بررسی تاثیر سورفکتانت CTAB بر سینتیک تشکیل هیدرات در سیستم‌های مختلف حاوی گاز اتیلن

رضا قاسمیان[a۱]، سید آرش پاکزاد[a۱]، علی دشتی[a۲*]، هادی روستا [a۳]

[۱] دانشجوی کارشناسی مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
[۲] دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
[۳] دکتری مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
[a]آزمایشگاه تحقیقاتی آزمون‌های قطعات پلیمری، پژوهشکده نفت وگاز، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

با توجه به احتمال تشکیل هیدرات در خطوط انتقال گاز اتیلن و مشکلاتی که ممکن است در این خصوص به وجود آید جلوگیری از تشکیل هیدرات اتیلن دارای اهمیت است. بنابراین درک و آگاهی از اثرات افزودنی‌ها بر سینتیک تشکیل هیدرات اتیلن یا مخلوط‌های گازی آن می‌تواند مفید باشد. در این پژوهش، اثر سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB) به عنوان یک سورفکتانت کاتیونی در محدوده غلظت ۲۵۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر بر سینتیک تشکیل هیدرات اتیلن و تشکیل هیدرات در سیستم اتیلن-تتراهیدروفوران و سیستم متان-اتیلن-تتراهیدروفوران مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفت. نتایج نشان دهنده اثر بازدارندگی این سورفکتانت کاتیونی بر تشکیل هیدرات اتیلن بودند. همچنین آزمایشات، اثرات بازدارندگی CTAB بر تشکیل هیدرات متان-اتیلن-تتراهیدروفوران را نشان می‌دادند به طوریکه در غلظت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر سرعت تشکیل هیدرات به نصف می‌رسید. با این حال، این سورفکتانت کاتیونی سبب پیشرفت سینتیکی هیدرات اتیلن-تتراهیدروفوران شد. در نهایت به منظور درک بهتر اثرات CTAB و تفاوت تاثیر آن بر سینتیک تشکیل هیدرات در سیستم‌های مختلف، کشش سطحی محلول‌های آبی از این سورفکتانت اندازه‌گیری شده و نحوه تاثیرات آن مورد بحث و بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی : هیدرات، سینتیک، بازدارنده، سورفکتانت CTAB، اتیلن

* پست الکترونیکی عهده‌دار مکاتبات: dashti@um.ac.ir

۱- مقدمه

اتیلن یکی از مهمترین خوراک های مورد استفاده در صنایع پتروشیمی می‌باشد که در این زمینه خط اتیلن غرب کشور به منظور تامین خوراک پتروشیمی‌ها از مهمترین خطوط انتقال گاز اتیلن می‌باشد. به هر حال یکی از چالش‌هایی که در زمینه انتقال گازهایی نظیر اتیلن، مخصوصا در فصول و نواحی سرد وجود دارد خطر تشکیل هیدرات در خطوط انتقال است [۱-۳]. هیدرات‌های گازی ترکیبات جامد حاوی گاز و آب هستند که می‌توانند سبب انسداد خطوط انتقال شوند [۴]. این ترکیبات شبیه یخ با توجه به نوع گاز در سه ساختار مختلف I، II و H و در دمای پایین و فشار بالا قابل تشکیل هستند [۵]. اما مورد دیگری که شاید صنایع پتروشیمی و هیدرات گازی را به یکدیگر پیوند بزند بازیابی اتیلن به عنوان خوراک پتروشیمی‌ها از مخلوط گازهایی نظیرمتان، اتان و پروپان است که به کمک تشکیل هیدرات نیز امکان‌پذیر است [۶]. به هر حال باید اشاره داشت که انسداد خطوط انتقال اتیلن مشکلی واقعی و موجود در صنعت است ولی فرآیند جدا سازی اتیلن به کمک تشکیل هیدرات بیشتر در سطح تحقیقاتی مطرح بوده است تا اینکه عملا مورد آزمایش قرار گیرد. به هر حال برای رفع مشکل انسداد معمولا از بازدارنده‌های هیدرات گازی نظیر گلایکول‌ها (به عنوان بازدارنده‌های ترمودینامیکی) یا بازدارنده‌های سینتیکی تشکیل هیدرات استفاده می‌شود [۷-۹]. بلعکس برای کاربرد هیدرات جهت بازیابی اتیلن هدف بر افزایش سرعت تشکیل هیدرات قرار گرفته که در این زمینه در مطالعات مختلف با استفاده از پیش برنده‌های سینتیکی و بعضا نانوذرات سعی در افزایش سرعت تشکیل هیدرات شده است [۱۰-۱۲]. بر این اساس می‌توان گفت که تاثیر افزودنی‌ها بر سینتیک تشکیل هیدرات از اهمیت برخوردار است. یکی از افزودنی‌هایی که اثرش بر سینتیک تشکیل هیدرات مورد مطالعه بوده است CTAB است. در این خصوص یکی از نخستین مطالعات توسط گنجی و همکارانش [۱۳] انجام شد. آزمایش‌های تجربی آن‌ها نشان می‌داد که این سورفکتانت کاتیونی در غلظت‌های ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر سبب کاهش سرعت تشکیل هیدرات متان شده اما در غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر سرعت تشکیل هیدرات متان را افزایش داده است. در مطالعه ای دیگر نیز راماسوامی و همکارانش [۱۴] نیز اثر CTAB را بر سینتیک تشکیل هیدرات متان بررسی کردند که نتایج آن‌ها نشان دهنده اثر بازدارندگی CTAB بر تشکیل هیدرات متان بود. دای و همکارانش [۱۵] با بررسی اثر CTAB بر سینتیک تشکیل هیدرات با گاز دی اکسید کربن دریافتند که این سورفکتانت کاتیونی سبب کاهش زمان القاء می شود. پهلوان‌زاده و همکارانش [۱۶] نیز اثر CTAB را بر سینتیک تشکیل هیدرات متان بررسی کردند و نتیجه گرفتند که این سورفکتانت کاتیونی سبب افزایش سرعت تشکیل هیدرات شده و حتی تاثیرش نسبت به نانوذرات مس برای افزایش سرعت رشد هیدرات بیشتر بوده است و به هر حال آن‌ها با ترکیبی از این سورفکتانت کاتیونی و نانوذرات مس به سرعت‌های بالاتری از تشکیل هیدرات متان نیز دست یافتند. در مطالعه‌ای دیگر ایتساکول و همکارانش [۱۷] اثر CTAB را در حضور تتراهیدروفوران بر سینتیک تشکیل هیدرات دی اکسید کربن بررسی کرده و نشان دادند این سورفکتانت کاتیونی در برخی غلظت‌ها سبب افزایش سرعت تشکیل هیدرات می‌شود. از طرفی دیگر سایکیتا و همکارانش [۱۸] نشان دادند که در حضور CTAB زمان کلوخه‌ای شدن هیدرات تتراهیدروفوران افزایش می یابد. در یکی از آخرین مطالعات انجام شده نیز لوپز و همکارانش [۱۹] سرعت هیدرات متان را در شرایط حضور CTAB کمتر از سرعت هیدرات متان با آب خالص گزارش دادند.

با توجه به مطالعات انجام شده روی اثر CTAB بر سینتیک هیدرات بعضی نتایج متناقص و متفاوت گزارش شده است. بنابراین به نظر می‌رسدبایستی مطالعات بیشتری برای درک اثرات CTAB بر سینتیک تشکیل هیدرات انجام شود. از طرفی دیگر مطالعات انجام شده پیرامون اثر CTAB بر سینتیک تشکیل هیدرات متان، دی اکسید کربن یا تتراهیدروفوران بوده و با توجه به اهمیت سینتیک تشکیل هیدرات اتیلن مخصوصا در جلوگیری از تشکیل هیدرات اتیلن در خطوط انتقال مطالعه ای صورت نگرفته و فقر مطالعاتی در این زمینه به حدی بوده که نه تنها اثر CTAB در این زمینه بررسی نشده بلکه اثر هیچ بازدارنده دیگری نیز جهت کاهش سرعت تشکیل هیدرات اتیلن یا جلوگیری از تشکیل هیدرات آن انجام نشده است.

با توجه به کمبودهای مطالعاتی، در این کار ابتدا اثر CTAB در غلظت های ۲۵۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر بر سینتیک تشکیل هیدرات اتیلن مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین تاثیرات این سورفکتانت کاتیونی بر سینتیک تشکیل هیدرات در سیستم اتیلن-تتراهیدروفوران و سیستم متان-اتیلن-تتراهیدروفوران مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج با یکدیگر مقایسه شد. علاوه بر این جهت بررسی و تجزیه تحلیل نتایج، کشش سطحی محلول‌های آبی از CTAB در محدوده غلظت ۲۵۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر اندازه‌گیری شد.

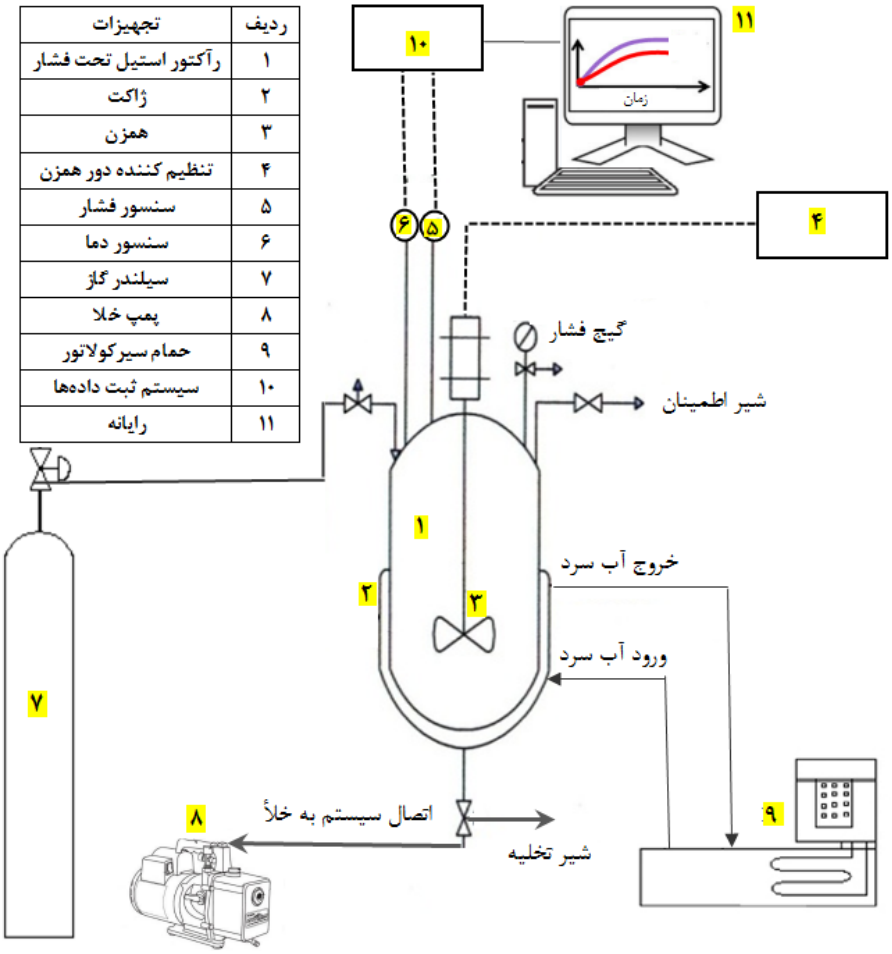
۲- تجهیزات ، مواد شیمیایی و روش انجام آزمایش ها

۲-۱- تجهیزات آزمایشگاهی تشکیل هیدرات گازی

آزمایش‌های سینتیکی تشکیل هیدرات گازی در یک رآکتور با پوشش دوجداره که مجهز به همزن مکانیکی و با حجمی معادل ۶۵۰ میلی‌لیتر است انجام شده است. رآکتور قابلیت تحمل فشار ۰ تا ۶۰ بار را دارد و می‌تواند در محدوده‌ی دمایی ۲۰- تا ۲۰۰ درجه سلسیوس مورد استفاده قرار بگیرد. رآکتور از جنس فولاد ضد زنگ AISI 304L ساخته شده است. همزن مکانیکی در محل بالای رآکتور قرار دارد که در محل اتصال با رآکتور کاملا آب‌بندی شده است. سرعت همزن از ۰ تا ۱۵۰۰ دور بر دقیقه بوسیله یک تسمه که به یک موتور الکتریکی متصل است قابل تغییر بوده که به منظور خنثی کردن گرمای تولید شده در دورهای بالا یک پوشش دو جداره نیز در اطراف مجموعه همزن تعبیه شده تا امکان ورود و خروج آب سرد، جهت خنک کردن همزن فراهم باشد. اتصالات و تجهیزات مختلفی در ارتباط با رآکتور بوده که مهمترین آن‌ها شامل حمام سیرکولاتور، پمپ خلأ، سیلندرهای گاز تحت فشار، سنسورهای دما و فشار با دقت های ۰/۱± درجه سلسیوس و بار، تنظیم کننده دور همزن، سیستم ثبت داده‌ها و رایانه می‌باشد. شکل ۱ شماتیک مجموعه تجهیزات به کار گرفته شده برای تشکیل هیدرات و نحوه‌ی ارتباط آن‌ها را نشان می‌دهد. از طرفی دیگر، اندازه‌گیری‌های کشش سطحی به وسیله یک دستگاه کشش سطحی که از روش قطره معلق اندازه‌گیری کشش سطحی را انجام می‌داد در محل پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی ایران انجام شد.

۲-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها

آزمایش‌های سینتیکی تشکیل هیدرات گازی در حضور دو گاز متان و اتیلن انجام شدند که خلوص آن‌ها به ترتیب ۹۹/۹۹ درصد (گرید۴) و ۹۹/۹ (گرید ۳) می باشد. همچنین تتراهیدروفوران (THF) به عنوان پیش‌برنده ترمودینامیکی و نیز سورفکتانت کاتیونی CTAB مورد استفاده در آزمایش‌های سینتیکی تشکیل هیدرات هستند که خلوص‌شان در جدول ۱ ارایه شده است.



ردیف	تجهیزات
۱	رآکتور استیل تحت فشار
۲	ژاکت
۳	همزن
۴	تنظیم کننده دور همزن
۵	سنسور فشار
۶	سنسور دما
۷	سیلندر گاز
۸	پمپ خلا
۹	حمام سیرکولاتور
۱۰	سیستم ثبت داده‌ها
۱۱	رایانه

شکل ۱. شماتیک تجهیزات آزمایشگاهی تشکیل هیدرات

جدول ۱. اطلاعات مربوط به مواد شیمیایی مورد استفاده برای انجام آزمایشات سینتیکی تشکیل هیدرات گازی

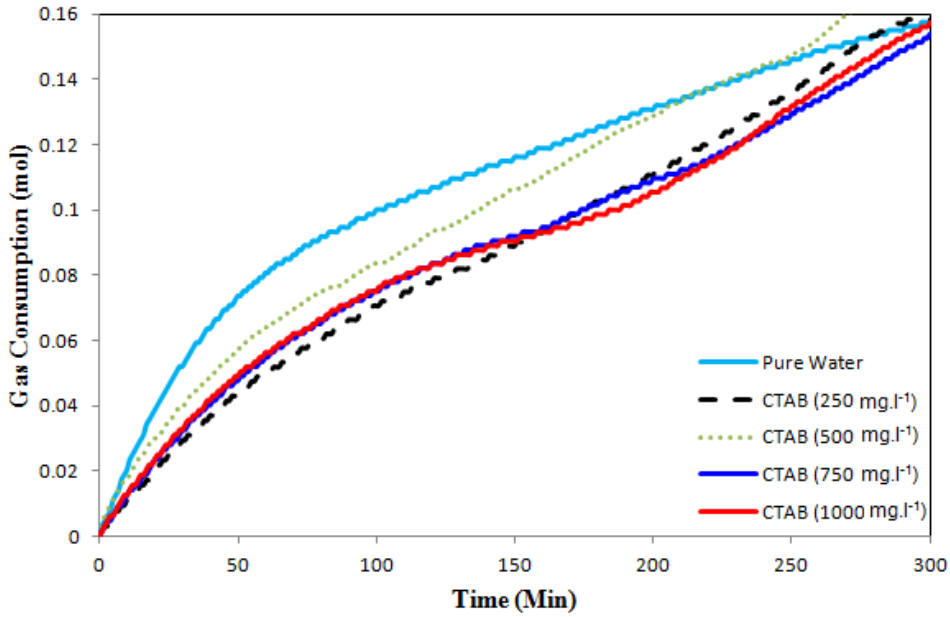
مواد	درصد خلوص
متان	۹۹/۹۹
اتیلن	۹۹/۹
THF	۹۸/۰
CTAB	۹۸/۰

۲-۳- روش انجام آزمایش‌های سینتیکی تشکیل هیدرات گازی

قبل از هر آزمایش باید داخل رآکتور تشکیل هیدرات را سه مرتبه با آب مقطر دیونیزه شستشو داد. در ادامه و بعد از اینکه از نظر نبود نشتی گاز در سیستم اطمینان حاصل شد، کل سیستم (رآکتور و اتصالات مربوط به آن تا سر خروجی سیلندر گاز) با پمپ به مدت ۵ دقیقه خلاء شود. پس از اطمینان از خلاء شدن کل سیستم، شیرها باید بسته شده و سپس پمپ خاموش شود. در ادامه از محل شیر تزریق آب که در قسمت بالایی رآکتور واقع است مقدار مشخصی آب در رآکتور تزریق شده و سپس حمام سیرکولاتور را روشن کرده و در دمای مورد نظر آن را تنظیم کرده تا با گردش مایع سرد کننده در پوشش دو جداره رآکتور، آب یا محلول آبی داخل رآکتور به دمای مورد نظر برسد (در همه آزمایشات انجام شده دما ۲ درجه سلسیوس بوده است). هنگامی که دمای رآکتور به دمای مورد نظر رسید باید فشار لازم که نیرومحرکه مناسب برای هسته‌زایی و رشد هیدرات را فراهم می‌کند به سیستم اعمال کرد. سپس برای شروع آزمایش همزن باید روشن شود. به هر حال بعد از گذشت یک مدت زمان، یک افت ناگهانی در فشار گاز و یک افزایش دما در سیستم اتفاق افتاده که در ارتباط با رشد هیدرات است. در اثر رشد هیدرات، مولکول‌های گاز در داخل حفره‌های ساختار کریستالی هیدرات حبس شده و مول گاز (که از طریق تغییرات فشار سیستم و به کمک معادله پنگ-رابینسون قابل محاسبه است) در داخل رآکتور کاهش می‌یابد که با بررسی میزان مول مصرفی گاز بر حسب زمان می‌توان سرعت تشکیل هیدرات گازی را بررسی کرد. به طوری‌که هر چه سرعت مصرف گاز بیشتر باشد نشان دهنده سرعت بالاتر تشکیل هیدرات است و هر چه سرعت مصرف گاز کمتر باشد نشان دهنده سرعت کمتر هیدرات و اثر بازدارندگی سینتیکی آن بر تشکیل هیدرات است.

۳- نتایج و بحث

ابتدا اثر CTAB بر سینتیک تشکیل هیدرات اتیلن مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. شکل ۲ اثر این سورفکتانت کاتیونی را در غلظت‌های ۲۵۰ ، ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است در غلظت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر شیب مصرف گاز در مقایسه با شیب منحنی تشکیل هیدرات با آب خالص کاهش داشته است که این نشان دهنده کاهش سرعت مصرف گاز و به عبارتی کاهش سرعت تشکیل هیدرات اتیلن می‌باشد. در این خصوص مقادیر جدول ۲ نیز نشان می‌دهد که سرعت متوسط هیدرات اتیلن در یک ساعت اول برای آب خالص برابر با ۱/۳۵ میلی مول بر دقیقه بوده است که در حضور ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر از CTAB این سرعت به مقدار ۰/۸۴ میلی مول بر دقیقه کاهش داشته است که نشان دهنده پتانسیل بازدارندگی CTAB در این غلظت است. به هر حال شکل ۲ همچنین نشان می‌دهد که در غلظت‌های ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر نیز CTAB اثر بازدارندگی روی هیدرات اتیلن داشته اگرچه اثرش نسبت به غلظت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر کمتر است. در این خصوص داده‌های جدول ۲ نیز گواهی می‌دهند که در غلظت‌های ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت متوسط تشکیل هیدرات کمتر از سرعت تشکیل هیدرات اتیلن با آب خالص است.

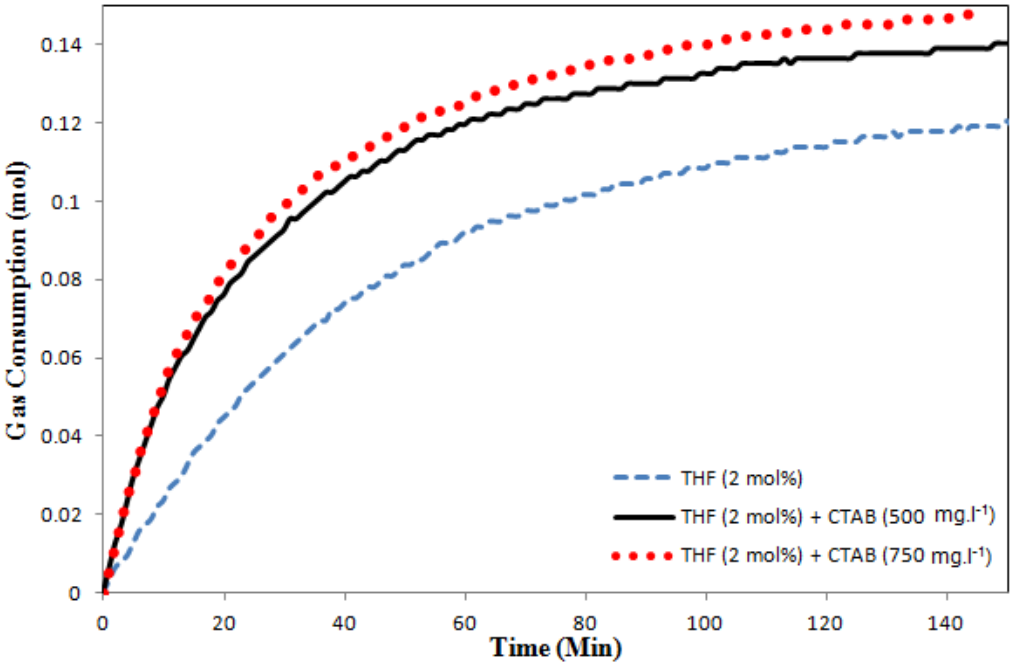


شکل ۲. اثر CTAB بر سینتیک تشکیل هیدرات اتیلن

جدول ۲. سرعت متوسط تشکیل هیدرات اتیلن در حضور محلول های آبی از CTAB

محلول آبی	غلظت سورفکتانت (میلی گرم بر لیتر)	سرعت متوسط تشکیل هیدرات در یک ساعت ابتدایی (میلی مول بر دقیقه)
آب خالص	---	۱/۳۵
CTAB	۲۵۰	۰/۸۴
CTAB	۵۰۰	۱/۰۷
CTAB	۷۵۰	۰/۹۲
CTAB	۱۰۰۰	۰/۹۳

اثر CTAB بر سینتیک تشکیل هیدرات در سیستم اتیلن-تتراهیدروفوران نیز مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت که نتایج جالبی در این زمینه حاصل شد. بر خلاف هیدرات اتیلن حضور CTAB در این سیستم اشاره شده سبب افزایش سرعت تشکیل هیدرات شد. مقایسه نتایج به دست آمده در شکل ۳ نشان می‌دهد که در حضور ۵۰۰ و ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر از CTAB سرعت تشکیل هیدرات در مقایسه با حالتی که در این سیستم از سورفکتانت استفاده نشده بیشتر است بطوریکه مقادیر جدول ۳ نیز نشان می‌دهد که سرعت تشکیل هیدرات در این غلظت‌ها به ترتیب برابر ۱/۹۹ و ۲/۱۰ میلی مول بر دقیقه است که در مقایسه با تشکیل هیدرات در شرایط بدون سورفکتانت (۱/۵۳ میلی مول بر دقیقه) مقدار بیشتری است. به هر حال قبل از بررسی در مورد دلایل احتمالی این تفاوت اثرات CTAB بر سینتیک تشکیل هیدرات در این دو سیستم، اثر این سورفکتانت کاتیونی بر سینتیک تشکیل هیدرات در سیستم متان-اتیلن-تتراهیدروفوران مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

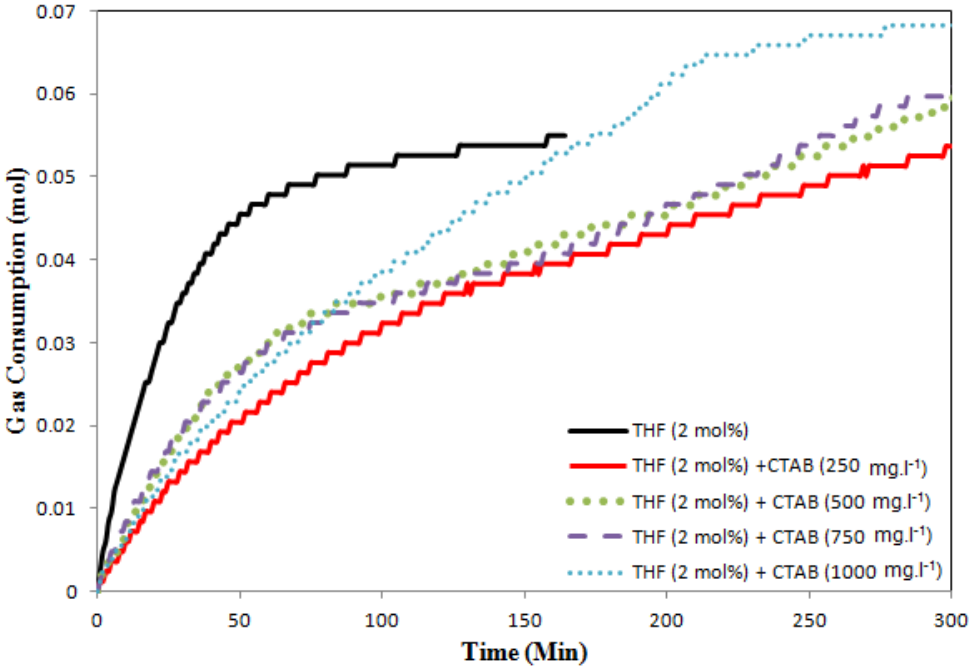


شکل ۳. اثر CTAB بر سینتیک تشکیل هیدرات در سیستم اتیلن-تتراهیدروفوران

جدول ۳. سرعت متوسط تشکیل هیدرات اتیلن-تتراهیدروفوران در حضور محلول‌های آبی از CTAB و ۲ درصد مولی تتراهیدروفوران

محلول آبی	غلظت سورفکتانت (میلی گرم بر لیتر)	سرعت متوسط تشکیل هیدرات در یک ساعت ابتدایی (میلی مول بر دقیقه)
محلول THF	---	۱/۵۳
CTAB	۵۰۰	۱/۹۹
CTAB	۷۵۰	۲/۱۰

شکل ۴ اثر CTAB را بر سینتیک تشکیل هیدرات در سیستم متان-اتیلن-تتراهیدروفوران نشان می‌دهد که در آن مخلوط گازی شامل ۳۰ در صد اتیلن و ۷۰ در صد متان است و غلظت تتراهیدروفوران نیز در محلول آبی برابر ۲ در صد مولی است. همانطور که مشخص است CTAB در غلظت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر اثر قابل توجهی بر کاهش سرعت تشکیل هیدرات داشته بطوریکه جدول ۳ نیز نشان می‌دهد که سرعت تشکیل هیدرات در این غلظت ۰/۳۸ میلی مول بر دقیقه بوده است که این مقدار نصف سرعت تشکیل هیدرات در شرایط بدون استفاده از سورفکتانت است. شکل ۴ و مقادیر به دست آمده در جدول ۴ همچنین نشان می‌دهند که در دیگر غلظت‌های CTAB نیز سرعت تشکیل هیدرات در سیستم متان-اتیلن-تتراهیدروفوران کاهش داشته است که نشان از پتانسیل مناسب این سورکافتانت کاتیونی به عنوان بازدارنده هیدرات در این سیستم دارد.



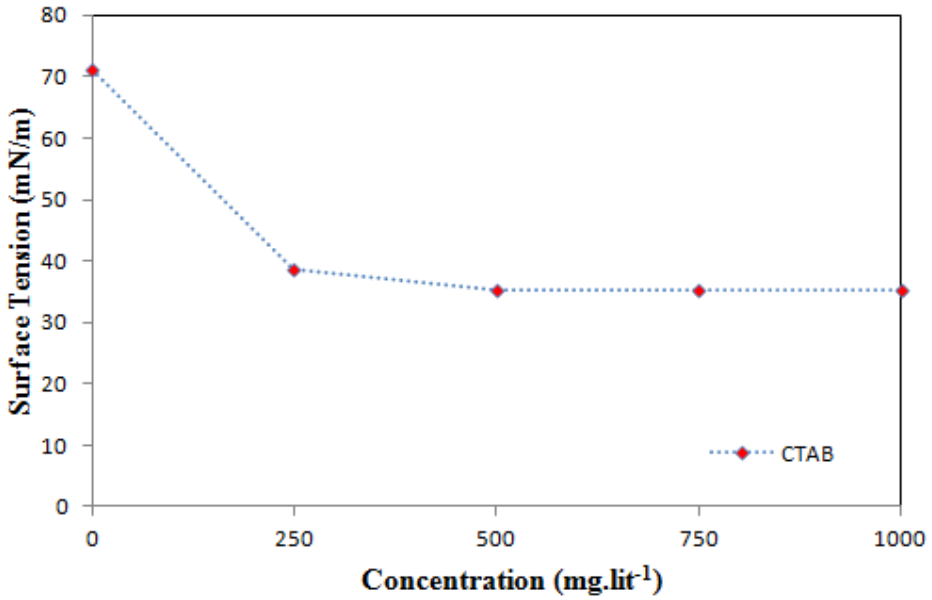
شکل ۴. اثر CTAB بر سینتیک تشکیل هیدرات در سیستم متان-اتیلن-تتراهیدروفوران

جدول ۴. سرعت متوسط تشکیل هیدرات متان-اتیلن-تتراهیدروفوران در حضور محلول‌های آبی از CTAB

محلول آبی	غلظت سورفکتانت (میلی گرم بر لیتر)	سرعت متوسط تشکیل هیدرات در یک ساعت ابتدایی (میلی مول بر دقیقه)
محلول THF	---	۰/۷۹
CTAB	۲۵۰	۰/۳۸
CTAB	۵۰۰	۰/۴۹
CTAB	۷۵۰	۰/۵۰
CTAB	۱۰۰۰	۰/۴۶

همانطور که نتایج نشان دادند در تشکیل هیدرات در سیستم شامل گاز اتیلن و سیستم شامل مخلوط متان-اتیلن-تتراهیدروفوران، سورفکتانت کاتیونی CTAB اثر بازدارندگی روی هیدرات داشت که بهترین عملکرد آن در غلظت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر بود. به هر حال نتایج نشان دادند که با افزایش بیشتر غلظت نسبت به این مقدار، عملکرد بازدارندگی کاهش می‌یابد. جهت بررسی دلایل احتمالی این موضوع کشش سطحی CTAB در محدوده غلظت ۲۵۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر اندازه‌گیری شد. شکل ۵ کشش سطحی محلول‌های آبی CTAB را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است کشش سطحی این سورفکتانت در غلظت‌های ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به غلظت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر کمتر است که این می‌تواند منجر به نفوذ بیشتر گاز اتیلن از سطح مشترک گاز-مایع به توده مایع شده و در نهایت منجر به افزایش بیشتر سرعت تشکیل هیدرات شود.

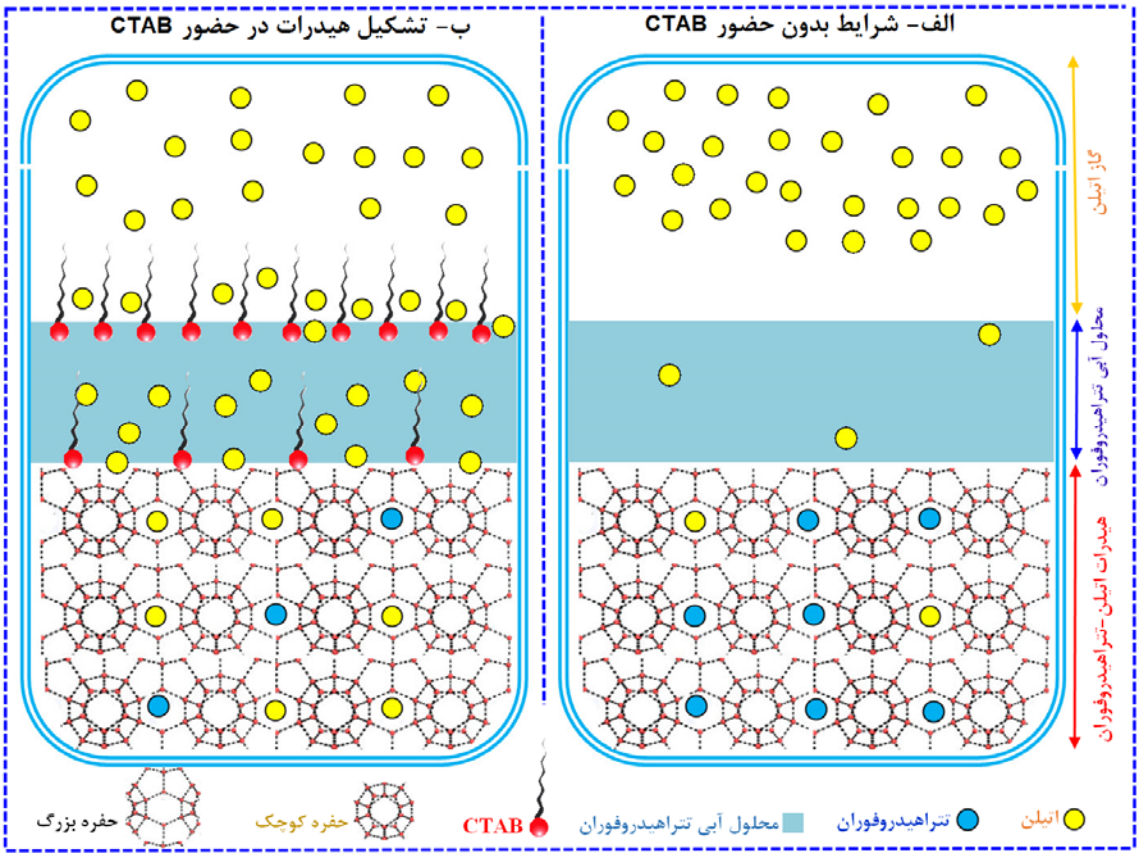
بر این اساس کاهش جزیی اثر بازدارندگی این سورفکتانت در محدوده غلظت ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر را در مقایسه با غلظت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر را شاید بتوان در ارتباط با این موضوع دانست.



شکل ۵. کشش سطحی محلول‌های آبی CTAB در غلظت‌های مختلف

یکی از نتایج دیگری که به نظر متناقض با دیگر نتایج بود اثر CTAB بر سینتیک تشکیل هیدرات در سیستم اتیلن-تتراهیدروفوران بود. در حالیکه CTAB اثر بازدارندگی در تشکیل هیدرات اتیلن و تشکیل هیدرات در سیستم متان-اتیلن-تتراهیدروفوران داشت اما در تشکیل هیدرات با اتیلن-تتراهیدروفوران به عنوان پیش برنده سینتیکی عمل کرده و سبب افزایش سرعت تشکیل هیدرات شد. دلیل احتمالی آن را شاید بتوان در ارتباط با توان رقابت اتیلن با تتراهیدروفوران برای پر کردن حفره‌های بزرگ ساختار II دانست که در حضور سورفکتانت کاتیونی CTAB توان این رقابت متفاوت می‌شود. پیش از توضیح بیشتر باید اشاره داشت که در تشکیل هیدرات با گاز اتیلن حفره‌های بزرگ با اتیلن پر شده و اصولا اتیلن رقیبی برای اشغال این حفره‌ها ندارد. همچنین در تشکیل هیدرات با متان-اتیلن-تتراهیدروفوران نیز متان حفره‌های کوچک ساختار II را پر می‌کند و حفره‌های بزرگ نیز می‌تواند با اتیلن یا تتراهیدروفوران پر شد ولی از آنجا که مخلوط گازی متان-اتیلن شامل فقط ۳۰ در صد اتیلن است، اساسا تتراهیدروفوران پتانسیل بیشتری برای پر کردن حفره‌ها دارد و رقابت آن‌ها در حضور CTAB نمی‌تواند چندان تحت تاثیر قرار بگیرد، حال آنکه در تشکیل هیدرات با اتیلن-تتراهیدروفوران، ۱۰۰ در صد گاز اتیلن بوده و در صورتیکه شرایط و امکان حضور بیشتر این گاز در توده مایع و سطح هیدرات فراهم شود امکان بیشتر افزایش سرعت تشکیل هیدرات ممکن است به وجود آید. بنابراین بر اساس شماتیک شکل ۶ می‌توان دلیل احتمالی اثر پیش‌برندگی CTAB بر تشکیل هیدرات اتیلن-تتراهیدروفوران را توضیح داد. بر طبق قسمت الف این شماتیک، در شرایط بدون حضور CTAB مولکول‌های تتراهیدروفوران نسبت به اتیلن توانایی بیشتری برای اشغال حفره های بزرگ داشته چرا که تتراهیدروفوران به صورت حل شده در توده مایع است ولی اتیلن به صورت گاز بوده و برای شرکت در ساختار هیدرات ابتدا باید از سطح مشترک گاز-مایع گذار کرده و سپس وارد توده مایع شود. بر این اساس اتیلن کمتری در فاز هیدرات امکان حضور داشته و مقدار مصرف گاز اتیلن کمتر است. اما هنگامی که CTAB در محلول آبی حاضر باشد سبب می شود توانایی حضور مولکول‌های اتیلن در توده مایع و سطح هیدرات بیشتر شده (به سبب کاهش کشش سطحی در فصل مشترک گاز-مایع) و در نتیجه اتیلن توانایی

بیشتری را برای اشغال حفره‌های بزرگ هیدرات را داشته و متعاقبا سرعت مصرف گاز اتیلن در اثر تشکیل هیدرات افزایش یابد. به هر حال دلیل افزایش سرعت مصرف گاز اتیلن در سیستم تشکیل هیدرات اتیلن-تتراهیدروفوران و در حضور CTAB را شاید بتوان به این موضوع مرتبط دانست و بر اساس مفاهیم اشاره شده به نظر می‌رسد در این سیستم به جای افزایش سرعت تشکیل هیدرات درست تر باشد که گفته شود افزایش بیشتر سرعت پر شدن حفره‌های بزرگ توسط اتیلن در حضور CTAB، چرا که بخشی از تشکیل هیدرات در این سیستم در ارتباط با اشغال حفره‌ها توسط تتراهیدروفوران است که صرفا با روند سرعت کاهش فشار اتیلن قابل تشخیص نیست.



شکل ۶. افزایش توان رقابت اتیلن در مقایسه با تتراهیدروفوران در حضور CTAB برای اشغال حفره‌های بزرگ در هیدرات اتیلن-تتراهیدروفوران

۴- نتیجه گیری

در این کار اثر CTAB به عنوان یک سورفکتانت کاتیونی بر سینتیک تشکیل هیدرات در سیستم شامل گاز اتیلن، سیستم اتیلن-تتراهیدروفوران و سیستم متان-اتیلن-تتراهیدروفوران مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که CTAB سبب کاهش سرعت تشکیل هیدرات اتیلن شد بطوریکه در مقایسه با سرعت تشکیل هیدرات با آب خالص که ۱/۳۵ میلی مول بر دقیقه بود سرعت تشکیل هیدرات در غلظت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر که به عنوان غلظت بهینه برای کاهش سرعت تشکیل هیدرات بود به ۰/۸۴ میلی مول بر دقیقه رسید. همچنین CTAB در تشکیل هیدرات در سیستم متان-اتیلن-

تتراهیدروفوران بهترین عملکرد را برای کاهش سرعت تشکیل هیدرات در غلظت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر داشت بطوریکه سرعت تشکیل هیدرات به نصف رسید. به هر حال نتایج گواهی می‌دادند که در تشکیل هیدرات در سیستم اتیلن-تتراهیدروفوران، CTAB اثر پیش‌برندگی سینتیکی داشته است. در نهایت اندازه‌گیری‌های کشش سطحی نشان می‌داد که کشش سطحی بالاتر CTAB در غلظت ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر می‌تواند از دلایل احتمالی بازدارندگی بیشتر آن نسبت به غلظت‌های دیگر باشد.

مراجع

[1] Sloan ED, Koh CA. Clathrate hydrates of natural gases. 3rd ed. CRC Press. 2007.
[2] Makogon YF. Hydrates of Hydrocarbons. Oklahoma: Pennwell Publishing Co. 1997.
[3] Lee JW, Kang SP. Formation Behaviours of Mixed Gas Hydrates Including Olefin Compounds. *Chemical Engineering Transactions.* 2013; 32: 1921-1926.
[4] Wang W, Fan S, Liang D, Li Y. A model for estimating flow assurance of hydrate slurry in pipelines. *Natural Gas Chemistry*. 2010; 19(4): 380-384.
[5] Yoshioki S. Identification of a mechanism of transformation of clathrate hydrate structures I to II or H. *Molecular Graphics and Modelling.* 2012; 37: 39-48.
[6] Pan Y, Liu H, Li Z, Liu B, Q Ma, Chen G, Sun C, Yang L, Gao X. Ethylene Separation via Hydrate Formation in W/O Emulsions. *Energies.* 2015; 8: 4871-4881.
[7] Alef K, Iglauer S, Barifcani A. Degradation and hydrate phase equilibria measurement methods of monoethylene glycol. *MethodsX*. 2019; 6: 6-14.
[8] Kelland MA. History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors. *Energy Fuels.* 2006; 20(3): 825-847.
[9] da Silveira K.C, Sheng Q, Tian W, Fong C, Maeda N, Lucas E.F, Wood C.D. High throughput synthesis and characterization of PNIPAM-based kinetic hydrate inhibitors. *Fuel*. 2017; 188: 522-529
[10] Manteghian M, Safavi SMM, Mohammadi A**,** The equilibrium conditions, hydrate formation and dissociation rate and storage capacity of ethylene hydrate in presence of 1,4-dioxane, *Chemical Engineering.* 2013; 217: 379–384.
[11] Manteghian M, Rezaei E, Kinetic investigation of ethylene hydrate in presences of silver nanoparticles, *NSMSI Journal*. 2017; 36(2): 201-209.
[12] Rezaei E, Manteghian M, Tamaddondar M, Kinetic study of ethylene hydrate formation in presence of graphene oxide and sodium dodecylsulfate. *Petroleum Science and Engineering.* 2016; 147: 857-863.
[13] 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.* 2007; 86(3): 434-441.
[14] Ramaswamy D, Sharma MM, *The Effect of Surfactants on the Kinetics of Hydrate Formation*. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. 2011; 9-24.
[15] Dai Y, Zhong X, Jiang X, Wang S. Experiment of New Additives Effect on Gas Hydrate Formation. *Energy and Power Engineering*. 2014; 6: 133-141.
[16] Pahlavanzadeh H, Rezaei S, Khanlarkhani M, Manteghian M, Mohammadi AH. Kinetic study of methane hydrate formation in the presence of copper nanoparticles and CTAB. *Natural Gas Science and Engineering*. 2016; 34: 803-810.
[17] Limvisitsakul S, Inkong K, Siangsai A, Rangsunvigit P, Kulprathipanja S. Effects of Tetrahydrofuran and Cetyltrimethylammonium Bromide on Carbon Dioxide Hydrate Formation. *Chemical Engineering Transactions* 2016; 52: 157-162.
[18] Saikia T, Mahto V. Evaluation of Soy Lecithin as Eco-Friendly Biosurfactant Clathrate Hydrate Antiagglomerant Additive. *Surfactants and Detergents.* 2018; 21: 101-111.
[19] Pérez-López HI, Elizalde-Solis O, Avendaño-Gómez JR, Zúñiga-Moreno A, Sanchez-Minero F. Methane Hydrate Formation and Dissociation in Synperonic PE/F127, CTAB, and SDS Surfactant Solutions. *Chemical & Engineering Data.* 2018; 63(7): 2477-2485.

Investigation of the Effect of CTAB Surfactant on Hydrate Formation Kinetics in Various Systems Containing Ethylene Gas

Reza Ghasemian[a,b], Seyyed Arash Pakzad[a,b], Ali Dashti[a,b*], Hadi Roosta[a,b]
[a] Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
[b] Research Laboratory of Polymer Testing (RPT Lab.), Research Institute of Oil & Gas, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
[*]Corresponding author, E-mail: dashti@um.ac.ir

Abstract.
Given the probability of hydrate formation in ethylene gas pipelines and problems that may arise in this regard, prevention of ethylene hydrate formation is of importance. Therefore, the understanding and knowledge of the effects of additives on hydrate formation kinetics of ethylene or its gas mixtures can be useful. In this research, the effect of cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as a cationic surfactant was investigated experimentally at the concentration range of 250 to 1000 $mg.l^{-1}$on kinetics of ethylene hydrate formation and hydrate formation in ethylene-tetrahydrofuran system and methane-ethylene-tetrahydrofuran system. The results were indicator the inhibition effect of this cationic surfactant on ethylene hydrate formation. Also, the experiments showed the inhibition effect of CTAB on methane-ethylene-tetrahydrofuran hydrate formation, so that the hydrate formation rate was reached to the half at the concentration of $250mg.l^{-1}$. However, this cationic surfactant led to kinetic promotion of ethylene-tetrahydrofuran hydrate. Finally, in order to the better understanding of CTAB effects and its different effect on hydrate formation kinetics in various systems, the surface tension of aqueous solution of this surfactant was measured and its effects was investigated and discussed.

Keywords: Hydrate; Kinetics; Inhibitor; CTAB surfactant; Ethylene.