

# کشش سطحی و کف‌زایی نانوسیال آب، متیل‌دی‌اتانول‌آمین و UiO-66-NH<sub>2</sub>

مهدی وحیدی<sup>۱\*</sup>، علیمراد رشیدی<sup>۲</sup> و احمد توسلی<sup>۳</sup>

۱- پژوهشکده توسعه فن‌آوری‌های فرآورش و انتقال گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- مرکز تحقیقات نانو، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۳- گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۹

## چکیده

در پژوهش حاضر، رفتار کف‌زایی و کشش سطحی محلول آبی متیل‌دی‌اتانول‌آمین (MDEA) در حضور چارچوب فلز آلومینا UiO-66-NH<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفت. حجم کف و پایداری کف محلول حاوی نانوسیال MDEA + UiO-66-NH<sub>2</sub> و MDEA اندازه‌گیری شد و اثر UiO-66-NH<sub>2</sub> اضافه شده به محلول MDEA بر حجم کف و پایداری کف مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در دماهای ۳۱۳/۱۵ K، ۳۲۳/۱۵ K و ۳۳۳/۱۵ K و فشار اتمسفر انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که اضافه کردن ۰/۱ wt% UiO-66-NH<sub>2</sub> به محلول ۴۰ wt% MDEA باعث کاهش حجم کف تا ۲۵٪ و پایداری کف تا ۴۷٪ می‌گردد. علاوه بر این، اثر افزودن UiO-66-NH<sub>2</sub> به محلول MDEA بر کشش سطحی توسط دستگاه اندازه‌گیری کشش سطحی LAUDA مدل TD3 مورد بررسی قرار گرفت که از روش حلقه Du Noüy استفاده می‌کند. نتایج این مطالعه نشان داد که افزودن ۰/۱ wt% UiO-66-NH<sub>2</sub> به محلول ۴۰ wt% MDEA، ۰/۸٪ کشش سطحی محلول را افزایش می‌دهد. یک مدل مناسب برای بررسی ویژگی کف استفاده شد و نشان داد که با افزایش دما به صورت خطی تشکیل کف کاهش می‌یابد. مدل کف با موفقیت توسعه یافته و بر روی داده‌های تجربی برازش شد و R<sup>2</sup> و حداکثر خطا به ترتیب ۰/۹۹۵۷ و ۰/۱۲ به دست آمد.

**کلمات کلیدی:** کشش سطحی، متیل دی اتانول آمین، نانوسیال، کف، UiO-66-NH<sub>2</sub>

## مقدمه

دارای کف پایدار است. در صنایع پالایش گاز، محلول‌های آلکانول‌آمین به‌طور گسترده‌ای برای حذف گازهای اسیدی از جریان‌های گاز و گازهای دودکش استفاده شده‌اند. کف نقش مهمی در مشکلات جدی در صنایع پالایشی دارای آمین مانند از دست دادن حلال و کاهش ظرفیت جذب گاز، کاهش راندمان انتقال جرم در سیستم‌های تصفیه گاز و افزایش هزینه‌های عملیاتی دارد [۱-۳].

کف، پراکندگی گاز در مایع است به‌صورتی که بخش اعظم محیط را گاز تشکیل‌داده و مایع به‌صورت لایه‌های بسیار نازکی میان حباب‌های گاز قرار گرفته باشد. اگر ورود گاز به مایع سریع‌تر از جداسازی فازها باشد، کف تشکیل می‌گردد و اگر زمان تشکیل و شکستن کف برابر باشد، سیستم

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی

vahidim@ripi.ir

شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.4962.3212)

کردند و دریافتند که تخریب حرارتی محلول‌های آمین باعث افزایش کف در مقایسه با محلول‌های تجزیه نشده می‌شود [۱۳]. مشخص شده است که آمین‌های خالص تمایلی به تشکیل کف ندارند و برخی از اجزاء باید در محلول‌های آمینی وجود داشته باشند تا کف پایدار داشته باشند [۱۳]. کشش سطحی (γ) به موازات نیروی سطحی عمل می‌کند تا از هر گونه تلاش برای انبساط سطح جلوگیری کند. مولکول‌های مایع برای انبساط سطح باید از داخل مایع به سطح منتقل شوند. در داخل مایع نیروهایی مانند پیوند هیدروژنی و اثرات دوقطبی وجود دارد که مولکول‌ها نیاز به غلبه بر آنها دارند. یک مایع غیرقطبی پیوند هیدروژنی پایینی دارد و بنابراین برای گسترش سطح خود به انرژی کمی نیاز دارد و بنابراین کشش سطحی کمی داشته و تمایل به کف کردن دارد. از سوی دیگر، محلول‌های آبی قطبی آلکانول‌آمین کشش سطحی بالایی دارند و تمایل کمی به کف کردن دارند. در سینی‌های برج جذب در پالایشگاه‌های گاز مقداری کف وجود دارد. این کف‌ها پایدار نیستند و طبیعی هستند. اما وجود کف پایدار یک مشکل است. این مشکل شامل افزایش افت فشار و افزایش ناگهانی فشار برج جذب است. پژوهش حاضر بر روی خصوصیات کف و کشش سطحی نانوسیال متشکل از UiO-66 که دارای عامل آمینی بوده و محلول MDEA می‌باشد. کاربرد نتایج حاصل از کار حاضر، در صنایع پالایش گاز و صنایعی که از حلال‌های آمینی از قبیل MDEA استفاده می‌کنند، می‌باشد. به عبارت دیگر، از آنجائی‌که همواره کف در این سیستم‌ها باعث بروز مشکلات فرآیندی شده و افزایش هزینه‌های عملیاتی را سبب می‌گردد، بنابراین، شناخت بیشتر از کف و عوامل بروز آن می‌تواند باعث کنترل بیشتر سیستم و در نتیجه حفظ عملکرد مطلوب واحد شود. بر این اساس، مدل‌سازی کف حاصله، می‌تواند کمک مفیدی در ارزیابی سیستم تحت کنترل به‌دست دهد.

بنابراین تشکیل کف در صنایع شیرین‌سازی گاز باید کنترل شود. دما، فشار، کشش سطحی مایع، ذرات ریز، مواد شیمیایی مختلف، ترکیب گاز و مایع از پارامترهای مؤثر در تشکیل کف هستند [۴ و ۵]. اولین اقدام برای کاهش کف، افزودن ماده شیمیایی به‌عنوان ضد کف به محلول‌های آمین است [۶ و ۷]. این مواد، معمولاً تمایل دارند که به سمت سطح بین مایع و گاز حرکت کنند و کف را از بین ببرند که این عمل باعث ترکیدن حباب‌های گاز و از بین رفتن سطح کف می‌شود. به‌عبارت دیگر، یک ذره هیدروفوب (آبگریز) که همان ذرات ضدکف است، در مایع لاملا یا دیواره کف، که هیدروفیل یا آبدوست می‌باشد به‌عنوان یک ذره خارجی، به ناپایداری‌سازی کف، از طریق کاهش نیروهای چسبندگی کمک می‌کند [۸]. مک‌کارتی و تربل تمایل به کف دی‌اتانول آمین (DEA) را در حضور اسیدهای کربوکسیلیک بررسی کردند و دریافتند که اسیدهای کربوکسیلیک با بیش از پنج کربن می‌توانند تمایل به کف مایع را افزایش دهند [۹]. تیتاکامول و اواب پارامترهای فرآیندی را بر روی تمایل به کف مونواتانول آمین (MEA)، متیل‌دی‌اتانول آمین (MDEA) و ۲-آمینو-۲-متیل‌پروپانول (AMP) مطالعه کردند و نشان دادند که افزودن بازدارنده خوردگی و تشکیل ترکیبات تخریب در محیط مایع باعث افزایش تمایل به کف تا ۲۳٪ می‌شود [۱۰]. چن و همکاران اثر افزودن پپرازین به محلول MEA را مطالعه کردند و به این نتیجه رسیدند که افزودن پپرازین تمایل به کف مایع را افزایش می‌دهد [۱۱]. الحسینات و همکاران پایداری و تمایل کف در محلول MDEA در حضور محصولات تجزیه را بررسی کردند و نشان دادند که تشکیل محصولات تجزیه می‌تواند تمایل به کف محلول‌های MDEA را افزایش دهد [۱۲]. سدرانسک کمبل و همکاران کف کردن حلال‌های آمین بارگذاری شده با CO<sub>2</sub> که تحت شرایط عریان‌ساز از نظر حرارتی تجزیه می‌شوند را بررسی

از این‌رو، در کار حاضر به اندازه‌گیری و مدل‌سازی کف و کشش سطحی نانوسیال و نیز اثر ذرات نانو بر آنها پرداخته شده و نتایج مدل‌سازی با نتایج تجربی مقایسه شده است. در این کار، مدل کف براساس نظریه پیلون [۲۴] برای استفاده در فرآیند شیرین‌سازی گاز توسعه داده شده است. در این مدل باید سه عدد بدون بعد موینگی<sup>۱</sup>، Ca، عدد فرود<sup>۲</sup>، Fr، و عدد رینولدز<sup>۳</sup>، Re برای تخمین K (ثابت مدل پیلون<sup>۴</sup>) به‌دست آورده شود. علاوه‌بر این، از مدل بیکرمن [۱۸] برای نشان دادن رابطه سرعت گاز سطحی N<sub>2</sub> و تشکیل کف استفاده شد.

**تجربی**

**مواد شیمیایی مورد نیاز**

همه مواد بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. یک حمام آب اولتراسونیک (FUNGILAB، مدل UA10MFD) برای گاززدایی از آب دیونیزه در ۳۵۳/۱۵ K و فرکانس ۴۰ کیلوهرتز برای حدود نیم ساعت قبل از شروع آزمایش استفاده شد. مشخصات و منابع مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار در **جدول ۱** خلاصه شده است.

**روش سنتز UiO-66-NH<sub>2</sub>**

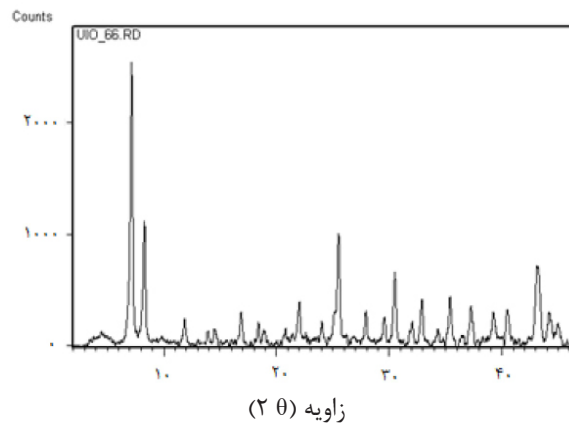
با استفاده از روش سولووترمال<sup>۵</sup> طبق روشی که در کار قبلی توضیح داده شده است [۱۴] تهیه شد. ۱/۲۵ g

(۵/۴ mmol) زیرکونیوم کلراید (ZrCl<sub>4</sub>) و ۵۰ mL N<sub>2</sub>N-دی متیل فرمامید (DMF) و ۱۰ mL اسید هیدروکلریک غلیظ (HCl) به‌مدت ۲۰ min در حمام اولتراسونیک قرار داده شد تا کاملاً حل شود و سپس در اتوکلاو ۵۰۰ mL بارگذاری شد. در مرحله بعد، ۱/۳۴ g (۷/۵) اسید ۲-آمینوترفتالیک و ۱۰۰ mL DMF مخلوط شدند و مخلوط به‌مدت ۲۰ min در حمام التراسونیک قرار گرفت و این مخلوط به مخلوط اول در اتوکلاو اضافه شد. اتوکلاو حاوی مخلوط در آن قرار داده شد و دما به‌مدت ۲۴ hr روی ۱۲۰ °C تنظیم شد. سپس جامد حاصل فیلتر شد و ابتدا با DMF (۳۰×۲ mL) و سپس با اتانول (۲×۳۰ mL) شسته شد. نمونه به‌مدت چند ساعت فیلتر شد تا تمام حلال‌های باقیمانده حذف شود. سپس جامد زرد روشن در دمای ۱۲۰ °C به‌مدت ۲۴ hr تحت فشار کاهش یافته خشک شد تا حلال اضافی حذف شود. **شکل ۱** الگوی پراش اشعه ایکس UiO-66-NH<sub>2</sub> سنتز شده را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که سنتز UiO-66-NH<sub>2</sub> کامل و موفقیت آمیز است. پیک‌های مشخصه ۷/۳۴ درجه و ۸/۴۸ درجه تطابق خوبی بین بلورینگی نمونه‌های سنتز شده با آنچه در مقالات گزارش شده است نشان داد [۲۵-۲۹]. علاوه‌بر این، این شکل از خطوط باریک تشکیل شده و بلورینگی بالای نمونه را نشان می‌دهد.

جدول ۱ مواد شیمیایی مصرفی در کار پژوهشی حاضر

نام ماده شیمیایی	فرمول مولکولی	کد CAS	درصد خلوص	منبع تهیه
زیرکونیوم کلراید	ZrCl <sub>4</sub>	[۱۰۰۲۶-۱۱-۶]	۹۹	MERCK
دی متیل فرمامید	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	[۶۸-۱۲-۲]	۹۹	ALDRICH
هیدروکلریک اسید	HCl	[۷۶۴۷-۰۱-۰]	۳۷	MERCK
اتانول	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	[۶۴-۱۷-۵]	۹۹/۵	MERCK
۲-آمینوترفتالیک اسید	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	[۱۰۳۱۲-۵۵-۷]	۹۹	ALDRICH
متیل دی اتانول آمین	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	[۱۰۵-۵۹-۹]	۹۹	ALDRICH

1. Capillary Number
2. Froude Number
3. Ryenolds Number
4. Pilon Model
5. Solvothermal



شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه سنتز شده UiO-66-NH<sub>2</sub>

از طریق جریان‌های گازی و یا بخار، سولفید آهن و مواد فعال‌کننده سطحی دارد. در واقع کف ترکیب مکانیکی گاز و مایع است. لایه ای از مایع حجمی از گاز را احاطه کرده و تشکیل حباب می‌دهد. تشکیل و پایداری کف بستگی به شرایط فیزیکی از قبیل دما و فشار دارد. کشش سطحی مایع یکی از عوامل مهم تشکیل‌دهنده و پایداری کف است. در واقع کشش سطحی نشان‌دهنده تمایل مایع به تشکیل کف قلمداد می‌شود. کشش سطحی (Y) نیرویی است که موازی سطح عمل کرده و مخالف هرگونه افزایش سطح (A) است. کار مورد نیاز برای توسعه سطح، انرژی آزاد سطح (G) نامیده می‌شود و به چسبندگی و نیروهای بین مولکولی در مایع ارتباط دارد (رابطه ۱).

$$dG = \gamma dA \quad (1)$$

به منظور افزایش سطح، مولکول‌ها باید از قسمت‌های پایین مایع به سطح حرکت کنند. این حرکت نیاز به نیرویی به منظور غلبه کردن بر پیوندهای هیدروژنی و بین مولکولی دارد. در مایعات غیر قطبی که دارای پیوندهای ضعیفتری هستند کار کمتری برای توسعه سطح نیاز دارند. بنابراین این گونه مایعات (از قبیل مایعات هیدروکربنی) کشش سطحی کمی داشته و طبیعتاً تمایل به تشکیل کف ندارند. برعکس در مایعات قطبی (مثل محلول‌های آمین) کشش سطحی زیادتری داشته و تمایلی به تشکیل کف ندارند.

### تهیه نانوسیال

از آنجایی که غلظت محلول MDEA در صنایع حدود ۴۰ %wt است، در این کار نیز محلول ۴۰ %wt. MDEA و ۶۰ %wt. H<sub>2</sub>O برای آزمایش انتخاب شد. با استفاده از ترازوی آنالیتیکال (METTLER، مدل AE ۲۰۰) با دقت ۰/۱ mg، ۰/۱ %wt. UiO-66-NH<sub>2</sub> سنتز شده به محلول MDEA اضافه شد و مخلوط برای پراکندگی نانوذرات در محلول MDEA به مدت حدود ۳۰ min در حمام اولتراسونیک (FUNGILAB، مدل UA10MFD) قرار گرفت. سپس ۰/۱ %wt. UiO-66-NH<sub>2</sub> سنتز شده به محلول اضافه شد. محلول مخلوط شده به مدت حدود ۳۰ min در حمام اولتراسونیک قرار داده شد تا پراکنده شود.

### روش آزمایش میزان کف

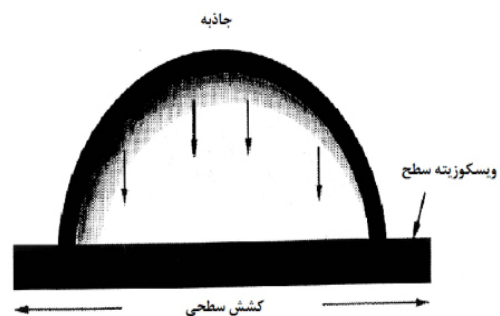
کف در محلول‌های شیرین‌سازی گازهای ترش معمولاً یکی از معضلات صنایع پالایش است. فرآیند کف کردن یک مشکل عملیاتی است که نیازمند اقدام سریع در تمامی صنایع به‌ویژه در فرآیندهای شیرین‌سازی گاز طبیعی و پالایشگاه‌های نفت می‌باشد. وجود کف در سیستم شیرین‌سازی باعث بروز مشکلاتی از قبیل کاهش ظرفیت جذب گاز، کاهش کارایی و محیط انتقال جرم و انتقال آمین از محیط جذب می‌گردد. همواره تلاش اپراتورها و مهندسين، کاهش و یا حذف کف در سیستم جذب است. تشکیل کف عوامل متعددی از قبیل افزایش مواد ناخواسته در محلول ناشی از فساد یا ورود

نتایج آزمایشات اندازه‌گیری کف را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از این جدول مشخص است، به دلیل پیوندهای  $UiO-66-NH_2$  با مولکول‌های آب و آمین، کشش سطحی زیادت (۰/۸٪)، ارتفاع و پایداری کف کمتر شده است (۲۵٪ برای ارتفاع کف و ۴۷٪ برای پایداری کف). لازم به ذکر است از لحظه قطع شدن جریان گاز تا لحظه پدیدار شدن محلول پایین کف زمان توسط زمان‌سنج اندازه‌گیری شده و به عنوان پایداری کف تعریف می‌شود. شکل‌های ۳ و ۴ سامانه انجام آزمایشات اندازه‌گیری میزان کف که را که براساس استاندارد ASTM D892-03 است نشان می‌دهند [۱۵].

#### اندازه‌گیری میزان کف

۱۲۵ mL محلول در ظرف ۱۰۰۰ mL کف مدرج پارگذاری شد و دمای حمام آب کنترل شد. آزمایش‌ها در دماهای ۳۱۳/۱۵ K، ۳۲۳/۱۵ K و ۳۳۳/۱۵ K کلین انجام شد. قبل از شروع هر آزمایش، دبی ۲۰ mL/min  $N_2$  به مدت ۳۰ min در مایع حباب داده شد تا هر گونه گاز جذب شده حذف شود. برای حذف رطوبت،  $N_2$  از تله سیلیکاژل قبل از ورود گاز به مایع استفاده شد. زمان دمیدن  $N_2$  حدود ۲۰ min از طریق دیفیوزر گاز بود و پس از آن ارتفاع کف توسط یک سیلندر مدرج ثبت شد. میانگین ارتفاع کف به جای ارتفاع واقعی کف برای کاهش خطاهای ناشی از خواندن داده‌ها استفاده شد. در این آزمایش‌ها ارتفاع کف و زمان شکستن محلول‌ها به دست آمد. دما با دقت ۰/۰۱ K کلین تنظیم شد و دبی گاز نیتروژن ( $N_2$ ) توسط یک فلومتر ساچمه‌ای کنترل شد (شکل ۵).

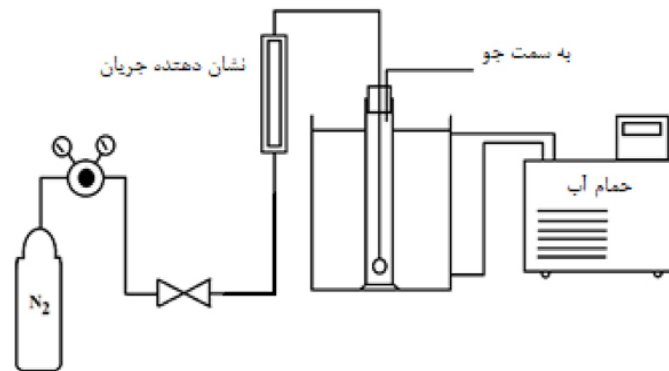
همان‌طوری که در شکل ۲ دیده می‌شود، در مایع تمیز، مولکول‌های مایع در لایه کف، از یک طرف تحت جاذبه قرار داشته و از طرف دیگر کشش سطحی زیاد تمایل به مهاجرت به توده مایع را دارند و این باعث مهاجرت مایع اطراف حباب‌ها از دیواره به داخل سطح درونی حباب‌ها و افزایش کشش سطحی و نازک شدن لایه کف و ناپایدار شدن آن می‌شود (اثر مارانگونی). این قابلیت به



الاستیسیته معروف است. در واقع ضد کف‌ها مواد شیمیایی هستند که الاستیسیته را افزایش می‌دهند. طبق قضیه اویلر-لاگرانژ، هموارترین سطح متناظر است با کمترین مساحت. بنابراین مایعاتی که دارای کشش سطحی زیادتری هستند تمایل دارند سطح کمتری اشغال کرده و در نتیجه تمایل کمتری به ایجاد کف پایدار دارند. بنابراین بررسی کف بدون در نظر گرفتن کشش سطحی کافی نخواهد بود. مشخص است با افزایش دما به دلیل افزایش جنبش مولکولی، نیروهای بین مولکولی کاهش یافته و بنابراین کشش سطحی کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است سرعت جریان گاز نیتروژن طبق استاندارد ASTM D892 برابر ۱۰۰۰ mL/s است. جدول ۲

جدول ۲ مقادیر پایداری و حجم کف در محلول حاوی ۰/۴ کسر جرمی MDEA و محلول حاوی ۰/۴ کسر جرمی MDEA و ۰/۰۱ کسر جرمی  $UiO-66-NH_2$

محلول	ارتفاع کف (mL)				پایداری کف (s)			
	۳۰۳ K	۳۱۳ K	۳۲۳ K	۳۳۳ K	۳۰۳ K	۱۳ K	۳۲۳ K	۳۳۳ K
MDEA ۰/۴۰	۴۰	۳۳	۲۷	۲۰	۶/۵۰	۴/۷۸	۲/۵۶	۱/۸۰
۰/۴۰ MDEA + ۰/۰۱ $UiO-66-NH_2$	۳۰	۲۵	۲۰	۱۵	۵/۸۰	۳/۵۹	۱/۵۹	۰/۹۴



شکل ۳ نمای کلی سامانه اندازه‌گیری کف براساس استاندارد ASTM D892-03



شکل ۵ عکس کف تشکیل شده در محلول ۰/۴۰ وزنی MDEA

مخزن اندازه‌گیری با اتصال به حمام سیرکولاتور (LAUDA PTT) با پایداری دمایی ۰/۱ K کنترل شد. به‌طور کلی هر مقدار کشش سطحی گزارش شده به‌طور متوسط چهار اندازه‌گیری با عدم قطعیت اندازه‌گیری‌ها در حدود ۰/۳۴٪ بود.

### بحث و بررسی نتایج

مدل بیکرمن [۱۸] برای نشان دادن رابطه سرعت گاز  $N_2$  و تشکیل کف استفاده شد. براساس این مدل، ضریب کف‌زایی، با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شد.

$$\Sigma = \frac{v_0}{G} \quad (3)$$

که  $\Sigma$  ضریب کف کردن،  $v_0$  میانگین حجم کف ثابت ( $m^3$ ) و  $G$  نرخ جریان گاز  $N_2$  ( $m^3/h$ ) است. این نظریه نشان می‌دهد که  $\Sigma$  مستقل از مقادیر فاز مایع و ابعاد و شکل لوله است. کف نرمال شده<sup>۱</sup>، به‌صورت رابطه ۴ تعریف می‌شود [۱۱].



شکل ۴ سامانه اندازه‌گیری کف ساخته شده در آزمایشگاه

تمام اندازه‌گیری‌ها چهار بار تکرار شد و نتایج با یکدیگر بررسی شده و از مقدار میانگین استفاده شد (رابطه ۲).

$$sd = \sqrt{1/N \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

که در این رابطه،  $sd$  انحراف استاندارد،  $x_i$  مقدار داده،  $\bar{x}$  مقدار میانگین داده‌ها و  $N$  تعداد اندازه‌گیری‌ها می‌باشد.

### اندازه‌گیری کشش سطحی

اندازه‌گیری کشش سطحی توسط دستگاه اندازه‌گیری کشش سطحی از شرکت LAUDA مدل TD3 انجام شد که از روش حلقه Du Noüy استفاده می‌کند [۱۶ و ۱۷]. حلقه مورد استفاده یک حلقه تجاری پلاتین-ایریدیوم بود که توسط LAU-DA عرضه شد و قبل از هر اندازه‌گیری به‌خوبی با آب و استون تمیز می‌شد و در شعله خشک می‌شد. برای جلوگیری از تبخیر، نمونه‌ها در یک ظرف اندازه‌گیری بسته هم زده شدند. دمای

1. Foaminess Coefficient  
2. Normalized Foaminess

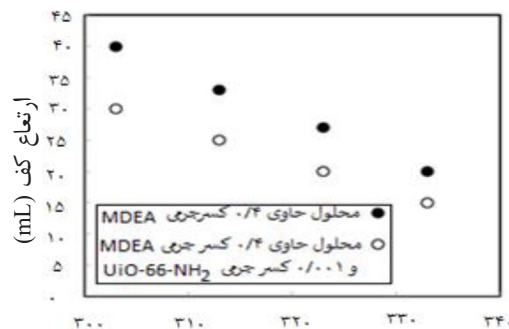
۵ تعریف کرد.

$$E = 2A \left( \frac{d\gamma}{dA} \right) \quad (5)$$

**جدول ۳** مقادیر کشش سطحی ۰/۴ کسر جرمی MDEA و ۰/۴ کسر جرمی MDEA و ۰/۰۱ کسر جرمی UiO-66-NH<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. همان‌گونه از نتایج مشخص است با افزایش دما، کشش سطحی نمونه‌ها کاهش می‌یابد. این به دلیل حرکت سریع‌تر مولکول‌های نمونه است. از آنجایی که کاهش کشش سطحی ارتباط مستقیمی با افزایش تمایل کف دارد، بنابراین، انتظار می‌رود با کاهش کشش سطحی، پایداری و ارتفاع کف افزایش یابد. با توجه به توزیع UiO-66-NH<sub>2</sub> در محلول‌های MDEA، نیروهای بین مولکولی در محلول افزایش یافته و در نتیجه کشش سطحی محلول شامل UiO-66-NH<sub>2</sub> نسبت به MDEA افزایش می‌یابد. در نتیجه باعث کاهش ارتفاع و پایداری کف در محلول MDEA+UiO-66-NH<sub>2</sub> می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که افزودن UiO-66-NH<sub>2</sub> به محلول MDEA تا ۲۵٪ در حجم کف و تا ۴۷٪ در پایداری کف کاهش می‌یابد و کشش سطحی مایع را تا ۸٪ افزایش می‌دهد. این نتایج در **شکل‌های ۶، ۷ و ۸** آورده شده است.

$$F^* = \frac{\Sigma}{\Sigma_0} \quad (4)$$

که  $\Sigma_0$  کف محلول آمین تمیز (بدون هیچ افزودنی) است. زمان شکستن کف به عنوان پایداری کف در نظر گرفته شد و پس از قطع کامل جریان گاز تا زمانی که کف از بین رفت اندازه‌گیری شد. **جدول ۲** مقادیر پایداری و ارتفاع کف را در محلول حاوی ۰/۴ کسر جرمی MDEA و محلول حاوی ۰/۴ کسر جرمی MDEA و ۰/۰۱ کسر جرمی UiO-66-NH<sub>2</sub> نشان می‌دهد. **شکل ۶** وابستگی ارتفاع کف به دما را نشان می‌دهد. واضح است که افزایش دما باعث کاهش نیروهای بین مولکولی و افزایش حرکات مولکولی می‌شود، بنابراین ارتفاع کف کاهش می‌یابد. این استدلال در مورد پایداری کف نیز معتبر است، بنابراین پایداری کف با افزایش دما کاهش می‌یابد. از طرفی با افزایش دما، ویسکوزیته سطح (ضخامت مایع) کاهش یافته و باعث کاهش ارتفاع و پایداری کف می‌شود. کف همچنین تابعی از کششی است که براساس مقادیر کشش سطحی محاسبه می‌شود. گیبس الاستیسیته را برحسب کشش سطحی ( $\gamma$ ) و سطح (A) با رابطه



دما (K)

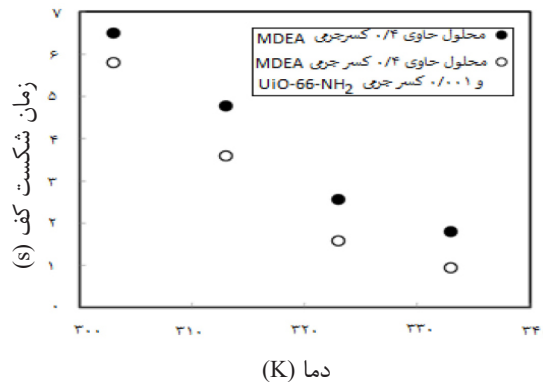
**شکل ۶** اثر ارتفاع کف با تغییر دما

**جدول ۳** کشش سطحی محلول حاوی ۰/۴ کسر جرمی MDEA و محلول حاوی ۰/۴ کسر جرمی MDEA و ۰/۰۱ کسر

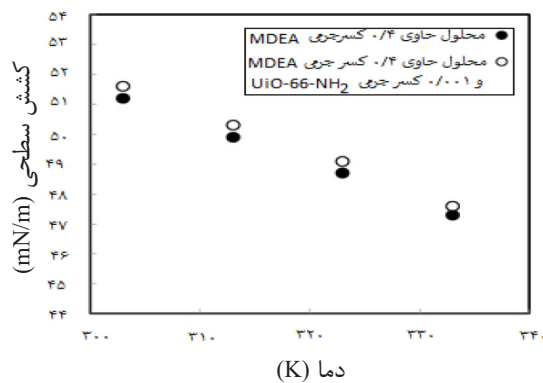
جرمی UiO-66-NH<sub>2</sub>

نمونه	۳۰۳ K	۳۱۳ K	۳۲۳ K	۳۳۳ K
٪۴۰ MDEA (N/m)	۵۱/۲±۰/۱	۴۹/۹±۰/۲	۴۸/۷±۰/۱	۴۷/۳±۰/۳
٪۴۰ MDEA+ ۰/۱ %UiO-66-NH <sub>2</sub> (N/m)	۵۱/۶±۰/۱	۵۰/۳±۰/۳	۴۹/۱±۰/۱	۴۷/۶±۰/۱

اعداد بعد از ± به معنی انحراف استاندارد براساس ۴ بار اندازه‌گیری می‌باشد.



شکل ۷ ارتباط پایداری کف با تغییر دما



شکل ۸ اثر ارتباط کشش سطحی با تغییر دما

۲۵+ و کمتر از ۲۵- به دست می‌آید.

$$\rho_{eff} = (1 - \phi)\rho_f + \phi\rho_p \quad (6)$$

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_f} = 123\phi^2 + 7.3\phi + 1 \quad (7)$$

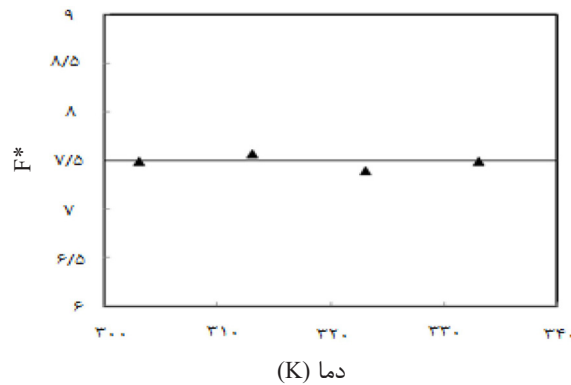
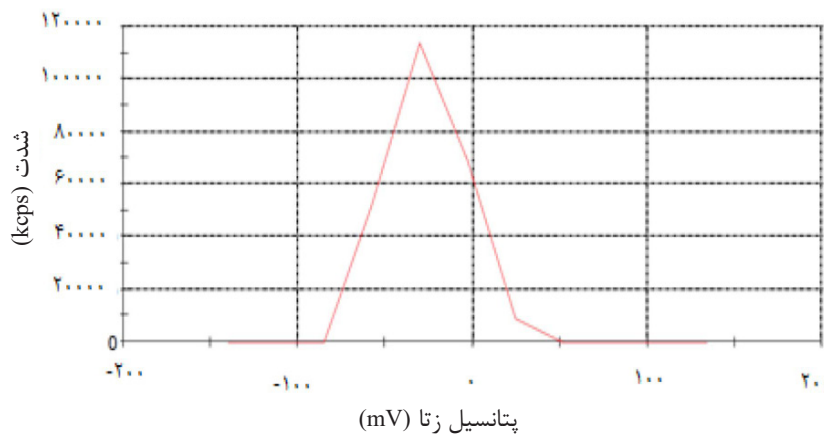
که  $\rho_{eff}$  چگالی مؤثر ( $\text{kg m}^{-3}$ )،  $\rho_f$  چگالی سیال ( $\text{kg m}^{-3}$ )،  $\rho_p$  چگالی ذرات ( $\text{kg m}^{-3}$ )،  $\mu_{eff}$  ویسکوزیته دینامیکی مؤثر ( $\text{N s m}^{-2}$ ) و  $\mu_f$  ویسکوزیته دینامیکی سیال ( $\text{N s m}^{-2}$ ) و  $\phi$  غلظت حجمی ذرات<sup>۱</sup> است. رابطه ۶ توسط همیلتون و کراسر [۲۰] به دست آمده است و مشخص شده است که این رابطه برای نانوسیالات معتبر است [۲۱]. رابطه ۷ فرمول ویسکوزیته دینامیکی نانوسیال را نشان می‌دهد و توسط مایگا و همکاران به دست آمده است [۲۲]. چگالی مایع (محلول MDEA) از نتایج کار پینتو و همکاران استفاده شد [۲۳] و چگالی نانوذرات توسط دستگاه Belsorp HP Instrument اندازه‌گیری شد.

با توجه به اینکه رابطه ۳ از داده‌های تجربی محاسبه شد. نتایج این محاسبه در شکل ۹ نشان داده شده است. همانطور که این شکل نشان می‌دهد، افزایش دما بر نمونه‌ها تأثیر می‌گذارد. به همین دلیل است که با افزایش دما، تغییرات ضریب کف‌زایی محلول خالص MDEA و محلول نانوسیال MDEA+UiO-66-NH<sub>2</sub> یکسان بوده و ثابت می‌ماند.

### مدل کف

با توجه به اندازه‌گیری پتانسیل زتای مخلوط شکل ۱۰، می‌توان فرض کرد که نانوذرات به خوبی در محلول MDEA پراکنده شده‌اند و خواص فیزیکی مؤثر مخلوط‌ها مانند چگالی و ویسکوزیته نانوسیال را می‌توان با استفاده از برخی تئوری‌ها در خصوص سیالاتی که از نانوذره و مایع تشکیل شده است، به دست آورد [۱۹]. لازم به ذکر است پایداری قابل قبول نانوسیالات در محدوده پتانسیل زتای بیشتر از



شکل ۹ وابستگی مقادیر  $F^*$  به دماشکل ۱۰ پتانسیل زتای نانوسیال MDEA+UiO-66-NH<sub>2</sub>

کرد. به عنوان مثال، می‌توان نوشت:  $\Pi_2 = K\Pi_1^n$ . مشخص شده است که با توجه به رابطه یانگ-لاپلاس، شعاع حباب، با کاهش کشش سطحی به صورت خطی کاهش می‌یابد [۲۵]. در نتیجه، اگر کشش سطحی افزایش یابد، شعاع حباب به همان ترتیب افزایش و نسبت  $\frac{\gamma}{r_0^{2.0}}$  کاهش می‌یابد. بنابراین، هنگامی که کشش سطحی سیال افزایش می‌یابد، همان‌طور که انتظار می‌رود، ارتفاع و پایداری کف کاهش می‌یابد. برای تخمین اعداد سه بعدی، عدد موینگی، عدد فرود، و عدد رینولدز، به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$Ca = \frac{\mu_{eff}(j - j_m)}{\gamma} \quad (9)$$

$$Fr = \frac{(j - j_m)^2}{gr_0} \quad (10)$$

$$Re = \frac{\rho_{eff}(j - j_m)r_0}{\mu_{eff}} \quad (11)$$

نتیجه نشان می‌دهد که چگالی  $UiO-66-NH_2$  سنتز شده برابر  $2/1840 \text{ g/cm}^3$  است. یک مدل کف براساس کار پیلون و همکاران [۲۴] برای پیش‌بینی ارتفاع کف در حالت پایدار استفاده شد. داده‌های تجربی از خصوصیات کف محلول MDEA و نانوسیال MDEA + UiO-66-NH<sub>2</sub> در نظر گرفته شد و یک مدل کف‌سازی همبستگی تجربی مطابق با رابطه ۸ استفاده شد.

$$H_\infty = K \frac{\gamma}{r_0^{2.00}} \left[ \frac{(\mu_{eff} j)^{0.5}}{(\rho_{eff} g)^{1.5}} \right] \quad (8)$$

در رابطه ۸،  $H_\infty$  ارتفاع کف در حالت پایدار،  $j$  فلوی گاز،  $g$  وزن مخصوص،  $r_0$  متوسط شعاع حباب‌ها در کف،  $\gamma$  کشش سطحی مایع مورد بررسی و  $K$  پارامتر ثابتی است که از داده‌های تجربی به دست

می‌آید. با فرض  $\Pi_1 = \frac{Re}{Fr}$  و  $\Pi_2 = Ca \left( \frac{H_\infty}{r_0} \right)$ ، می‌توان از اعداد بدون بعد برای ارتباط این روابط استفاده

نتایج در جدول ۲ مشخص شده است.

### نتیجه‌گیری

کشش سطحی و ارتفاع و پایداری کف محلول‌های ۰/۴ کسر جرمی MDEA و ۰/۴ کسر جرمی MDEA با ۰/۰۰۱ کسر جرمی UiO-66-NH<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که به دلیل برهم‌کنش بین مولکولی بین UiO-66-NH<sub>2</sub> و MDEA و مولکول‌های آب، کشش سطحی در محلول MDEA کمی کمتر از محلول MDEA حاوی نانوسیال UiO-66-NH<sub>2</sub> است و در نتیجه پایداری و ارتفاع کف بیشتر از آن است. مدل بیکرمن برای بررسی ویژگی کف مورد استفاده قرار گرفت و همان‌طور که انتظار می‌رفت، نشان داد که در محلول‌ها، کاهش تشکیل کف و کشش سطحی به‌صورت خطی با افزایش دما رفتار می‌کنند. علاوه‌براین، نتایج نشان می‌دهد که افزودن UiO-66-NH<sub>2</sub> به محلول MDEA تا ۲۵٪ در حجم کف و تا ۴۷٪ در پایداری کف کاهش می‌یابد و کشش سطحی مایع را تا ۰/۸٪ افزایش می‌دهد. یک مدل کف براساس مدل پیلون و همکاران با موفقیت توسعه یافت و نتایج نشان‌دهنده تطابق خوبی بین داده‌های تجربی و مدل است.

جدول ۴ اعداد بدون بعد برای محلول حاوی ۰/۴ کسر جرمی MDEA و محلول حاوی ۰/۴ کسر جرمی MDEA و ۰/۰۰۱ کسر جرمی UiO-66-NH<sub>2</sub> در دماهای مختلف

دما (K)	Ca×10 <sup>3</sup>	Fr	Re
۳۰۳	۴/۸۸۴	۰/۷۳	۷/۱
۳۱۳	۳/۵۵۵	۰/۷۳	۱۰/۱۲
۳۲۳	۲/۸۲۱	۰/۷۳	۱۲/۹۸
۳۳۳	۲/۰۶۷	۰/۷۳	۱۸/۱۷

### مراجع

- [1]. Ballard, D. (1966). Foaming in amine-based CO<sub>2</sub> capture process, Hydrocarbon Process, 45: 137-144.
- [2]. Ballard, D. (1986). Fom in amine system, Proceedings of Laurance Reid Gas Conditioning Conference, A1 – A38.
- [3]. Pauley C. R. (1991) Face the facts about amine foaming, Chemical Engineering Progress, 87, 33 – 38, ISSN 0360-7275.
- [4]. Stewart, E. J., Lanning, R. A. (1994), Reduce amine plant solvent losses, Hydrocarbon Processing, 73, 67–81.
- [5]. Von Phul, S. A. (2001), Sweetening process foaming and abatement, 51st, Annual Lawrence Reid Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma, February 25–28.
- [6]. Agrawal, J.M. (1981). Method of defoaming in gas purification systems, U.S. Patent, 4,287, 1.

- [7]. Perry, C. R. (1971). Filtration Method and Apparatus, U.S. Patent, 3, 568,405.
- [8]. Thitakamol, B., Veawab, A., & Aroonwilas, A. (2009). Foaming in amine-based CO<sub>2</sub> capture process: experiment, modeling and simulation. *Energy Procedia*, 1(1), 1381-1386, doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.181.
- [9]. McCarthy, J., & Trebble, M. A. (1996). An experimental investigation into the foaming tendency of diethanolamine gas sweetening solutions. *Chemical Engineering Communications*, 144(1), 159-171, doi.org/10.1080/00986449608936451.
- [10]. Thitakamol, B., & Veawab, A. (2008). Foaming behavior in CO<sub>2</sub> absorption process using aqueous solutions of single and blended alkanolamines. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(1), 216-225, doi.org/10.1021/ie0703661.
- [11]. Chen X., Freeman S.A., Rochelle G.T. (2011) Foaming of aqueous piperazine and monoethanolamine for CO<sub>2</sub> capture, *International journal of greenhouse gas control*, 5: 381-386, doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.09.006.
- [12]. Alhseinat, E., Pal, P., Ganesan, A., & Banat, F. (2015). Effect of MDEA degradation products on foaming behavior and physical properties of aqueous MDEA solutions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 37, 280-286, doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.03.036.
- [13]. Sedransk Campbell, K. L., Lapidot, T., & Williams, D. R. (2015). Foaming of CO<sub>2</sub>-loaded amine solvents degraded thermally under stripper conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(31), 7751-7755, doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01935.
- [14]. Vahidi, M., Tavasoli, A., & Rashidi, A. M. (2016). Preparation of amine functionalized UiO-66, mixing with aqueous N-Methyldiethanolamine and application on CO<sub>2</sub> solubility. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 28, 651-659, doi.org/10.1016/j.jngse.2015.11.050.
- [15]. ASTM, 2003. ASTM D892-Standard Test Method for Foaming Characteristics of Lubricating Oil. ASTM, West Conshohocken, PA.
- [16]. Butt H.-J., Graf K., Kappl M. (2003) *Physics and Chemistry of Interfaces*, 3rd Edition, Wiley-VCH Publication, Berlin.
- [17]. Du Noüy P. L., J. (1925). An interfacial tensiometer for universal use, *Journal of General Physiology*, 7: 625-631, doi: 10.1085/jgp.7.5.625.
- [18]. Bikerman J. J. (1973). *Foams*, Springer-Verlag Publication, New York.
- [19]. Lotfi R., Saboohi Y., Rashidi A. M. (2010). Numerical study of forced convective heat transfer of Nanofluids: Comparison of different approaches, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 37: 74-78, doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2009.07.013.
- [20]. Hamilton, R. L., & Crosser, O. K. (1962). Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1(3), 187-191, doi.org/10.1021/i160003a005.
- [21]. Wang, H., & Chen, X. (2022). A comprehensive review of predicting the thermophysical properties of nanofluids using machine learning methods, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(40), 14711-14730, doi.org/10.1021/acs.iecr.2c02059.
- [22]. Maiga, S. E. B., Palm, S. J., Nguyen, C. T., Roy, G., & Galanis, N. (2005). Heat transfer enhancement by using nanofluids in forced convection flows, *International journal of Heat and Fluid Flow*, 26(4), 530-546, doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2005.02.004.
- [23]. Pinto, D. D., Monteiro, J. G. S., Johnsen, B., Svendsen, H. F., & Knuutila, H. (2014). Density measurements and modelling of loaded and unloaded aqueous solutions of MDEA (N-methyldiethanolamine), DMEA (N, N-dimethylethanolamine), DEEA (diethylethanolamine) and MAPA (N-methyl-1, 3-diaminopropane). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 25, 173-185, doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.04.017.
- [24]. Pilon, L., Fedorov, A. G., & Viskanta, R. (2001). Steady-state thickness of liquid-gas foams. *Journal of Colloid and Interface Science*, 242(2), 425-436, doi.org/10.1006/jcis.2001.7802.
- [25]. Ogawa Y., Huin D., Gaye H., Tokumitsu N. (1993) Physical Model of Slag Foaming, *ISIJ International*, 33: 224-232.
- [26]. Nik, O. G., Chen, X. Y., & Kaliaguine, S. (2012). Functionalized metal organic framework-polyimide mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation, *Journal of Membrane Science*, 413, 48-61, doi.org/10.1016/j.memsci.2012.04.003.
- [27]. Luu, C. L., Van Nguyen, T. T., Nguyen, T., & Hoang, T. C. (2015). Synthesis, characterization and adsorption ability of UiO-66-NH<sub>2</sub>. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 6(2), 025004, doi: 10.1088/2043-6262/6/2/025004.
- [28]. Kandiah, M., Nilsen, M. H., Usseglio, S., Jakobsen, S., Olsbye, U., Tilset, M., & Lillerud, K. P. (2010). Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chemistry of Materials*, 22(24), 6632-6640, doi.org/10.1021/cm102601v.
- [29]. Gomes Silva, C., Luz, I., Llabres i Xamena, F. X., Corma, A., & Garcia, H. (2010). Water stable Zr-benedicarboxylate metal-organic frameworks as photocatalysts for hydrogen generation. *Chemistry-A European Journal*, 16(36), 11133-11138, doi.org/10.1002/chem.200903526.



Fig. 1 Schematic foam apparatus system.

125 mL of solution was loaded to a 1000 ml graduated foam vessel and water bath was controlled the temperature of experiments. Experiments were carried out at 313.15, 323.15 and 333.15 K. Before starting each experiment, a flowrate of 20 ml min<sup>-1</sup> of N<sub>2</sub> was bubbled for 30 min into the liquid to remove any adsorbed gases. For remove of moisture form N<sub>2</sub>, the silica gel trap was used before entering of gas into the liquid. The blowing time of N<sub>2</sub> was about 20 min through the gas diffuser and after that the height of foam was recorded by a graduated cylinder. The average foam height were used instead of the actual foam height to reduce errors due to data readings. In these experiments, the height of foam and breaking

time was obtained for solutions. Temperature was adjusted within accuracy of ±0.01 K and the flow rate of Nitrogen (N<sub>2</sub>) was controlled by a flowmeter. All of measurements were repeated for three times and results checked with each other and average value were used.

The breaking time of foam was considered as foam stability and measured after the gas flow completely was stopped till the foam was disappeared. Table 1 represents the values of stability and height of foam in 0.4 mass fraction of MDEA solution and 0.4 mass fraction of MDEA + 0.001 mass fraction of UiO-66-NH<sub>2</sub> solution. Figure 2 shows dependence of foam height to temperature.

Table 1 Values of stability and height of foam in 0.4 mass fraction of MDEA and 0.4 mass fraction of MDEA + 0.001 mass fraction of UiO-66-NH<sub>2</sub> solutions.

Solutions	Height of Foam (mL)				Foam Stability (s)			
	303 K	313 K	323 K	333 K	303 K	313 K	323 K	333 K
40 % MDEA	40	33	27	20	6.50	4.78	2.56	1.80
40 % MDEA+ 0.1% UiO-66-NH <sub>2</sub>	30	25	20	15	5.80	3.59	1.59	0.94

Fig. 2 Dependence of height of foam to temperature, filled symbols represents the 0.4 mass fraction of MDEA solution and open symbols represents the 0.4 mass fraction of MDEA+0.001 mass fraction of UiO-66-NH<sub>2</sub>.

## Results and Discussion

It is clear that increasing of temperature decreases the intermolecular forces and increases the molecular movements, therefore foam height reduces. This argument is valid about foam stability, so, stability of foam decreases with increasing of temperature. On the other hand, with increasing of temperature, the surface viscosity reduced and it causes decreasing of height and stability of foam. The foam is also a function of elasticity calculated based on surface tension values. Results show that with increasing of temperature, the surface tension of samples is reduced. It is because of faster movement of sample molecules. Since, the reduction of surface tension is directly related to the increasing of foam tendency, and we expect the stability and height of foam increase with decrease of surface tension. Forasmuch as dissolving of UiO-66-NH<sub>2</sub> in MDEA solutions done by creating of new hydrogen bonding in the solution media, the intermolecular forces in solution increases and as a result the surface tension of solution consists of UiO-66-NH<sub>2</sub> increases respect to MDEA solution. This result causes decreasing of height and stability of foam in MDEA+UiO-66-NH<sub>2</sub> solution. Results show that addition of UiO-66-NH<sub>2</sub> to the MDEA solution decreases up to 25% in foam volume and up to 47 % in foam stability and increases surface tension of liquid up to 0.8 %. Hydrophilic solids increase the surface viscosity and are known as foam stability factor. On the other hand, hydrophobic solids decrease the elasticity of foam with increasing of surface area, therefore these solids increase the surface tension of solution and acts as instability factor for foam formation. Since the UiO-66-NH<sub>2</sub> is considered as hydrophobic solid, can be expected the foam formation of solution of amine in presence of UiO-66-NH<sub>2</sub> have low foam tendency.

## Conclusions

Surface tension and height and stability of solutions of 0.4 mass fraction of MDEA and 0.4 mass fraction

of MDEA with 0.001 mass fraction of UiO-66-NH<sub>2</sub> MOF were studied and results showed that due to intermolecular interaction between UiO-66-NH<sub>2</sub> and MDEA and water molecules, surface tension in MDEA solution is little less than MDEA solution contain of UiO-66-NH<sub>2</sub> nanofluid and as a result, stability and height of foam are bigger than it. The Bikerman model was used to investigate foam property and highlights that solutions behave linearly in decreasing foam formation and surface tension with an increasing temperature, as it expected. Moreover, results show that addition of UiO-66-NH<sub>2</sub> to the MDEA solution decreases up to 25% in foam volume and up to 47 % in foam stability and increases surface tension of liquid up to 0.8 %. A foaming model based on Pilon et al. was successfully developed, and results show good agreement between experimental data and model.

## References

1. Ballard, D. (1966). How to operate an amine plant. *Hydrocarbon Processing*, 45(4), 137.
2. Thitakamol, B., Veawab, A., & Aroonwilas, A. (2009). Foaming in amine-based CO<sub>2</sub> capture process: experiment, modeling and simulation. *Energy Procedia*, 1(1), 1381-1386. Doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.181
3. Pauley, C. R. (1991). Face the facts about amine foaming. *Chemical engineering progress*, 87(7), 33-38. Doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.09.006
4. Shehata, W. M., Shoaib, A. M., Bhran, A. A., Gabr, M. A., & Gad, F. K. (2019). Challenges And Solutions Of Gas Sweetening Unit In Polypropylene Plant Using Process Simulation: A Case Study. *Petroleum & Coal*, 61(3).
5. Von Phul, S. A. (2001) Sweetening process foaming and abatement, 51st Annual Lawrence Reid Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma, February 25–28. DOI: 10.24143/1812-9498-2018-277-83.
6. Bikerman J.J. (1973) *Foams*, 1st edition, Springer-Verlag Publication, New York, 1-333, ISBN:13:978-3-642-86734-7.