

مدلسازی حذف دی اکسید کربن از جریان گاز سنتز توسط تشکیل هیدرات Semi-clathrate در حضور بهبوددهنده TBAB و مقایسه آن با نتایج

تجربی

جواد صیاد امین^{۱*}، زینب اصغرپور^۲

^۱استادیار دانشگاه گیلان، دانشکده فنی، گروه مهندسی شیمی

^۲کارشناسی ارشد دانشگاه گیلان، دانشکده فنی، گروه مهندسی شیمی

چکیده

جداسازی CO₂ از جریانهای گازی موجود در واحدهای صنعتی جزء فرآیندهای معمول به شمار می رود. امروزه ارتباط تولید و افزایش سطح گازهای گلخانه ای CO₂ با گرم شدن کره زمین و تغییرات آب و هوا اثبات شده است و جداسازی و حبس (Sequestration) این گاز در جریانات گازی ناشی از احتراق لازم می باشد. جداسازی دی اکسید کربن از مخلوط گازی Syngas، نمونه ای از جداسازی در فرآیندهای صنعتی می باشد که به طور معمول از فرآیند جذب، شیمیایی یا فیزیکی، یا جداسازی غشایی استفاده می شود. روش جدید جداسازی CO₂ استفاده از تشکیل هیدرات گازی Semi-clathrate می باشد. فرآیندی که در اینجا مورد مطالعه قرار گرفته است فرآیندی بر پایه انتخاب پذیری بخشی از CO₂ بین فاز هیدرات و فاز گاز می باشد. در این مقاله تشکیل هیدرات Semi-Clathrate با حضور بهبود دهنده تترابوتیل آمونیم برومید (TBAB) مورد مطالعه قرار گرفته است. مدلسازی ترمودینامیکی با استفاده از معادله وندروالس-پلاتیو برای سیستم تشکیل هیدرات در حضور بهبود دهنده TBAB انجام شده و نتایج تجربی موجود با نتایج حاصل از این مدلسازی مقایسه شده است. نتایج شبیه سازی نشان می دهد مدل در نظر گرفته شده برای افزودنی TBAB در محدوده دما و فشار عملیاتی، خطایی در حدود ۷-۸٪ را پیش بینی می کند که با توجه به فرضیات مدل، ایده آل فرض کردن فاز مایع، خطای مناسبی می باشد.

کلمات کلیدی

هیدرات گازی Semi-clathrate – بهبود دهنده TBAB- گاز سوختی SYNGAS – مدلسازی وندروالس پلاتیو

نکات برجسته پژوهش

- مدلسازی ترمودینامیکی حذف CO₂ از گاز Syngas بوسیله تشکیل هیدرات Semi-Clathrate

- بررسی حذف CO₂ با تشکیل هیدرات به عنوان روشی نوین
- تاثیر گسترده استفاده از هیدرات CO₂ در کاهش اثرات گلخانه ای و کمک به حفظ محیط زیست

۱- مقدمه

یکی از دلایل گرم شدن هوا انتشار دی اکسید کربن ناشی از احتراق سوخت های فسیلی می باشد. از این رو روش های جدید برای کاهش انتشار دی اکسید کربن در حال توسعه است. امروزه توجه به پدیده هیدرات گازی و جنبه های مفید و کاربردی آن، لزوم تحقیق بیشتر در این زمینه را روشن می نماید از چند دهه پیش تاکنون وجود مقادیر بسیار زیادی از گاز طبیعی ذخیره شده در هیدرات های گازی موجود در بستر اقیانوس ها و مناطق قطبی به اثبات رسیده است. با توجه به منابع محدود سوخت های فسیلی، اکتشاف منابع هیدرات گازی به منظور بازیافت انرژی، ممکن است در آینده مورد توجه قرار گیرد. از طرف دیگر قابلیت زیاد هیدرات گازی در ذخیره سازی گاز طبیعی، باعث ایجاد جذابیت در خصوص استفاده از آن برای مقاصد ذخیره سازی و حمل و نقل گاز طبیعی و دیگر گازها به عنوان رقیبی برای روش های مایع سازی و متراکم کردن می گردد [۱].

وارما و همکاران [۲] در سال ۱۹۷۵ نشان دادند که هیدرات گازی را در فرایندهای جداسازی نیز می توان به کار برد. هیدرات های گازی فقط با تعداد محدودی از مواد قابل تشکیل است. اگر ماده ای را بخواهیم از مخلوطی، شامل مواد غیر قابل تشکیل هیدرات جدا کنیم، استفاده از ویژگی تشکیل هیدرات به عنوان یک فرصت تلقی می شود. به عنوان مثال می توان به تغلیظ جریان های غنی از آب، تهیه آب آشامیدنی از آب دریا و یا جداسازی جریان های گاز اشاره کرد [۲].

کانگ و لی [۳] در سال ۲۰۰۰ نشان دادند که می توان دی اکسید کربن موجود در گازهای خروجی از دودکش را به وسیله روش های جداسازی گاز توسط هیدرات حذف نمود. میزان کمی از تتراهیدروفوران به مخلوط گازی افزوده می شود تا سبب بهبود تشکیل هیدرات شود، در نتیجه می توان از بهبوددهنده ها در فرآیند جداسازی ترکیبات گازی مختلف استفاده نمود [۳].

فرآیند جداسازی بر پایه ی جداسازی دی اکسید کربن بین فاز گاز و فاز هیدرات می باشد. سینتیک تشکیل هیدرات در سیستم دی اکسید کربن-هیدروژن-آب، که به Syngas معروف است، و آب توسط لینگا و همکاران [۴] در دمای ۲۷۳/۷ کلوین و فشار ۷۵ بار مطالعه شده است. فشار عملیاتی ۷۵ بار بالاتر از فشار مشخص سوخت گازی می باشد. به همین جهت یکی از موضوعاتی که مورد توجه محققان قرار گرفته است استفاده از افزودنی هایی می باشد که فشار عملیاتی را کاهش می دهند. افزودنی هایی که تاکنون به این منظور استفاده شده است شامل پروپان، سیکلو پنتان، و تتراهیدروفوران (THF) می باشند [۴].

اخیرا تترابوتیل آمونیوم برومید ((tetra-n-butyl ammonium bromide (TBAB)) به عنوان یک افزودنی مناسب برای کاربردهای مختلف هیدرات مانند جذب دی اکسید کربن مورد توجه قرار گرفته است. باید توجه داشت که مولکول های کوچکی مثل دی اکسید کربن و متان می توانند در ساختار چند وجهی این مولکول درون حفره های دودکاهدرال (Dodecahedral) با ساختار I (S-cage, 512) هیدرات، در شرایط دما و فشار متعارف محبوس شوند. فشار عملیاتی می تواند به میزان قابل توجهی کاهش یابد و بنابراین بار حرارتی کمتری برای تشکیل هیدرات مورد نیاز خواهد بود [۵].

در این مطالعه، از بهبوددهنده TBAB برای بدست آوردن راندمان جذب دی اکسید کربن از مخلوط دی اکسید کربن-هیدروژن توسط تشکیل هیدرات Semi-clathrate در سیستم دی اکسید کربن-هیدروژن-آب و غلظت های ۵ و ۱۰ درصد TBAB در محلول آبی استفاده شده است [۶]. یکی از روش های پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات استفاده از مدل های ترمودینامیکی می باشد. در مدل های ترمودینامیکی برخلاف مدل های تجربی، اثرات مولکولی نیز لحاظ می شود به همین علت دارای دقت بالایی نسبت به مدل های تجربی می باشند. پایه و اساس مدل های ترمودینامیکی موجود در زمینه پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات، مدل ارائه شده توسط وندروالس-پلاتیو در سال ۱۹۵۹ می باشد [۷]. از آنجایی که برای سیستم حاوی بهبوددهنده TBAB مدلی ارائه نشده است، در این تحقیق، مدل ترمودینامیکی وندروالس-پلاتیو برای سیستم حاوی

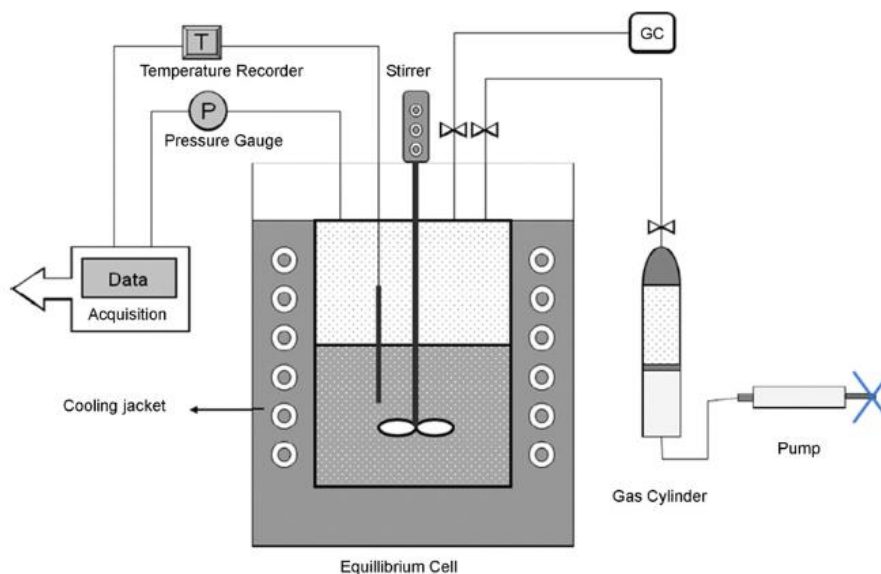
بهبوددهنده TBAB اصلاح شده است. مدل وندروالس و پلاتیو در حال حاضر قادر است، شرایط ترمودینامیکی (فشار و دما) تشکیل هیدرات را با دقت بالا پیش بینی نماید.

۲- مدل سازی و داده های تجربی

در این مقاله، در بخش اول، به سیستم عملیاتی تشکیل هیدرات که توسط قلی نژاد و همکاران [۶] ارائه شده است، پرداخته شده است، در بخش دوم مدل سازی ترمودینامیکی معادله وندروالس-پلاتیو برای سیستم دی اکسیدکربن/هیدروژن-هیدرات- آب ارائه شده است و در نهایت نتایج حاصل از مدل سازی با نتایج تعادلی حاصل از سیستم عملیاتی ارائه شده مقایسه گردیده است.

۲-۱- سیستم عملیاتی جذب دی اکسیدکربن

مقادیر تجربی از مطالعه قلی نژاد و همکاران [۶] استخراج شده است. در مطالعه آنان، از یک راکتور آزمایشگاهی، که داخل یک پوشش سرمایشی قرار داده شده است، برای کاهش دمای مخلوط گازی و افزودنی TBAB تا زمان تشکیل هیدرات در فشارهای مختلف استفاده شده است. در شکل ۱ تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده برای تشکیل هیدرات نشان داده شده است [۶].



شکل ۱: تجهیزات آزمایشگاهی در تشکیل هیدرات [۶]

همانگونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، گاز سنتز توسط یک پمپ وارد یک سیلندر گازی می شود، سپس وارد سلول تشکیل هیدرات می گردد. یک همزن سطح تماس آب و گاز را بالا می برد و هیدرات در یک سلول تعادلی تشکیل می گردد. داده های خروجی شامل دما و فشار تشکیل هیدرات در شرایط آزمایشگاهی می باشد [۶].

۲-۲- مدل سازی معادله وندروالس - پلاتیو برای تشکیل هیدرات

از نظر ترمودینامیکی زمانی هیدرات تشکیل می شود که حالت هیدرات از نظر انرژی نسبت به حالت غیرهیدرات (آب

مایع یا یخ) مطلوب تر باشد. انتقال آب از حالت غیرهیدرات به حالت هیدرات به دو مرحله تقسیم می شود. مرحله اول آب مایع یا یخ (α)، به شبکه هیدرات تو خالی (β) تبدیل می شود و در مرحله دوم شبکه هیدرات تو خالی (β) به شبکه هیدرات پر شده (H) تبدیل می شود. حالت β یک حالت فرضی می باشد. از میان حالت های H یا α حالتی از نظر انرژی مطلوب تر می باشد که دارای کمترین سطح انرژی باشد. در حالت تعادل، پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات با پتانسیل شیمیایی آب در فاز مایع برابر است بنابراین می توان رابطه ۱ را نوشت.

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = \Delta\mu_w^{\beta-\alpha} \quad (1)$$

بر اساس مدل وندروالس و پلاتیو اختلاف پتانسیل میان آب در حالت شبکه هیدرات تو خالی (β) و شبکه هیدرات پایدار شده (H) یعنی $\Delta\mu_w^{\beta-H}$ مبین تأثیر پایدار کننده جذب مولکول های گازی درون شبکه هیدرات و با رابطه ۲ قابل محاسبه است [۷].

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = \mu_w^{\beta} - \mu_w^H = RT \sum_{i=1}^{NCAV} v_i \left(1 - \sum_{k=1}^N Y_{ki} \right) \quad (2)$$

در رابطه ۲، v_i تعداد حفرات نوع i در مولکول آب، Y_{ki} احتمال اشغال حفره نوع i توسط مولکول های گازی نوع k، NCAV تعداد حفرات بر واحد شبکه هیدرات، برای ساختار I و II برابر ۲ و برای ساختار H برابر ۳ و N تعداد اجزای گازی که می توانند به ساختار شبکه هیدرات وارد شوند، می باشند [۷].

برای محاسبه اختلاف پتانسیل شیمیایی آب در فاز مایع و شبکه هیدرات تو خالی ($\Delta\mu_w^{\beta-\alpha}$) پرازنیتز و همکاران [۸] بیان نموده اند که اختلاف پتانسیل شیمیایی میان شبکه هیدرات تو خالی فرضی و آب در حالت مایع بر اساس رابطه گیبس-هلمولتز بر اساس تغییر دما و فشار با رابطه ۳ محاسبه خواهد شد.

$$\left(\frac{\Delta\mu_w}{RT} \right) - \left(\frac{\Delta\mu_w}{RT} \right)_{T_0} = - \int_{T_0}^T \left(\frac{dh_w}{RT^2} \right) dT + \int_{P_0}^P \left(\frac{dV_w}{RT} \right) dp - \ln(x_w \gamma_w) \quad (3)$$

در رابطه ۳، ΔV_w و Δh_w اختلاف پتانسیل و حجم میان آب و شبکه هیدرات تو خالی، x_w ترکیب درصد آب در فاز مایع و γ_w ضریب اکتیویته آب می باشند. برای مدلسازی γ_w را در معادله ۳ برابر با یک در نظر می گیریم. این فرض در نتایج ایجاد خطا می کند اما می تواند تقریب مناسبی را از شرایط تعادلی هیدرات بدست بدهد. الگوریتم محاسبات پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات مخلوط گازی با استفاده از روش آماری که پرازنیتز و همکاران در سال ۱۹۷۲ برای یک سیستم گازی چند جزئی ارائه نموده اند، و معادلات فوق و سایر روابطی که برای حل معادلات ذکر شده مورد نیاز است نوشته شده است. مراحل انجام محاسبات بصورت زیر است:

- در دمای مورد نظر، برای مخلوط گازی، تعداد اجزاء موجود در فاز گاز و ترکیب درصد آن خواص بحرانی و سایر پارامترهای مورد نیاز در محاسبات خوانده می شود. با استفاده از پارامترهای کیهارا [۹]، برای هر جزء، ثابت لانگمویر در هر حفره برای هر دو ساختار، با استفاده از انتگرال گیری عددی محاسبه می شود [۷].
- فوگاسیته فاز گاز برای هر جزء در دمای داده شده و فشار تخمینی با استفاده از یک معادله حالت مناسب محاسبه می شود. هنگامیکه که مخلوط گازی سبک دی اکسید کربن- هیدروژن در سیستم وجود دارد ساختار I تشکیل می شود.
- با انجام انتگرال گیری عددی مقدار ثانویه اختلاف پتانسیل شیمیایی آب محاسبه می شود. مقادیر اختلاف پتانسیل- های بدست آمده باید با هم برابر باشد.

به منظور مقایسه نتایج حاصل از مدل سازی با داده های تجربی از میانگین خطای مطلق که توسط رابطه (۴) نشان داده شده، استفاده شده است:

$$\text{Average Absolute Deviation} = \frac{\sum_{\#Data\ Points} \frac{|P_{Pred} - P_{exp}|}{P_{exp}}}{\#Data\ Points} \times 100 \quad (4)$$

در معادله فوق P_{Pred} فشار پیش بینی شده توسط مدل در این کار، P_{exp} نتایج تجربی حاصل از مقالات می باشند و مخرج کسر تعداد نقاط تجربی مورد استفاده در هر حالت است. مدل وندروالس و پلاتیو در حال حاضر قادر است، شرایط ترمودینامیکی (فشار و دما) تشکیل هیدرات را با دقت بالا پیش بینی نماید.

۴- نتایج و بحث

در جذب دی اکسید کربن از یک مخلوط گازی شامل ۴۰/۲ درصد مول دی اکسید کربن و ۵۹/۸ درصد مول هیدروژن و بهبود دهنده TBAB با ۵ و ۱۰ درصد وزنی استفاده شده است. نتایج نشان می دهد، هنگامیکه ۵ درصد وزنی TBAB وارد سیستم می شود، دما و فشار تعادلی عملیاتی به ترتیب ۲۷۳/۵ کلوین و ۳۹ بار می گردد، درحالی که اگر TBAB را در دو مرحله به سیستم اضافه کنیم و غلظت آن در سیستم به ۱۰ درصد وزنی برسد، میانگین دما و فشار عملیاتی به ترتیب ۲۷۳/۹ کلوین و ۳۸ بار می شود [۶]. میزان غلظت گاز در فاز هیدرات به ۹۶ درصد مولی می رسد. در جدول ۱ مقادیر فشار تشکیل هیدرات پیش بینی شده این تحقیق و مقادیر تجربی موجود برای سیستم آب-دی اکسید کربن/هیدروژن-TBAB و درصد میانگین خطای مطلق برای این مقادیر آورده شده است.

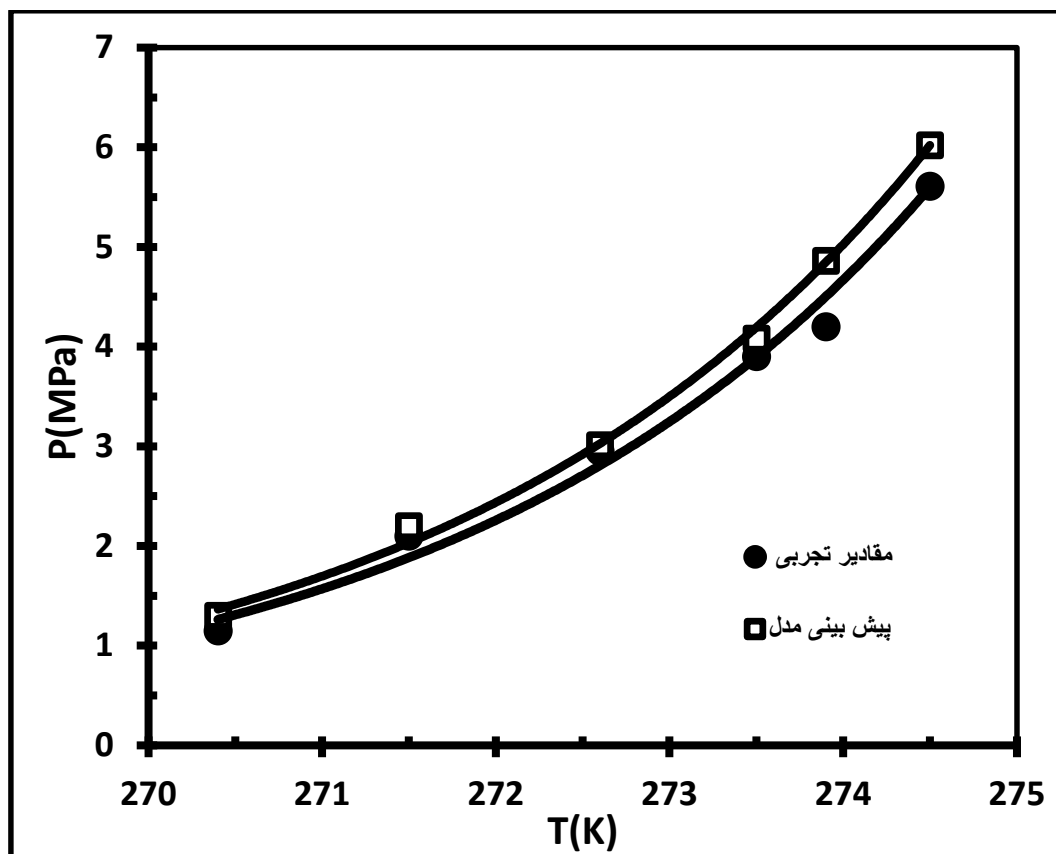
جدول ۱: مقایسه مقادیر فشار تشکیل هیدرات پیش بینی شده این تحقیق با مقادیر تجربی موجود برای سیستم

آب-دی اکسید کربن/هیدروژن-TBAB

فشار (مگاپاسکال)		دما (کلوین)	درصد وزنی TBAB
مقادیر حاصل از مدل سازی در این کار	مقادیر تجربی [۶]		
۱/۳۰	۱/۱۵	۲۷۰/۴۰	% ۵
۲/۲۰	۲/۱۰	۲۷۱/۵۰	
۳/۰۱	۲/۹۵	۲۷۲/۶۰	
۴/۰۸	۳/۹۰	۲۷۳/۵۰	
۴/۸۶	۴/۲۰	۲۷۳/۹۰	
۶/۰۲	۵/۶۱	۱۷۴/۵۰	
۷/۹۱		درصد میانگین خطای مطلق	
۱/۱۱	۰/۹۸	۲۷۰/۴۰	% ۱۰
۲/۱۳	۱/۹۴	۲۷۱/۵۰	
۲/۲۳	۲/۱۵	۲۷۲/۶۰	
۳/۴۸	۳/۰۵	۲۷۳/۵۰	
۳/۹۸	۳/۸	۲۷۳/۹۰	
۵/۰۶۱	۴/۶۷	۱۷۴/۵۰	
۸/۹۹	درصد میانگین خطای مطلق		

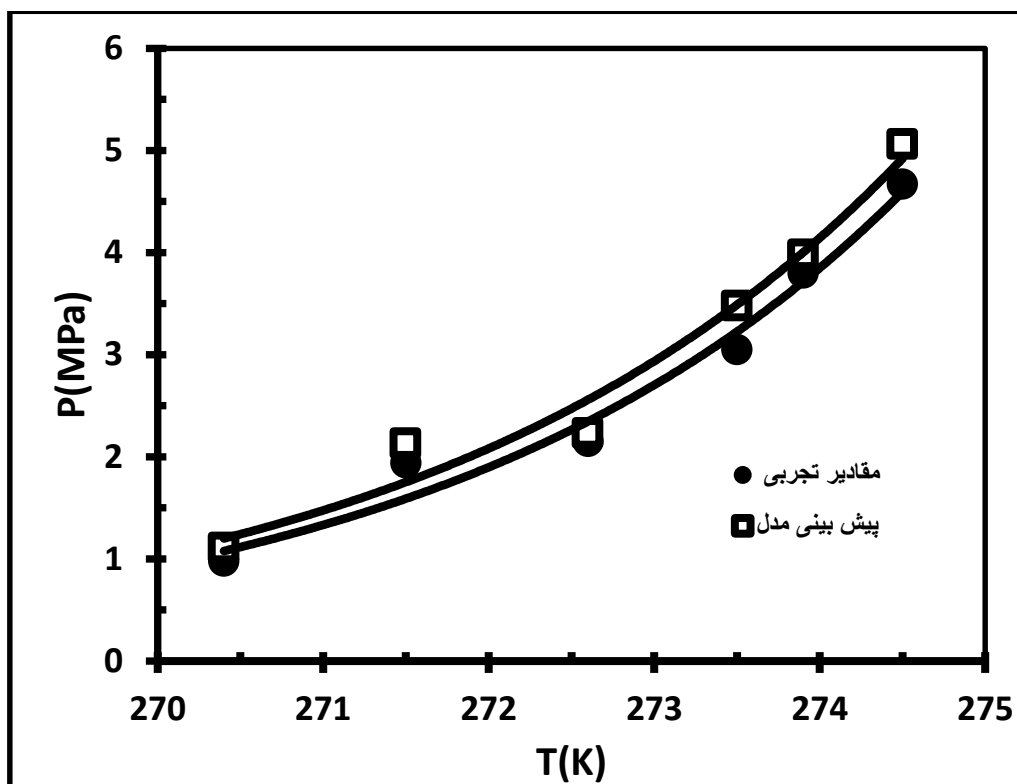
در جدول فوق مقادیر تجربی با مقادیر حاصل از مدل وندروالس-پلاتیو برای سیستم دی اکسید کربن/هیدروژن-TBAB مقایسه گردیده و مقادیر میانگین خطای مطلق نیز محاسبه شده است. برای بدست آوردن مقیاس صحیحی از

میزان عملکرد مدل سازی محدوده وسیع تری از دما و فشار عملیاتی با نتایج حاصل از مدل سازی مقایسه شده است و به منظور درک بهتر نسبت به پیش بینی مدل ارائه شده نسبت به نتایج تجربی، نتایج حاصل از داده های تجربی و نتایج مدل سازی برای ۵ درصد وزنی TBAB در شکل ۲ و برای ۱۰ درصد وزنی آن در شکل ۳ آمده است.



شکل ۲: مقایسه مقادیر فشار تشکیل پیش بینی شده با مدل سازی با مقادیر تجربی در حضور ۵ درصد وزنی TBAB در سیستم دی اکسید کربن/هیدروژن-TBAB-آب [۶،۷]

همانگونه که در شکل ۲ نشان داده شده است مدل وندروالس-پلاتیو تطابق خوبی را با نتایج تجربی در حضور ۵ درصد وزنی TBAB در سیستم دی اکسید کربن/هیدروژن-TBAB-آب نشان می دهد. نتایج حاصل از داده های تجربی و نتایج مدل سازی برای ۱۰ درصد وزنی TBAB در شکل ۳ آمده است.



شکل ۳: مقایسه مقادیر فشار تشکیل پیش بینی شده با مدل سازی با مقادیر تجربی در حضور ۱۰ درصد وزنی TBAB در سیستم دی اکسید کربن/هیدروژن-TBAB-آب [۶،۷]

همانگونه که در شکل ۲ و ۳ دیده می شود، مدل پیش بینی خوبی را نسبت به نتایج تجربی از خود نشان می دهد. میانگین خطای مطلق محاسبه شده برای مدل با ۵ درصد وزنی TBAB برابر با ۷/۹۱ و برای ۱۰ درصد وزنی TBAB برابر ۸/۹۹ می باشد. این خطا به این دلیل حاصل می شود که ضریب اکتیویته آب برابر با ۱ فرض شده است، درحالیکه در حضور بهبود دهنده آب دیگر خالص نیست و نباید ضریب اکتیویته آب را برابر با ۱ در نظر گرفت. نتایج مدل تجربی که اونرو و کاتز [۷] برای هیدرات دی اکسید کربن در حضور بهبود دهنده های مختلف ارائه داده اند در حالی گزارش شده است که ضریب اکتیویته آب ۱ فرض شده است. این فرض، فرضی دور از ذهن نبوده و نتایج آن با احتساب درصدی خطا قابل پذیرش است. در این تحقیق با توجه به اینکه TBAB به عنوان یک بهبود دهنده جدید مطرح شده است، ضرایب معادله حالت برای آن موجود نیست و مدل ترمودینامیکی در شرایطی ارائه شده است که ضریب اکتیویته آب در حضور TBAB برابر با ضریب اکتیویته آب خالص در نظر گرفته شده است.

۵- نتیجه گیری

نتایج نشان می دهد هرچه غلظت بهبود دهنده در سیستم افزایش یابد، هیدرات در دمای بالاتر و فشار پایین تری تشکیل می شود، میزان مصرف دی اکسید کربن افزایش می یابد و شرایط تشکیل هیدرات تسهیل می گردد. نتایج تجربی و مدل سازی ترمودینامیکی نشان داد که در حضور بهبود دهنده شرایط تشکیل هیدرات بهبود می یابد و با افزایش میزان TBAB در سیستم میزان مصرف دی اکسید کربن افزایش یافته است درحالیکه دمای تشکیل افزایش و فشار کاهش یافته است. میانگین خطای مطلق محاسبه شده برای مدل با ۵ درصد وزنی TBAB برابر با ۷/۹۱ درصد و برای ۱۰ درصد وزنی TBAB برابر ۸/۹۹

درصد می باشد. این خطا به دلیل فرض ضریب اکتیویته آب برابر با ۱ حاصل شده است. با توجه به این فرض، خطای حاصل در مدل سازی، قابل توجیه است و نشان می دهد که مدل برای پیش بینی فشار تشکیل هیدرات می تواند مناسب باشد. طبق اصلاحات هولدر و کربین [۱۰]، روی هیدرات دیاکسید کربن که منجر به کوچک شدن خطای مدل تجربی شد، پیش بینی می شود در صورت بدست آوردن ضریب اکتیویته آب برای این سیستم که شامل بهبود دهنده TBAB است خطای مدل سازی انجام شده کاهش یابد که نشان می دهد مدل وندروال- پلاتیو از دقت بالایی برخوردار است.

فهرست علائم

μ_w^H	پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات (J/mol)
μ_w^α	پتانسیل شیمیایی آب در فاز مایع یا یخ (J/mol)
μ_w^β	پتانسیل شیمیایی آب در فاز فرضی B (J/mol)
V_i	تعداد حفرات نوع i در مولکول آب
Y_{ki}	احتمال اشغال حفره نوع i توسط مولکول های گازی نوع k
NCAV	تعداد حفرات بر واحد شبکه هیدرات
x_w	ترکیب درصد آب در فاز مایع
γ_w	ضریب اکتیویته آب

مراجع

- [1] Jian-Wei Du, De-Qing Liang, Xing-Xue Dai, Dong-Liang Li, Xin-Jun Li, *Hydrate phase equilibrium for the (hydrogen + tert-butylamine + water) system*, J. Chem. Thermodynamics Vol. 43, pp 617–621, 2011.
- [2] Verma, V. K., Hand, J.H., Katz, D. L. & Holder, G.D. Denuding, *hydrocarbon liquid of natural gas constituent formation*. Journal of Petroleum Technology, 223-226, 1975.
- [3] Kang, S.P. & Lee, H., *Recovery of CO₂ from flue gas using gas hydrate: Thermodynamic verification through phase equilibrium measurements*. Environmental Science & Technology, 34,4397, (2000).
- [4] Junshe Zhang, Prasad Yedlapalli, Jae W. Lee, *Thermodynamic analysis of hydrate-based pre-combustion capture of CO₂*, Chemical Engineering Science Vol 64, pp 4732 – 4736, 2009.
- [5] Soo Min Kim, Ju Dong Lee, Hyun Ju Lee, Eun Kyung Lee a, Yangdo Kim, *Gas hydrate formation method to capture the carbon dioxide for pre-combustion process in IGCC plant*, int. Journal of hydrogen energy, Vol 36 , pp 1115-1121, 2011.
- [6] Gholinezhad, J., Chapoy, A., Tohidi, B., "Separation and capture of carbon dioxide from CO₂/H₂ syngas mixture using semi-clathrate hydrates", chemical engineering research and design, Vol 89, pp 1747–1751, 2011.
- [7] E.dendy Sloan, Carolyn A. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007.
- [8] Reid, R. C., Prausnitz, J. M. & Poling, B. E, *The properties of gases and liquids*, (4th ed.). New York: McGraw-Hill, 1987.
- [9] John M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E.G. do Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid- Phase Equilibria*, 3er ed. PHP, New Jersey 07458, 1999.
- [10] Verma, V. K., Hand, J.H., Katz, D. L. & Holder, G. D., *Denuding hydrocarbon liquid of natural gas constituent formation*. Journal of Petroleum Technology 223-226, 1975.