

# اثر آمینواسید گلايسين به عنوان بازدارنده سینتیک بر روی تشکیل هیدرات تتراهیدروفوران

اکرم ارجمندی فرد\*، پریسا نائیجی، فرشاد ورامینیان  
ایران، سمنان، دانشگاه سمنان، کارشناسی ارشد مهندسی شیمی  
roya.arjomandi@gmail.com  
fvaraminian@semnan.ac.ir

## چکیده

در این تحقیق، سینتیک تشکیل هیدرات تتراهیدروفوران در حضور آمینو اسید گلايسين به عنوان بازدارنده سینتیک بررسی شده است. آزمایشات در یک راکتور دو جداره ناپیوسته با دمای جداره ثابت (۰)، فشار اتمسفری و غلظتهای مختلفی از گلايسين (۱/۵-۰/۵ درصد وزنی) انجام شده اند. نتایج نشان داده اند که با افزایش غلظت گلايسين در محلول آب و تتراهیدروفوران، زمان تأخیر تشکیل هیدرات افزایش یافته و دمای تعادلی تشکیل هیدرات نیز مقداری کاهش مییابد. همچنین محلول ۱/۵٪ وزنی گلايسين، با کاهش شدت آب گریزی سیستم، بیشترین میزان زمان تأخیر تشکیل هیدرات و کمترین مقدار دمای تعادلی تشکیل هیدرات THF را دارد.

کلمات کلیدی: هیدرات تتراهیدروفوران، بازدارنده سینتیک، زمان تأخیر، آمینو اسید گلايسين.

## ۱- مقدمه

هیدراتها ترکیبات جامد کریستالی هستند که از مولکولهای آب با پیوندهای هیدروژنی به عنوان میزبان و تعدادی مولکولهای کوچک گازی به عنوان مهمان تشکیل میشوند. هیدراتها در شرایط ترمودینامیکی فشارهای بالا و دماهای پایین و نیز با حضور آب و هیدروکربنهای سبک مانند متان، اتان و برخی مبردها ایجاد میشوند. کریستالهای تشکیل شده ممکن است ساختارهای I، II و H هیدرات را تشکیل دهند [۱-۳].

به دلیل مشکلاتی که هیدراتهای گازی در خطوط لوله انتقال گاز به وجود می آورند، تحقیقاتی در زمینه جلوگیری از تشکیل آنها انجام شده است. یکی از مناسب ترین راههای جلوگیری از تشکیل هیدرات، استفاده از بازدارنده های شیمیایی است. این بازدارنده ها به دو گروه بازدارنده های ترمودینامیکی و بازدارنده های با غلظت کم تقسیم میشوند [۴ و ۵]. بازدارنده های ترمودینامیکی مانند متانول، دی اتیلن گلیکول و برخی نمکها، روی تعادل ترمودینامیکی فاز آبی اثر میگذارند و باعث میشوند نمودار تعادلی تشکیل هیدرات به سمت دمای پایین و فشار بالا انتقال یابند. این بازدارنده ها هزینه زیادی دارند و مخرب محیط زیست بوده و همچنین

سمی و دارای فراریت بالایی میباشند [۶]. در مقابل، بازدارنده های با غلظت کم، که به دو گروه ضد تجمعی و سینتیک تقسیم میشوند، جلوی رشد کریستالها را گرفته و به تله افتادن هیدروکربنها در شبکه کریستالی را به تأخیر می اندازند. آنها روی مولکولهای آب جذب سطحی میشوند و جلوی تشکیل پیوند شیمیایی مولکولهای گازی با آب را میگیرند. معروف ترین آنها پلی وینیل پیرولیدین<sup>۱</sup> (PVP)، پلی وینیل کاپرولاکتام<sup>۲</sup> (PVCap) و ترکیبات ترپلیمری (VC-۷۱۳)<sup>۳</sup> میباشند [۷].

1. Polyvinylpyrrolidone
2. polyvinylcaprolactam
3. Vinyl Caprolactam713-





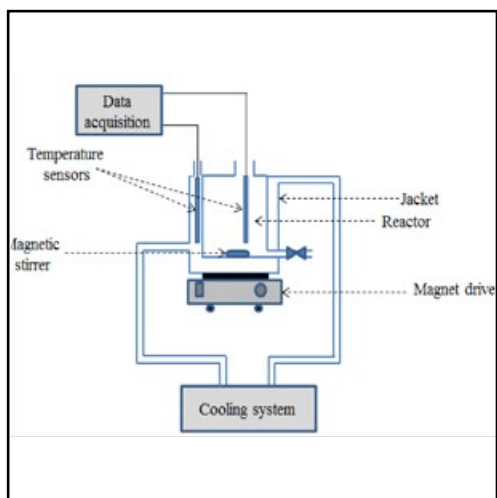
تحقیقات زیادی با تتراهیدروفوران<sup>۱</sup> (THF) و آب برای بررسی تشکیل هیدرات در فاز مایع انجام شده است. هیدرات‌های THF به طور وسیعی برای غربال کردن بازدارنده‌های هیدرات گاز طبیعی استفاده میشوند، برای اینکه THF مایعی است که کاملاً در آب قابل حل بوده و میتواند تحت فشار محیط و دمای زیر  $4/4^{\circ}C$  در نسبت مولی ۱ به ۱۷ (THF به آب) به راحتی هیدرات تشکیل دهد [۸ و ۹]. هیدرات‌های THF ساختار II هیدرات، مشابه با گازهای طبیعی، را ایجاد میکنند. به همین دلیل آنها میتوانند به عنوان جایگزین در بررسی هیدرات‌های گاز طبیعی بدون نیاز به فشارهای بالا استفاده شوند [۱۰]. نورلند و کلند، اثر نمکهای چهارجزئی آمونیوم را که تمام اتمهای نیتروژن در ساختار اصلی مولکول هستند، روی رشد کریستال هیدرات THF بررسی کردند. شکل A-۱ کریستال هیدرات THF را نشان میدهد که به صورت هرمی میباشد. اما با حضور افزودنی تشکیل صفحات بسیار ریزی را مشاهده میکنیم (شکل B-۱). این صفحات بسیار نازک و برف مانند هستند [۱۱].

در این کار، برای پیشگیری از تشکیل هیدرات THF، از آمینواسیدها به عنوان بازدارنده های سینتیکی استفاده شده است، زیرا آنها دوستدار محیط زیست و زیست تخریب پذیر هستند و حتی برخی از آنها در بدن انسان وجود دارند. در صورتی که دیگر بازدارنده های سینتیکی ممکن است مخرب محیط زیست بوده و هزینه بالایی نیز داشته باشند.

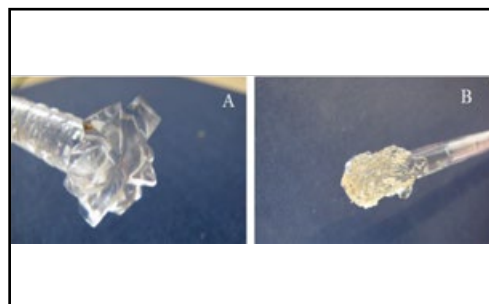
## ۲- مواد، دستگاه آزمایشگاهی و روش انجام آزمایش

### ۱-۲- دستگاه آزمایشگاهی

دستگاه آزمایشگاهی (شکل ۲) شامل یک راکتور شیشه ای از جنس پیرکس به حجم  $500\text{cm}^3$  دارای ژاکت حرارتی جهت گرمایش و سرمایش سیستم، یک همزن مغناطیسی و یک حمام سردکن می باشد. دمای سیال درون راکتور و دیواره با دقت  $\pm 0.1$  درجه کلونین اندازه گیری شده و توسط نمایشگر نشان داده می شوند. راکتور مورد استفاده فقط برای انجام آزمایش در فشار محیط مناسب است.



شکل ۲ دستگاه آزمایشگاهی تشکیل هیدرات.



شکل ۱ (A) کریستالهای هرمی شکل هیدرات THF و (B) صفحات بسیار نازک و برف مانند کریستال هیدرات THF در حضور بازدارنده [۱۱].

کلند و همکاران درباره نمکهای تترا آلکیل فسفونیوم برومید به عنوان بازدارنده های رشد کریستال هیدرات THF بررسی کردند. آنها نشان دادند که عملکرد بازدارندگی این نمکها بهتر از نمکهای تترا آلکیل آمونیوم است و زمانی که گروه آلکیل، ایزو هگزیل میباشد، بهترین عملکرد را دارند [۱۲]. تحقیقاتی درباره پیشگیری از تشکیل هیدرات THF با بازدارنده های سینتیکی با غلظت کم مانند Luvicap EG<sup>۲</sup> و Gaffix VC-۷۱۳<sup>۳</sup> توسط دینگ و همکاران انجام شده است [۱۰].

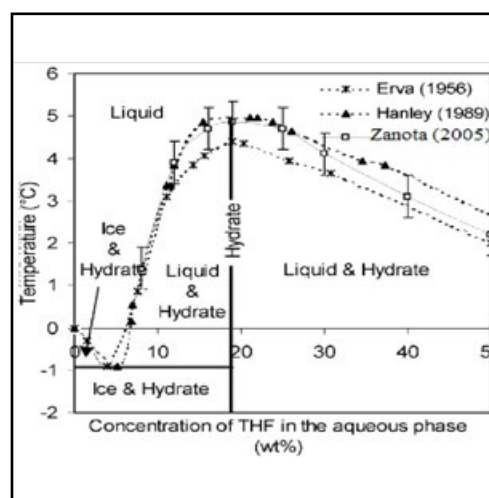
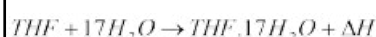
1. Tetrahydrofuran
2. Polyvinylcaprolactam (VCap) in ethylene glycol
3. Vinyl Caprolactam (and) PVP (and) Dimethylaminoethyl Methacrylate Copolymer

۲-۲- مواد مورد استفاده در آزمایش  
گلیسین<sup>۴</sup> با خلوص ۹۹/۵٪ و مایع THF با خلوص ۹۹/۵٪ از شرکت مرک و آب مقطر دیونیزه شده از شرکت بحر زلال ایران تهیه شده اند.

4. Glycine

### ۳-۲- روش انجام آزمایش

به منظور انجام آزمایش، پس از رسیدن دمای حمام سرد کن به دمای موردنظر و ثابت ماندن دمای جداره داخلی راکتور در دمای صفر درجه، 200cm<sup>3</sup> محلول آب و THF را همراه با گلیسین به راکتور اضافه مینماییم. محلول آب و THF، طبق رابطه زیر، با نسبت مولی ۱ به ۱۷ (۱ مربوط به THF است) به راحتی میتوانند ساختار II هیدرات را در فشار محیط و دمای ۴/۴<sup>o</sup>C تشکیل دهند [۸]:



شکل ۳ نمودار تعادلی هیدرات آب/THF در فشار اتمسفری [۳۱].

به منظور یکنواخت نمودن محلول، آن از قبل با گلیسین در غلظت موردنظر توسط یک همزن<sup>۱</sup> به خوبی مخلوط شده و تا دمای ۲۰ درجه سلیسیوس حرارت داده میشود. در تمام آزمایشات محلول ها در دمای اولیه ۲۰<sup>o</sup>C آزمایش می شوند. مقدار موردنیاز گلیسین نیز با یک ترازوی دیجیتالی (g ± 0.1) به دقت وزن می شود. با افزودن محلول نهایی آب، THF و گلیسین به راکتور، همزن مغناطیسی را روشن نموده و تا رسیدن دمای سیستم به زیر دمای تعادلی تشکیل هیدرات به محلول فرصت داده می شود. هنگام تشکیل هیدرات دمای سیستم ناگهان افزایش می یابد که به دلیل تولید حرارت حین تشکیل هیدرات است، تا اینکه دما به دمای تعادلی هیدرات THF برسد. تغییرات دما و زمان تأخیر تشکیل هیدرات ثبت میشوند.

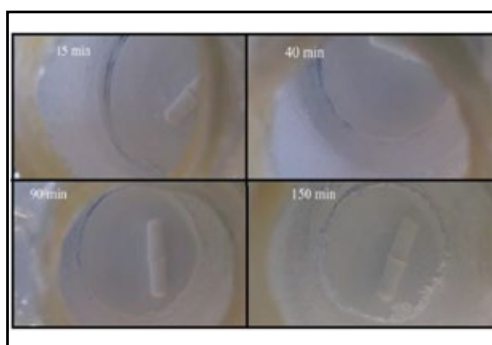
1. shaker

### ۳-۲- نتایج و بحث

#### ۳-۱- فرایند تشکیل هیدرات THF

نمودار تعادلی تشکیل هیدرات THF در فشار اتمسفری در شکل ۳ نشان داده میشود [۱۳]. طبق این نمودار، چنانچه دمای محلول داخل راکتور به زیر دمای تعادلی تشکیل هیدرات (حدود ۴/۴<sup>o</sup>C) برسد، نیروی محرکه لازم برای تشکیل هیدرات را خواهد داشت. بنابراین در این مطالعه، زمان سپری شده هنگامی که دمای سیستم به زیر دمای ۴/۴<sup>o</sup>C برسد تا لحظه تشکیل هیدرات (افزایش ناگهانی دمای سیستم) به عنوان زمان تأخیر تشکیل هیدرات تلقی می گردد.

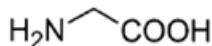
پس از ظاهر شدن هسته های اولیه روی سطح داخلی راکتور و ثابت ماندن دمای سیستم روی دمای تعادلی، کریستالهای هیدرات شروع به رشد میکنند. مراحل تشکیل و کامل شدن هیدرات THF در شکل ۴ نشان داده میشود که با گذشت زمان هیدرات بیشتری تشکیل شده و کریستالهای یخ ماندنی اطراف راکتور احاطه شده است و از قسمت دهانه راکتور عکس برداری شده و هیدرات های تشکیل شده در این مطالعه در قالب شکل ۴ به تصویر کشیده شده است.



شکل ۴ مراحل رشد کریستال هیدرات THF در راکتور.

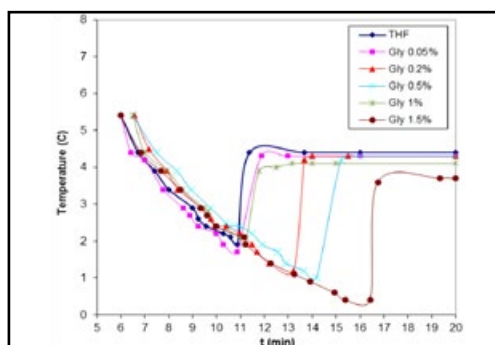
#### ۳-۲- بررسی سینتیکی تشکیل هیدرات THF در حضور گلیسین

برای بررسی رفتار سینتیکی تشکیل هیدرات THF در حضور آمینو اسیدها، آزمایشات در دمای ثابت ۰<sup>o</sup>C و غلظت های ۰.۰۵، ۰.۲، ۰.۵، ۱ و ۱/۵ درصد وزنی از گلیسین انجام شده اند. گلیسین یک ترکیب آلی با فرمول شیمیایی NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH و ساختار نشان داده شده در شکل ۵ است.

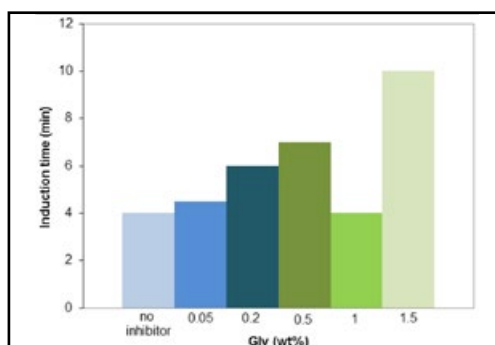


شکل ۵ ساختار مولکولی گلیسین [۱۴].

شکل ۷ زمان تأخیر تشکیل هیدرات، یعنی زمانی که محلول به زیر دمای تعادلی رسیده تا لحظه تشکیل هسته های اولیه هیدرات، در برابر غلظتهای مختلف گلیسین نشان داده میشود.



شکل ۶ سینتیک تشکیل هیدرات FHT با حضور گلیسین.



شکل ۷ زمان تأخیر تشکیل هیدرات FHT با حضور گلیسین در غلظتهای مختلف.

همانطور که در شکل ۷ نشان داده میشود، با افزایش غلظت گلیسین، به استثنای محلول ۱٪ وزنی گلیسین، زمان تأخیر تشکیل هیدرات افزایش می یابد. با توجه به نتایج جدول ۱، زمان تأخیر تشکیل هیدرات محلول ۱/۵٪ وزنی گلیسین بیشترین مقدار را داشته و همچنین دمای تعادلی تشکیل هیدرات نیز کمترین مقدار را دارد. بنابراین این غلظت از

گلیسین با داشتن یک هیدروژن استخلافی<sup>۱</sup> به عنوان زنجیره جانبی، کوچکترین آمینواسید در بین ۲۰ آمینو اسید معمول در پروتئین میباشد. به دلیل زنجیره جانبی بسیار کوچک آن، میتواند در گروه آبگریز یا آبدوست قرار گیرد. ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی آمینواسیدها به شدت به زنجیره جانبی آنها وابسته است. هنگامی که آمینواسیدهای آب گریز به عنوان بازدارنده های سینتیکی بررسی میشوند، اختلال آنها در ساختار آب بسیار حائز اهمیت است. مشاهده شده که شبکه پیوند هیدروژنی بین مولکول های آب اطراف بخش آبدوست آمینواسیدهای آبگریز مختل شده، در حالی که مولکولهای آب اطراف زنجیره های آلکیل آبگریز تقویت میشوند. میزان این اختلال به آبگریزی آمینواسیدها وابسته است. مقدار آبگریزی گلیسین ۰/۴- میباشد. رفتار بازدارندگی گلیسین در مقابل هیدرات CO<sub>2</sub> بررسی شده است که در بین آمینواسیدهای دیگر پایین ترین آبگریزی و بهترین عملکرد را داشته است [۱۴].

نمودار سینتیکی تشکیل هیدرات THF با و بدون حضور گلیسین با غلظتهای متفاوت در شکل ۶ نشان داده میشود. تمام آزمایشات با دمای اولیه ۲۰ °C و دور همزن ثابت انجام شده اند. محلول آب و THF خالص تا دمای ۱/۵ °C سرد شده و سپس با شروع تشکیل هیدرات دمای آن افزایش یافته و در دمای تعادلی حدود ۴/۴ °C تا پایان فرایند تشکیل هیدرات ثابت می ماند. با افزودن گلیسین میزان سرد شدن محلول متفاوت بوده و دمای تعادلی تشکیل هیدرات نیز اندکی کاهش مییابد.

#### 1. Substitution hydrogen

محلول (wt%)	دمای تعادلی (°C)	زمان ماند (min)
THF + pure water	۴,۴	۴,۰
THF + Glycine ۰,۰۵%	۴,۳	۴,۵
THF + Glycine ۰,۲%	۴,۳	۶,۰
THF + Glycine ۰,۵%	۴,۳	۷,۰
THF + Glycine ۱%	۴,۱	۴,۰
THF + Glycine ۱,۵%	۳,۷	۱۰,۰

گلاسیسین برای پیشگیری از تشکیل هیدرات THF مناسب ترین غلظت است. غلظت های بالاتر از ۱/۵٪ گلاسیسین روند رو به رشد زمان ماند را میشکنند بنابراین از دید صنعتی نیز غلظت ۱/۵٪ مناسب ترین غلظت برای گلاسیسین میباشد.

**جدول ۱** نتایج آزمایشگاهی تشکیل هیدرات T با حضور گلاسیسین.

#### ۴- نتیجه گیری

تحقیقات زیادی در زمینه پیشگیری از تشکیل هیدرات THF (مشابه ساختار II هیدرات گازی) با بازدارنده های سینتیکی انجام شده است. اما در این کار از آمینو اسیدها به عنوان بازدارنده سینتیکی تشکیل هیدرات استفاده شده است که سمی و مخرب محیط زیست نبوده و هزینه کمتری دارند. آمینو اسید مورد استفاده گلاسیسین با غلظتهای ۱/۵-۰/۰۵ درصد وزنی بوده است. نتایج به دست آمده نشان داده اند که با افزایش غلظت گلاسیسین در محلول آب و تتراهیدروفوران، زمان تأخیر تشکیل هیدرات افزایش یافته و دمای تعادلی تشکیل هیدرات نیز مقداری کاهش می یابد. همچنین در بین محلولهای مورد استفاده، محلول ۱/۵٪ وزنی گلاسیسین بیشترین میزان زمان تأخیر تشکیل هیدرات (حدود ۱۰ دقیقه) و کمترین مقدار دمای تعادلی تشکیل هیدرات THF (حدود  $0^{\circ}C$  پایین تر از دمای تعادلی هیدرات THF خالص) را دارد.

#### ۵- تشکر و قدردانی

این مطالعه با همکاری تیم آزمایشگاه فرآیندهای گاز دانشگاه سمنان صورت پذیرفته است لذا از همه کسانی که در انجام این امر همکاری نموده اند تقدیر و تشکر می شود. از جناب آقای دکتر فرشاد ورامینیان جهت مشاوره های ارزشمند در انجام هر چه بهتر این مطالعه نهایت تشکر را داریم.

#### ۶- مراجع

- [1] Sloan, E.D., Clathrate hydrate measurements: microscopic, mesoscopic, and macroscopic, J. Chem. Thermodynamics, 35 (2003) 41-35.
- [2] Sun, C., Li, W., Yang, X., Li, F., Yuan, Q., Mu, L., Chen, J., Liu, B., Chen, G., Progress in research of gas hydrate,

Chin. J. Chem. Eng. 19 (2011) 151-162.

[3] Carroll, J., Natural Gas Hydrate, Elsevier Science & Technology Books, 2002.

[4] Tang, C., Dai, X.X, Du, J.W., Li, D.L., Zang, X.Y., Yang, X.Y., Liang, D., Kinetic studies of gas hydrate formation with low-dosage hydrate inhibitors, Sci. China. Chem., 53, 2623, 2010.

[5] Niang, F., Zhang, L., Tu., Y., Jiang, G., Shi, M., Gas-hydrate formation, agglomeration and inhibition in oil-based drilling fluids for deep-water drilling, Journal of Natural Gas Chemistry, 19, 234-240, 2010.

[6] Valberg, T., Efficiency of thermodynamic inhibitors for melting gas hydrates, Master Thesis of NTNU, June 2006.

[7] Storr, M.T., Taylor, P.C., Monfort, J.P. and Rodger, P.M., Kinetic Inhibitor of Hydrate Crystallization, J. Am. Chem. Soc., 126, 1569-1576, 2004.

[8] Karamoddin, M., Varaminian, F., Performance of hydrate inhibitors in tetrahydrofuran hydrate formation by using measurement of electrical conductivity, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, In Press, 2014.

[9] York, J.D. and Firoozabadi, A., Comparing effectiveness of rhamnolipid biosurfactant with a quaternary ammonium salt surfactant for hydrate anti-agglomeration, J. Phys. Chem. B, 112, 845-851, 2008.



- [10] Ding, A., Wang, S., Pelemis, T., Crisafio, C. and Lou, X., Specific critical concentrations of low dosage hydrate inhibitors in a THF–NaCl hydrate formation solution, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 5, 577–584, 2010.
- [11] Norland, A.K. and Kelland, M., The crystal growth inhibition of tetrahydrofuran hydrate with polyquaternary ammonium salts, *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011.
- [12] Kelland, M.A., Gausland, F., Tsunashima, K., Inhibition of tetrahydrofuran hydrate crystal growth by tetraalkylphosphonium salts- superior performance to equivalent tetraalkylammonium salts, *Chemical Engineering Science*, 98, 12–16, 2013.
- [13] Zanota, M.L., Dicharry, C. and Graciaa, A., Hydrate Plug Prevention by Quaternary Ammonium Salts, *Energy & Fuels*, 19, 584-590, 2005.
- [14] Sa, J.H., Kwak, G.H., Lee, B.R., Park, D.H., Han, K. & Lee, K.H., Hydrophobic amino acids as a new class of kinetic inhibitors for gas hydrate formation, *Scientific Reports*, 3, 2428, 2013.



# Effect of amino acids of glycine on the kinetic of hydrate formation tetrahydrofuran

Akram Arjomandi Farad\*1, Parisa Naeiji1, Dr.Farshad varaminian1  
1- Iran, Semnan, Semnan University, Department of Chemical Engineering  
Roya.arjomandi@gmail.com

## Abstract

In this study, the hydrate formation kinetics of tetrahydrofuran in the presence of the amino acid glycine as kinetic inhibitors have been investigated. In a double batch reactor with constant wall temperature (0°C), atmospheric pressure and various of glycine (0.05 to 1.5 wt%) have been performed. The results showed that with increasing concentrations of glycine in water and tetrahydrofuran, time delay hydrate hydrate equilibrium temperature increases and the amount reduced. Also, a solution of 1.5 wt% glycine, with decreased hydrophobicity system, the maximum delay time and the least amount of hydrate equilibrium temperature of hydrate formation is THF.

**Keywords:** Tetrahydrofuan Hydrate, kinetic inhibitor, Induction time, Glycine amino acids.

