

# بررسی اثر سینتیکی مبرد R۲۲ در غلظت‌های کم بر روی تشکیل هیدرات متان

صدیقه پارسامهر، فرشاد ورامینیان\*<sup>+</sup>، هادی روستا

سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

بهمن توحیدی

اسکاتلند، دانشگاه هریوت وات، انستیتو مهندسی نفت، مرکز تحقیقات هیدرات گازی

**چکیده:** در این پژوهش اثر مبرد R۲۲ بر سرعت تشکیل هیدرات متان، هنگامی که مخلوطی از گازهای R۲۲ و متان به عنوان فاز گازی هستند، بررسی می‌شود. افزودن R۲۲ به فاز گازی، سبب افزایش سرعت تشکیل هیدرات متان می‌شود. آزمایش‌ها در غلظت‌های ۰، ۱۶۲، ۵۵۵۰، ۱۶۰۰۰ و ۲۹۵۰۰ از R۲۲ (برحسب ppm) انجام شده‌اند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در این غلظت‌ها سرعت اولیه تشکیل هیدرات متان (از کمترین تا بیشترین غلظت) از ۳۶٪ تا ۶۴٪ افزایش می‌یابد و زمان لازم برای رسیدن به فشار تعادلی از ۶۵٪ به ۳۹٪ کاهش می‌یابد. هم‌چنین زمان القا به مقدار چشمگیری کاهش می‌یابد که نشان دهنده حضور R۲۲ به همراه متان در فاز هیدرات است، زیرا با حضور R۲۲ در فاز هیدرات، فشار تعادلی کاهش می‌یابد و نیروی محرکه تشکیل هیدرات افزایش می‌یابد.

**واژه‌های کلیدی:** متان، R۲۲، هیدرات گازی، زمان القا، سینتیک تشکیل هیدرات.

**KEY WORDS:** Methane, R22, Gas hydrate, Induction time, Hydrate formation kinetics.

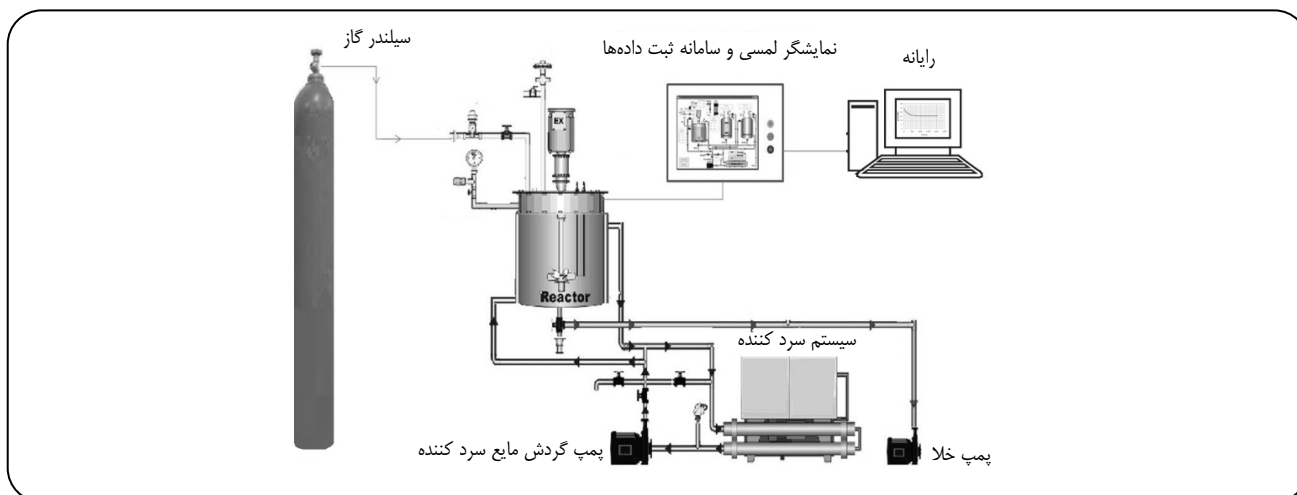
## مقدمه

مانند TBAB و THF برای کاهش فشار تشکیل هیدرات مورد استفاده بوده‌اند [۱۱-۶]. مواد نشاسته‌ای نیز موجب افزایش پایداری هیدرات تشکیل شده می‌شوند [۱۲]. در همه‌ی این موارد، ماده افزودنی به آب افزوده می‌شود. جدا کردن هیدرات تشکیل شده از آب آلوده به مواد شیمیایی نیازمند صرف وقت، انرژی و هزینه‌های اضافه خواهد بود. در این جا فکر استفاده از گازی که با تزریق اندک آن به گازهایی مانند متان بتواند سرعت تشکیل را افزایش داده و فشار تشکیل هیدرات را کاهش دهد، مطرح می‌شود. مبرد گازی کلرو دی فلورو متان (CHClF<sub>۲</sub>) با نام تجاری R۲۲ نیز می‌تواند با مولکول‌های آب تشکیل هیدرات دهند.

هیدرات‌های گازی، ترکیب‌های جامد بلوری هستند که در آن‌ها مولکول‌های گازی در داخل حفره‌های ایجاد شده به وسیله‌ی مولکول‌های آب، قرار می‌گیرند [۳-۱]. از تشکیل هیدرات گازی می‌توان به عنوان روشی برای رسیدن به هدف‌هایی چون ذخیره‌سازی، انتقال گازها، جداسازی مخلوطی از گازها یا شیرین‌سازی آب استفاده کرد [۴]. اما وجود مشکلاتی هم‌چون سرعت پایین و فشار بالای تشکیل هیدرات، هم‌چنین میزان آب درون شبکه‌ای که به هیدرات تبدیل نشده است، کاربرد آن را از لحاظ اقتصادی توجیه نمی‌کند [۵]. افزودنی‌های سینتیکی هم‌چون ماده فعال سطحی SDS برای افزایش سرعت تشکیل و افزودنی‌های ترمودینامیکی

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: fvaraminian@semnan.ac.ir



شکل ۱- تجهیزات آزمایشگاهی به کار گرفته شده در آزمایش‌ها.

مول مشخصی از متان و R22 به داخل راکتور تزریق شد تا فشار راکتور به فشار مورد نظر در هر آزمایش برسد. آنگاه دمای راکتور در ۲°C تنظیم می‌شود. روشن است مقداری از متان و R22 تزریق شده، در آب حل می‌شود. با استفاده از محاسبه‌های فلش دو فازی در دما و فشار مشخص داخل راکتور و قبل از تشکیل هیدرات، غلظت R22 در مخلوط گازی محاسبه می‌شود. محاسبه‌های فلش دو فازی به کمک معادله حالت پنگ - رابینسون انجام شد.

پس از ثابت شدن دما، با به کار انداختن هم‌زن، در سرعت ۸۰۰rpm، تغییر دما و فشار در هر لحظه ثبت می‌شود. در لحظه‌ی تشکیل هیدرات، فشار شروع به افت ناگهانی می‌کند و به دلیل گرمازا بودن، دما مقداری افزایش می‌یافت. افت فشار گاز تا زمان رسیدن به فشار تعادلی ادامه می‌یافت و در این مدت داده‌های فشار بر حسب زمان در سامانه‌ی جمع‌آوری داده‌ها ذخیره می‌شد. با رسیدن فشار سامانه به فشار تعادلی آزمایش به پایان می‌رسید.

### نتیجه‌ها و بحث

هسته‌زایی و رشد بلورهای هیدرات به یک نیروی محرکه نیاز دارند که همان فراسیر بودن و در واقع تفاوت پتانسیل شیمیایی بین محلول آبی و بلورهای هیدرات است. در شرایط فراسیری، سامانه در مسیر کاهش پتانسیل شیمیایی یا ترکیب پایدارتر یعنی در مسیر تشکیل هیدرات پیش می‌رود. برای یک سامانه فراسیر، می‌بایستی دما کم و فشار بالا بوده و غلظت گاز در محلول آبی به مقدار کافی باشد [۱۳]. به فاصله‌ی زمانی از لحظه‌ی حلالیت کامل گاز تا لحظه رشد اولیه‌ی بلورهای هیدرات، زمان القا گفته می‌شود.

در این پژوهش اثر R22 در غلظت‌های خیلی پایین بر سرعت تشکیل هیدرات متان، زمان القاء، سرعت اولیه تشکیل هیدرات و همچنین زمان رسیدن به فشار تعادلی اندازه‌گیری می‌شود و مقایسه‌ای بین اثر SDS و R22 به روی سرعت تشکیل هیدرات متان انجام می‌شود.

### بخش تجربی

#### دستگاه

آزمایش‌ها با تجهیزاتی که در شکل ۱ نشان داده شده است انجام شد که شامل یک راکتور به حجم ۶۰۰cm<sup>3</sup> مجهز به پمپ خلاء و هم‌زن است و برای فشارهای عملیاتی ۱۰۰bar طراحی شده است. راکتور دو جداره بوده و دمای آن قابل تنظیم است. راکتور مجهز به فشارسنج و دماسنج بوده و تغییرهای دما و فشار به وسیله‌ی یک سامانه‌ی ثبت داده‌ها ثبت می‌شود.

#### مواد مورد استفاده

- متان با غلظت ۹۹/۹۹٪ از شرکت Technical Gas Services  
 - مبرد R22 با غلظت بیش از ۹۹/۹۵٪ با فرمول شیمیایی CHClF<sub>۲</sub> از شرکت Isceon  
 - آب مقطر یون‌زدایی شده از شرکت بحر زلال تهران

#### روش انجام آزمایش‌ها

ابتدا راکتور شسته شده و بعد از ایجاد خلأ در سامانه، ۲۰۰ سانتیمتر مکعب آب دیونیزه به راکتور افزوده شد. سپس مقدار

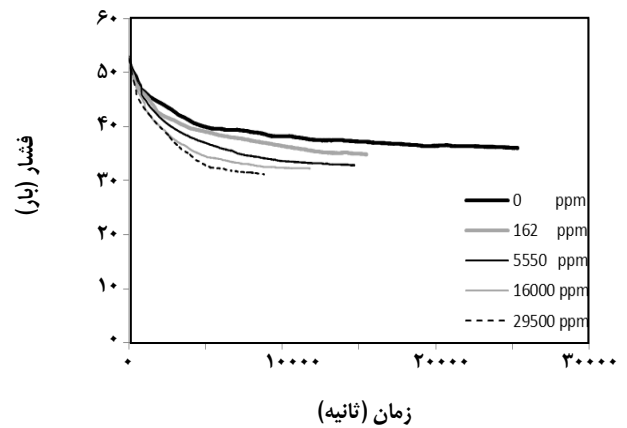
شکل ۲، نمودار تشکیل هیدرات متان خالص و متان در غلظت‌های گوناگون R22 را نشان می‌دهد.

شکل ۳ نمودار سرعت اولیه تشکیل هیدرات را بر حسب غلظت نشان می‌دهد. همچنین شکل ۴ مدت زمان لازم برای این که فشار سامانه به فشار تعادلی برسد را به صورت نموداری بر حسب غلظت نشان می‌دهد.

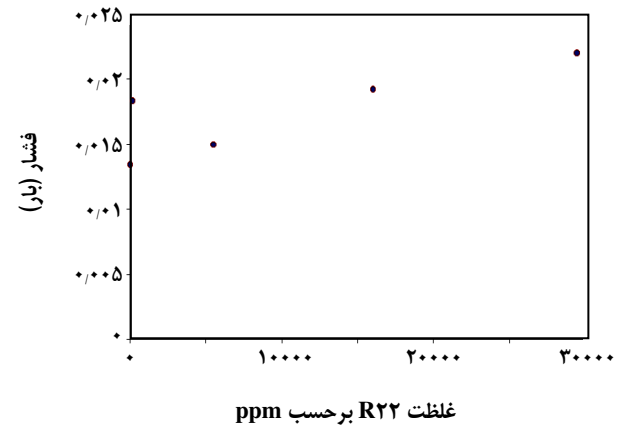
همان‌گونه که از شکل ۲ مشخص است در حضور R22 با غلظت‌های گوناگون سرعت تشکیل هیدرات افزایش و فشار تشکیل هیدرات کاهش یافته است.

شکل ۳ نشان می‌دهد سرعت اولیه مصرف گاز که نشان دهنده‌ی سرعت اولیه‌ی تشکیل هیدرات است در حضور R22 افزایش یافته است. در حالت کلی با افزایش غلظت R22 سرعت اولیه مصرف گاز افزایش یافته است و فقط در غلظت ۵۵۵۰ (بر حسب ppm) این روند تکرار نشده است که این موضوع ممکن است در ارتباط با نوع هسته زایی و رشد هیدرات در یک غلظت مشخص باشد. همچنین شکل ۴ نشان می‌دهد زمان لازم برای رسیدن به فشار تعادلی با افزایش غلظت R22 کاهش یافته است. این کاهش زمان تعادلی به ویژه هنگامی که مقادیر اندک R22 (۱۶۲ ppm) به متان خالص افزوده می‌شود به طور کامل قابل دیدن است. به متان خالص به وجود آمده است نیز گویای همین موضوع است. با توجه به جدول ۱ در حضور R22 زمان القا کاهش یافته است.

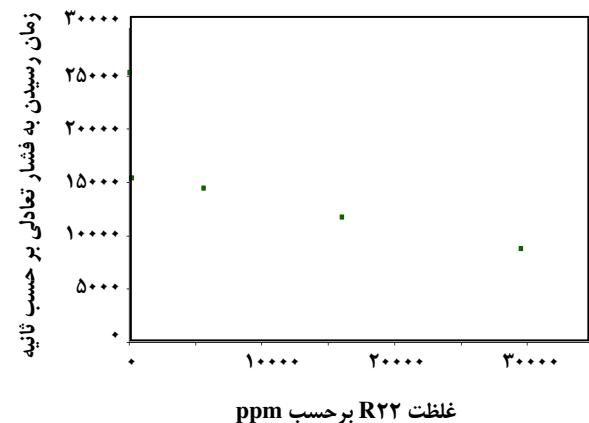
در حالت کلی با افزایش غلظت R22 زمان القا بیشتری دارد. به طوری که در غلظت بالای R22 زمان القا به کمتر از ۱ دقیقه نیز می‌رسد. فرایند رشد بلورهای هیدرات در ادامه‌ی تشکیل هسته‌های بحرانی روی می‌دهد. هسته‌زایی می‌تواند به عنوان یک سد و مانع برای رشد بلورهای هیدرات باشد [۱۳]. بنابراین باید ابتدا مقدار مشخصی انرژی برای برطرف کردن این مانع صرف شود. این مقدار انرژی از اختلاف فشار اولیه و تعادلی تأمین می‌شود [۱۳]. در واقع در طول زمان القا که هسته‌های بحرانی تشکیل شده‌اند برای شروع فرایند رشد بلورها و هسته‌های تولید شده نیاز به انرژی است. بنابراین می‌توان گفت در حضور R22 و به ویژه در غلظت‌های بالای R22 این انرژی با توجه به مقدار بیشتر نیرو محرکه (اختلاف فشار اولیه و فشار تعادلی) برای مخلوط گازی متان و R22، به تندی تأمین می‌شود. در واقع با توجه به شکل ۲ در حضور R22 فشار تعادلی کاهش می‌یابد و به طور کلی هرچه غلظت R22 در مخلوط گازی بیشتر باشد،



شکل ۲- نمودار تشکیل هیدرات مخلوط گازی متان و R22 در غلظت‌های گوناگون R22.



شکل ۳- نمودار سرعت اولیه مصرف گاز برای متان خالص و مخلوط متان و R22 در غلظت‌های ۰، ۱۶۲، ۵۵۵۰، ۱۶۰۰۰ و ۲۹۵۰۰ ppm.



شکل ۴- نمودار زمان رسیدن به فشار تعادلی مربوط به متان خالص و مخلوط متان و R22 در غلظت‌های ۰، ۱۶۲، ۵۵۵۰، ۱۶۰۰۰ و ۲۹۵۰۰ ppm. کاهش زمان رسیدن به تعادل به ویژه از غلظت ۰ تا غلظت ۱۶۲ ppm به طور کامل قابل دیدن است.

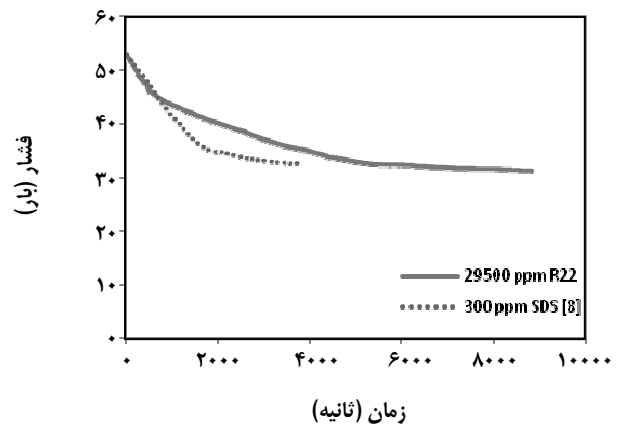
جدول ۱- زمان القا برای مخلوط گازی متان و R22 در غلظت‌های گوناگون R22.

متان خالص	متان + R22 (۱۶۲ppm)	متان + R22 (۵۵۵۰ppm)	متان + R22 (۱۶۰۰ppm)	متان + R22 (۲۹۵۰ppm)
زمان القا (ثانیه)	۲۷۵۰	۱۸۱۰	۴۳۶	۲۶۰
۵				

و فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان را کاهش می‌دهد. درحالی که SDS در ساختار هیدرات شرکت نمی‌کند و تأثیری روی فشار تعادلی تشکیل هیدرات ندارد. با توجه به این که R22 به فاز گاز افزوده می‌شود ولی SDS به فاز آب، در شرایطی که محدودیت اضافه کردن افزودنی‌ها به آب وجود داشته باشد (مانند شیرین‌سازی آب به کمک تشکیل هیدرات) استفاده از R22 برای افزایش سرعت تشکیل هیدرات و کاهش فشارمی‌تواند مفید باشد.

### نتیجه‌گیری

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که سرعت اولیه تشکیل هیدرات در مخلوط گازی متان و R22 بیشتر از سرعت تشکیل هیدرات متان خالص است و افزودن غلظت R22 از ۱۶۲ppm باعث افزایش ۳۶٪ سرعت اولیه تشکیل هیدرات نسبت به متان خالص می‌شود. همچنین حضور R22 در غلظت‌های کم موجب کاهش زمان لازم برای رسیدن به فشار تعادلی می‌شود و هر چه غلظت R22 بیشتر باشد در زمان کمتری به فشار تعادلی می‌رسد. در واقع در مخلوط گازی متان و R22 با حضور R22 در فاز هیدرات، فشار تعادلی تشکیل هیدرات کاهش می‌یابد و هر چه غلظت R22 بیشتر باشد فشار تعادلی کمتر می‌شود و بر این اساس نیروی محرکه‌ی تشکیل هیدرات افزایش می‌یابد و به همین دلیل سرعت تشکیل هیدرات افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش R22 در فاز گازی زمان القا کاهش می‌یابد که این نشانه‌ی کاهش مقاومت برای گذار از مرحله‌ی هسته‌زایی به مرحله رشد هیدرات متان در حضور R22 است. همچنین در شرایطی که محدودیت اضافه کردن افزودنی‌هایی مانند SDS به آب وجود داشته باشد (مانند شیرین‌سازی آب به کمک تشکیل هیدرات) برای افزایش سرعت تشکیل هیدرات و همچنین کاهش فشار، استفاده از R22، می‌تواند مفید باشد.



شکل ۵ - مقایسه سرعت کاهش فشار (مصرف گاز) در تشکیل هیدرات متان با SDS و R22.

کاهش فشار بیشتر است. از آن‌جا که اگر تنها متان هیدرات تشکیل بدهد می‌بایستی به فشار تعادلی متان رسید نه فشاری متفاوت از آن، این بدان معناست که R22 هم هیدرات تشکیل داده است و فشار تعادلی مخلوط متان و R22 را کاهش داده است. همچنین به نوعی می‌توان گفت اختلاف فشار اولیه و تعادلی (نیرومحرکه) افزایش یافته و به خاطر افزایش اختلاف فشار، مقاومت برای گذار از مرحله‌ی هسته‌زایی به مرحله رشد هیدرات متان در حضور R22 کاهش یافته است و در نتیجه‌ی آن زمان القا کاهش پیدا کرده است. همچنین علت افزایش سرعت اولیه تشکیل هیدرات و کاهش زمان لازم برای رسیدن به فشار تعادلی برای مخلوط متان و R22 را می‌توان در رابطه با افزایش نیرومحرکه دانست [۱۴، ۱۵].

در شکل ۵ مقایسه‌ای بین اثر SDS و R22 روی تشکیل هیدرات متان در همان راکتور با شرایط یکسان انجام شده است [۸]. با توجه به شکل در حالت کلی شیب نمودار کاهش فشار (مصرف گاز) بر حسب زمان، برای SDS بیشتر از R22 می‌باشد درحالی که غلظت به کار رفته برای R22 به مراتب بیشتر است. هر چند که در ابتدای تشکیل هیدرات، فشار برای SDS و R22 به تقریب با شیب یکسان کاهش پیدا می‌کند. همچنین فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور R22 کمتر از فشار تشکیل هیدرات متان در حضور SDS است. چرا که R22 در ساختار هیدرات شرکت می‌کند

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۵/۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۳/۱۳

## مراجع

- [1] Sloan E.D., "Clathrate Hydrates of Natural Gases", 3 rd ed., Taylor & Francis, New York, (2008).
- [۲] کرم‌الدین، مریم؛ ورامینیان، فرشاد؛ مقایسه کارایی قانون‌های اختلاط در پیش بینی تعادل فازی هیدرات گازی با استفاده از معادله حالت SW، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴)۲۹، ص. ۷۷ (۱۳۸۹).
- [۳] ملک‌علایی، مهدی؛ ورامینیان، فرشاد؛ تحلیل پایداری هیدرات گازی و محاسبه تبخیر ناگهانی چند جزئی - چند فازی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱)۲۸، ص. ۱۳۹ (۱۳۸۸).
- [4] Makogon Y.F., "Hydrates of Hydrocarbons", Pennwell Publishing Co. Oklahoma, (1997).
- [5] Carroll J., "Natural Gas Hydrate A Guide for Engineers", 1th ed., Elsevier Science and Technology Books, New York, (2002).
- [6] Okutani K., Kuwabara Y., Mori Y.H., Surfactant Effects on Hydrateformation in an Unstirred Gas/Liquid System: An Experimental Study Using Methane Andsodium Alkyl Sulfates, *Chemical Engineering Science*, **63**, p. 183 (2008).
- [7] Profio P.Di, Arca S., Germani R., Savelli G., "Surfactant Promoting Effects on Clathratehydrate Formation: Are Micelles Really Involved?", *Chemical Engineering Science*, **60**, p. 4141 (2005).
- [8] Roosta H., "The Effect of Additives on S I and S II Hydrate Formation Kinetic", MS. Thesis, Semnan University, (2012).
- [9] Zhang C.S., Fan S.S., Liang D.Q., Guo K.H., Effect of Additives on Formation of Natural Gas Hydrate, *Fuel*, **83**, p. 2115 (2004).
- [10] Watanabe K., Imai S., Mori Y.H., Surfactant Effects on Hydrateformation in an Unstirred Gas/Liquid System: An Experimental Study Using HFC-32 Andsodium Dodecyl Sulfate, *Chemical Engineering Science* **60**, p. 4846 (2005).
- [11] Mooijer-van den Heuvel M.M., Witteman R., Peters C.J., Phase Behaviour of Gas Hydratesof Carbon Dioxide in the Presence of Tetrahydropyran, Cyclobutanone, Cyclohexane Andmethylcyclohexane, *Fluid Phase Equilibria*, **182**, p. 97 (2001).
- [12] Ganji H., Manteghian M., Rahimi Mofrad H., Effect of Mixed Compounds on Methane Hydrate Formation and Dissociation Rates and Storage Capacity, *Fuel Processing Technology*, **88**, p. 891 (2007).
- [13] Max M.D., "Economic Geology of Natural Gas Hydrate", MDS Research & Hydrate Energy International. St. Petersburg, FL, U.S.A., Springer, (2003).
- [14] Mafakheri K., "An Experimental Study on Thermodynamics and Formation Kinetics of Hydrates of Refrigerants", MS Thesis, Semnan University, (2010).
- [15] Parsamehr S., "The Use of Tracer to Predict Formation of the Gas Hydrate in Pipelines", MS Thesis, Semnan University, (2012).