

بررسی عملکرد بازدارندگی سینتیکی پلیمرهای وینیلی و کوپلیمر قطعه ای PS-PEG-PS بر تشکیل هیدرات گاز متان

علی محمدی، دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

علی دشتی، دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد (*)

آزمایشگاه تحقیقاتی و فناوری آزمون های قطعات پلیمری (RPT Lab.)، پژوهشکده نفت و گاز، دانشگاه فردوسی مشهد

Dashti@um.ac.ir(*)

چکیده

در این پژوهش، اثر بازدارندگی برخی از بازدارنده‌های سینتیکی بر تشکیل هیدرات گاز متان بررسی و با یکدیگر مقایسه شد. از پلی وینیل پیرولیدین (PVP) و Luvicap EG به عنوان دو بازدارنده وینیلی در این پژوهش استفاده شد. عملکرد Luvicap نسبت به PVP در به تاخیر انداختن هسته‌زایی بهتر و در مورد کاهش سرعت رشد هیدرات متان در غلظت های تست شده، ضعیف‌تر بود. همچنین اثر هم‌افزایی PEG و PVP بر بازدارندگی هیدرات گازی متان بررسی شد. نتایج نشان داد در صورت هم‌افزایی PEG و PVP عملکرد بازدارندگی PVP تقویت می‌شود. در نهایت با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP) کوپلیمر قطعه ای PS-PEG-PS سنتز شد. نتایج آزمایشات هیدرات گازی متان در راکتور نوسانی نشان داد، در غلظت ۰/۱ درصد وزنی از این کوپلیمر تا ۹۲ درصد بازدارندگی نسبت به آب خالص داشت. همچنین سرعت مصرف گاز نسبت به PVP تا ۲ برابر کاهش داشت که نشان دهنده بازدارندگی بهتر این کوپلیمر سنتزی می باشد.

کلمات کلیدی: هیدرات گازی؛ بازدارنده سینتیکی؛ PVP؛ ATRP؛ PS-PEG-PS

مقدمه

تشکیل هیدرات‌های گازی در خطوط لوله انتقال گاز باعث جلوگیری از انتقال گاز و انسداد خطوط لوله می‌شوند. یکی از روش‌هایی که برای جلوگیری از تشکیل هیدرات استفاده می‌شود، استفاده از بازدارنده‌های سینتیکی می‌باشد (Chatti I et al, 2005; Malcom a & Kelland , 2014). پلی وینیل پیرولیدین (PVP) و Luvicap EG از بازدارنده‌های معروف تجاری می باشند. محسن‌زاده و همکاران در سال ۲۰۱۹، عملکرد PVP و Luvicap EG، به عنوان بازدارنده‌های سینتیکی تجاری را در سه سیستم مختلف شامل متان، متان-THF و اتیلن مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج نشان داد که در سیستم های اتیلن و متان-

THF پلیمر Luvicap EG نسبت به PVP عملکرد بهتری دارد اما در سیستم متان عملکرد Luvicap EG نسبت به PVP در غلظت های پایین ضعیف تر بود (Mohsenzadeh H et al, 2019).

طی سال های گذشته محققین تلاش کردند تا کارایی بازدارنده های سینتیکی را با استفاده از هم افزای افزایش بدهند. فروتن و همکاران تاثیر هم افزایی PEG با وزن مولکولی ۲۰۰۰۰ را بر عملکرد بازدارندگی سینتیکی PVP و Luvicap EG مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که هم افزایی PEG بر عملکرد هر ۲ بازدارنده تاثیر مثبت دارد، اما تاثیر آن بر عملکرد Luvicap EG بیشتر از PVP بود (Fouroutan Sh et al, 2020). به علاوه سنتز بازدارنده های سینتیکی بسیار مورد توجه قرار دارند، بسپارش رادیکالی انتقال اتم (ATRP)، در حال حاضر یکی از متداول ترین روش های بسپارش زنده برای تهیه پلیمرهای تعریف شده با ساختمان پیچیده است (Matyjaszewski K, 2012). در سال ۱۹۹۹ جانکوا و همکارانش، کوپلیمر سه بلوکی دوگانه دوست پلی استایرن- پلی اتیلن گلیکول - پلی استایرن (PS-PEG-PS) را به روش ATRP سنتز کردند. کوپلیمرهای سه بلوکی PS-PEG-PS با ساختار کنترل شده که قبلا توسط بسپارش مستقیم ماکروآغازگر انجام نشده بود، به طور موفقیت آمیز سنتز و تعیین مشخصه شدند (Jankova K et al, 1998). در پژوهشی که توسط رجیپوت و همکاران انجام شد، کوپلیمرهای بلوکی متشکل از زنجیره های کوتاه PS همراه با زنجیره های نسبتا طولانی PVCap و PVP، بر اساس روش RAFT سنتز شدند. در حضور PVCap نسبت به آب خالص تا ۵۳ درصد عملکرد بازدارندگی هیدرات گازی در کاهش سرعت رشد کریستال ها هیدرات افزایش یافت. با اضافه شدن پلی استایرن به عنوان گروه انتهایی به PVCap میزان آگریزی بیشتر شده و عملکرد بازدارندگی تا ۶۵ درصد افزایش یافت (Rajput F et al, 2021).

در پژوهش حاضر، عملکرد بازدارندگی PVP، Luvicap EG به عنوان ۲ بازدارنده تجاری در غلظت های ۰/۵ و ۰/۱ درصد وزنی بررسی شد و تلاش شد با استفاده از هم افزایی PEG و PVP عملکرد بازدارندگی PVP افزایش یابد. همچنین با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم، کوپلیمر قطعه ای PS-PEG-PS سنتز شد و عملکرد بازدارندگی آن در تشکیل هیدرات گازی متان بررسی شد.

آزمایشات تجربی

مواد و روش آزمایش

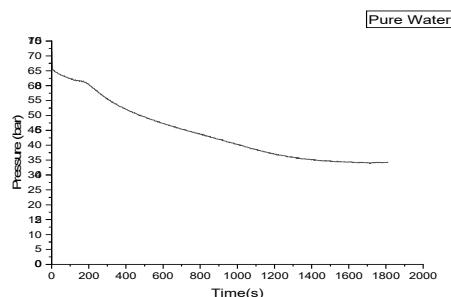
برای آزمایشات تشکیل هیدرات از گاز متان با خلوص ۹۹/۹۹ درصد استفاده شد. همچنین از آب دیونیزه برای محلول سازی استفاده شد و بازدارنده های مورد استفاده PVP با خلوص ۹۹ درصد از شرکت سیگما، PS-PEG-PS سنتز شده در آزمایشگاه آزمون های قطعات پلیمری دانشگاه فردوسی مشهد، Luvicap EG از شرکت BASF تهیه شدند.

برای سنتز PS-PEG-PS، کاتالیست فلزی CuBr، لیگاند PMDETA و مونومر Styren از شرکت مرک تهیه شدند. آلومینیوم اکسید نیز از مرک تهیه شد. تمامی آزمایشات در این پژوهش در آزمایشگاه آزمون های قطعات پلیمری واقع در دانشگاه فردوسی مشهد و مطابق با کار صورت گرفته توسط محسن زاده و

همکاران به روش دما ثابت انجام شد (Mohsenzadeh H et al, 2021). دما در تمام آزمایشات ۱/۵ درجه سانتی گراد به صورت ثابت در طول آزمایش و فشار اولیه تمام آزمایشات ۶۸ بار بود.

روش اندازه‌گیری زمان القا و سرعت مصرف گاز در تست های بازدارندگی هیدرات

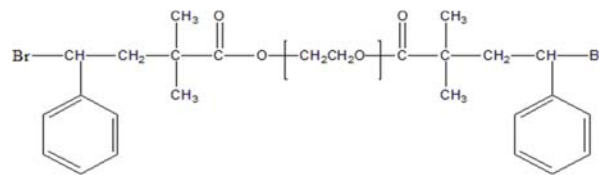
از لحظه‌ی تزریق گاز تا زمانی که افت ناگهانی فشار مشاهده شد، تحت عنوان زمان القا ثبت شد. با استفاده از معادله پینگ رابینسون داده‌های مقادیر فشار مربوط به آزمایش به تغییرات مول گاز متان بر حسب زمان تبدیل شد و میزان مول گاز مصرفی در هر آزمایش بر حسب زمان مشخص شد. افت فشار تا رسیدن به فشار تعادلی ادامه داشت و در این مدت داده‌های فشار بر حسب زمان در نرم افزار ثبت شد. با رسیدن فشار راکتور به فشار تعادلی آزمایش به پایان رسید. سرعت مصرف گاز نیز به عنوان معیاری دیگر از عملکرد بازدارنده با مشتق‌گیری از تابع مول مصرفی گاز برای زمان‌هایی که میزان مصرف گاز به ۰/۱ و ۰/۵ مقدار نهایی یعنی مقداری که در آن فشار به فشار تعادلی رسید، در شکل ۱ گزارش شد. در واقع زمان القا بیانگر این است که بازدارنده تا چه حد توانسته هسته‌زایی هیدرات را به تاخیر بیندازد و سرعت مصرف گاز بیانگر سرعت رشد کریستال‌های هیدرات می‌باشد.



شکل ۱) تغییرات فشار بر حسب زمان برای آب خالص

سنتر کوپلیمر قطعه ای PS-PEG-PS

سنتر کوپلیمر سه بلوکی PS-b-PEG-b-PS به روش بسپارش رادیکالی انتقال اتم مشابه پژوهش‌های صورت گرفته مرجع انجام شد (ساختار شماتیک شکل ۲). ابتدا درون یک شیشه پنی سیلین ۲۵ میلی لیتری، مقدار ۰/۰۷۲ گرم مس بروماید (Cu(I)Br) ۰/۱۰۴ میلی لیتر PMDETA، و ۶/۷۵ میلی لیتر حلال DMF ریخته شد. ۱/۳۵ میلی لیتر مونومر استایرن شست و شو داده شده با محلول سدیم هیدروکسید ۹۵٪ به واکنش اضافه شد. در نهایت مقدار ۰/۵ گرم از ماکروآغازگر Br-PEG-Br که پیشتر در آزمایشگاه از مون‌های قطعات پلیمری سنتر شده بود، درون ظرف واکنش اضافه شد. در تمامی مراحل محلول واکنش تحت تصفیه توسط گاز نیتروژن قرار گرفت. ظرف واکنش درون حمام روغن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. بعد از بسپارش، محلول واکنش رقیق شده و جهت حذف مس دو بار از ستون آلومینا عبور داده شد. پس از خالص سازی، به منظور حذف DMF محلول درون آون خلا خشک شد.



شکل ۲) ساختار کوپلیمر قطعه ای PS-PEG-PS

نتایج و بحث

زمان القا

جهت بررسی میزان تاثیر بازدارنده‌ها، در ابتدا آزمایش تشکیل هیدرات گاز متان بدون حضور بازدارنده انجام شد. سپس هر بازدارنده با درصد وزنی‌های ۰/۰۵ و ۰/۱ به آب اضافه شد و عملکرد آنها در راکتور نوسانی در فشار ۶۸ بار و دمای ۱/۵ بررسی گردید. مقادیر زمان القا در حضور هر بازدارنده در جدول ۱ آورده شده است.

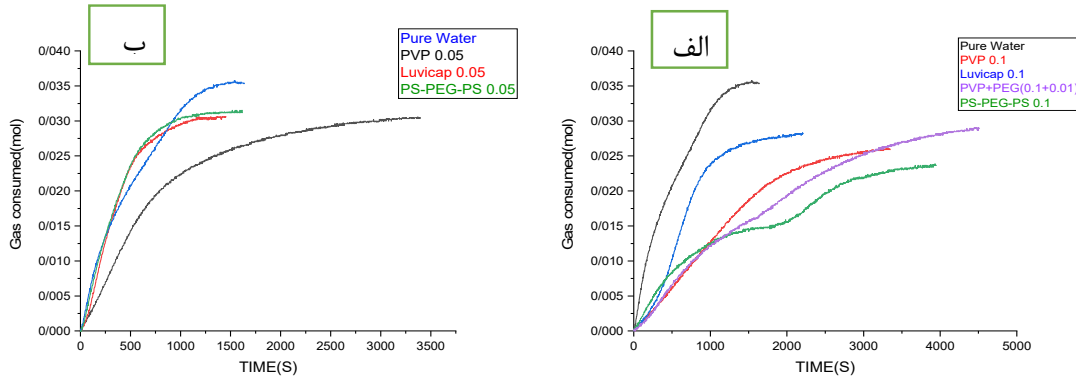
جدول ۱: نتایج مربوط به زمان القا در حضور انواع بازدارنده با غلظت های مختلف

ردیف	بازدارنده	غلظت(درصد وزنی)	زمان القا (ثانیه)
۱	آب خالص	----	۱۶۲
۲	PVP	۰/۰۵	۲۴۸
۳	PVP	۰/۱	۳۵۲
۴	Luvicap	۰/۰۵	۳۱۶
۵	Luvicap	۰/۱	۷۲۰
۶	PVP+PEG	۰/۰+۱/۰۱	۵۴۰
۷	PVP+PEG	۰/۰+۱/۱	۴۷۰
۸	PS-PEG-PS	۰/۰۵	۳۶۴
۹	PS-PEG-PS	۰/۱	۴۶۰

نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که PVP در خصوص تاخیر در هسته‌زایی هیدرات خیلی عملکرد قابل توجه‌ای ندارد. استفاده از هم افزای PEG، می‌تواند نظم مولکول‌های آب را برهم بزند و در نتیجه در هسته‌زایی هیدرات باعث تاخیر گردد و باعث عملکرد بهتر این بازدارنده در حضور PEG شده است. کوپلیمر EG Luvicap که از ۴۰ درصد PVCap و ۶۰ درصد اتیلن گلیکول تهیه می‌شود، نسبت به PVP عملکرد بهتری داشت. کوپلیمر قطعه ای PS-PEG-PS در غلظت ۰/۰۵ نسبت به هر ۲ بازدارنده عملکرد بهتری داشت. همچنین در غلظت ۰/۱ نسبت به PVP عملکرد بهتری داشت. عملکرد بازدارندگی کوپلیمر قطعه ای سنتز شده در به تاخیر انداختن هسته‌زایی هیدرات متان، به دلیل خاصیت آبدوستی و آگریزی این کوپلیمر است که می‌تواند در بین مولکول‌های آب ایجاد اغتشاش کند و هسته‌زایی هیدرات را به تاخیر بیندازد.

اثر بازدارندگی پلیمرها بر سرعت رشد هیدرات متان

شیب نمودار تغییرات مول مصرفی گاز بر حسب زمان بیانگر سرعت مصرف گاز است. در شکل‌های الف و ب مربوط به شکل شماره ۳، تغییرات مول مصرفی گاز متان در طول آزمایشات مربوط به تشکیل هیدرات گازی هر بازدارنده گزارش شد و با سایر بازدارنده ها مقایسه شد.



شکل ۳) تغییرات مول مصرفی شده گاز در حضور بازدارنده های مورد مطالعه: الف) غلظت ۰/۰۵ (ب) ۰/۱ درصد وزنی در حضور یک بازدارنده هر چه سرعت مصرف گاز در هر لحظه کمتر باشد، عملکرد بازدارنده در جلوگیری از رشد هیدرات تشکیل شده بهتر بوده است. سرعت مصرف گاز برای همه تست‌های این پژوهش در لحظه ای که مقدار مول گاز به ۰/۱ (اوایل مصرف گاز متان) و ۰/۵ (اواسط مصرف گاز متان) مقدار مول نهایی گاز می رسد، در جدول شماره ۲ گزارش شد. درصد بازدارندگی بازدارنده‌ها با مینا قرار دادن سرعت مصرف گاز آب خالص زمانی که مول مصرفی گاز به ۰/۵ مقدار مول نهایی گاز می‌رسد، بدست آمد.

جدول ۲: سرعت مصرف گاز در حضور بازدارنده ها با غلظت های مختلف و درصد عملکرد بازدارندگی

ردیف	بازدارنده	غلظت(درصد وزنی)	سرعت در اوایل	سرعت در اواسط	درصد
۱	آب خالص	----	۷/۷۲	۴/۹۳	----
۲	PVP	۰/۰۵	۱/۹۹	۱/۳۲	۷۳/۲۲
۳	PVP	۰/۱	۰/۷۰	۰/۷۷	۸۴/۳۸
۴	Luvicap	۰/۰۵	۳/۳۳	۲/۹۹	۳۹/۳۵
۵	Luvicap	۰/۱	۱/۱۰	۱/۹۴۸	۶۰/۴۸
۶	PVP+PEG	۰/۰+۱/۰۱	۰/۸۰	۰/۴۹	۹۰/۰۶
۷	PVP+PEG	۰/۰+۱/۱	۰/۷۷	۰/۶۷	۸۶/۴۰
۸	PS-PEG-PS	۰/۰۵	۳/۶۶	۲/۷۴	۴۴/۶۹
۹	PS-PEG-PS	۰/۱	۱/۰۲	۰/۳۶	۹۲/۵۱

مطابق داده های جدول ۲، عملکرد Luvicap در شرایط یکسان نسبت به PVP در محیط گازی متان ضعیف تر بود و سرعت مصرف گاز در حضور PVP نسبت به Luvicap کمتر بود، این نتیجه می‌تواند مربوط به این باشد که غلظت موثر PVCap در Luvicap کاهش یافته و از آنجایی که متان می‌تواند هم قفس‌های کوچک و هم بزرگ را اشغال کند، مقدار Luvicap EG برای محدود کردن تشکیل متان تا غلظت ۰/۱

درصد وزنی کافی نبوده است. کوپلیمر سنتز شده PS-PEG-PS در غلظت ۰/۱ درصد عملکردش نسبت به PVP و Luvicap بهتر بود به طوری که در حضور آن درصد عملکرد بازدارندگی تا ۹۲/۵ درصد افزایش یافت و سرعت مصرف گاز در زمانی که مقدار گاز به نصف مقدار نهایی رسید تا حدود ۱۳ برابر نسبت به آب خالص کاهش یافت. همچنین نسبت به PVP سرعت مصرف گاز تا ۲ برابر و نسبت به Luvicap تا ۶ برابر کاهش یافت. حضور حلقه آروماتیکی در PS با خاصیت آبگریزی و گروه کربونیل در PEG با خاصیت آبدوستی، می تواند باعث بهبود عملکرد بازدارندگی کوپلیمر در کاهش سرعت رشد هیدرات متان گردد.

نتیجه گیری

با انجام آزمایشات تشکیل هیدرات گازی متان در حضور بازدارنده های PVP و Luvicap معلوم شد، عملکرد PVP نسبت به Luvicap در کاهش سرعت مصرف گاز متان در غلظت های تست شده بهتر بوده است. نتایج گواهی داشتند که PEG به عنوان هم افزا عملکرد PVP را برای کاهش سرعت رشد هیدرات متان و به تاخیر انداختن هسته زایی هیدرات، تقویت می کند. همچنین در این پژوهش با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم، کوپلیمر قطعه ای PS-PEG-PS سنتز شد و آزمایشات تشکیل هیدرات آن نشان داد در غلظت ۰/۱ درصد وزنی از این بازدارنده سرعت مصرف گاز نسبت به اب خالص تا ۱۳ برابر و نسبت به PVP تا ۲ برابر کاهش داشت، لذا می تواند به عنوان بازدارنده سینتیکی هیدرات جدید معرفی شود.

مراجع

- Chatti, I., & Delahave, A., & Laurence, F., & Jean-Pierre, P.(2014). Benefits and drawbacks of clathrate hydrates: a review of their areas of interest. *Energy conversion and Mangement*;46:1333-1343
- Malcom a., & Kelland.(2014). *Production chemicals for the oil and Gas industry*, Second edition, CRC PressTaylor & Francis Group, 2014
- Mohsenzadeh , H., & Foroutan, SH., & Dashti, A., & Ramezani N., & Roosta, H.(2019). Performance evaluation Luvicap EG and PVP as KHIs in methane, methane-thf and ethelene gas hydrate systems, 3th National Iranian conference Gas Hydrate
- Foroutan, SH., & Mosenzadeh, H., & Dashti, A., & Roosta H.,(2020). Comparsion of kinetic of ethylene and methane hydrate formation when PEGS with low and high molecular weights meet common KHIs, *Fuel*, 2020
- Matyjaszewski., K.(2012). *Atom Transfer Radical Polymerization: From Mechanisms to Applications*, Israel journal chemistry
- Jankova., K. & Chen., X. & Kops., K. & Batsberg., W.(1998). Synthesis of Amphiphilic PS-b-PEG-b-PS by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 31, 538-541
- Rajput., F. & Maric., M. & Servio., PH. (2021). Amphiphilic Block Copolymers with Vinyl Caprolactam as Kinetic Gas Hydrate Inhibitors, *energies*, 14, 341.
- Mohsenzadeh, H., & Foroutan, SH., & Dashti A., & Ramezinian Navid., & Roosta H.,(2021). Kinetic inhibition of structure I and II hydrate using novel poly(N-vinylcaprolactam) in methane-water and methane-THF-water systems, *Fuel*

Investigating the kinetic inhibition performance of vinyl polymers and PS-PEG-PS block copolymer on the formation of methane gas hydrate

Ali Mohammadi, Ali Dashti*

Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of
Mashhad, Mashhad, Iran

Research Laboratory of Polymer Testing (RPT Lab.), Research Institute of Oil & Gas, Ferdowsi
University of Mashhad, Mashhad, Iran

Abstract

In this research, the inhibitory effect of some kinetic inhibitors on the formation of methane gas hydrate was investigated and compared with each other. Polyvinylpyrrolidone (PVP) and Luvicap EG were used as two vinyl inhibitors in this research. Luvicap performed better than PVP in delaying nucleation and weaker in reducing methane hydrate growth rate at tested concentrations. Also, the synergistic effect of PEG and PVP on the inhibition of methane gas hydrate was investigated. The results showed that in case of synergism of PEG and PVP, the inhibitory performance of PVP is strengthened. Finally, PS-PEG-PS block copolymer was synthesized using atom transfer radical polymerization (ATRP) method, and according to the results of hydrate tests, at a concentration of 0.1% by weight of this copolymer, up to 92% inhibition compared to pure water was observed.

Keywords :Gas Hydrate; Kinetic inhibitor; PVP; ATRP; PS-PEG-PS