

## داده های تعادلی هیدرات های شبه کلاتریت برای سیستم های تترا ان - بوتیل آمونیوم فلوراید + متان / دی اکسید کربن / نیتروژن

ابوالفضل محمدی<sup>۱</sup>، مهرداد منطقیان<sup>۲\*</sup>، علی حق طلب<sup>۲</sup>، امیر حسین محمدی<sup>۳</sup>، سید محمود موسوی صفوی<sup>۱</sup>، رضا درستی<sup>۱</sup>،  
محبوبه رحمتی آبکنار<sup>۱</sup>، سیده فرزانه بشارت<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>دانشجوی مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس تهران، دانشکده مهندسی شیمی  
<sup>۲</sup> هیئت علمی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس تهران، دانشکده مهندسی شیمی  
<sup>۳</sup> Institut de Recherche en Génie Chimique et Pétrolier (IRGCP), Paris Cedex, France

### چکیده

استفاده از نمک های آمونیوم در آب شرایط تشکیل هیدرات را به میزان زیادی تسهیل می کند. یکی از این نمک ها، تترا ان - بوتیل آمونیوم فلوراید (TBAF) است. در این تحقیق، داده های ترمودینامیکی تشکیل هیدرات در سیستم های آب + TBAF + متان / دی اکسید کربن / نیتروژن اندازه گیری شده است. داده های ترمودینامیکی برای این سیستم ها، در سه غلظت ۲، ۵ و ۱۵ درصد وزنی TBAF اندازه گیری و گزارش شده است. استفاده از TBAF دمای تشکیل هیدرات را به میزان زیادی افزایش می دهد. همچنین با افزایش غلظت TBAF دمای تعادلی تشکیل هیدرات افزایش پیدا می کند.

### کلمات کلیدی

شبه کلاتریت ها؛ هیدرات های گازی، TBAF؛ متان؛ دی اکسید کربن؛ نیتروژن

### نکات برجسته پژوهش

- اندازه گیری داده های تجزیه هیدرات های شبه کلاتریت TBAF + گاز
- با افزایش غلظت TBAF، دمای تجزیه هیدرات به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد.
- برای هر گاز و در هر غلظت از TBAF، دماهای تجزیه ی هیدرات نزدیک به یکدیگر می باشند.

## ۱- 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 مهمان درون حفرات شبکه آب (میزبان) که از طریق پیوند هیدروژنی بین مولکول های آب به وجود آمده است، گیر می افتند [۱]. در این نوع از هیدرات ها، مولکول های مهمان که درون حفرات قرار می گیرند در ساختار شبکه ای هیدرات شرکت نمی کنند.

در سال ۱۹۴۰، برای اولین بار ساختار های جدیدی از هیدرات ها توسط فولر و همکارانش کشف شد [۲]. ماهیت ساختاری هیدرات های کشف شده با هیدرات های گازی ساده تفاوت دارند. در این نوع از هیدرات ها، مولکول میهمان علاوه بر اینکه درون حفرات هیدرات قرار می گیرند، در ساختار شبکه ای هیدرات نیز شرکت می کنند. به همین دلیل به این ساختارها، شبه کلاتریت گفته می شود. موادی که هیدرات های شبه کلاتریت را تولید می کنند، نمک های تترا آلکیل آمونیوم می باشند. به این دلیل به این نوع هیدرات ها، هیدرات های یونی نیز گفته می شود [۳]. یکی از مهمترین ویژگی های این نوع از هیدرات ها، تسهیل قابل ملاحظه ای شرایط تشکیل هیدرات است. مرسوم ترین ساختار های هیدرات های شبه کلاتریت برای نمک های تترا ان- بوتیل آمونیوم، فوق ساختار مکعبی I (CSS-I)، ساختار چهار وجهی I (TS-I) و ساختار شش وجهی I (HS-I) می باشد [۳].

در مقاله ای حاضر شرایط ترمودینامیکی هیدرات های شبه کلاتریت تترا ان- بوتیل آمونیوم فلوراید (TBAF) در حضور گاز های متان، دی اکسید کربن و نیتروژن اندازه گیری شده است. هیدرات های کلاتریت یونی TBAF می تواند دو نوع ساختار مختلف داشته باشد [۳-۵] که این ساختارها و خواص آنها به صورت زیر است: ساختار CSS-I: عدد هیدرات ۲۹/۷ (TBAF.29.7H<sub>2</sub>O)؛ شبکه ای واحد کریستالی دارای شش حفره بزرگ نوع T (چهارده وجهی)، دو حفره کوچک نوع D (دوازده وجهی) و ۴۸ مولکول آب (6T.2D.48H<sub>2</sub>O). ساختار TS-I: عدد هیدرات ۳۲/۸ (TBAF.32.8H<sub>2</sub>O)؛ شبکه ای 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.164H<sub>2</sub>O). حفرات بزرگ در این ساختار ها توسط کاتیون تترا ان- بوتیل آمونیوم (TBA<sup>+</sup>) اشغال می شود و حفرات کوچک ۱۲ وجهی می تواند توسط مولکول های آب یا یک مولکول گازی کوچک میهمان پر شده و یا اینکه خالی بماند [۳-۵].

## ۲- آزمایش

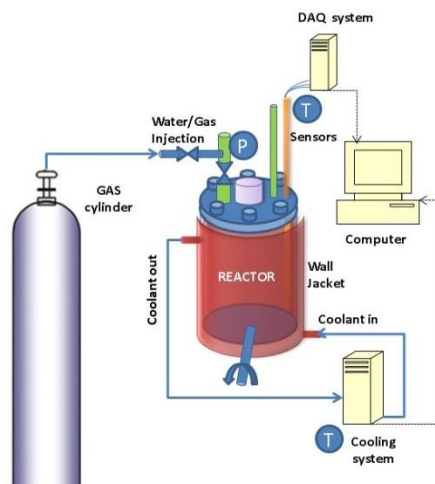
### ۲-۱- مواد مورد استفاده

گازهای متان با درجه خلوص ۹۹/۹۹۵، دی اکسید کربن با درجه خلوص ۹۹/۹ و نیتروژن با درجه خلوص ۹۹/۹۵ برای تشکیل هیدرات گازی استفاده شد. در آزمایش های تشکیل هیدرات آب مقطر مورد استفاده قرار گرفت. تترا ان- بوتیل آمونیوم فلوراید با فرمول شیمیایی (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>F<sup>-</sup> و خلوص ۹۸ درصد از شرکت فولیکا خریداری شد.

### ۲-۲- دستگاه

در شکل ۱ نمای کلی دستگاه به کار رفته نمایش داده شده است. مخزن اصلی هیدرات، از جنس استیل ضد زنگ، دو جداره، و دارای حجم مفید ۴۶۰ سانتی مترمکعب می باشد. از یک حمام قابل برنامه ریزی (ساخت شرکت louda آلمان مدل RE-106 با دقت ±۰/۱ K) حاوی آب + ضد یخ، برای کنترل دما استفاده شده است. یک سنسور دمای پلاتینی از نوع Pt-100 با دقت ±۰/۱ K برای اندازه گیری دمای داخل راکتور به کار گرفته شد. فشار مخزن با یک سنسور فشار از نوع BD با دقت حدود ۰/۰۱ مگاپاسکال اندازه گیری شد. تمامی مقادیر سنسورها در بازه های زمانی ۲۰ ثانیه در یک کامپیوتر شدند. از یک همزن الاکلنگی برای ایجاد اختلاط مناسب در مخزن اصلی تشکیل هیدرات استفاده شد. برای ایجاد خلأ درون سل، از یک

پمپ خلأ مدل JB (با قابلیت ایجاد خلأ تا فشار ۰/۰۸- مگاپاسکال) ساخت آمریکا استفاده شد.



شکل ۱: شماتیک دستگاه مورد استفاده برای تشکیل هیدرات

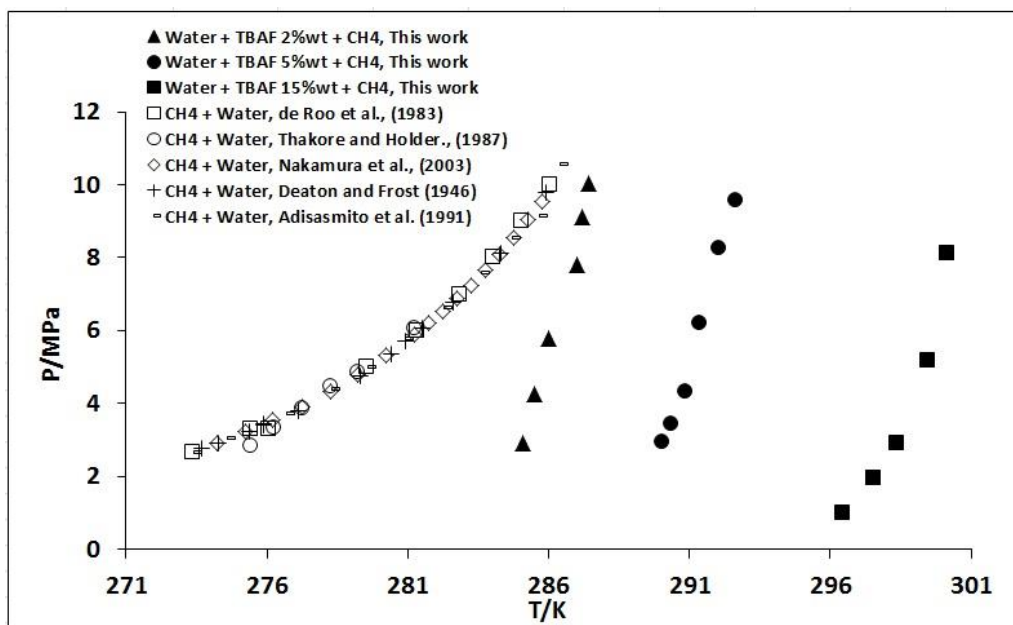
## ۲-۳- روش انجام آزمایش ها

برای به دست آوردن داده های تعادلی تجزیه ی هیدرات از روش هم حجم (isochoric) استفاده شده است. در ابتدا سل توسط یک سیستم چرخشی پیوسته به مدت یک ساعت با آب شهر شست و شو داده شد و سپس با آب مقطر آبکشی شد. ۱۰۰ سانتی متر مکعب محلول مورد نظر با غلظت های ۲، ۵ و ۱۵ درصد وزنی از TBAF آماده و به درون سل تزریق شد. پس از تزریق محلول مورد نظر، هوای داخل سل توسط یک پمپ خلأ خارج شد و فشار نسبی سل به ۰/۰۸- مگاپاسکال رسانده شد. گاز مورد نظر به سل تزریق شد و همزن الاکلنگی با سرعت ۲۵ دور بر دقیقه 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 دقیقه همزن در فشار نسبی صفر اتمسفر به کار گرفته شد و گاز تولیدی در این زمان، طی مراحل چند دقیقه ای از سل خارج شد. سپس به مدت ۵ دقیقه 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.

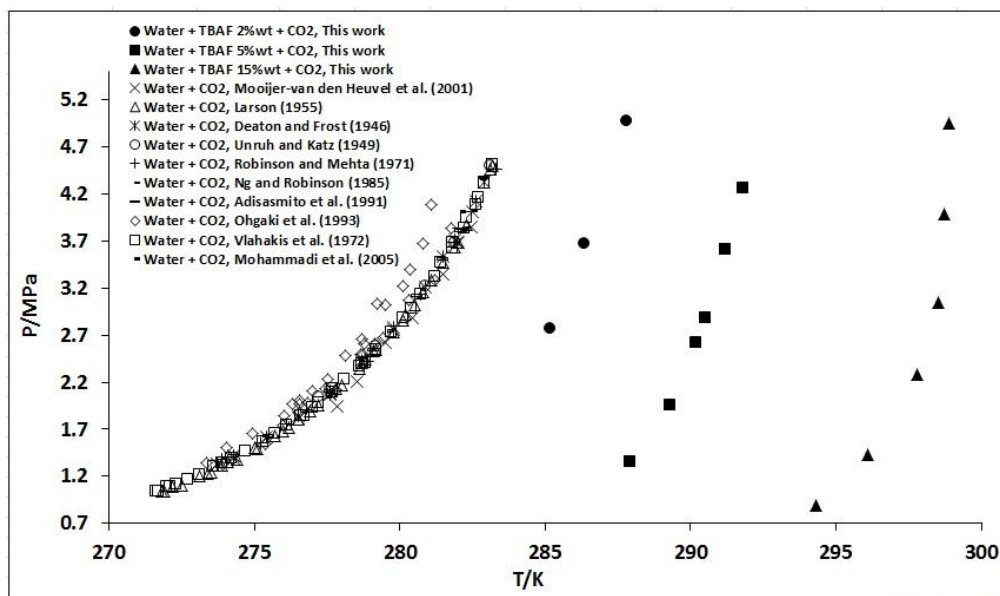
## ۴- نتایج و بحث

شکل های ۲، ۳ و ۴، دما و فشار تجزیه ی هیدرات های شبه کلاتریت را برای سیستم های آب + TBAF (۲، ۵ و ۱۵ درصد وزنی) + گاز (متان، دی اکسید کربن و نیتروژن) نشان می دهد. این داده ها به صورت جدول و در جدول ۱ آورده شده اند. همانطور که مشاهده می شود، استفاده از TBAF دمای تجزیه ی هیدرات را به میزان قابل توجهی افزایش می دهد. همچنین با افزایش غلظت TBAF دمای تشکیل هیدرات به میزان بیشتری افزایش می یابد. همچنین مشاهده می شود که برای هر سیستم و در هر غلظت از TBAF، در رنج وسیعی از فشارها، دماهای تعادلی دارای محدوده ی محدودی می باشند. به عنوان مثال برای سیستم آب + TBAF (۲ درصد وزنی) + متان در رنج فشاری ۲/۹- ۱۰ مگاپاسکال، تغییرات دمای تجزیه بین ۲۸۵/۱- ۲۸۷/۴ کلوین است. باریک بودن رنج دمایی به خاطر کم بودن ظرفیت ذخیره سازی گازها در این سیستم

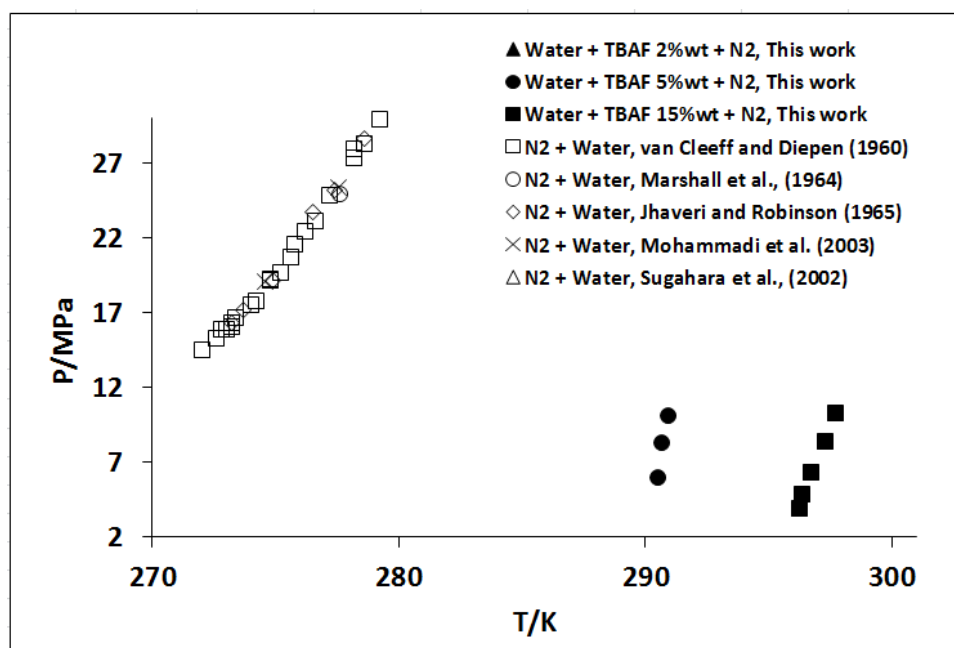
ها می باشد که نشان دهنده ی این است که تعداد کمی از حفرات دوازده وجهی توسط گاز پر شده است و تعداد زیادی از این حفرات خالی است و یا توسط مولکول های آب پر شده اند [۴].



شکل ۲: دما و فشار تجزیه ی هیدرات شبه کلاتریت برای سیستم آب + TBAF (۲، ۵ و ۱۵ درصد وزنی) + متان. نقاط توپر داده های آزمایشگاهی در کار حاضر را نشان می دهند و نقاط توخالی داده های آزمایشگاهی محققان مختلف برای سیستم آب + متان را نشان می دهند.



شکل ۳: دما و فشار تجزیه ی هیدرات شبه کلاتریت برای سیستم آب + TBAF (۲، ۵ و ۱۵ درصد وزنی) + دی اکسید کربن. نقاط توپر داده های آزمایشگاهی در کار حاضر را نشان می دهند و نقاط توخالی داده های آزمایشگاهی محققان مختلف برای سیستم آب + دی اکسید کربن را نشان می دهند.



شکل ۴: دما و فشار تجزیه ی هیدرات شبه کلاتریت برای سیستم آب + TBAF (۲ و ۱۵ درصد وزنی) + نیتروژن. نقاط توپر داده های آزمایشگاهی در کار حاضر را نشان می دهند و نقاط توخالی داده های آزمایشگاهی محققان مختلف برای سیستم آب + نیتروژن را نشان می دهند.

جدول ۱: دما و فشار تجزیه ی هیدرات شبه کلاتریت برای سیستم آب + TBAF (۲، ۵ و ۱۵ درصد وزنی) + گاز (متان، دی اکسید کربن و نیتروژن)

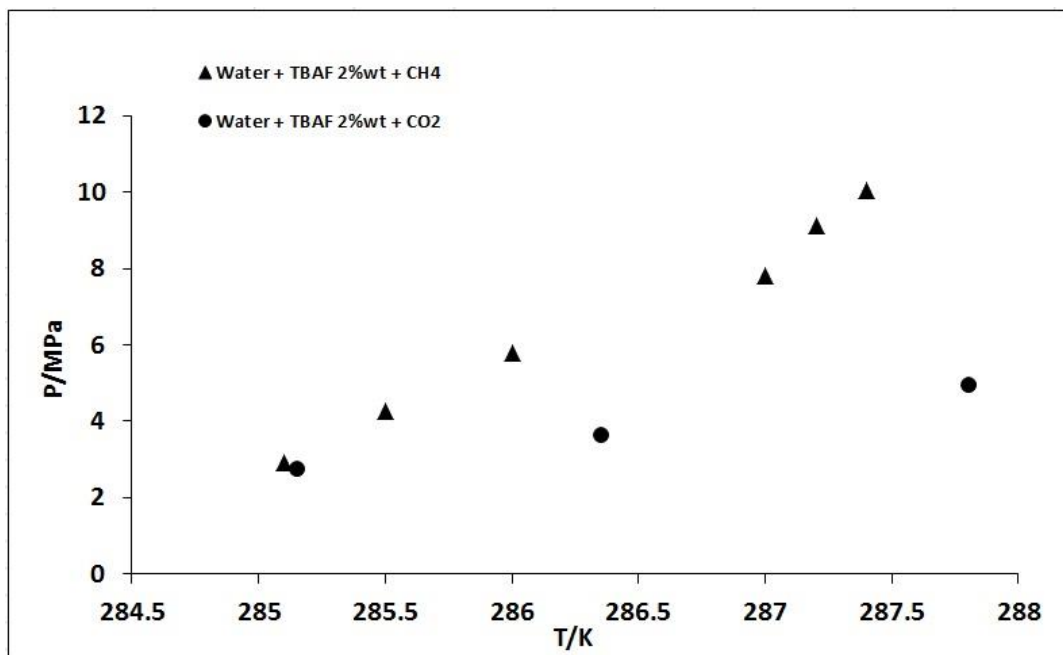
T/K	system	P/MPa
<b>Water + CH<sub>4</sub> + TBAF 2%wt</b>		
287.0		7.8
287.2		9.12
287.4		10.04
286.0		5.77
285.5		4.26
285.1		2.91
<b>Water + CH<sub>4</sub> + TBAF 5%wt</b>		
292.6		9.62
292		8.29
291.3		6.26
290.8		4.38
290.3		3.49
290		2.97
<b>Water + CH<sub>4</sub> + TBAF 15%wt</b>		
300.1		8.16
299.4		5.23
298.3		2.94
297.5		2.0
296.4		1.05
<b>Water + CO<sub>2</sub> + TBAF 2%wt</b>		
287.8		4.98
286.35		3.67
285.15		2.77

ادامه جدول ۱

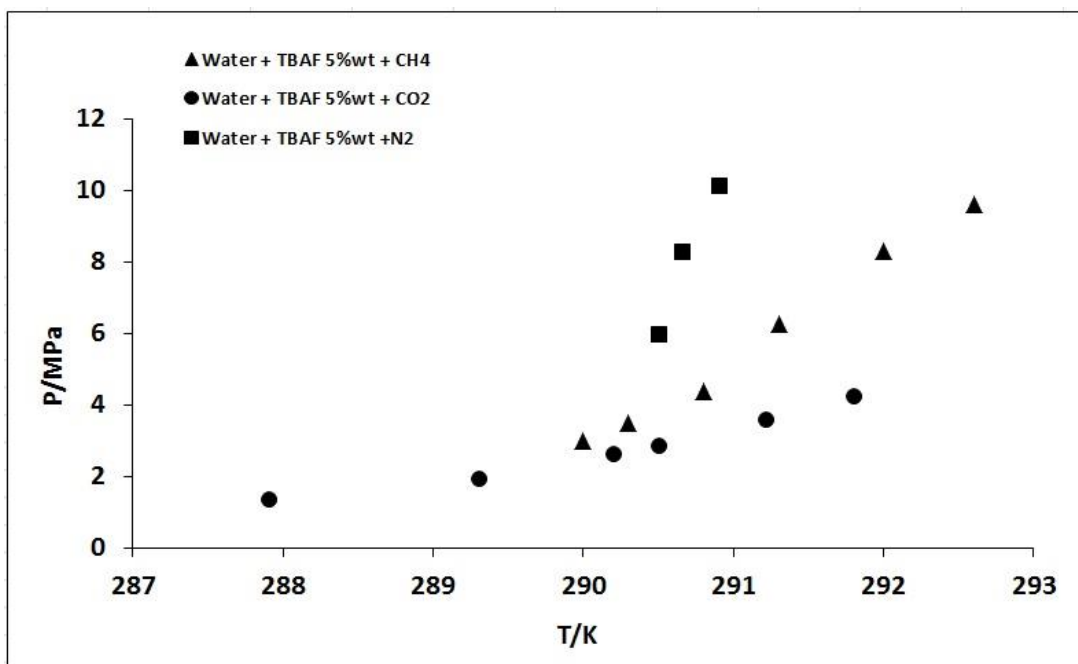
<b>Water + CO<sub>2</sub> + TBAF 5%wt</b>		
291.8		4.26
291.21		3.61
290.5		2.88
290.2		2.62
289.3		1.96
287.9		1.35
<b>Water + CO<sub>2</sub> + TBAF 15%wt</b>		
298.9		4.95
298.7		3.98
298.5		3.05
297.8		2.28
296.1		1.43
294.3		0.89
<b>Water + N<sub>2</sub> + TBAF 5%wt</b>		
290.9		10.15
290.65		8.28
290.5		6.0
<b>Water + N<sub>2</sub> + TBAF 15%wt</b>		
297.7		10.24
297.3		8.37
296.7		6.33
296.35		4.88
296.25		3.91

در شکل های ۵، ۶ و ۷، دما و فشار تجزیه ی هیدرات های شبه کلاتریت متان، دی اکسید کربن و نیتروژن در هر غلظت از TBAF با هم مقایسه شده اند. با توجه به شکل های ۶ و ۷، محدوده ی تغییرات دمای تجزیه ی هیدرات گاز نیتروژن نسبت به متان و دی اکسید کربن کمتر است که نشان دهنده ی پایین بودن مقدار گاز نیتروژن به دام افتاده در حفرات کوچک هیدرات شبه کلاتریت TBAF نسبت به دو گاز دیگر می باشد. مقایسه ی رنج تغییرات دمایی در این سه شکل نشان دهنده ی این است که گاز دی اکسید کربن که بیشترین رنج دمایی را دارد، دارای بالاترین محتوای گازی می باشد.

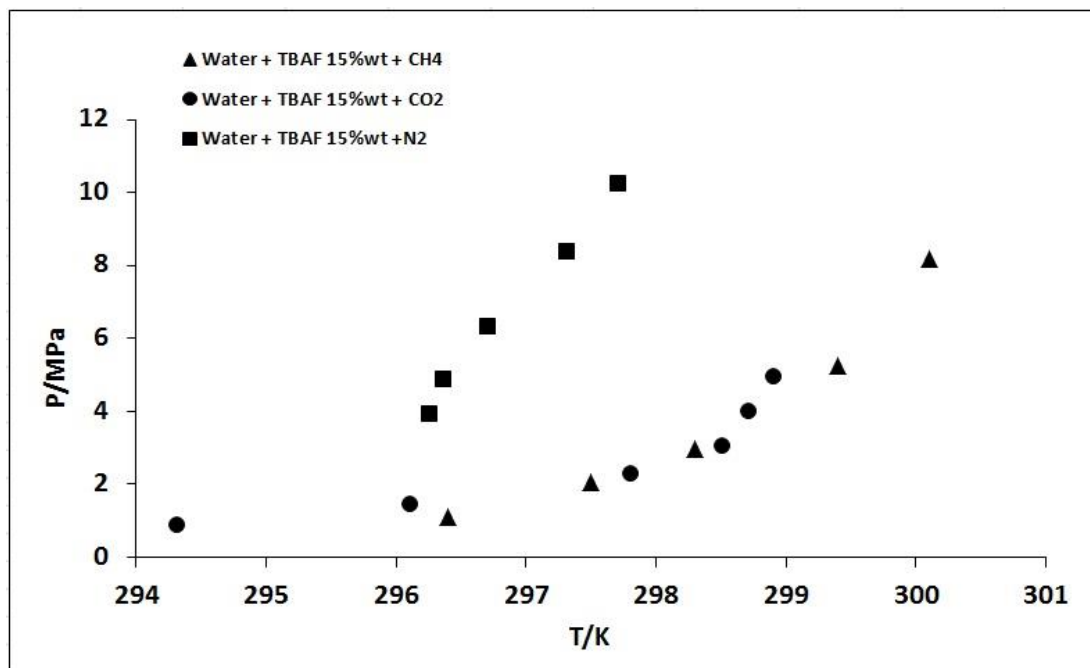
مقایسه ی شکل های ۵ و ۶ برای متان و دی اکسید کربن (غلظت های ۲ و ۵ درصد وزنی TBAF) نشان می دهد که دمای تجزیه ی ایزوباریک (دمای تجزیه در فشار ثابت) برای دی اکسید کربن بالاتر از متان است که این روند در هیدرات های ساده ی گازی نیز مشاهده می شود. اما همانطور که در شکل ۷ نیز مشاهده می شود، دمای تجزیه ی ایزوباریک برای گازهای متان و دی اکسید کربن در غلظت ۱۵ درصد وزنی TBAF نزدیک به یکدیگر می باشند. علت این پدیده را می توان بسیار پایین بودن محتوای گازی در این غلظت از TBAF دانست. مهمترین دلیل پایین بودن محتوای گازی هیدرات در غلظت های بالای TBAF، لزجت بالای محلول در غلظت های بالای TBAF می باشد که باعث افزایش کشش سطحی و در نتیجه کاهش میزان به دام افتادن گازها خواهد شد.



شکل ۵: دما و فشار تجزیه‌ی هیدرات‌های شبه کلاتریت متان و دی اکسید کربن در غلظت ۲ درصد وزنی TBAF



شکل ۶: دما و فشار تجزیه‌ی هیدرات‌های شبه کلاتریت متان، دی اکسید کربن و نیتروژن در غلظت ۵ درصد وزنی TBAF



شکل ۶: دما و فشار تجزیه‌ی هیدرات های شبه کلاتریت متان، دی اکسید کربن و نیتروژن در غلظت ۱۵ درصد وزنی TBAF

## ۷- نتیجه گیری

در این مقاله داده های تجزیه‌ی هیدرات های شبه کلاتریت TBAF برای سیستم های آب + TBAF (۲، ۵ و ۱۵ درصد وزنی) + متان/ دی اکسید کربن/ نیتروژن اندازه گیری شد و این داده ها با هیدرات های ساده‌ی گازی (هیدرات های کلاتریت) مقایسه شدند. استفاده از TBAF دمای تجزیه‌ی هیدرات های گازی را به مقدار قابل ملاحظه ای افزایش داد و با افزایش غلظت TBAF دمای تجزیه افزایش یافت. برای هر سیستم و در هر غلظت از TBAF، در رنج وسیعی از فشارها، دماهای تعادلی دارای محدوده‌ی محدودی است که علت آن پایین بودن محتوای گازی در هیدرات های شبه کلاتریت می‌باشد. محتوای گازی برای هیدرات شبه کلاتریت TBAF + نیتروژن نسبت به دو گاز متان و دی اکسید کربن کمتر بوده که باعث محدود شدن رنج تغییرات دمای تجزیه در این سیستم می‌شود. همچنین در غلظت های پایین TBAF، دمای تجزیه‌ی هیدرات سیستم TBAF + دی اکسید کربن نسبت به سیستم TBAF + متان بالاتر بوده که مشابه هیدرات های ساده‌ی گازی می‌باشد ولی در غلظت های بالای TBAF به علت لزجت زیاد محلول آبی، محتوی گازی به شدت کاهش یافته و باعث می‌شود دمای تجزیه برای این دو سیستم مقادیر نزدیکی داشته باشند.

## سپاسگزاری

بدین وسیله از شرکت ملی گاز ایران و همچنین ستاد ویژه توسعه فناوری نانو جهت حمایت مالی از این پروژه تقدیر و تشکر می‌شود.

## مراجع

- [1] Sloan, J.E.D., Koh, K.A., 2008. Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd ed. ed. CRC Press, Taylor & Francis Group.



- 
- [2] Fowler, D. L.; Loebenstein, W. V.; Pall, D. B.; Kraus, C. A. Some unusual hydrates of quaternary ammonium salts. *J. Am. Chem. Soc.* 1940, 62, 1140–1142.
- [3] 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 Incl Phenom Macrocycl Chem* (2010) 68:381–386.
- [4] Makino T., Yamamoto T., Nagata K., Sakamoto H., Hashimoto S., Sugahara T. and Ohgaki K. Thermodynamic stabilities of tetra-nbutyl ammonium chloride + H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, or C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> semiclathrate hydrate systems. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2010; 55 (2): 839-841.
- [5] McMullan, R.K., Bonamico, M., Jeffrey, G.A.: Polyhedral clathrate hydrates. V. Structure of tetra-n-butyl ammonium fluoride hydrate. *J. Chem. Phys.* 39(12), 3295–3310 (1963).
- [6] Mayoufi N., Dalmazzone D., Furst W., Delahaye A. and Fournaison L., CO<sub>2</sub> Enclathration in Hydrates of Peralkyl-(Ammonium/Phosphonium) Salts: Stability Conditions and Dissociation Enthalpies, *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 1271–1275.