

اثر تتران- بوتیل آمونیوم فلوراید بر بهبود شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان

پژوهش نفت

سال بیست و چهارم
شماره ۷۹

صفحه، ۴-۱۰ ۱۳۹۳

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۳/۳

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۱۱/۸

ابوالفضل محمدی^۱، مهرداد منطقیان^{۲*}، علی حق طلب^۲، امیر حسین محمدی^۳ و سید محمود موسوی صفوی^۴

۱- دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بجنورد، بجنورد، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۳- مؤسسه Paris Cedex، پاریس، فرانسه

۴- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد بوئین زهرا، قزوین، ایران

همچنین با افزایش غلظت TBAF دمای تعادلی تشکیل هیدرات شبه کلاتریت افزایش پیدا می کند.

واژه های کلیدی: شبه کلاتریت ها، TBAF، متان، تسهیل کننده های ترمودینامیکی، داده های تعادلی

مقدمه

هیدرات های گازی ساده، جامدات کریستالی شبیه یخ هستند که از مولکول های گاز احاطه شده توسط شبکه ای از مولکول های آب تشکیل شده و در دماهای پایین یا فشارهای بالا شکل می گیرند. این هیدرات ها جزو خانواده کلاتریت ها محسوب می شوند که در آنها مولکول های گازی میهمان، درون حفرات شبکه آب (میزبان) که از طریق پیوند هیدروژنی بین مولکول های آب به وجود آمده است، به تله می افتند [۱]. در این نوع از هیدرات ها، مولکول های میهمان که درون حفرات قرار می گیرند در ساختار شبکه ای هیدرات شرکت نمی کنند. در سال های اخیر تحقیقات زیادی بر روی جنبه های مفید هیدرات های گازی، مثل کاربرد هیدرات های گازی در تهویه هوا [۲]، ذخیره سازی و انتقال گاز [۳-۵] و جداسازی گازها [۶-۱۰] انجام شده است.

چکیده

یکی از مشکلات استفاده از هیدرات های گازی، شرایط سخت تشکیل آنها یعنی لزوم وجود دماهای پایین و فشارهای بالا است. ایجاد این شرایط برای تشکیل هیدرات مستلزم هزینه های زیادی بوده و همین طور باعث سخت شدن شرایط عملیاتی می شود. بنابراین یافتن راهی برای تسهیل شرایط تشکیل هیدرات بسیار مهم است. استفاده از نمک های آمونیوم در آب، شرایط تشکیل هیدرات را به میزان زیادی تسهیل می کند. یکی از این نمک ها، تتران- بوتیل آمونیوم فلوراید (TBAF) است. در این تحقیق، داده های ترمودینامیکی تشکیل هیدرات در سیستم 'آب و TBAF و متان' اندازه گیری شده است. داده های ترمودینامیکی برای این سیستم ها، در سه غلظت وزنی ۲، ۵ و ۱۵٪ TBAF اندازه گیری و گزارش شده است. داده های اندازه گیری شده با داده های مقالات در غلظت ۳۱٪ وزنی و همچنین با داده های تعادلی هیدرات های ساده گازی (هیدرات در سیستم آب و گاز) مقایسه شدند. استفاده از TBAF دمای تشکیل هیدرات را به میزان قابل توجهی افزایش می دهد.

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

manteghi@modares.ac.ir

حضور گاز متان اندازه‌گیری شده است. هیدرات‌های کلاتریت یونی TBAF می‌توانند دو نوع ساختار مختلف داشته باشند [۱۳-۱۵]. که این ساختارها و خواص آنها به صورت زیر است: ساختار CSS-I: عدد هیدرات ۲۹/۷ (TBAF.29.7H₂O)، شبکه واحد کریستالی دارای شش حفره بزرگ نوع T (چهارده وجهی)، دو حفره کوچک نوع D (دوازده وجهی) و ۴۸ مولکول آب (6T.2D.48H₂O). ساختار TS-I: عدد هیدرات ۳۲/۸ (TBAF.32.8H₂O)، شبکه واحد کریستالی دارای چهار حفره بزرگ نوع P (پانزده وجهی)، شانزده حفره بزرگ نوع T (چهارده وجهی)، ده حفره کوچک نوع D (دوازده وجهی) و ۱۶۴ مولکول آب (4P.16T.10D.164H₂O). حفرات بزرگ در این ساختارها توسط کاتیون تتران- بوتیل آمونیوم (TBA⁺) اشغال می‌شود و حفرات کوچک ۱۲ وجهی می‌توانند توسط مولکول‌های آب یا یک مولکول گازی کوچک میهمان، پر شده و یا اینکه خالی بمانند [۱۳-۱۸].

آزمایش

مواد مورد استفاده

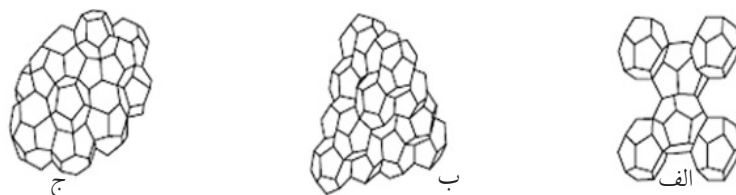
گاز متان با خلوص ۹۹/۹۹۵٪ برای تشکیل هیدرات‌های گازی استفاده شد. در آزمایش‌های تشکیل هیدرات، آب مقطر مورد استفاده قرار گرفت. تتران- بوتیل آمونیوم فلوراید با فرمول شیمیایی (CH₃CH₂CH₂CH₂)₄N⁺F⁻ و خلوص ۹۸٪ از شرکت فولیکا خریداری شد.

دستگاه

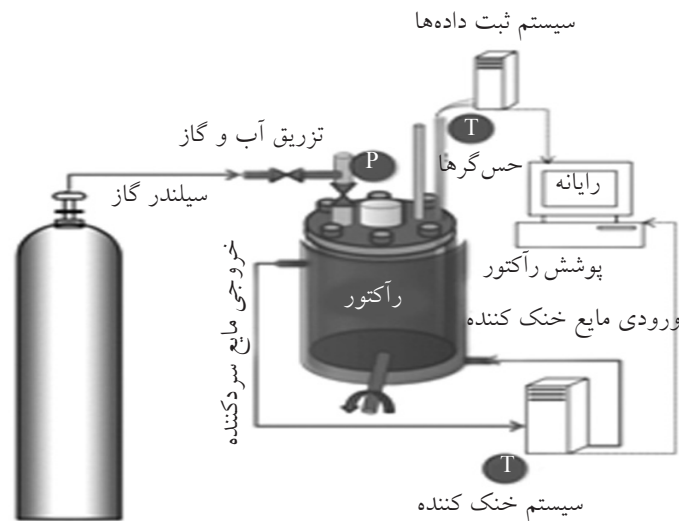
در شکل ۲ نمای کلی دستگاه به کار رفته نمایش داده شده است.

یکی از پرهزینه‌ترین مراحل تشکیل هیدرات، فرآیند فشرده سازی گاز تا فشارهای نسبتاً بالا و همین‌طور نیاز به دماهای پایین برای تشکیل هیدرات می‌باشد. برای حل این مشکل و تسهیل شرایط تشکیل هیدرات، محققان پژوهش‌های زیادی را بر روی تسهیل کننده‌های ترمودینامیکی انجام داده‌اند. یکی از بهترین این مواد که شرایط تشکیل هیدرات را به شدت تسهیل می‌کند THF¹ می‌باشد [۱۱]. ولی مهمترین مشکلی که این ماده دارد، فرار بودن و سمی بودن آن است. بنابراین استفاده از موادی که بتوانند شرایط تشکیل هیدرات را به خوبی تسهیل کنند و همین‌طور مشکلاتی مانند سمی بودن، فرار بودن و آتش‌زا بودن را نداشته باشند بسیار مهم می‌باشد. مرسوم ترین ساختارهای هیدرات‌های کلاتریت شامل ساختارهای I، II و H در شکل ۱ آورده شده است [۱].

در سال ۱۹۴۰، برای اولین بار ساختارهای جدیدی از هیدرات‌ها توسط فولر و همکارانش کشف شد [۱۲]. ماهیت ساختاری هیدرات‌های کشف شده با هیدرات‌های گازی ساده تفاوت دارند. در این نوع از هیدرات‌ها، مولکول میهمان علاوه بر اینکه درون حفرات هیدرات قرار می‌گیرد، در ساختار شبکه هیدرات نیز شرکت می‌کند. به همین دلیل به این ساختارها، شبه کلاتریت گفته می‌شود. از آنجایی که نمک‌های تتران آلکیل آمونیوم، هیدرات‌های شبه کلاتریت را تولید می‌کنند؛ به این نوع هیدرات‌ها، هیدرات‌های یونی نیز گفته می‌شود. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های این نوع از هیدرات‌ها، تسهیل قابل ملاحظه شرایط تشکیل آنها است. در مقاله حاضر شرایط ترمودینامیکی هیدرات‌های شبه کلاتریت تتران- بوتیل آمونیوم فلوراید (TBAF) در



شکل ۱- ساختارهای مرسوم هیدرات‌های گازی (الف) ساختار I (ب) ساختار II (ج) ساختار H



شکل ۲- شماتیک دستگاه مورد استفاده برای تشکیل هیدرات

۲۵ rpm روشن شد. با دادن برنامه به حمام آب و ثبت دما و فشار سل، نقاط تعادلی اندازه گیری شدند. با توجه به گران قیمت بودن TBAF بعد از هر آزمایش، محلول مورد نظر مجدداً مورد استفاده قرار گرفت. برای حصول اطمینان از خارج شدن گاز قبلی از محلول، از سیستم هوادهی استفاده شد. بدین صورت که ابتدا به مدت ۳۰ min همزن در فشار نسبی ۰ atm به کار گرفته شد و گاز تولیدی در این زمان، طی مراحل چند دقیقه ای از سل خارج شد. سپس به مدت ۵ min از گاز جدید برای گاز زدایی از محلول استفاده شد. بدین ترتیب که گاز جدید با فشار کم و به صورت پیوسته از قسمت پایین سل تزریق و با باز گذاشتن شیر بالای سل، این گاز به همراه گاز قبلی به دام افتاده درون محلول، از سل خارج شد.

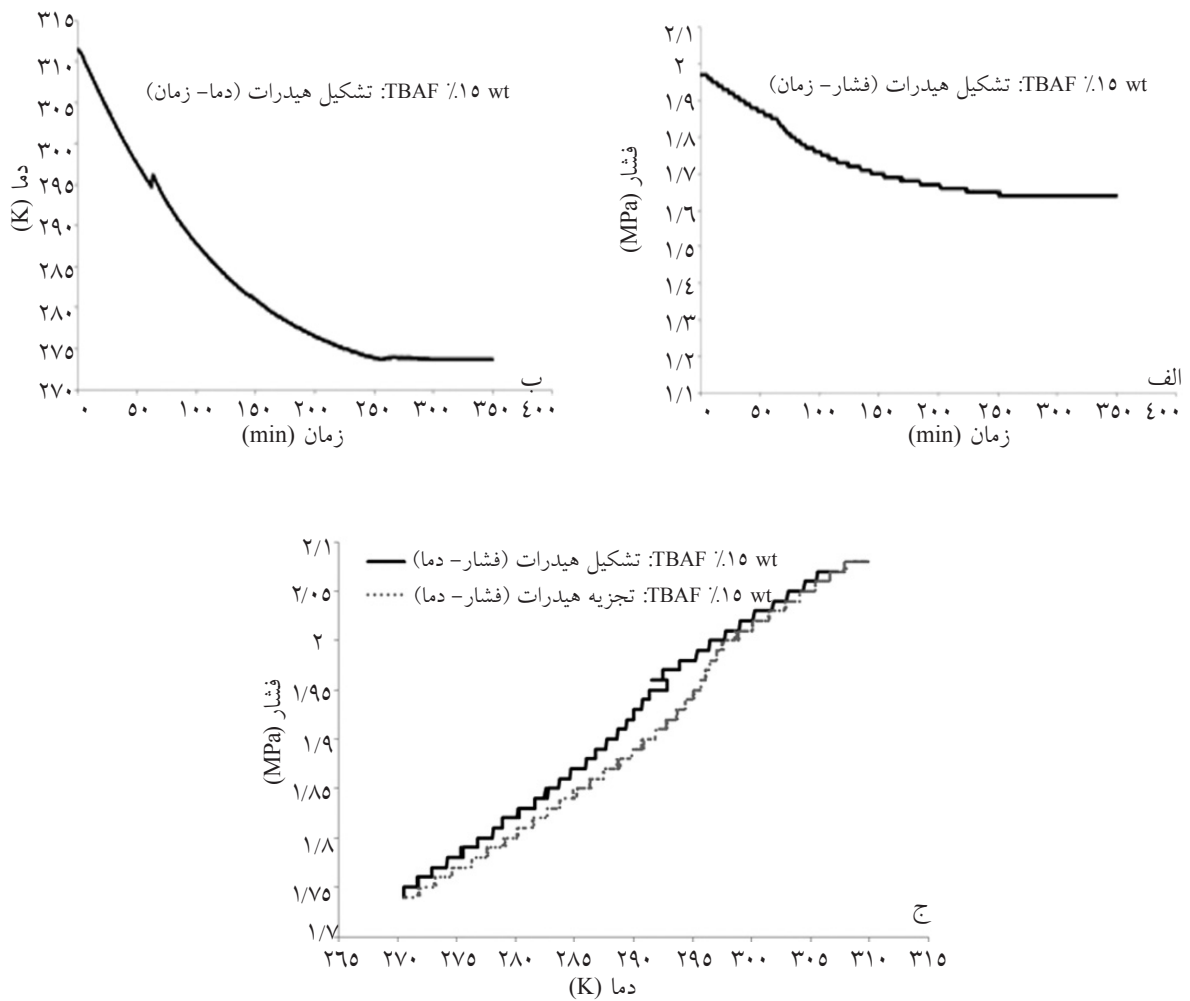
نتایج و بحث

نمونه‌ای از تغییرات فشار و دما با زمان و همچنین نمودار فشار- دمای مربوط به آن در شکل ۳ رسم شده است. شکل ۴، دما و فشار تجزیه هیدرات‌های شبه کلایتریت را برای سیستم‌های "آب و TBAF (۲، ۵ و ۱۵٪ وزنی) و گاز متان" نشان می‌دهد. این داده‌ها به صورت عددی در جدول ۱ آورده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، استفاده از TBAF دمای تجزیه هیدرات را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد.

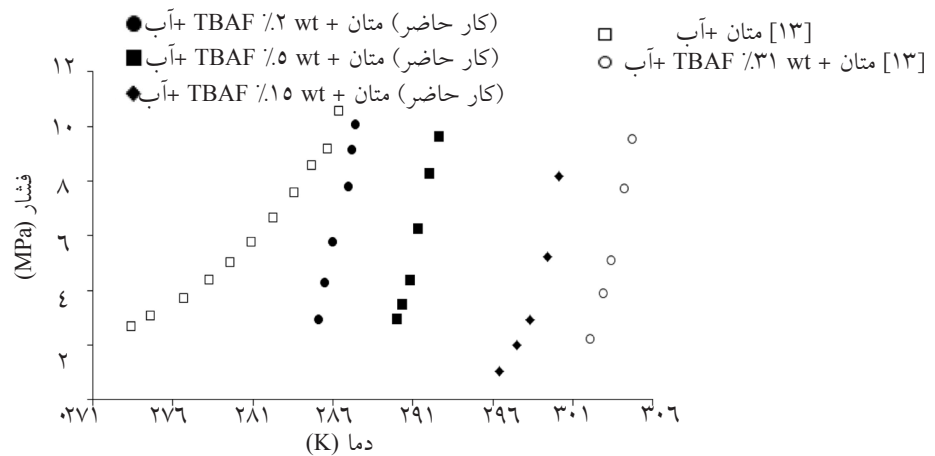
مخزن اصلی هیدرات، از جنس استیل ضد زنگ دو جداره و دارای حجم مفید ۴۶۰ cc می‌باشد. از یک حمام قابل برنامه‌ریزی (ساخت شرکت louda آلمان مدل RE-106 با دقت ± 0.1 K) حاوی آب و ضد یخ، برای کنترل دما استفاده شده است. یک سنسور دمای پلاتینی از نوع Pt-100 با دقت ± 0.1 K برای اندازه‌گیری دمای داخل راکتور به کار گرفته شد. فشار مخزن با یک سنسور فشار از نوع BD با دقت حدود 0.01 MPa اندازه‌گیری شد. تمامی مقادیر سنسورها در بازه‌های زمانی ۲۰ S در یک کامپیوتر ذخیره شدند. از یک همزن الاکلنگی برای ایجاد اختلاط مناسب در مخزن اصلی تشکیل هیدرات استفاده شد. برای ایجاد خلا درون سل، از یک پمپ خلا مدل JB (با قابلیت ایجاد خلا تا فشار 0.08 MPa) ساخت شرکت Platinum آمریکا استفاده شد.

روش انجام آزمایش‌ها

برای به دست آوردن داده‌های تعادلی تجزیه هیدرات از روش هم حجم^۱ استفاده شده است. در ابتدا سل توسط یک سیستم چرخشی پیوسته به مدت ۱ hr با آب شهر شست و شو داده شد و سپس با آب مقطر آبکشی شد. ۱۰۰ CC محلول مورد نظر با غلظت‌های ۲، ۵ و ۱۵٪ وزنی از TBAF آماده و به درون سل تزریق شد. پس از تزریق محلول مورد نظر، هوای داخل سل توسط یک پمپ خلا خارج شد و فشار سل به 0.08 MPa رسانده شد. گاز مورد نظر به سل تزریق شد و همزن الاکلنگی با سرعت



شکل ۳- تشکیل هیدرات متان در حضور TBAF با غلظت 15٪ وزنی. الف) نمودار فشار- زمان ب) نمودار دما- زمان ج) نمودار فشار دما



شکل ۴- دما و فشار تجزیه هیدرات شبه کلاتریت برای سیستم آب و TBAF (2، 5 و 15٪ وزنی) و متان "نقاط توپر داده‌های آزمایشگاهی در کار حاضر را نشان می‌دهند و نقاط توخالی داده‌های آزمایشگاهی محققان مختلف برای سیستم آب و متان" را نشان می‌دهند.

جدول ۱- دما و فشار تجزیه هیدرات شبه کلاتریت برای سیستم آب و TBAF (۲، ۵ و ۱۵٪ وزنی) + متان

Temperatur/K	system	Pressure/MPa
	Water + CH ₄ + TBAF 2%wt	
۲۸۷/۰		۷/۸۰
۲۸۷/۲		۹/۱۲
۲۸۷/۴		۱۰/۰۴
۲۸۶/۰		۵/۷۷
۲۸۵/۵		۴/۲۶
۲۸۵/۱		۲/۹۱
	Water + CH ₄ + TBAF 5%wt	
۲۹۲/۶		۹/۶۲
۲۹۲/۰		۸/۲۹
۲۹۱/۳		۶/۲۶
۲۹۰ /۸		۴/۳۸
۲۹۰/۳		۳/۴۹
۲۹۰/۰		۲/۹۷
	Water + CH ₄ + TBAF 15%wt	
۳۰۰/۱		۸/۱۶
۲۹۹/۴		۵/۲۳
۲۹۸/۳		۲/۹۴
۲۹۷/۵		۲/۰۰
۲۹۶/۴		۱/۰۵

هیدرات در غلظت ۲٪ وزنی و در دامنه وسیعی از فشارها، در این بازه دمایی قرار دارد. به همین صورت اگر دمای کاری بین ۲۹۰-۲۹۲/۶ K باشد استفاده از غلظت ۵٪ وزنی TBAF توصیه می‌شود و اگر دمای کاری بین ۲۹۶-۳۰۰ K باشد می‌توان از غلظت ۱۵٪ وزنی TBAF استفاده کرد.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، داده‌های تجزیه هیدرات‌های شبه کلاتریت TBAF برای سیستم "آب و TBAF (۲٪ وزنی) و متان" در گستره فشاری ۲/۹-۱۰ MPa، تغییرات دمای تجزیه بین ۲۸۵/۱ تا ۲۸۷/۴ K است. محدود بودن دامنه دمایی به خاطر کم بودن ظرفیت ذخیره‌سازی گازها می‌باشد که این اتفاق نشان می‌دهد تعداد کمی از حفرات دوازده وجهی توسط گاز پر شده‌اند و تعداد زیادی از این حفرات خالی است و یا توسط مولکول‌های آب پر شده‌اند [۱۴].

با توجه به شکل ۴ و جدول ۱، اگر دمای آزمایش مورد استفاده بین ۲۸۵-۲۸۷/۴ K باشد بهتر است از غلظت ۲٪ وزنی TBAF استفاده شود، زیرا دمای تعادلی تشکیل

همچنین با افزایش غلظت TBAF دمای تشکیل هیدرات به میزان بیشتری افزایش می‌یابد. به عنوان مثال، استفاده از TBAF با غلظت ۱۵٪ وزنی در فشار ۵/۲۳ MPa دمای تشکیل هیدرات متان را ۱۹/۴ K نسبت به هیدرات متان ساده افزایش می‌دهد. مشاهده می‌شود که برای هر سیستم و در هر غلظت از TBAF، در گستره وسیعی از فشارها، دماهای تعادلی دارای بازه محدودی می‌باشند. به عنوان مثال برای سیستم "آب و TBAF (۲٪ وزنی) و متان" در گستره فشاری ۲/۹-۱۰ MPa، تغییرات دمای تجزیه بین ۲۸۵/۱ تا ۲۸۷/۴ K است. محدود بودن دامنه دمایی به خاطر کم بودن ظرفیت ذخیره‌سازی گازها می‌باشد که این اتفاق نشان می‌دهد تعداد کمی از حفرات دوازده وجهی توسط گاز پر شده‌اند و تعداد زیادی از این حفرات خالی است و یا توسط مولکول‌های آب پر شده‌اند [۱۴].

با توجه به شکل ۴ و جدول ۱، اگر دمای آزمایش مورد استفاده بین ۲۸۵-۲۸۷/۴ K باشد بهتر است از غلظت ۲٪ وزنی TBAF استفاده شود، زیرا دمای تعادلی تشکیل

تشکر و قدردانی

توسعه فناوری نانو جهت حمایت مالی از این پروژه تقدیر

به این وسیله از شرکت ملی گاز ایران و همچنین ستاد ویژه و تشکر می‌شود.

مراجع

- [1]. Sloan J. E. D. and Koh K. A., *Clathrate hydrates of natural gases*, 3rd ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008.
- [2]. Ogawa T., Ito T., Watanabe K., Tahara K. I., Hiraoka R., Ochiai J. I., Ohmura R. and Mori Y. H., "Development of a novel hydrate-based refrigeration system: a preliminary overview", *Appl. Therm.Eng.*, Vol 26, pp. 2157–2167, 2006.
- [3]. Strobel T. A., Hester K. C., Koh C. A., Sum A. K. and Sloan Jr. E. D., "Properties of the clathrates of hydrogen and developments in their applicability for hydrogen storage", *Chem.Phys.Lett.* Vol. 478, 97–109, 2009.
- [4]. Tsuda T., Ogata K., Hashimoto S., Sugahara T., Moritoki M. and Ohgaki K., "Storage capacity of hydrogen in tetrahydrothiophene and furan clathrate hydrates", *Chem.Eng.Sci.* Vol. 64, pp. 4150–4154, 2009.
- [5]. Florusse L. J., Peters C. J., Schoonman J., Hester K.C., Koh C., Dec S., Marsh K. and Sloan E., "Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate", *Science* Vol. 306, pp. 469–471, 2004.
- [6]. Linga P., Kumar R. and Englezos P., "The clathrate hydrate process for post and pre-combustion capture of carbon dioxide", *J. Hazard. Mater.* Vol. 149, pp. 625–629, 2007.
- [7]. Belandria V., Eslamimanesh A., Mohammadi A. H., The´veneau P., Legendre H. and Richon D., "Compositional analysis and hydrate dissociation conditions measurements for carbon dioxide + methane + water system", *Ind.Eng.Chem. Res.* Vol. 50, pp. 5783–5794, 2011a.
- [8]. Belandria V., Eslamimanesh A., Mohammadi A. H. and Richon D., "Gas hydrate formation in carbon dioxide + nitrogen+ water system: compositional analysis of equilibrium phases", *Ind. Eng.Chem.Res.*Vol. 50, pp. 4722–4730, 2011b.
- [9]. Kang S. P., Lee H., "Recovery of CO₂ from flue gas using gas hydrate: thermodynamic verification through phase equilibrium measurements", *Environ. Sci.Technol.* Vol. 34, pp. 4397–4400, 2000.
- [10]. Eslamimanesh A., Mohammadi A. H., Richon D., Naidoo P. and Ramjugernath D., "Application of gas hydrate formation in separation processes: a review of experimental studies", *J. Chem. Thermodyn.* Vol. 46, pp 62–71, 2012.
- [11]. Delahaye A., Fournaison L., Marinhas S., Chatti I., Dalmazzone D., Fürst W. and Petitet J. P., "Effect of THF on equilibrium pressure and dissociation enthalpy of CO₂ hydrates applied to secondary refrigeration", *Ind. Eng. Chem. Res.*Vol, 45, pp 391–397, 2006.
- [12]. Fowler D. L., Loebenstein W. V., Pall D. B. and Kraus C. A., "Some unusual hydrates of quaternary ammonium salts", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 62, pp. 1140–1142, 1940.
- [13]. Aladko E. Ya., Larionov E. G., Rodionova T. V., Aladko L. S. and Manakov A. Yu., "Double clathrate hydrates of tetrabutylammonium fluoride + helium, neon, hydrogen and argon at high pressures", *J. Int. Phenom Macrocytl Chem.*, Vol. 68, pp. 381–386, 2010.

- [14]. Makino T., Yamamoto T., Nagata K., Sakamoto H., Hashimoto S., Sugahara T. and Ohgaki K. "Thermodynamic stabilities of tetra-nbutyl ammonium chloride + H_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 , or C_2H_6 semiclathrate hydrate systems", Journal of Chemical & Engineering Data; Vol. 55. No 2, pp. 839-841, 2010.
- [15]. McMullan R. K., Bonamico M. and Jeffrey G. A., "Polyhedral clathrate hydrates, V. Structure of tetra-n-butyl ammonium fluoride hydrate". J. Chem. Phys. Vol. 39 no (12), pp. 3295-3310, 1963.
- [16]. Duc N. G., Chauvy F. and Herri J. M., "CO₂ Capture by hydrate crystallization - A potential Solution for gas emission of Steelmaking Industry", Energy Conversion and Management, Vol. 48, 1313-1322, 2007.