

بررسی اثر گرافن نانومتخلخل بر غنی‌سازی هیدرات‌گازی

احمد قضاتلو^{۱*} و مجتبی شریعتی نیاسر^۲

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۱/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۴/۹/۱۵

چکیده

در این تحقیق پس از بررسی ساختار گرافن نانومتخلخل با آنالیز SEM و رامان، از این نانوساختار گرافنی با غلظت ۱٪ وزنی در فرآیند تشکیل هیدرات‌گازی استفاده شد. برای ایجاد و افزایش پایداری گرافن در آب، سورفکتانت SDS به کار رفت. نانوسیال در مجاورت گاز طبیعی تحت فشار ۱۰۰۰ psig و دمای ۴۰°C قرار گرفت و با گذشت زمان هیدرات‌گازی درون راکتور تشکیل شد. ملاحظه شد که گرافن نانومتخلخل، ضمن کاهش زمان فرآیند القا، ذخیره‌سازی گاز را ۱۴/۶٪ افزایش داد و هیدراتی پایدارتر را نیز ایجاد کرد. با افزایش تدریجی دمای راکتور هیدرات‌ناپایدار و گاز طبیعی از آن متصاعد شد. با تجزیه ۹۵٪ از هیدرات تشکیل‌شده، از گاز طبیعی نمونه‌گیری و با آنالیز GC ترکیبات آن مشخص و با گاز اولیه مقایسه شد. نتایج حاکی از افزایش ترکیبات سبک‌متان از ۹۲/۷ به ۹۶/۱۵٪ و حذف ناخالصی‌هایی چون دی‌اکسیدکربن و کاهش مقدار ترکیبات نامرغوب مانند نیتروژن و اکسیژن هستند؛ بنابراین بدون صرف هزینه و وقت اضافه، ضمن ذخیره‌سازی گاز به روش هیدرات‌فرآیندهای غنی‌سازی و خالص‌سازی گاز طبیعی نیز انجام می‌شوند.

کلمات کلیدی: گرافن نانومتخلخل، هیدرات‌گازی، گاز طبیعی، غنی‌سازی، ذخیره‌سازی.

مقدمه

دی‌اکسیدکربن بیش‌ترین حلالیت را در آب دارد و یخ شعله‌ور نیز نامیده می‌شود. هر گاه از مخلوط متان-دی‌اکسیدکربن استفاده شود، به دلیل حضور دی‌اکسیدکربن جذب گاز در سطح مشترک افزایش و کشش سطحی کاهش می‌یابد و موجب می‌شود سرعت تشکیل هیدرات‌ها بیشتر شود و رسیدن به تعادل سریع‌تر اتفاق بیافتد. از فرآیند هیدرات‌شدن می‌توان برای ذخیره و انتقال گاز استفاده کرد. فشار بالا، دمای پایین، وجود مولکول آب و وجود بعضی از مولکول‌های میهمان با اندازه مناسب از جمله شرایط اصلی تشکیل هیدرات‌اند [۱].

هیدرات‌گازی جامدی بلوری است که از ترکیب مولکول‌های آب با یک یا چند گاز حاوی ترکیبات هیدروکربنی و یا غیرهیدروکربنی تشکیل شده است. گازهای زیادی با ساختار مناسب برای تشکیل هیدرات وجود دارند که از آن جمله می‌توان به دی‌اکسیدکربن، سولفید هیدروژن و هیدروکربن‌های با کربن کم اشاره کرد. حلالیت هر یک از این گازها در آب متفاوت است که در این بین

نانوساختارها، به دلیل ابعاد کوچک، سطح انتقال جرم را افزایش می‌دهند و سایت‌های فعال بیشتری را برای هسته‌زایی اولیه در فرآیند تشکیل هیدرات فراهم می‌آورند [۱۸]. در میان نانوذرات بررسی شده، گرافن نانومتخلخل به عنوان یک بهبوددهنده دوبعدی اهمیت خاصی دارد، زیرا گذشته از خواص منحصر به فرد، ساختاری متخلخل نیز دارد که برای تشکیل هیدرات بسیار مطلوب است [۱۹]. ضریب تئوری هدایت حرارتی گرافن 5000 W/mK است که در بین همه نانوساختارهای کربنی بیشترین مقدار را به خود اختصاص می‌دهد [۲۰]. گرافن برای توصیف یک تک‌لایه از گرافیت در یک ساختار بزرگ‌تر مانند ترکیبات بین‌لایه‌ای گرافیت استفاده شد [۲۱]. این ساختار دوبعدی از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش‌ضلعی (لانه‌زنبوری) تشکیل شده [۲۲] که در آن اتم‌ها با هیبرید sp^2 به هم متصل شده‌اند [۲۳-۲۵]. در مقاله حاضر اثر ساختار نانومتخلخل گرافن با یک روش نوین در غنی‌سازی گاز طبیعی به کمک فرآیند هیدرات‌سازی بررسی شده است.

مواد استفاده شده

به عنوان خوراک، گاز طبیعی حاوی $92/7\%$ متان از شرکت گس پروداکت^۱ تهیه و استفاده شد. با توجه به این که اغلب گاز طبیعی مخلوطی از هیدروکربن‌های C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 و ناخالصی‌های H_2O, CO_2, H_2S است و به طور طبیعی در مخازن زیرزمینی یافت می‌شود، ترکیبات گاز نیز بر این اساس انتخاب شده‌اند (جدول ۱). البته باید توجه داشت که نسبت گازهای حل شده در نفت در میدان‌های نفتی مختلف متفاوت و ممکن است حین تولید از یک مخزن در طول زمان برداشت نیز تغییر کند. از گرافن نانومتخلخل با خلوص بالای ساخت پژوهشگاه صنعت نفت استفاده شد. در تشکیل هیدرات از آب دیونیزه شرکت بحر زلال تهران استفاده شده است.

نیاز روزافزون به آرایه روش‌های آسان ذخیره‌سازی و حمل‌ونقل گاز طبیعی محققان را بر آن داشت به دنبال راهکارهایی نو در این زمینه باشند. قابلیت زیاد هیدرات‌سازی در ذخیره‌سازی گاز طبیعی سبب جذابیت استفاده از آن برای مقاصد ذخیره‌سازی و حمل‌ونقل گاز، به عنوان رقیبی برای روش‌های مایع‌سازی LPG و متراکم کردن CNG، می‌شود [۲]. مولکول‌های آب هنگام تشکیل هیدرات یکی از ساختارهای SI، SII و SH را تشکیل می‌دهند. ساختار نهایی هیدرات‌سازی تشکیل شده بر اساس نوع و مقدار ترکیب مولکول‌های مهمان (گاز) تعیین می‌شود، زیرا اندازه مولکول ترکیبات موجود در گاز متفاوت است، در نتیجه نحوه شکل‌دهی به حفرات در ساختار هیدرات تغییر می‌کند. در گاز طبیعی هر چه نسبت متان به اتان بیش‌تر باشد، ساختار هیدرات تشکیل شده به سمت ساختار SI میل می‌کند. مثلاً هر گاه در مخلوط‌سازی متان و اتان ترکیب اتان بیش از 22% باشد، ساختار هیدرات از SI به SII تغییر می‌کند [۳]. هر چه حلالیت یک جزء گازی بیش‌تر باشد، هیدرات سریع‌تر تشکیل می‌شود [۴]. در شرایط دما و فشار استاندارد یک حجم از هیدرات اشباع شده متان می‌تواند 180 حجم از گاز متان را ذخیره کند [۵] و به علت این ظرفیت مناسب ذخیره‌سازی گاز، فناوری هیدرات بسیار مهم است. در چند دهه اخیر تحقیقات بسیاری در این زمینه انجام شده‌اند که در آنها از موادی متفاوت به عنوان بهبوددهنده استفاده شده است. اکثر این مواد استفاده شده سورفکتانت‌ها [۶-۸] هستند و نتایج خوبی از کاربرد آنها گزارش شده است [۹-۱۵]. با توجه به این که اغلب نانوذرات آب را به نانو سیالی با ضریب انتقال حرارت بالا تبدیل می‌کنند [۱۶]، استفاده از نانو سیال به جای آب درون راکتور در تسریع فرآیند تشکیل هیدرات بسیار موثر است. تقویت فرآیندهای انتقال حرارت و انتقال جرم در فرآیند تشکیل هیدرات می‌تواند در صنعتی کردن فرآیند هیدرات بسیار مفید باشد [۱۷]. از طرفی

جدول ۱ اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی آزمایش شده.

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

شد: ۱ g از پودر گرافن نانومتخلخل کاملاً خشک به ۹۸ g آب دیونیزه شده و ۱ g سورفکتانت SDS با اختلاط آرام به تدریج به مخلوط اضافه شد. این غلظت نانوذرات با احتساب ایجاد پایداری مناسب در حداقل زمان ۴۸ h و هم‌چنین در حضور مقدار کافی از نانوذرات گرافن نانومتخلخل در سیال پایه انتخاب و استفاده شد. سپس ظرف حاوی نانوسیال ۴۵ min در حمام اولتراسونیک قرار گرفت تا نانوذرات گرافن به خوبی درون آب پخش شوند. سپس برای بررسی پایداری، مقدار رسوب گرافن نانومتخلخل پس از ۴۸ اندازه‌گیری و پس از اطمینان از عدم رسوب درون نانوسیال از آن به‌عنوان سیال عامل در فرآیند تشکیل هیدرات گازی استفاده شد. شکل ۳ نانوسیال حاوی گرافن نانومتخلخل را بلافاصله بعد از تهیه و ۴۸ h بعد نشان می‌دهد.

فرآیند تشکیل هیدرات گازی در یک راکتور استیل با قابلیت تحمل فشار تا ۲۵۰۰ psig و با حجم اولیه ۶۰۰ mL اجرا شد. درب راکتور به دو شیر ورودی و خروجی گاز و یک همزن مکانیکی مجهز بود. به‌منظور ایجاد و کنترل دمای لازم برای فرآیند، راکتور درون یک حمام بن ماری فرو رفت و مخلوط آب/اتیلن گلایکول به‌عنوان ماده خنک‌کننده درون حمام به کمک سیرکولاتور به گردش در آمد. شکل ۴ شماتیک سیستم آزمایشگاهی تشکیل هیدرات گازی را نشان می‌دهد. برای اجرای فرآیند تشکیل هیدرات گازی ابتدا ۱۰۰ g از نانوسیال آب/گرافن در راکتور ریخته می‌شود و با برقراری سیستم سرمایش دمای محفظه راکتور تا ۴°C و به‌آرامی کاهش می‌یابد. پس از رسیدن به دمای مطلوب، گاز طبیعی به‌آرامی به راکتور تزریق می‌شود تا فشار به ۱۰۰۰ psig برسد.

سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS)^۱ با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

آنالیز ساختاری گرافن نانومتخلخل

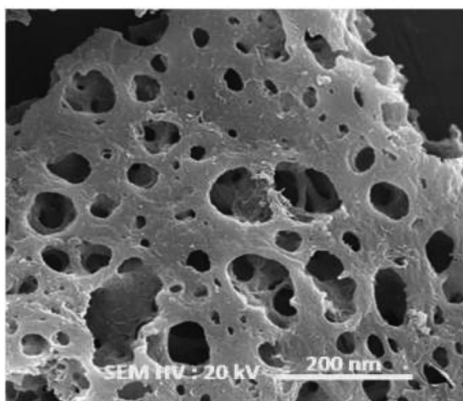
تصویر SEM گرافن نانومتخلخل با میکروسکوپ الکترونی SEM ساخت شرکت هیتاچی، مدل S-4200 با قدرت 20KV، گرفته شد (شکل ۱). در شکل ۱ دیده می‌شود که گرافن نانومتخلخل تعداد زیادی تخلخل، ترک، چین و چروک و نقایص ساختاری دارد. طیف رامان گرافن متخلخل برای بررسی وضعیت کریستالی و وجود ناخالصی‌های آن نیز در شکل ۲ آمده است.

طیف رامان گرافن در ناحیه 11360 cm^{-1} پیک D، در ناحیه 11585 cm^{-1} پیک G و در ناحیه 12600 cm^{-1} پیک 2G را به دست می‌دهد. با توجه به شکل ۲، پیک‌های G و 2G که نماینده ساختارهای کریستالی هستند به ترتیب در 1357 cm^{-1} و 1582 cm^{-1} ظاهر شده‌اند؛ یعنی ساختار گرافنی از لایه‌های کمی تشکیل شده است. کاهش شدت پیک D در طیف رامان نشان‌دهنده کم بودن ساختارهای غیرمنظم و آمورف شکل گرافن نانومتخلخل است که دلیل آن اغلب وجود گروه‌های عاملی و یا ناخالصی است و پیک بلند و پهن 2G بیانگر ساختار کم‌لایه آن است. با توجه به شدت دو پیک D و G گرافن که به ترتیب ۱۲۵ و ۴۹۳ است، نسبت ID/IG حدود ۰/۲۵ است. هم‌چنین گرافن متخلخل زمان القا را به دلیل عمل‌کرد نانومواد متخلخل به‌عنوان سایت‌های فعال در فرآیند هیدرات کاهش می‌دهد.

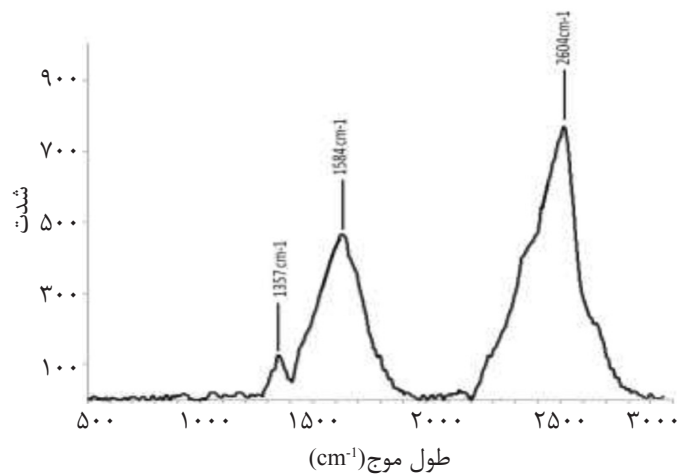
فرآیند آزمایشگاهی تشکیل هیدرات

برای بررسی اثر گرافن نانومتخلخل در فرآیند تشکیل هیدرات گازی، ابتدا نانوسیالی پایدار از آن تهیه

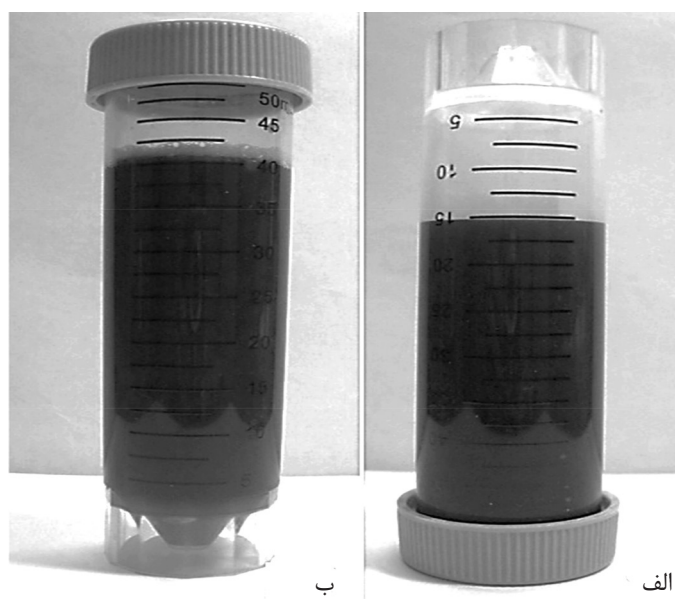
1. Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)



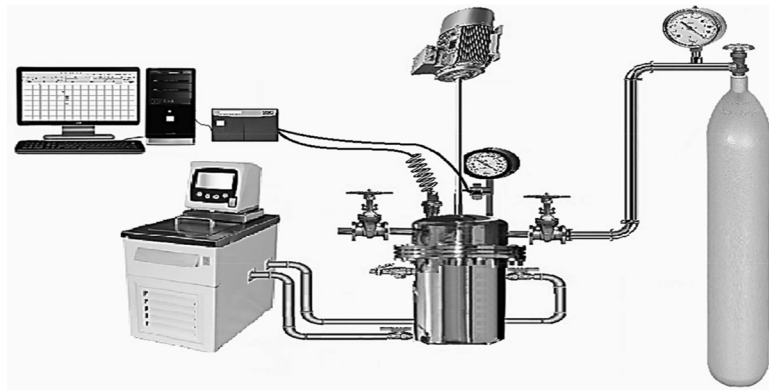
شکل ۱ تصویر SEM گرافن نانومتخلخل.



شکل ۲ نمودار رامان گرافن نانومتخلخل.



شکل ۳ وضعیت رسوبدهی نانوسیال گرافنی: الف) بلافاصله بعد از تهیه و ب) ۴۸ ساعت بعد.



شکل ۴ شماتیک سیستم آزمایشگاهی فرآیند تشکیل هیدرات گازی.

نمونه شاهد است و هسته‌زایی بیش‌تر و در نتیجه تشکیل هیدرات بیش‌تر را نشان می‌دهد، زیرا برای رشد کریستال‌های هیدرات، مولکول‌های گازی باید از سطح مشترک گاز و مایع عبور کنند تا خود را به محل‌های رشد هیدرات (یا محل‌های هسته‌زایی، اگر هسته‌زایی در توده مایع باشد) برسانند. بعد از عبور گاز از سطح مشترک گاز و مایع، گاز در آب حل می‌شود و در توده مایع نفوذ می‌کند. این موضوع با حضور نانوذرات گرافن تشدید می‌شود. هر چه حلالیت گاز در آب بیش‌تر باشد، مقدار گاز موجود در آب برای رشد یا هسته‌زایی بیش‌تر است و به این ترتیب، سرعت تشکیل هیدرات افزایش می‌یابد. بعد از افت فشار ابتدایی، فشار سیستم در طول فرآیند القا (۱۱۹ min) ثابت می‌ماند. زمان القای فرآیند ۶۶/۵٪ کم‌تر از نمونه شاهد است. در این زمان گازهای حل‌شده در نانوسیال هسته‌زایی می‌کنند و هسته‌ها به آرایش مناسب برای تشکیل هیدرات می‌رسند. گرافن متخلخل زمان القای فرآیند هیدرات را کاهش می‌دهد. این اثر به دلیل تخلخل نانومتری سطح گرافن رخ می‌دهد، زیرا به‌عنوان سایت‌های فعال موجود بر سطح عمل می‌کند و موجب تسریع فرآیند هسته‌زایی و سرعت گرفتن تبدیل گازهای حل‌شده در سیال به هسته‌های اولیه هیدرات می‌شود. پخش شدن آب روی سطح گرافن نانومتخلخل باعث افزایش سطح تماس گاز با فاز مایع، در مقایسه با توده آب، می‌شود.

با رسیدن به فشار و دمای موردنظر تزریق گاز قطع می‌شود و همزن با دور ۲۵۰ rpm شروع به کار می‌کند. در این لحظه با انحلال مولکول‌های گاز درون آب فرآیند تشکیل هیدرات شروع می‌شود و هسته‌زایی هیدرات رخ می‌دهد. در هر لحظه می‌توان به کمک رابطه $n = PV/zRT$ مقدار مول گاز موجود در راکتور را محاسبه کرد. مقدار z (ضریب تراکم‌پذیری گاز) از معادله حالت پنگ رابینسون محاسبه و حجم خالی راکتور لحاظ می‌شود. بدین ترتیب مقدار مول گاز درون راکتور در هر لحظه به کمک نرم‌افزار محاسبه می‌شود. برای مقایسه عمل کرد گرافن نانومتخلخل، یک بار دیگر نیز فرآیند تشکیل هیدرات در شرایط یکسان با نمونه شاهد شامل آب همراه با ۱٪ وزنی سورفکتانت SDS تکرار می‌شود.

بحث و نتایج

مطابق ترکیبات جدول ۱، وزن مولکولی گاز طبیعی استفاده‌شده، ۱۷/۳۶ g/mol محاسبه شد و براساس آن گراویته گاز طبیعی استفاده‌شده ($\gamma_g = M_g^-/M_g$) ۰/۶ به دست آمد. در نمودار عمومی هیدرات و براساس این گراویته شرایط اولیه ۱۰۰۰ psig و ۴ °C در ناحیه تشکیل هیدرات قرار دارد؛ بنابراین از نظر ترمودینامیکی در دما و فشار موردنظر هیدرات با قطعیت تشکیل می‌شود. با شروع آزمایش ابتدا فشار سیستم به دلیل حلالیت ۰/۰۶۳ مول گاز در آب کاهش می‌یابد. این مقدار حلالیت ۳/۱۵ برابر

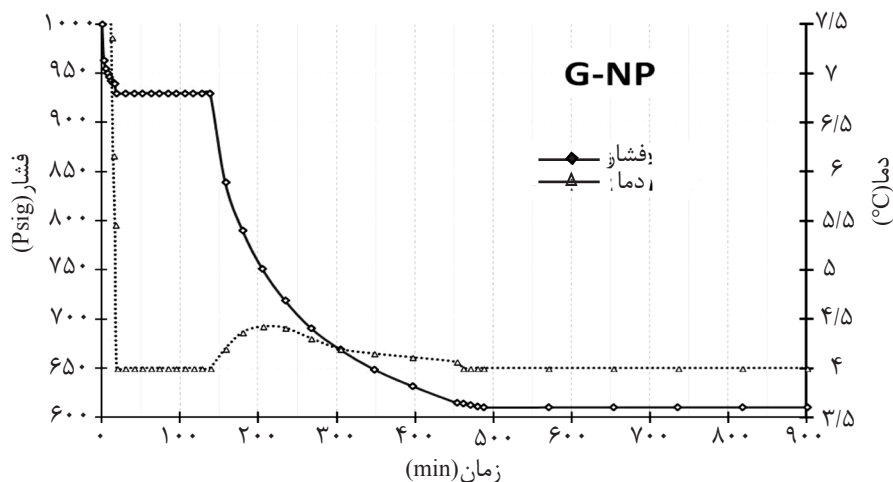
هیدرات؛ ۷، کسر مولی گاز درون هیدرات و Mw، وزن مولکولی هیدرات است. دانسیته هیدرات متان 913 kg/m^3 ، وزن مولکولی آن $17/74 \text{ kg/kmol}$ و غلظت متان در هیدرات $1/14\%$ مولی است؛ لذا با جای‌گذاری در رابطه فوق حداکثر ظرفیت ذخیره‌سازی در فرآیند هیدرات، که از متعلق به متان خالص است، $171/6$ حجم به حجم است. در جدول ۲، تاثیر گرافن بر عوامل اصلی فرآیند تشکیل هیدرات با آب، به‌عنوان نمونه شاهد، مقایسه شده است. بنابراین تاثیر نانوذرات گرافن نانومتخلخل در افزایش حجم ذخیره‌سازی هیدرات کاملاً مشهود است و مشاهده می‌شود که تمام مشخصه‌های موجود در فرآیند تشکیل هیدرات به‌دلیل حضور گرافن نانومتخلخل ارتقا یافته‌اند که دلیل آن را می‌توان سه چیز دانست:

۱- گرافن نانومتخلخل باعث تبدیل آب به یک نانوسیال می‌شود که ضریب هدایت حرارتی بالایی دارد و موجب خروج سریع‌تر گرمای ایجادشده در فرآیند هسته‌زایی می‌شود؛ در نتیجه فرآیند هسته‌زایی با راندمان و سرعتی بالاتر رخ می‌دهد؛

به‌علاوه، آب جذب‌شده روی گرافن دسته خوشه‌هایی کوچک را تشکیل می‌دهد که در فرآیند تشکیل هیدرات به‌عنوان هسته عمل و روند مراحل بعدی تشکیل هیدرات را نیز ساده‌تر و سریع‌تر می‌کنند. پس از پایان زمان القاء، یک افت فشار شدید در سیستم مشاهده می‌شود و فشار تا 615 psig افت می‌کند و $0/647$ مول گاز طبیعی هیدراته می‌شود. نمودار تغییرات فشار و دمای راکتور با گذشت زمان برای نمونه شاهد و نانوسیال آب/گرافن متخلخل در شکل ۵ آمده است. طی فرآیند تشکیل هیدرات برای نمونه شاهد، در نهایت $0/57$ مول گاز طبیعی هیدراته می‌شود. لذا ظرفیت ذخیره‌سازی در حضور گرافن نانومتخلخل $142/4$ حجم گاز در یک حجم هیدرات محاسبه شد که $14/6\%$ بیش از $124/3$ حجم گاز ذخیره‌شده در حضور SDS است.

ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات معمولاً در شرایط استاندارد (فشار اتمسفریک و دمای 15°C) محاسبه می‌شود:

V/V ، نسبت حجم گاز به حجم هیدرات؛ p ، دانسیته



شکل ۵ تغییرات فشار و دمای راکتور با گذشت زمان برای نمونه شاهد و نانوسیال.

جدول ۲ مقایسه عمل کرد گرافن بر عوامل اصلی فرآیند تشکیل هیدرات.

| نمونه | زمان القاء (min) | کاهش زمان القاء (%) | ظرفیت ذخیره‌سازی | افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی (%) |
|--------------|------------------|---------------------|------------------|-----------------------------|
| آب/سورفکتانت | ۳۵۵ | ۰ | ۱۲۴/۳ | ۰ |
| آب/G-NP | ۱۱۹ | ۶۶/۵ | ۱۴۲/۴ | ۱۴/۶ |

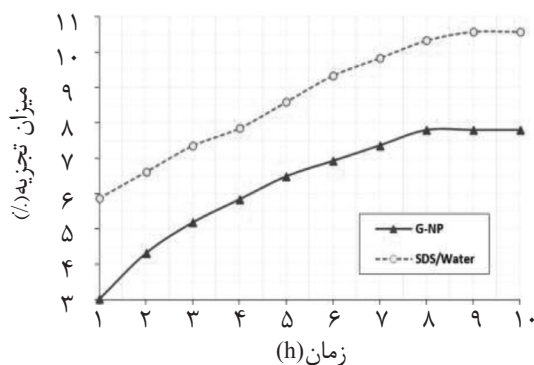
و نمونه شاهد به ترتیب به ۱۳۱/۳ و ۱۰۱/۴ حجم به حجم هیدرات رسید که ذخیره بیش تر در حضور نانوسیال گرافن نانومتخلخل را بعد از تجزیه نشان می دهد. دلیل این پدیده آن است که ساختار متخلخل گرافن موجب حفظ مولکول های جامد گاز درون حفره های خود می شود و از آزادسازی سریع آن جلوگیری می کند. این موضوع به دلیل پدیده شبکه ای شدن نانوصفحات گرافنی درون سیال است، زیرا شبکه کربنی موجب استحکام ساختار هیدرات آبی می شود و در نتیجه مقاومت آن را برای تجزیه شدن افزایش می دهد. به عبارتی این شبکه کربنی مانند یک اسکلت قوی ساختار هیدرات را تقویت می کند. پس از اتمام زمان موردنظر برای بررسی مقدار پایداری هیدرات، گاز آزاد شده بالای هیدرات از راکتور تخلیه و شیر خروجی بسته و با افزایش تدریجی دما، ۹۵٪ هیدرات تشکیل شده تجزیه شد. پس از نمونه برداری از گاز آزاد شده، ترکیبات آن با آنالیز GC بررسی شدند. ترکیب گاز خروجی با گاز اولیه مقایسه شد (جدول ۳).

در جدول ۳ دیده می شود که به طور کلی فرآیند هیدرات سازی موجب غنی شدن گاز آزاد شده از ترکیبات باارزش می شود و با آزاد شدن گاز از هیدرات، ناخالصی ها و ترکیبات غیر کربنی نامطلوب درون فاز جامد باقی می مانند. به کمک گرافن نانومتخلخل، مقدار متان به عنوان باارزش ترین ترکیب در گاز طبیعی از ۹۲/۶۷ به ۹۶/۱۴۸٪ افزایش یافته است که به افزایش ارزش حرارتی آن انجامیده است.

(۲) عمل کرد تشکیل هیدرات در شرایط هسته زایی ناهمگن بهتر از هسته زایی همگن است و تخلخل موجود بر سطح گرافن موجب ایجاد محیط ناهمگن برای هسته زایی می شود و هیدرات آسان و سریع تر هسته زایی می کند؛

(۳) نانوصفحات گرافنی سطح ویژه بسیار زیادی را در آب ایجاد می کنند و مقاومت انتقال جرم و انتقال حرارت را کاهش می دهند.

برای بررسی مقدار پایداری هیدرات تشکیل شده پس از اتمام فرآیند، دمای راکتور به ۱۰- درجه سانتی گراد کاهش یافت. سپس شیر خروجی راکتور به آرامی باز شد تا گازهای آزاد خارج شوند و فشار به فشار اتمسفری برسد. پس از آن، شیر بسته شد و برای رسیدن سیستم به تعادل در این دما، ۱ ساعت به آن زمان داده شد. در نهایت طی ۱۰ ساعت، تغییرات فشار ثبت شدند و مقدار گاز آزاد شده در اثر تجزیه هیدرات به صورت درصد تجزیه هیدرات محاسبه و نتایج آن در شکل ۶ بیان شدند. همان طور که شکل ۶ نشان می دهد، هیدرات های تشکیل شده در حضور نانوسیال، علی رغم ذخیره سازی بیش تر، بعد از ۸ ساعت به پایداری کامل رسیدند در حالی که عدم حضور گرافن در آب ناپایداری ۹ ساعتی را به دنبال داشت. بنابراین هیدرات ها در حضور نانوسیال نه تنها ۱۱/۲٪ زودتر پایدار شدند، ۷/۱۸٪، ۲۰/۲۸٪ کم تر از نمونه شاهد، تجزیه شدند. لازم به ذکر است که بعد از ۱۰ ساعت حجم گاز ذخیره شده در نمونه آب/گرافن نانومتخلخل



شکل ۶ اثر گرافن نانومتخلخل بر تجزیه هیدرات گازی با گذشت زمان (%).

جدول ۳ اثر فرآیند هیدرات بر غنی‌سازی گاز طبیعی (%).

| اجزا | متان | اتان | پروپان | ایزو بوتان | نرمال بوتان | ایزو پنتان | نرمال پنتان | N ₂ | CO ₂ | O ₂ | ناخالصی |
|--------------|--------|-------|--------|------------|-------------|------------|-------------|----------------|-----------------|----------------|---------|
| گاز اولیه | ۹۲/۶۷ | ۳/۱۳ | ۱/۰۸ | ۰/۳۵۱ | ۰/۲۲۴ | ۰/۲۱۳ | ۰/۱۱۹ | ۰/۲۱۳ | ۰/۸۱۲ | ۰/۷۱۹ | ۰/۴۶۹ |
| آب/سورفکتانت | ۹۳/۸۶ | ۳/۱۵ | ۱/۱۱ | ۰/۳۶۲ | ۰/۲۳۱ | ۰/۲۱۷ | ۰/۱۲۱ | ۰/۲۱۷ | ۰ | ۰/۷۲۹ | ۰ |
| آب/G-NP | ۹۶/۱۴۸ | ۱/۷۵۳ | ۰/۷۳۵ | ۰/۲۴۵ | ۰/۱۷۵ | ۰/۱۸۱ | ۰/۱۰۰ | ۰/۱۹۰ | ۰ | ۰/۴۷۴ | ۰ |

تا ۲/۵٪ از ترکیبات سبک کربنی مانند متان غنی‌تر شد و دیگر ترکیبات نامطلوب آن کاهش یافتند؛ به عبارتی فرآیند هیدرات علاوه بر این که می‌تواند گاز را برای انتقال ذخیره کند، باعث تبدیل و شکسته شدن ترکیبات سنگین‌تر گاز طبیعی مانند پروپان و بوتان به ترکیبات سبک متان می‌شود و ناخالصی‌های گاز طبیعی در حفرات هیدرات به دام می‌افتند و در نتیجه گازی مرغوب و خالص‌تر تولید می‌شود. دلیل غنی‌سازی اختلاف حلالیت ترکیبات مختلف گاز طبیعی در آب است. خالص‌سازی گاز نیز دیگر مزیت به‌کارگیری هیدرات‌های گازی است؛ بنابراین، هنگام تجزیه هیدرات، گاز آزاد شده از متان و هیدرات از پروپان و دیگر ترکیبات سنگین‌تر غنی است.

تقدیر و تشکر

این تحقیق با حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوریان کشور (Iran National Science Foundation: INSF) انجام شده که نویسندگان این مقاله از مسئولان این صندوق و نیز آزمایشگاه پدیده‌های انتقال و فناوری نانو (TPNT) دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران تشکر می‌کنند.

به فرآیندهای تصفیه و خالص‌سازی نیز نیاز نیست و هنگام ذخیره‌سازی گاز به‌شکل هیدرات، این پدیده به‌طور موازی رخ می‌دهد و در نتیجه موجب کاهش هزینه‌های مربوط به خالص‌سازی جداگانه می‌شود. یکی از دلایل بهبود کیفیت گاز پس از فرآیند تشکیل هیدرات اختلاف مقدار حلالیت ترکیبات متنوع موجود در گاز طبیعی است، از این رو دیده می‌شود که درصد این ترکیبات در گاز آزاد شده نیز کاهش داشته است؛ بنابراین تبدیل مولکول‌های سنگین‌تر و هم‌چنین خالص‌سازی گاز دو عامل اصلی در غنی‌سازی گاز طبیعی از ترکیبات باارزش در طول فرآیند تشکیل هیدرات‌اند.

نتیجه‌گیری

گرافن متخلخل، به‌دلیل عمل‌کرد نانومواد متخلخل به‌عنوان سایت‌های فعال در فرآیند هیدرات، زمان القا را کاهش می‌دهد. با توجه به افزایش ۱۴/۶٪ ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات به کمک گرافن نانومتخلخل نسبت به آب، مقدار گاز درون هیدرات پس از تجزیه آن کاهش نداشت و حتی از نمونه شاهد نیز بیش‌تر بود.

هم‌چنین ملاحظه شد که گاز آزاد شده از هیدرات

مراجع

- [1]. Carroll J., "Natural gas hydrates: A Guide For Engineers," 2nd, ed., USA, Gulf Professional, 2009.
- [2]. Thomas S. and Dawe R. A., "Review of ways to transport natural gas energy from countries which do not Need The Gas for domestic use," Energy, 28, pp. 1461-1477, 2003.
- [3]. Dendy Sloan E. and Carolyn K., "Clathrate hydrates of natural gases," 2nd, ed., Section Unusual Structure, pp. 167-172, 2007. CRC press, USA.

- [5]. Rajnauth J. M., Barrufet and Falcone G., "Potential industry applications using gas hydrate technology," The West Indian Journal of Engineering, 35, 2, pp.15-21, 2013.
- [6]. Verrett J., Posteraro D. and Servio P., "Surfactant effects on methane solubility and mole fraction during hydrate growth," Chemical Engineering Science, 84, pp. 80-84, 2012.
- [7]. Mohammadi A., Manteghian M., Haghtalab A., Mohammadi A. H. and Rahmati Abkenar M., "Kinetic study of carbon dioxide hydrate formation in presence of silver nanoparticles and SDS," Chemical Engineering Journal, 237, pp. 387-395, 2014.
- [8]. Takaoki T., Iwasaki T., Katoh Y., Arai T. and Horiguchi K., "Use of hydrate pellets for transformation of natural gas-l; advantage of pellet form of natural gas hydrate in sea transportation," 4th International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, 2002.
- [9]. Zhong Y. and Rogers R., "Surfactant effects on gas hydrate formation," Chemical Engineering Science, 55, pp. 4177-4187, 2000.
- [10]. Sun Z., Wang R., Ma R., Guo K. and Fan S., "Natural gas storage in hydrate with the presence of promoters," Energy Conversion and Management, 44, pp. 2733-2742, 2003.
- [11]. Sun Z., Ma G., R., Wang R., Guo K. and Fan S., "Experimental studying of additives effects on gas storage in hydrate," Energy Fuels, 17, pp. 1180-1185, 2003.
- [12]. Guo Y., Fan S., Guo K. and Chen Y., "Storage capacity of methane in hydrate using calcium hypochlorite as additive," 4th International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, 2002.
- [13]. Lin W., Chen G. J., Sun C. Y., Guo X. Q., Wu Z. K. and Liang M. Y., "Effect of surfactants on the formation and dissociation behavior of methane hydrate," Chemical Engineering Science, 59, pp. 4449-4455, 2004.
- [14]. Ganji H., Manteghian M., Sadaghiani K., Omidkhan M. R. and Rahimi Mofrad H., "Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity," Fuel, 86, pp. 434-441, 2007.
- [15]. Ganji H., Manteghian M. and Rahimi Mofrad H., "Effect of mixed compounds on methane hydrate formation and dissociation rates and storage capacity," Fuel Processing Technology, 88, pp. 891-895, 2007.
- [16]. Han X., Wang S., Chen X. and Liu F., "Surfactant accelerates gas hydrate formation," 4th international Conference on Gas Hydrates, Yokohama, 2002.
- [17]. Ganandran N. and R. Amin. "The effect of hydrotropes on gas hydrates formation," Petroleum Science Engineering, 40, pp. 37-46, 2003.
- [18]. Karaaslan U., Uluneye E. and Parlaktuna M., "Effect of an anionic surfactant on different type of hydrate structures," Petroleum Science Engineering, 35, pp. 49-57, 2002.
- [19]. Arjang S., Manteghian M. and 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, 91, 6, pp. 1050-1054, 2013.
- [20]. Subrina S. and D. Kotchetkov., "Simulation of heat conduction in suspended graphene flakes of variable shapes," Nanoelectronics and Optoelectronics, 3, pp. 1-21, 2008.
- [21]. Leroux Y. R., Bergamini J. F., Ababou S., Le Breton J. C. and Hapiot P., "Synthesis of functionalized few-

layer graphene through fast electrochemical expansion of graphite,” *Electroanalytical Chemistry*, 753, pp. 42-46, 2015.

[22]. Geim A. K. “*Graphene: status and prospects,*” *Science*, 324, pp. 1530-1534, 2009.

[23]. Katsnelson M. “*Graphene: carbon in two dimensions,*” *Materialstoday*, 10, pp. 20-27, 2007.

[24]. Rao C. N. R., Biswas K., Subrahmanyam K. S. and Govindaraj A., “*Graphene, the new nanocarbon,*” *Material Chemistry*, 19, pp. 2457-2469, 2009.

[25]. Geim A. K. and Novoselov K. S., “*The rise of graphene,*” *Nature Materials*, 6, pp.183-191, 2007.