

اندازه‌گیری میزان گاز مصرفی در فرآیند تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید در سیستم آب+ کربن‌دی‌اکسید+ تتراان بوتیل آمونیوم فلوراید

ابوالفضل محمدی^{۱*}، مهرداد پاکزاد^۲ و علیرضا عظیمی^۳

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: ۹۴/۷/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۵/۳/۱

چکیده

گاز کربن‌دی‌اکسید یکی از شش گاز گلخانه‌ای مورد هدف پیمان کیوتو است که سهم زیادی در گرمایش زمین دارد. بنابراین جذب این گاز و ممانعت از ورود آن به جو زمین بسیار مهم است. تکنولوژی هیدرات‌های گازی یکی از جدیدترین روش‌های جذب این گاز است. اما سینتیک کند تشکیل هیدرات یکی از مهم‌ترین موانع صنعتی شدن این فرآیند است. در این مقاله، دو مورد از مهم‌ترین پارامترهای سینتیکی تشکیل هیدرات یعنی تعداد مول‌های گاز مصرفی و زمان القای تشکیل هیدرات‌های آب+ کربن‌دی‌اکسید و آب+ تتراان بوتیل آمونیوم فلوراید (TBAF) + کربن‌دی‌اکسید اندازه‌گیری و بررسی شد. استفاده از TBAF به میزان قابل توجهی زمان القای تشکیل هیدرات را کاهش داد. به طوری که استفاده از ۰/۵ وزنی از این افزودنی در دمای ۲۷۸/۱۵ K و فشار ۳/۸ MPa، زمان القا را از ۷۳ min به ۰/۹ min کاهش داد. تعداد مول‌های کربن‌دی‌اکسید مصرفی در طول فرآیند تشکیل هیدرات و در زمان‌های ۴۰ min و ۳۵۰ min پس از شروع فرآیند تشکیل هیدرات اندازه‌گیری و محاسبه شد. استفاده از TBAF تعداد مول‌های گاز مصرفی را به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش داد به طوری که استفاده از ۱، ۴ و ۵٪ وزنی از TBAF تعداد مول‌های گاز مصرفی را در زمان ۴۰ min پس از شروع فرآیند تشکیل هیدرات به ترتیب ۱۸/۵٪، ۳۹/۳٪ و ۷۱/۹٪ افزایش داد.

کلمات کلیدی: کربن‌دی‌اکسید، سینتیک، هیدرات‌های شبه کلاتریت، TBAF، زمان القا

مقدمه

صنعتی متعهد به کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای شده‌اند. یکی از مهم‌ترین گازهای گلخانه‌ای هدف در این پیمان، گاز کربن‌دی‌اکسید است. از طرفی گاز کربن‌دی‌اکسید یکی از مهم‌ترین گازهای خروجی از دودکش‌های صنعتی است که جلوگیری از ورود آن به جو بسیار مهم است.

یکی از مهم‌ترین دلایل گرمایش زمین، افزایش انتشار گازهای گلخانه‌ای در جو است. مطابق با پیمان کیوتو (سال ۱۹۹۷)، بسیاری از کشورهای

آمونیم فلوراید (TBAF)، تترا-ان-بوتیل آمونیوم کلراید (TBAC) و تترا-ان-بوتیل آمونیوم برماید (TBAB))، به میزان قابل توجهی ترمودینامیک تشکیل هیدرات را تسهیل می‌کنند [۲۲-۲۷].

با وجود تحقیقات زیادی که در حوزه بهبود شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات‌های گازی صورت گرفته است، سینتیک هیدرات‌های گازی [۱۲ و ۲۸-۳۴] کمتر مورد توجه قرار گرفته شده است. کومار و همکارانش در سال ۲۰۱۳ میلادی اثر چند ماده فعال سطحی را بر روی میزان مصرف گاز و ظرفیت ذخیره‌سازی تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید بررسی کردند. آنها نشان دادند، ماده فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات (SDS) بهترین عملکرد را در بین افزودنی‌های آزمایش شده دارد [۳۰]. محمدی و همکاران (۲۰۱۴) اثر نانو ذرات نقره و SDS بر سرعت تشکیل هیدرات CO_2 و همچنین ظرفیت ذخیره‌سازی آن را بررسی کردند و نشان دادند استفاده از مخلوط CO_2 (500 ppm) + SDS (500 ppm) نانو ذرات نقره (M 0/0000045) تاثیر قابل توجهی بر ظرفیت ذخیره‌سازی CO_2 دارد و میزان مصرف گاز کربن‌دی‌اکسید را به میزان ۹۴٪ افزایش می‌دهد [۳۵]. مرادی و همکارانش در سال ۱۳۹۱ شمسی تأثیر دو مایع یونی ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم تترا فلئوربورات^۵ [Bmim][BF₄] و ۱-بوتیل ۳-متیل ایمیدازولیوم متیل سولفات^۶ [Bmim][MS] بر سینتیک تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید را بررسی کردند. نتایج مطالعات آنها نشان داد که افزایش این دو مایع یونی با غلظت جرمی ۰/۰۶٪ وزنی در فشار اولیه ۳۵ bar، با کاهش زمان القا و هسته‌زایی، موجب تسریع فرآیند تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید شده و به‌عنوان یک بهبود دهنده سینتیک عمل می‌کند [۳۶].

روش‌های متعددی جهت جداسازی کربن‌دی‌اکسید از مخلوط‌های گازی وجود دارد که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: جذب گاز- مایع^۱ [۱-۴]، جذب گاز- جامد^۲ [۵] و تکنولوژی غشایی^۳ [۶]. اغلب این روش‌ها پرهزینه هستند و بنابراین یافتن روش‌هایی نوین و کم هزینه جهت جذب و جداسازی گاز کربن‌دی‌اکسید ضروری به نظر می‌رسد. در کار حاضر تکنولوژی هیدرات‌های گازی به‌عنوان یکی از جدیدترین روش‌های جداسازی این گاز مورد بررسی قرار می‌گیرد. هیدرات‌های گازی (هیدرات‌های کلاتریت)، ترکیبات جامد کریستالی می‌باشند که از به دام افتادن مولکول‌های میهمان با اندازه مناسب، در شبکه‌ای از مولکول‌های میزبان (آب) تشکیل می‌شوند [۷-۹]. در هیدرات‌های کلاتریت مولکول‌های میهمان درون حفرات مولکول‌های میزبان قرار گرفته و هیچ‌گونه مشارکتی در تشکیل شبکه هیدرات ندارند [۹]. نیاز به فشارهای بالا و دماهای پایین و همچنین سینتیک کند تشکیل هیدرات، از مهم‌ترین مشکلات هیدرات‌های کلاتریت است که مانع از صنعتی شدن این تکنولوژی شده است.

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های زیادی جهت بهبود شرایط ترمودینامیکی (کاهش فشار تعادلی و یا افزایش دمای تعادلی) تشکیل هیدرات‌های کلاتریت انجام شده است [۱۰-۲۰]. در سال ۱۹۴۰، فولر و همکارانش ساختار جدیدی از هیدرات‌ها را کشف کردند که با ساختارهای مرسوم هیدرات‌های کلاتریت (یعنی ساختارهای SI، SII و SH) متفاوت بود [۲۱]. در این نوع از هیدرات‌ها، قسمتی از مولکول میهمان در ساختار شبکه هیدرات مشارکت داشته و بخشی از آن درون حفرات قرار می‌گیرد. به همین دلیل به این نوع از هیدرات‌ها، هیدرات‌های شبه کلاتریت^۴ گفته می‌شود [۲۱]. محمدی و همکارانش تحقیقات وسیعی را بر روی این نوع از هیدرات‌ها انجام داده‌اند [۲۲-۲۷]. تحقیقات آنها نشان داد استفاده از افزودنی‌هایی که هیدرات‌های شبه کلاتریت تشکیل می‌دهند (مانند تترا-ان-بوتیل

1. Absorption

2. Adsorption

3. Membrane Technology

4. Semiclathrate

5. Butyl-3-methyl Imidazolium Tetrafluoroborate

6. Butyl-3-methyl Imidazolium Methyl Sulfate

که دو شیر آن از نوع توپی^۱ بوده که برای تزریق محلول و همچنین تخلیه مخلوط آب و گاز پس از انجام آزمایش استفاده می‌شوند. دو شیر دیگر از نوع سوزنی^۲ هستند، که یکی از آنها برای تزریق گاز و دیگری برای اتصال به دستگاه کروماتوگراف گازی و نمونه‌گیری از گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند. 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 ± 0.1 K به کار گرفته شد. فشار مخزن با یک سنسور از نوع BD با دقت حدود 0.1 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 ۱ نشان داده شده است.

روش انجام آزمایش‌ها

بر خلاف آزمایش‌های ترمودینامیکی، آزمایش‌های سینتیکی تولید کریستال هیدرات در دمای ثابت صورت می‌گیرد. در ابتدا سل توسط یک سیستم چرخشی پیوسته به مدت 10 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 باقی مانده در آن، پمپ خلأ به مدت 5 min به کار گرفته شد.

مکالا و همکارانش در سال ۲۰۱۴ میلادی سینتیک تشکیل هیدرات CO_2 در آب دریا و آب خالص و در حضور ذرات سیلیکا را بررسی کردند. مشاهدات آن‌ها بیان کننده این موضوع بود که با کاهش اندازه ذرات سیلیکا، مصرف CO_2 در ساختار هیدرات افزایش می‌یابد [۳۷]. همان‌طور که ذکر شد نمک‌های تشکیل دهنده هیدرات‌های شبه کلتریت، با تغییر در ساختار هیدرات، شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات را به میزان بسیار زیادی بهبود می‌دهند. اما تا کنون سینتیک این نوع از هیدرات‌ها بررسی نشده است. در تحقیق حاضر، در یک زمان مشخص از شروع فرآیند تشکیل هیدرات، میزان مصرف گاز کربن‌دی‌اکسید در حضور نمک TBAF اندازه‌گیری خواهد شد و اثر غلظت‌های مختلف این ماده بر میزان مصرف گاز بررسی خواهد شد. همچنین اثر غلظت‌های مختلف نمک TBAF بر زمان القای تشکیل هیدرات مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت.

آزمایش

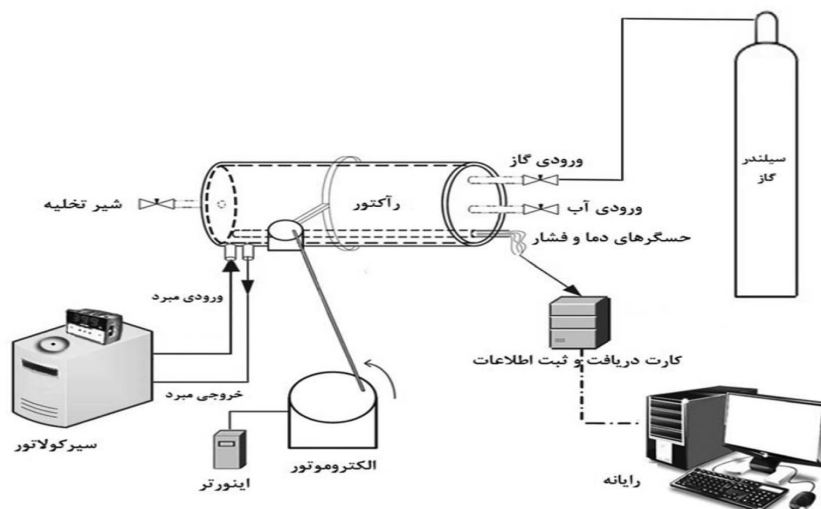
مواد مورد استفاده

گاز کربن‌دی‌اکسید کربن مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها تهیه شده دارای ۹۹/۹۹٪ خلوص بوده که از شرکت سپهر گاز کویان با نام تجاری G20 خریداری شده است. کپسول گاز کربن‌دی‌اکسید، 50 Lit حجم داشته و دارای فشار اولیه 60 bar است. تترا ان- بوتیل آمونیوم فلوراید با فرمول شیمیایی $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N^+F^-$ و خلوص ۹۷٪ از شرکت مرک خریداری شد. برای تهیه کلیه 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 169 cm³، که تحمل فشار عملیاتی 200 bar را دارد، استفاده شده است. محفظه داخلی این راکتور مجهز به چهار شیر با تحمل فشار 6000 psi است

1. Ball Valve
2. Needle Valve



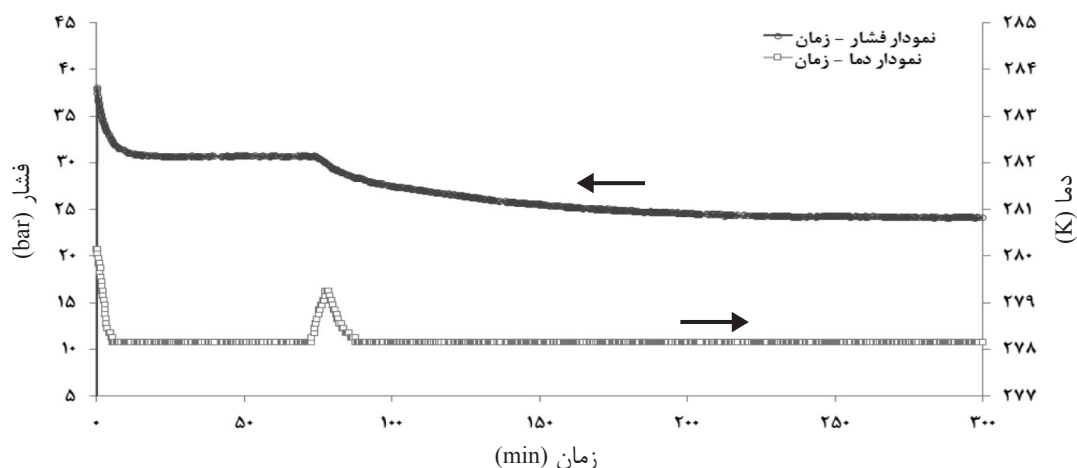
شکل ۱ شماتیکی از دستگاه هیدرات مورد استفاده.

زمان القای تشکیل هیدرات در سیستم‌های آب + کربن‌دی‌اکسید و آب + کربن‌دی‌اکسید + TBAF و در دمای ۲۷۸/۱۵ کلوین و فشار ۳/۸ MPa 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 حضور TBAF کاهش یافته است ولی رابطه مشخصی بین غلظت TBAF و زمان القا مشاهده نمی‌شود. با توجه به اینکه شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات شبه کلاتریت کربن‌دی‌اکسید + TBAF در دمای مورد آزمایش بسیار راحت‌تر از شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات کلاتریت کربن‌دی‌اکسید است (فشار تعادلی سیستم کربن‌دی‌اکسید + TBAF بسیار پایین‌تر از فشار تعادلی تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید است [۲۳])، نیروی محرکه تشکیل هیدرات برای سیستم آب + کربن‌دی‌اکسید + TBAF بیشتر از نیروی محرکه تشکیل هیدرات کلاتریت کربن‌دی‌اکسید خواهد بود که این عامل باعث کاهش زمان القای تشکیل هیدرات شبه کلاتریت کربن‌دی‌اکسید + TBAF نسبت به هیدرات کلاتریت کربن‌دی‌اکسید خواهد شد.

۵۰ cm³ محلول مورد نظر با غلظت‌های ۰، ۱، ۴ و ۵٪ وزنی از TBAF آماده و به درون سل تزریق شد. با تنظیم دمای میرد بر روی دمای مورد نظر و پس از تثبیت دما، گاز CO₂ با فشار اولیه ۳۸ bar تزریق شد و همزن الاکلنگی با سرعت ۱۰ rpm روشن شد. با شروع فرآیند تشکیل هیدرات و مصرف گاز کربن‌دی‌اکسید، فشار سیستم کاهش یافته و داده‌های دما و فشار در فواصل زمانی مشخص بر روی کامپیوتر ذخیره شد.

نتایج و بحث

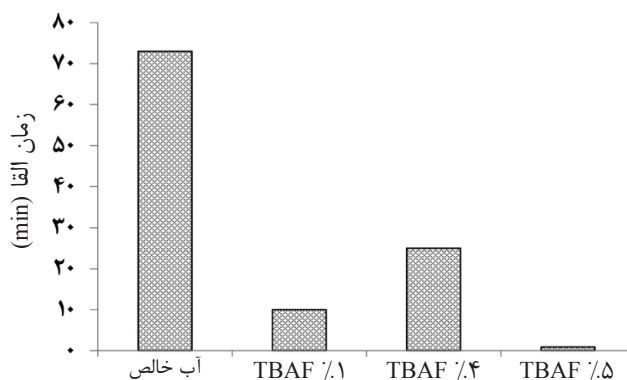
نمونه‌ای از نمودارهای فشار- زمان و دما- زمان در فرآیند تشکیل هیدرات گازی کربن‌دی‌اکسید در شکل ۲ آورده شده است. در این پژوهش، به مدت زمان بین شروع تزریق گاز و شروع فرآیند هسته‌زایی، زمان القا گفته می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود در زمان القا، به دلیل شروع فرآیند رشد کریستال‌های هیدرات، کاهش ناگهانی فشار اتفاق می‌افتد و به دلیل اینکه رشد کریستال‌های هیدرات گازی، فرآیندی گرمازا است، در زمان القا، شاهد یک پیک دمایی هستیم.



شکل ۲ نمونه‌ای از نمودارهای فشار- زمان و دما- زمان

جدول ۱ زمان القای تشکیل هیدرات در سیستم‌های آب + کربن‌دی‌اکسید و آب + کربن‌دی‌اکسید+ TBAF در دمای ۲۷۸/۱۵ کلوین و فشار ۳/۸ MPa.

سیستم	زمان القا (min)
آب + کربن‌دی‌اکسید	۷۳
آب + کربن‌دی‌اکسید+ TBAF (٪۱)	۱۰
آب + کربن‌دی‌اکسید+ TBAF (٪۴)	۲۵
آب + کربن‌دی‌اکسید+ TBAF (٪۵)	۰/۹



شکل ۳ زمان القای تشکیل هیدرات در سیستم‌های آب + کربن‌دی‌اکسید و آب + کربن‌دی‌اکسید+ TBAF در دمای ۲۷۸/۱۵ کلوین و فشار ۳/۸ MPa.

جدول ۲ و ۳، مقدار گاز کربن‌دی‌اکسید مصرف شده را به ترتیب پس از ۴۰ و ۳۵۰ min از شروع فرآیند تشکیل هیدرات نشان می‌دهد. مقادیر این اعداد در شکل‌های ۴ و ۵ رسم شده است. همان‌طور که در جدول ۲ مقابل مشاهده است، استفاده از TBAF با غلظت‌های ۱، ۴ و ۵٪، میزان مصرف گاز را نسبت به سیستم آب + کربن‌دی‌اکسید به ترتیب ۱۸/۵٪، ۳۹/۳٪ و ۷۱/۹٪ افزایش داده است.

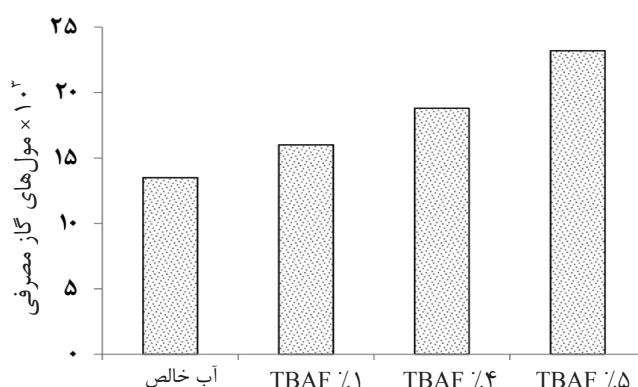
ظرفیت ذخیره‌سازی تشکیل هیدرات شبه کلاتریت کربن‌دی‌اکسید+ TBAF در مدت زمان ۴۰ min از شروع فرآیند تشکیل هیدرات اندازه‌گیری شد. در غلظت ۴٪ وزنی، مقدار ظرفیت ذخیره‌سازی V/V ۴۵/۷۹ است که این مقدار برای آب خالص V/V ۳۲/۹۴ است. این اعداد نشان می‌دهد استفاده از ۴٪ وزنی TBAF حدود ۳۹٪ ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات گازی کربن‌دی‌اکسید را افزایش داده است.

جدول ۲ تعداد مول‌های گاز مصرفی در ۴۰ min پس از شروع فرآیند تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید برای سیستم‌های آب + کربن‌دی‌اکسید و آب + کربن‌دی‌اکسید+ TBAF در دمای ۲۷۸/۱۵ کلوین و فشار ۳/۸ MPa.

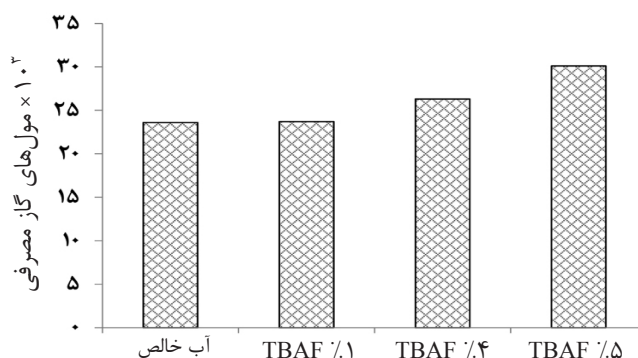
سیستم	تعداد مول‌های گاز مصرفی به‌ازای یک مول محلول $\times 1000$	درصد افزایش میزان مصرف گاز نسبت به آب + CO_2
آب + کربن‌دی‌اکسید	۱۳/۵	-
آب + کربن‌دی‌اکسید+ TBAF (٪۱)	۱۶	۱۸/۵
آب + کربن‌دی‌اکسید+ TBAF (٪۴)	۱۸/۸	۳۹/۳
آب + کربن‌دی‌اکسید+ TBAF (٪۵)	۲۳/۲	۷۱/۹

جدول ۳ تعداد مول‌های گاز مصرفی در ۳۵۰ min پس از شروع فرآیند تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید برای سیستم‌های آب + کربن‌دی‌اکسید و آب + کربن‌دی‌اکسید+ TBAF در دمای ۲۷۸/۱۵ کلوین و فشار ۳/۸ MPa.

سیستم	تعداد مول‌های گاز مصرفی به‌ازای یک مول محلول $\times 1000$	درصد افزایش میزان مصرف گاز نسبت به آب + کربن‌دی‌اکسید
آب + کربن دی اکسید	۲۳/۶	-
آب + کربن‌دی‌اکسید+ TBAF (٪۱)	۲۳/۷	۰/۴
آب + کربن‌دی‌اکسید+ TBAF (٪۴)	۲۶/۳	۱۱/۴
آب + کربن‌دی‌اکسید+ TBAF (٪۵)	۳۰/۱	۲۷/۶



شکل ۴ تعداد مول‌های گاز مصرفی در ۴۰ min پس از شروع فرآیند تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید برای سیستم‌های آب + کربن‌دی‌اکسید و آب + کربن‌دی‌اکسید+ TBAF در دمای ۲۷۸/۱۵ کلوین و فشار ۳/۸ MPa.



شکل ۵ تعداد مول‌های گاز مصرفی در ۳۵۰ min پس از شروع فرآیند تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید برای سیستم‌های آب + کربن‌دی‌اکسید و آب + کربن‌دی‌اکسید+ TBAF در دمای ۲۷۸/۱۵ کلوین و فشار ۳/۸ MPa.

نتیجه گیری

در این مقاله تعداد مول‌های گاز مصرفی گاز کربن‌دی‌اکسید در فرآیند تشکیل هیدرات و در حضور TBAF مورد بحث و بررسی قرار گرفت. استفاده از TBAF به علت پایین آوردن فشار تعادلی تشکیل هیدرات و در نتیجه افزایش نیروی محرکه تشکیل هیدرات، باعث افزایش تعداد مول‌های گاز مصرفی شد. با افزایش غلظت TBAF میزان مول‌های گاز کربن‌دی‌اکسید افزایش پیدا کرد. افزایش غلظت TBAF باعث افزایش تعداد حفرات آماده تشکیل هیدرات (که شرایط ترمودینامیکی آن‌ها نیز راحت‌تر از هیدرات‌های کلتریت است) شده که این امر باعث افزایش تعداد مول‌های گاز مصرفی با افزایش غلظت TBAF است. زمان القای تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید در سیستم‌های آب + کربن‌دی‌اکسید و آب + کربن‌دی‌اکسید + TBAF اندازه‌گیری و گزارش شد. استفاده از TBAF باعث کاهش زمان القای تشکیل هیدرات شد ولی رابطه روشنی بین زمان القا و غلظت TBAF مشاهده نشد.

استفاده از TBAF باعث کاهش فشار تعادلی تشکیل هیدرات گازی می‌شود [۲۳] که این عامل با توجه به ثابت بودن دما و فشار در تمامی آزمایش‌ها، باعث افزایش نیروی محرکه تشکیل هیدرات خواهد شد. با افزایش غلظت TBAF در سیستم آب + کربن‌دی‌اکسید + TBAF و با توجه به راحت‌تر بودن شرایط تشکیل هیدرات گازی در حضور TBAF تعداد حفراتی که آماده پذیرایی از مولکول‌های گازی میهمان هستند بیشتر شده و این موضوع کمک می‌کند که گاز بیشتری مصرف شود. همان‌طور که در شکل ۵ و جدول ۳ قابل مشاهده است، استفاده از ۵٪ وزنی TBAF، میزان مصرف گاز کربن‌دی‌اکسید را در زمان ۳۵۰ min پس از شروع فرآیند تشکیل هیدرات (این زمان، زمان اتمام فرآیند تشکیل هیدرات است) به میزان ۲۷/۶٪ افزایش داده است. با توجه به اینکه TBAF، شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات کربن‌دی‌اکسید را به میزان قابل توجهی تسهیل می‌کند [۲۳]، مشاهده شد که این ماده سینتیک تشکیل هیدرات را نیز تسهیل می‌کند.

مراجع

- [1]. Peng P. and Zhuang Y., "The evaluation and comparison of carbon dioxide capture technologies applied to FCC flue gas", in Advanced Materials Research, Trans Tech Publ, 2012.
- [2]. Kuramochi T., Ramirez A., Turkenburg W. and Faaij A., "Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes", Progress in energy and combustion science, Vol. 38(1): pp. 87-112. 2012.
- [3]. Chakma A., "CO₂ capture processes—opportunities for improved energy efficiencies", Energy conversion and management, Vol. 38: pp. S51-S56. 1997.
- [4]. Gray M., Soong Y., Champagne K., Baltrus J., Stevens R., Toochinda P. and Chuang S., "CO₂ capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents", Separation and Purification Technology, Vol. 35(1): pp. 31-36. 2004.
- [5]. Kohl AL. and Nielsen R. B., "Gas purification", 50th ed., 1997, Gulf Professional Publishing: Houston.
- [6]. Baker R. W., "Future directions of membrane gas separation technology", Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 41(6): pp. 1393-1411. 2002.
- [7]. Carrol J., "Natural gas hydrates: a guide for engineers", Elsevier Inc., UK. 2009.
- [8]. Sloan D., "Natural gas hydrates in flow assurance", Gulf Professional Publishing: Boston. pp. 1-11, 2011.
- [9]. Sloan J. E. D. and Koh. K. A., "Clathrate hydrates of natural gases", 3rd ed. CRC Press, Taylor & Francis Group,

2008.

[10]. Delahaye A., Fournaison L., Marinhas S., Chatti I., Petitet JP., Dalmazzone D. and Fürst W., "Effect of THF on Equilibrium Pressure and Dissociation Enthalpy of CO₂ Hydrates Applied to Secondary Refrigeration", Industrial & engineering chemistry research, Vol. 45(1): pp. 391-397. 2006.

[11]. Jager M., DeDeugd R., Peters C., deSwaanArons J. and Sloan E., "Experimental determination and modeling of structure II hydrates in mixtures of methane+ water+ 1, 4-dioxane". Fluid Phase Equilibria, Vol. 165(2): pp. 209-223. 1999.

[12]. Manteghian M., Mousavi Safavi SM. and Mohammadi A., "The equilibrium conditions, hydrate formation and dissociation rate and storage capacity of ethylene hydrate in presence of 1,4-dioxane", Chemical Engineering Journal, Vol. 217(0): pp. 379-384. 2013.

[13]. Papadimitriou N. I., Tsimpanogiannis I. N., Stubos A. K., Martín A., Rovetto L. J., Florusse L. J. and Peters C. J., "Experimental and computational investigation of the sII binary He- THF hydrate", The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 115(6): pp. 1411-1415. 2011.

[14]. Strobel TA., Taylor C. J., Hester K. C., Dec S. F., Koh C. A., Miller K. T. and Sloan E., "Molecular hydrogen storage in binary THF-H₂ clathrate hydrates", The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 110(34): pp. 17121-17125. 2006.

[15]. Sun C. Y. Chen G. J. and Zhang L. W., "Hydrate phase equilibrium and structure for (methane+ ethane+ tetrahydrofuran+ water) system", The Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 42(9): pp. 1173-1179. 2010.

[16]. Zhang B. and Wu Q., "Thermodynamic promotion of tetrahydrofuran on methane separation from low-concentration coal mine methane based on hydrate", Energy & Fuels, Vol. 24(4): pp. 2530-2535. 2010.

[17]. Lu T., Zhang Y., Li X., Chen Z. y. and Yan K. f., "Equilibrium conditions of hydrate formation in the systems of CO₂-N₂-TBAB and CO₂-N₂-THF", The Chinese Journal of Process Engineering, Vol. 3: p. 023. 2009.

[18]. 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.

[19]. Zhao J., Zhao Y. and Shi D., "Experiment on methane concentration from oxygen-containing coal bed gas by THF solution hydrate formation", Journal of China Coal Society, Vol. 12: p. 019. 2008.

[20]. Zhang L. W., Huang Q., Sun C. Y., Ma Q. L. and Chen G. J., "Hydrate formation conditions of methane+ ethylene+ tetrahydrofuran+ water systems", Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 51(2): pp. 419-422. 2006.

[21]. Fowler D., Loebenstein W., Pall D. and Kraus C. A., "Some unusual hydrates of quaternary ammonium salts", Journal of the American Chemical Society, Vol. 62(5): pp. 1140-1142. 1940.

[22]. 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 (CO₂ + N₂ + tetra-n-butylammonium bromide) aqueous solution systems: Part 2", Fluid Phase Equilibria, Vol. 322: pp. 105-112. 2012.

[23]. 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.
- [24]. 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.
- [25]. Mohammadi A. H., Eslamimanesh A., Belandria V. and Richon D., "Phase equilibria of semiclathrate hydrates of CO₂, N₂, CH₄, or H₂+ tetra-n-butylammonium bromide aqueous solution", Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 56(10): pp. 3855-3865. 2011.
- [26]. Mohammadi A. H., Eslamimanesh A., Belandria V., Richon D., Naidoo P. and Ramjugernath D., "Phase equilibrium measurements for semi-clathrate hydrates of the (CO₂ + N₂ + tetra-n-butylammonium bromide) aqueous solution system", The Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 46: pp. 57-61. 2012.
- [27]. 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.
- [28]. 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.
- [29]. Ganj 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.
- [30]. 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.
- [31]. Lirio CFdS., 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.
- [32]. 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.
- [33]. Torr  J. P., Dicharry C., Ricaurte M., Daniel David D. and Broseta D., "CO₂ capture by hydrate formation in quiescent conditions: In search of efficient kinetic additives", Energy Procedia, Vol. 4(0): pp. 621-628. 2011.
- [34]. 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.
- [35]. 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.
- [۳۶] مرادی م، احمدی ا، نظری خ، قطبی س، و خانی و. ت، "مطالعه آزمایشگاهی و مدل سازی سینتیکی تشکیل هیدرات کربن دی اکسید در حضور مایعات یونی"، پژوهش نفت، شماره ۷۲، ص. ۲۲-۲۹. ۱۳۹۱.
- [37]. Mekala P., Busch M., Mech D., Patel R. S. and Sangwai J. S., "Effect of silica sand size on the formation kinetics of CO₂ hydrate in porous media in the presence of pure water and seawater relevant for CO₂ sequestration", Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 122: pp. 1-9. 2014.