

# بررسی اثر فشار بر زمان القا و میزان مول‌های متان جذب شده در فرآیند تشکیل هیدرات شبه کلاتریت در سیستم آب + TBAC + متان

ابوالفضل محمدی<sup>۱\*</sup>، اکرم القاصی<sup>۲</sup> و علیرضا عظیمی<sup>۳</sup>

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بجنورد، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد امیدیه، ایران

۳- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۳/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۵/۸/۸

## چکیده

زمان القا و میزان مصرف گاز دو مشخصه مهم در بررسی‌های سینتیکی تشکیل هیدرات‌های گازی هستند. در کار حاضر این دو مشخصه سینتیکی در فرآیند تشکیل هیدرات در سیستم‌های آب+متان و آب + متان + تتراان- بوتیل آمونیوم کلراید (TBAC) بررسی شد. آزمایش‌های سینتیکی مورد نظر در حضور سه محلول آبی با غلظت‌های ۰، ۳ و ۵٪ از TBAC و در دمای ۲۷۸/۱۵ K و دو فشار (۶/۵ و ۸ MPa) انجام شد. نتایج آزمایش‌های انجام شده نشان داد استفاده از TBAC زمان القای تشکیل هیدرات متان را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد. به طوری که استفاده از ۵٪ از این نمک در فشار ۸ MPa، زمان القا را از ۴۳۷ min به ۳ min کاهش داد. همچنین حضور TBAC باعث افزایش مقدار مصرف گاز متان در فرآیند تشکیل هیدرات در ۷۰۰ min ابتدایی فرآیند شد. استفاده از ۳٪ از TBAC در فشار ۸ MPa میزان مصرف گاز را ۴۷/۰۹٪ نسبت به آب خالص افزایش داد. بررسی‌های انجام شده بر روی اثر فشار بر زمان القا و میزان مصرف گاز در سیستم آب+متان + TBAC نشان داد با افزایش فشار از ۶/۵ تا ۸ MPa، زمان القای تشکیل هیدرات کاهش و میزان مصرف گاز متان افزایش می‌یابد. به طوری که در محلول با غلظت ۳٪ از TBAC زمان القا از ۴۱ min به ۴/۱۲ min کاهش و میزان مصرف گاز از ۲۰/۹۸ به ۲۸/۲۹ mmol/mol of solution افزایش یافت.

**کلمات کلیدی:** هیدرات‌های گازی، زمان القا، هیدرات‌های شبه کلاتریت، TBAC، متان.

## مقدمه

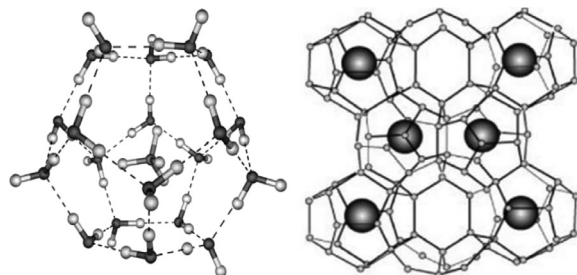
شده‌است. گاز طبیعی یکی از پاک‌ترین منابع انرژی در دنیا بوده و با توجه به اینکه بسیاری از بازارهای انرژی دنیا دور از مخازن گاز طبیعی هستند، بسیاری از کشورها نیاز به وارد کردن این گاز از کشورهای دارای منابع گاز طبیعی دارند.

گاز طبیعی عمدتاً از متان، یعنی ساده‌ترین نوع هیدروکربن و هیدروکربن‌های پیچیده‌تر و سنگین‌تری مانند اتان، پروپان و بوتان تشکیل

نمونه‌ای از مولکول‌های گازی به دام افتاده درون حفرات هیدرات‌های گازی در شکل ۱ نشان داده شده است. هیدرات‌های گازی به خاطر امنیت نسبتاً بالا و همچنین ظرفیت بالای ذخیره‌سازی گاز (هر حجم هیدرات معادل با حدود ۱۸۰ حجم گاز طبیعی در شرایط استاندارد است)، در سال‌های اخیر به شدت مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند [۸-۱۵]. شرایط سخت ترمودینامیکی و همچنین سینتیک کند تشکیل هیدرات‌های گازی یکی از عوامل مهم در بالا رفتن هزینه‌های این تکنولوژی است. بنابراین یافتن روش‌هایی جهت تسهیل شرایط ترمودینامیکی [۲۳-۱۶ و ۱۴] و سینتیکی [۳۳-۴۱] تشکیل هیدرات‌های گازی در سال‌های اخیر مورد توجه محققین واقع شده است. مواد فعال سطحی<sup>۹</sup> و نانوذرات<sup>۱۰</sup> و نانو لوله‌ها<sup>۱۱</sup> مهم‌ترین موادی هستند که برای بهبود سینتیک تشکیل هیدرات‌های گازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۳، ۳۳، ۳۴، ۳۶، ۳۸، ۴۰، ۴۲ و ۴۷]. ژانگ و همکارانش اثر مواد فعال سطحی توپین<sup>۱۲</sup> ۴۰ و توپین ۸۰ و مخلوط این دو ماده را بر زمان القای تشکیل هیدرات متان بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد توپین ۴۰ نسبت به توپین ۸۰ عملکرد بهتری در کاهش زمان القای تشکیل هیدرات متان دارد [۴۸]. گنجی و همکارانش اثر چند ماده فعال سطحی و همچنین ترکیب آنها را بر روی سرعت تشکیل هیدرات و ظرفیت ذخیره‌سازی تشکیل هیدرات متان بررسی کردند. آنها نشان دادند تمامی مواد فعال سطحی استفاده شده، سینتیک تشکیل هیدرات را تسهیل کردند [۳۳ و ۳۴].

روش‌های مختلفی برای صادرات گاز طبیعی وجود دارد. بعضی از این روش‌ها عبارتند از: گاز طبیعی مایع شده (LNG)<sup>۱</sup>، گاز طبیعی فشرده شده (CNG)<sup>۲</sup>، تبدیل گاز طبیعی به سوخت مایع (GTL)<sup>۳</sup>، تبدیل گاز به الکتروسیته (GTW)<sup>۴</sup>، خط لوله<sup>۵</sup> و تبدیل گاز به جامد (GtS)<sup>۶</sup> [۱-۶]. یکی از روش‌های تبدیل گاز به جامد، تشکیل هیدرات‌های گازی طبیعی (NGH)<sup>۷</sup> است. گودمونسون و همکارانش مطالعات گسترده‌ای را بر روی هزینه روش‌های مختلف صادرات گاز طبیعی انجام دادند. آن‌ها نشان دادند هنگامی که حجم صادرات گاز طبیعی پایین بوده و همچنین فاصله بین مبدأ و مقصد کوتاه و یا متوسط باشد، دو روش تبدیل گاز به هیدرات و گاز طبیعی فشرده شده دارای کمترین هزینه بوده و نسبت به روش‌های دیگر مقرون به صرفه‌تر می‌باشند [۳].

هیدرات‌های گازی (هیدرات‌های کلاتریت)<sup>۸</sup> ترکیبات کریستالی پایدار هستند که از تماس مولکول‌های آب با برخی از مولکول‌های گازی با اندازه مناسب و تحت شرایط ترمودینامیکی مناسب (دماهای پایین و فشارهای بالا) تشکیل می‌شوند [۷ و ۸]. مولکول‌های آب به خاطر داشتن پیوند هیدروژنی، شبکه‌های مجازی تشکیل داده که برخی از مولکول‌های گازی مانند متان، اتان، پروپان، نیتروژن، کربن‌دی‌اکسید و ... می‌توانند در این شبکه‌ها به دام افتاده و هیدرات‌های گازی تشکیل دهند [۷ و ۸]. نمونه‌ای از حفرات ناشی از پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب و همچنین



شکل ۱ هیدرات‌های کلاتریت: الف- نمونه‌ای از به دام افتادن مولکول‌های میهمان درون حفرات ساختار هیدرات‌های گازی ب- تشکیل حفره مجازی به خاطر پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب.

1. Liquefied Natural Gas
2. Compressed Natural Gas
3. Gas to Liquid
4. Gas to Wire
5. Pipeline
6. Gas to Solid
7. Natural Gas Hydrate
8. Clathrate Hydrates
9. Surfactants
10. Nanoparticles
11. Nanotubes
12. Tween 40

گازی می‌باشد و بررسی سینتیک تشکیل این نوع از هیدرات‌ها به پژوهش‌های زیادی نیاز دارد. در کار حاضر سینتیک تشکیل هیدرات گاز متان در حضور نمک TBAC بررسی خواهد شد و اثر این نمک (که یکی از بهترین افزودنی‌های ترمودینامیکی تشکیل هیدرات است) و همچنین اثر فشار اولیه راکتور بر برخی از پارامترهای سینتیک تشکیل هیدرات مانند زمان القا و میزان جذب گاز بررسی خواهد شد.

### آزمایش

#### مواد مورد استفاده

گاز متان مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها تهیه شده دارای درصد خلوص ۹۹/۹۵٪ بوده که از شرکت سپهر گاز کاویان خریداری شده است. کپسول گاز متان، ۵۰ L حجم داشته و دارای فشار اولیه ۱۶/۵ MPa است. تترا-ان-بوتیل آمونیوم کلراید با فرمول شیمیایی  $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4CIN$  و خلوص ۹۵٪ از شرکت مرک خریداری شد. برای تهیه محلول‌ها، از آب مقطر استفاده شد.

#### دستگاه

برای انجام آزمایش‌ها از یک راکتور ژاکت‌دار از جنس فولاد ضد زنگ درجه ۳۱۶ (SS-316) به حجم داخلی ۱۶۹ cc، که تحمل فشار عملیاتی ۲۰۰ bar را دارد، استفاده شده است. محفظه داخلی این راکتور مجهز به چهار شیر با تحمل فشار ۶۰۰۰ psi است که دو شیر آن از نوع توپی<sup>۵</sup> بوده که برای تزریق محلول و همچنین تخلیه مخلوط آب و گاز پس از انجام آزمایش استفاده می‌شوند. دو شیر دیگر از نوع سوزنی<sup>۶</sup> هستند، که یکی از آنها برای تزریق گاز و دیگری برای اتصال به دستگاه کروماتوگراف گازی و نمونه‌گیری از گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند.

محمدی و همکارانش سینتیک تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید را در حضور SDS و نانوذرات نقره سنتز شده بررسی کردند [۱۳]. آنها نشان دادند استفاده از مخلوط SDS (500 ppm) + نانوذرات نقره (۰/۰۰۰۰۰۴۵ M) تأثیر قابل توجهی بر ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات کربن‌دی‌اکسید داشته و مقدار مصرف گاز کربن‌دی‌اکسید را ۹۴٪ نسبت به آب خالص افزایش می‌دهد [۱۳].

هالیدهای تترا-ان-بوتیل آمونیوم<sup>۱</sup> دسته‌ای از نمک‌ها هستند که به‌میزان قابل توجهی شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات را تسهیل می‌کنند [۱۴، ۲۱، ۲۳، ۲۵، ۲۷، ۲۹-۳۲]. ساختار هیدرات‌های گازی تشکیل شده در حضور این نمک‌ها با ساختارهای مرسوم هیدرات‌های گازی (SI، SII و SH) متفاوت است. در این نوع از هیدرات‌ها بخشی از نمک (آنیون) در ساختار شبکه هیدرات قرار گرفته و بخشی از آن (کاتیون) درون حفرات هیدرات قرار می‌گیرد. به همین دلیل به این نوع از هیدرات‌ها، هیدرات‌های شبه کلتریت<sup>۲</sup> گفته می‌شود. در واقع در هیدرات‌های شبه کلتریت، بخشی از مولکول‌های میهمان در ساختار شبکه‌ای مولکول‌های میزبان (آب) مشارکت دارند [۱۴، ۲۵ و ۲۶]. محمدی و همکارانش اثر دو نمک تترا-ان-بوتیل آمونیوم کلراید (TBAC)<sup>۳</sup> و تترا-ان-بوتیل آمونیوم فلوراید (TBAF)<sup>۴</sup> را بر شرایط تعادلی تشکیل هیدرات متان، کربن‌دی‌اکسید و نیتروژن بررسی کردند [۱۴ و ۲۶]. تحقیقات آن‌ها نشان داد این دو نمک ضمن اینکه مشکلاتی مانند فراریت، آتش‌زا بودن و ... را ندارند، به میزان بسیار بالایی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات را تسهیل می‌کنند [۱۴ و ۲۶]. به طوری که با استفاده از ۲۲٪ از نمک TBAC، می‌توان در فشار ۱/۵۶ MPa و دمای ۲۸۸/۶ K هیدرات متان تشکیل داد [۲۶]. با توجه جدید بودن استفاده از این نمک‌ها در تشکیل هیدرات‌های گازی، بیشتر مطالعات انجام گرفته بر روی این نمک‌ها معطوف به بهبود شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات‌های

1. Tetra n-butylammonium Halides

2. Semiclathrate Hydrates

3. Tetra n-butylammonium Chloride

4. Tetra n-butylammonium Fluoride

5. Ball Valve

6. Needle Valve

صورت می‌گیرد. در ابتدا سل توسط یک سیستم چرخشی پیوسته به مدت ۱۰ min با آب شهر شست و شو داده شد و سپس با آب مقطر آبکشی شد. جهت اطمینان از خروج هوای داخل سل و قطرات آب باقی‌مانده در آن، پمپ خلأ به مدت ۵ min به کار گرفته شد. ۵۰ cc محلول مورد نظر با غلظت‌های ۰، ۳ و ۵٪ از TBAC آماده و به درون سل تزریق شد. با تنظیم دمای مبرد بر روی دمای مورد نظر و پس از تثبیت دما، گاز متان با فشارهای اولیه ۶/۵ و ۸ MPa تزریق شد و همزن الاکلنگی با سرعت ۱۰ rpm روشن شد. با شروع فرآیند تشکیل هیدرات و مصرف گاز متان، فشار سیستم کاهش یافته و داده‌های دما و فشار در فواصل زمانی مشخص بر روی کامپیوتر ذخیره شد.

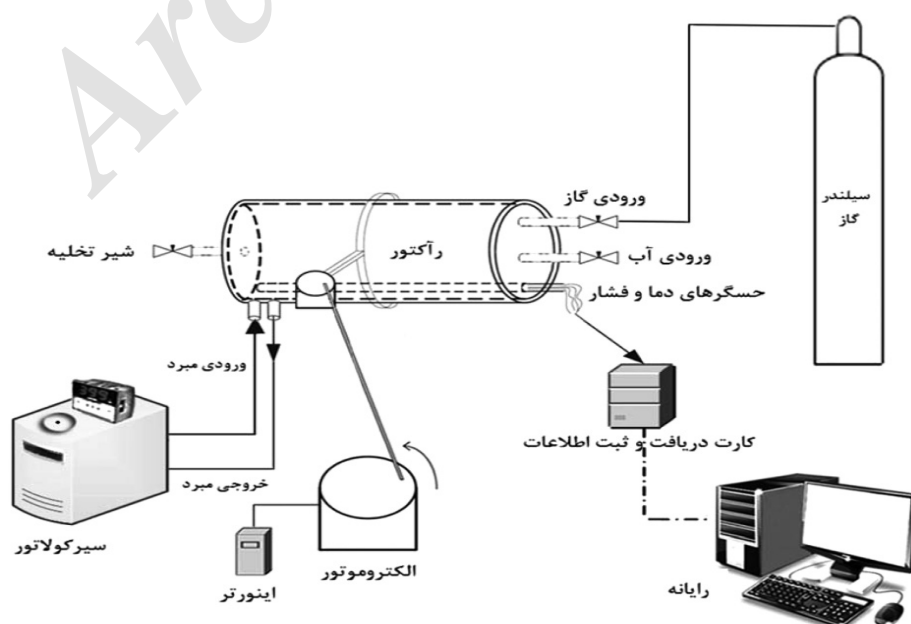
### نتایج و بحث

به منظور بررسی اثر TBAC بر سینتیک تشکیل هیدرات متان، سه محلول با غلظت‌های ۰، ۳ و ۵٪ از TBAC ساخته شد. در این پژوهش، به مدت زمان بین شروع تزریق گاز و شروع فرآیند هسته‌زایی، زمان القا گفته می‌شود.

با توجه به تشکیل هیدرات در دماهای نزدیک به دمای انجماد آب و همچنین گرمازا بودن فرآیند تشکیل هیدرات، در جداره خارجی راکتور دو منفذ برای ورود و خروج ماده سرد کننده تعبیه شده تا به وسیله عبور سیال مبرد، دمای راکتور کنترل شود. از محلول آبی اتیلن گلیکول با غلظت وزنی ۵۰٪ به عنوان ماده خنک کننده استفاده شده است و به منظور کاهش اتلاف انرژی راکتور تشکیل هیدرات و تمامی اتصالات و لوله‌های انتقال سیال مبرد به خوبی عایق شده‌اند. برای اندازه‌گیری دمای داخل راکتور، یک سنسور دمای پلاتینی از نوع Pt-100 با دقت  $\pm 0.1$  K به کار گرفته شد. فشار مخزن با یک سنسور از نوع BD با دقت حدود  $0.01$  MPa اندازه‌گیری شد. برای ایجاد اختلاط مناسب در مخزن اصلی تشکیل هیدرات از یک همزن الاکلنگی استفاده شد و برای ایجاد خلأ درون سل، یک پمپ به کار برده شد. شماتیکی از دستگاه تشکیل هیدرات مورد استفاده در این تحقیق، در شکل ۲ نشان داده شده است.

### روش انجام آزمایش‌ها

برخلاف آزمایش‌های ترمودینامیکی، آزمایش‌های سینتیکی تولید کریستال هیدرات در دمای ثابت



شکل ۲ شماتیکی از دستگاه هیدرات مورد استفاده.

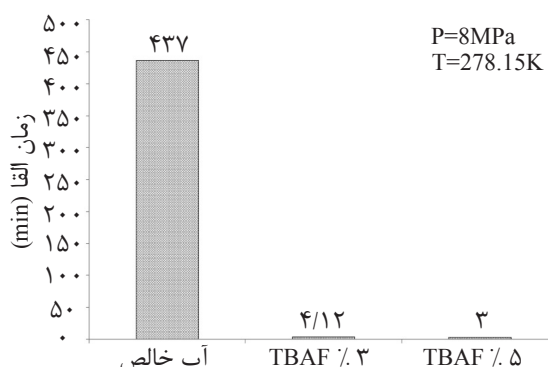
تشکیل هیدرات باعث کاهش زمان القای تشکیل هیدرات خواهد شد. اثر فشار بر زمان القای تشکیل هیدرات متان در حضور TBAC در جدول ۲ آورده شده است. و این مقادیر در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که از جدول ۲ و شکل ۴ قابل مشاهده است، با کاهش فشار اولیه تزریق گاز از ۸ تا ۶/۵ MPa در دمای ۲۷۸/۱۵ K، زمان القای تشکیل هیدرات متان افزایش یافته است. با کاهش فشار از ۸ MPa به ۶/۵ در دمای ثابت، نیروی محرکه تشکیل هیدرات کاهش یافته که باعث افزایش زمان القای تشکیل هیدرات خواهد شد. میزان جذب گاز متان در حفرات هیدرات پس از ۷۰۰ min از شروع فرآیند تشکیل هیدرات در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است و مقادیر عددی مربوط به آن در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که در شکل‌های ۵ و ۶ و جدول ۳ نشان داده شده است، استفاده از TBAC در هر دو فشار مورد آزمایش، میزان مول‌های مصرفی گاز متان در فرآیند تشکیل هیدرات را افزایش داده است. اما رابطه روشنی بین غلظت TBAC و میزان افزایش جذب گاز مشاهده نمی‌شود. بیشترین افزایش جذب گاز مربوط به استفاده از محلول آبی TBAC با غلظت ۳٪ است.

زمان القای تشکیل هیدرات در سیستم‌های آب+ متان و آب+ متان + TBAC و در دمای ۲۷۸/۱۵ K در جدول ۱ آورده شده است و این مقادیر در شکل ۳ نشان داده شده است.

همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، زمان القای تشکیل هیدرات در آب خالص، محلول آبی TBAC با غلظت ۳٪ و محلول آبی TBAC با غلظت ۵٪ به ترتیب برابر با ۴۳۷، ۴/۱۲ و ۳ min است. این اعداد نشان می‌دهند که زمان القای تشکیل هیدرات در حضور TBAC به میزان قابل توجهی کاهش یافته است. علت این پدیده را می‌توان به این صورت توجیه کرد: محمدی و همکارانش نشان دادند که حضور TBAC شرایط تعادلی تشکیل هیدرات متان را به میزان بسیار بالایی تسهیل می‌کنند [۲۶]. با توجه به راحت‌تر بودن شرایط تشکیل هیدرات متان در حضور TBAC نسبت به آب خالص در شرایط یکسان، نیروی محرکه تشکیل هیدرات (اختلاف فوگاسیته گاز تزریق شده و فوگاسیته تعادلی تشکیل هیدرات) در محلول حاوی TBAC بسیار بیشتر از آب خالص است. با توجه به تئوری‌های هسته‌زایی، بالا بودن نیروی محرکه

جدول ۱ اثر نمک TBAC بر زمان القای تشکیل در دمای ۲۷۸/۱۵ K و فشار اولیه ۸ MPa

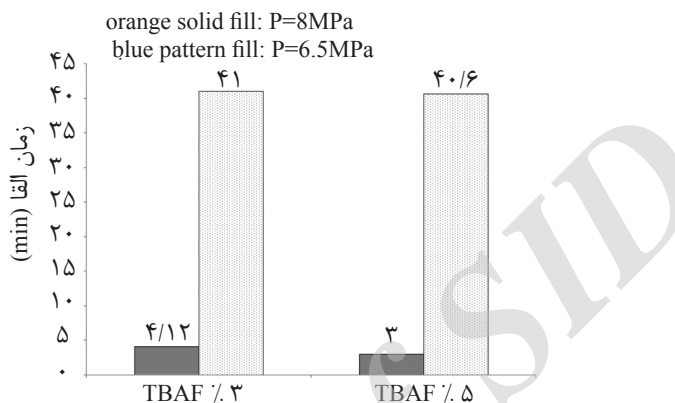
سیستم	فشار اولیه (MPa)	زمان القا (min)
آب+ متان	۸	۴۳۷/۰۰
آب+ متان + TBAC (۳ wt %)	۸	۴/۱۲
آب+ متان + TBAC (۵ wt %)	۸	۳/۰۰



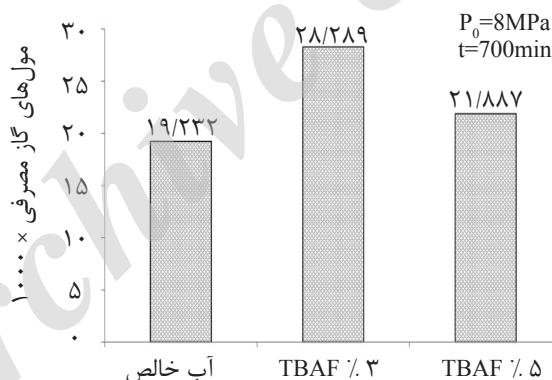
شکل ۳ زمان القای تشکیل هیدرات در سیستم‌های آب+ کربن‌دی‌اکسید و آب+ کربن‌دی‌اکسید + TBAF در دمای ۲۷۸/۱۵ K و فشار.

جدول ۲ اثر فشار بر زمان القای تشکیل هیدرات متان در دمای ۲۷۸/۱۵ K.

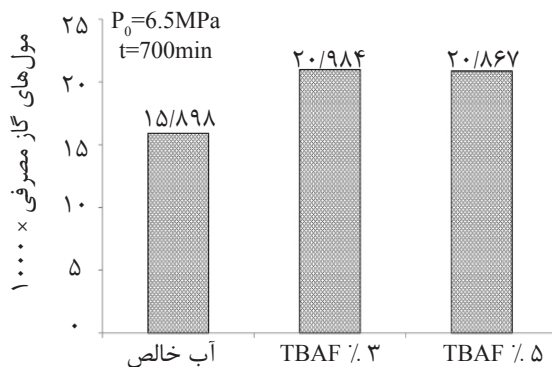
سیستم	فشار اولیه (MPa)	زمان القا (min)
آب + متان + TBAC (% ۳ wt)	۸	۴/۱۲
	۶/۵	۴۱/۰۰
آب + متان + TBAC (% ۵ wt)	۸	۳/۰۰
	۶/۵	۴۰/۶۰



شکل ۴ اثر فشار بر زمان القای تشکیل هیدرات متان در دمای ۲۷۸/۱۵ K.



شکل ۵ میزان جذب گاز متان برحسب مول در حفرات هیدرات در هفتصدمین دقیقه پس از شروع فرآیند تشکیل هیدرات متان در حضور و عدم حضور TBAC در دمای ۲۷۸/۱۵ K و فشار اولیه ۸ MPa.



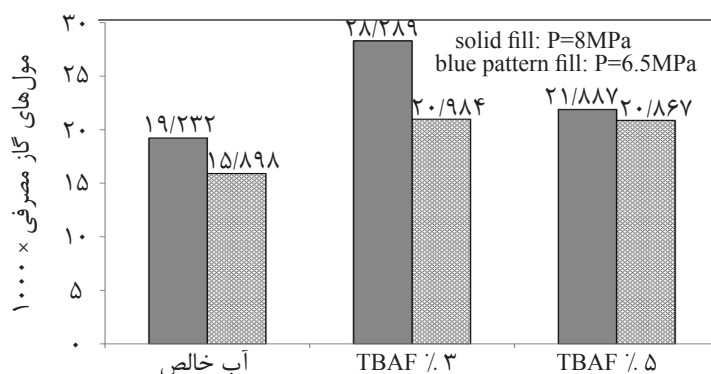
شکل ۶ میزان جذب گاز متان (مول) در حفرات هیدرات در هفتصدمین دقیقه پس از شروع فرآیند تشکیل هیدرات متان در حضور و عدم حضور TBAC در دمای ۲۷۸/۱۵ K و فشار اولیه ۶/۵ MPa.

جدول ۳ میزان جذب گاز متان در حفرات هیدرات در هفتصدمین دقیقه پس از شروع فرآیند تشکیل هیدرات متان در حضور و عدم حضور TBAC در دمای ۲۷۸/۱۵ K.

سیستم	تعداد مول‌های گاز مصرفی به‌ازای یک مول محلول $\times 1000$	فشار اولیه (MPa)	درصد افزایش میزان مصرف گاز نسبت به آب + متان
آب + متان	۱۵/۸۹۸	۶/۵	-
آب + متان + TBAC (% ۳)	۲۰/۹۸۴	۶/۵	۳۱/۹۹
آب + متان + TBAC (% ۵)	۲۰/۸۶۷	۶/۵	۳۱/۲۶
آب + متان	۱۹/۲۳۲	۸	-
آب + متان + TBAC (% ۳)	۲۸/۲۸۹	۸	۴۷/۰۹
آب + متان + TBAC (% ۵)	۲۱/۸۸۷	۸	۱۳/۸۱

جذب گاز متان) اما لزجت محلول آبی مورد نظر نیز افزایش یافته که باعث کندتر شدن انتقال جرم از فاز گاز به فاز مایع می‌شود (اثر منفی). به نظر می‌رسد در این غلظت اثر منفی (افزایش لزجت) بر اثر مثبت (افزایش نیروی محرکه) غلبه کرده که باعث کم شدن اثر TBAC بر جذب گاز متان خواهد شد. شکل ۷ اثر فشار اولیه گاز را بر میزان مصرف گاز در طول ۷۰۰ min از فرآیند هیدرات شدن و در دمای ۲۷۸/۱۵ K نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۷ قابل مشاهده است، با افزایش فشار از ۶/۵ MPa به ۸ MPa میزان گاز مصرفی در هر سه محلول مورد آزمایش افزایش یافته است. با افزایش فشار نیروی محرکه تشکیل هیدرات افزایش یافته که باعث مصرف بیشتر گاز خواهد شد.

این محلول میزان جذب گاز متان را نسبت به آب خالص ۴۷/۰۹٪ افزایش داده است. استفاده از TBAC باعث کاهش فشار تعادلی تشکیل هیدرات و در نتیجه افزایش نیروی محرکه تشکیل هیدرات می‌شود. با افزایش نیروی محرکه تشکیل هیدرات، تعداد حفراتی که قابلیت جذب مولکول‌های گازی میهمان را دارند افزایش یافته که باعث جذب بیشتر گاز خواهد شد. همان‌طور که در شکل‌های ۵ و ۶ قابل مشاهده است، با افزایش غلظت TBAC از ۳٪ به ۵٪، اثر TBAC در افزایش جذب گاز متان، کاهش یافته است. علت احتمالی این پدیده می‌تواند به‌صورت زیر باشد: افزایش غلظت TBAC از ۳٪ به ۵٪، یک اثر مثبت و یک اثر منفی در میزان جذب گاز ایجاد می‌کند. با افزایش غلظت TBAC، نیروی محرکه تشکیل هیدرات افزایش می‌یابد (اثر مثبت بر



شکل ۷ اثر فشار بر میزان جذب گاز متان در حفرات هیدرات در هفتصدمین دقیقه پس از شروع فرآیند تشکیل هیدرات متان در حضور و عدم حضور TBAC در دمای ۲۷۸/۱۵ K.

### نتیجه‌گیری

تشکیل هیدرات متان شد. بررسی اثر TBAC بر میزان مصرف گاز متان نشان داد استفاده از TBAC با افزایش نیروی محرکه تشکیل هیدرات میزان مصرف گاز را افزایش خواهد داد. ولی رابطه مشخصی بین غلظت TBAC و میزان افزایش مصرف گاز مشاهده نشد. با افزایش فشار میزان مصرف گاز افزایش یافت.

### علایم و نشانه‌ها

واحد جذب گاز (mmol/mole of solution)

در این پژوهش دو پارامتر مهم سینتیکی تشکیل هیدرات یعنی زمان القا و میزان مصرف گاز در فرآیند تشکیل هیدرات متان در حضور و عدم حضور نمک TBAC مورد بررسی قرار گرفت. استفاده از نمک TBAC با کاهش فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان و در نتیجه افزایش نیروی محرکه تشکیل هیدرات، زمان القای تشکیل هیدرات متان را کاهش داد. بررسی اثر فشار بر زمان القای تشکیل هیدرات نشان داد با افزایش فشار، نیروی محرکه تشکیل هیدرات افزایش یافته که باعث کاهش زمان القای

### مراجع

- [1]. Børrehaug A. and Gudmundsson J., "Gas transportation in hydrate form," Eurogas, Vol. 96: pp. 3-5. 1996.
- [2]. Gudmundsson J. and Borrehaug A., "Natural gas hydrate-an alternative to liquefied natural gas?". Petroleum Review, Vol. 50(592): p. 232. 1996.
- [3]. Gudmundsson J. S., Mork M., and Graff O. F. "Hydrate non-pipeline technology," in Proc. 4<sup>th</sup> Intl. Conf. Gas Hydrates, Yokohama, Japan, Tokyo: Keio University. 2002.
- [4]. Javanmardi J., Nasrifar K., Najibi S., and Moshfeghian M., "Economic evaluation of natural gas hydrate as an alternative for natural gas transportation," Applied Thermal Engineering, Vol. 25(11): pp. 1708-1723. 2005.
- [5]. Kohl A. L. and Nielsen R. B., "Gas Purification (Fifth Edition)," 1997, Gulf Professional Publishing: Houston.
- [6]. Nakajima Y., Takaoki T., Ohgaki K., and Ota S. "Use of hydrate pellets for transportation of natural gas-III-proposition of natural gas transportation in form of Hydrate pellets," in Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. Gas Hydrates. 2002.
- [7]. Sloan D., "Natural gas hydrates in flow assurance," Gulf Professional Publishing: Boston. pp. 1-11, 2011.
- [8]. Sloan J. E. D. and Koh K. A., "Clathrate hydrates of natural gases," 3<sup>rd</sup> ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008.
- [9]. Brown T. D., Taylor C. E., and Bernardo M., "New natural gas storage and transportation capabilities utilizing rapid methane hydrate formation techniques," National Energy Technology Laboratory-In-house Research; National Energy Technology Laboratory (NETL), Pittsburgh, PA, and Morgantown, WV (United States), 2010.
- [10]. Bybee K., "Gas-hydrate production for natural-gas storage and transportation," Journal of Petroleum Technology, Vol. 57(11): pp. 73-74. 2005.
- [11]. Di Profio P., Arca S., Germani R., and Savelli G., "Novel nanostructured media for gas storage and transport: clathrate hydrates of methane and hydrogen," Journal of Fuel Cell Science and Technology, Vol. 4(1): pp. 49-55. 2007.
- [12]. Kim N. J., Lee J. H., Cho Y. S., and Chun W., "Formation enhancement of methane hydrate for natural gas transport and storage," Energy, Vol. 35(6): pp. 2717-2722. 2010.



- [13]. Mohammadi A., Manteghian M., Haghtalab A., Mohammadi A. H., and Rahmati Abkenar M., "Kinetic study of carbon dioxide hydrate formation in presence of silver nanoparticles and SDS," Chemical Engineering Journal, Vol. 237: pp. 387-395. 2014.
- [14]. Mohammadi, A., Manteghian, M., and Mohammadi, A.H., "Dissociation data of semiclathrate hydrates for the systems of tetra-*n*-butylammonium fluoride (TBAF)+ methane+ water, TBAF+ carbon dioxide+ water, and TBAF+ nitrogen+ water," Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 58(12): pp. 3545-3550. 2013.
- [15]. Zhang C. S., Fan S. S., Liang D. Q., and Guo K. H., "Effect of additives on formation of natural gas hydrate," Fuel, Vol. 83(16): pp. 2115-2121. 2004.
- [16]. Kang S. P., Lee H., Lee C. S., and Sung W. M., "Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and tetrahydrofuran," Fluid Phase Equilibria, Vol. 185(1-2): pp. 101-109. 2001.
- [17]. Seo Y., Kang S.-P., Lee S., and Lee H., "Experimental measurements of hydrate phase equilibria for carbon dioxide in the presence of THF, propylene oxide, and 1,4-Dioxane," Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 53(12): pp. 2833-2837. 2008.
- [18]. Zhang L. W., Chen G. J., Guo X. Q., Sun C. Y., and Yang L. Y., "The partition coefficients of ethane between vapor and hydrate phase for methane + ethane + water and methane + ethane + THF + water systems," Fluid Phase Equilibria, Vol. 225: pp. 141-144. 2004.
- [19]. Manakov A. Y., Goryainov S. V., Kurnosov A. V., Likhacheva A. Y., Dyadin Y. A., and Larionov E. G., "Clathrate nature of the high-pressure tetrahydrofuran hydrate phase and some new data on the phase diagram of the tetrahydrofuran-water system at pressures up to 3 GPa," The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 107(31): pp. 7861-7866. 2003.
- [20]. Delahaye A., Fournaison L., Marinha S., Chatti I., Petitot J. P., Dalmazzone D., and Fürst W., "Effect of THF on equilibrium pressure and dissociation enthalpy of CO<sub>2</sub> hydrates applied to secondary refrigeration," Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 45(1): pp. 391-397. 2006.
- [21]. Mohammadi A. H., Eslamimanesh A., Belandria V., Richon D., Naidoo P., and Ramjugernath D., "Phase equilibrium measurements for semi-clathrate hydrates of the (CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> + tetra-*n*-butylammonium bromide) aqueous solution system," The Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 46: pp. 57-61. 2012.
- [22]. Zhang B., Wu Q., and ZHU Y. m., "Effect of THF on the thermodynamics of low-concentration gas hydrate formation," Journal of China University of Mining & Technology, Vol. 38(2): pp. 203-208. 2009.
- [23]. Li S., Fan S., Wang J., Lang X., and Wang Y., "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 & Engineering Data, Vol. 55(9): pp. 3212-3215. 2010.
- [24]. Kamran Pirzaman A., Pahlavanzadeh H., and Mohammadi A. H., "Hydrate phase equilibria of furan, acetone, 1, 4-dioxane, TBAC and TBAF," The Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 64: pp. 151-158. 2013.
- [25]. Mohammadi A. H., Eslamimanesh A., Belandria V., and Richon D., "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 & Engineering Data, Vol. 56(10): pp. 3855-3865. 2011.

- [26]. Mohammadi A., Manteghian M., and Mohammadi A. H., "Phase equilibria of semiclathrate hydrates for methane+ tetra n-butylammonium chloride (TBAC), carbon dioxide+ TBAC, and nitrogen+ TBAC aqueous solution systems," Fluid Phase Equilibria, Vol. 381: pp. 102-107. 2014.
- [27]. Makino T., Yamamoto T., Nagata K., Sakamoto H., Hashimoto S., Sugahara T., and Ohgaki K., "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 & Engineering Data, Vol. 55 (2): pp. 839-841. 2009.
- [28]. Tumba K., Reddy P., Naidoo P., Ramjugernath D., Eslamimanesh A., Mohammadi A. H., and Richon D., "Phase equilibria of methane and carbon dioxide clathrate hydrates in the presence of aqueous solutions of tributylmethylphosphonium methylsulfate ionic liquid," Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 56(9): pp. 3620-3629. 2011.
- [29]. Babaee S., Hashemi H., Mohammadi A. H., Naidoo P., and Ramjugernath D., "Experimental measurement and thermodynamic modelling of hydrate phase equilibrium conditions for krypton+n-butyl ammonium bromide aqueous solution," The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 107: pp. 676-681. 2016.
- [30]. Belandria V., Mohammadi A. H., Eslamimanesh A., Richon D., Sanchez-Mora M. F., and Galicia Luna L. A., "Phase equilibrium measurements for semi-clathrate hydrates of the (CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> + tetra-n-butylammonium bromide) aqueous solution systems: Part 2," Fluid Phase Equilibria, Vol. 322: pp. 105-112. 2012.
- [31]. Mohammadi A. H., Eslamimanesh A., and Richon D., "Semi-clathrate hydrate phase equilibrium measurements for the CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> + tetra-n-butylammonium bromide aqueous solution system," Chemical Engineering Science, Vol. 94: pp. 284-290. 2013.
- [32]. Mohammadi A. H. and Richon D., "Phase equilibria of semi-clathrate hydrates of tetra-n-butylammonium bromide+ hydrogen sulfide and tetra-n-butylammonium bromide+ methane," Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 55(2): pp. 982-984. 2009.
- [33]. Ganji H., Manteghian M., and Rahimi Mofrad H., "Effect of mixed compounds on methane hydrate formation and dissociation rates and storage capacity," Fuel Processing Technology, Vol. 88(9): pp. 891-895. 2007.
- [34]. Ganji H., Manteghian M., Sadaghiani zadeh K., Omidkhan M. R., and Rahimi Mofrad H., "Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity," Fuel, Vol. 86(3): pp. 434-441. 2007.
- [35]. Lirio C. F. d. S., Pessoa F. L. P., and Uller A. M. C., "Storage capacity of carbon dioxide hydrates in the presence of sodium dodecyl sulfate (SDS) and tetrahydrofuran (THF)," Chemical Engineering Science, Vol. 96(0): pp. 118-123. 2013.
- [36]. Mekala P., Busch M., Mech D., Patel R. S., and Sangwai J. S., "Effect of silica sand size on the formation kinetics of CO<sub>2</sub> hydrate in porous media in the presence of pure water and seawater relevant for CO<sub>2</sub> sequestration," Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 122: pp. 1-9. 2014.
- [37]. Zhang J. S., Lee S., and Lee J. W., "Kinetics of methane hydrate formation from SDS solution," Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 46(19): pp. 6353-6359. 2007.
- [38]. Arora A., Cameotra S. S., Kumar R., Singh A. K., Kumar P., Balomajumder C., and Laik S. "Role of rhamnolipid: a biosurfactant in methane gas hydrate formation kinetics," in Proceedings of the First International

- Conference on Recent Advances in Bioenergy Research. 2016. Springer.
- [39]. Heeschen K. U., Schicks J. M., and Oeltzschner G., "The promoting effect of natural sand on methane hydrate formation: Grain sizes and mineral composition," *Fuel*, Vol. 181: pp. 139-147. 2016.
- [40]. Arora A., Cameotra S. S., Kumar R., Balomajumder C., Singh A. K., Santhakumari B., Kumar P., and Laik S., "Biosurfactant as a promoter of methane hydrate formation: thermodynamic and kinetic studies," *Scientific Reports*, Vol. 6. 2016.
- [41]. Veluswamy H. P., Wong A. J. H., Babu P., Kumar R., Kulprathipanja S., Rangsunvigit P., and Linga P., "Rapid methane hydrate formation to develop a cost effective large scale energy storage system," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 290, pp 161-173, 15 April 2016.
- [42]. Kumar A., Sakpal T., Linga P., and Kumar R., "Influence of contact medium and surfactants on carbon dioxide clathrate hydrate kinetics," *Fuel*, Vol. 105 (0): pp. 664-671. 2013.
- [43]. Torré J. P., Dicharry C., Ricaurte M., Daniel David D., and Broseta D., "CO<sub>2</sub> capture by hydrate formation in quiescent conditions: In search of efficient kinetic additives," *Energy Procedia*, Vol. 4(0): pp. 621-628. 2011.
- [44]. Arjang S., Manteghian M., and Mohammadi A., "Effect of synthesized silver nanoparticles in promoting methane hydrate formation at 4.7 MPa and 5.7 MPa," *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 91(6): pp. 1050-1054. 2013.
- [45]. Kakati H., Mandal A., and Laik S., "Promoting effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO-based nanofluids stabilized by SDS surfactant on CH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> hydrate formation," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 35: pp. 357-368. 2016.
- [46]. Park S. S. and Kim N. J., "Multi-walled carbon nano tubes effects for methane hydrate formation," in *The 2<sup>nd</sup> International Conference on Computer and Automation Engineering (ICCAE)*. 2010: Singapore. pp. 294 - 297.
- [47]. Yu, Y. S., Zhou S. D., Li X.S., and Wang S.L., "Effect of graphite nanoparticles on CO<sub>2</sub> hydrate phase equilibrium," *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 414: pp. 23-28. 2016.
- [48]. Zhang B. Y., Wu Q., and Sun D. L., "Effect of surfactant Tween on induction time of gas hydrate formation," *Journal of China University of Mining and Technology*, Vol. 18(1): pp. 18-21. 2008.