

## بررسی شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در حضور بهبود دهنده نمکی TBAC در غلظت بالا

سارا کیشان رودباری<sup>۱</sup>، حسن پهلوان زاده<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس تهران  
<sup>۲</sup> استاد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

### چکیده

امروزه با توجه به مزایای استفاده از هیدرات در انتقال و ذخیره سازی گاز طبیعی، این موضوع مورد توجه محققین قرار گرفته است. همچنین با توجه به شرایط تشکیل هیدرات که در دمای پایین و فشار بالایی می باشد، سعی شده است این شرایط به شرایط محیطی نزدیک شود. برای این کار از افزودنی هایی استفاده می شود که این نقاط ترمودینامیکی را تغییر می دهند. در این پژوهش از بهبوددهنده ی نمکی تترا-ان-بوتیل-آمونیم کلراید<sup>۱</sup> (TBAC) در غلظت ۴۰٪ وزنی که داده های تعادلی آن در مراجع موجود نیست استفاده شده است. داده های تعادلی در فشار های ۱۰ تا ۳۰ بار نشان می دهند که در غلظت بالای TBAC فشار اولیه تأثیر بسیار کمی در نقاط تعادلی دارد. همچنین استفاده از درصد وزنی بالای TBAC دمای تشکیل هیدرات گاز کربن دی اکسید را به دمای محیط نزدیک می کند که در فرایندهای صنعتی این نکته بسیار قابل توجه است. نتایج نشان داده است که دمای اولیه رآکتور، بر نقاط تعادلی بی تأثیر است.

### کلمات کلیدی

هیدرات گازی، بهبود دهنده های ترمودینامیکی، نقاط تعادلی هیدرات

### نکات برجسته پژوهش

- به دست آوردن داده های تعادلی در غلظت بالای بهبود دهنده TBAC.
- خطای پایین دستگاه اندازه گیری نقاط تعادلی که برای هیدرات کربن دی اکسید بدون بهبود دهنده، نتایج مشابه با داده های موجود در مراجع را نشان داده است.
- به دست آوردن شرایط تعادلی هیدرات با استفاده از روش حجم ثابت که مورد توجه اکثر محققین است.

\* pahlavzh@modares.ac.ir

<sup>۱</sup> Tetra-n-butyl ammonium chloride

## ۱- مقدمه

هیدرات گاز طبیعی ترکیب کریستالی جامدی است که از ترکیب آب و گاز به وجود می‌آید و جزء خانواده کلاتریت ها<sup>۲</sup> محسوب می‌شود. مولکول های گازی (مهمان) درون حفرات شبکه آب (میزبان)، که از طریق پیوند هیدروژنی بین مولکول های آب به وجود آمده است، گیر می‌افتند. نمونه بارز این مولکولهای گازی، ترکیبات کوچکتر از پنتان موجود در گاز طبیعی از قبیل متان، پروپان و کربن دی اکسید می‌باشد. کلاتریت ها به عنوان یک محلول جامد تلقی می‌شوند که در آنها مولکول های گازی مهمان و گازهای تشکیل دهنده هیدرات در تماس با شبکه میزبان (آب) قرار می‌گیرند. بنابراین هیدرات گازی جز جامدات غیراستوکیومتریکی<sup>۳</sup> شناخته می‌شود. بین مولکول های آب در ساختار هیدرات پیوند هیدروژنی قوی وجود دارد، در حالیکه هیچ گونه بر هم کنش شیمیایی میان مولکول های مهمان- میزبان وجود ندارد و آنها تنها با نیروهای واندروالسی کنار هم نگه داشته می‌شوند.

هیدرات گازی دارای این خاصیت منحصر به فرد می باشد که می تواند در حدود ۱۸۰ برابر حجم گاز را در خود جای دهد. نه تنها این ظرفیت ذخیره سازی بالا سبب توجه به این پدیده در صنعت شده است، بلکه استفاده از آن به دلیل داشتن محاسنی چون خروج آهسته گاز از هیدرات، محبوس شدن گازهای آتش زا درون شبکه هیدرات و فشار ذخیره سازی پایین آن مورد توجه قرار می گیرد. با این وجود از هیدرات گازی در صنعت به دلیل وجود مشکلاتی چون کند بودن سرعت تشکیل هیدرات برای مصارف صنعتی، جداسازی و بسته بندی دشوار ذرات هیدرات برای حمل و وجود مقدار آب درون شبکه ای واکنش نداده که درصد زیادی از حجم داخل شبکه هیدرات را اشغال می نماید، تاکنون استفاده نشده است.

در چند سال اخیر از بهبود دهنده های مختلفی استفاده شده است که از مهمترین گروه آنها می توان به تترا-ان- بوتیل آمونیوم هالیدها (TBAX) اشاره کرد که در فشار اتمسفریک و دمای محیط پایدار هستند. آنیونهای هالید توسط پیوند هیدروژنی به مولکول آب متصل می شوند و در نهایت به مولکول مهمان اتصال پیدا می کنند که کاتیون تترا-ان- بوتیل آمونیوم را در بر می گیرند. آقای اسماعیل منش و همکاران داده های آزمایشگاهی و مدل اصلاح شده ای را برای TBAB در حضور گازهای مختلف ارائه کردند [۱]. در مقاله ای دیگر داده های آزمایشگاهی را برای هیدرات کربن دی اکسید در حضور بهبود دهنده های TBAC<sup>۴</sup> و TBAC در غلظت های پایین بیان کردند [۲]. در مقاله ای دیگر داده های تعادلی را برای بهبود دهنده هایی چون dioxolane-۱,۳ و dioxane-۱,۴ استون ارائه کرده اند [۳].

## ۲- بهبود دهنده های ترمودینامیکی

هیدرات گازی برای تشکیل، به فشار بالا و دمای پایین نیاز دارد که اضافه نمودن مقدار کمی افزودنی های خاص باعث تشکیل هیدرات در فشارهای پایین تر و دماهای بالاتر می شود. برخی از این ترکیبات محلول در آب و برخی غیر محلول در آب و برخی نیز که اخیراً مورد توجه قرار گرفته اند، ترکیبات نمکی می باشند. دیدگاههای ایمنی، اقتصادی و زیست محیطی در استفاده از این افزودنی ها در انتقال، ذخیره سازی و جداسازی ترکیبات هیدرات، اهمیت فراوانی پیدا کرده اند. این ترکیبات به عنوان بهبود دهنده های ترمودینامیکی هیدرات شناخته شده اند.

### ۲-۱- انواع بهبود دهنده ها

#### ۲-۱-۱- ترکیبات محلول در آب

<sup>2</sup> Clathrates

<sup>3</sup> Non-Stoichiometric

<sup>4</sup> Tetra-n-butyl ammonium bromide

برای بهبود بخشیدن به شرایط تشکیل هیدرات، می‌توان از ترکیبات محلول در آب استفاده نمود. این ترکیبات از نظر ترمودینامیکی، تشکیل هیدرات را در دماهای بالاتر امکان‌پذیر می‌نمایند. این ترکیبات که براحتی در آب حل می‌شوند معمولاً ساختار II تشکیل می‌دهند. از جمله این ترکیبات می‌توان از تتراهیدروفوران (*THF*)، ۱و۴-دی اکسان (*Dioxane*-*1,4*)، ۱و۳-دی اکسان (*Dioxane*-*1,3*)، ۱و۳-دی اکسالان (*Dioxalane*-*1,3*)، استون و فوران (*Furane*) نام برد. این بهبود دهنده‌های ترمودینامیکی محلول در آب فشار تعادلی تشکیل هیدرات را کاهش داده و دمای تعادلی آن را افزایش می‌دهند که مقدار این بهبود دهنده‌گی به غلظت اولیه محلول آبی این ترکیبات بستگی دارد.

## ۲-۱-۲- ترکیبات غیر محلول در آب

یک نوع از بهبود دهنده‌های ترمودینامیکی که باعث می‌شود شرایط تشکیل هیدرات به شرایط محیطی نزدیک شود، ترکیبات غیر محلول در آب می‌باشد. این ترکیبات بدلیل اینکه دارای ساختار غیر قطبی و آلی می‌باشند، در آب حل نمی‌شوند. این ترکیبات آلی غیر محلول در آب، با توجه به اندازه مولکولی به دو دسته تقسیم می‌شوند. دسته نخست شامل سیکلوبوتان (*CB*)، سیکلو هگزان (*CH*)، سیکلوپنتان (*CP*)، تتراهیدروپیرا (*THP*) و نتو پنتان (*nP*) می‌باشند که ساختار II تشکیل می‌دهند و بدلیل غیر محلول بودن در آب، اثر غلظت بر بهبود دهنده‌گی آنها مؤثر نمی‌باشد. این ترکیبات نیز مانند ترکیبات محلول در آب هیدرات‌های دو گانه تشکیل می‌دهند. بدین صورت که حفرات کوچک توسط مولکول‌های گاز اشغال می‌شود و حفرات بزرگ توسط این ترکیبات پر می‌شود و با این تغییر ساختار ایجاد شده نسبت به گاز خالص نقاط تعادل ۳ فازی را به شرایط فشارهای پایین‌تر و دماهای بالاتر انتقال می‌دهد. دسته دیگری از ترکیبات آلی غیر محلول در آب وجود دارد که بدلیل اندازه مولکولی بزرگتر، ساختار H ایجاد می‌نمایند. در این ترکیبات حفرات کوچک و متوسط توسط مولکول‌های گاز و حفرات بزرگ توسط این ترکیبات آلی اشغال می‌شوند. برخی از این ترکیبات عبارتند از: متیل سیکلو هگزان (*MCH*)، متیل سیکلو پنتان (*MCP*)، سیکلو هگزا پنتان (*CHP*)، نتو هگزان (*nH*)، ۱و۱-دی متیل سیکلو هگزان (*1,1-DMCH*)، سیکلو اکتان (*CO*)، ترشیو بوتیل متیل اتر و ۳و۳-دی متیل. لازم به ذکر است این ترکیبات اثر کمتری در بهبود دهنده‌گی ترمودینامیکی نسبت به ترکیبات غیر محلولی که ساختار II ایجاد می‌کنند دارند. اما این ترکیبات دارای ظرفیت ذخیره سازی بالاتری نسبت به سایر ساختارها هستند.

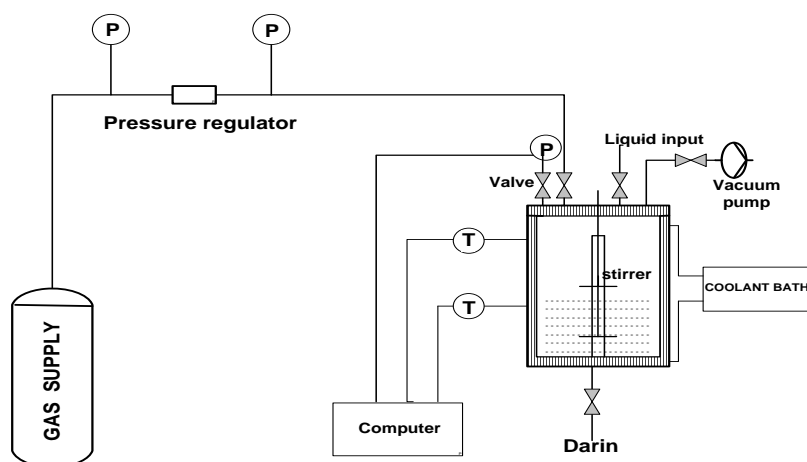
## ۲-۱-۳- ترکیبات نمکی

نوع دیگری از بهبوددهنده‌های ترمودینامیکی ترکیبات نمکی می‌باشند. این ترکیبات در حضور آب و گاز، تشکیل هیدراتی می‌دهند که دارای ساختاری متفاوت با ساختار هیدرات گازی می‌باشد و این ترکیبات در ساختار هیدرات فقط جزء مهمان نیستند. بلکه در تشکیل هیدرات نیز دخیل می‌باشند و بدلیل نفوذ مولکول‌های گازی در داخل حفرات باعث افت فشار می‌شوند. از جمله این ترکیبات نیمه کریستالی می‌توان از تترا-ان-بوتیل-آمونیم بروماید (*TBAB*) و تترا-ان-بوتیل-آمونیم کلراید (*TBAC*) و تترا-ان-بوتیل-آمونیم فلوراید (*TBAF*) نام برد [۴].

این ترکیبات بدلیل اینکه قابلیت استفاده مجدد در فرایندهای تشکیل و تجزیه هیدرات را دارا می‌باشند، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. آزمایش‌های محدودی بر روی مواد فوق انجام شده و نشان داده شده است که این مواد توانایی کاهش فشار تعادلی را دارند و بیشترین اثر آنها در نسبت استوکیومتری اتفاق می‌افتد که به ترتیب، این غلظت‌های وزنی ۳۷٪ و ۳۴٪ و ۳۴٪ می‌باشند [۵].

### ۳- سیستم مورد استفاده برای آزمایش

در این تحقیق دستگاهی برای اندازه گیری دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات ساخته شده است. این دستگاه دارای دو دریچه شیشه ای برای مشاهده درون راکتور می باشد. مقادیر دما و فشار داخل راکتور در هر لحظه بصورت برخط (online) توسط سنسورهایی به رایانه منتقل می شود. برای کنترل دمای سیستم از یک سیرکولاتور کنترل دار استفاده شده است. گاز مورد استفاده که درون کپسول می باشد، توسط اتصالات به راکتور متصل می گردد. شماتیک کلی دستگاه در شکل شماره ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: شمای کلی دستگاه اندازه گیری دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات

راکتور تشکیل هیدرات گازی، از یک لوله استیل دو جداره با طول تقریبی ۲۰ سانتیمتر و حجم ۷۹۰ سانتیمتر مکعب ساخته شده است که تا فشار تقریبی ۱۵۰ بار مورد استفاده قرار می گیرد. در داخل راکتور گاز و آب در تماس قرار می گیرند تا هیدرات تشکیل شود و در جداره خارجی لوله، سیال مبرد جریان می یابد تا دمای مورد نظر جهت تشکیل هیدرات تامین و کنترل شود. در قسمت بالای راکتور دو ورودی برای مایع و گاز تعبیه شده است و همچنین یک خروجی در کف راکتور برای خروج مایع در نظر گرفته شده است. دو حسگر دما درون یک غلاف فلزی در داخل راکتور قرار دارند و دمای درون راکتور را در دو ناحیه (فاز مایع و فاز گاز) اندازه گیری می کند و یک حسگر فشار در قسمت ورودی گاز تعبیه شده است. جهت همزدن مواد داخل راکتور از یک سیستم پره دار مغناطیسی استفاده شده که افت فشار را به حداقل می رساند. قسمت اصلی دستگاه که محفظه اصلی (راکتور) می باشد در شکل شماره ۲ نشان داده شده است.

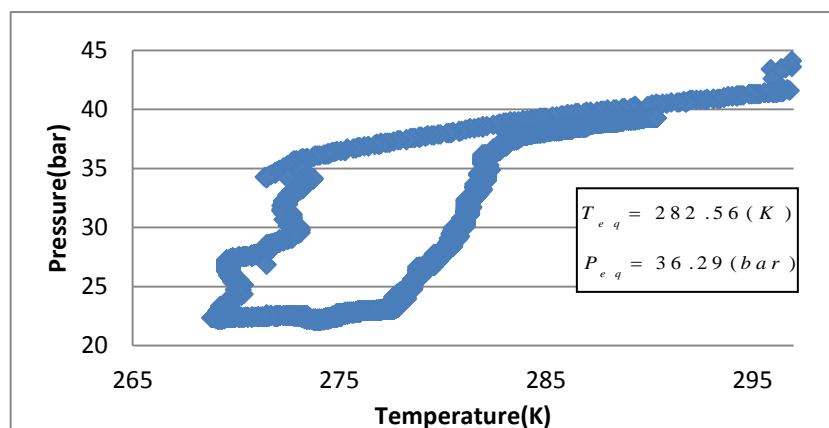


شکل ۲: رآکتور مورد استفاده برای تشکیل هیدرات

در روش حجم ثابت که مورد بررسی قرار می گیرد هم دما و هم فشار تغییر می کنند و حجم رآکتور ثابت می باشد. در این روش دمای محلول کاهش داده می شود که بدلیل حجم ثابت، فشار به آرامی کاهش می یابد و هیدرات تشکیل می شود. بعد از ثابت شدن فشار و تکمیل تشکیل هیدرات، دما به آرامی افزایش داده می شود تا هیدرات تجزیه شود. در نمودار دما-فشار، نقطه برخورد منحنی سرمایش و گرمایش، نقطه تجزیه هیدرات یا نقطه تعادلی هیدرات می باشد.

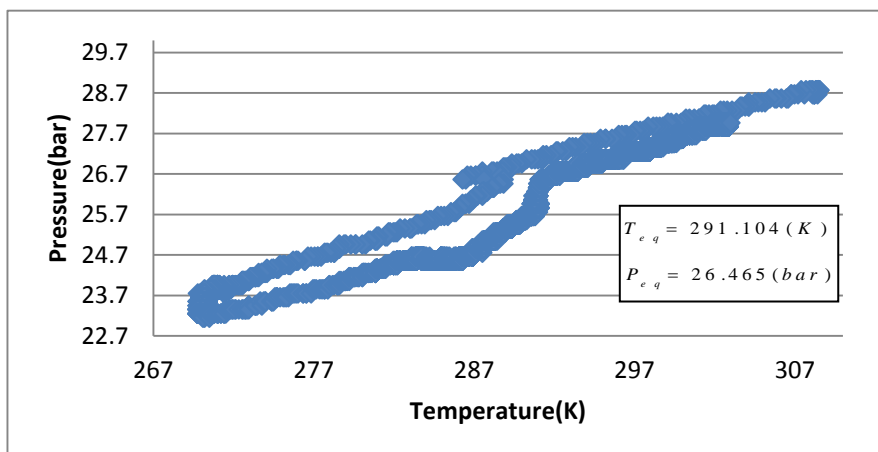
#### ۴- تفسیر نتایج

برای اطمینان از صحت نتایج آزمایشگاهی، سیستم گاز خالص کربن دی اکسید و آب در فشار اولیه ۴۴ بار و دمای محیط به رآکتور تزریق شد. منحنی فشار-دمای این سیستم در شکل شماره ۳ نشان داده شده است که نقطه تعادل به دست آمده با داده های آزمایشگاهی موجود در مراجع، که دمای تعادلی را ۲۸۲/۵۲ کلوین و فشار را ۴/۰۲ مگا پاسکال (۳۹/۶۷ بار) گزارش داده اند، همخوانی دارد [۶].



شکل ۳: منحنی فشار-دمای سیستم تشکیل هیدرات کربن دی اکسید

پس از اطمینان از دقت دستگاه، محلول ۴۰٪ وزنی TBAC را به رآکتور تزریق و فرآیند تشکیل هیدرات را با کاهش دما آغاز کرده و فرآیند تجزیه طی ۲۴ ساعت و به کندی صورت گرفت. پس از رسم نمودار فشار-دما، نقاط تعادلی را در فشارهای اولیه مختلف به دست آوردیم. در شکل شماره ۴ نقطه تعادلی در فشار اولیه ۲۸ بار بدست آمد. بدون تغییر غلظت در فشار بین ۱۰ تا ۳۰ بار، چندین آزمایش انجام شد و داده های تعادلی آنها، که در مراجع موجود نمی باشد ثبت و در جدول شماره ۱ گزارش شده است.



شکل ۴: منحنی فشار-دمای سیستم تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در غلظت ۴۰٪ بهبود دهنده در فشار اولیه ۲۸ بار

جدول ۱: داده های تعادلی برای سیستم تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در غلظت ۴۰٪ بهبود دهنده

دمای تعادلی (کلوین)	فشار تعادلی (بار)
۲۸۹/۳۱۴	۹/۵۱۴۵
۲۹۰/۳۸۷	۱۶/۱۳۴۳
۲۹۰/۷۹۷	۱۸/۹۴۲۷
۲۹۰/۸۹۹	۲۱/۷۵۱۱
۲۹۱/۱۰۴	۲۶/۴۶۵۲

نتایج نشان می دهد که با تغییر فشار اولیه ، دمای تعادلی تغییر بسیار کمی خواهد داشت و نمودار فشار-دمای بدست آمده دارای شیب بسیار کمی خواهد بود.

## ۵- نتیجه گیری

نیاز به گاز طبیعی در سراسر دنیا با کمترین هزینه سبب شده است که یک روش جدید برای ذخیره سازی و حمل گاز طبیعی به شکل هیدرات ظهور یابد. تکنولوژی تولید هیدرات یک پیشنهاد مناسب برای جایگزین شدن به جای تکنولوژی گاز طبیعی مایع شده، در شرایطی که حجم کمی از گاز باید جابه جا شود، می باشد .

نتایج به دست آمده نشان می دهد که افزودن بهبود دهنده های ترمودینامیکی نقاط تعادلی تشکیل هیدرات را به

شرایط محیطی نزدیک می‌کند که برای استفاده صنعتی بسیار مورد توجه است. تکرار آزمایش در دمای اولیه مختلف نشان داد که دمای اولیه بر شرایط تعادلی بی‌تأثیر است و نقاط تعادلی یکسان بدست آمد. با توجه به اینکه رفتار بهبود دهنده‌ها در حضور گازهای مختلف متفاوت می‌باشد پیشنهاد می‌گردد کار حاضر در حضور گازهای مختلف نظیر نیتروژن، متان، اتان، پروپان و سولفید هیدروژن در غلظت‌های مختلف بهبود دهنده انجام شود و مدل مناسب برای داده‌های تعادلی ارائه شود.

## مراجع

- [1] Eslamimanesh, A., Mohammadi, A., "Thermodynamic modeling of phase equilibria of semi-clathrate hydrates of  $CO_2, CH_4, or N_2 + \text{tetra-}n\text{-butylammonium bromide aqueous solution}$ ", Chemical Engineering Science, 2012.
- [2] Shifeng, L., Shuanshi, F., "Semiclathrate Hydrate Phase Equilibria for  $CO_2$  in the Presence of Tetra-*n*-butyl Ammonium Halide (Bromide, Chloride, or Fluoride)", J. Chem. Eng. Data, 2010.
- [3] Maekawa, T., "Equilibrium conditions of clathrate hydrates formed from xenon aqueous solutions of acetone, 1,4-dioxane and 1,3-dioxolane", Fluid Phase Equilibria, 2013.
- [4] Aladko, L.S., et al., "Clathrate hydrates of tetra butyl ammonium and tetraisoamyl ammonium halides". Journal of Structural Chemistry. 43, pp 990-994, 2002.
- [5] Oyama, H., et al., "Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals. Fluid Phase Equilibria". 234, pp 131-135, 2005.
- [6] Sloan, E.D., Koh, C.A. "Clathrate Hydrates of Natural Gases". 3rd ed.: CRC Press, Boca Raton, 2008.