور جذب گاز کربن دی اکسید بررسی شد. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که بهره گیری از سدیم دودسیل سولفات به میزان قابل قبولی زمان اتمام رسیدن به ۹۵٪ تبدیل نهایی گاز به هیدرات را در هر دو دمای مورد آزمایش کاهش داد، به طوری که بهره گیری از سدیم دودسیل سولفات با غلظت ۵۰۰ ppm مقدار t_{95} را در دماهای K ۲۷۵/۶۵ به میزان ۱۳۶/۰۹٪ افزایش داد. مقایسه اثر دما بر مقدار t_{95} نشان داد که با افزایش دما از K ۲۷۳/۶۵ به K ۲۷۵/۶۵ مقدار عددی t_{95} برای هر دو سیستم آب + کربن دی اکسید و آب + کربن دی اکسید + SDS (۵۰۰ ppm) کاهش می یابد.

در شکل (۳) اثر ماده فعال سطحی SDS را بر t_{95} گاز کربن دی اکسید در دمای K ۲۷۳/۶۵ و در فشار اولیه ۳ MPa مشاهده می کنید. مقادیر عددی آن در جدول (۲) آورده شده است. مطابق شکل (۳) و مندرجات جدول (۲)، استفاده از ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر SDS در دمای K ۲۷۳/۶۵ و فشار اولیه ۳ MPa، به میزان چشمگیری مقدار عددی t_{95} را کاهش داده است. این محلول در شرایط دمایی و فشاری یادشده مقدار t_{95} را حدود ۱۹/۷۶ برابر نسبت به آب خالص کاهش داده است که حاکی از بهبود بسیار مناسب شرایط سینتیکی تشکیل هیدرات است.

جدول ۲. اثر ماده فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات بر t_{95} در فرایند تشکیل هیدرات گازی به منظور جذب گاز کربن دی اکسید در دمای K ۲۷۳/۶۵ و فشار اولیه ۳ MPa.

دما (کلوین)	سیستم	t_{95} (min)
۲۷۳/۶۵	آب + کربن دی اکسید	۱۲۴۰/۴۰
۲۷۳/۶۵	آب + کربن دی اکسید + SDS (500 ppm)	۵۹/۷۵

بالا بودن مقدار t_{95} در سیستم آب + کربن دی اکسید را می توان ناشی از کندتر بودن فرایند رشد هیدرات در غیاب



شکل ۳: اثر ماده فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات بر t_{95} در فرایند تشکیل هیدرات گازی جهت جذب گاز کربن دی اکسید در دمای K ۲۷۳/۶۵ و فشار اولیه ۳ MPa.

- [1] Herzog, H., Drake, E., Adams, E., "CO₂ capture, reuse, and storage technologies for mitigating global climate change". A White Paper. (1997).
- [2] Kohl, A. L. Nielsen, R. B., "Gas Purification (Fifth Edition)". Gulf Professional Publishing: Houston (1997).
- [3] Kuramochi, T., Ramírez, A., Turkenburg, W., Faaij, A., "Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes". Progress in energy and combustion science, Vol. 38(1): pp. 87-112. (2012).
- [4] Peng, P. Zhuang, Y. "The evaluation and comparison of carbon dioxide capture technologies applied to FCC flue gas". in Advanced Materials Research. Trans Tech Publ. (2012).
- [5] Mohammadi, A., Manteghian, M., Haghtalab, A., Mohammadi, A. H., Rahmati-Abkenar, M., "Kinetic study of carbon dioxide hydrate formation in presence of silver nanoparticles and SDS". Chemical Engineering Journal, Vol. 237: pp. 387-395. (2014).
- [6] Makogon, Y. F., "Hydrates of hydrocarbons: Pennwell Pub". Comp. Tulsa, Oklahoma. (1997).
- [7] Sloan, D., "Natural Gas Hydrates in Flow Assurance", Gulf Professional Publishing: Boston. p. 1-11, (2011).
- [8] Adisasmito, S., Frank III, R. J., Sloan Jr, E. D., "Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures". Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 36(1): pp. 68-71. (1991).
- [9] Eslamimanesh, A., Mohammadi, A. H., Richon, D., Naidoo, P., Ramjugernath, D., "Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies". The Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 46(0): pp. 62-71. (2012).
- [10] Javanmardi, J., Moshfeghian, M., "Energy consumption and economic evaluation of water desalination by hydrate phenomenon". Applied thermal engineering, Vol. 23(7): pp. 845-857. (2003).
- [11] Qiyong, X., Jiaojiao, G., "Reduction of CO₂ emission using bioreactor technology for waste management in China". Energy Procedia, Vol. 5: pp. 1026-1031. (2011).
- [12] Arjang, S., Manteghian, M., Mohammadi, A., "Effect of synthesized silver nanoparticles in promoting methane hydrate formation at 4.7 MPa and 5.7 MPa". Chemical Engineering Research and Design, Vol. 91(6): pp. 1050-1054. (2013).
- [13] Babae, S., Hashemi, H., Mohammadi, A. H., Naidoo, P., Ramjugernath, D., "Kinetic and thermodynamic behaviour of CF₄ clathrate hydrates". The Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 81: pp. 52-59. (2015).
- [14] Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P. D., Bishnoi, P. R., "Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates". Chemical Engineering Science, Vol. 42(11): pp. 2647-2658. (1987).
- [15] Fazlali, A., Kazemi, S. A., Keshavarz-Moraveji, M., Mohammadi, A. H., "Impact of Different Surfactants and their Mixtures on Methane Hydrate Formation". Energy Technology, In press (2013).
- [16] Ganji, H., Manteghian, M., Sadaghiani zadeh, K., Omidkhah, M. R., Rahimi Mofrad, H., "Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity". Fuel, Vol. 86(3): pp. 434-441. (2007).
- [17] Kakati, H., Mandal, A., Laik, S., "Promoting effect of Al₂O₃/ZnO-based nanofluids stabilized by SDS surfactant on CH₄+C₂H₆+C₃H₈ hydrate formation". Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 35: pp. 357-368. (2016).
- [18] Kang, S. -P. Lee, J. -W., "Kinetic behaviors of CO₂ hydrates in porous media and effect of kinetic promoter on the formation kinetics". Chemical Engineering Science, Vol. 65(5): pp. 1840-1845. (2010).
- [19] Kumar, A., Sakpal, T., Linga, P., Kumar, R., "Influence of contact medium and surfactants on carbon dioxide clathrate hydrate kinetics". Fuel, Vol. 105(0): pp. 664-671. (2013).
- [20] Yang, M., Song, Y., Liu, W., Zhao, J., Ruan, X., Jiang, L., Li, Q., "Effects of additive mixtures (THF/SDS) on carbon dioxide hydrate formation and dissociation in porous media". Chemical Engineering Science, Vol. 90(0): pp. 69-76. (2013).
- [21] Zhang, J., Lee, J. W., "Enhanced Kinetics of CO₂ Hydrate Formation under Static Conditions". Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 48(13): pp. 5934-5942. (2008).
- [22] Peng, D. Y. Robinson, D. B., "A New two Constant Equation of State". Ind. Eng. Chem. Fundam, Vol. 15: pp. 59-64. (1976).