

مطالعه آزمایشگاهی تشکیل هیدرات نیمه کلاتریت متان در حضور مایع یونی تترا بوتیل آمونیوم برماید

حمیده ایران نژادپاریزی^۱، جعفر جوانمردی^{۲*}، حسین پرهیزگار^۳، امیرحسین محمدی^۴، علی اسلامی منش^۵

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

^۲ دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

^۴ دانشگاه پاریس تک، فرانسه

^۵ دانشگاه کلارکسون، نیویورک، آمریکا

چکیده

تشکیل هیدرات های گازی علاوه بر ضررها، فوایدی همچون جداسازی، انتقال و ذخیره سازی گاز نیز دارد. بنابراین تعیین تسریع کننده مناسب برای تشکیل هیدرات گازی به اندازه یافتن بازدارنده، حائز اهمیت است. یکی از تسریع کننده های ترمودینامیکی، تترا بوتیل آمونیوم برماید (TBAB) می باشد. این نمک به دلیل قیمت مناسب و نداشتن اثرات مخرب زیست محیطی، یکی از پرکاربردترین نمک هایی است که در زمینه تشکیل ساختار هیدرات نیمه کلاتریت مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. در این کار، شرایط تعادلی تشکیل هیدرات نیمه کلاتریت برای سیستم متان+تترا بوتیل آمونیوم برماید (۴/۹۲ درصد وزنی)+آب بررسی شده است. این آزمایش ها در سلول فشار بالا و با روش جستجوی فشار، در محدوده دمایی (۲۸۷-۲۸۳ K) و تا فشار ۶۰ بار اندازه گیری شده اند. نتایج نشان می دهد که این مایع یونی نمودار تعادلی تشکیل هیدرات متان را به سمت فشار کمتر و دمای بیشتر هدایت می کند. در پایان، برای اطمینان از نتایج آزمایش ها، آنها را با داده های موجود در منابع علمی، مقایسه کرده و تطابق قابل قبولی مشاهده شده است.

کلمات کلیدی

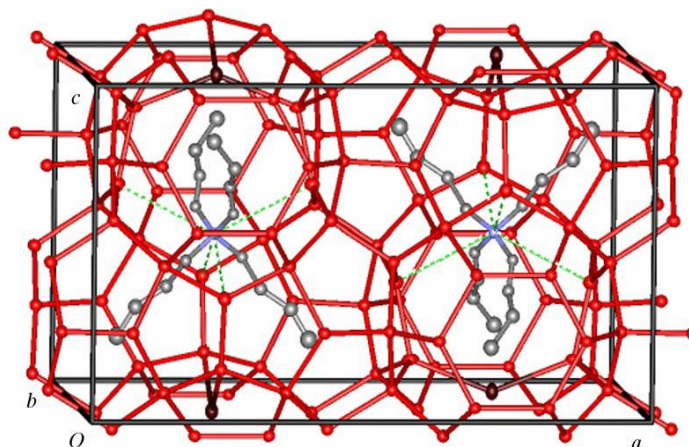
مطالعه آزمایشگاهی، هیدرات گازی، نیمه کلاتریت، متان، تترا بوتیل آمونیوم برماید.

نکات برجسته پژوهش

- داده های آزمایشگاهی هیدرات نیمه کلاتریت متان در حضور TBAB اندازه گیری شده است.
- نتایج، با داده های ارائه شده در منابع علمی، هم خوانی قابل قبولی دارد.
- از این نتایج، می توان در زمینه مدل سازی هیدرات و همچنین ذخیره سازی گاز متان استفاده کرد.

۱- مقدمه

هیدرات های گازی جامدهای کریستالی هستند که در صورت وجود آب و گاز و شرایط دمایی و فشاری مناسب تشکیل می شوند. نقش مولکول های آب در تشکیل هیدرات، این است که با پیوندهای هیدروژنی خود، حفره هایی می سازند که مولکول های گاز درون آن ها به دام می افتند. شرایط مناسب برای تشکیل هیدرات عموماً در دماهای پایین و فشارهای بالا اتفاق می افتد. سه ساختار متداول I، II و H برای هیدرات وجود دارد. ساختار های موجود شامل ترکیبی از چندین نوع حفره هستند و بسته به مولکول های گازی به دام افته، یکی از این ساختارها ایجاد می شوند. به طور مثال متان، اتان، کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید ساختار I را تشکیل می دهند. یکی از ساختارهای غیر معمول هیدرات توسط نمک های تترا آلکیل آمونیوم شکل می گیرد. هیدرات این نمک ها، در ابتدا توسط فولر و همکاران (۱۹۴۰) شناسایی شد و سپس مک مولان و جفری (۱۹۵۹) و دایادین و همکاران (۱۹۸۸) با استفاده از اشعه ایکس آزمایشاتی روی آن انجام دادند. هیدرات تترا بوتیل آمونیوم برماید (TBAB) نیمه کلتریت می باشد. این نامگذاری به این دلیل است که بخشی از حفره های ساخته شده با مولکول های آب، توسط مولکول بزرگ تترا بوتیل آمونیوم برماید شکسته می شود [۱]. کاتیون تترا بوتیل آمونیوم به دلیل بزرگ بودن، شبکه کریستالی را می شکند و در مرکز چهار حفره بزرگ قرار می گیرد و آنیون برم در ساختار حفره، با مولکول های آب پیوند برقرار می کند. در شکل ۱، یک سلول واحد از این هیدرات دیده می شود که هر یک از کاتیون های تترا بوتیل آمونیوم در مرکز چهار حفره قرار گرفته است. قسمت هایی از حفره ها که شکسته شده اند، با خط چین نمایش داده شده است و اتم های برم به صورت کره های تیره رنگ می باشند [۲].



شکل ۱: یک سلول واحد از هیدرات نیمه کلتریت تترا بوتیل آمونیوم برماید [۲]

هیدرات تترا بوتیل آمونیوم برماید می تواند، مولکول های گازی کوچکی مانند متان، هیدروژن و نیتروژن را در حفره کوچک خود جای دهد. این نوع هیدرات، دو ساختار A و B دارد که عدد هیدرات آنها به ترتیب ۲۶ و ۳۸ می باشد. این بدین معنی است که به طور مثال برای نوع B، یک مولکول TBAB و ۳۸ مولکول آب، کریستال هیدرات را تشکیل می دهند. دمای ذوب هیدرات های نوع A و B به ترتیب ۲۸۵/۳۵ و ۲۸۳ کلوین می باشد. با توجه به دمای سیستم و نسبت جرمی TBAB به آب در محلول، یکی از ساختارهای نیمه کلتریت ایجاد می شود. برای هر دو نوع ساختار هیدرات نیمه کلتریت، یک سلول واحد از دو مولکول TBAB ساخته می شود. در جدول ۱، خصوصیات هندسی هیدرات نیمه کلتریت برای یک سلول واحد آورده شده است [۲،۳،۴].

جدول ۱: خصوصیات هندسی هیدرات نیمه کلاتریت [۲،۳]

ساختار نیمه کلاتریت			ساختار هیدرات
حفره بزرگ	حفره بزرگ	حفره کوچک	اندازه حفره
۵ ^{۱۲۶۳}	۵ ^{۱۲۶۲}	۵ ^{۱۲}	نوع حفره
۴	۴	۶	تعداد حفره موجود در ساختار
۵۲			تعداد مولکول های آب در نوع A
۷۶			تعداد مولکول های آب در نوع B

تترا بوتیل آمونیوم برماید، به عنوان تسریع کننده در فرآیندهای انتقال، ذخیره سازی و جداسازی گاز با استفاده از تکنولوژی هیدرات، مورد استفاده قرار می گیرد. برای سیستم متان و تترا بوتیل آمونیوم برماید، اولین داده های تعادلی هیدرات نیمه کلاتریت، توسط لی و همکاران^۱ [۵] در سال ۲۰۰۷ اندازه گیری شد. سپس ارجمندی و همکاران^۲ [۶] در همان سال و بعد از آن اوایاما و همکاران^۳ [۷] در سال ۲۰۰۸ داده های خود را ارائه کردند. در سال ۲۰۰۹ محمدی و ریچون^۴ [۸] و در سال ۲۰۱۰ سان و سان^۵ [۹] داده های اندازه گیری شده خود را گزارش کردند. در ادامه لی و همکاران^۶ [۱۰] در سال ۲۰۱۱ و بعد از آن محمدی و همکاران^۷ [۱۱] در همان سال به تحقیقات آزمایشگاهی در این زمینه پرداختند. به دلیل افزایش ظرفیت ذخیره سازی و تشکیل هیدرات متان در فشار اتمسفریک و پایداری آن در دماهای بالاتر در حضور افزودنی تترا بوتیل آمونیوم برماید، این تحقیقات اهمیت ویژه ای پیدا کرده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

متان با خلوص ۹۹/۹۵٪ از شرکت Air product تهیه شده است. تترا بوتیل آمونیوم برماید با خلوص بیش از ۹۹٪ از شرکت Merck آلمان مورد استفاده قرار گرفته است. برای تهیه آب مورد نیاز برای تشکیل هیدرات، از دستگاه تقطیر استفاده شده است.

۲-۲- تجهیزات آزمایشگاهی

برای محاسبه داده های تعادلی، راکتوری از جنس فولاد ضد زنگ SS-316 وجود دارد که تا فشار ۱۵۰ بار می تواند تحمل کند. حجم داخلی مورد استفاده برای تزریق مواد به درون راکتور، ۷۵ سی سی می باشد. دریچه هایی شیشه ای نیز به منظور مشاهده درون سلول تعادلی، روی دستگاه در نظر گرفته شده است. درون این سلول یک همزن مغناطیسی قرار دارد که با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه می چرخد. در شکل ۲، نمایی از این سلول تعادلی نشان داده شده است.

¹ Li et al.

² Arjmandi et al.

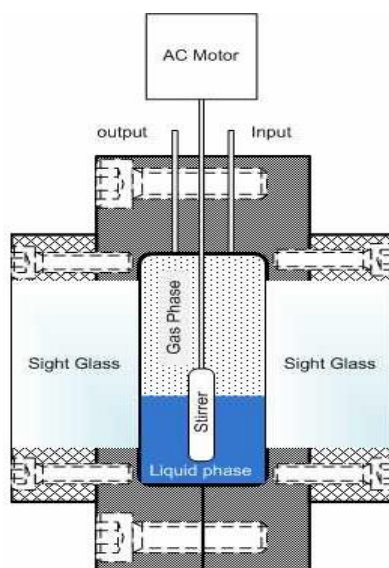
³ Oyama et al.

⁴ Mohammadi and Richon

⁵ Sun and Sun

⁶ Lee et al.

⁷ Mohammadi et al.



شکل ۲: سلول تعادلی مورد استفاده

یک حمام الکل، برای کنترل دمای سیستم تعبیه شده است که قابلیت برنامه ریزی با دقت ± 0.1 کلوین را دارد. فشار سیستم نیز توسط یک ترانسمیتر کنترل می گردد. داده های آزمایشگاهی هر چند ثانیه به وسیله یک رابط به کامپیوتر انتقال داده و ذخیره می شوند. شکل ۳، نمای کلی از تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده را نشان می دهد. در این شکل، اجزای سیستم شامل سلول تعادلی، حمام الکل، سیستم هوشمند کنترل دما، دستگاه کامپیوتر جهت ذخیره سازی اطلاعات، پمپ خلاء، سنسور های تعیین فشار و دما، کپسول های گاز و اتصالات نمایش داده شده است.

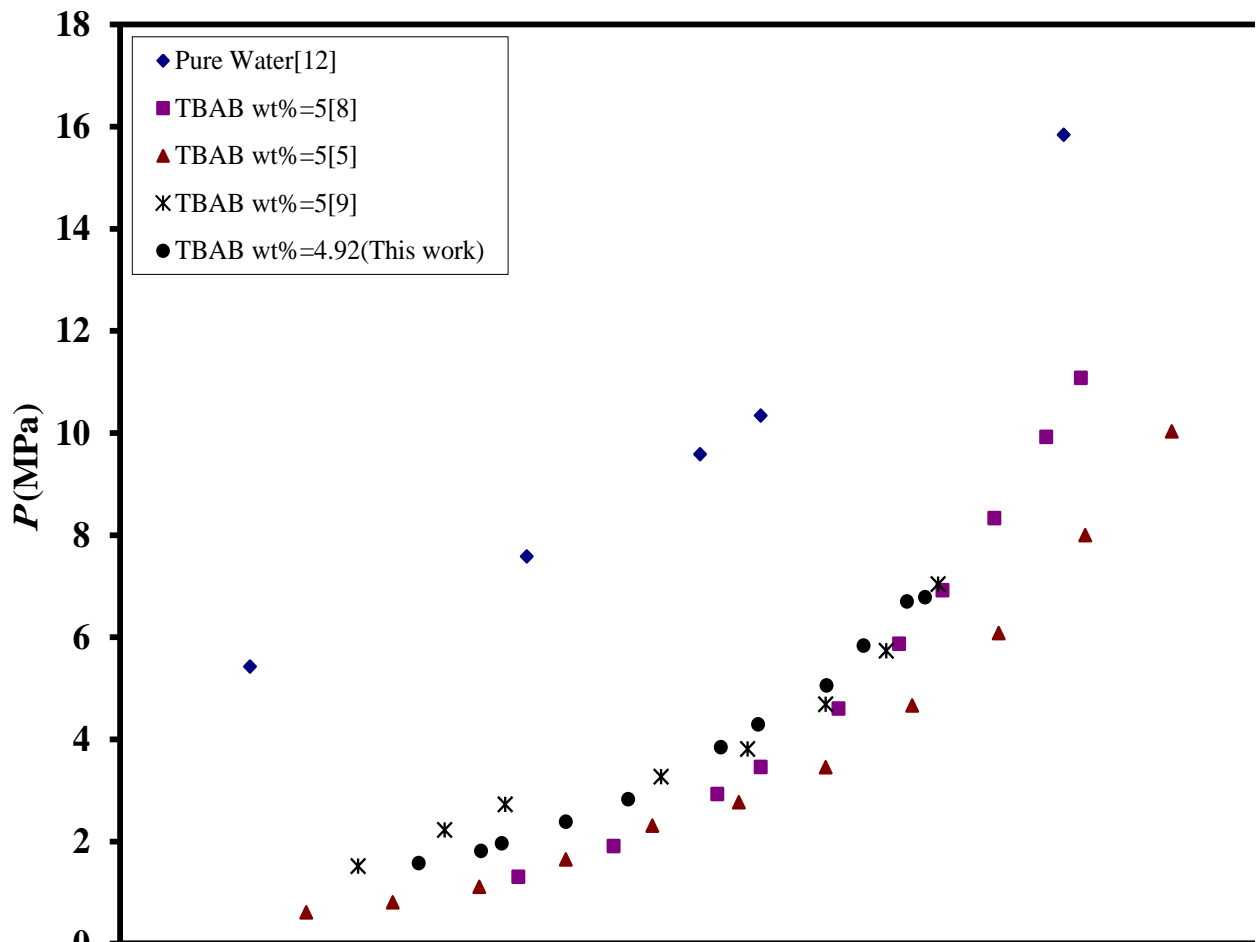
۳-۲- نحوه انجام آزمایش

ابتدا سلول تعادلی را با آب مقطر شسته و کاملاً آن را خشک می کنیم. سپس محلول آبی ۴/۹۲ درصد وزنی TBAB را با اندازه گیری وزن مقدار مشخصی از آن توسط ترازو، تهیه می کنیم و با توجه به اینکه این نمک قابلیت انحلال بالایی در آب دارد، نیازی به استفاده از همزن برای انحلال کامل نمی باشد. قبل از اینکه محلول مورد نظر را به دستگاه تزریق کنیم، هوای درون راکتور را توسط پمپ خلا، تخلیه می کنیم. بعد از تزریق ۳۰ سی سی از محلول آبی حاوی تترا بوتیل آمونیوم برماید، با باز کردن شیر مربوط به سیلندر حاوی گاز متان، فشار سیستم را تنظیم می کنیم. سپس دمایی را که به اندازه کافی از نقطه تعادلی تشکیل هیدرات دور باشد، انتخاب می کنیم و دما را به آرامی کاهش می دهیم تا زمانی که با تشکیل هیدرات در دمای ثابت، فشار به طور ناگهانی افت کند. سپس برای تجزیه هیدرات نیمه کلاتریت تشکیل شده، دما را با سرعت 0.1 کلوین در ساعت افزایش می دهیم و در هر مرحله، دما را به اندازه کافی ثابت نگه می داریم تا در سلول، تعادل حاصل گردد. در طول تجزیه کریستال های هیدرات، با افزایش دما، فشار سیستم هم به دلیل آزاد شدن مولکول های گاز از شبکه های کریستالی، زیاد می شود. با این حال، بعد از گذشت زمان معینی، افزایش دما تاثیر محسوسی روی فشار نمی گذارد، زیرا تمام مولکول های گاز از فاز هیدرات جدا شده اند. در نتیجه، زمانی که شیب نمودار فشار-دما به طور ناگهانی تغییر کند، نقطه تجزیه هیدرات پدیدار می شود. این اطلاعات مربوط به تغییرات دما و فشار در کامپیوتر ثبت می شود.

۳- نتایج

در شکل ۳، داده های تعادلی اندازه گیری شده در این کار، با داده های ارائه شده توسط دیگر محققین مقایسه شده است و همانطور که در شکل می بینید، نتایج قابل قبولی حاصل شده است. تترا بوتیل آمونیوم برماید نمودار تعادلی هیدرات متان را به

سمت فشار کمتر و دمای بیشتر تغییر داده است. این همان اثر تسریع کننده های ترمودینامیکی است که باعث می شوند هیدرات در شرایط مناسب تری از دما و فشار تشکیل شود.



شکل ۳: نقاط آزمایشگاهی تجزیه هیدرات متان در حضور تترا بوتیل آمونیوم بر مایند

۴- نتیجه گیری

در این کار داده های تعادلی هیدرات نیمه کلاتریت متان در حضور محلول آبی با ۴/۹۲ درصد وزنی تترا بوتیل آمونیوم بر مایند گزارش شده است. نتایج نشان می دهد که داده ها با داده های دیگر محققین هماهنگی خوبی دارند. با توجه به اینکه نمک TBAB، با شکستن قسمتی از حفره ها، درون آنها قرار می گیرد، ظرفیت ذخیره سازی هیدرات های گازی را افزایش می دهد. همچنین تشکیل هیدرات گازی در شرایط فشار پایین تر و دمای بالاتر موجب کاهش هزینه ها در زمینه ذخیره سازی و جداسازی گازها می شود. پس مطالعه و تحقیقات بیشتر در این زمینه و یافتن تسریع کننده مناسب بسیار سودمند است.

مراجع

- [1] Sloan, E. D. Koh, C. A., "*Clathrate Hydrates of Natural Gases*", 3rd ed., CRC Press, New York, 2008.
- [2] Shimada, W.; Shiro M.; Kondo, H.; Takeya, S.; Oyama, H.; Ebinuma, T.; Narita, H. "*Tetra-n-butyl ammonium bromide - water (1/38)*", *Acta Crystallogr*, Vol. C61, pp. o65-o66, 2005.
- [3] Sizikov, Artem A. Manakov, Andrey Yu. Rodionova, Tatyana V., "*Methane Capacity of Double Tetrabutylammonium Bromide + Methane Ionic Clathrate Hydrates*", *Energy Fuels*, Vol. 26, pp. 3711-3716, 2012.
- [4] Hughes, Thomas J. Marsh, Kenneth N., "*Methane Semi-Clathrate Hydrate Phase Equilibria with Tetra-n-butylammonium Fluoride*", *J. Chem. Eng. Data*, pp. A-G, 2011.
- [5] Li, Dong-Liang. Du, Jian-Wei. Fan, Shuan-Shi. Liang, De-Qing. Li, Xiao-Sen. Huang, Ning-Sheng. "*Clathrate Dissociation Conditions for Methane + Tetra-n-butyl Ammonium Bromide (TBAB) + Water*", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 52, pp. 1916-1918, 2007.
- [6] Arjmandi, M. Chapoy, A. Tohidi, B. "*Equilibrium data of hydrogen, methane, nitrogen, carbon dioxide, and natural gas in semi-Clathrate hydrates of tetrabutyl ammonium bromide*", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 52, pp. 2153-2158, 2007.
- [7] Oyama, H. Ebinuma, T. Nagao, J. Narita, H. Shimada, W., "*Phase Behavior of TBAB Semiclathrate Hydrate Crystal Under Several Vapor Components*", *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH)*, Vancouver, Canada, 2008.
- [8] Mohammadi, A. H. Richon, D., "*Phase equilibria of semiclathrate hydrates of tetra-n-butylammonium bromide + hydrogen sulfide and tetra-n-butylammonium bromide + methane*", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 55, pp. 982-984, 2010.
- [9] Sun, Z. G. Sun, L., "*Equilibrium conditions of semi-clathrate hydrate dissociation for methane + tetra-n-butyl ammonium bromide*", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 55, pp. 3538-3541, 2010.
- [10] Lee, S. Park, S. Lee, Y. Lee, J. Lee, H. Seo, Y., "*Guest Gas Enclathration in Semiclathrates of Tetra-n-butylammonium Bromide: Stability Condition and Spectroscopic Analysis*", *Langmuir*, Vol. 27, pp. 10597-10603, 2011.
- [11] Mohammadi A. H. Eslamimanesh, A. Belandria, V. Richon, D., "*Phase Equilibria of Semiclathrate Hydrates of CO₂, N₂, CH₄, or H₂ + Tetra-n-butylammonium Bromide Aqueous Solution*", *J. Chem. Eng. Data*, pp. A-K, 2011.
- [12] Mohammadi, A.H. Anderson, R. Tohidi, B., "*Carbon monoxide clathrate hydrates: Equilibrium data and thermodynamic modeling*", *J. AIChE*, Vol. 51, pp. 2825-2833, 2005.