

## ارائه مدل جدید برای پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات نیمه کلاتریت

حسین پرهیزگار<sup>۱</sup>، جعفر جوانمردی<sup>۲\*</sup>، حمیده ایران نژادپاریزی<sup>۳</sup>  
علی اسلامی منش<sup>۴</sup>، امیرحسین محمدی<sup>۵</sup>، محمود مشفقیان<sup>۶</sup>

<sup>۱</sup>دانشجوی کارشناسی ارشد بخش مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه صنعتی شیراز، ایران  
<sup>۲</sup>دانشیار بخش مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه صنعتی شیراز، ایران  
<sup>۳</sup>دانشگاه کلارکسون، نیویورک، آمریکا  
<sup>۴</sup>دانشگاه پاریس تک، پاریس، فرانسه  
<sup>۵</sup>شرکت جان کمپ بل، نورمن، اکلاهاما، آمریکا

### چکیده

در این مقاله، با استفاده از تئوری وندر والس پلاتو و معادله ضریب اکتیویته پتزر و مایورگا به پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات نیمه کلاتریت نمک تترا بوتیل آمونیوم برماید در حضور متان، دی اکسید کربن و نیتروژن، نمک تترا بوتیل آمونیوم کلراید در حضور متان و دی اکسید کربن، نمک تترا بوتیل آمونیوم فلوراید در حضور دی اکسید کربن پرداخته شده است. برای مدلسازی هیدرات نیمه کلاتریت ها روش جوانمردی و همکاران برای محاسبه شرایط تشکیل هیدرات در حضور الکترولیت ها توسعه داده شده است. نتایج این مدل در پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات نیمه کلاتریت با داده های آزمایشگاهی تطابق خوبی را دارد.

### کلمات کلیدی

هیدرات نیمه کلاتریت، تترا بوتیل آمونیوم برماید، تترا بوتیل آمونیوم کلراید، تترا بوتیل آمونیوم فلوراید، الکترولیت

### نکات برجسته پژوهش

- ارائه یک مدل جدید برای پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات نیمه کلاتریت
- عدم نیاز به داده های کریستالوگرافی هیدرات نیمه کلاتریت در این مدل
- توسعه ها روش جوانمردی و همکاران برای محاسبه شرایط تشکیل هیدرات در حضور الکترولیت ها برای هیدرات نیمه کلاتریت ها



## ۱- مقدمه

هیدرات های نیمه کلتریت<sup>۱</sup>، ترکیبات کریستال غیر استوکیومتری هستند [۱-۲]. برخلاف هیدرات های کلتریت که در آن ها مولکول های مهمان فقط در حفره ها می توانند حضور پیدا کنند (یا به عبارتی هیچ پیوندی با مولکول های آب تشکیل نمی دهند)، در هیدرات های نیمه کلتریت مولکول های مهمان علاوه بر حضور در حفره ها، در ساختار شبکه هیدرات نیز مشارکت دارند [۳]. مولکول های آب با آنیون نمک هایی مانند نمک های تترا آلکیل آمونیوم<sup>۲</sup>، نمک های تترا آلکیل فسفونیوم<sup>۳</sup> و نمک های تری آلکیل سولفونیوم<sup>۴</sup>، که به طور عمده این آنیون هالید می باشد یک ساختار شبکه ای را تشکیل می دهند [۲].

۴-۶. کاتیون بزرگ و زنجیره ای به دلیل حجم بالا، با شکستن چند حفره، حفره های بزرگی را به وجود می آورند و با اشغال حفره های بزرگ نقش مولکول مهمان را ایفا می کند. داویدسون<sup>۵</sup> در سال ۱۹۷۳ این شکسته شدن شبکه آب به وسیله مراکز کاتیون ها و آنیون ها در ترکیبات هیدرات را به عنوان ترکیبات نیمه کلتریت نامگذاری نمود [۷].

فاولر و همکاران<sup>۶</sup> در سال ۱۹۴۰ هیدرات نیمه کلتریت نمک های تترا بوتیل آمونیوم و تترا ایزو پنتیل آمونیوم<sup>۷</sup> را کشف کردند [۸]. نمک های تترا آلکیل فسفونیوم (جفری<sup>۸</sup> و مک مولان و همکاران<sup>۹</sup>) [۵-۶]، تری آلکیل سولفونیوم (برسکنز<sup>۱۰</sup> و همکاران) [۹]، و تری آلکیل فسفین<sup>۱۱</sup> (آلکسیف<sup>۱۲</sup> و گاتیلوف<sup>۱۳</sup>) [۱۰] به ترتیب به وسیله کریستال شناسی با اشعه ایکس<sup>۱۴</sup> به عنوان ترکیبات نیمه کلتریت شناخته شدند. بدین ترتیب جفری و مک مولان و همکاران اولین مطالعات روی نیمه کلتریت ها را منتشر کردند.

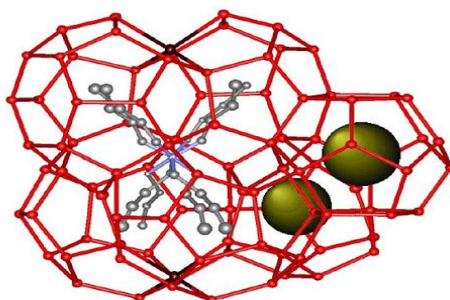
در این ساختارها سایت های شبکه آب به وسیله مراکز کاتیون ها و آنیون ها جایگزین می شود و حفره های بزرگ و کوچک را به وجود می آورند. حفره های بزرگ تر مانند، تتراکایدکاهدرا<sup>۱۵</sup> (۶۲ ۵۱۲)، پنتاکایدکاهدرا<sup>۱۶</sup> (۶۳ ۵۱۲) یا هگزاکایدکاهدرا<sup>۱۷</sup> (۶۴ ۵۱۲) که ممکن است به وجود آید توسط شاخه آلکیل دار اشغال می شود. حفره های کوچک دودکاهدرا<sup>۱۸</sup> (۵۱۲) بین این حفره های بزرگ قرار دارند [۲]. نوع ساختار هیدرات های نیمه کلتریت به غلظت و نوع نمک وابسته است. به عنوان مثال نمک تترا بوتیل آمونیوم برماید عموماً دارای دو ساختار است که ساختار یک و دو دارای به ترتیب دارای عدد هیدرات ۲۶ و ۳۸ می باشند [۱۱-۱۲]. در جدول (۱) زیر تعدادی از نمک های که در تشکیل ترکیبات نیمه کلتریت دارای ساختار متفاوتی هستند گزارش شده است.

جدول (۱). عدد هیدرات تعدادی از نمک های تشکیل دهنده ترکیبات نیمه کلتریت

منبع	عدد هیدرات	نمک
[۱۴-۱۱]	۳۸، ۳۶، ۳۲، ۲۶، ۲۴	تترا بوتیل آمونیوم برماید
[۱۳]	۳۸، ۳۲، ۲۷	تترا ایزوپنتیل آمونیوم فلوراید
[۱۶-۱۵]	۳۲ و ۳۰، ۲۴	تترا بوتیل آمونیوم کلراید

- 1 Semi-clathrates hydrates
- 2 Tetra alkyl-ammonium salts
- 3 Tetra alkyl-phosphonium salts
- 4 Tertiary Sulfonium salts
- 5 Davidson
- 6 Fowler et al.
- 7 Tetra isopentyl-ammonium salts
- 8 Jeffrey
- 9 McMullan and coworker
- 10 Beurskens et al.
- 11 Trialkylphosphine
- 12 Alekseev
- 13 Gatilov
- 14 X-ray crystallography
- 15 Tetrakaidecahedral
- 16 Pentakaidecahedral
- 17 Hexakaidecahedral
- 18 dodecahedral

در این نوع ترکیبات هر چه که سایز مولکولی آنیون با آب نزدیکی بیشتری داشته باشد فاز هیدرات پایدارتر خواهد شد. ترکیبات نیمه کلتریت در فشار اتمسفری و دماهایی تا حدود ۳۰ درجه سانتیگراد پایدار هستند. پایدارترین این نوع ترکیبات شامل کاتیون هایی مانند تترا بوتیل آمونیوم می باشد. تشدید کننده<sup>۱</sup> بودن زیاد نمک های تشکیل دهنده ترکیبات نیمه کلتریت یکی از دلایل مورد توجه قرار گرفتن این نوع ترکیبات است. به عنوان مثال لی و همکاران<sup>۲</sup> دریافتند که اضافه نمودن محلول ۵ درصد وزنی تترا بوتیل آمونیوم برماید به مخلوط گازی که شامل ۳۹,۲٪ دی اکسید کربن و ۶۰,۸٪ هیدروژن باعث می شود تا فشار تشکیل هیدرات در دمای ۲۷۸,۷۵ کلوین از ۱۱,۰۱ مگا پاسکال به ۰,۸۵ مگا پاسکال برسد. که این نشان از کاهش ۹۲,۳٪ فشار دارد [۱۷].



شکل (۱) ساختار هیدرات نیمه کلتریت نمک تترا بوتیل آمونیوم برماید با عدد هیدرات ۳۸ [۱۱]

ساختار هیدرات نیمه کلتریت نمک تترا بوتیل آمونیوم برماید با عدد هیدرات ۳۸ در شکل بالا را نشان داده شده است که در آن سایت های شبکه آب به وسیله آنیون ها جایگزین شده و شاخه آلکیل دار دو تا از حفره های (۵<sup>۱۲</sup> ۶<sup>۲</sup>) و دو تا از حفره های (۵<sup>۱۲</sup> ۶<sup>۳</sup>) را اشغال می کند و حفره های کوچک تر (۵<sup>۱۲</sup>) که به وسیله کره های توپر نشان داده شده است می تواند به وسیله مولکول های با سایز مناسب مانند متان اشغال شود. سلول واحد کریستال هیدرات نیمه کلتریت نمک تترا بوتیل آمونیوم برماید با عدد هیدرات ۳۸، ۴ حفره (۵<sup>۱۲</sup> ۶<sup>۲</sup>)، ۴ حفره (۵<sup>۱۲</sup> ۶<sup>۳</sup>) و ۶ حفره (۵<sup>۱۲</sup>) تشکیل شده است [۱۱]. در واقع شیمادا و همکاران مانند کاماتا<sup>۳</sup> و همکاران به این نتیجه رسیدند که حفره های اشغال نشده در این نوع نیمه کلتریت ها می توانند به وسیله مولکول هایی با سایز مناسب مانند متان، سولفید هیدروژن و نیتروژن پر شوند و در نتیجه می توان آن ها را از گازهایی با مولکول های بزرگتر مانند اتان، پروپان و دی اکسید کربن به وسیله نیمه کلتریت های تترا بوتیل آمونیوم برماید جدا کرد [۱۱، ۱۸]. که این موضوع منجر به کاربردهای مختلف ترکیبات نیمه کلتریت می شود.

در سالهای اخیر با توجه به اینکه هیدرات نیمه کلتریت توانست توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کند در این مورد علاوه بر تحقیقات آزمایشگاهی گسترده ی همان گونه که اشاره شد انجام گرفته است. اما با توجه پیچیده بودن این نوع از هیدرات، تلاش های محدودی در مدلسازی صورت گرفته است. در این خصوص، پاریکاد<sup>۴</sup> [۱۹] با استفاده از معادله حالت SAFT-VRE به مدلسازی هیدرات نیمه کلتریت دی اکسید کربن در حضور تترا بوتیل امونیوم برماید و آب پرداخت. پس از آن اسلامی منش و همکاران [۲۰] متان، دی اکسید کربن و نیتروژن در حضور تترا بوتیل امونیوم برماید و آب از معادله حالت پینگ رابینسون و تابع الفا ماتیاس - کوپمن<sup>۵</sup> [۲۱]، مدل اکتیویته NRTL برای فاز آبی و یک رابطه تجربی برای محاسبه اکتیویته نمک استفاده کردند.

هدف از انجام این تحقیق ارائه یک مدل جدید برای پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات نیمه کلتریت نمک های تترا بوتیل امونیوم برماید، تترا بوتیل امونیوم کلراید و تترا بوتیل امونیوم فلوراید می باشد.

1 promoter  
2 Li et al.  
3 Kamata  
4 Paricaud  
5 Mathias-Copeman

## ۲- مدل ترمودینامیکی

برای محاسبه دمای تشکیل هیدرات از رابطه (۱) که توسط هولدر و همکاران [۲۲] ارائه گردید، استفاده شده است.

$$\frac{\Delta \mu_w^o}{RT} - \int_{T_o}^T \frac{\Delta h_w^o}{RT^2} dT + \int_{P_o}^P \frac{\Delta v_w^o}{RT} dP - \sum_{m=1}^2 v_m \ln \left( 1 - \sum_{j=1}^{n_c} C_{mj} f_j \right) - \ln x_w = 0 \quad (1)$$

$$\Delta h_w^o = \Delta h_w^o + \int_{T_o}^T \Delta C_{Pw}^o dT \quad (2)$$

$$\Delta C_{Pw}^o = a + b(T - 273.15) \quad (3)$$

در رابطه (۱) زیر نویس و بالا نویس 0 نشانگر حالت مرجع است که این مقدار برای دما برابر با ۲۷۳,۱۵ می باشد. پارامترهای روابط (۱-۳) در جدول (۲) گزارش شده است [۲۳].

جدول (۲): پارامترهای ثابت روابط (۱-۳)

	Structure I	Structure II
$\Delta \mu_w^o$ J/mol	1263.6	882.8
$\Delta h_w^o$ J/mol	-4858.9	-5202.2
$\Delta v_w^o$ L/mol	0.0046	0.005
a J/mol K	-38.12	-38.12
b J/mol K <sup>2</sup>	0.141	0.141

برای محاسبه فوگاسیته و ضرایب لانگ مویر به ترتیب از تابع حالت پینگ رابینسون و پاریش و پرازنیتز [۲۳] استفاده شده است.

$$C_{m_j}(T) = (A_{m_j} / T) \exp(B_{m_j} / T) \quad (4)$$

که ضرایب لانگ مویر پاریش و پرازنیتز در جدول (۳) گزارش شده است. البته لازم به ذکر است با توجه به اینکه پاریش و پرازنیتز [۲۳] ساختار تشکیل شده هیدرات نیتروژن را ساختار I در نظر گرفتند و ضرایب لانگ مویر این ماده بر اساس این ساختار بهینه و گزارش شده است اما با توجه به گزارشات اسلون و کوه [۲۴] نیتروژن ساختار II تشکیل می دهد، در این مقاله ضرایب لانگ مویر نیتروژن بر اساس این ساختار و با استفاده از داده های هیدرات نیتروژن خالص بهینه سازی شده است. در جدول (۳) ضرایب لانگ مویر متان و دی اکسید کربن و نیتروژن گزارش شده است.

جدول (۳) ضرایب لانگ مویر متان و دی اکسید کربن و نیتروژن و ساختارهای هیدرات تشکیل شده

No.	Component	small		large		Structure	Ref
		A×10 <sup>3</sup> (K /atm)	B×10 <sup>-2</sup> (K)	A×10 <sup>2</sup> (K /atm)	B×10 <sup>-2</sup> (K)		
۱	CH4	3.7237	2.7088	1.8372	2.7379	I	[۲۲]
۲	CO2	1.1978	2.8605	0.8507	3.2779	I	[۲۲]
۳	N2	۵,۱۵۴۸۳۸	۲,۲۲۲۷۳۲	۰,۷۳۱۶۳۷	۰,۹۶۸۲۳۸	II	This work

از آنجائیکه هیدرات نیمه کلاتریت در حضور نمک های آلی به وجود می آیند لذا محاسبه اکتیویته و یا ضریب اکتیویته امری ضروری به نظر می رسد. با توجه به اینکه میزان حلالیت دی اکسید کربن در آب نسبتاً زیاد است برای محاسبه میزان

حلالیت دی اکسید کربن از رابطه (۵) استفاده گردیده است. با توجه به اینکه میزان حلالیت گاز متان و نیتروژن بسیار ناچیز است بنابراین می توان درصد مولی اب را برابر با یک در نظر گرفت.

$$x_w = 1 - \frac{f_{CO_2}}{899683.5 \exp\left(\frac{P^{0.3411} - 22.33}{RT}\right)} \quad (5)$$

در رابطه (۵) دما و فشار به ترتیب بر حسب کلوین ومگاپاسکال هستند. برای محاسبه ضریب اکتیویته نمک های آلی تشکیل دهنده هیدرات نیمه کلاتریت از رابطه (۶) که توسط پترز و مایورگا<sup>۱</sup> پیشنهاد شده [۲۶]، به کار گرفته شده است. از این رابطه قبلا توسط جوانمردی و همکاران [۲۷] برای تخمین اکتیویته اب در حضور الکترولیت ها نیز استفاده کردند.

$$\ln \gamma_{\pm} = |z_- z_+| f^{\gamma} + m \left( \frac{n_- n_+}{n} \right) B^{\gamma} + m^2 \left( \frac{2(n_- n_+)^2}{n} \right) C^{\gamma} \quad (6)$$

$$f^{\gamma} = -A_{\phi} \left[ \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + 1.2 I^{\frac{1}{2}}} + \frac{2}{1.2} \ln \left( 1 + 1.2 I^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (7)$$

$$B^{\gamma} = 2\beta_0 + \frac{\beta_1}{I} \left[ 1 - \exp\left(-2 I^{\frac{1}{2}}\right) \right] \left( 1 + 2 I^{\frac{1}{2}} - 2 I \right) \quad (8)$$

$$C^{\gamma} = \frac{3}{2} C^{\circ} \quad (9)$$

مقدار  $A_{\phi}$  در رابطه (۷) برابر با ۰٫۳۹۲ و m بیانگر مولالیته است. با استفاده از داده های موجود برای نمک های تترا بوتیل امونیوم برماید [۲۸]، تترا بوتیل امونیوم کلراید [۲۸] و تترا بوتیل امونیوم فلوراید [۲۹] ضرایب رابطه با استفاده از تابع هدف (رابطه زیر) بهینه سازی شده است.

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\gamma_{\pm}^{cal} - \gamma_{\pm}^{exp})^2}{n}} \quad (10)$$

خطایی مطلق پیش بینی ضریب اکتیویته از رابطه زیر محاسبه شده است.

$$AAD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\gamma_{\pm}^{cal} - \gamma_{\pm}^{exp}}{\gamma_{\pm}^{exp}} \right| \times 100 \quad (11)$$

در جدول (۴) نتایج مینیمم سازی خطایی پیش بینی ضریب اکتیویته و پارامترهای معادله پترز و مایورگا برای نمک های های تترا بوتیل امونیوم برماید، تترا بوتیل امونیوم کلراید و تترا بوتیل امونیوم فلوراید ارائه گردیده است.

جدول (۴): پارامترهای رابطه پترز و مایورگا، نمک های تترا بوتیل امونیوم برماید، تترا بوتیل امونیوم کلراید و تترا بوتیل امونیوم فلوراید

No.	Component	$\beta_0$	$\beta_1$	$C^{\circ}$	RMSD	AAD	Max Molality	Ref
1	(C4H9)4NBr	-0.0659	-0.3332	0.00324	0.00372	0.76013	5.5	[28]
2	(C4H9)4NCl	0.12888	-0.0159	-0.0199	0.01114	1.51197	5.5	[28]
3	(C4H9)4NF	0.498044	0.739170	0.032404	0.01158	0.494	1.6	[29]

رابطه پتزر و مایورگا برای اکتیویته محلول ها به صورت زیر تعریف شده است. که پارامترهای رابطه (۱۲) از روابط ۱۳-۱۵ قابل محاسبه است.

$$\ln(a_w) = \left( \frac{-18nm}{1000} \right) \left\{ 1 + |z_- z_+| Q_1 + m \left( \frac{n-n_+}{n} \right) Q_2 + m^2 \left( \frac{2(n-n_+)^2}{n} \right) C^p \right\} \quad (12)$$

$$Q_1 = \frac{A_\phi I^{\frac{1}{2}}}{1 + 1.2 I^{\frac{1}{2}}} \quad (13)$$

$$Q_2 = \beta_0 + \beta_1 \exp\left(-2 I^{\frac{1}{2}}\right) \quad (14)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (15)$$

با توجه به حضور اب و یخ رابطه پتانسیل شیمیایی هیدرات به صورت زیر تعریف می شود.

$$\mu_w^H = \mu_w^I - RT \ln(a_w) \quad (16)$$

$$\mu_w^H = \mu_w^i \quad (17)$$

برای محاسبه دمای تشکیل هیدرات نیمه کلاتریت از رابطه (۱۸) که توسط پیرون [۳۰] برای محاسبه دمای تشکیل هیدرات در حضور کند کننده ها پیشنهاد شد و بعداً توسط جوانمردی و همکاران [۲۷] در حضور الکترولیت ها به کار گرفته شد، استفاده شده است.

$$\ln(a_w) = \frac{-\Delta H}{NR} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_w} \right) \quad (18)$$

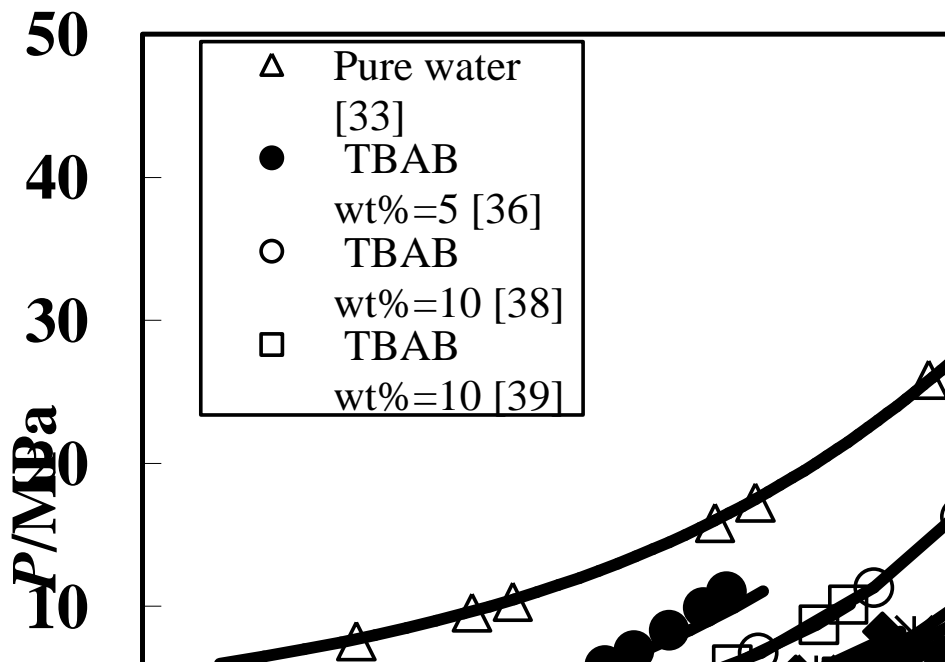
$T_w$  دمای تشکیل هیدرات بدون در نظر گرفتن نمک های تشکیل هیدرات نیمه کلاتریت (اب خالص) و  $T$  دمای تشکیل هیدرات نیمه کلاتریت است. برای محاسبه انتالپی رابطه (۱۹) پیشنهاد شده است، با استفاده از داده های آزمایشگاهی هیدرات نیمه کلاتریت و با استفاده از تابع هدف (رابطه ۲۰) مینیمم سازی شده است.

$$\frac{\Delta H}{NR} = \alpha_1 + \alpha_2 \sqrt{I+P} (2I+P-I^2) + \alpha_3 \sqrt{I+\alpha_4 IP} + \alpha_5 (P-I(I+P)) - \sqrt{I}^2 \quad (19)$$

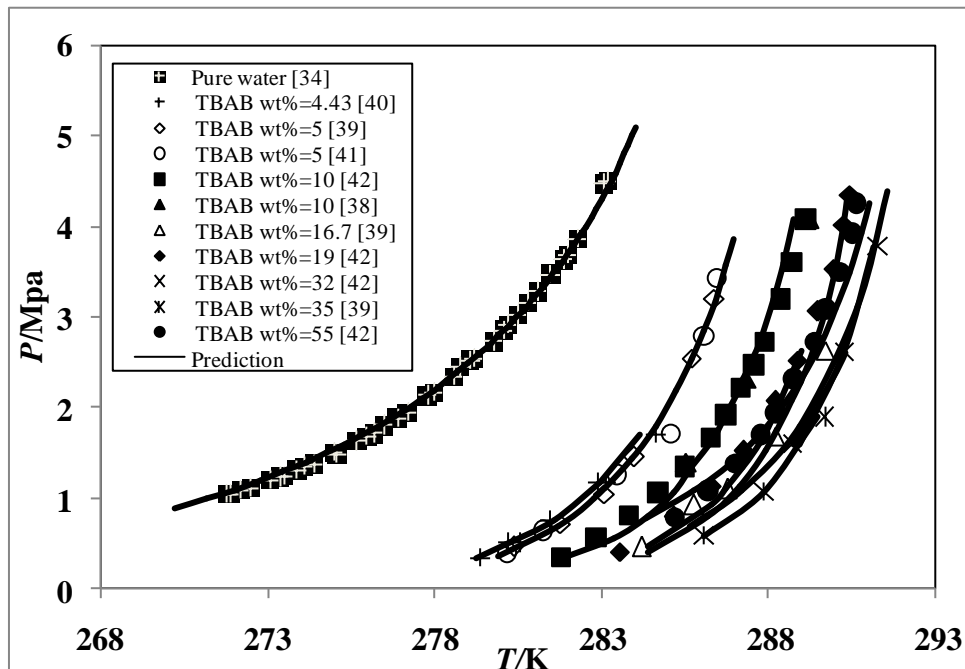
$$AATD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |T_{exp} - T_{cat}| \quad (20)$$

### ۳- نتایج

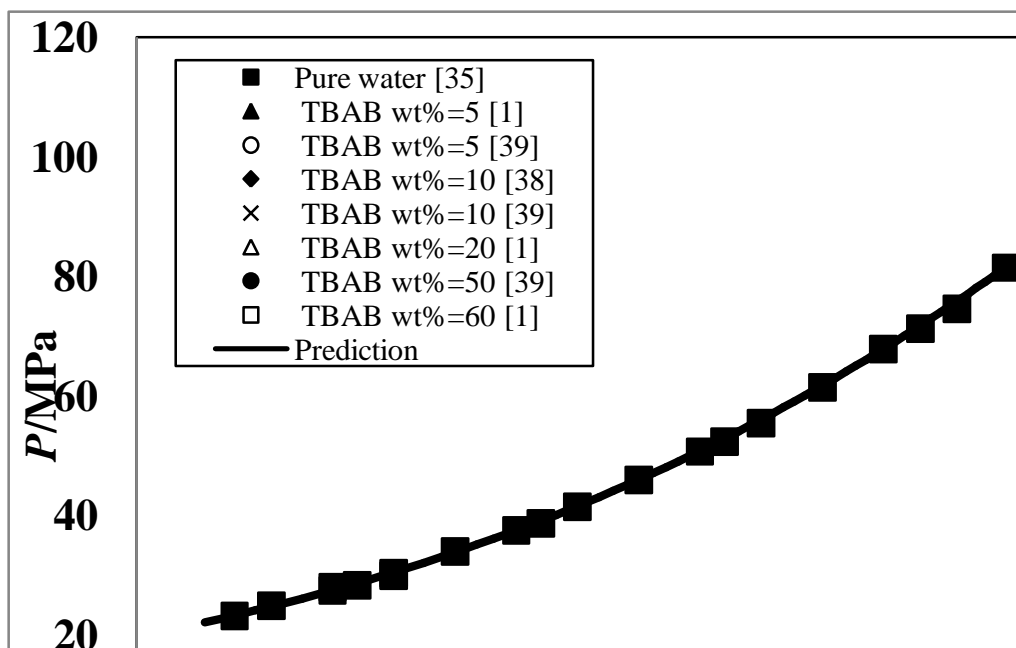
با توجه به توضیحات ارائه شده در بخش مدل ترمودینامیکی و استفاده از پارامترهای هر یک از نمک ها و گاز های تشکیل دهنده هیدرات نیمه کلاتریت نتایج کلی مدلسازی در شکل های (۲-۷) گزارش شده است. نتایج حاصل از مدلسازی به همراه داده های آزمایشگاهی هیدرات نیمه کلاتریت تترا بوتیل امونیوم بروماید و گاز متان، دی اکسید کربن و نیتروژن به ترتیب در شکل های (۲-۴) نشان داده شده است. داده های هیدرات متان در حضور اب خالص، دی اکسید کربن در حضور اب خالص و نیتروژن در حضور اب خالص که در بخش نتایج گزارش شده به ترتیب از منابع [۳۱]، [۳۲] و [۳۳] جمع اوری شده است.



شکل (۲) داده های آزمایشگاهی و نتایج مدلسازی شرایط تشکیل هیدرات نیمه کلاتریت متان+تترا بوتیل امونیوم برماید + اب خالص



شکل (۳) داده های آزمایشگاهی و نتایج مدلسازی شرایط تشکیل هیدرات نیمه کلاتریت دی اکسید کربن+تترا بوتیل امونیوم برماید + اب خالص

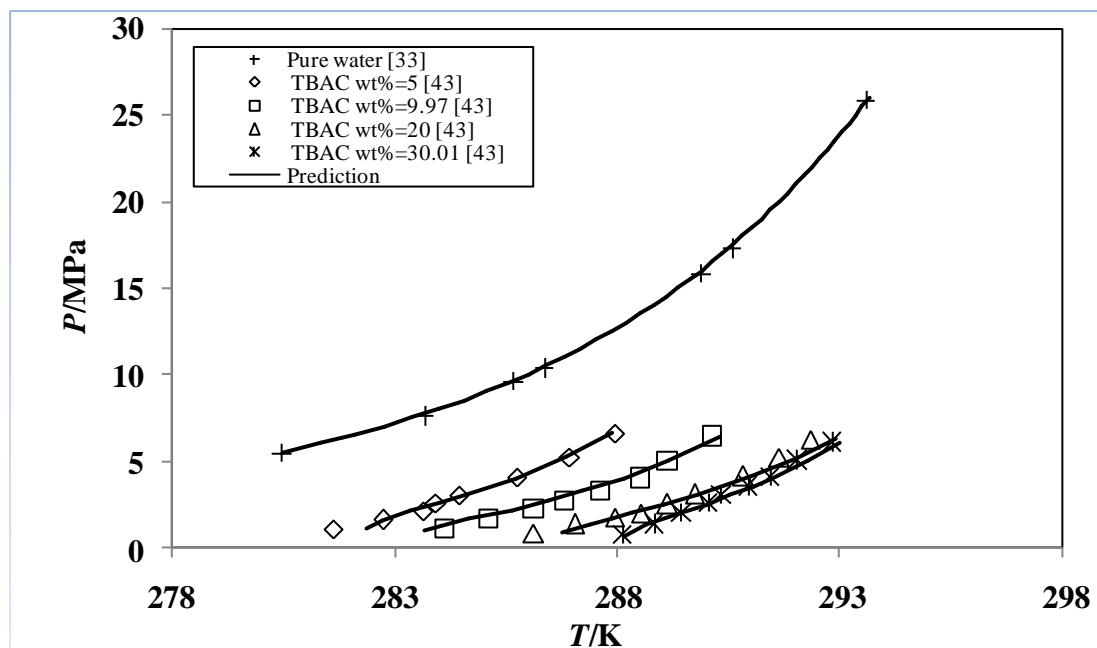


شکل (۴) داده های آزمایشگاهی و نتایج مدلسازی شرایط تشکیل هیدرات نیمه کلانتریت

نیتروژن+تترا بوتیل امونیوم برماید + اب خالص

شکل های (۶ و ۵) به ترتیب نتایج حاصل از مدلسازی به همراه داده های آزمایشگاهی هیدرات نیمه کلانتریت تترا بوتیل

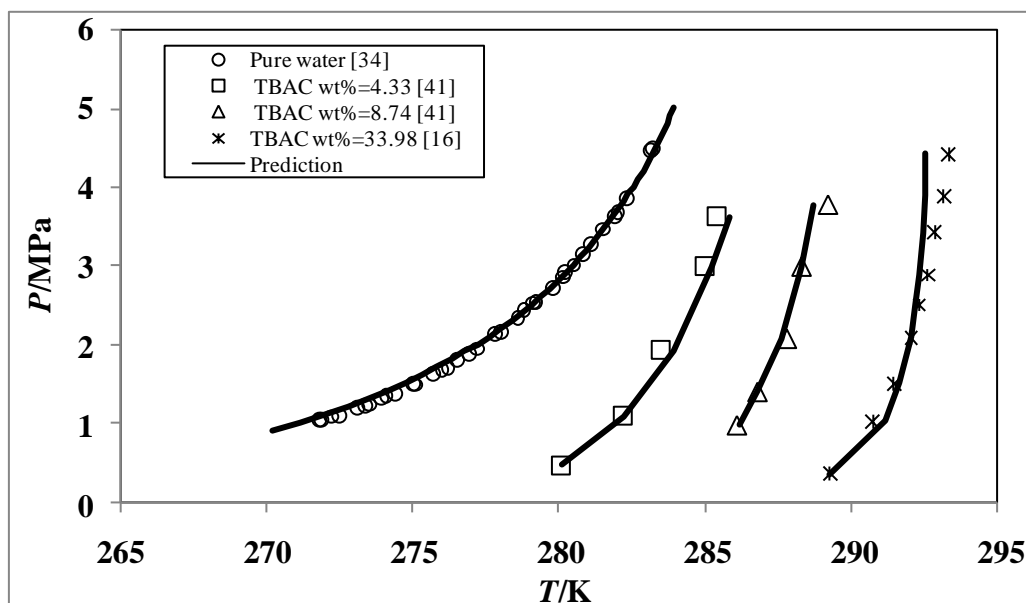
امونیوم کلراید و گاز متان و دی اکسیدکربن را نشان می دهد.



شکل (۵) داده های آزمایشگاهی و نتایج مدلسازی شرایط تشکیل هیدرات نیمه کلانتریت

متان+تترا بوتیل امونیوم کلراید + اب خالص

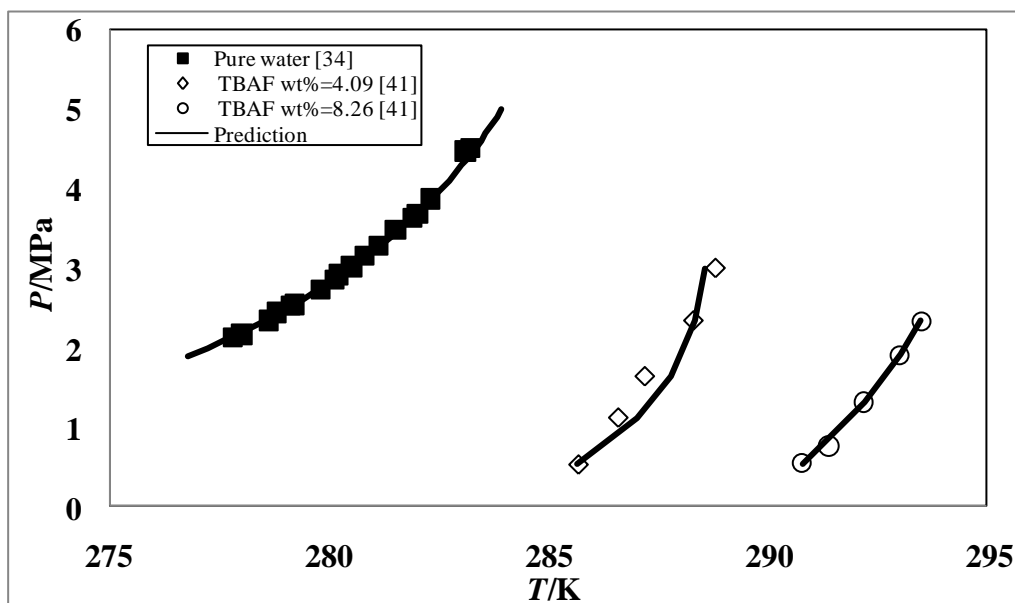




شکل (۶) داده های آزمایشگاهی و نتایج مدلسازی شرایط تشکیل هیدرات نیمه کلانتریت

دی اکسید کربن + تترا بوتیل امونیوم کلراید + آب خالص

نتایج حاصل از مدلسازی به همراه داده های آزمایشگاهی هیدرات نیمه کلانتریت تترا بوتیل امونیوم فلوراید و گاز دی اکسید کربن در شکل (۷) گزارش شده است.



شکل (۷) داده های آزمایشگاهی و نتایج مدلسازی شرایط تشکیل هیدرات نیمه کلانتریت

دی اکسید کربن + تترا بوتیل امونیوم کلراید + آب خالص

جزئیات بیشتر نتایج مدلسازی در جدول (۶) گزارش شده است.

جدول (۶): نتایج مدل‌سازی هیدرات نیمه کلاتریت نمک های تترا بوتیل آمونیوم هالید

Salt	Component	Mass fraction of Salt	temp range ,K	pressure range,MPa	data points	AATD,K	Ref
TBAB	CH4	0.05	283.60-290.10	1.310-11.08	10	0.3	[34]
		0.099	283.15-293.15	0.460-10.64	11	0.23	[35]
		0.1	284.40-298.15	1.112-35.853	14	0.16	[36-37]
		0.197	286.15-294.15	0.590-9.220	9	0.31	[35]
		0.2	287.65-295.65	1.421-15.434	6	0.14	[36]
		0.25	285.10-294.70	0.235-10.217	9	0.11	[37]
		0.3	291.05-296.95	3.283-17.40	5	0.09	[36]
		0.35	289.90-294.40	1.979-8.036	5	0.12	[37]
		0.385	287.15-295.15	0.470-10.23	9	0.25	[35]
		0.5	285.60-292.80	0.317-8.260	8	0.34	[37]
	<b>Overall</b>				<b>86</b>	<b>0.21</b>	
	CO2	0.0443	279.40-284.66	0.344-1.715	7	0.20	[38]
		0.05	280.20-286.50	0.400-3.420	12	0.12	[37, 39]
		0.1	281.81-289.25	0.349-4.090	16	0.25	[36, 40]
		0.167	284.20-289.70	0.464-2.637	5	0.35	[37]
		0.19	283.55-290.46	0.416-4.357	10	0.45	[40]
		0.32	288.77-291.30	1.599-3.775	3	0.12	[40]
		0.35	286.10-289.70	0.581-1.890	3	0.09	[37]
		0.55	285.23-290.69	0.778-4.249	11	0.29	[40]
			<b>Overall</b>				<b>67</b>
	N2	0.05	281.30-284.40	4.120-9.250	11	0.31	[1, 37]
		0.1	284.30-292.25	3.310-33.503	13	0.23	[36-37]
		0.2	286.60-289.20	4.040-9.490	5	0.16	[1]
		0.5	286.10-289.10	2.790-9.920	5	0.47	[37]
		0.6	285.20-287.20	5.120-9.150	4	0.15	[1]
			<b>Overall</b>				<b>38</b>
TBAC	CH4	0.05	281.65-287.95	1.038-6.593	8	0.17	[41]
		0.0997	284.15-290.15	1.035-6.411	8	0.35	[41]
		0.2	286.15-292.35	0.838-6.256	9	0.27	[41]
		0.3001	288.15-292.85	0.678-6.054	9	0.1	[41]
			<b>Overall</b>				<b>34</b>
	CO2	0.0433676	280.10-285.40	0.47-3.62	5	0.22	[39]
		0.0874037	286.10-289.20	0.99-3.77	5	0.15	[39]
		0.3398993	289.27-293.33	0.36-4.42	8	0.31	[16]
			<b>Overall</b>				<b>18</b>
TBAF	CO2	0.0409042	285.7-288.8	0.53-3	5	0.26	[39]
		0.0826551	290.8-293.5	0.54-2.33	5	0.05	[39]
			<b>Overall</b>				<b>10</b>

#### ۴- نتیجه گیری

شرایط تشکیل هیدرات نیمه کلاتریت ها سبب شده تا پتانسیل کاربردهای صنعتی این نوع از هیدرات افزایش یابد. بدین منظور، در این مقاله، با استفاده از تئوری وندر والس پلاتو و معادله ضریب اکتیویته پترز و مایورگا به پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات نیمه کلاتریت نمک تترا بوتیل آمونیوم بر مایند در حضور متان، دی اکسید کربن و نیتروژن، نمک تترا بوتیل

آمونیم کلراید در حضور متان و دی اکسید کربن، نمک تترا بوتیل آمونیم فلوراید در حضور دی اکسید کربن پرداخته شده است. برای مدلسازی هیدرات نیمه کلتریت‌ها روش مشفقیان-مادوکس و جوانمردی و همکاران برای محاسبه شرایط تشکیل هیدرات در حضور الکترولیت‌ها توسعه داده شده است. نتایج پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات نیمه کلتریت این مدل در مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی نشان از قابلیت‌های این مدل است.

## ۵-مراجع

- [1] S. Lee, Y. Lee, S. Park, Y. Seo. Phase equilibria of semiclathrate hydrate for nitrogen in the presence of tetra- n - butylammonium bromide and fluoride. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2010: 55: 5883-5886.
- [2] T.J. Hughes, K.N. Marsh. Methane semi-clathrate hydrate phase equilibria with tetraisopentylammonium fluoride. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2011: 56: 4597-4603.
- [3] S. Lee, S. Park, Y. Lee, J. Lee, H. Lee, Y. Seo. Guest gas enclathration in semiclathrates of tetra-n-butylammonium Bromide: Stability condition and spectroscopic analysis. *Langmuir* 2011: 27: 10597-10603.
- [4] J. Deschamps, D. Dalmazzone. Dissociation enthalpies and phase equilibrium for TBAB semi-clathrate hydrates of N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2009: 98: 113-118.
- [5] R.K. McMullan, M. Bonamico, G.A. Jeffrey. Polyhedral clathrate hydrates. V. Structure of the tetra-n-butyl ammonium fluoride hydrate. *The Journal of Chemical Physics* 1963: 39: 3295-3310.
- [6] G.A. Jeffrey, R.K. McMullan. Polyhedral clathrate hydrates. IV. The structure of the tri n-butyl sulfonium fluoride hydrate. *The Journal of Chemical Physics* 1962: 37: 2231-2239.
- [7] F. Franks. *Water in crystalline hydrates: aqueous solutions of simple nonelectrolytes*. Plenum Press: 1973.
- [8] D.L. Fowler, W.V. Loebenstein, D.B. Pall, C.A. Kraus. Some Unusual Hydrates of Quaternary Ammonium Salts. *Journal of the American Chemical Society* 1940: 62: 1140-1142.
- [9] G. Beurskens, G.A. Jeffrey, R.K. McMullan. Polyhedral clathrate hydrates. VI. Lattice type and ion distribution in some new peralkyl ammonium, phosphonium, and sulfonium salt hydrates. *The Journal of Chemical Physics* 1963: 39: 3311-3315.
- [10] V.I. Alekseev, Y.V. Gatilov, T.M. Polyanskaya, V.V. Bakakin, Y.A. Dyadin, L.A. Gaponenko. Characteristic features of the production of the hydrate framework around the hydrophobic-hydrophilic unit in the crystal structure of the clathrate tri-n-butylphosphine oxide 34.5-hydrate. *Journal of Structural Chemistry* 1982: 23: 395-399.
- [11] W. Shimada, M. Shiro, H. Kondo, S. Takeya, H. Oyama, T. Ebinuma, H. Marita. Tetra-n-butylammonium bromide-water (1/38). *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 2005: 61: o65-o66.
- [12] H. Oyama, W. Shimada, T. Ebinuma, Y. Kamata, S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao, H. Narita. Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals. *Fluid Phase Equilibria* 2005: 234: 131-135.
- [13] J. Lipkowski, V.Y. Komarov, T.V. Rodionova, Y.A. Dyadin, L.S. Aladko. The Structure of Tetrabutylammonium Bromide Hydrate (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBr·21/3H<sub>2</sub>O. *Journal of Supramolecular Chemistry* 2002: 2: 435-439.
- [14] L.S. Aladko, Y.A. Dyadin, T.V. Rodionova, I.S. Terekhova. Clathrate Hydrates of Tetrabutylammonium and Tetraisoamylammonium Halides. *Journal of Structural Chemistry* 2002: 43: 990-994.
- [15] N. Mayoufi, D. Dalmazzone, W. Fürst, A. Delahaye, L. Fournaison. CO<sub>2</sub> enclathration in hydrates of peralkyl-(Ammonium/Phosphonium) salts: Stability conditions and dissociation enthalpies. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2010: 55: 1271-1275.
- [16] T. Makino, T. Yamamoto, K. Nagata, H. Sakamoto, S. Hashimoto, T. Sugahara, K. Ohgaki. Thermodynamic stabilities of tetra-n-butyl 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 and Engineering Data* 2010: 55: 839-841.
- [17] X.-S. Li, Xia, Z.-M., Chen, Z.-Y., Yan, K.-F., Li, G., Wu, H.-J.,. Equilibrium hydrate formation conditions for the mixtures of CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + tetrabutyl ammonium bromide. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2009: 55: 2180-2184.
- [18] Y. Kamata, Y. Yamakoshi, T. Ebinuma, H. Oyama, W. Shimada, H. Narita. Hydrogen sulfide separation using tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate (TBAB) hydrate. *Energy and Fuels* 2005: 19: 1717-1722.
- [19] P. Paricaud. Modeling the dissociation conditions of salt hydrates and gas semiclathrate hydrates: Application to lithium bromide, hydrogen iodide, and tetra-n-butylammonium bromide + carbon dioxide systems. *Journal of Physical Chemistry B* 2011: 115: 288-299.
- [20] A. Eslamimanesh, A.H. Mohammadi, D. Richon. Thermodynamic Modeling of Phase Equilibria of Semi-clathrate Hydrates of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, or N<sub>2</sub>+ Tetra-n-butylammonium Bromide Aqueous Solution. *Chemical Engineering Science* 2012.
- [21] P.M. Mathias, T.W. Copeman. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria* 1983: 13: 91-108.
- [22] G. Holder, G. Corbin, K. Papadopoulos. Thermodynamic and molecular properties of gas hydrates from mixtures containing methane, argon, and krypton. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 1980: 19: 282-286.
- [23] W.R. Parrish, J.M. Prausnitz. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 1972: 11: 26-35.

- [24] J.R. E Dendy Sloan, C.A. Koh. Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition. CRC PressINC: 2008.
- [25] K. Nasrifar, M. Moshfeghian, R.N. Maddox. Prediction of equilibrium conditions for gas hydrate formation in the mixtures of both electrolytes and alcohol. *Fluid Phase Equilibria* 1998: 146: 1-13.
- [26] K.S. Pitzer, G. Mayorga. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *Journal of Physical Chemistry* 1973: 77: 2300-2308.
- [27] J. Javanmardi, M. Moshfeghian, R.N. Maddox. Simple method for predicting gas-hydrate-forming conditions in aqueous mixed-electrolyte solutions. *Energy and Fuels* 1998: 12: 219-222.
- [28] S. Lindenbaum, G.E. Boyd. Osmotic and activity coefficients for the symmetrical tetraalkyl ammonium halides in aqueous solution at 25°. *Journal of Physical Chemistry* 1964: 68: 911-917.
- [29] W.Y. Wen, S. Saito, C. Lee. Activity and Osmotic Coefficients of Four Symmetrical Tetraalkylammonium Fluorides in Aqueous Solutions at 25° 1. *The Journal of Physical Chemistry* 1966: 70: 1244-1248.
- [30] A. Pieroen. Gas hydrates-approximate relations between heat of formation, composition and equilibrium temperature lowering by "inhibitors". *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 1955: 74: 995-1002.
- [31] A.H. Mohammadi, R. Anderson, B. Tohidi. Carbon monoxide clathrate hydrates: Equilibrium data and thermodynamic modeling. *AIChE journal* 2005: 51: 2825-2833.
- [32] S.D. Larson. Phase Studies of the Two-Component Carbon Dioxide-Water System, Involving the Carbon Dioxide Hydrate. Doctor of Philosophy in Chemistry Thesis, University of Illinois, Urbana, Illinois, USA 1955.
- [33] A. Van Cleeff, G. Diepen. Gas hydrates of nitrogen and oxygen. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 1960: 79: 582-586.
- [34] A.H. Mohammadi, D. Richon. Phase equilibria of semi-clathrate hydrates of tetra-n-butylammonium bromide + hydrogen sulfide and tetra-n-butylammonium bromide + methane. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2010: 55: 982-984.
- [35] D.A. Li, J.W. Du, S.S. Fan, D.Q. Liang, X.S. Li, N.S. Huang. Clathrate dissociation conditions for methane + tetra-n-butyl ammonium bromide (TBAB) + water. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2007: 52: 1916-1918.
- [36] M. Arjmandi, A. Chapoy, B. Tohidi. Equilibrium data of hydrogen, methane, nitrogen, carbon dioxide, and natural gas in semi-Clathrate hydrates of tetrabutyl ammonium bromide. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2007: 52: 2153-2158.
- [37] A.H. Mohammadi, A. Eslamimanesh, V. Belandria, D. Richon. Phase equilibria of semiclathrate hydrates of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, or H<sub>2</sub> + Tetra-n-butylammonium bromide aqueous solution. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2011: 56: 3855-3865.
- [38] W. Lin, A. Delahaye, L. Fournaison. Phase equilibrium and dissociation enthalpy for semi-clathrate hydrate of CO<sub>2</sub>+ TBAB. *Fluid Phase Equilibria* 2008: 264: 220-227.
- [39] S. Li, S. Fan, J. Wang, X. Lang, Y. Wang. Semiclathrate hydrate phase equilibria for CO<sub>2</sub> in the presence of tetra-n-butyl ammonium halide (bromide, chloride, or fluoride). *Journal of Chemical and Engineering Data* 2010: 55: 3212-3215.
- [40] N. Ye, P. Zhang. Equilibrium data and morphology of tetra-n-butyl ammonium bromide semiclathrate hydrate with carbon dioxide. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2012: 57: 1557-1562.
- [41] Z.G. Sun, C.G. Liu. Equilibrium conditions of methane in semiclathrate hydrates of tetra-n-butylammonium chloride. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2012: 57: 978-981.