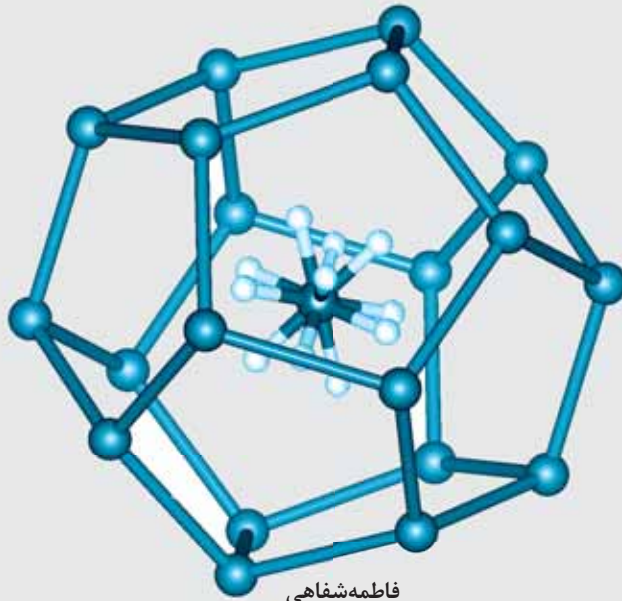




هیدرات‌های درون‌گیر؛ قفس‌هایی مولکولی



فاطمه شفاهی

معلم و کارشناس ارشد شیمی - اداره کل آموزش و پرورش سمنان

اشاره

هیدرات‌های درون‌گیر از جمله ترکیب‌های قفسی هستند. ترکیب‌های قفسی نمونه‌ای از پلیمرها را به نمایش می‌گذارند که نقش مولکول‌های میزبان را در مجموعه‌های مهمان-میزبان پیچیده از خود نشان می‌دهند. هیدرات‌های درون‌گیر ترکیب‌هایی قفس‌دار هستند که در آن‌ها آب به عنوان مولکول میزبان ظاهر می‌شود و مولکول‌های یک گاز یا مایع را به عنوان مهمان در بر می‌گیرد. این مواد جزو جامدهای مولکولی دسته‌بندی می‌شوند که از دیدگاه فیزیکی، ظاهری یخ مانند دارند و مولکول‌های قطبی کوچک را با تکیه بر شرایط آب‌گریزی، درون قفسی که ساخته اند به دام می‌اندازند. هیدرات‌های قفسی دارای گاز متان، از منابع مهم انرژی در جهان به شمار می‌روند.

مقدمه

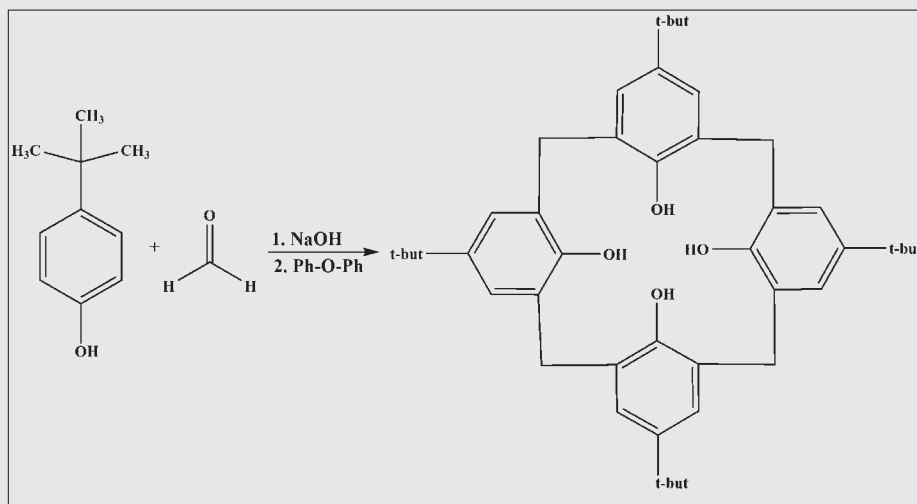
هیدرات‌های درون‌گیر^۱ یا هیدرات‌های قفسی در سال ۱۸۱۰ توسط همفری دیوی کشف شدند. نام این ترکیب‌ها از واژه‌های یونانی به معنی شبکه^۲ گرفته شده است. هر تل^۳ برای ترکیب‌های قفسی، چنین تعریفی دارد: ترکیب‌هایی مولکولی هستند که در حالت گاز یا محلول، به واحدهایی مولکولی با جرم کمتر تجزیه می‌شوند.

در سال ۱۹۴۵، پاول موفق به تعیین ساختار بلوری ترکیب‌های قفسی شد. بر پایه این ساختار، درون‌گیرها یا قفس‌ها را باید ترکیب‌هایی دانست که در آن‌ها یک مولکول کوچک به وسیله یک قفس از مولکول‌های میزبان در بر گرفته می‌شود در حالی که، هیچ برهم کنش قوی و خاصی میان دو گونه مهمان و میزبان وجود ندارد. اجزای تشکیل‌دهنده قفس می‌توانند مولکول‌های آب، اوره، آمونیاک یا مولکول‌هایی باشند که توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی با هم دارند. اگر جنس قفس از مولکول‌های آب باشد ترکیب قفسی، هیدرات درون‌گیر یا هیدرات قفسی نامیده می‌شود.

کلیدواژه‌ها: هیدرات قفسی، ترکیب درون‌گیر، پلیمر، شیمی مهمان - میزبان

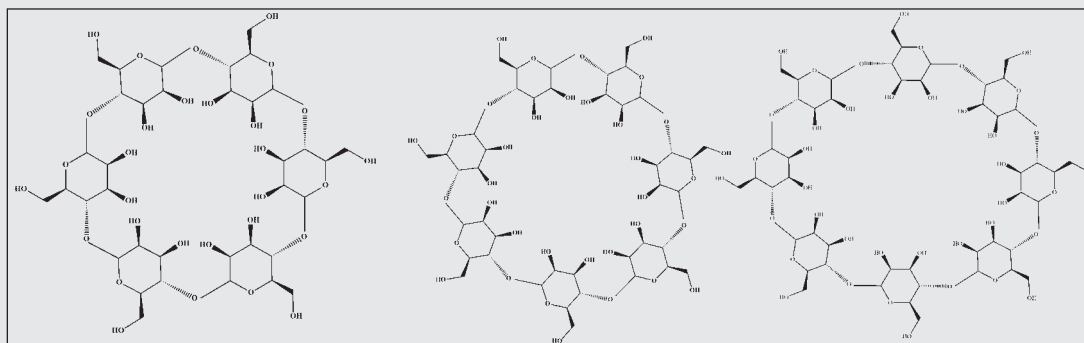
ترکیب‌هایی پرسابقه در شیمی میزبان - مهمان

در گذشته، نام ترکیب‌های قفسی تنها به ترکیب‌هایی همچون زئولیت‌ها، دکسترین‌های حلقوی^۴ و کالیکس آرین‌ها^۵ یا سبدهای مولکولی داده می‌شد که با ساختار قفس مانند خود، نقش میزبان را از خود به نمایش می‌گذارند. کالیکس آرین‌ها درشت‌حلقه‌هایی با ساختاری سبد مانند هستند که از واکنش میان فنول و آلدهید به دست می‌آیند.



شکل ۱ واکنش هیدروکسی آلکیل دار شدن و تشکیل یک سبد مولکولی

سیکلودکسترین که گاه، سیکلوآمیلاز نیز خوانده می‌شود خانواده‌ای از ترکیب‌هایی است که از اتصال مولکول‌های آلفا-D-گلوکز تشکیل می‌شوند و در مجموع یک درشت حلقه ایجاد می‌کنند، شکل ۲.

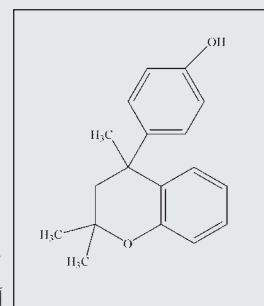


شکل ۲ ساختار سه دکسترین حلقوی؛ از چپ به راست با نام آلفا، بتا و گاما-سیکلودکسترین شناخته می‌شوند.

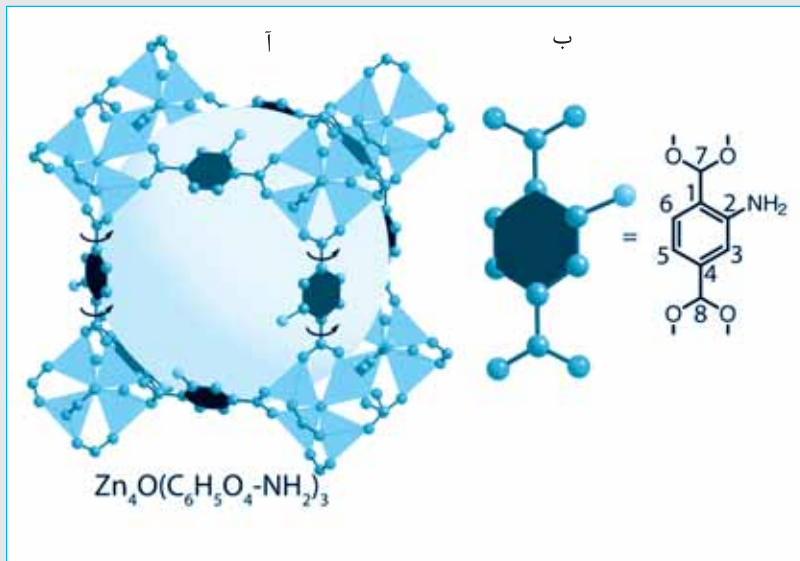
شکل ۳، ساختار دیانین^۶ را نشان می‌دهد. الکساندر دیان این ترکیب را در سال ۱۹۱۴ سنتز کرد. دیانین در شیمی مهمان - میزبان اهمیت ویژه‌ای دارد و در تشکیل انواعی از قفس‌ها شرکت می‌کند.

اگر بر اثر تجزیه رسوبات، متان به دام افتاده انتشار باید فاجعه بزرگی در تغییر آب و هوای زمین روی می‌دهد، زیرا اثر گلخانه‌ای متان نسبت به کربن دی‌اکسید، بیشتر است

از جمله دیگر موادی که به‌عنوان میزبان، مورد توجه قرار گرفته‌اند ترکیب‌های هافمن، پلیمرهای کوئوردیناسی به فرمول $Ni(CN)_4$ ، $Ni(NH_3)_6$ بوده‌اند که توانایی به دام انداختن مولکول‌های کوچک آروماتیک مانند بنزن و زایلین را از خود نشان می‌دهند. از این رو، برای جداسازی این هیدروکربن‌ها ترکیب‌های هافمن کاربرد گسترده یافتند.



شکل ۳



بازدارنده‌های سینتیکی
– که روی مولکول‌های
آب به‌طور سطحی جذب
می‌شوند و از جاذبه
میان مولکول آب و گاز
جلوگیری می‌کنند –
باعث کند شدن رشد
بلورها و به دام افتادن
هیدروکربن‌ها در شبکه
بلوری یخ می‌شوند

شکل ۴ آ. ساختار یک هیدرات قفسی ب. ساختار مولکول مهمان

پراکندگی هیدرات‌های گازی در جهان

در شرایط مناسب، مخلوطی از آب و گازهای گوناگون به شکل جامدهای یخی بلوری در می‌آیند که هیدرات‌های قفسی نامیده می‌شوند. ساختار بلوری و خواص فیزیکی هیدرات‌های قفسی از جهاتی شبیه یخ است. مولکول‌های آب در ساختار بلوری

هیدرات‌های قفسی، شبیه مولکول‌های یخ با هم پیوند هیدروژنی می‌دهند. در نتیجه، در مرکز این مجموعه از مولکول‌ها، فضای خالی ایجاد می‌شود و می‌تواند مولکول‌های گاز را در خود جای دهد. جاذبه ضعیف وان‌دروالس – که بین مولکول‌های گاز و قفس دربرگیرنده آن‌ها وجود دارد – به پایداری ساختار این هیدرات‌ها کمک می‌کند. این جاذبه تنها در هیدرات‌های قفسی موجود است و مبنای تشخیص آن‌ها از دیگر هیدرات‌ها به‌شمار می‌رود. درون‌گیرهایی که احتمالاً در سامانه خورشیدی تشکیل می‌شوند، گازهای فرّار را در خود ذخیره کرده و به جامدهای یخی تبدیل شده‌اند. درون‌گیرهای سطح زمین در رسوب‌های کف اقیانوس، حاشیه قاره‌ها و بخش‌هایی یخ‌زده در اعماق زمین وجود دارند، شکل ۵. درون‌گیرهای کربن دی‌اکسید در مناطق یخ‌زده مرئیخ نیز یافت شده‌اند. بروز طوفان‌ها در مرئیخ، باعث تجزیه درون‌گیرها و آزاد شدن گازهای گلخانه‌ای شده است.



شکل ۵ پراکندگی هیدرات متان در زمین

به‌طور عمده متان جزء گازی موجود در درون‌گیرهاست. اگرچه، مقدار کمی هیدروکربن‌های سنگین‌تر، کربن دی‌اکسید و هیدروژن

سولفید نیز از هیدرات‌های قفسی باز یافت شده است. ونولدن^۷ برآورد کرده است مقدار کربن – که در رسوب‌های کف اقیانوسی به‌صورت متان هیدرات محبوس شده است – به 2×10^{16} kg می‌رسد اما در نواحی دائماً منجمد زمین، پراکندگی درون‌گیرها کمتر است. اگر این برآوردها معتبر باشد درون‌گیرها را باید بزرگ‌ترین منابع هیدروکربن‌ها و منبع انرژی روی زمین دانست. در برخی انواع هیدرات‌ها مانند هیدرات آمونیاک، بین مولکول‌های گاز و آب، پیوند شیمیایی وجود دارد [۴].

هیدرات‌های گازی طبیعی

به‌طور طبیعی هیدرات‌های گازی در بستر رسوب‌های اقیانوسی وجود دارند. در رسوبات دریاچه‌های عمیق مانند دریاچه بایکال، ذخیره متان چشمگیر و حدود 10^{10} تا 10^{17} مترمکعب است که آن را به یکی از منابع مهم انرژی تبدیل کرده است. اگر بر اثر تجزیه رسوبات، متان به دام افتاده انتشار یابد فاجعه بزرگی در تغییر آب و هوای زمین روی می‌دهد، زیرا اثر گلخانه‌ای متان نسبت به کربن

هر مولکول گاز به یک قفس تنها محدود می‌شود و با مولکول‌های آب اطرافش بر هم‌کنش ضعیف وان دروالس دارد

دی‌اکسید، بیشتر است. همچنین تجزیه سریع چنین رسوب‌هایی، به دلیل انرژی زیاد آن می‌تواند باعث زلزله، رانش زمین و سونامی شود.

تولید جهانی گاز طبیعی از هیدرات‌های گازی

بازیافت گاز از هیدرات‌ها، روش‌هایی شامل تفکیک یا ذوب کردن هیدرات‌های گاز به این شرح را در برمی‌گیرد:

✓ گرم کردن مخزن

✓ کاهش فشار مخزن

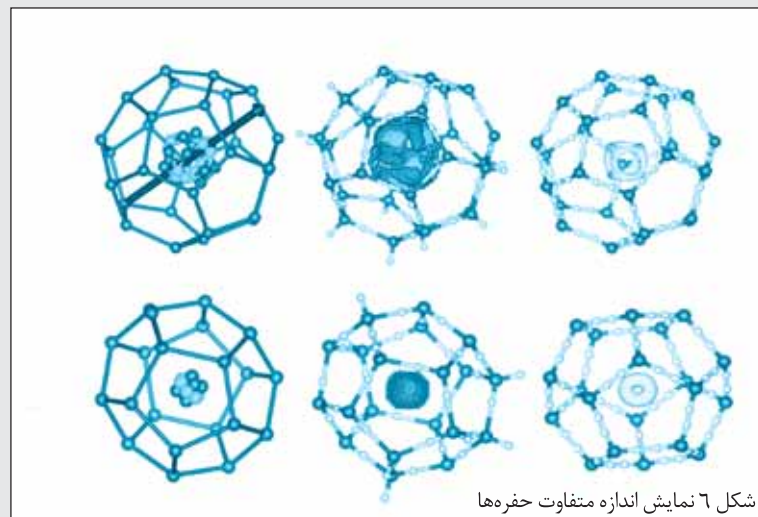
✓ تزریق یک مهارکننده مانند متانول یا گلیکول به مخزن، برای کاهش شرایط تثبیت هیدرات

البته هم‌اکنون، بازیافت گاز از هیدرات‌ها کنار گذاشته شده است. زیرا هیدرات‌ها معمولاً در نواحی قطبی و نواحی عمیق دریایی گسترش دارند. به تازگی از مجموعه مدل‌های تحریک گرمایی ساده شامل جریان‌های آب گرم و بخار، برای ارزیابی تولید هیدرات‌ها استفاده شده است که نشان می‌دهد متان را می‌توان به میزان کافی از درون‌گیرها به دست آورد. بنابراین هیدرات‌های گاز به یک منبع مهم در بازیافت این گاز تبدیل شده‌اند. اگرچه این روش‌های بازیافت پیشرفته گاز، پرهزینه‌اند و کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند. استفاده از مهارکننده‌های هیدرات‌های گاز برای تولید گاز از هیدرات‌ها، از دیدگاه فیزیکی امکان‌پذیر است اما نیاز به حجم زیاد مواد شیمیایی مانند متانول و در نتیجه، افزایش هزینه اقتصادی و آلودگی محیط زیست را در پی دارد. به صرفه‌ترین روش گاز طبیعی از هیدرات‌ها، طرح فشارزدایی است.

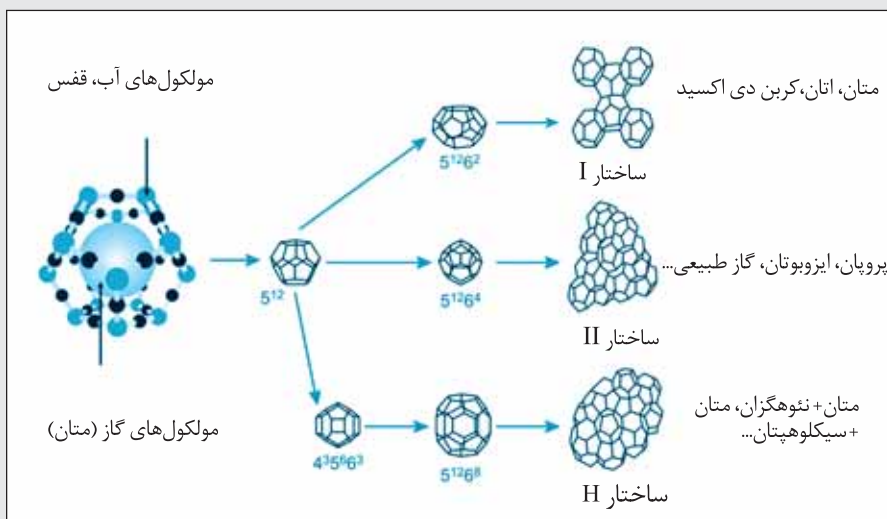
در دو سال گذشته، مؤسسه‌های دولتی در ژاپن، هند و کره جنوبی به توسعه برنامه‌های پژوهش برای بازیافت گاز از هیدرات‌های اقیانوسی پرداخته‌اند. یکی از مهم‌ترین طرح‌های هیدرات‌های گاز که در ژاپن در حال انجام است، طرحی پنج ساله برای ارزیابی منابع داخلی هیدرات‌های گاز طبیعی است. مؤسسه مجری طرح، اعلام کرده است که هیدرات‌های متان می‌تواند نسل آینده منبع انرژی قابل تولید داخلی این کشور باشد. در سال ۱۹۹۶ یک برنامه پژوهشی زمین‌شناختی و لرزه‌شناسی، روی غارهای شمالی و جنوب شرقی ژاپن انجام شد. بنا بر پژوهش‌ها حدود ۴۸۶۰۰ متر مکعب گاز درون هیدرات‌های گاز ناحیه نانکای ذخیره شده است.

هندوستان نیز مانند ژاپن به علت پرداخت هزینه‌های بالا برای واردات گاز طبیعی مایع، پژوهش روی حضور و امکان بازیافت گاز از هیدرات‌های گاز در این کشور را آغاز کرده است. پژوهش‌ها نشان می‌دهند که بین هند و میانمار،

در دریای آندامان، منبع عظیمی از هیدرات‌های گاز شامل حدود ۵۶۹۷ تریلیون متر مکعب گاز وجود دارد. با اینکه اطلاعات در



شکل ۶ نمایش اندازه متفاوت حفره‌ها

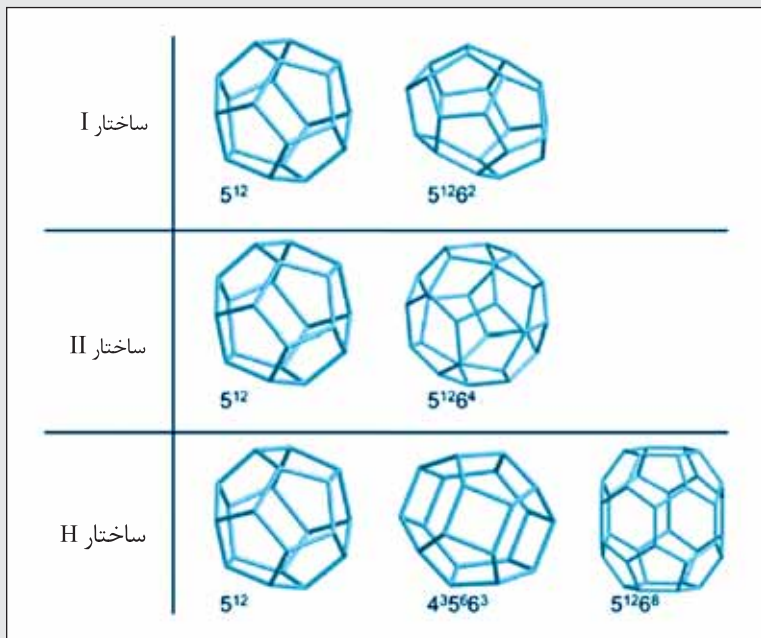


مورد هیدرات‌های نهفته گاز بسیار اندک است، اما می‌توان انتظار داشت با توسعه فناوری‌های جدید بتوان هیدرات‌ها را نسل آینده منابع انرژی در نظر گرفت.

پایداری و ساختار بلوری

پایداری هیدرات قفسی از دید ترمودینامیکی، به شکل و اندازه اجزای گازی بستگی دارد. مولکول‌های گاز از یک

شکل ۷ سه ساختار متفاوت برای قفس‌ها



سو باید چنان کوچک باشند که درون قفس جای بگیرند و از سوی دیگر باید آنچنان بزرگ باشند که ساختاری پایدار را به وجود بیاورند. بررسی‌های اولیه بلورشناسی روی ساختار قفس‌ها در سال ۱۹۵۹ نشان داد که هیدرات‌های قفسی ساختارهای متفاوتی دارند اما فقط در شرایط طبیعی سه ساختار برای آن‌ها شناخته شده است. ساختار I و ساختار II، هر کدام دو حفره با اندازه‌های کوچک و بزرگ دارند. به تازگی ساختار H نیز با سه نوع حفره کشف شده است. متداول‌ترین شکل طبیعی قفس برای هیدرات متان، ساختار I است در حالی که، ساختارهای II و H هنگامی گزارش شده‌اند که مخلوط‌های گازی مولکول‌های بزرگ‌تری را در بردارند،

ساختار II		ساختار I		ویژگی
بزرگ	کوچک	بزرگ	کوچک	حفره
۵۱۲۶	۵۱۲	۵۱۲۶	۵۱۲	نام
۸	۱۶	۶	۲	حفره سلول واحد
۴/۷۳	۳/۹۱	۴/۳۳	۳/۹۵	میانگین شعاع حفره (mm)

جدول ۱ ساختار بلورهای هیدرات

شکل ۷، حفره‌های بزرگ و کوچک ساختار I را نشان می‌دهد. حفره کوچک از ۲۰ مولکول آب تشکیل شده و ۱۲ وجه پنج ضلعی را به وجود آورده است. از این‌رو برای سادگی، آن را ۵۱۲ نیز می‌نامند. حفره بزرگ آن از ۲۴ مولکول آب تشکیل شده و ۱۲ وجه پنج ضلعی و دو وجه شش ضلعی را تشکیل

هنگامی که تعداد کافی از حفره‌ها با مولکول‌های گاز اشغال شوند، این برهم کنش ضعیف، با کاهش انرژی آزاد مولکول‌های آب، ساختار قفس را پایدار می‌کند

می‌دهد (۵۱۶۲). در ساختار I، حفره‌های کوچک در مرکز قفس قرار گرفته‌اند و چهار گوشه سلول واحد، ساختاری مکعبی را تشکیل می‌دهد. ۶ مولکول آب اضافی درون سلول واحد (مجموعاً ۴۶ عدد)، حفره‌های کوچک را به هم پیوند می‌دهند تا حفره‌های بزرگ‌تر تشکیل شوند. هر سلول واحد شامل دو حفره کوچک و ۶ حفره بزرگ است. در جدول ۱، بخش‌های ساختمانی اصلی ساختار I و II خلاصه شده است.

ساختار قفس‌ها از روی اندازه مولکول‌های گاز تعیین می‌شود. گاز متان به قدری کوچک است که می‌تواند در حفره‌های کوچک و بزرگ ساختار I و II جای بگیرد اما ساختار I را ترجیح می‌دهد، زیرا متان موجب پایداری بیشتر ساختار I می‌شود. از آنجا که این دو ساختار در اندازه و تعداد حفره‌های بزرگشان تفاوت دارند، حفره بزرگ ساختار I، برای متان مناسب‌تر است. اما برای مخلوط متان و مولکول‌های بزرگ‌تر، ساختار II مناسب به نظر می‌رسد. مولکول بزرگی مانند پروپان به راحتی در حفره ساختار II قرار می‌گیرد. حتی مقدارهای کم پروپان، ساختار II را پایداری می‌بخشد. اگر متان با گازهای دیگر مانند اتان، کربن‌دی‌اکسید و هیدروژن سولفید مخلوط شود مقدار متان موجود در قفس کاهش می‌یابد. پایداری هیدرات‌های قفسی به کمک ترمودینامیک آماری پیش‌گویی می‌شود [۴].

هر مولکول گاز به یک قفس تنها محدود می‌شود و با مولکول‌های آب اطرافش بر هم کنش ضعیف وان در والس دارد. هنگامی که تعداد کافی از حفره‌ها با مولکول‌های گاز اشغال شوند، این برهم کنش ضعیف، با کاهش انرژی آزاد مولکول‌های آب، ساختار قفس را پایدار می‌کند. کسر حفره‌های کوچک و بزرگ اشغال شده به ترتیب با θ_s و θ_l مشخص می‌شود. تغییرات در انرژی آزاد مولکول‌های آب به ازای هر مول، بامعادله وان در والس و پلاتو با این معادله نشان داده می‌شود:

$$\Delta\mu_w^h = RT[V_s \ln(1-\theta_s) + V_l \ln(1-\theta_l)]$$

V_s و V_l تعداد حفره‌های هر مولکول آب در شبکه، R ثابت گازها و T دما است [۴].

پیش‌گیری و کاهش تشکیل هیدرات

تشکیل هیدرات‌ها در خطوط لوله‌های نفتی، مسدود شدن لوله‌ها را در پی دارند. هیدرات‌ها پس از تشکیل، با افزایش دما و کاهش فشار، تجزیه می‌شوند. البته در این شرایط، تجزیه هیدرات، فرایندی کند است. بنابراین جلوگیری از تشکیل هیدرات می‌تواند این مشکل را حل کند.

بررسی هیدرات‌های گازی از دو جنبه ترمودینامیکی و سینتیکی انجام می‌گیرد. در بررسی‌های ترمودینامیکی، شرایط دما و فشار در تشکیل هیدرات مورد توجه است و بررسی‌های سینتیکی سرعت تشکیل و رشد بلورهای هیدرات گازی را در برمی‌گیرد. در سال‌های گذشته، به دلیل استفاده گسترده از بازدارنده‌های ترمودینامیکی در صنعت، توجه مهندسان بیشتر بر مسائل ترمودینامیکی هیدرات‌های گازی متمرکز بوده است، ولی امروزه با توجه به روند رو به رشد استفاده از بازدارنده‌های سینتیکی، بررسی‌های سینتیکی تشکیل هیدرات گازی نیز افزایش یافته است. بازدارنده‌های سینتیکی - که روی مولکول‌های آب به‌طور سطحی جذب می‌شوند و از جاذبه میان مولکول آب و گاز جلوگیری می‌کنند - باعث کند شدن رشد بلورها و به دام افتادن هیدروکربن‌ها در شبکه بلوری یخ می‌شوند. نمونه‌هایی از معروف‌ترین بازدارنده‌های سینتیکی عبارت‌اند از: پلی‌وینیل پیرولیدین (PVP)، پلی‌وینیل کاپرولاکتام (PVCAP)، پلی‌وینیل‌الرولاکتام (PVVam)، پلی‌اکریلو پیرولیدین (PAPYD). این بازدارنده‌ها که هزینه کمتری نسبت به بازدارنده‌های ترمودینامیکی دارند، غیرسمی و دوستدار محیط زیست هستند [۵].

* پی‌نوشت‌ها

1. clathrate hydrate, 2. klettra, 3. Hertel, E., 4. cyclodextrin, 5. calixarene
6. dianin, 7. Venolden, K.

* منابع

1. Gutsche, C. D. *Calixarenes*, Cambridge, Royal Society of Chemistry, 1989.
2. Gareth O.; Lloyd, M. W. Bredenkamp and Leonard J. Barbour (2005).
3. Annu. Rev. Earth Planet. Science. 2000. 28:477.
4. Frostman, L.M., Crosby, D.L., Low Dosage Hydrate inhibitor (LDHI) Experience in Deepwater, The Deep offshore Technology conference, Marseille, France, November 2003 19-21.