

بررسی آزمایشگاهی تشکیل هیدرات تتراهیدرو فوران در حضور ستیل تری متیل آمونیوم برومید به عنوان بازدارنده سینتیکی

محمد مهدی محمودی، مهرداد منطقیان*

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران ایران

چکیده: از آنجا که بازدارندگی هیدرات گازی در انتقال گاز بسیار اهمیت دارد، در این پژوهش اثر دما و ماده ستیل تری متیل آمونیوم برومید به عنوان ماده‌ی بازدارنده بر روی تشکیل هیدرات تتراهیدرو فوران مورد بررسی قرار گرفت. نخست هیدرات تتراهیدرو فوران در دماهای ۳، ۲/۵، ۳، ۳/۵ و ۴ درجه سلسیوس و غلظت‌های ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ درصد وزنی تتراهیدرو فوران در فشار اتمسفری مورد بررسی قرار گرفته و زمان القا و نمودار تعادلی هیدرات خالص تعیین شد. سپس آزمایش‌ها در حضور ستیل تری متیل آمونیوم برومید با غلظت ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد وزنی به عنوان بازدارنده هیدرات انجام شده و به بررسی اثر ستیل تری متیل آمونیوم برومید بر روی زمان القا و همچنین سینتیک تشکیل هیدرات پرداخته شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در دمای ثابت با گذشت زمان با افزوده شدن ستیل تری متیل آمونیوم برومید به هیدرات زمان القا افزایش یافته است. همچنین در برخی از غلظت‌های ماده‌ی بازدارنده، نقش بازدارندگی از بین رفته و زمان القا کاهش یافته است. با تعیین نمودار سینتیکی تشکیل هیدرات نیز مشخص شد که گرمای آزاد شده به هنگام تشکیل هیدرات با افزوده شدن بازدارنده کاهش یافته و زمان هسته زایی نیز افزایش پیدا کرده است.

واژه های کلیدی: هیدرات تتراهیدرو فوران، دمای تعادل، زمان القا، هسته زایی.

KEYWORDS: Tetra Hydro furan Hydrate, Equilibrium temperature, Induction time, Nucleation

مقدمه

سرد می‌شود، ماده‌ای جامد به دست می‌آید [۳] بیوجامپ و همکاران^۱. از سال ۱۹۳۴ میلادی به بعد پژوهش‌هایی در زمینه‌ی هیدرات به سمت یافتن روش‌هایی برای جلوگیری از تشکیل این پدیده در خطوط انتقال گاز سو گرفت. زیرا در آن زمان هاما رشمیت و همکاران^۲ متوجه شدند که گرفتگی خطوط لوله انتقال گاز به دلیل تشکیل هیدرات است و نه یخ زدگی [۴]. از آن زمان به بعد بود که پژوهشگران بیش‌تری علاقه‌مند به کار بر روی هیدرات‌های گازی شدند

هیدرات‌های گازی ترکیب‌هایی با شبکه بلوری هستند که از قرار گرفتن مولکول گازهای سبک به عنوان مهمان در حفره‌های موجود به عنوان میزبان، در شرایط مناسبی از دما و فشار به وجود می‌آیند [۱] اسلوان و همکاران^۱. هیدرات‌های گازی با سه ساختار I، II و H تشکیل می‌شوند. هیدرات‌های گازی نخستین بار در سال ۱۸۱۰ میلادی توسط سر همفری دیوی^۲ کشف شد [۲] همفری دیوی و همکاران. وی کشف کرد که وقتی محلول آبی کلر تا دمای زیر ۹ درجه‌ی سلسیوس

* عهده دار مکاتبات

+E-mail: manteghi@modares.ac.ir

(۱) Sloan et al

(۳) Beauchamp et al

(۲) Sir Humphry Davy

(۴) Hammerschmidt

به هم چسبیدن بلورهای ایجاد شده جلوگیری می‌کنند و بنابراین بلورها نمی‌توانند با ایجاد توده‌ای بزرگ سبب گرفتگی لوله شوند.

در این مطالعه به بررسی عملکرد ماده ستیل متیل تری آمونیوم بروماید که یک ماده فعال سطحی کاتیونی است به عنوان بازدارنده سینتیکی تشکیل هیدرات ترا هیدرو فوران در فشار اتمسفری و دماهای گوناگون پرداخته شد.

بخش تجربی

دستگاه و مواد

برای تولید هیدرات ترا هیدرو فوران باید فرایندی طراحی شود که بتواند در فشار اتمسفری دماهای ثابت زیر ۴/۴ درجه سلسیوس را فراهم کند، همچنین اختلاط لازم در محلول آب و ترا هیدرو فوران را برای تشکیل هیدرات، فراهم سازد.

به منظور انجام آزمایش‌ها از یک راکتور ژاکت دار از جنس شیشه (پیرکس) به حجم 600 cm^3 استفاده شده است. درون ژاکت دو لوله با حجم 50 cm^3 تعبیه شده که محلول آب ترا هیدرو فوران درون این دو لوله ریخته شده و به طور کامل به وسیله سیال درون ژاکت فرا گرفته شده است. جداره خارجی راکتور نیز دو روزنه برای ورود و خروج ماده سرد کننده تعبیه شده است. برای اندازه گیری دمای راکتور از حسگر ۱۰۰ پی تی به همراه نشان دهنده دیجیتال به دقت ± 0.1 درجه سلسیوس استفاده شده است. این نمایشگر دیجیتال با برنامه نویسی برای ثبت زمان نیز استفاده شده و همچنین با توجه به گرماده بودن تشکیل هیدرات، سامانه ثبت زمان به افزایش دمای ۰/۵ درجه سلسیوس حساس شده و به محض افزایش دما به هنگام تشکیل هیدرات زمان نیز ثبت می‌شود. از آنجا که آزمایش‌ها باید در دمای پایین و ثابت انجام گیرد برای کنترل دمای راکتور از یک حمام دما ساخت شرکت فن آوران سهند آذر که مجهز به کنترلر دما ساخت شرکت جومو دترون^۴ آلمان مدل ۳۰۴ با دقت ± 0.1 درجه سلسیوس می‌باشد، استفاده شد. در این آزمایش‌ها از الکل صنعتی به عنوان ماده خنک کننده استفاده شده و برای اختلاط مناسب محلول آب و ترا هیدرو فوران به هنگام تشکیل هیدرات از همزن مغناطیسی های دولف^۵ ساخت کشور آلمان استفاده شده که باعث چرخش مگنت درون راکتور می‌شود. شکل ۱ دستگاه مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها را نشان می‌دهد.

و در صدد برآمدند که با روش‌های گوناگون از تشکیل هیدرات‌های گازی جلوگیری کنند [۵] سرویو و همکاران^۱.

ترا هیدرو فوران در فشار اتمسفر و در دمای زیر ۴/۵ درجه سلسیوس هیدراتی با ساختار II-S بوجود می‌آورد که شبیه ساختار هیدرات گاز طبیعی است. به دلیل اینکه هیدرات گاز طبیعی در فشار بالا تشکیل می‌شود، از هیدرات ترا هیدرو فوران به عنوان مدلی برای بررسی ویژگی‌های هیدرات گاز طبیعی و رشد بلورهای هیدرات در فشار اتمسفری استفاده شده است. همچنین به دلیل اینکه در طی سالیان بسیاری به هیدرات گازی به عنوان عاملی مزاحم نگرسته می‌شده است، از هیدرات ترا هیدرو فوران بیش‌تر برای تست کردن و شناسایی بازدارنده‌ها استفاده شده است [۶-۸] پیندر - گاوچ - راس و همکاران^۲.

بازدارنده‌های هیدرات، مواد شیمیایی هستند که از راه‌های بسیاری مانع از تشکیل هیدرات می‌شوند. انواع گوناگونی از بازدارنده‌ها وجود دارند که با توجه به اثر هر کدام از آن‌ها (ترمودینامیکی و سینتیکی) بر روی فرآیند تشکیل هیدرات، تقسیم بندی می‌شوند. بازدارنده‌های ترمودینامیکی با تاثیر بر روی اکتیویته آب نمودار تعادل فازی را جا به جا می‌کند [۹-۱۱] دوارکوندا - لیدا - بولاوارا و همکاران^۳. بازدارنده های سینتیکی با جذب سطحی روی مولکول‌های آب جلوی انتقال جرم مولکول‌های گازی به درون آب را می‌گیرد و زمان تشکیل هیدرات را به تاخیر می‌اندازد [۱۲، ۱۳]. این نوع بازدارنده‌ها را می‌توان به دو نوع پلیمری و ضد کلوخه ای تقسیم کرد. عملکرد بازدارنده‌های پلیمری به این صورت است که گروه‌های جانبی بازدارنده پلیمر از طریق پیوند هیدروژنی روی سطح بلور هیدرات جذب می‌شود. پس از جذب بازدارنده روی سطح بلور هیدرات پلیمر بازدارنده، محیط میکروسکوپیکی اطراف بلور هیدرات را تغییر داده و آن را وادار می‌کند که بین رشته‌های پلیمری رشد کرده و بنابراین از رشد منظم بلور فشرده هیدرات جلوگیری می‌کند. در واقع شبکه به وجود آمده کج شکل بوده و بدون استحکام و پایداری لازم می‌باشد. افزون بر آن با ممانعت فضایی از ورود گاز متان به درون بلور و حفره‌های هیدرات جلوگیری می‌کنند و رشد بلور هیدرات را، با کنترل جذب مولکول‌های آب یا گاز می‌تواند، کند و یا متوقف کند.

پراکنده کردن هیدرات‌ها به فاز کاندنس شده به وسیله بازدارنده‌های ضد کلوخه‌ای صورت می‌گیرد. این بازدارنده‌ها به نوعی از

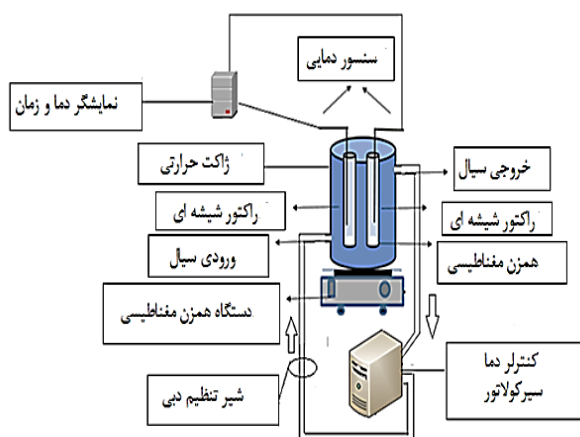
(۱) Servio, P. et al

(۳) Devarakonda, lida, Bollavaram. et al

(۵) Hei dolph

(۲) Pinder, Gaugh, Ross. et al

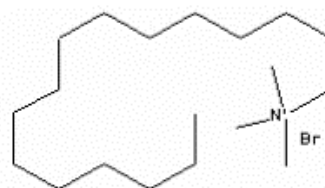
(۴) Jumo Dtron



شکل ۳- شکل شمایی دستگاه تولید و تجزیه هیدرات تتراهیدرو فوران

شرح آزمایش

نخست نمونه‌ی مورد نظر تشکیل شده از آب و تتراهیدرو فوران در حضور یا عدم حضور ستیل تری متیل آمونیوم، در درصد وزنی مورد نظر به مقدار ۱۰ گرم ساخته شده و به وسیله همزن مغناطیسی عملیات اختلاط، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام می‌گیرد. پس از آماده سازی محلول یکنواخت، ۵ گرم از محلول در لوله‌ی اول و ۵ گرم دیگر در لوله‌ی دوم درون راکتور ریخته شده، سپس حمام گرم روشن شده و سیال سرد کننده به درون ژاکت راکتور پمپ شده تا دو لوله‌ی حاوی نمونه را به طور کامل فرا گیرد. حال همزن مغناطیسی روشن شده تا عملیات اختلاط درون نمونه به خوبی انجام گیرد. با توجه به این که همزن مغناطیسی مجهز به تنظیم دور می باشد، میزان دور ۴۰۰ دور بر دقیقه برای ایجاد اختلاط انتخاب شده است. دمای مورد نظر را به وسیله کنترلر حمام دما تعیین کرده و به محض ثابت شدن دمای راکتور در دمای مورد نظر، دکمه‌ی شروع زمان زده می‌شود تا تشکیل هیدرات آغاز شود. زمان مورد نیاز برای تشکیل هیدرات را زمان القا گویند. با توجه به این که سامانه ثبت زمان به افزایش دما حساس شده، به محض شروع تشکیل هیدرات و افزایش دما، زمان به طور خودکار ثبت می‌شود. پس از تشکیل کامل هیدرات، کنترلر حمام دما را مجهز به افزایش دما با سرعت ۰/۲۵ درجه بر ساعت کرده و هیدرات به آرامی شروع به گرم شدن می کند و با گذشت زمان تجزیه ی هیدرات اتفاق می افتد. فاز جامد هیدرات به مایع تبدیل شده و دمایی که آخرین ذره هیدرات، مایع شود همان دمای تعادل در نظر گرفته می شود.



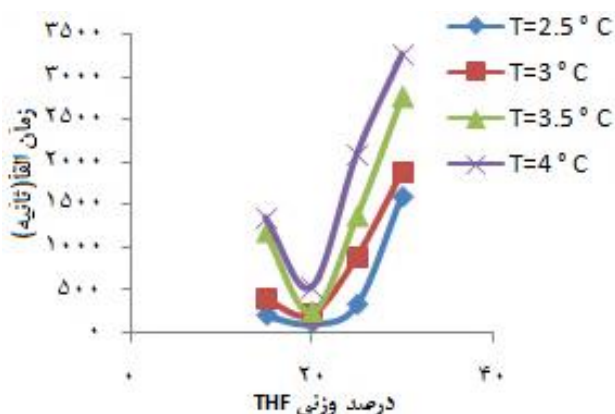
شکل ۱- ساختار ماده ستیل تری متیل آمونیوم بروماید



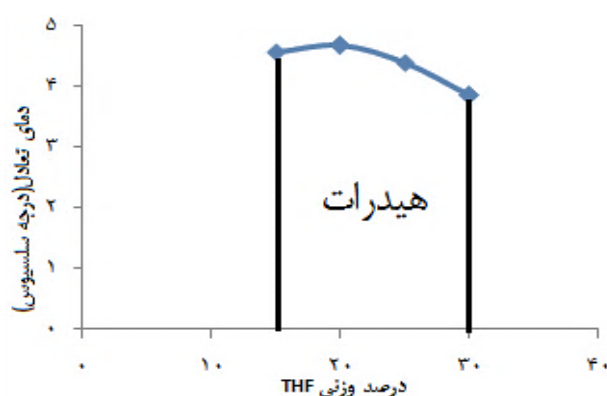
شکل ۲- دستگاه تولید و تجزیه هیدرات تتراهیدرو فوران

آزمایش‌ها در آزمایشگاه جداسازی دانشگاه تربیت مدرس انجام شد. مواد مصرفی در آزمایش‌ها شامل تتراهیدرو فوران و ستیل تری متیل آمونیوم برومید با خلوص ۹۹/۸ درصد ساخت شرکت مرک^۱ آلمان و آب مقطر می‌باشد. ستیل تری متیل آمونیوم برومید یا CTAB، با جرم مولکولی ۳۶۴ گرم بر مول، گروه آبدوست و دارای بار مثبت می‌باشد. دلیل استفاده از این ماده در این پژوهش ساختار کروی شکل آن نسبت به دیگر مواد فعال سطحی مانند SDS می‌باشد و این احتمال برود که CTAB بازدارندگی بیش‌تری بر روی هیدرات THF داشته باشد. به این ترتیب که کروی بودن ساختار CTAB باعث شود که پوشاندن ذره‌های THF به شیوه بهتری صورت بگیرد و در نتیجه بازدارندگی بیش‌تری و افزایش زمان القای بیش‌تری نیز به همراه داشته باشد ولی مولکول SDS با توجه به ساختار خطی و نداشتن توانایی در خم شدن ساختارش، نتواند به مانند CTAB پوشش لازم برای به دام انداختن مولکول‌های THF را داشته باشد و در نتیجه زمان القا را به میزان کم‌تری توانسته افزایش دهد.

(۱) Merck



شکل ۴ - زمان القا برای هیدرات تتراهیدروفوران



شکل ۵ - نمودار تعادلی هیدرات تتراهیدروفوران

دشوارتر باشد. بررسی پارامتر دما نیز نشان می‌دهد که با افزایش دما افزایش زمان القا را در پی خواهد داشت پس بیشترین زمان القا را در غلظت یکسان تتراهیدروفوران، دمای ۴ درجه سلسیوس خواهد داشت. با توجه به شکل ۴ در مورد دمای تعادل می‌توان گفت، که بیشترین دمای تعادل را هیدرات ۲۰ درصد وزنی داراست که ۴/۶۸ درجه سلسیوس می‌باشد و دور شدن از این درصد وزنی، کاهش دمای تعادل را به همراه خواهد داشت. با توجه به اینکه هیدرات ۲۰ درصد وزنی بیشترین نیرومحرکه تشکیل را دارد در نتیجه دمای تعادل در این درصد وزنی نیز بیشترین دمای تعادل خواهد بود. کمترین دمای تعادل نیز در هیدرات ۳۰ درصد وزنی صورت گرفته که ۳/۸۶ درجه سلسیوس می‌باشد. سطح زیر منحنی تعادلی در بازه ۱۵ تا ۳۰ درصد وزنی برای تشکیل هیدرات تتراهیدروفوران مناسب است. با توجه به اینکه کنترل تجزیه‌ی هیدرات از طریق چشم صورت می‌گیرد ممکن است نتیجه‌ها با کمی خطا نیز همراه باشد.

نتیجه‌ها و بحث

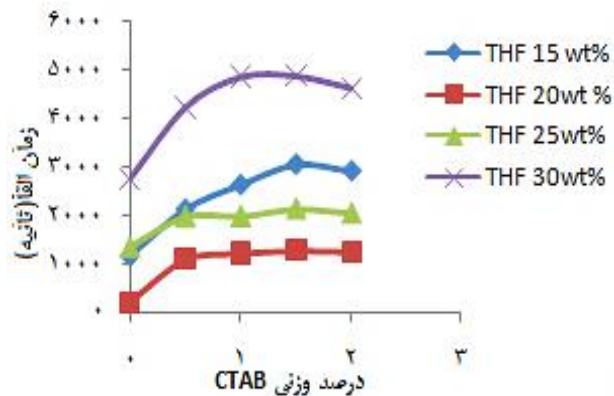
بررسی زمان القا و تعیین نمودار تعادلی هیدرات تتراهیدروفوران و اثر ستیل تری متیل آمونیوم بر روی زمان القا

آزمایش‌های انجام شده بر روی هیدرات تتراهیدروفوران در غلظت‌های ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درصد وزنی تتراهیدروفوران در دماهای ۲/۵، ۳، ۴، ۳/۵ درجه سلسیوس می‌باشد. در هر دما هر ۴ غلظت بالا آزمون گرفته شده و در مجموع ۱۶ آزمون هیدرات خالص انجام شده است. تمامی نتیجه‌های به دست آمده در آزمایش‌ها میانگین بوده است و برای هر نتیجه به دست آمده سه بار نمونه مورد بررسی قرار گرفته است. انتخاب غلظت‌ها و دماهای مورد اشاره با توجه به پژوهش‌های پیشین بر روی هیدرات تتراهیدروفوران بوده چرا که منطقه تشکیل هیدرات در دمای زیر ۴/۴ درجه سلسیوس و محدوده غلظت تشکیل هیدرات بین ۹ تا ۴۸ درصد وزنی تتراهیدروفوران می‌باشد [۱۴] چونر و همکاران^۱. با توجه به شکل ۳ دیده می‌شود که کمترین زمان القا در غلظت ۲۰ درصد وزنی تتراهیدروفوران و دمای ۲/۵ درجه سلسیوس می‌باشد که ۹۷ ثانیه است. در تمام دماهای کار شده غلظت ۲۰ درصد وزنی کمترین زمان القا را داشته و این امر به تقریب با پژوهش‌های پیشین مطابقت داشته [۱۵] حمید گنجی و همکاران^۲ و در محلول استوکیومتری آب و تتراهیدروفوران (نسبت ۱ به ۱۷ تتراهیدروفوران به آب) کمترین زمان القا دیده می‌شود. دلیل این امر را به این صورت می‌توان توضیح داد: هنگامی که از محلولی با غلظت استوکیومتری استفاده می‌شود، مولکول‌های آب و تتراهیدروفوران در کل حجم محلول به میزان کافی و با نسبت مولی تتراهیدروفوران به آب ۱/۱۷ موجود می‌باشند. در این حالت غلظت محلول در حین تشکیل هیدرات ثابت می‌ماند. هنگامی که غلظت تتراهیدروفوران در محلول اولیه بیشتر از غلظت استوکیومتری باشد، در حین تشکیل هیدرات غلظت آن در محلول بالا می‌رود و مولکول‌های تتراهیدروفوران نسبت به آب اضافی می‌باشند. بالعکس اگر غلظت تتراهیدروفوران در محلول اولیه کمتر از غلظت استوکیومتری باشد، در حین تشکیل هیدرات غلظت آن در محلول کاهش می‌یابد. در این محلول‌های غیر استوکیومتری غلظت محلی^۳ جزء اضافی در نزدیکی بلور افزایش می‌یابد و مولکول‌ها برای رسیدن به سطح بلور با مشکل روبرو می‌شوند. این امر یک مقاومت در برابر انتقال جرم برای کریستالیزاسیون ایجاد می‌نماید که باعث می‌شود تا تشکیل هیدرات در محلول غیر استوکیومتری

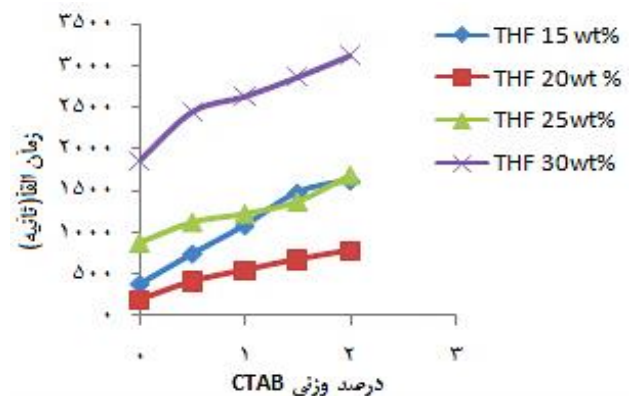
(۱) Jones, A.G. et al

(۳) Local Concentration

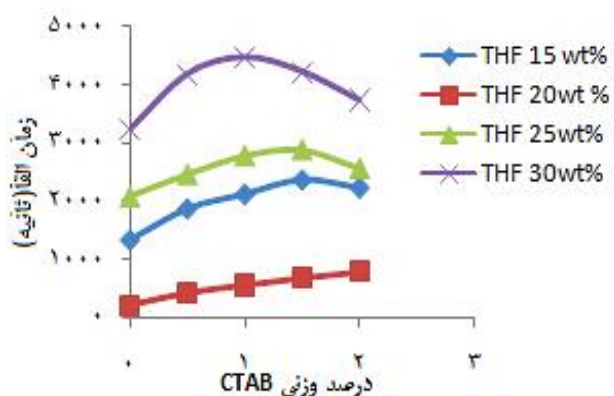
(۲) Hamid Ganji. et al



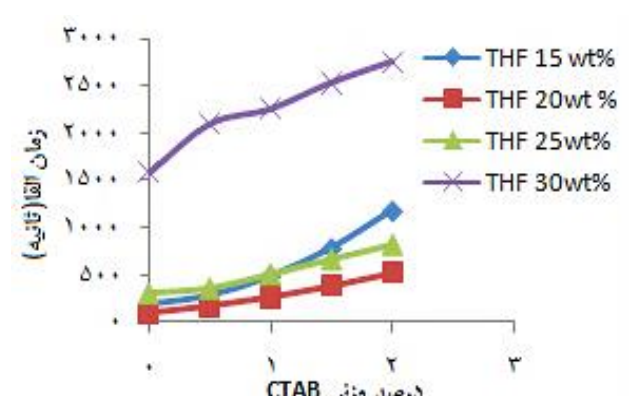
شکل ۸- زمان القا در حضور ستیل تری متیل آمونیوم (دمای ۳/۵ درجه سلسیوس)



شکل ۶- زمان القا در حضور ستیل تری متیل آمونیوم (دمای ۲/۵ درجه سلسیوس)



شکل ۹- زمان القا در حضور ستیل تری متیل آمونیوم (دمای ۴ درجه سلسیوس)



شکل ۷- زمان القا در حضور ستیل تری متیل آمونیوم (دمای ۳ درجه سلسیوس)

خالی ایجاد شده به وسیله مولکول‌های آب را نداده و همچنین با پوشاندن کلاستر^۱ به وجود آمده از هیدرات نیز از به هم چسبیدن آن‌ها جلوگیری کرده و باعث تاخیر در تشکیل هیدرات شده است [۱۶] کلاند و همکاران^۲. ولی در دماهای بالاتر ۳/۵ و ۴ درجه سلسیوس برای هیدرات ۳۰ درصد وزنی از غلظت ۱ درصد وزنی ستیل تری متیل آمونیوم و برای بقیه غلظت‌های هیدرات از غلظت ۱/۵ درصد وزنی ستیل تری متیل آمونیوم کاهش زمان القا دیده شده است. دلیل این امر می‌تواند عبور از غلظت بحرانی^۳ ماده ستیل تری متیل آمونیوم باشد که باعث ناپایداری مایسل‌های ماده فعال سطحی شده و بازدارندگی لازم را از بین برده است. غلظت بحرانی مواد فعال سطحی به عوامل گوناگونی مانند دما و حلال مورد نظر بستگی دارد به همین دلیل تغییرهای دما می‌تواند باعث تغییر غلظت بحرانی ماده ستیل تری متیل آمونیوم شده و عملکرد ماده فعال سطحی را تغییر بدهد [۱۷] بحری و همکاران^۴. همچنین اثرهای

در این بخش نتیجه‌های زمان القا در تشکیل هیدرات تتراهیدرو فوران در حضور و حضور نداشتن ماده فعال سطحی ستیل تری متیل آمونیوم آمده است و به وسیله نمودارهای زیر، چگونگی تاخیر در تشکیل هیدرات در غلظت‌های گوناگون ماده بازدارنده نشان داده شده است.

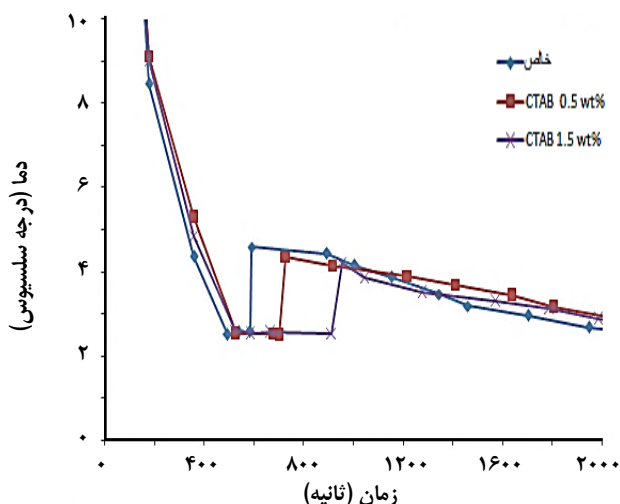
همان گونه که دیده می‌شود، در شکل‌های ۵ تا ۸ زمان القا در غلظت‌های گوناگون تتراهیدرو فوران در حضور و حضور نداشتن ماده فعال سطحی ستیل تری متیل آمونیوم نشان داده شده است. در این نمودارها که زمان القا بر حسب درصد وزنی ستیل تری متیل آمونیوم می‌باشد، دیده می‌شود که با افزوده شدن ستیل تری متیل آمونیوم در دمای ۲/۵ و ۳ درجه سلسیوس، افزایش زمان القا در همه غلظت‌های تتراهیدرو فوران وجود دارد و روند نمودار به صورت افزایشی می‌باشد. انتظار می‌رود ماده فعال سطحی با پوشاندن مولکول‌های تتراهیدرو فوران، به آن‌ها اجازه‌ی ورود به محفظه‌های

(۱) Cluster

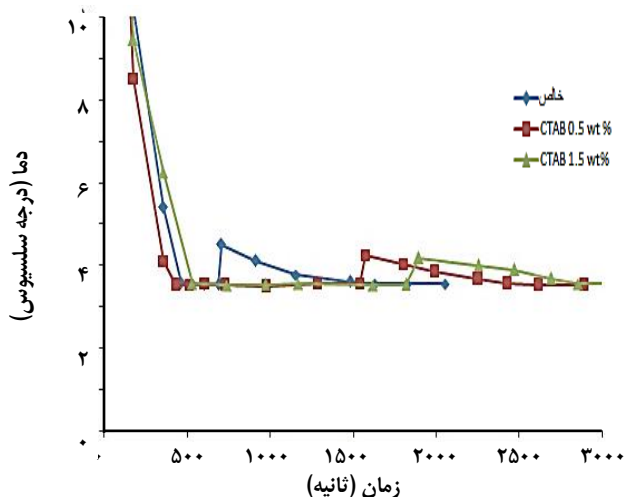
(۳) Critical Micelle Concentration

(۲) Kelland, A. et al

(۴) Bahri, M. et al



شکل ۱۱- نمودار سینتیکی تشکیل هیدرات ۲۰ درصد وزنی تتراهیدروفوران در دمای ۲/۵ درجه سلسیوس



شکل ۱۲- نمودار سینتیکی تشکیل هیدرات ۲۰ درصد وزنی تتراهیدروفوران در دمای ۳/۵ درجه سلسیوس

و هسته‌زایی هیدرات با تاخیر آغاز شده است. پس از آن نیز زمان هسته‌زایی که به هنگام افزایش دما اتفاق می‌افتد نیز افزایش یافته (کاهش شیب نمودار) و این نشان می‌دهد که زمان رسیدن هسته‌ها به سایز بحرانی برای رشد بلور افزایش یافته است. با افزایش غلظت ستیل تری متیل آمونیوم میزان افزایش دما نیز کاهش یافته است و بدیهی است که این موضوع باعث کاهش پیک نمودار شده است. این کاهش دما در اثر افزودن بازدارنده یستیل تری متیل آمونیوم را می‌توان ناشی از انتقال جرم کم‌تر در زمان هسته‌زایی در نظر گرفت و همچنین در مرحله رشد بلورها به دلیل کم بودن هسته‌های بحرانی و درحال رشد، تبدیل



شکل ۱۰- تشکیل هیدرات تتراهیدروفوران در حضور ستیل تری متیل آمونیوم

افزایش دما نیز بسیار نمایانگر است چرا که زمان القا در دماهای بالاتر در حضور ستیل تری متیل آمونیوم، افزایش بیش‌تری داشته است. به عبارتی دیگر همپوشانی اثر دما و بازدارنده بر روی تشکیل هیدرات به خوبی عمل کرده و زمان القا را افزایش داده است. شکل ۹ تشکیل هیدرات در حضور ستیل تری متیل آمونیوم را نشان می‌دهد.

بررسی رابطه دما و زمان از آغاز تا پایان تشکیل هیدرات در حضور و بدون حضور ستیل تری متیل آمونیوم

در این بخش چگونگی تغییر دما و زمان در زمان تشکیل هیدرات مورد بررسی قرار می‌گیرد. از آغاز کار که محلول آب و تتراهیدروفوران ساخته می‌شود و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس آغاز به حل شدن می‌کند. این محلول با دمای ۲۵ درجه وارد راکتور شده و آغاز به کاهش دما می‌کند تا به دمای ثابت دلخواه ما برسد که زیر ۴/۵ درجه سلسیوس می‌باشد. هنگامی که هیدرات تشکیل می‌شود به دلیل واکنش گرماده ایجاد شده مقداری افزایش دما دیده می‌شود که این افزایش دما بهترین گزینه برای پی بردن به آغاز هسته‌زایی نیز می‌باشد و بسیار دقیق‌تر از کدر شدن محلول است. زمان طی شده به هنگام افزایش دما، همان زمان هسته‌زایی می‌باشد و پس از افزایش دما تا هنگامی که هیدرات به طور کامل تشکیل شود را زمان رشد می‌نامند. برای نشان دادن این موضوع دو دمای ۲/۵ و ۳/۵ درجه سلسیوس انتخاب شده که هیدرات خالص ۲۰ درصد وزنی و هیدرات در حضور ستیل تری متیل آمونیوم با غلظت ۰/۵ و ۱/۵ درصد وزنی مقایسه شده‌اند.

با توجه به شکل‌های ۱۰ و ۱۱ مشخص شد که به هنگام تشکیل هیدرات تتراهیدروفوران با افزوده شدن ستیل تری متیل آمونیوم زمان القا افزایش یافته و نقش بازدارندگی خود را بازی کرده است

در غلظت‌های بالای بازدارنده در دمای ۴ درجه سلسیوس، عملکرد بازدارنده مناسب نبوده و زمان القا کاهش پیدا کرده است.

فهرست نمادها

| | |
|------|--------------------------|
| THF | تتراهیدرو فوران |
| CTAB | ستیل تری آمونیوم بروماید |
| t | زمان القا |
| CMC | غلظت بحرانی |

قدردانی

از استاد گرامی دکتر مهرداد منطقیان برای مطالعه مقاله و کمک به شکل گیری متن و از جناب آقای دکتر پهلوانزاده برای مشاوره این مقاله و همچنین از همکار محترم جناب آقای مهندس مصطفی قیصری برای کمک در شکل دهی مقاله سپاس گزارم.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۴/۱۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۸/۲۸

بلورها به بلور درشت تر نیز کاهش می‌یابد که باعث ایجاد هیدرات کم‌تری نسبت به حالت بدون ستیل تری متیل آمونیوم می‌شود و راکتور شیشه‌ای دیرتر از بلورها پر می‌شود و پیرو آن، زمان رشد بلور افزایش می‌یابد [۱۸] یوسف و همکاران^۱.

نتیجه گیری

با توجه به مشکلات روز افزون تشکیل هیدرات در خطوط انتقال گاز در این پژوهش از هیدرات تتراهیدرو فوران به عنوان مدلی برای هیدرات گاز طبیعی استفاده شده تا بتوان اثر بازدارندگی ستیل تری متیل آمونیوم در فشار اتمسفری و سینتیک تشکیل هیدرات را مورد بررسی قرار داد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که ستیل تری متیل آمونیوم به خوبی توانسته بازدارندگی تشکیل هیدرات را انجام داده و با افزایش درصد وزنی ستیل تری متیل آمونیوم، افزایش زمان القا را در پی داشته است و همچنین با توجه به سینتیکی بودن بازدارنده تغییر زیادی در دمای تعادل ایجاد نشده است. البته باید توجه داشت که

مراجع

- [1] Sloan Jr E.D., Koh C., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, CRC Press, **32(3)**:1-14 (2007).
- [2] Humphry Davy Sloan Jr E., Koh C.A., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Vol. 119. Boca Raton, Florida: Chemical Industries, CRC Press, **28(4)**: 1-10 (2008).
- [3] Beauchamp B.t., *Natural Gas Hydrates: Myths, Facts and Issues*, *Comptes Rendus Geoscience*, **336(9)**: 751-765 (2004).
- [4] Hammerschmidt E., *Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines*, *Industrial & Engineering Chemistry*, **26(8)**: 851-855 (1934).
- [5] Servio P., Kinetic, *Equilibrium and Morphology Studies of Hydrate Forming Systems*, *University of British Columbia*, **16(5)**:1-8 (2002).
- [6] Pinder K., *A Kinetic Study of the Formation of the Tetrahydrofuran Gas Hydrate*, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **43(5)**: 271-274 (1965).
- [7] Gough S., Davidson D., *Composition of Tetrahydrofuran Hydrate and the Effect of Pressure on the Decomposition*, *Canadian Journal of Chemistry*, **49(16)**: 2691-2699 (1971).
- [8] Ross R.G., Andersson P., *Clathrate and Other Solid Phases in the Tetrahydrofuran-Water System: Thermal Conductivity and Heat Capacity Under Pressure*, *Canadian Journal of Chemistry*, **60(7)**: 881-892 (1982).

(۱) Yousif. M. et al

- [9] Devarakonda S., Groysman A., Myerson A.S., [THF–Water Hydrate Crystallization: An Experimental Investigation](#), *Journal of Crystal Growth*, **204(4)**: 525-538 (1999).
- [10] Iida T., Mori H., Mochizuki T., Mori Y.H., [Formation and Dissociation of Clathrate Hydrate in Stoichiometric Tetrahydrofuran – Water Mixture Subjected to One-Dimensional Cooling or Heating](#), *Chemical Engineering Science*, **56(16)**: 4747-4758 (2001).
- [11] Bollavaram P., Devarakonda S., [Growth Kinetics of Single Crystal Sii Hydrates: Elimination of Mass and Heat Transfer Effects](#), *Annals of the New York Academy of Sciences*, **912(1)**: 533-543 (2000).
- [12] Anne Kristine Norland, Malcolm A. Kelland. [Crystal Growth Inhibition of Tetrahydrofuran Hydrate with Bis- and Polyquaternary Ammonium Salts](#), *Chemical Engineering Science*, **66(24)**: 6555-6560 (2011).
- [13] Malcom. Kelland, [Tetrahydrofuran Hydrate Crystal Growth Inhibition by Bis-and Tris-Amine Oxides](#), *Chemical Engineering Science*, **98**: 1-6 (2013).
- [14] Jones A.G., "[Crystallization Process Systems](#)", Butterworth-Heinemann (2002).
- [15] Ganji H., Manteghian M., Sadeghian Zadeh. K., [A Kinetic Study on Tetrahydrofuran Hydrate Crystallization](#), *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **39(4)**: 401-408 (2006).
- [16] Malcolm A. Kelland, [Tetrahydrofuran Hydrate Crystal Growth Inhibition by Bis-and Tris-Amine Oxides](#), *Chemical Engineering Science*, **98**: 1-6 (2013).
- [17] Bahri M. A., [Investigation of CTAB, CTAB and DTAB Micelle Micro Viscosities by Electro Spin Resonance](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **290(1-3)**: 206-212 (2006).
- [18] Yousif M.H., Dorshow R.B., Young D.B., "[Testing of Hydrate Kinetic Inhibitors Using Laserlight Scattering Technique](#)". *Annals New York Academy of Sciences 715 (Natural Gas Hydrates)*: 330-340 (1994).