

مطالعه آزمایشگاهی بررسی اثر ناخالصی‌ها و نانوذرات بر روی کف‌زایی محلول آمین و عملکرد ضدکف در فرآیند شیرین‌سازی گاز طبیعی

مریم عباسی^۱، ناصر اخلاقی^{۲*}، سیاوش ریاحی^۳، مژگان عباسی^۴

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی نفت، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران

۳- استاد، انستیتو مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکدهگان فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۴- استادیار، انستیتو مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکدهگان فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده:

هدف از این تحقیق، بررسی اثر متقابل حضور نانوذرات و ناخالصی‌های محلول آمینی و گاز طبیعی در تشکیل کف و همچنین تأثیر آنها بر عملکرد ضدکف در فرآیند جذب گازهای اسیدی دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن از مخلوط گاز طبیعی است. اثر کف‌زایی گازهای دی‌اکسید کربن، سولفید هیدروژن، متان و اتان و نیتروژن، بر روی محلول آمین بررسی گردید. در ادامه، اثر وجود چهار نانوذره شامل نانو آلومینا، نانو سیلیس، نانو اکسید گرافن، نانو لوله کربنی چند دیواره، بر کف‌زایی حلال و اثر متقابل حضور ناخالصی‌های آلی شامل اسید استیک، فورمیک اسید، والریک[□] و اکتانوئیک اسید[□] و نانوذرات در کف‌زایی حلال بررسی شد. نتایج نشان داد که حل شدن گازهای اسیدی در محلول آمین سبب بیشتر شدن میزان کف تشکیل شده می‌شود. همچنین حضور نانوذرات سبب افزایش میزان کف‌زایی در حلال می‌شود. ذرات نانولوله کربنی کمترین مقدار تشکیل کف را در حضور ناخالصی‌ها در محلول آمینی از خود نشان داد. حضور همزمان نانوذرات و آلاینده‌های آلی در حلال، سبب افزایش میزان کف از ۴۶ تا ۲۶۰ درصد می‌گردد. همچنین در حضور ضدکف سیلیکونی، وجود نانوذرات تا ۱۰۰ درصد سبب کاهش سرعت کف‌زدایی در محلول آمینی گردید. قدرت کف‌زدایی به ترتیب برای نانولوله کربنی < اکسید گرافن < نانو آلومینا < نانو سیلیس، مشاهده گردید.

واژگان کلیدی: کف‌زایی، نانوذرات، محلول آمین، ضدکف، ناخالصی، شیرین‌سازی گاز

* امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه، دانشکده فنی و مهندسی، ایمیل: naserakhlaghi@yahoo.com همراه: ۰۹۱۲۵۰۶۱۴۹۳

□ Val eri c aci d

□ Oct anoi c aci d

Experimental Study on the Effect of Impurities and Nanoparticles on the Foaming Behavior of Amine Solutions and the Antifoaming Performance in Natural Gas Sweetening Processes

Maryam Abbasi¹, Naser Akhlaghi^{2,*}, Siavash Riahi³, Mojgan Abbasi⁴

1. Ph.D candidate of Chemical Engineering, Department of Petroleum Engineering, Islamic Azad University, Omidieh Branch, Omidieh, Khuzestan, Iran
2. Assistant professor of Department of Petroleum Engineering, Islamic Azad University, Omidieh Branch, Omidieh, Khuzestan, Iran
3. Professor of Institute of Petroleum Engineering, Faculty of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
4. Assistant professor of Institute of Petroleum Engineering, Faculty of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

* Correspond Author, Email: naserakhlaghi@yahoo.com

Abstract:

The aim of this research is to investigate the interaction of nanoparticles and impurities in amine solutions and natural gas in foam formation, as well as their impact on antifoaming performance in the absorption process of acidic gases (CO₂/H₂S) from natural gas mixtures. The foaming effect of gases such as carbon dioxide, hydrogen sulfide, methane, ethane, and nitrogen on amine solutions was examined. Subsequently, the effect of four nanoparticles, including nano-alumina, nano-silica, graphene oxide nanoparticles, and multi-walled carbon nanotubes, on the foaming properties of the solvent, as well as the interaction of organic impurities (acetic acid, formic acid, valeric acid, and octanoic acid) and nanoparticles on the solvent's foaming behavior, were analyzed. The results showed that the dissolution of acidic gases in amine solutions leads to an increase in foam formation. Moreover, the presence of nanoparticles increases the foamability of the solvent. Among the nanoparticles, carbon nanotubes exhibited the lowest foam formation in the presence of impurities in amine solutions. Simultaneous presence of nanoparticles and organic pollutants in the solvent resulted in an increase in foam formation by 46% to 260%. Additionally, in the presence of silicone-based antifoam agents, nanoparticles reduced the defoaming rate of the amine solution by up to 100%. The defoaming efficiency was observed in the order of multi-walled carbon nanotubes < graphene oxide < nano-alumina < nano-silica.

Keywords: Foaming, Nanoparticles, Amine Solution, Antifoam, Impurities, Gas Sweetening

امروزه، حذف گازهای اسیدی در واحدهای پالایشگاهی گاز توسط فرآیند جذب با حلال‌های آمینی به عنوان مرسوم‌ترین روش، مورد استفاده قرار می‌گیرد. شرایط عملیاتی نامناسب و همچنین وجود انواع ترکیبات در جریان گازی نظیر دی‌اکسید سولفور، اسیدها و ترکیبات اکسیژن دار سبب تخریب حلال آمینی می‌گردند. تخریب حلال، علاوه بر مسائل اقتصادی، مشکلات فرآیندی نظیر تشکیل رسوبات در تجهیزات و همچنین تشکیل کف را ایجاد می‌نماید [۱]. به طور کلی، از کف به عنوان یکی از عوامل اصلی در عملکرد نامطلوب فرآیندهای تقطیر و جذب/دفع حلال نام برده می‌شود [۲]. عملکرد فرآیندهای جذب و دفع بر پایه آمین به دلیل حجم زیاد گاز و ماهیت چرخی حلال در فرآیند به واسطه تجمع سورفکتانت‌ها و ترکیبات ناشی از تخریب حلال، بیشتر تحت تأثیر کف‌زایی قرار می‌گیرد. تشکیل کف، سبب افت فشار بیشتر، کاهش مقدار گاز فرآوری شده، طغیان نابهنگام، کاهش نرخ انتقال جرم و در نتیجه آن کاهش راندمان جداسازی می‌شود. وقوع این شرایط سبب می‌شود که بعضاً واحدهای عملیاتی، مجبور به قطع عملیات برج شوند که این موضوع باعث افزایش هزینه‌های عملیاتی می‌شود [۳]-[۸].

برای کاهش اثرات منفی تشکیل کف در فرآیندها، راهکارهای مختلفی توسط محققین در مراجع علمی، ارائه شده است. این راهکارها به دو صورت غیرفعال و فعال تقسیم می‌گردند. در روش‌های غیر فعال معمولاً با تغییر در طراحی داخلی برج‌ها (به عنوان مثال: استفاده از پرکن‌های با ساختار خاص) از تشکیل کف ممانعت به عمل می‌آید، در حالی که در روش‌های فعال، از برخی مواد شیمیایی برای جلوگیری و یا حذف کف‌های ایجاد شده در تجهیزات استفاده می‌شود [۹]. با توجه به اینکه در بسیاری از واحدهای فرآیندی فعال، امکان تغییر ساختار داخلی برج‌ها وجود ندارد، لذا استفاده از روش‌های فعال حذف کف، نظیر بکارگیری عوامل مختلف شیمیایی برای از بین بردن و ممانعت از تشکیل کف، ضروری است. استفاده از ترکیبات ضد کف (آنتی فوم) یکی از رایج‌ترین روش‌ها در صنعت برای جلوگیری از تشکیل یا حذف کف در برج‌های شیرین‌سازی گاز با آمین است [۱۰]. در سیستم‌های پایه آبی، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان[□] پرشده با سیلیس و مواد آلی (مانند پلی آلکیلن گلیکول‌ها) و یا سیلیکون معمول‌ترین ضدکف‌ها هستند [۱۱]، [۱۲].

با گسترش استفاده از فناوری نانو، ترکیبات نانو ساختار برای کاربردهای مختلف از قبیل افزایش میزان انتقال حرارت و جرم معرفی شده‌اند، اما سبب بروز مشکلاتی از قبیل افزایش تشکیل کف در فرآیندها می‌شوند [۱۳]. رنجبر و همکارانش [۱۴] با استفاده از نانوسیال حاوی گاما آلومینا و اکسید منیزیم/تری اتیلن گلیکول، اثر کاهش کشش سطحی بوجود آمده توسط نانوذرات را بررسی کردند. نتایج تحقیقات آنها نشان داد که به دلیل کاهش کشش سطحی ایجاد شده به واسطه حضور ترکیبات نانو، میزان تولید کف افزایش پیدا می‌کند. در تحقیق دیگری توسط رفعتی و همکاران، نشان داده شد که استفاده از نانوذرات اکسید آهن و سولفات کلسیم، می‌تواند سبب کاهش پایداری کف شود [۱۵]. افزودن نانوذرات جامد می‌تواند سبب پایداری کف در حلال آمینی در حین فرآیند

□ PDMS

جذب شود. در مطالعه آریاگا و همکارانش بر روی پایداری کف ایجاد شده با نانوذرات سیلیکا، نشان داده شد که با افزودن این ذرات به محلول آمینی، کف پایدار و فوق پایدار تشکیل می‌گردد. دلیل پایدار شدن کف در حضور نانوذرات به تعامل بین ذرات و آمین نسبت داده شده است [۱۶]. همچنین در تحقیق یون و همکاران، نشان داده شد که استفاده از نانوذرات سیلیس - که توسط گروه‌های عاملی مختلف، عامل دار شده است - می‌تواند سبب بهبود پایداری کف گردد [۱۷].

در طرف مقابل، انحلال گازهای هیدروکربنی و دی اکسیدکربن سبب افزایش میزان کف در حلال آمین می‌شود. یعنی در یک برج جذب با حلال آمینی، به دلیل جذب شدن گازهای اسیدی مانند دی‌اکسید کربن و انحلال هیدروکربن‌ها در فشارهای عملیاتی بالای برج، باعث افزایش مقدار کف تشکیل شده در حلال می‌شود [۱۸]. همچنین، تحقیقات نشان داده است که وجود آلودگی در حلال آمین می‌تواند سبب افزایش میزان کف شود. تحقیق شادان و همکارانش نشان داد که با استفاده از تغییر در پارامترهای عملیاتی نظیر دبی گاز، غلظت ناخالصی‌های جامد همراه حلال و گاز، استفاده از ترکیبات ضد کف مناسب، استفاده از فیلتراسیون و حذف ذرات و رسوبات در حلال آمینی و همچنین حذف هیدروکربن‌ها می‌توان تا مقدار زیادی میزان کف تولید شده در فرآیند جذب را کاهش داد [۱۹]. از طرفی، ممکن است که نانوذرات با مواد آلاینده‌ای که در محلول آمینی وجود دارد، اثر متقابل و برهمکنش ایجاد نمایند که این موضوع می‌تواند همزمان سبب کاهش یا افزایش میزان کف تشکیل شده در حین فرآیند گردد.

با بررسی مراجع مختلف مشخص شد که اثر وجود همزمان نانوذرات و آلاینده‌های آلی در محلول‌های آمینی و تأثیر آن بر عملکرد ضدکف، تا کنون بررسی نشده است. لذا هدف از این تحقیق، ابتدا بررسی اثر وجود ناخالصی‌های گازی بر میزان کف‌زایی در محلول آمینی است. سپس اثر وجود همزمان نانوذرات و آلاینده‌های آلی در محلول آمینی بر ایجاد کف در فرآیند جذب گاز بررسی می‌شود. در نهایت، اثر حضور نانوذرات بر عملکرد ضدکف در محلول آمین در فرآیند جذب گاز CO_2/H_2S بررسی گردیده است. برای این منظور، چهار نانوذره شامل نانو آلومینا، نانو سیلیس، نانو اکسید گرافن چند لایه و نانولوله کربنی چند دیواره انتخاب شدند و سپس بررسی عملکرد این ترکیبات با یا بدون حضور آلاینده‌های آلی در تشکیل کف بررسی شده است. همچنین اثر وجود نانوذرات بر عملکرد ضدکف‌ها در یک دستگاه آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- روش اجرای پژوهش

۲-۱- مواد

مواد آزمایشگاهی مورد استفاده در این تحقیق MDEA، ضدکف پایه سلیکونی و ضدکف پایه گلیکولی است. ضدکف‌های استفاده شده در این پژوهش، از شرکت انرژی سمنان خریداری شده‌اند که به صورت محلول مایع هستند و خلوص آنها، ۹۹/۸ درصد وزنی توسط سازنده اعلام شده است. متیل‌دی‌اتانول آمین بکار گرفته شده در

این تحقیق، آمین مورد استفاده در واحد شیرین‌سازی گاز پالایشگاه آبادان می‌باشد که به صورت محلول ۲۰ درصد وزنی در آزمایشگاه تهیه شده است. فورمیک اسید ۸۸ درصد وزنی، اسید استیک ۹۹ درصد وزنی، اکتانویک اسید ۹۹ درصد وزنی، والریک اسید ۹۸ درصد وزنی، گرید آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان خریداری شده است. دلیل انتخاب این مواد به عنوان ناخالصی این است که این ترکیبات از خانواده کربوکسیلیک اسیدها هستند و در تحقیقات گذشته به عنوان ناخالصی در محلول آمین مطالعه شده‌اند [۲۰]. مطالعه و بررسی پدیده کف‌زایی در فرایند جذب، در واحد شیرین‌سازی گاز پالایشگاه آبادان انجام گردید و از خط لوله اصلی گاز پالایشگاه، جریانی به عنوان خوراک گازی مورد استفاده قرار گرفت. ترکیب اجزاء این گاز در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- ترکیبات گاز مورد استفاده در آزمایش‌ها

Table 1. Gas composition used in the experiments

Component	Mol %
C ₁	38.76
C ₂	12.76
C ₂₌	14.45
C ₃	1.69
C ₃₌	14.76
i-C ₄	0.56
n-C ₄	0.13
C ₄₌	1.05
i-C ₅	1.05
n-C ₅	0.01
C ₆₊	0.01
N ₂	2.35
CO ₂	2.56
H ₂ S (mg/Sm ³)	0.029 (400)
H ₂	9.95

نانوذرات آلومینا (Al₂O₃) با اندازه ذرات ۲۰ نانومتر، نانو سیلیس (SiO₂) با اندازه ذرات ۲۰ تا ۳۵ نانومتر، نانو اکسید گرافن چندلایه (GO) با اندازه ذرات ۱۰ تا ۱۸ نانومتر و نانولوله کربنی چند دیواره (Mw-CNT) با اندازه ذرات ۲۰ تا ۳۰ نانومتر) از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان خریداری شده‌اند.

در بررسی پدیده کف‌زایی در حین فرآیند جذب از ترکیب گاز واحد شیرین‌سازی پالایشگاه آبادان استفاده شده است. اما در بخش مربوط به مطالعه اثرات کف‌زایی ترکیبات گازی مختلف، برای هر آزمایش از گازهای استاندارد موجود در آزمایشگاه پالایشگاه آبادان استفاده شده است. دلیل این امر این بوده است که بتوان به طور جداگانه، اثر حضور هر گاز را بر روی کف‌زایی در محلول آمین مطالعه نمود.

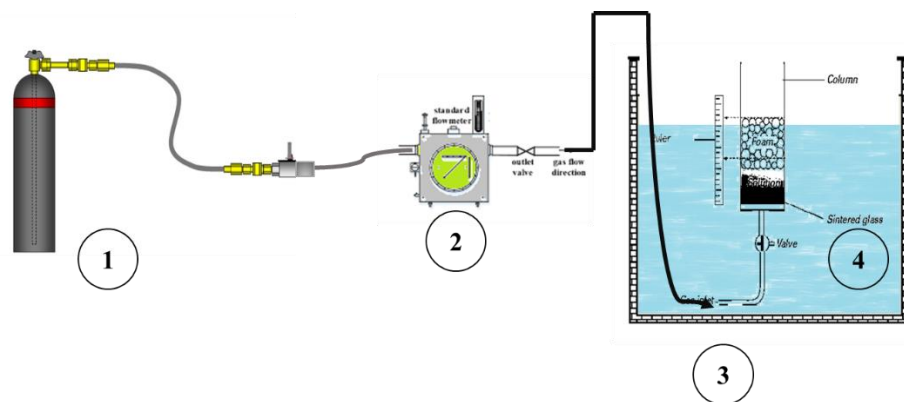
برای مطالعه اثر کف‌زایی گاز سولفید هیدروژن (H_2S) از کپسول خالص همان گاز استفاده شده است و برای مطالعه کف‌زایی دی‌اکسید کربن (CO_2) از یک کپسول استاندارد با ۹۰ درصد حجمی دی‌اکسید کربن و ۱۰ درصد حجمی از گاز نیتروژن (N_2) استفاده شد. برای بررسی اثر کف‌زایی متان، از یک کپسول با ۹۰ درصد حجمی از گاز متان (C_1) و ۱۰ درصد حجمی از گاز هلیوم (He) استفاده شد. همچنین برای مطالعه اثر کف‌زایی گاز اتان (C_2) از یک کپسول استاندارد با ۸۵ درصد حجمی اتان و ۱۵ درصد حجمی هلیوم استفاده گردید. برای بررسی کف‌زایی گاز مایع (NC_4) از یک کپسول با ۸۰ درصد حجمی NC_4 و ۲۰ درصد حجمی از گاز پروپان (C_3) استفاده گردید. برای بررسی اثر حضور اسیدهای آلی در آمین به عنوان ناخالصی، درصد وزنی ۰/۵ و ۱ درصد در ماده مورد نظر محلول آمین انتخاب شده و محلول آمینی جهت بررسی مقدار کف‌زایی با استفاده از گاز طبیعی واحد شیرین‌سازی پالایشگاه آبادان آزمایش شد.

۲-۲- دستگاه آزمایشگاهی

برای انجام آزمایش‌های مربوط به تشکیل کف و کف‌زدایی توسط نانوذرات، از یک دستگاه آزمایشگاهی در پالایشگاه آبادان استفاده گردید که در شکل ۱ نشان داده شده است. این دستگاه به گونه‌ای طراحی شده است که بتواند با دقت بالا (خطای ± 1 میلی‌متر) مقدار ارتفاع کف تشکیل شده را اندازه‌گیری نماید.



(الف)



(ب)

شکل ۱- الف) دستگاه آزمایشگاهی مطالعه مقدار کف‌زایی، بررسی اثر گازهای مختلف و کف‌زدایی توسط مواد ضدکف، ب) شماتیک دستگاه آزمایشگاهی مطالعه کف‌زایی (۱) سیلندر گاز (۲) دی‌سنج گازی (۳) حمام آب (۴) ستون بررسی کف

Figure 1. a) Experimental apparatus used for amine foaming investigation, b) schematic of foaming apparatus study, (1) Gas cylinder supply from the unit, (2) Gas flow meter, (3) Water Bath, (4) Foaming column,

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، دستگاه شامل یک تنظیم کننده جریان گاز ورودی، یک ستون استوانه‌ای برای اندازه‌گیری ارتفاع کف تشکیل شده است که در داخل یک حمام آب که توسط سیرکولاتور دمای آن تنظیم می‌شود؛ قرار گرفته است. جریان گاز ورودی نیز توسط یک مارپیچ لوله‌ای از داخل حمام عبور داده می‌شود تا قبل از رسیدن به داخل ستون جذب، به دمای مورد نظر برسد.

۲-۳- روش انجام آزمایش‌ها

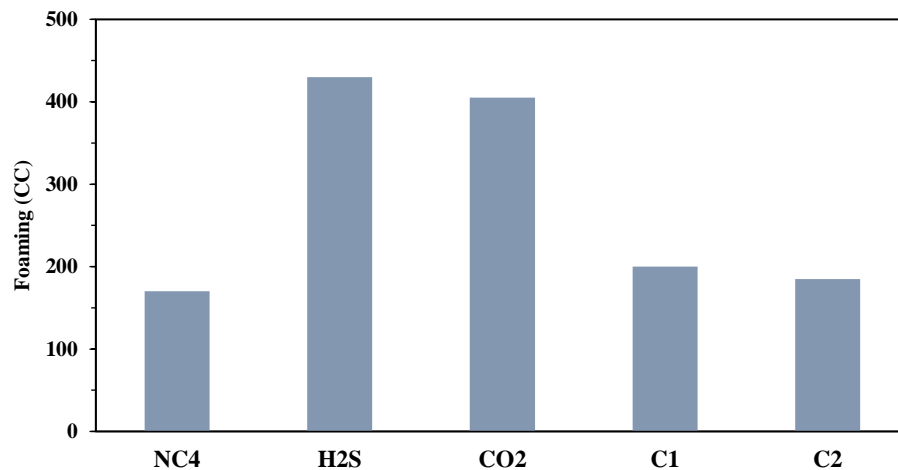
برای انجام آزمایش‌های حضور نانوذرات و اثر آن بر روی تشکیل کف، به این صورت عمل شد که مقدار مشخصی از نانوذره برای ایجاد غلظت مشخص در حلال، توزین شده و به ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول آمینی افزوده شد و توسط همزن به مدت نیم ساعت مخلوط گردید. سپس محلول آمین حاوی نانوذرات به ظرف دستگاه آزمایشگاهی منتقل شد. در ادامه، آزمایش تشکیل کف، با دی‌سنجی مشخصی از گاز طبیعی واقعی که از واحد آمین پالایشگاه آبادان تأمین شده، در دمای معین انجام گردید و مقدار تشکیل کف با گذشت زمان اندازه‌گیری شد. در ادامه برای بررسی اثر حضور ضدکف بر روی میزان کف‌زایی نانوذرات با استفاده از ضدکف سیلیکونی و گلایکولی، مشابه حالت قبل، آزمایش انجام شده با این تفاوت که ابتدا محلول آمین و نانوذره در دستگاه بارگذاری شده و با ورود جریان گاز، مدتی به محلول زمان داده شد تا کف تشکیل شده پایدار گردد. سپس با استفاده از یک سرنگ، مقدار مشخص از ضدکف، به ستون افزوده شده و ارتفاع کف بالای ستون با گذشت زمان اندازه‌گیری شد. برای افزایش دقت، یک خط کش عمودی بر روی ستون نصب شده و با استفاده از دوربین، پدیده کف‌زایی و حذف کف ضبط شده و در

زمان‌های مختلف، ارتفاع کف موجود اندازه گرفته شد و میزان کف محاسبه گردید. در حین انجام این آزمایش‌ها، دما و دبی گاز برای ترکیبات مختلف، یکسان نگه داشته شده است که در بخش ارائه نتایج مقادیر آنها ذکر شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تأثیر ترکیب اجزاء گازی بر کف‌زایی

بررسی اثر ترکیبات گازی مختلف بر روی پدیده کف‌زایی در محلول آمین مطابق آنچه در بخش قبل ذکر شد، انجام گردید و نتایج بدست آمده در شکل ۲ ارائه شده است. قابل ذکر است که در این آزمایش‌ها، دما برابر با ۳۵ درجه سانتی‌گراد، دبی گاز برابر با ۱/۷ لیتر بر دقیقه و محلول آمین شامل ۲۰ درصد وزنی MDEA بوده است.



شکل ۲- اثر ترکیبات گازی مختلف در کف‌زایی محلول آمین (دما ۳۵ درجه سانتی‌گراد، دبی گاز ۱/۷ لیتر بر دقیقه و محلول آمین ۲۰ درصد MDEA)

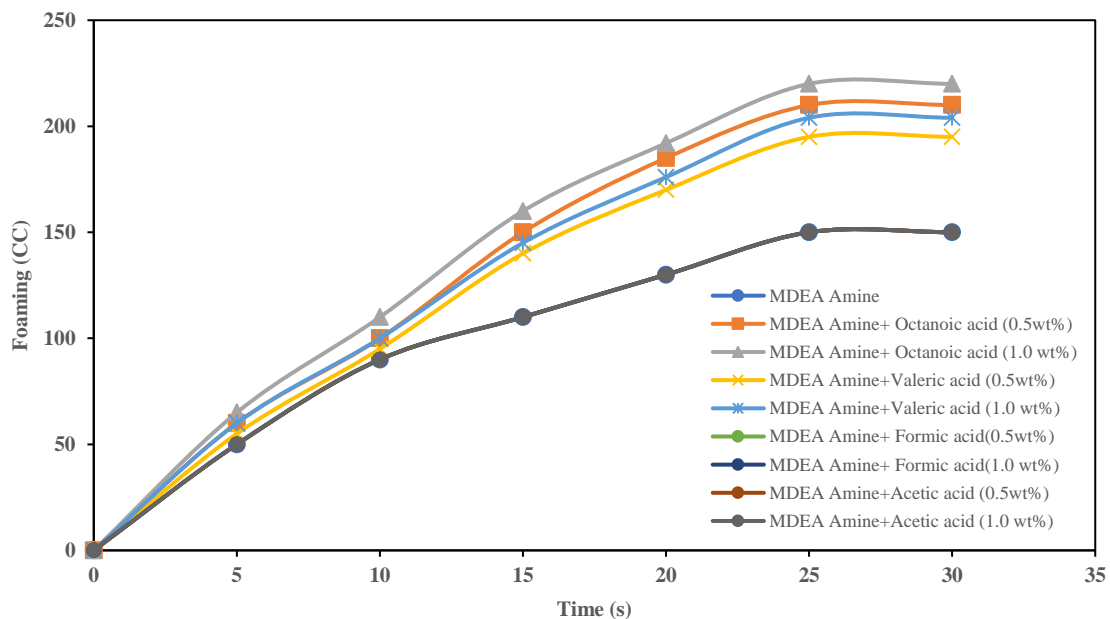
Figure 2. The effect of various gas compositions on the foaming of the amine solution (temperature: 35°C, gas flow rate: 1.7 liters per minute, and 20% MDEA amine solution).

همانطوری که در شکل ۲ مشخص است ترکیبات CO_2 و H_2S بیشترین میزان تشکیل کف را در حالتی که هر کدام به صورت خالص در جریان گاز وجود دارند، از خود نشان می‌دهند. نتایج بدست آمده از این تحقیق، با یافته‌های دیگر محققین همخوانی دارد [۱۲]، [۱۱]. وجود گازهای متان و اتان و در نهایت نرمال بوتان، مقدار کف کمتری از خود نشان داده‌اند. یکی از عوامل تأثیرگذار بر تشکیل کف، کشش سطحی بین مولکول‌های گاز و حلال است. به دلیل کشش سطحی پایین‌تر بین CO_2 و آب، کف تشکیل شده توسط این گاز بیشتر و حجیم‌تر از کف

تشکیل شده توسط گازهای هیدروکربنی و غیر قطبی است. از طرف دیگر، کف تشکیل شده توسط CO₂ مقدار تراوایی بیشتری نسبت به گاز CO₂ دارد و این موضوع سبب می‌شود که نفوذ این گاز به داخل حباب‌های کف راحت‌تر شود و در نتیجه کف بیشتری برای این گاز تشکیل می‌شود [۲۱]، [۲۲]. از طرف دیگر، انحلال ترکیبات گازی در داخل حلال و تشکیل مواد واسطه، تأثیر زیادی در تغییر ویسکوزیته و در نهایت، تغییر در مقدار کشش سطحی محلول دارد. کشش سطحی نقش مهمی در تشکیل و پایداری کف دارد. حل‌شدن گازهای اسیدی در حلال و تشکیل مواد واسطه بر روی کشش سطحی تأثیر گذاشته و باعث افزایش میزان کف‌زایی می‌شود [۲۴].

۳-۲- اثر حضور ناخالصی‌های آلی بر تشکیل کف در محلول آمینی

اثر وجود ترکیبات اسیدی‌های آلی شامل اکتانوئیک اسید، والریک اسید، فورمیک اسید و استیک اسید به عنوان ناخالصی بر روی کف‌زایی محلول آمینی بررسی گردید و مقدار کف‌زایی در شکل ۳ نشان داده شده است. در این آزمایش‌ها، دما برابر با ۳۵ درجه سانتی‌گراد، دبی گاز برابر با ۱/۷ لیتر بر دقیقه و محلول آمین شامل ۲۰ درصد وزنی از MDEA بوده است.



شکل ۳- بررسی اثر وجود ناخالصی‌های آلی اسیدی بر عملکرد کف‌زایی محلول آمینی

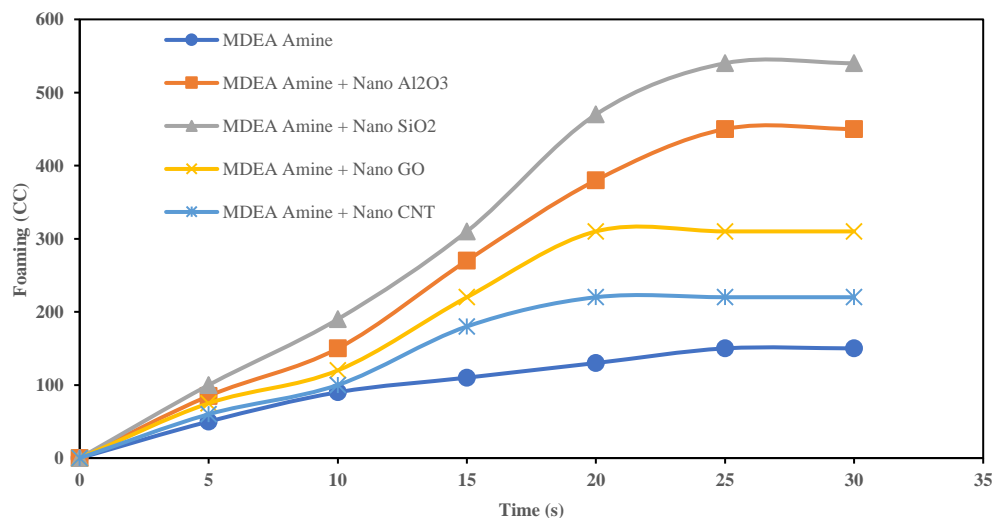
Figure 3. Investigation of the effect of organic acid impurities on the foaming performance of the amine solution.

همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، افزودن تا ۱ درصد وزنی از اسید استیک و فورمیک اسید به عنوان ناخالصی، تأثیری بر میزان کف‌زایی محلول آمینی ندارد. اما افزودن والریک اسید و اکتانوئیک اسید، سبب افزایش

مقدار کف‌زایی محلول آمینی می‌شود. دلیل این امر این است که این ترکیبات به دلیل داشتن زنجیره بلندتر هیدروکربنی مولکول، رفتاری نزدیک‌تر به هیدروکربن‌های خالص از خود نشان می‌دهد. افزایش هیدروکربن‌های بلندتر سبب افزایش مقدار کف‌زایی در محلول آمین می‌شود. نکته قابل توجه در این آزمایش‌ها این است که تقریباً همه ترکیبات بعد از زمان حدود ۲۵ ثانیه از شروع آزمایش به کف نسبتاً پایداری در شرایط آزمایش می‌رسند. دلیل اینکه در زمان‌های ابتدایی فرایند، تفاوت چندانی بین ناخالصی‌های اسیدی وجود ندارد، این است که در زمان‌های ابتدایی شروع فرایند کف‌زایی با گاز، بخصوص در لحظات ابتدایی فرآیند مقداری از گاز در داخل ستون محلول حل شده (شرایط گذار اولیه) و بعد از اینکه مقدار گاز ورودی به ستون محلول با گاز خروجی از ستون برابر شود، کف به شرایط پایداری می‌رسد. همچنین یافته‌های این تحقیق، با نتایج تحقیقات دیگری که بر روی کف‌زایی محلول آمین با استفاده از ترکیبات کربوکسیلیک اسید انجام شده است [۲۰]، مطابقت خوبی دارد. تحقیقات نشان می‌دهد که والریک اسید و اکتانویک اسید، اثر کف‌زایی در دماهای بالاتر از ۲۵ درجه سانتی‌گراد، از خود نشان می‌دهند و ترکیبات سبک‌تر از والریک اسید، مانند فورمیک و استیک اسید، تأثیری بر کف‌زایی محلول نداشته‌اند.

۳-۳- بررسی اثر نانوذرات بر روی کف‌زایی محلول آمینی

همانطور که قبلاً ذکر شد، وجود نانوذرات جامد، در محلول‌های آمینی باعث افزایش میزان کف می‌شود. این کف‌زایی برای هر ترکیبی، نسبت به ترکیب دیگر متفاوت است. برای بررسی این موضوع، از چهار نانوذره تهیه شده، آزمایش کف‌زدایی در محلول آمین در شرایط دمایی ۳۵ درجه سانتی‌گراد، دبی گاز برابر با ۱/۷ لیتر بر دقیقه و محلول آمین شامل ۲۰ درصد از MDEA استفاده شد. مقدار کف تشکیل شده بر حسب زمان، اندازه‌گیری شده و نتایج بدست آمده در شکل ۴ نشان داده شده است.



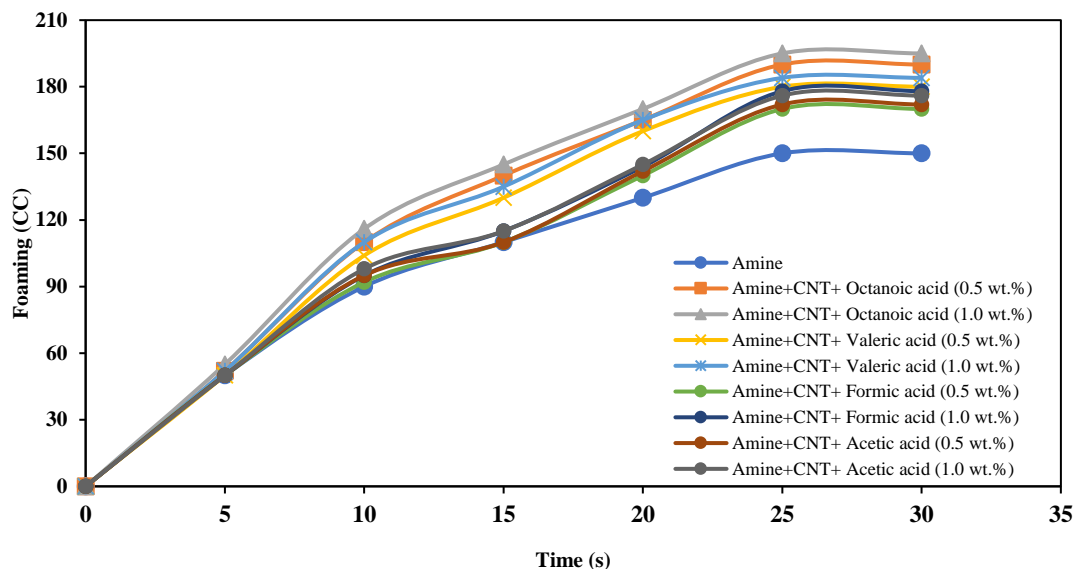
شکل ۴- بررسی کف زاپی ترکیب نانوذرات در محلول آمینی در فرآیند جذب گاز

Figure 4. Investigation the foaming of nanoparticles in amine solution during the gas absorption process.

همانطور که مشاهده می‌شود، در محلول آمینی بدون وجود نانوذرات، مقدار کف در حدود ۲۵ ثانیه بعد از شروع آزمایش به حالت پایدار می‌رسد و در این شرایط مقدار ۱۵۰ میلی لیتر کف در بالای ستون آزمایش تشکیل می‌شود. با افزودن نانوذرات مختلف، مشاهده می‌شود که مقدار کف تشکیل شده سریعاً افزایش پیدا می‌کند، به طوری که برای نانولوله کربنی حدود ۴۶ درصد و برای نانو ذره سیلیس حدود ۲۶۰ درصد افزایش پیدا می‌کند. همچنین برای نانوذرات آلومینا، مقدار افزایش کف تا ۲۰۰ درصد و برای اکسید گرافن تا ۱۰۶ درصد افزایش مشاهده گردید. با مقایسه نتایج فوق، از بین نانوذرات بررسی شده در این تحقیق، نانولوله کربنی چند دیواره مقدار کف کمتری تشکیل می‌دهد. این امر می‌تواند به دلیل تأثیر کمتر این نانوذره بر کشش سطحی حلال آمینی و همچنین آب‌گریزی بیشتر این نانوذره باشد [۲۵]. تحقیقات محققان نشان داده است که افزودن تا حدود ۱ درصد نانوذرات آلومینا، سبب کاهش کشش سطحی حلال می‌شود، افزودن مقادیر بالاتر، سبب افزایش کشش سطحی آن می‌گردد [۱۴]. فاطمی و شهرکی نشان داده‌اند که افزودن ناخالصی‌های فلزی نظیر آهن در محلول آمینی سبب افزایش مقدار کف تشکیل شده می‌شود [۲۴].

۳-۴- بررسی اثر متقابل حضور نانوذرات و اسیدهای آلی بر تشکیل کف در محلول آمینی

برای بررسی اثر متقابل نانوذرات و ناخالصی‌ها بر تشکیل کف در محلول آمینی، با توجه به اینکه نانولوله کربنی چند دیواره، کمترین میزان تشکیل کف را از خود نشان داده، از این ترکیب به همراه اسیدهای آلی بر اساس درصد وزنی ۰,۵ و ۱ درصد استفاده شد. مقدار تشکیل کف و اثر متقابل نانوذرات و ناخالصی آلی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در شکل ۵ نشان داده شده است. در این سری از آزمایش‌ها، دما برابر با ۳۵ درجه سانتی‌گراد، دبی گاز برابر با ۱/۷ لیتر بر دقیقه و محلول آمین شامل ۲۰ درصد از MDEA بوده است.



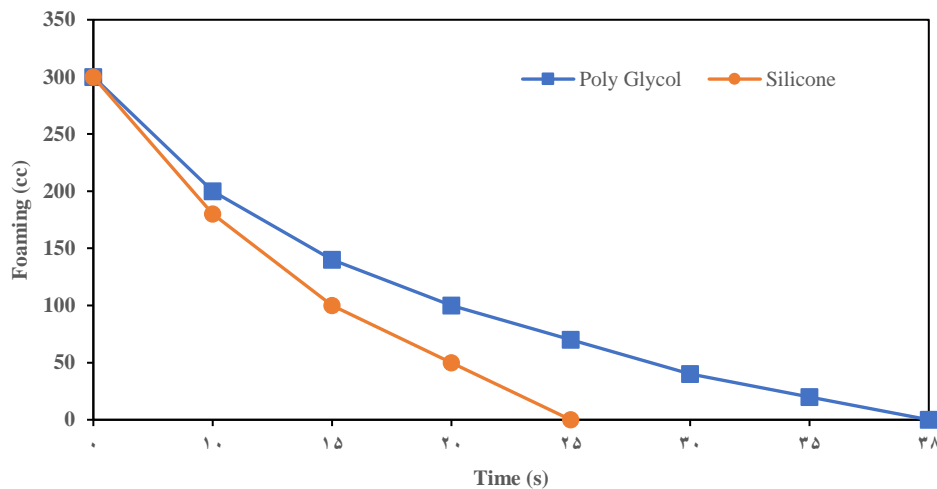
شکل ۵- بررسی اثر متقابل حضور نانوذرات و ناخالصی‌های آلی در تشکیل کف در محلول آمینی

Figure 5. Investigation of the interaction effects of nanoparticles and organic impurities on foaming in amine solutions.

از شکل ۵ می‌توان دریافت که استفاده از ترکیب نانوذرات و حضور ترکیبات آلی به صورت همزمان، سبب بیشتر شدن میزان کف تشکیل شده، نسبت به محلول آمین خالص می‌شود. حضور هر دو ترکیب در محلول آمین به صورت مستقیم بر روی یکدیگر اثر می‌گذارد. نکته قابل ذکر این است که نانوذرات در محلول فورمیک اسید و استیک اسید، سبب بیشتر شدن مقدار کف نسبت به حالتی که نانوذرات وجود ندارند، شده است. همانطور که در بخش قبل مشاهده گردید، این دو اسید، تأثیری بر افزایش مقدار کف در محلول آمینی از خود نشان ندادند. ولی با افزایش همزمان نانوذرات و این ترکیبات آلی اسیدی به محلول آمین مشاهده می‌شود که کف‌زایی افزایش یافته است که میتوان آن را به اثر حضور نانوذرات مرتبط دانست. اما در مورد اکتانویک اسید و والریک اسید، در بخش قبل مشاهده شد که حضور این ترکیبات کف‌زایی را افزایش می‌دهد و همچنین نانوذرات نیز سبب افزایش کف‌زایی می‌شوند، لذا انتظار میرفت که حضور دو عامل مثبت بر کف‌زایی به صورت هم افزایی عمل نماید و کف بیشتری تولید شود. اما نتایج آزمایشگاهی ارائه شده در شکل ۵ نشان می‌دهد که مقدار کف کلی تشکیل شده بعد از پایداری در نمونه‌های حاوی هر دو ترکیب، کمتر از حالتی است که هر کدام به تنهایی در محلول آمین حضور دارند. به نظر می‌رسد که تأثیر نانوذرات بر کاهش کشش سطحی، که عامل ایجاد کف در حضور نانوذرات است، با حضور ترکیبات آلی اسیدی با زنجیره هیدرکربنی بزرگتر تا حدودی کمتر شده باشد. این موضوع باعث شده که مقدار کف نهایی تشکیل شده در این نمونه‌ها کمتر شود.

۳-۵- بررسی اثر مواد ضدکف

بررسی اثر حضور نانوذرات بر عملکرد ضدکفها بر روی پدیده کفزدایی در محلول آمین بررسی شد. برای انجام این مورد، از دو ترکیب ضدکف سیلیکونی و پلی گلیکول استفاده شده است. مقدار ضدکف استفاده شده، در حدود ۳۰ ppm در حلال است. بدین صورت که مقدار ۸ میکرولیتر از مواد ضدکف توسط یک سرنگ کروماتوگرافی ۱۰ میکرولیتری برداشته شده و به ۲۵۰ سی سی از حلال ۲۰ درصد MDEA اضافه شده است. با انجام آزمایشها، مقدار کف باقی مانده در محلول در زمانهای مختلف تعیین گردید. نتایج بدست آمده در شکل ۶ ارائه شده است. قابل ذکر است که اثر کارایی ضدکفها در شرایط بهینه تشکیل کف یعنی دما برابر با ۳۵ درجه سانتی گراد، دبی گاز برابر با ۱/۷ لیتر بر دقیقه و محلول آمین شامل ۲۰ درصد از MDEA بررسی شده است.



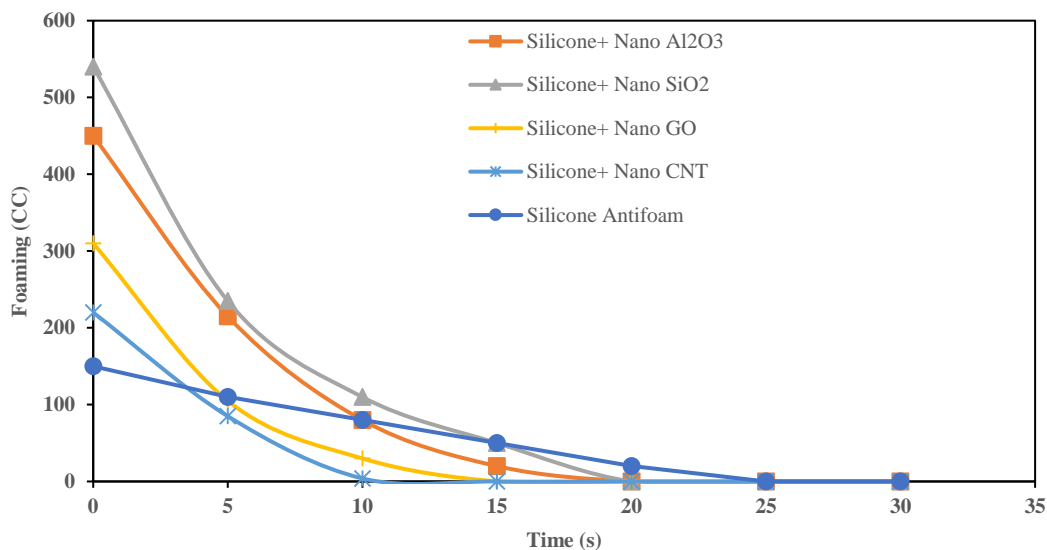
شکل ۶- اثر افزودن مواد ضدکف بر روی حذف کف در محلول آمین

Figure 6. The effect of adding antifoaming agents on foam removal in amine solutions.

با مشاهده در نمودار شکل فوق، مشخص است که استفاده از نمونه ضدکف سیلیکونی اثر بیشتری بر روی میزان کفزدایی در حلال آمینی داشته است. پایداری کف در حضور مواد ضدکف کم بوده و مشاهده می گردد که بعد از تزریق مواد ضدکف، شروع به کاهش می کند و بعد از گذشت زمان کوتاهی، مقدار کف تشکیل شده به صفر می رسد. به نظر می رسد که با تزریق ضدکف سیلیکونی به محلول، به دلیل فعالیت آن در لایه فیلم مایع، با سرعت بیشتری نسبت به نمونه گلیکول، توانسته است که ابتدا کف را شکسته و در ادامه مانع از تشکیل کف اضافه شود. همچنین استفاده از ضدکف گلیکولی، به دلیل قطبیت بالا، بر هم کنش بیشتری با محلول آمینی و مولکولهای آب ایجاد کرده و این سبب کاهش قدرت عملکرد آن در از بین بردن کف شده است.

۳-۶- بررسی اثر نانوذرات بر روی عملکرد مواد ضدکف

با توجه به اینکه ضدکف سیلیکونی عملکرد بسیار بهتری نسبت به ضدکف پلی گلیکولی نشان داد، لذا اثر نانوذرات بر عملکرد ضدکف روی نمونه سیلیکونی انجام شده و از انجام آزمایشات بر روی نمونه گلیکولی صرف نظر شده است. اثر وجود نانوذرات بر روی عملکرد ضدکف در آزمایشگاه بررسی گردید و نتایج حاصل از آن در شکل ۷ نمایش داده شده است.



شکل ۷- اثر عملکرد ضدکف در محلول حاوی نانوذرات

Figure 7. Effect of antifoam agents on solution contain nanoparticles

همانطور که نتایج شکل ۷ نشان می‌دهد، ضدکف سیلیکونی در محلول آمینی می‌تواند در مدت زمان ۲۵ ثانیه، مقدار ۱۵۰ سی‌سی از کف روی محلول را از بین ببرد. در حالتی که نانوذرات در محلول اولیه حضور دارند، مشاهده می‌شود که در ابتدای فرآیند مقدار کف بیشتری وجود دارد اما با افزودن ماده ضدکف، در مدت زمان کمتری کف موجود در محلول، حذف می‌گردد. مقایسه نانوذرات مختلف نشان می‌دهد که ضدکف در حضور نانولوله کربنی چند دیواره، سریعترین عملکرد را در مقایسه با اکسید گرافن، آلومینا و سیلیس از خود نشان می‌دهد. نکته قابل ملاحظه در شکل فوق این است که ضدکف در حضور نانوذرات، همواره عملکرد بهتری در مقایسه با محلول بدون نانوذرات از خود نشان می‌دهد. نتایج این پژوهش با یافته‌های دیگر محققین همخوانی دارد. قیاس و همکاران [۲۶] با آزمایش نانوذرات سیلیس و یک نمونه ضدکف پایه سیلیکونی نشان دادند که با افزودن نانوذرات سیلیس به محلول آبی، سرعت حذف کف بیشتر شده و در نتیجه کارایی ماده ضدکف افزایش پیدا کرد. اندازه ذرات، شکل و زاویه تماسی ذرات جامد، بیشترین تأثیر را بر عملکرد ماده ضدکف دارند. در حالتی که ذرات به صورت دایره،

دیسکی، کروی یا بیضوی باشند، زاویه تماسی بیشتر از ۹۰ درجه بین نانوذرات با لایه فیلمی کف، سبب شکست لایه فیلمی کف می‌شود [۲۶]. با توجه به اندازه نانوذرات استفاده شده در این پژوهش، گرافن اکساید کمترین اندازه ذرات را داشته است، در حالی که آلومینا و سیلیکا و نانو لوله کربنی، اندازه ذراتی در محدوده ۲۰ تا ۳۵ نانومتر داشته اند. با ملاحظه در ساختار این نانو ذرات، به نظر می‌رسد که آب‌گریزی نانولوله کربنی بخاطر شبکه کربنی منحصر به فرد آن در مقایسه با دیگر ترکیبات، سبب عملکرد مطلوب‌تر در کاهش کف با افزودن ماده ضدکف شده است.

۴- جمع بندی و نتیجه گیری

با بررسی اثر حضور گازهای مختلف به همراه گاز طبیعی در فرآیند جذب گازهای اسیدی، مشخص شد که ناخالصی‌هایی نظیر دی‌اکسیدکربن و دی‌سولفید هیدروژن، مقدار کف‌زایی محلول آمینی افزایش پیدا می‌کند. همچنین وجود نانوذرات جامد سبب افزایش مقدار تشکیل کف در برج های آمینی می‌شود. ترکیبات اسیدی آلی با طول زنجیره بلندتر سبب بیشتر شدن مقدار تشکیل کف در محلول آمینی می‌شوند، اما در مقابل ترکیبات اسیدی آلی با طول زنجیره هیدروکربنی کوتاه‌تر، سبب تغییر در مقدار کف‌زایی حلال نمی‌شوند. وجود همزمان نانوذرات و ترکیبات آلی، سبب هم افزایش و افزایش مقدار تشکیل کف در محلول آمینی می‌شود. ضدکف‌های پایه سیلیکونی در مقایسه با نوع پلی‌گلیکولی، عملکرد بهتری در محدوده آزمایشی انجام شده در این تحقیق، از خود نشان داد. از طرفی، ضدکف سیلیکونی در حضور نانوذرات سرعت عملکرد بالاتری از خود نشان داد. این موضوع می‌تواند در بکارگیری نانوذرات در محلول‌های آمینی به عنوان بهبود دهنده مقدار انتقال جرم و حرارت در برج های آمینی، در صورتی که از ضدکف استفاده شود، موثر باشد. در صورت عدم استفاده از ترکیبات ضدکف در فرآیند جذب، وجود نانو ذرات و همچنین جذب گاز اسیدی در داخل محلول، سبب می‌شود که مقدار کف‌زایی در فرآیند افزایش پیدا کند. یافته این تحقیق، در صنعت فرآوری گاز طبیعی از اهمیت بالایی برخوردار است به نحوی که میتوان با بررسی شرایط عملیاتی مشابه با صنعت، اثر تجمع ناخالصی‌ها و همچنین استفاده از افزودنی‌های نانو را با افزودن مقدار بهینه مواد ضدکف، کنترل نمود.

تقدیر و تشکر

این پژوهش، با حمایت مجموعه پالایشگاه آبادان و استفاده از امکانات آزمایشگاهی موجود در پالایشگاه، انجام شده است. بدینوسیله نویسندگان مقاله، از مدیریت پالایشگاه و مسئولین آزمایشگاه، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

- [1]. Al Rumaih, M. (2019). Acid Gas Removal Unit Successful Switch from Silicon to Polyglycol Antifoam to Eliminate Foaming. In *Day 4 Thu, November 14, 2019*. SPE. <https://doi.org/10.2118/197204-ms>
- [2]. Arriaga, L. R., Drenckhan, W., Salonen, A., Rodrigues, J. A., Íñiguez-Palomares, R., Rio, E., & Langevin, D. (2012). On the long-term stability of foams stabilised by mixtures of nano-particles and oppositely charged short chain surfactants. *Soft Matter*, 8(43), 11085–11097. <https://doi.org/10.1039/C2SM26461G>
- [3]. Calhoun, S., Chandran Suja, V. 'Vinny', & Fuller, G. (2021). *Foaming and antifoaming in non-aqueous liquids*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2108.10440>
- [4]. Fatemi, M., & Hashemi Shahraki, B. (2018). An Experimental and Theoretical Analysis of Foam Formation in the Sour Gas Sweetening Process. *Iranian Journal of Oil and Gas Science and Technology*, 7(4), 79–89. <https://doi.org/10.22050/ijogst.2018.111128.1430>
- [5]. Ghaemi, A. H. M. A. (2020). Experimental Modeling of CO₂ Absorption into Monoethanolamine Amine Using Response Surface Methodology. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 19(111), 43–54. https://www.ijche.ir/article_119022.html [In Persian]
- [6]. Ghiass, M., Askarizadeh, A., Bouhendi, H., Bagheri Marandi, G., & Naderi, G. (2021). Effects of Hydrophobic Silica on the Performance of Silicone-Based Antifoams. *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 55(1), 139–149. <https://doi.org/10.22059/jchpe.2021.318037.1345> [In Persian]
- [7]. Ke, Y., Shen, B., Sun, H., Liu, J., & Xu, X. (2016). Study on foaming of formulated solvent UDS and improving foaming control in acid natural gas sweetening process. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 28, 271–279. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.11.047> [In Persian]
- [8]. Koczo, K., Leatherman, M. D., & Wylde, J. J. (2023). Chapter 4 - Foam control. In Q. B. T.-S. P. Wang Transportation, and Storage (Ed.), *Oil and Gas Chemistry Management Series* (Vol. 4, pp. 153–226). Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823891-2.00002-8>
- [9]. Komati, S., & Suresh, A. K. (2008). CO₂ absorption into amine solutions: a novel strategy for intensification based on the addition of ferrofluids. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83(8), 1094–1100. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jctb.1871>
- [10]. Leuner, H., Gerke, S., Illner, M., & Repke, J.-U. (2022). Foam in Absorption Columns with Structured Packings – Part 2: Inhibition and Destruction. *Chemical Engineering & Technology*, 45. <https://doi.org/10.1002/ceat.202200050>
- [11]. Leuner, H., Gerstenberg, C., Lechner, K., McHardy, C., Rauh, C., & Repke, J.-U. (2020). Overcoming unwanted foam in industrial processes of the chemical and food industry – an ongoing survey. *Chemical Engineering Research and Design*, 163, 281–294. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.09.006>
- [12]. Maćkowiak, J. (2009). Pressure Drop of Irrigated Random and Structured Packings. In *Fluid Dynamics of Packed Columns* (pp. 175–246). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/b98397_4
- [13]. Majeed, H., Knuutila, H., Hillestad, M., & Svendsen, H. F. (2017). Gas phase amine depletion created by aerosol formation and growth. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 64, 212–222. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.07.001>
- [14]. Phul, S. (2001). Sweetening process foaming and abatement. *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, 251–280.
- [15]. Rafati, R., Haddad, A. S., & Hamidi, H. (2016). Experimental study on stability and rheological properties of aqueous foam in the presence of reservoir natural solid particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 19–31. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.087> [In Persian]
- [16]. Ranjbar, H., Khosravi-Nikou, M. R., Safiri, A., Bovard, S., & Khazaei, A. (2015). Experimental and theoretical investigation on Nano-fluid surface tension. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 27, 1806–1813. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.11.010>
- [17]. Saud, I., & Aljaberi, Y. (2023). The most effective techniques of industrial purification processes: a technical review Key findings. *Chimica Techno Acta*, 10. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2023.10.4.03>
- [18]. Sh. Choubtashani, & Rashidi, H. (2024). Laboratory Investigation of Carbon Dioxide Separation by Aqueous Methyl Diethanolamine-Piperazine Solvent in a Microreactor Using Response Surface Methodology. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(131), 104–114. <https://doi.org/10.22034/ijche.2023.378188.1267>
- [19]. Shadan, R., FatourehChi, A. and, Ghorbanian, H., & Dehr, S. F. (2020). Methods for eliminating foaming

- in amine solvent absorption towers in natural gas sweetening. *The Second International Conference on New Technologies in the Oil, Gas and Petrochemical Industries*. <https://civilica.com/doc/1202179> [In Persian]
- [20]. Shahouni, R., Abbasi, M., & Akrami, M. (2024). A comprehensive review on control and mitigating the foam formation in amine-based solvents. *Chemical Engineering Journal Advances*, *19*, 100618. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.100618>
- [21]. Shojaei, M. J., Méheust, Y., Osman, A., Grassia, P., & Shokri, N. (2021). Combined effects of nanoparticles and surfactants upon foam stability. *Chemical Engineering Science*, *238*, 116601. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116601>
- [22]. Thiele, R., Brettschneider, O., Repke, J.-U., Thielert, H., & Wozny, G. (2003). Experimental Investigations of Foaming in a Packed Tower for Sour Water Stripping. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *42*(7), 1426–1432. <https://doi.org/10.1021/ie020676y>
- [23]. Valadian, B., & Valeh-e-sheyda, P. (2023). Experimental Study of Post-Combustion CO₂ Capture Process Using Aqueous Solution of Triethanolamine Enhanced by L-Arginine in a Micro-Reactor. *Iranian Chemical Engineering Journal*, *22*(129), 124–136. <https://doi.org/10.22034/ijche.2022.362689.1238> [In Persian]
- [24]. Wypych, A., & Wypych, G. (2023). 3.9 - Defoamers (A. Wypych & G. B. T.-D. of P. P. A. Wypych (eds.); pp. 278–340). ChemTec Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-1-77467-008-8.50014-6>
- [25]. Yanicki, G., & Trebble, M. A. (2006). EXPERIMENTAL MEASUREMENTS OF FOAMING TENDENCIES IN AQUEOUS GAS SWEETENING SOLUTIONS CONTAINING MDEA OVER A TEMPERATURE RANGE OF 297–358 K AND A PRESSURE RANGE OF 101–500 KPA. *Chemical Engineering Communications*, *193*(10), 1151–1163. <https://doi.org/10.1080/00986440500440124>
- [26]. Yoon, I.-H., Yoon, S. B., Sihm, Y., Choi, M.-S., Jung, C.-H., & Choi, W.-K. (2021). Stabilizing decontamination foam using surface-modified silica nanoparticles containing chemical reagent: foam stability, structures, and dispersion properties. *RSC Advances*, *11*(3), 1841–1849. <https://doi.org/10.1039/D0RA07644A>