نشریه علمی-پژوهشی
شیمی و مهندسی شیمی ایران
https://nsmsi.ir
NSMSI
نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران | دوره ۴۴، شماره ۱، ۱۴۰۴ | ISSN: 1022-7768

بررسی تاثیر بهبود دهنده تترا بوتیل آمونیوم کلراید و نانو ذرات اکسید آهن بر شرایط تشکیل هیدرات کربن دی اکسید

نجمه مقدم زادگان، حسن پهلوانزاده *+
گروه فرآیند، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده

امروزه نیاز به گاز طبیعی و تقاضای روز افزون آن یک مسئله بسیار مهم است. روش بسیار مورد توجه برای ذخیره سازی و انتقال گاز، استفاده از هیدرات گازی می‌باشد. فشار بالا و دمای پایین مورد نیاز برای تشکیل هیدرات و همچنین سرعت پایین تولید هیدرات از معایب بزرگ آن به شمار می آید بنابراین از بهبود دهنده‌های گوناگون استفاده می‌شود تا معایب مذکور رفع گردد. بهبود دهنده‌های ترمودینامیکی شرایط ترمودینامیکی را تغییر می‌دهند و دما و فشار تشکیل هیدرات را به دما و فشار محیط نزدیک می‌نمایند. بهبود دهنده‌های سینتیکی با تاثیر بر سینتیک سیستم باعث کاهش زمان القاء هیدرات و افزایش سرعت تشکیل آن شده است. در این پژوهش تاثیر بهبود دهنده TBAC به همراه نانو ذرات مغناطیسی Fe_2O_3 در تشکیل هیدرات گاز کربن دی اکسید مورد بررسی قرار گرفته است.

اطلاعات مقاله

واژه‌های کلیدی:
گاز کربن دی اکسید، هیدرات گاز، نمک TBAC، نانو ذره Fe_2O_3

Keywords:
Carbon dioxide gas, Gas hydrate, TBAC salt, Fe_2O_3 nanoparticle

دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۱۰
پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۰۱

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

مقدمه

تقاضا برای گاز طبیعی خصوصا جزء اصلی آن یعنی متان در جهان رو به افزایش است. علت را می‌توان در حجم بالای ذخیره در جای گاز طبیعی و دوست دار محیط زیست بودن نسبت به سایر سوخت‌های فسیلی دانست[۱]. گاز طبیعی ممکن است از میادین گازی یا همراه با نفت تولیدی به دست آمده باشد و جهت نم‌زدایی و شیرین‌سازی در صورت همراه داشتن گاز اسیدی به پالایشگاه گاز فرستاده شده و پس از انجام مراحل گوناگون پالایش جهت ارسال به مصرف کننده نهایی به خط لوله انتقال گاز تزریق می شود. اجزاء پارافینی و سبک گاز طبیعی و گازهای نامطلوب همراه با آن مثل کربن دی اکسید و سولفور هیدروژن با همراه بخار آب ممکن است در طی فرآیند انتقال گاز طبیعی از طریق خط لوله، تشکیل هیدرات داده

* عهده‌دار مکاتبات
+E- mail: pahlavzh@modares.ac.ir

ارجاع: نجمه مقدم زادگان، حسن پهلوانزاده، بررسی تاثیر بهبود دهنده تترا بوتیل آمونیوم کلراید و نانوذرات اکسید آهن بر شرایط تشکیل هیدرات کربن دی‌اکسید، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۴(۱)**: ۱۱۵ تا ۱۲۲ (۱۴۰۴).

و سرانجام منجر به مسدود شدن خط لوله و قطع جریان گاز گردد[۲]. هیدرات‌های گازی ساختارهای کریستالی هستند که توسط قفس‌های مولکول آب که میزبان مولکول‌های گاز هستند، تشکیل می‌شوند. مخازن طبیعی هیدرات‌های متان هم در سنگ‌های رسوبی قاره ایی در مناطق قطبی و هم در رسوبات دریایی یافت می شوند[۳]. از نظر تاریخی، پژوهش‌های انجام شده بر پدیده هیدرات گازی را می‌توان به سه دوره مهم طبقه بندی نمود. دوره اول، از کشف آن در سال ۱۸۱۰ تاکنون، هیدرات به صورت یک پدیده ناشناخته علمی، که در آن آب و گاز به درون یک شبکه جامد انتقال می‌یابند، مورد مطالعه قرار گرفته است. دوره دوم، از سال ۱۹۳۴ تا کنون به بررسی پدیده هیدرات در صنعت انتقال گاز پرداخته‌اند. دوره سوم، از سال ۱۹۶۰ تا حال حاضر، این دوره با کشف منابع زیرزمینی هیدرات در اعماق اقیانوس‌ها و نواحی منجمد اعماق زمین آغاز گردیده است[۴]. ذخیره‌سازی گاز از طریق فرآیند تشکیل هیدرات بسیار ایمن است، چرا که مولکول‌های گازی در صورت وجود هرگونه شکاف در مخزن، از حفرات هیدرات به آهستگی آزاد شده و گازهای قابل اشتعال محفوظ داشته می‌شوند[۵]. ساختارهای نمکی در حضور آب و گاز، تشکیل هیدراتی می‌دهند که دارای ساختاری متفاوت با ساختار هیدرات گازی بدون بهبود دهنده می‌باشد[۶]. این مواد در ساختار هیدرات فقط جزء مهمان نیستند، بلکه در تشکیل هیدرات نیز دخیل می‌باشند. تترا- ان- بوتیل آمونیوم کلراید (TBAC)، تترا- ان- بوتیل آمونیوم برماید (TBAB) ساختارهای نیمه بلوری هستند[۷]. *کیم و همکاران* به بررسی کاربرد TBAC در احاطه گاز مهمان برای ذخیره سازی CH_4 و CO_2 پرداختند و دریافتند تعادل‌های سه فازی نیمه کلاتریت‌های TBAC با CO_2 یا CH_4 به عنوان یک گاز مهمان برای تعیین شرایط پایداری ترمودینامیکی اندازه‌گیری شده و پایداری در مقایسه با سیستم های هیدرات گازی حداکثر تثبیت در غلظت استوکیومتری را نشان داده است. محصور شدن مولکول های CO_2 در TBAC نتایج کلی از پایداری ترمودینامیکی ارائه می‌دهند[۸]. *محمدی و همکاران* به بررسی میزان گاز مصرفی در فرآیند تشکیل هیدرات گاز کربن دی اکسید در سیستم آب + گاز کربن دی اکسید + تترا ان بوتیل آمونیوم فلوراید در غلظت‌های ۱، ۴ و ۵ درصد وزنی از TBAF پرداختند و دریافتند که زمان القاء هیدرات از ۷۳ دقیقه در سامانه حاوی آب + گاز کربن دی اکسید نسبت به سامانه آب + گاز کربن دی اکسید +TBAF در غلظت‌های بیان شده و به ترتیب به مقدار ۱۰، ۲۵ و ۰,۹ دقیقه رسیده است بنابراین استفاده از TBAF به میزان چشمگیری زمان القاء هیدرات را کاهش داده است[۹]. افزودن یک ماده بهبود دهنده به سامانه آب – گاز به طوری که بتواند فشار تشکیل هیدرات را در دمای مورد نظر کاهش دهد می تواند به تغییر حلالیت اجزای گازی در فاز مایع کمک کند[۱۰]. *محمدی و همکاران* به بررسی اثر تترا ان- بوتیل آمونیوم برماید (TBAB) بر زمان القاء تشکیل هیدرات متان در فشار اولیه ۸ مگا پاسکال پرداختند و دریافتند استفاده از این افزودنی در غلظت‌های پایین به میزان چشمگیری زمان القاء تشکیل هیدرات متان را کاهش داده است به طوری که زمان القاء از ۴۳۷ دقیقه در سیستم بدون وجود افزودنی در مقایسه با سیستم حاوی افزودنی در غلظت‌های ۳ و ۶ درصد وزنی از بهبود دهنده TBAB به ترتیب به زمان ۲ و ۴,۶ دقیقه رسیده است[۱۱]. *پهلوانزاده و همکاران* به مطالعه و مدل‌سازی شرایط تشکیل هیدرات اتان در حضور بهبود دهنده‌های ترمودینامیکی تترا هیدروفوران پرداختند و نتایج به دست آمده از مدل با نتایج آزمایشگاهی مقایسه و دقت مدل مورد ارزیابی قرار داده‌اند. توافق خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل‌سازی به دست آوردند[۱۲]. *بلندریا و همکاران* داده‌های آزمایشگاهی برای ترکیب گازی CO_2 و N2 در حضور TBAB در غلظت‌های ۵، ۱۵ و ۳۰ درصد وزنی ارائه نمودند، تغییرات دما در فرآیند هم فشار، ۲۹۳,۲–۲۷۷,۱ کلوین و فشار تا ۱۶,۲۱ مگا پاسکال می‌باشد. به این نتیجه دست یافتند TBAB تاثیر پیش برندگی زیادی دارد و باعث شده شرایط تشکیل به دمای بالاتر و فشار پایین‌تر برسد، باعث افزایش بازیابی فرآیند جداسازی و مصرف کمتر انرژی شده است[۱۳]. با توجه به دو برابر شدن حتی سه برابر شدن انرژی مورد نیاز در جهان، هم چنین میزان CO_2 موجود در اتمسفر، موجب ایجاد نگرانی‌هایی در زمینه تغییرات خطرناک در اتمسفر شده است. به همین دلیل نگهداری و ذخیره کردن CO_2 موجب ایجاد مزیتی به منظور بررسی در زمینه ذخیره سازی این گاز شده است، بنابراین استفاده از هیدرات گاز CO_2 بسیار مورد توجه قرار گرفته است[۱]. *ارژنگ و همکاران* اثر نانو ذرات نقره سنتز شده در ارتقا تشکیل هیدرات متان در فشار ۴۷ و ۵۷ بار مورد بررسی قرار دادند و دریافتند نانو ذرات نقره اثر تسهیل کنندگی چشمگیری دارد، به طوری که حضور این نانو ذرات زمان تشکیل هیدرات را ٪۸۷ کاهش داده و این در حالی است که مواد فعال سطحی تنها توانسته بود این مقدار را تنها ٪۲۱ کاهش دهد و با حضور نانو ذرات نقره در محیط آب، هیدرات‌های گازی آسان‌تر و سریع‌تر جوانه می‌زنند[۱۴و۱۵]. *علی شاهی و همکاران* به بررسی آزمایشگاهی اثر نانو ذرات آهن اکسید و روی اکسید بر تشکیل هیدرات گاز CO_2 پرداختند. بررسی‌ها نشان داده نانوذره به دلیل دارا بودن ضریب انتقال جرم بالا تاثیر معناداری بر سرعت تشکیل هیدرات داشته‌اند و به عنوان سایت‌های مناسب برای هسته‌زایی هیدرات سطح انتقال جرم را افزایش می‌دهند و بالا بودن ضریب انتقال گرمای نانو سیال فرآیند هسته‌زایی را تسریع می‌کند[۱۶]. وجود نانو ذرات در فاز مایع با توجه به توانایی اثر گذاری آن‌ها بر افزایش جذب و حلالیت گاز در فاز مایع، در فرآیند تشکیل و تفکیک هیدرات موجب افزایش نرخ انتقال حرارت و در نتیجه افزایش سرعت فرآیند و افزایش دمای تشکیل شده است. می‌تواند سبب تغییر در شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات شده

و فشار و دمای تعادلی تشکیل و تجزیه هیدرات را دچار تغییر کند[۱۷]. تا کنون اثر برخی نانو ذرات مانند نقره یا مس و برخی نمک‌ها مانند TBAB یا TBAF بر تشکیل هیدرات گازهای گوناگون بررسی شده اما تشکیل هیدرات گاز کربن دی اکسید در حضور نانوذره مغناطیسی آهن اکسید و نمک تترا بوتیل آمونیوم کلراید به طور همزمان مورد بررسی قرار نگرفته است. در این پژوهش علاوه بر بررسی جداگانه هر کدام از موارد نام برده شده به بررسی تاثیر همزمان آنها بر تشکیل هیدرات گاز کربن دی اکسید پرداخته خواهد شد.

بخش تجربی

مواد و روش‌های آزمایشگاهی

در آزمایشات این پژوهش برای پی بردن به بهترین غلظت از نانو ذره، ابتدا طبق پژوهش *محمدی* و *همکاران* [۱۸] که نانو ذره استفاده شده توسط آنها روی اکسید با غلظت ۰٫۱ گرم همراه با بهبود دهنده TBAB بوده، عمل شده است اما این مقدار از نانو ذره آهن اکسید همراه با بهبود دهنده TBAC منجر به تشکیل هیدرات نشده است. سپس طبق پژوهش *علیشاهی* و *همکاران* [۱۹] که نانو ذره استفاده شده توسط آنها آهن اکسید با غلظت ۰٫۰۵ گرم همراه با بهبود دهنده TBAB بوده، عمل شده، مجددا مشاهده شد که این غلظت از نانو ذره آهن اکسید همراه با بهبود دهنده TBAC تشکیل هیدارت نداده است. سرانجام بر طبق همین پژوهش، غلظت ۰٫۰۲۵ گرم از نانو ذره آهن اکسید همراه با بهبود دهنده TBAC مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که این غلظت از نانو ذره به همراه بهبود دهنده (هر چند که نانو ذرات در محلول دیسپرس می‌شوند) تشکیل هیدرات می‌دهند. در زمان فرآیند تشکیل هیدرات از همزن با دور بالا استفاده شده است که از کلوخه شدن نانو ذرات جلوگیری شود. مقایسه نانو سیال پیش از تزریق به سل و پس از پایان آزمایش نشان داده است که نانو ذرات پس از پایان آزمایش کلوخه نشده‌اند و پایداری این نانو ذرات دیسپرس شده تایید می‌گردد. در طول فرایند تشکیل هیدرات، نانو ذرات به صورت سایت‌های مناسب برای تشکیل هیدرات عمل می کنند در نتیجه متناسب با میزان تشکیل هیدرات، نانو ذرات نیز وارد فاز هیدرات می‌شوند از این رو با تشکیل هیدرات غلظت نانو ذرات در فاز آبی افزایش نمی یابد پس می‌توان نتیجه گرفت که غلظت نانو ذرات در فاز آبی در طول فرآیند تشکیل هیدرات نیز افزایش نمی‌یابد و احتمال کلوخه شدن کم است[۱۶].

آزمایش‌های این غلظت از نانو ذره اکسید آهن در فشارهای اولیه ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۴۲ بار در حضور TBAC با غلظت ۰٫۰۱ کسر جرمی انجام شده است. مواد مورد استفاده در پژوهش در جدول ۱ ارائه شده است. نانو ذرات خریداری شده از نوع آلفا و سایز آن ۴۰-۳۰ نانومتر می‌باشد.

جدول ۱- مشخصات مواد استفاده در آزمایش‌ها.

نام ماده	شرکت سازنده	خلوص
نانو ذرات آهن اکسید	تماد کالا	٪۹۹ وزنی
گاز کربن دی اکسید	تکنیکال گاز سرویس	٪۹۹ وزنی
تترا بوتیل آمونیوم کلراید	مرک	٪۹۹ وزنی
آب مقطر	بحر زلال	٪۹۹ وزنی

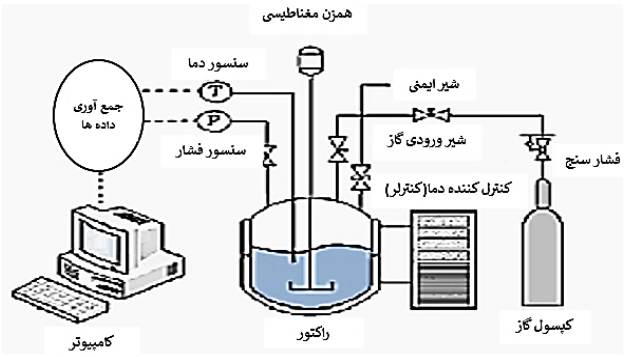
دستگاهی که برای اندازه‌گیری دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات استفاده شده است، مقادیر دما و فشار داخل راکتور در هر لحظه را به صورت بر خط توسط سنسورهایی به رایانه منتقل می‌کند. برای کنترل دما از یک سیرکولاتور کنترل دار استفاده شده است. دمای محفظه با استفاده از یک سامانه گردشی (سیرکولاتور) دارای قابلیت برنامه ریزی کنترل می‌شود. همچنین از یک عدد کنترل کننده دما (کنترلر) دارای قابلیت برنامه دهی و تعیین گام‌های دمایی وابسته به زمان، به عنوان بخش فرمان دهی این سیرکولاتور جایگزین کنترل کننده اصلی دستگاه شده است، بنابراین سامانه دارای قابلیت کنترل دما و تعیین ۸ گام دما بر حسب زمان می‌باشد که در بخش آزمایش‌های ترمودینامیکی بسیار اهمیت دارد. گاز مورد استفاده که درون کپسول می‌باشد، توسط اتصالات به راکتور متصل می‌گردد. این دستگاه توانایی اندازه‌گیری نقاط تعادلی در محدوده دمایی ۰ تا ۴۰ درجه سلسیوس و فشاری ۰ تا ۱۵۰ بار، دارد. راکتور از یک لوله استیل دو جداره ۳۱۶ با طول تقریبی ۲۰ سانتی‌متر طراحی شده، حجم داخلی مفید راکتور ۷۹۰ سانتی‌متر مکعب است. در داخل راکتور گاز و آب در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند تا هیدرات تشکیل شود. در جداره خارجی، لوله سیال مبرد جریان می‌یابد تا دمای مورد نظر برای تشکیل و کنترل هیدرات ایجاد شود. در قسمت بالا راکتور دو ورودی برای مایع و گاز، همچنین یک خروجی در پایین راکتور برای خروج مایع تعبیه شده است. دو حسگر دما درون یک غلاف فلزی داخل راکتور است و دمای درون راکتور را اندازه‌گیری می‌کند. یک حسگر فشار در ورودی گاز تعبیه شده است. جهت هم زدن مواد داخل راکتور از یک همزن با دو پره استفاده شده که افت فشار را به حداقل می‌رساند. دستگاه دارای دو حسگر می‌باشد که درون یک غلاف فلزی قرار دارند. یکی در قسمت پایینی راکتور و درون مایع قرار می‌گیرد و دیگری کمی بالاتر قرار دارد و دمای گاز درون راکتور را نمایش می‌دهد. برای ایجاد یک دمای ثابت، از یک سیرکولاتور استفاده می‌شود. برای انتقال و ثبت داده‌های دما و فشار راکتور تشکیل هیدرات از یک رابط کامپیوتری استفاده شده است. برای ثبت و نمایش داده‌ها روی مانیتور از نرم افزار Graph viewer استفاده شده و داده‌ها در هر لحظه نمایش داده می‌شود. برای تامین فشار لازم برای تشکیل هیدرات و گاز مورد نیاز جهت تماس با آب برای تشکیل هیدرات، از کپسول گاز کربن دی اکسید استفاده شده و دو شیر در بالای راکتور

جدول ۲- داده‌های تعادلی سامانه آب + گاز کربن دی اکسید.

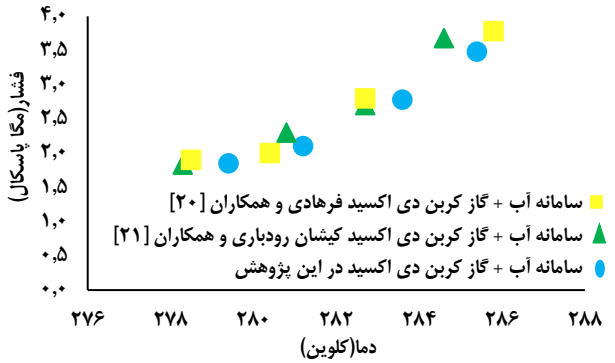
۴,۲	۳	۲,۵	۲	فشار اولیه (مگا پاسکال)
فشار= ۳,۴۸ دما= ۲۸۵,۴	فشار= ۲,۷۸ دما= ۲۸۳,۶	فشار= ۲,۱ دما= ۲۸۱,۲	فشار= ۱,۸۵ دما= ۲۷۹,۴	فشار و دمای تعادلی (کلوین) سیستم آب +کربن دی اکسید

جدول ۳- مقایسه داده‌های تعادلی در حضور ۰,۰۱ کسر جرمی تترا بوتیل آمونیوم کلراید.

۴,۲	۳	۲,۵	۲	فشار اولیه (مگا پاسکال)
فشار= ۳,۴۸ دما= ۲۸۵,۴	فشار= ۲,۷۸ دما= ۲۸۳,۶	فشار= ۲,۱ دما= ۲۸۱,۲	فشار= ۱,۸۵ دما= ۲۷۹,۴	فشار و دمای تعادلی (کلوین) سیستم آب + گاز کربن دی اکسید
فشار= ۳,۲۹ دما= ۲۸۷,۳۵	فشار= ۲,۶۶ دما= ۲۸۵,۴	فشار= ۱,۹۵ دما= ۲۸۳,۶۸	فشار= ۱,۷۸ دما= ۲۸۱,۴۱	فشار و دمای تعادلی (کلوین) سیستم آب + کربن دی اکسید+ تترا بوتیل آمونیوم کلراید



شکل ۱- شمای کلی دستگاه اندازه گیری دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات[۱۶].



نمودار ۱- مقایسه داده‌های تعادلی سامانه آب + گاز کربن دی اکسید و بررسی صحت دستگاه آزمایشگاهی.

برای وارد کردن آب و گاز به راکتور در نظر گرفته شده است. شمای کلی این دستگاه در شکل ۱ نمایان است.

پس از شست و شو کامل دستگاه، سل تشکیل هیدرات به وسیله پمپ خلاء، خلاء می‌شود. مخلوط مایع cc ۱۰۰ و مواد مورد استفاده پس از توزین توسط ترازوی دقیق تا دقت ۴ رقم و حل مواد مورد نیاز برای آزمایش در داخل مایع، داخل سل شارژ می‌شود. سل نهایتا توسط گاز مورد آزمایش تا فشار مورد نظر پر می‌شود. سپس هم زن شروع به هم زدن کرده و همزمان سرد کردن حمام انجام می‌شود. همانطور که دمای سل کاهش می‌یابد، یک کاهش خطی در فشار به دلیل سرد کردن نمونه مشاهده می‌شود که به دلیل حلالیت گاز در آب می‌باشد. با ادامه سرد کردن، به دلیل مصرف گاز که در شبکه هیدرات گیر می‌افتد، افت ناگهانی در فشار مشاهده می‌شود. پس از تشکیل هیدارت گرم کردن نمونه آغاز می‌شود تا فرآیند تجزیه هیدرات آغاز گردد. افزایش دمای نمونه در هر مرحله ۰,۵ k/hr انتخاب می‌شود و این افزایش ریت توسط کنترلر صورت می‌گیرد.

در ابتدای مرحله گرم کردن اولین دمای مورد استفاده، دمای تشکیل هیدرات است و پس از آن ۰,۵ درجه کلوین افزایش دما اتفاق افتاده است و تا ۸ مرحله این افزایش ریت برای دما صورت می‌گیرد. در هر مرحله ۰,۵ درجه دما افزایش می‌یابد. گرم کردن تا زمانی ادامه می‌یابد که بعد از رسم نمودار نقطه تعادلی هیدرات به دست آید.

بحث و نتایج

سامانه آب + گاز کربن دی اکسید

نتایج حاصل از سامانه مذکور برای بررسی صحت عملکرد دستگاه و اطمینان از روش انجام آزمایش در جدول ۲ نشان داده شده است.

نتایج این پژوهش در این سامانه با پژوهش *فرهادی* و *همکاران* [۲۰]، پژوهش *کیشان رودباری* و *همکاران* [۲۱] در فشارهای اولیه یکسان در نمودار ۱ بررسی شده‌اند.

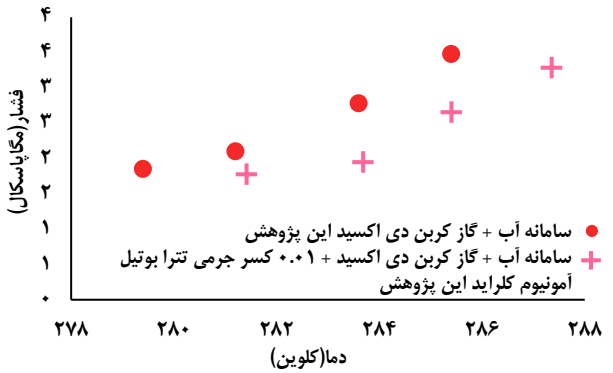
نتایج به طور متوسط و به ترتیب دارای اختلاف دمایی ۰,۲۶٪ و ۰,۲۶٪ و اختلاف فشاری ۱,۰۶٪ و ۱,۹٪ با مراجع ذکر شده می‌باشند. نتایج نشان داده‌اند داده‌ها در این سامانه، دارای توافق خوبی با داده‌های موجود در مراجع بوده، صحت و دقت دستگاه با استفاده از این نتایج تایید می‌گردد.

تاثیر نمک TBAC بر ترمودینامیک تشکیل هیدرات گاز کربن دی اکسید

استفاده از غلظت ۰,۰۱ کسر جرمی از TBAC دمای تعادلی هیدرات نسبت به سامانه آب و گاز کربن دی اکسید، افزایش و فشار تعادلی را کاهش داده است. داده های این سامانه در جدول ۳ مقایسه شده است.

جدول ۴- مقایسه داده‌های تعادلی در حضور تترا بوتیل آمونیوم کلراید و نانو ذره آهن اکسید.

فشار اولیه (مگا پاسکال)	۲	۲,۵	۳	۴,۲
فشار و دمای تعادلی (کلوین) سیستم آب + کربن دی اکسید	فشار= ۱,۸۵ دما= ۲۷۹,۴	فشار= ۲,۱ دما= ۲۸۱,۲	فشار= ۲,۷۸ دما= ۲۸۳,۶	فشار= ۳,۴۸ دما= ۲۸۵,۴
فشار و دمای تعادلی (کلوین) سیستم آب + کربن دی اکسید + ترا بوتیل آمونیوم کلراید + نانو ذره آهن اکسید	فشار= ۱,۶۹ دما= ۲۸۴,۵	فشار= ۱,۹ دما= ۲۸۵,۲	فشار= ۲,۵۸ دما= ۲۸۷,۹	فشار= ۳,۱۷ دما= ۲۹۰,۳



نمودار۲- مقایسه داده‌های تعادلی سامانه در حضور ترا بوتیل آمونیوم کلراید.

در نمودار۲، فشار تعادلی را به میزان ۱ الی ۲ مگا پاسکال کاهش و دمای تعادلی را به میزان ۲ درجه کلوین نسبت به سامانه آب + گاز کربن دی اکسید افزایش داده است. در نتیجه، غلظت مورد استفاده نمک TBAC در این پژوهش عامل بهبود دهندگی تشکیل هیدرات می‌باشد.

نتیجه به دست آمده براساس مقایسه این دو سامانه با یکدیگر حاکی از آن است که این سامانه از لحاظ ترمودینامیکی تاثیر قابل قبولی دارد.

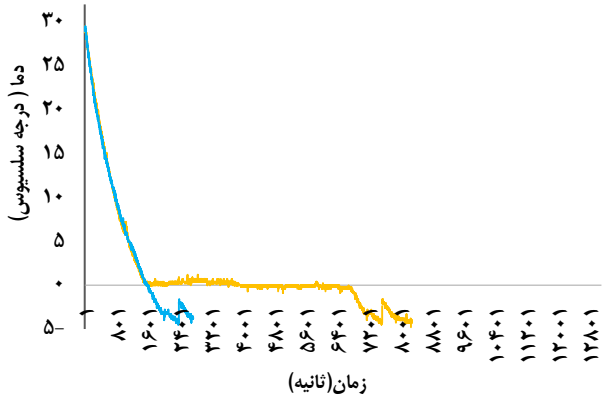
داده‌های به دست آمده برای این غلظت از بهبود دهنده با داده‌های موجود در مراجع در نمودار ۳ بررسی شده‌اند.

نتایج این پژوهش در این سامانه با پژوهش *لی* و *همکاران* [۲۲] و *کیشان* و *همکاران* [۲۱] در فشارهای اولیه و غلظت‌های برابر بررسی شده است. به طور متوسط و به ترتیب دارای اختلاف دمایی ۰,۰۶ و ۰,۱۳ درجه کلوین و اختلاف فشاری ۰,۰۶ و ۰,۰۹ مگا پاسکال می‌باشند و نتایج دارای توافق خوبی با داده های موجود در مراجع بوده است.

تاثیر نانو ذرات بر زمان القاء هیدرات گاز کربن دی اکسید

استفاده از این نانو ذرات زمان القاء هیدرات را از ۱۲۵,۵ دقیقه به ۳۹,۵ دقیقه کاهش داده است. در واقع به کمک این نانو ذرات، زمان القاء هیدرات به میزان ۶۸,۵٪ کاهش یافته است. نتیجه به دست آمده براساس مقایسه این دو سامانه با یکدیگر در نمودار ۴ حاکی از آن است که این غلظت از نانو ذره از لحاظ سینتیکی تاثیر قابل قبولی دارد.

نمودار ۳- مقایسه داده های تعادلی سامانه آب + گاز کربن دی اکسید+ ۰,۰۱ کسر جرمی ترا بوتیل آمونیوم کلراید.



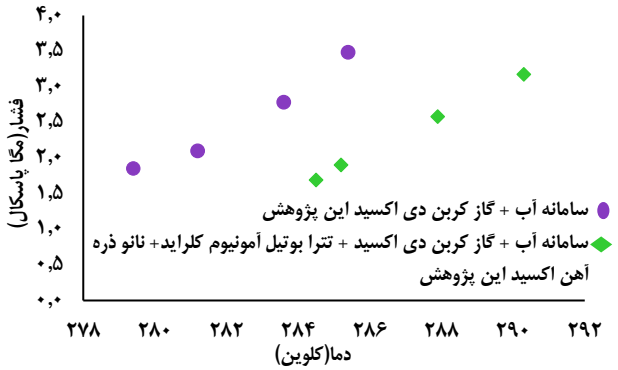
نمودار۴- مقایسه زمان القاء هیدرات گاز کربن دی اکسید با زمان القاء این گاز در حضور نانو ذرات آهن اکسید

بررسی ترمودینامیکی سامانه آب + گاز کربن دی اکسید + ۰,۰۱ کسر جرمی TBAC + نانو ذرات مغناطیسی Fe_2O_3

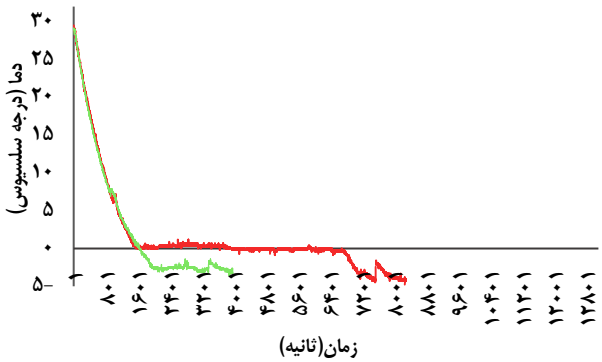
داده‌های این سامانه و سامانه بدون حضور افزودنی‌ها در جدول ۴ قابل مشاهده است.

در نمودار ۵ استفاده همزمان از بهبود دهنده و نانو ذرات باعث شده تا فشار تعادلی ۲ الی ۳ مگا پاسکال کاهش و دما تعادلی را ۴,۵ درجه کلوین نسبت به سامانه آب + گاز کربن دی اکسید افزایش یابد.

نتیجه به دست آمده براساس مقایسه این دو سامانه با یکدیگر حاکی از آن است که این سامانه از لحاظ ترمودینامیکی تاثیر قابل قبولی دارد.



نمودار ۵- مقایسه داده‌های تعادلی سامانه در حضور تترا بوتیل آمونیوم کلراید و نانو ذره آهن اکسید.



نمودار۶- مقایسه زمان القاء هیدرات گاز کربن دی اکسید با زمان القاء این گاز در حضور نانو ذرات آهن اکسید و بهبود دهنده

بررسی سینتیکی سامانه آب + گاز کربن دی اکسید + ۰,۰۱ کسر جرمی TBAC + نانو ذرات مغناطیسی Fe_2O_3

استفاده از این نانو ذرات و بهبود دهنده زمان القاء هیدرات را از ۱۲۵,۵ دقیقه به ۵۶ دقیقه کاهش داده است. در واقع به کمک این نانو ذرات و بهبود دهنده، زمان القاء هیدرات به میزان ٪۵۵,۴ کاهش یافته است. نتیجه به دست آمده براساس مقایسه این دو سامانه با یکدیگر در نمودار ۶ حاکی از آن است که این سامانه از لحاظ سینتیکی تاثیر قابل قبولی دارد.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر به بررسی دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات گاز کربن دی اکسید و تاثیر افزودن بهبود دهنده ترا بوتیل آمونیوم کلراید و نانوذرات اکسید آهن پرداخته شد. در ابتدا به تاثیر افزودن هر یک مواد را به طور مجزا پرداخته شد و سپس تاثیر هر دو ماده به طور همزمان بررسی گردید.

نتایج نشان می‌دهند افزودن ۰,۰۲۵ گرم از نانو ذرات به تنهایی بر سینتیک سیستم تاثیر می‌گذارند و زمان القاء هیدارت گاز کربن دی اکسید از ۱۲۵,۵ دقیقه به ۳۹,۵ دقیقه نسبت به زمانی که سیستم حاوی افزودنی نیست، کاهش داده‌اند. همچنین افزودن غلظت ۰,۰۱ کسر جرمی از بهبود دهنده ترا بوتیل آمونیوم کلراید به تنهایی بر ترمودینامیک سیستم اثرگذار است و باعث کاهش فشار تعادلی به میزان تقریبی ۱ مگا پاسکال و افزایش دمای تعادلی تقریبی ۲ درجه کلوین نسبت نسبت به زمانی که سیستم حاوی افزودنی نیست می‌گردد. افزودن همزمان ترا بوتیل امونیوم کلراید و نانو ذرات آهن اکسید بر ترمودینامیک و سینتیک سیستم اثر گذار است به طوری که دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات را به ترتیب به میزان ۴,۵ درجه کلوین و ۲ مگا پاسکال افزایش و کاهش داده است، همچنین زمان القاء هیدرات را از ۱۲۵,۵ دقیقه به ۵۶ دقیقه نسبت به زمانی که سیستم حاوی افزودنی نیست، کاهش داده‌اند. به علاوه نمک ترا ان بوتیل آمونیوم یک افزودنی ترمودینامیکی بوده و فشار تشکیل هیدرات را به میزان چشمگیری تسهیل می‌کند. استفاده از این ماده با کاهش فشار تعادلی تشکیل هیدرات، نیروی محرکه‌ی تشکیل هیدرات را افزایش داده و در نتیجه باعث کاهش زمان القاء تشکیل هیدرات خواهد شد. بنابراین استفاده از هر دو ماده ترا بوتیل آمونیوم کلراید و نانوذرات آهن اکسید به طور همزمان در غلظت‌های مشخص شده بر ترمودینامیک و سینتیک تشکیل هیدارت گاز کربن دی اکسید اثر بهبود دهندگی دارند.

منابع

[۱] مقدم زادگان، نجمه؛ پهلوانزاده، حسن، بررسی تاثیرات نانو ذرات مغناطیسی و بهبود دهنده‌ها در تشکیل هیدرات، *هفتمین کنفرانس بین المللی مهندسی شیمی و نفت*، ۱ تا ۷ (۱۴۰۰).

[۲] مقدم زادگان، نجمه؛ پهلوانزاده، حسن، تشکیل هیدرات گازی کربن دی اکسید همراه با ۰/۰۲۵ گرم نانو ذرات مغناطیسی Fe_2O_3، *ششمین کنفرانس بین المللی مطالعات جهانی در علوم تکنولوژی و مهندسی*، ۱ تا ۱۳ (۱۴۰۱).

[3] Castellani B., Nicolini A., Analysis and Experimental Study on Natural Gas Hydrate Exploitation Processes, *Switzerland. Processes*, **11(3)**: 727 (2023).

[4] Bozorgian A., Investigation of Hydrate Formation Phenomenon and Hydrate Inhibitors, *USA. Journal of Engineering in Industrial Research*, **1(2)**: 99-110 (2020).

[5] Warzinskia R., Riestenberg D., Gabitto J., Heljasmaa I., Lynn R., Tsouris C., Formation and Behavior of Composite CO_2 Hydrate Particles in a High-Pressure Water Tunnel Facility, *USA. Chemical Engineering Science*, **63(12)**: 3235-3248 (2008).

[6] Pahlavanzadeh H., Kamran-Pirzaman A., Mohammadi AH., Thermodynamic Modeling of Pressure-Temperature Phase Diagrams of Binary Clathrate Hydrates of Methane, Carbon Dioxide or Nitrogenþtetrahydrofuran, 1,4-Dioxane or Acetone . *USA. Fluid Phase Equilibria*. **320**: 32-37 (2012).

[7] Pahlavanzadeh H., Nouri S., Mohammadi AH., Manteghian M., Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling of Hydrate Dissociation Conditions in CO_2+THF+NaCl+ Water Systems. *USA. The Journal of Chemical Thermodynamics*. **141**: 105956 (2020).

[8] Kim S., Beak ll H., Jong Y., young S., Guest Gas Enclathration in Tetra-n-Butyl Ammonium Chloride (TBAC) Semiclathrates: Potential Application to Natural Gas Storage and CO_2 Capture, *USA. Jurnal of Applied Energy*, **140**: 107-112 (2015).

[۹] محمدی، ابوالفضل؛ پاکزاد، مهرداد؛ عظیمی، علیرضا، اندازه گیری میزان گاز مصرفی در فرآیند تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در سیستم آب+کربن دی اکسید+تترا ان بوتیل آمونیوم فلوراید، *دو ماهنامه علمی-پژوهشی پژوهش نفت*، **۲۷(۱)**: ۱۶۴ تا ۱۷۲ (۱۳۹۶).

[10] Zare M., Haghtalab A., Ahmadi A N., Nazari KH., Experiment and Thermodynamic Modeling of Methane Hydrate Equilibria in the Presence of Aqueous Imidazolium- Based Ionic Liquid Solutions Using Electrolyte Cubic Square Well Equation of State, *USA. Fluid Phase Equilibria*, **341**: 61-69 (2013).

[۱۱] محمدی، ابوالفضل؛ رحمانی، محمد باقر؛ عباچی، محمد؛ افروزی، رضا، اثر تترا- ان بوتیل آمونیوم برماید بر زمان القای تشکیل هیدرات متان در فشار اولیه‌ی ۸ مگا پاسکال، *اولین کنفرانس ملی فرآیندهای گاز و پتروشیمی*، ۱ تا ۸ (۱۳۹۶).

[۱۲] پهلوانزاده، حسن؛ فرهودی، علی؛ آمرئی، علی، مطالعه و مدل سازی شرایط تشکیل هیدرات اتان در حضور بهبود دهنده ترمودینامیکی تترا هیدرو فوران، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۷(۲)**: ۱۹۵ تا ۲۰۴ (۱۳۹۷).

[13] Belandria V., Mohammadi AH., Eslamimanesh A., Dominique., R., Sánchez-Mora M., Galicia-Luna L., Phase Equilibrium Measurements for Semiclathrate Hydrates of the (CO_2 + N_2 + tetra-n-Butylammonium Bromide) Aqueous Solution System, *USA. Fulid Phase Equilibrai*, **322**: 105-112 (2012).

[14] Arjang S., Manteghian M., Mohammadi A., Effect of Synthesized Silver Nanoparticles in Promoting Methane Hydrate Formation at 4.7 MPa and 5.7 MPa, *USA. Chemical Engineering Research and Design*, **91(6)**: 1050-1054 (2013).

[۱۵] ارژنگ، صمد؛ منطقیان، مهرداد؛ میر دامادی، م؛ موسوی صفوی، سید محمود، اثر نانو سیالات حاوی نانو ذرات نقره در تسهیل تشکیل هیدرات های متان. *اولین همایش ملی هیدرات گازی ایران*، ۱ تا ۱۴ (۱۳۹۰).

[۱۶] علیشاهی، رعنا؛ زبر دست، س؛ حق طلب، ع، بررسی آزمایشگاهی اثر نانو ذرهای آهن اکسید و روی اکسید بر تشکیل هیدرات کربن دی اکسید، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۹(۴)**: ۱ تا ۱۲ (۱۳۹۹).

[۱۷] ادیب نیا، وحید؛ میر باقری، مرضیه سادات؛ بهرامیان، علیرضا، بررسی کاربرد نانوذرات در ذخیره سازی گاز در ساختارهای هیدرات گازی. *اولین همایش ملی هیدرات گازی ایران*، ۱ تا ۹ (۱۳۹۰).

[18] Mohammadi M., Haghtalab A., Fakhroueian Z., Experimental Study and Thermodynamic Modeling of CO_2 Gas Hydrate Formation in Presence of Zinc Oxide Nanoparticles, *USA. J. Chem. Thermodynamics*, **96**: 24-33 (2016).

[۱۹] علیشاهی، رعنا؛ زبر دست، س؛ حق طلب، ع، بررسی آزمایشگاهی اثر نانو ذرهای آهن اکسید و روی اکسید بر تشکیل هیدرات کربن دی اکسید، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۹(۴)**: ۱ تا ۱۲ (۱۳۹۹).

[۲۰] فرهادی، امیر؛ محبی، وحید، بررسی سینتیک تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در راکتور همزن دار در شرایط حجم ثابت، *نشریه مهندسی شیمی ایران*، **۱۵(۸۹)**: ۱۱۱ تا ۱۲۳ (۱۳۹۵).

[۲۱] کیشان رودباری، سارا؛ پهلوانزاده، حسن، بررسی شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در حضور بهبود دهنده نمکی TBAC در غلظت بالا، *دومین همایش ملی هیدرات گازی ایران*، ۱ تا ۷ (۱۳۹۲).

[22] Li Sh., Fan Sh., Wang J., Lang Xe., Wang Y., Semiclathrate Hydrate Phase Equilibria for CO_2 in the Presence of Tetra-*n*-butyl Ammonium Halide (Bromide, Chloride, or Fluoride), *USA. Journal of Chemical & Engineering Data*, **55(9)**: 3212-3215 (2010).