

# تشکیل هیدرات متان در شرایط ملایم تر با استفاده از تسهیل کننده‌های ترمودینامیکی

پژوهش نفت

سال بیستم  
شماره ۶۳  
صفحه ۲۶-۱۹، ۱۳۸۹

حمید گنجی<sup>۱\*</sup>، علیرضا رضایی‌راد<sup>۲</sup> و محمد کاملی<sup>۳</sup>  
۱- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده مهندسی توسعه  
۲- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی

Ganjih@ripi.ir

واژه‌های کلیدی: هیدرات گازی، تعادل فازی، تسهیل کننده ترمودینامیکی

## مقدمه

هیدرات گازی برای اولین بار توسط پریستلی<sup>۱</sup> در سال ۱۷۷۸ میلادی در آزمایشگاه و در حال کار با گاز SO<sub>2</sub> مشاهده شد اما وی نامی برای آن در نظر نگرفت [۱]. در سال ۱۸۱۰ میلادی دیوی<sup>۲</sup> کشف کرد که وقتی محلول آبی کلر تا دمای زیر ۹°C سرد شود، ماده جامدی به دست می‌آید. او این ماده جامد را هیدرات گازی نامید. فارادی<sup>۳</sup> در سال ۱۸۲۳ وجود چنین ماده جامدی را تایید و عنوان کرد که این ماده جامد از یک قسمت کلر و ۱۰ قسمت آب تشکیل شده است [۲].

هر چند که در ابتدا بیشتر تحقیقات بر روی روش‌های جلوگیری از تشکیل هیدرات متمرکز بود و هیدرات گازی به‌عنوان عاملی مزاحم در صنایع نفت و گاز محسوب می‌شد، اما با گذشت زمان جنبه‌های مختلف و مثبت آن نیز

## چکیده

فشار بالای تشکیل هیدرات‌های گازی مهمترین عامل منفی در تولید انبوه هیدرات برای ذخیره‌سازی و انتقال گاز می‌باشد. در این مقاله جهت تشکیل هیدرات در فشار پایین‌تر، اثر دو ماده، تتراهیدروفوران و تتراهیدروپیران در غلظت‌های متفاوت بر نمودار تعادلی تشکیل هیدرات متان بررسی شد. چهار محلول آبی با غلظت‌های ۱، ۲/۵ و ۶ درصد مولی از تتراهیدروفوران و ۶ درصد مولی از تتراهیدروپیران تهیه و نمودار تعادلی تشکیل هیدرات متان در آن رسم شد. نتایج مشخص نمود که با استفاده از این مواد، هیدرات متان در شرایط بسیار مناسب‌تری از دما و فشار تشکیل می‌شود. در حالیکه فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان در دمای ۲۹۳ درجه کلوین حدود ۳۴ MPa است، با افزودن ماده تتراهیدروفوران با غلظت ۲/۵ درصد مولی این فشار به حدود ۲/۴۹ MPa کاهش یافت که ۹۲/۶ درصد کاهش را نشان می‌دهد. همچنین در فشار ۵ MPa دمای تعادلی هیدرات متان حدود ۲۷۸ درجه کلوین است درحالی که در همین فشار دمای تعادل فازی محلول ۶ درصد مولی تتراهیدروفوران حدود ۳۰۶ درجه کلوین بود.

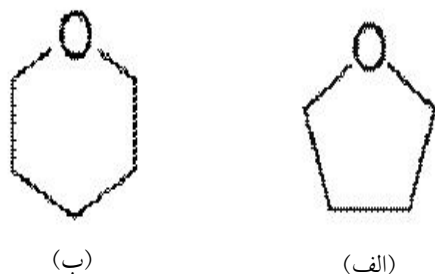
1. Priestley  
2. Humphry Davy  
3. Faraday

استفاده شده است که مهمترین آنها تتراهیدروفوران (THF) است [۲۴-۲۰]. این تحقیقات بیشتر بر روی گازهایی مانند هیدروژن و نیتروژن و یا ترکیب آنها با متان برای خالص سازی بوده است و کمتر در تشکیل هیدرات متان و گاز طبیعی استفاده شده است، زیرا فشار تشکیل هیدرات گازهای سبکی مانند هیدروژن بسیار بالاتر از فشار تشکیل هیدرات گاز طبیعی است. اما کاهش فشار تشکیل هیدرات متان نیز تاثیر بسزایی در کاهش هزینه‌ها و افزایش ایمنی تولید آن خواهد داشت. در این تحقیق با استفاده از دو ماده تتراهیدروفوران و تتراهیدروپیران (THP) سعی شده است که هیدرات متان در شرایط مناسب تر فشار و دما تشکیل شود. دلیل انتخاب این دو ماده این است که THF به عنوان تسهیل کننده ترمودینامیکی مناسب در تشکیل هیدرات گازهای سبک شناخته شده است و THP نیز هم خانواده آن می‌باشد.

### آزمایش‌ها

#### مواد

در این تحقیق، از گاز متان با خلوص ۹۹/۹ درصد به عنوان گاز تشکیل دهنده هیدرات و از دو ماده افزودنی THF با خلوص ۹۹ درصد و جرم مولکولی ۷۲/۱۱ از شرکت Merck و THP با خلوص ۹۹ درصد و جرم مولکولی ۸۶/۱۳ از شرکت ACROS استفاده شد. ساختار شیمیایی این دو ماده افزودنی که از ترکیبات اتری حلقوی هستند در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار شیمیایی THF (الف) و THP (ب)

مورد توجه قرار گرفت.

ذخایر زیر زمینی گاز به صورت هیدرات منبع عظیمی از انرژی است که محققان به دنبال روش‌هایی برای استخراج آن هستند [۳]. میزان ذخایر گاز به صورت هیدرات بیش از ۱۰<sup>۱۶</sup> متر مکعب تخمین زده شده است [۲] که بیشتر از منابع کشف شده سایر سوخت‌های فسیلی است که اگر تنها ۱۵ درصد این گاز استخراج شود برای مصرف انرژی ۲۰۰ سال جهان با سطح مصرف کنونی کافی است [۱]. با توجه به اینکه در هر حجم از هیدرات، حدود ۱۸۰ حجم گاز در شرایط استاندارد وجود دارد [۴]، در سال‌های اخیر ایده استفاده از هیدرات برای ذخیره‌سازی و انتقال گاز نیز مطرح شده است. از دیگر موارد استفاده‌های جدید هیدرات می‌توان به شیرین‌سازی گاز، نمک‌زدایی از آب دریا، ذخیره کردن دی اکسید کربن به صورت هیدرات در اعماق اقیانوس‌ها و جداسازی اجزای سبک گاز طبیعی اشاره کرد [۵-۸].

در سال ۱۹۴۲، بنش<sup>۱</sup> برای اولین بار ایده استفاده از هیدرات را برای ذخیره‌سازی گاز مطرح کرد [۹]. اما به دلیل مشکلاتی از قبیل سرعت پایین تشکیل هیدرات و فشار بالای تشکیل آن، ایده او در حد آزمایشگاه باقی ماند. بعد از کشف خاصیت خود نگهداری<sup>۲</sup> هیدرات [۱۰ و ۱۱]، این ایده به صورت جدی تر مطرح شد و تحقیقات فراوانی در زمینه استفاده از هیدرات برای ذخیره‌سازی و انتقال گاز انجام گرفت [۱۷-۱۲]. چرخه هیدرات گاز طبیعی (NGH)<sup>۳</sup> شامل سه مرحله تولید، انتقال و تبدیل دوباره به گاز می‌باشد. مرحله اول یعنی تولید هیدرات، ۶۱ درصد هزینه کل سیکل و مرحله انتقال ۳۱ درصد و مرحله تبدیل به گاز نیز ۸ درصد هزینه را شامل می‌شوند [۱۸ و ۱۹]. از دلایل مهم بالا بودن هزینه تولید هیدرات گازی فشار بالای تشکیل هیدرات است.

بالا بودن فشار تشکیل هیدرات علاوه بر به وجود آوردن مشکلات ایمنی، باعث افزایش هزینه طراحی و ساخت دستگاه‌ها و هزینه اجرا نیز می‌شود. بنابراین پایین آوردن فشار تولید هیدرات تاثیر مهمی بر هزینه‌های تولید و تسهیل فرایند خواهد داشت. در سال‌های اخیر از موادی به عنوان تسهیل کننده ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی

1. Benesh  
2. Self-Preservation  
3. Natural Gas Hydrates

داخل آن ریخته شد. دمای راکتور در یک مقدار مشخص (حدود ۵ درجه کلوین بالاتر از دمای تعادل) تنظیم شد. سپس با تزریق گاز متان به داخل راکتور، هوای داخل راکتور تخلیه و بعد از آن با باز کردن شیر ورودی گاز متان، فشار راکتور به میزان مورد نظر رسید. در این زمان همزن با سرعت ۲۰۰ rpm به حرکت افتاد و چرخه دمایی آغاز شد و دمای راکتور با سرعت ۲ درجه کلوین در هر ۵ ساعت کاهش یافت. با شروع تشکیل هیدرات، افت ناگهانی فشار رخ داده و دمای راکتور به دلیل گرما زا بودن تشکیل هیدرات افزایش یافت. در این مرحله دمای راکتور ثابت نگاه داشته شد تا هنگامی که فشار ثابت ماند و هیدرات به صورت کامل تشکیل شد. بعد از تشکیل کامل هیدرات، گرمایش نمونه با سرعت کم یک درجه کلوین در هر پنج ساعت آغاز شد. سرعت گرمایش محلول تاثیر زیادی بر دقت اندازه گیری نقطه تعادل دارد [۲۶]. اگر سرعت گرمایش بالا باشد و مدت زمان کافی برای رسیدن به تعادل داده نشود، نقاط به دست آمده در هر مرحله قابل اعتماد نخواهد بود. نقطه تعادل برای هر آزمایش از تلاقی منحنی سرمایش و گرمایش مشخص می شود. شکل ۳ که حاصل نتایج آزمایش شماره ۱ این تحقیق، طبق جدول ۱ می باشد، چرخه دمایی برای یافتن نقطه تعادل را نشان می دهد.

### سیستم آزمایشگاهی

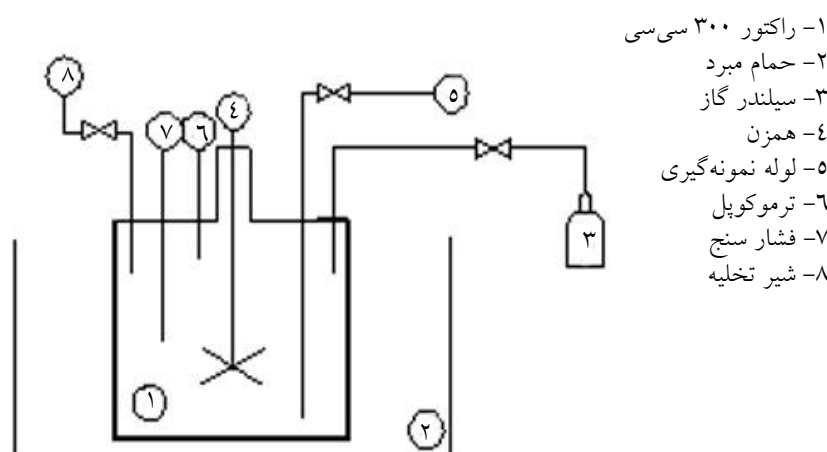
سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده به صورت شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده است. این سیستم از راکتوری از جنس فولاد ضد زنگ و با قابلیت تحمل فشار تا ۲۰۰۰ psi (۱۳/۶ MPa) با حجم داخلی ۳۰۰ cm<sup>3</sup> و مجهز به همزن توربینی تشکیل شده است. یک شیر برای ورود و خروج گاز و شیر دیگر برای نمونه برداری از فاز مایع تعبیه شده است. همچنین ترموکوپلی با دقت ۰/۱ °C و فشارسنجی دیجیتالی با دقت ۱ psi (۶/۸ KPa) به ترتیب برای اندازه گیری دما و فشار راکتور تعبیه شد و برای تنظیم دمای راکتور نیز از حمام سیرکولاسیون ها<sup>۱</sup> استفاده شد.

### روش انجام آزمایش ها

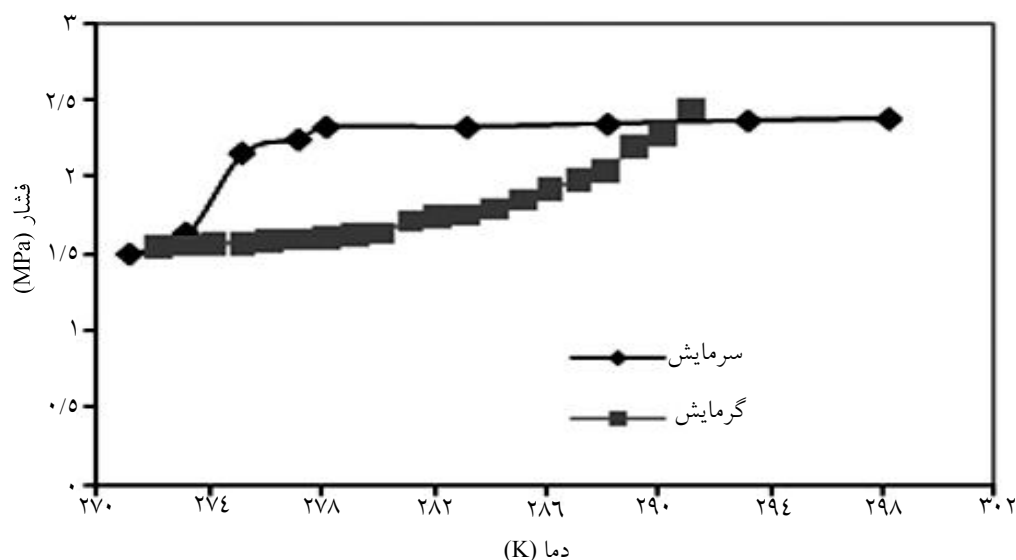
با توجه به طولانی بودن زمان آزمایش (برای هر نمونه حدود ۱۵ روز)، ۱۲ آزمایش با مشخصات جدول ۱ انجام شد. در تمامی آزمایش ها حجم محلول ۱۰۰ cm<sup>3</sup> بود. برای به دست آوردن نقاط تعادلی تشکیل هیدرات در حضور مواد افزودنی از روش چرخه دما [۴ و ۲۵] استفاده شد. ابتدا راکتور با آب دیونیزه شستشو داده شده و سپس ۱۰۰ گرم از محلول (با غلظت مشخص از ماده افزودنی) به

جدول ۱- مشخصات آزمایش های تشکیل هیدرات

آزمایش	ماده افزودنی	وزن مولکولی	غلظت محلول (درصد مولی)	فشار شروع آزمایش (MPa)
۱	THF	۷۲/۱	۱	۲/۴۱
۲	THF	۷۲/۱	۱	۳/۵۲
۳	THF	۷۲/۱	۱	۴/۹۰
۴	THF	۷۲/۱	۲/۵	۲/۴۱
۵	THF	۷۲/۱	۲/۵	۳/۵۲
۶	THF	۷۲/۱	۲/۵	۴/۹۰
۷	THF	۷۲/۱	۶	۲/۴۱
۸	THF	۷۲/۱	۶	۳/۵۲
۹	THF	۷۲/۱	۶	۴/۹۰
۱۰	THP	۸۶/۱۳	۶	۲/۴۱
۱۱	THP	۸۶/۱۳	۶	۳/۵۲
۱۲	THP	۸۶/۱۳	۶	۴/۹۰



شکل ۲- سیستم مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها



شکل ۳- تعیین نقطه تعادلی هیدرات با استفاده از روش سیکل دمایی (محلول ۱٪ مولی THF)

## نتایج و بحث

همان‌طور که این نمودار نشان می‌دهد، THF تسهیل‌کننده ترمودینامیکی بسیار مناسبی برای تشکیل هیدرات متان می‌باشد. افزودن این ماده به میزان زیادی نمودار تعادلی هیدرات متان را به سمت راست جابجا می‌کند. این بدان معناست که در دمای خاص، افزودن این ماده فشار تشکیل هیدرات را به میزان زیادی کاهش می‌دهد. در حضور این ماده فشار تشکیل هیدرات بیشتر از ۱۰ برابر کاهش می‌یابد. به‌عنوان مثال فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان در دمای ۲۹۳ درجه کلوین حدود ۳۴ MPa است. در حالی که با افزودن ماده THF با غلظت ۲/۵ درصد مولی، این فشار به حدود ۲/۵ MPa کاهش می‌یابد. همچنین در فشار ۵ MPa دمای تعادلی هیدرات متان حدود ۲۷۸ درجه

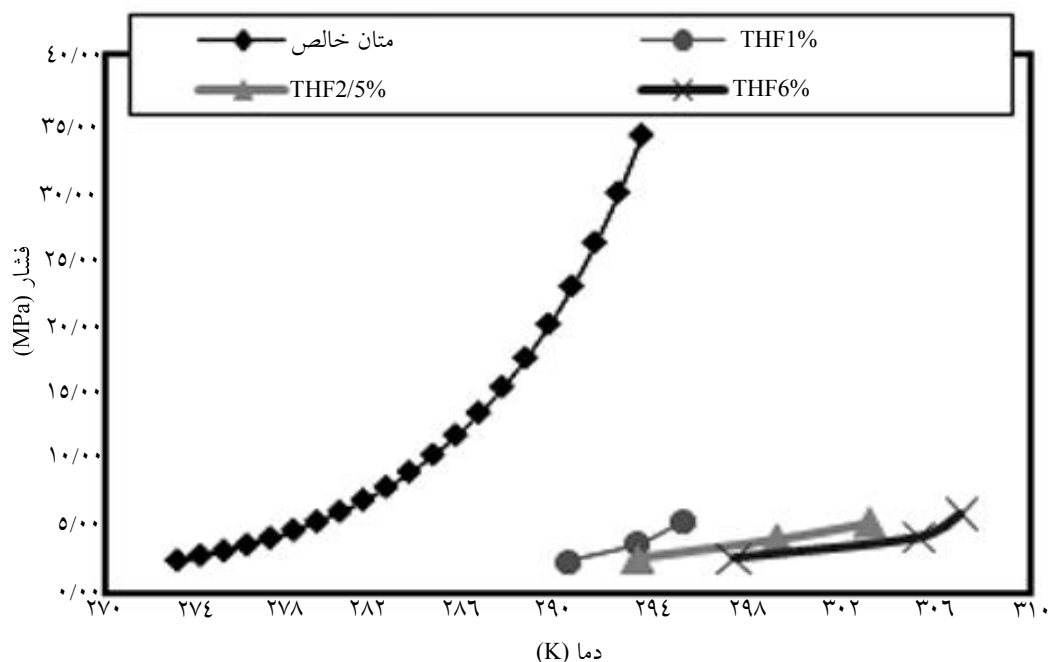
در این پژوهش، برای تعیین نقاط تعادلی تشکیل هیدرات از روش چرخه دمایی استفاده شد. در این روش به دلیل کم بودن سرعت سرمایش و گرمایش (برای گرفتن نتایج دقیق) هر سیکل حدود ۱۵ روز زمان لازم است. با توجه به تلاقی منحنی‌های سرمایش و گرمایش، نقاط تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حضور دو ماده ذکر شده به دست آمد. برای بررسی اثر این مواد بر نمودار تعادلی هیدرات متان، از نمودار تعادل فازی هیدرات متان حاصل از نرم‌افزار دانشگاه هریوت وات اسکاتلند (HWHYD) استفاده شد [۲۷]. شکل ۴، اثر ماده THF با سه غلظت ۱، ۲/۵ و ۶ درصد مولی را بر نمودار تعادل فازی هیدرات متان نشان می‌دهد.

تشکیل می‌دهد که مولکول‌های THF تنها حفره‌های بزرگ را پر می‌کنند و قادر به پرکردن حفره‌های کوچک نیستند [۲۸]. گاز متان، هیدرات نوع S-I را تشکیل می‌دهد و با توجه به کوچک بودن اندازه مولکول متان، نگاه داشتن آن در حفره‌های بزرگ احتیاج به فشار بالایی دارد. هر چه مولکول میهمان کوچکتر باشد، فشار لازم برای نگاه داشتن آن درون حفره بیشتر است. به همین دلیل برای تشکیل هیدرات گازهایی مانند متان، هیدروژن و نیتروژن فشار بالایی مورد نیاز است. وقتی از این گازها در حضور ماده‌ای مانند THF استفاده می‌شود، هیدرات S-II به وجود می‌آید و THF با توجه به اندازه مولکولی خود حفره‌های بزرگتر را اشغال می‌کند و تنها کافی است که حفره‌های کوچکتر توسط گاز میهمان پر شوند [۲۱]. به همین دلیل تشکیل هیدرات گازهای مذکور کاهش می‌یابد. تحقیقات انجام شده با استفاده از طیف سنجی رامان، تشکیل هیدرات S-II و پر شدن حفره‌های کوچک توسط گازهای سبک و حفره‌های بزرگ توسط THF را تایید کرده است [۲۹،۳۰]. این تحقیقات همچنین نشان داده است که هیچ نشانه‌ای برای پر شدن حفره‌های بزرگ توسط گازی مانند هیدروژن وجود ندارد.

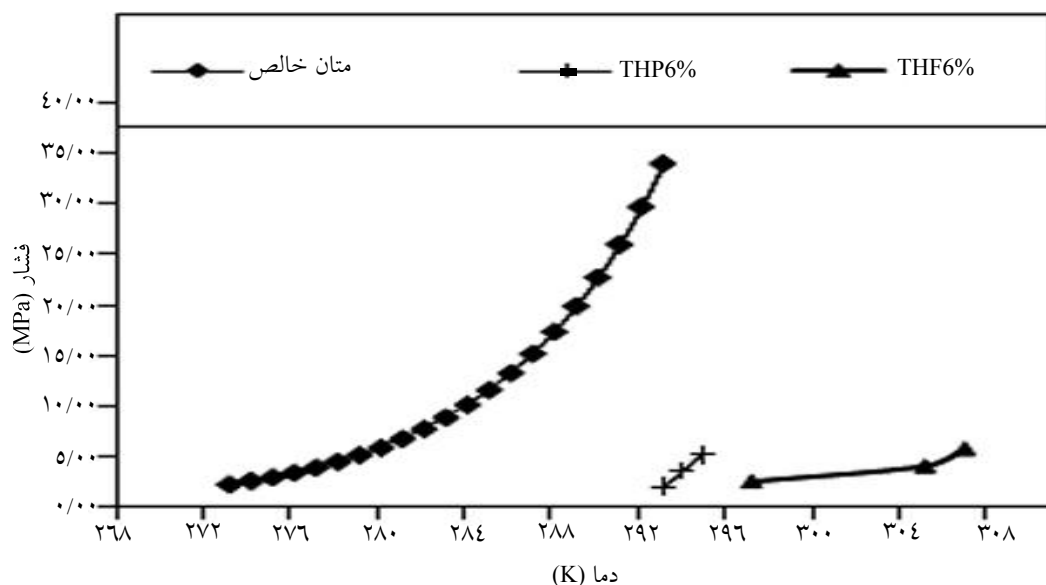
کلوین است در حالی که در همین فشار دمای تعادلی محلول ۶ درصد مولی THF به حدود ۳۰۶ درجه کلوین افزایش می‌یابد. این کاهش فشار و یا افزایش دما برای غلظت‌های مختلف محلول مشاهده می‌شود ضمن اینکه با افزایش غلظت، اثر آن بیشتر می‌شود.

همچنین نمودار تعادلی هیدرات متان در ماده THP با غلظت ۶ درصد مولی در شکل ۵ نشان داده شده و با اثر THF در غلظت مشابه مقایسه شده است. با توجه به این شکل، THP نیز باعث تشکیل هیدرات در شرایط مناسب‌تر دما و فشار می‌شود ولی اثر آن از THF کمتر است. برای مقایسه بهتر، شرایط تشکیل هیدرات متان در حضور و عدم حضور مواد افزودنی در جدول ۲ آمده است.

اثر مواد تسهیل کننده ترمودینامیکی در تشکیل هیدرات را می‌توان اینگونه تفسیر کرد که در فرایند تشکیل هیدرات، حفره‌های کوچک و بزرگی که از پیوند هیدروژنی آب به وجود آمده‌اند توسط مولکول‌های ماده تشکیل دهنده هیدرات اشغال می‌شوند. هر سلول هیدرات نوع S-I دارای ۲ حفره کوچک و ۶ حفره بزرگ می‌باشد. هر سلول هیدرات نوع S-II نیز از ۱۶ حفره کوچک و ۸ حفره بزرگ تشکیل شده است. THF در فشار اتمسفر، هیدرات S-II



شکل ۴- اثر THF با سه غلظت مختلف مولی بر نمودار تعادلی هیدرات متان (نمودار تعادلی هیدرات متان خالص از نرم‌افزار هرپیوت وات به دست آمده است).



شکل ۵- اثر دو ماده THF و THP با غلظت ۶٪ مولی بر نمودار تعادلی هیدرات متان. (نمودار تعادلی هیدرات متان خالص از نرم افزار هریوت وات به دست آمده است)

جدول ۲- شرایط تشکیل هیدرات متان در حضور و عدم حضور مواد افزودنی

فشار (MPa)					دما (کلوین)
THP %۶	THF %۶	THF %۲/۵	THF %۱	آب خالص [۲۷]	
محاسبه نشده	محاسبه نشده	محاسبه نشده	۲/۲۷	۲۲	۲۹۰
۲	محاسبه نشده	۲/۴۹	۳/۵۴	۳۳	۲۹۳
۵/۲	محاسبه نشده	۳/۱۸	۵/۳	۴۴	۲۹۵
محاسبه نشده	۲/۵	۳/۴	محاسبه نشده	۵۸	۲۹۷
محاسبه نشده	۳/۶	۴/۲	محاسبه نشده	۸۵	۳۰۰

غلظت‌های یک و ۲/۵ درصد مولی، این فشار به ترتیب به ۳/۴۵ و ۲/۴۹ MPa کاهش یافت. همچنین با استفاده از ماده THP با غلظت ۶ درصد مولی در دمای ذکر شده فشار تعادلی به ۲ MPa رسید. همچنین در فشار ۵ MPa دمای تعادلی هیدرات متان حدود ۲۷۸ درجه کلوین است. در حالی که در همین فشار دمای تعادلی محلول‌های THF با غلظت ۱، ۲/۵ و ۶ درصد مولی و THP با غلظت ۶ درصد مولی به ترتیب ۲۹۴، ۳۰۲، ۳۰۶ و ۲۹۵ درجه کلوین به دست آمد.

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق، برای تشکیل هیدرات متان در شرایط مناسب‌تر فشار و دما، از دو ماده افزودنی THF و THP در غلظت‌های مختلف استفاده شد. نتایج مشخص کرد که این افزودنی‌ها تسهیل‌کننده‌های ترمودینامیکی مناسبی برای هیدرات متان بوده و در حضور آنها نمودار تعادل فازی به میزان قابل توجهی به سمت راست منتقل می‌شود. فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان در دمای ۲۹۳ درجه کلوین حدود ۳۴ MPa است، در حالی که با افزودن ماده THF

## منابع

- [1] Makogon Y. F., Holditvh S. A. & Makogon T. Y., "Natural gas hydrates- A potential energy source for the 21<sup>st</sup> Century", J. of Pet. Sci. and Eng., Vol. 56, pp.14-31, 2007.
- [2] Englezos P., "Clathrate Hydrate", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 32, pp.1251-1274, 1993.
- [3] Clarke M. & Bishnoi P.R., "Determination of the intrinsic rate of ethane gas hydrate decomposition", Chem. Eng. Sci., Vol. 55, pp.4869-4883, 2000.
- [4] Sloan E. D., *Clathrate hydrate of natural gases*, 2<sup>nd</sup> Ed., New York, Marcel Dekker Inc., 1997.
- [5] Karaaslan U. & Parlaktuna M., "Promotion effect of polymers and surfactants on hydrate formation rate", Energy & Fuels, Vol. 16, pp.1413-1416, 2002.
- [6] Max M. D. & Pellenbarg R. E., *Desalination through methane hydrate*, U. S. Patent: 5873262, 1999.
- [7] Javanmardi J. & Moshfeghian M., "Energy consumption and economic evaluation of water desalination by hydrate phenomenon", App. Therm. Eng. , Vol. 23, No. 7, pp. 845-857, 2003.
- [8] Kang S. P. & Lee H., Recovery of CO<sub>2</sub> from Flue Gas Using Gas Hydrate: "Thermodynamic Verification through Phase Equilibrium Measurements", Environ. Sci. Technol., Vol. 34, No. 20, pp. 4397-4400, 2000.
- [9] Benesh M. E., *The use of gas hydrates in improving the load factor of gas supply systems*, US Patent: 2270016, 1942.
- [10] Handa Y., "Calorimetric determination of The compositions, enthalpies of dissociation and heat capacities in the range of 80 to 270K for clathrate hydrates of xenon and krypton", J Chem. Therm., Vol. 18, pp. 891-903, 1986.
- [11] Giavarini C. & Maccioni F., "Self-preservation at low pressures of methane hydrate with various gas contents", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 43, pp.6616-6621, 2004.
- [12] Gudmundsson J. S. & Hveding F., *Borrehaug A., Transport of natural gas as frozen hydrate*, 5th Intl. off-shore and polar engineering conf. Netherlands, 1995.
- [13] Gudmundsson J. S. & Mork M., *Stranded gas to hydrate for storage and transport*, Intl. gas research conf., Amsterdam, 2001.
- [14] Miata K., Okui T., Hirayama H & Ihara M., *A challenge to high-rate industrial production of methane hydrate*, Proc 4th Intl. Conf. on natural gas hydrates, Yokohama, Japan , pp. 1031-1035, 2002.
- [15] Sun Z., Wang R., Ma R., Guo K. & Fan S., "Natural gas storage in hydrate with the presence of promoters", Energy Conv. Manag., Vol. 44, pp. 2733-2742, 2003.
- [16] Ganji H., Manteghian M., Sadaghiani K., Omidkhal M. R. & Rahimi mofrad H., "Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate", stability and storage capacity, Fuel, Vol. 86, pp. 434-441, 2007.
- [17] Ganji H., Manteghian M. & Rahimi mofrad H., "Effect of mixed compounds on methane hydrate formation and dissociation rates and storage capacity", Fuel Processing Technology, Vol. 88, pp. 891-895, 2007.
- [18] Gudmundsson J. S. & Brrehaug A., *Frozen hydrate for transport of natural gas*, Proc 2<sup>nd</sup> Intl. Conf. on natural gas hydrates. Toulouse, France, pp.415-442, 1996.
- [19] Fitzgerald A., Taylor M., "Offshore Gas-to-Solid technology", SPE Paper 71805, Presented at the Offshore Europe Conference held in Aberdeen, UK, pp. 4-7, 2001.

- [20] Kang S. P., Lee H., Lee C. S. & 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, pp.101-109, 2001.
- [21] Florusse L. J., Peters C. J., Schoonman J., Hester K. C., Koh C. A., Dec S. F., Marsh K. N. & Sloan E. D., "Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate", Science, Vol. 306, pp.469-471, 2004.
- [22] Zhang Q., Chen G. J., Huang Q., Sun C. Y., Guo X. Q. & Ma Q. L., "Hydrate formation condition of a hydrogen + methane gas mixture in tetrahydrofuran + water", J. Chem. Eng. Data, Vol. 50 pp.234-236, 2005.
- [23] Linga P., Kumar R. & Englezos P., "Gas hydrate formation from hydrogen/ carbon dioxide and nitrogen/ carbon dioxide gas mixtures", Chem. Eng. Sci., Vol. 62, pp.4268-4276, 2007.
- [24] Sun C. Y., Ma C. F., Chen G. J. & Zhang S. X., "Experimental and simulation of single equilibrium stage separation of (methane+ hydrogen) mixtures via forming hydrate", Fluid Phase Equilibria, Vol. 261, pp.85-91, 2007.
- [25] Rovetto L. J., Storbel T. A., Koh C. A. & Sloan E. D., "Is gas hydrate formation thermodynamically promoted by hydrotrope molecules?", Fluid Phase Equilibria, Vol 247, pp.84-89,2006.
- [26] Tohidi B., Burgass R. W., Danesh A., Qstergaard K. K. & Todd A. C., "Improving the Accuracy of Gas Hydrate Dissociation Point Measurements", Annals of the New York Academy of Sciences, Vol. 912, pp.1412-1419, 2000.
- [27] HWHYD software, Herriot Watt University, UK.
- [28] Gough S. R. & Davidson D. W., "Composition of tetrahydrofuran hydrate and the effect of pressure on the decomposition", Can. J. Chem. ,Vol. 49, pp. 2691-2699, 1971.
- [29] Hashimoto S., Sugahara T., Moritoki M., Sato H. & Ohgaki K., "Thermodynamic stability of mixed gas hydrate containing hydrogen", J. of Physics: Conference Series, Vol. 121, 022012, 2008.
- [30] Storbel T. A., Koh C. A. & Sloan E. D., "Hydrogen storage properties of clathrate hydrate materials", Fluid Phase Equilibria, Vol. 261, pp. 382-389, 2007.