

بررسی تجربی تأثیر بهبوددهنده‌های سیکلوهگزان و ۳و۱ دی‌اکسالان بر شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات دی‌اکسید کربن

محسن گندمکار، حسن پهلوان زاده*

گروه فرآیند، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده	مشخصات مقاله
<p>افزایش تقاضای روز افزون انرژی و انتشار گازهای گلخانه‌ای، روش‌های مختلف تأمین انرژی و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای را مطرح کرده است. هیدرات گازی یکی از روش‌های مورد استفاده برای کاهش گازهای گلخانه‌ای است. در این پژوهش به منظور کاهش هزینه‌ها و بهبود شرایط ترمودینامیکی (افزایش دمای تعادلی و کاهش فشار تعادلی) از دو بهبوددهنده سیکلوهگزان و ۳و۱ دی‌اکسالان استفاده شد. نتایج نشان داد که استفاده از سیکلوهگزان باعث بهبود شرایط ترمودینامیکی و افزایش ۲ درجه کلوین دمای تعادلی شد. همچنین استفاده از ۳و۱ دی‌اکسالان در غلظت‌های ۶/۴٪ و ۱۰/۲٪ دمای تعادلی را به میزان ۳/۵ و ۵ درجه کلوین افزایش داده است. از سوی دیگر در فشارهای پایین (۱۵ تا ۲۰ بار) استفاده هم‌زمان از سیکلوهگزان و ۳و۱ دی‌اکسالان با غلظت‌های ۴/۱٪، ۶/۴٪ و ۱۰/۲٪ دمای تعادلی را به ترتیب ۲/۵، ۳ و ۴ درجه کلوین افزایش داده و در فشارهای بالا (۳۰ تا ۳۵ بار) افزایش دمای تعادلی به ترتیب ۱، ۲/۵ و ۳ درجه کلوین بود.</p>	<p>دریافت: ۲۷ خرداد ۱۴۰۲ دریافت پس از اصلاح: ۲۳ شهریور ۱۴۰۲ پذیرش نهایی: ۳۱ شهریور ۱۴۰۲</p> <p>کلمات کلیدی: هیدرات گازی بهبود دهنده محلول در آب بهبود دهنده نامحلول در آب سیکلوهگزان ۳و۱ دی‌اکسالان</p>

حقوق ناشر محفوظ است.

• عهده دار مکاتبات
pahlavzh@modares.ac.ir

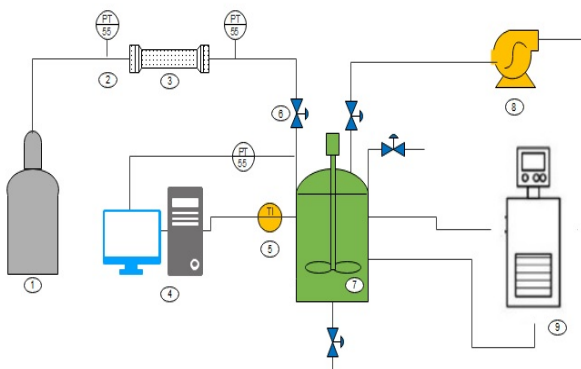
۱- مقدمه

با توجه به افزایش روز افزون مصرف سوخت‌های فسیلی در جهان که منجر به کمبود منابع و افزایش آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از استفاده از این سوخت‌ها شده است، ارائه راهکارهای مناسب و سوخت‌های تجدیدپذیر جایگزین از اهمیت زیادی برخوردار است [۱،۲]. فناوری‌های مورد مطالعه علاوه بر امکان تأمین انرژی باید کمترین میزان آسیب به محیط زیست را داشته و تا حد زیادی بتوانند انتشار گازهای گلخانه‌ای همچون دی‌اکسید کربن را کاهش دهند [۳،۴]. بررسی‌ها نشان می‌دهد میزان هیدرات‌های گاز طبیعی اقیانوس می‌تواند حدوداً ۲۰ درصد انرژی مورد نیاز برای ۲۰۰ سال آینده جهان را تأمین نماید [۵]. هیدرات‌های گازی از اتصال مولکول‌های کوچک گازهای مختلف با مولکول‌های آب به صورت کریستالی تشکیل شده که در شرایط فیزیکی خاص قابلیت پایداری دارد. تشکیل هیدرات لزوماً باید در حضور آب و ترکیبات گازی در دمای پایین و فشار بالا صورت پذیرد. علاوه بر سه عامل مهم تشکیل هیدرات، پارامترهای دیگری همچون تلاطم، سرعت سیال، منبع آشفته‌گی سیال نیز وجود دارد که می‌تواند مؤثر باشد [۶،۷]. یکی از عوامل مهم برای کنترل سینتیک تشکیل هیدرات افزودن مواد دیگر (مواد بهبود دهنده) به واکنش تشکیل هیدرات است. بنابراین تحقیقات گسترده‌ای در خصوص تأثیر مواد مختلف به‌عنوان افزودنی (بهبود دهنده) بر سینتیک تشکیل و تفکیک هیدرات صورت گرفته که می‌تواند به پیشرفت‌های این زمینه و افزایش کاربردهای هیدرات منجر شود [۸-۱۰]. در سال ۲۰۱۶ پهلوانزاده و همکارانش میزان تأثیر فوران و تتراهیدروفوران بر تشکیل هیدرات را بررسی کردند. نتایج نشان می‌دهد استفاده از فوران و تتراهیدروفوران به‌عنوان مواد بهبود دهنده در تشکیل هیدرات دی‌اکسید کربن، نیتروژن و متان باعث بهبود شرایط ترمودینامیکی شده است [۱۱]. گمبلی و همکاران [۱۲] در سال ۲۰۲۲ هیدرات‌های متان و دی‌اکسید کربن در یکراکتور پ... شده‌ها را مسهمت خلخلکوار تزخالصودراتمس مطالعه شد. در این مطالعه سه هغلظتمختلف ۴/۲۳، ۱۸/۰۱ و ۳۰/۶۶ درصدوزنیآزمایش شد. نتایج نشان می‌دهد با افزایشغلظت تأثیر افزودنی افزایشافتوخواصشیمیاییذراتمرتبطبود. در سال ۲۰۲۲ سوک و همکاران [۱۳]، تأثیرس... هیدروکسیدبر تعادلفاز هیدرات، شرایط ترمودینامیکی سینتیک

دی‌اکسید کربن در یک راکتور با حجم ۱۵۰ میلی‌لیتر را بررسی کردند. اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی رمانشناندا که دی‌اکسید کربن از نظر جنبشیدر محلول اولیه تشکیل هیدرات دی‌اکسید کربن و نیتروژن انتخابی بود و انتخاب پذیری دی‌اکسید کربن جنبشیدر سیستم آب‌شور بیشتر قابل توجه بود. محققان در مطالعه‌ای دیگر افزودن بهبود دهنده‌های غیز محلول در آب را بررسی کرده که نتایج نشان می‌دهد، افزودن بهبود دهنده غیر محلول در آب موجب کاهش فشار و افزایش دما موجب بهبود شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات می‌شود [۱۴،۱۵]. س... یانی و همکاران [۱۶] در سال ۲۰۲۲ شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گاز دی‌اکسید کربن درون یک راکتور ۶۵۲ میلی‌لیتری با دور همزن ۴۰۰ دور بر دقیقه را ارزیابی کردند. بیشترین فشار مورد مطالعه ۸۵ بار و کمترین دما ۴ درجه سانتی‌گراد بود. نتایج نشان می‌دهد که در بین دو سیستم مورد مطالعه سیستمی که دی‌اکسید کربن بیشتر دارد، هیدرات بهتری نسبت به سیستمی با متان بیشتر تشکیل می‌دهد. در سال ۲۰۲۲ توسط جیاو و همکاران [۱۷]، سینتیک تشکیل هیدرات دی‌اکسید کربن به‌منظور ح... کلاتپایین بودن سرعت رشد آهسته‌تر حضور نانوذرات سیلیکا در شرایط استاتیک درون یک راکتور ۴۵۸ میلی‌لیتری با کمترین دمای ۲ درجه سانتی‌گراد و بیشترین فشار ۳۵ bar مطالعه شد. بر طبق نتایج، نانوذرات سیلیکا می‌توانند به‌طور مؤثر تشکیل هیدرات دی‌اکسید کربن را تقویت کرده و اثرات آهسته‌سازی (۵/۰- در صدوزنی) افزایش می‌یابد. توره و همکارانش نیز به منظور جایگزین کردن بهبود دهنده‌ای خاص به جای تتراهیدروفوران از ۳و۱ دی‌اکسالان استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد با توجه به مضرات و فراربت کمتر ۳و۱ دی‌اکسالان این ماده می‌تواند به جایگزین بسیار خوبی برای تتراهیدروفوران تبدیل شود [۱۸]. مکانیزم تشکیل هیدرات در سه گام قابل انجام است. هسته‌زایی، رشد هسته و تجزیه [۱۹]. به طور کلی تشکیل هیدرات و هسته‌زایی کریستال‌ها در اثر تماس و انحلال مولکول‌های گاز درون آب انجام شده و هسته‌های تشکیل شده در سطح مشترک هیدرات و آب رشد می‌کند. در نهایت با تجزیه ساختار می‌توان مجدداً از مولکول‌های گاز بدون تغییر خواص آن‌ها استفاده نمود [۲۰-۲۲]. کاربرد های هیدرات‌های گازی شامل جذب دی‌اکسید کربن از منابع

۲-۲- تجهیزات و روش انجام کار

به منظور انجام آزمایشات تشکیل و تجزیه هیدرات در شرایط دما و فشار تعادلی از یک سیستم راکتوردار استفاده شده است. در این سیستم از یک راکتور همزن دار عایق به منظور مخزن تشکیل هیدرات با همزن چرخشی برای اختلاط موثر جهت انحلال بیشتر گاز در محلول و عایق برای حفظ دمای مورد نظر استفاده شده است. راکتور مورد استفاده دارای دو قسمت شامل مخزن اصلی و پوسته بیرونی است که مواد اولیه تشکیل هیدرات درون مخزن اصلی با هم واکنش داده و هیدرات تشکیل می‌شود. مخزن اصلی حجم ۷۹۰ سانتی متر مکعب داشته و بیشترین فشار قابل تحمل برای آن ۱۵۰ بار است. همچنین این سیستم یک سیرکولاتور داشته که در دمای مورد نظر تنظیم شود. این سیرکولاتور الکل صنعتی را در قسمت پوسته راکتور جهت گرمایش و سرمایش جریان می‌دهد. پمپ خلاء موجود در سیستم نیز به تخلیه هوا و مواد پیش از انجام آزمایش کمک می‌کند. همچنین در این سیستم یک رایانه متصل به کنترلرهای دما و فشار وجود دارد که بصورت لحظه‌ای دما و فشار سیستم را اندازه گیری و گزارش می‌کند. شماتیک کلی سیستم و نحوه اتصال آن در شکل ۱ قابل مشاهده است.



شکل (۱) شماتیک کلی دستگاه ها: ۱- سیلندر گاز، ۲-نمایشگر و کنترلر فشار، ۳- رگلاتور، ۴-رایانه، ۵-نمایشگر و کنترلر دما، ۶- شیر، ۷-راکتور همزن دار، ۸- پمپ خلاء و ۹- سیرکولاتور

با توجه به ماهیت دستگاه و سادگی روش حجم ثابت برای رسیدن به تعادل در این پژوهش از این روش استفاده شده است. روش حجم ثابت به روش گرمایش پله‌ای نیز معروف بوده که در آن دمای تجزیه هیدرات به صورت مرحله-ای یا پله‌ای افزایش پیدا کرده تا سیستم به تعادل رسد. در

مختلف همچون هوا، جداسازی و جذب گازهای مختلف از یک ترکیب گاز چند جزئی و ذخیره‌سازی و حمل‌ونقل آسان گازها است [۲۳]. هیدرات‌ها دارای ساختارهای مختلف از جمله SI، SII و SH [۲۴-۲۶] بوده که تفاوت آن‌ها در درصد نوع قرارگیری مولکول‌ها و درصد وجود آب در ساختار آن‌ها است. در ساختار SI، SII و SH به ترتیب ۸۶/۶۱ درصد، ۸۲/۳۵ درصد و ۱۷/۶۱ درصد مولکول آب وجود دارد [۲۷-۲۹]. از ۳و۱ دی‌اکسالان و همچنین سیکلوهگزان به‌صورت مجزا در پژوهش‌های گذشته به‌عنوان بهبود دهنده شرایط ترمودینامیکی گاز کربن دی‌اکسید استفاده شده است. اما در این پژوهش استفاده هم‌زمان ۳و۱ دی‌اکسالان به‌عنوان یک بهبود دهنده‌ی محلول در آب و سیکلوهگزان به‌عنوان یک بهبود دهنده‌ی نامحلول در آب بررسی شده است. در این مقاله به منظور کاهش فشار، افزایش دمای تشکیل هیدرات، ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن و بهبود شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات از دو بهبود دهنده سیکلوهگزان و ۳و۱ دی-اکسالان به صورت جداگانه و مخلوط با هم استفاده می‌شود. همچنین با توجه به اندازه مولکول‌های بهبوددهنده و شرایط ترمودینامیکی ساختار نوع دوم هیدرات تشکیل می‌شود. از سوی دیگر، به‌منظور بررسی تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات، پارامترهای دما، فشار و حضور بهبود دهنده ۳و۱ دی‌اکسالان در غلظت‌های مختلف (۴/۱ درصد، ۶/۴ درصد و ۱۰/۲ درصد) بررسی می‌شود. در گامی دیگر حضور غلظت ثابت سیکلوهگزان نیز بررسی می‌شود و در ادامه نیز حضور هم‌زمان سیکلوهگزان و ۳و۱ دی‌اکسالان بررسی می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

به منظور تشکیل هیدرات با توجه به اهداف این پژوهش از مواد ذکر شده در جدول ۱ استفاده شده است که مشخصات آن شامل خواص فیزیکی، درصد خلوص و ساختار در جدول ۱ قابل مشاهده است.

جدول (۱) مواد استفاده شده در پژوهش

نام ماده	نام سازنده	وزن	نقطه	خلوص
		مولکولی	ذوب	
		g.mol^{-1}	$^{\circ}\text{C}$	%
آب مقطر	-	۱۸/۰۱	۰	۱۰۰٪
دی‌اکسید کربن	-	۴۴/۰۱	-۷۸	۹۹٪
۳و۱ دی‌اکسالان	مرک	۷۴/۰۸	-۲۶	۹۹٪
سیکلوهگزان	مرک	۸۴/۱۶	۶/۴۷	۹۹٪

فاز مایع، بخار و هیدرات و هیدروکربن در فاز مایع می‌توانند تشکیل شوند.

همچنین به منظور محاسبه درصد خطای داده‌های به دست آمده از آزمایشات در مقایسه با داده‌های گزارش شده در مراجع از رابطه (۷) استفاده شده است.

$$(۷) \quad \text{درصد خطا} = \left| \frac{p^{exp} - p^{ref}}{p^{exp}} \right| * 100$$

۳- بحث و نتایج

بررسی منابع کتابخانه‌ای [۳۰] نشان داد در حالت بهینه غلظت ۳و۱ دی‌اکسلان ۱/۴ و ۱۰/۲ درصد بوده که در این پژوهش نیز از این درصد ها استفاده خواهد شد. همچنین به منظور بررسی دقیق تر تأثیر غلظت بر شرایط ترمودینامیکی غلظت ۶/۴ درصد نیز در نظر گرفته خواهد شد. بنابراین، نتایج سیستم‌های مختلف شامل سیستم ۱-آب+دی‌اکسید کربن، ۲-آب+سیکلوهگزان+دی‌اکسید کربن، ۳-آب+۳و۱ دی‌اکسلان (با غلظت‌های ۴/۱ %wt، ۶/۴ و ۱۰/۲)+دی‌اکسید کربن، ۴-آب+سیکلوهگزان+۳و۱ دی‌اکسلان (با غلظت‌های ۴/۱ %wt، ۶/۴ و ۱۰/۲)+دی‌اکسید کربن در این بخش تحلیل خواهد شد.

۳-۱- سیستم آب + کربن دی‌اکسید

این سیستم به منظور کالیبره کردن و اطمینان از عملکرد دستگاه انجام شده و با به دست آوردن فشار و دمای تعادلی صحت دستگاه مورد بررسی قرار گرفت. دما و فشار تعادلی به دست آمده از این آزمایش به همراه دما و فشار تعادلی گزارش شده در مطالعات کتابخانه‌ای [۳۲] در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول (۲) نتایج آزمایش سیستم آب+دی‌اکسید کربن و مقایسه با مراجع [۳۲]

درصد خطا	فشار تعادلی گزارش شده در مراجع		دمای تعادلی K
	bar	Bar	
۲/۷۴	۱۸/۴۸	۱۹	۲۷۶/۴۵
۰/۷	۲۴/۲۷	۲۴/۱	۲۷۷/۸۵
۱/۰۲	۳۲/۱۳	۳۱/۸	۲۸۰/۶۰

این روش ابتدا راکتور به کمک آب مقطر کاملاً شستشو داده می‌شود و به کمک پمپ خلاء کلیه مواد موجود باقی مانده در راکتور تخلیه می‌شود. سپس محلول مورد نظر با غلظت مورد نظر داخل راکتور ریخته می‌شود. پس از آن گاز با فشار مورد نیاز درون راکتور تزریق شده و با روشن کردن همزن چرخشی و سیرکولاتور تشکیل هیدرات آغاز می‌شود. پس از تنظیم دما و فشار مورد نظر با ثابت نگه داشتن شرایط و زمان کافی سیستم پایدار شده و هیدرات تشکیل می‌شود. پس از آن به منظور تجزیه هیدرات گرمایش پله‌ای آغاز شده و هر ۲۰ دقیقه دمای سیستم ۰/۵ کلوین افزایش می‌یابد و پس از آن در مدت زمان ۴ ساعت دمای سیستم ۰/۱ کلوین افزایش می‌یابد [۳۰، ۳۱].

۳-۲- تئوری

هنگامی که در این سیستم چند جزئی، چند فاز مختلف بدون واکنش و نیروی محرکه‌ی خارجی (پتانسیل شیمیایی، دما یا فشار) در کنار هم قرار گیرند و تغییرات بین فازها صفر باشد، اصطلاحاً آن سیستم دارای تعادل فازی است. اگر هر یک از پارامترها شامل پتانسیل شیمیایی، دما و فشار در یک فاز برابر باشد به ترتیب تعادل حرارتی، مکانیکی و شیمیایی برقرار است. در تعادل حرارتی سیستم از رابطه (۱)، در تعادل مکانیکی سیستم از رابطه (۲) و در تعادل شیمیایی سیستم از رابطه (۳) پیروی می‌کند.

$$(۱) \quad T_1 = T_2 = \dots = T_{NP}$$

$$(۲) \quad P_1 = P_2 = \dots = P_{NP}$$

$$(۳) \quad \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_{iN}$$

با توجه به روابط بالا، هنگامی که دمای ثابت در نظر گرفته شود برای یک جز می‌توان رابطه (۴) را برقرار نمود.

$$(۴) \quad d\mu_i = RT d \ln \square f_i$$

اگر از رابطه (۴) در دمای ثابت انتگرال گرفته شود، رابطه (۵) بدست خواهد آمد.

$$(۵) \quad \mu_i = RT \ln \square f_i + \mu_{iC}$$

μ_{iC} یک متغیر وابسته به دما بوده که با شرط ثابت بودن دما در همه‌ی فاز ها رابطه (۶) بدست می‌آید.

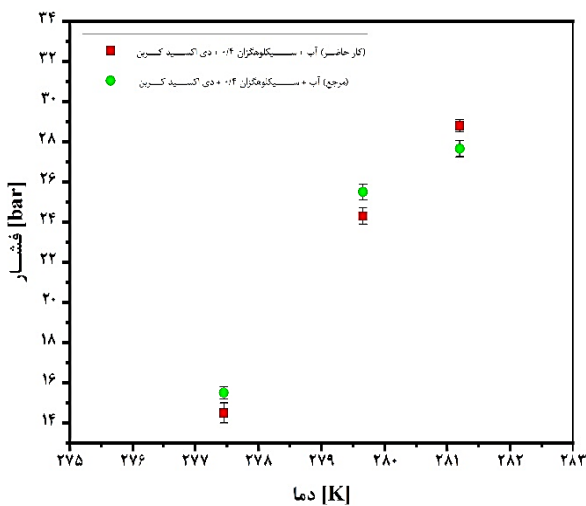
$$(۶) \quad f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^{Nc} \quad i=1, \dots, Nc$$

برای سیستم‌های تشکیل هیدرات که شامل آب و گاز می‌باشند، در صورت فراهم بودن شرایط چهار فاز آب و یخ در

جدول (۳) نتایج آزمایش سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت %wt ۰/۴+دی اکسید کربن و مقایسه با مراجع [۳۳])

درصد خطا	فشار تعادلی		
	مراجع	گزارش شده در	دمای تعادلی
	bar	bar	K
۶/۹	۱۵/۵	۱۴/۵	۲۷۷/۴۵
۴/۹۳	۲۵/۵	۲۴/۳	۲۷۹/۶۵
۴/۱۶	۲۷/۶	۲۸/۸	۲۸۱/۲

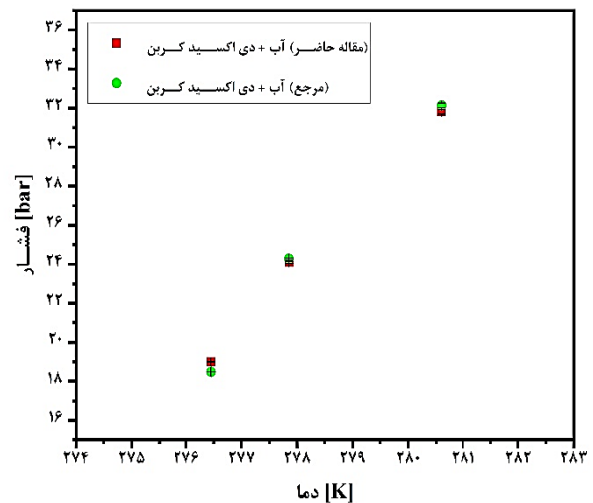
نتایج داده‌های استخراج شده از سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت %wt ۰/۴+دی اکسید کربن به همراه داده‌های استخراج شده از مرجع در شکل ۳ آورده شده است.



شکل (۳) داده‌های تعادلی سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت %wt ۰/۴+دی اکسید کربن و مقایسه با مراجع [۳۳])

شکل ۴ نمودار مقایسه نتایج به دست آمده از آزمایش‌های سیستم آب+دی اکسید کربن و آب+سیکلوهگزان+دی اکسید کربن را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۴ قابل مشاهده است، افزودن سیکلوهگزان باعث افزایش دما در حدود ۲ درجه کلوین در فشار ثابت شده است. البته در فشارهای بیشتر افزایش دما میزانی کمتر از ۲ درجه کلوین دارد. با توجه به اینکه سیکلوهگزان یک بهبوددهنده است، افزودن سیکلوهگزان به دلیل نامحلول بودن آن درون آب و بزرگ بودن مولکول‌های آن موجب تغییر ساختار هیدرات تشکیل شده از ساختار SI به ساختار SII و با توجه به اینکه دی اکسید کربن حفرات کوچک‌تر و سیکلوهگزان حفرات بزرگ‌تر را پر می‌کند، بنابراین پایداری سیستم

همان‌گونه که در جدول نیز مشخص است، درصد خطای آزمایش‌ها بسیار اندک (بیشترین درصد خطا ۲/۷۴ درصد) و قابل صرف نظر کردن است. بنابراین می‌توان بیان کرد که عملکرد سیستم صحیح است و می‌توان آزمایشات را با سیستم حاضر انجام داد. همچنین نتایج داده‌های استخراج شده از سیستم آب+دی اکسید کربن به همراه داده‌های استخراج شده از مرجع [۳۲] در شکل ۲ آورده شده است. همان‌گونه که قابل مشاهده است داده‌های آزمایشگاهی و داده‌های مرجع [۳۲] به هم نزدیک بوده و خطای کمی دارد.

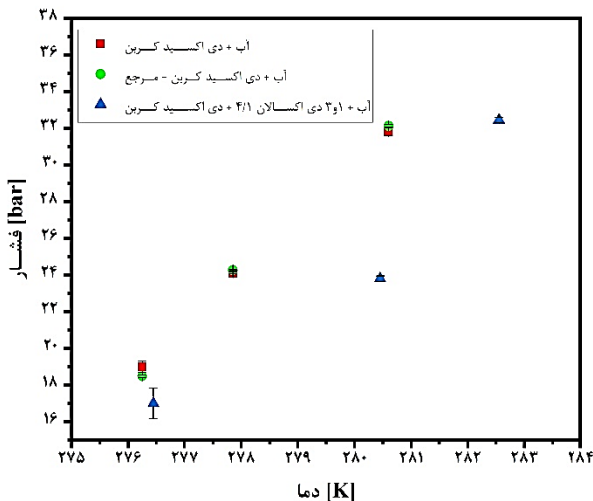


شکل (۲) داده‌های تعادلی سیستم آب+دی اکسید کربن و مقایسه با مراجع [۳۲]

۳-۲- سیستم آب + سیکلوهگزان (غلظت %wt ۰/۴) + دی اکسید کربن

سیستم بعدی مورد آزمایش سیستم آب + سیکلوهگزان + دی اکسید کربن است. اضافه کردن سیکلوهگزان با غلظت معین به دلیل نامحلول بودن در آب موجب تشکیل یک سیستم چهار فازی شده که برای اطمینان از داده‌ها باید سه نقطه تعادلی اندازه‌گیری شود. نتایج این آزمایش در جدول ۳ آورده شده است. همچنین نتایج آزمایش‌ها با داده‌های گزارش شده در مراجع [۳۳] نیز مقایسه شده که نتایج نشان می‌دهد داده‌های این سیستم نیز انطباق خوبی با مراجع [۳۳] دارد.

هیدرات را بهبود می‌دهد. مطابق شکل افزایش دمای تعادلی در فشارهای بالاتر (۳۰ تا ۳۵ بار)، بیشتر می‌باشد. با توجه به این نکته می‌توان نتیجه گرفت که این ماده برای گاز کربن دی‌اکسید یک بهبوددهنده ترمودینامیکی است.



شکل (۵) داده‌های تعادلی سیستم آب+دی‌اکسید کربن و مقایسه با داده‌های تعادلی سیستم آب+دی‌اکسید کربن مراجع [۳۲] و آب+او۳ دی‌اکسالان (غلظت ۴/۱) +دی‌اکسید کربن

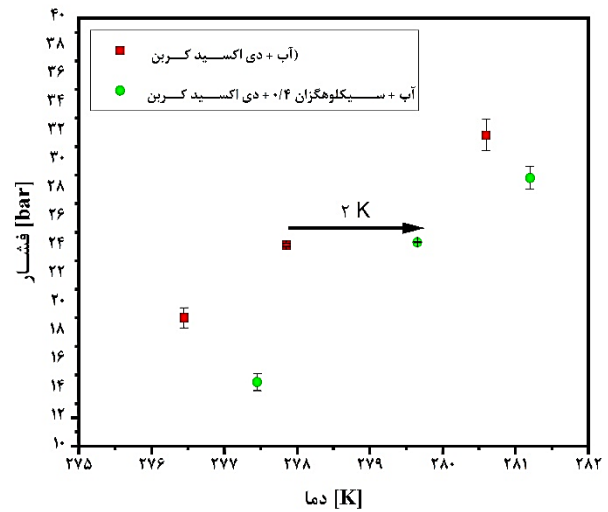
۳-۴- سیستم آب+او۳ دی‌اکسالان (غلظت ۴/۱) +دی‌اکسید کربن

سیستم آب+او۳ دی‌اکسالان (غلظت ۴/۱) +دی‌اکسید کربن مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج آزمایش‌های این سیستم در جدول ۵ قابل مشاهده است. جهت بررسی اثر این غلظت از بهبوددهنده بر روی شرایط تعادلی هیدرات کربن دی‌اکسید نیز داده‌های به دست آمده با داده‌های تعادلی آب خالص در این پژوهش و مرجع [۳۳] در شکل ۶ نشان داده شده است.

جدول (۵) نتایج آزمایش سیستم آب+او۳ دی‌اکسالان (غلظت ۴/۱) +دی‌اکسید کربن

دمای تعادلی	فشار تعادلی
K	bar
۲۷۸/۳۵	۱۵/۸۷
۲۸۱	۲۱/۹
۲۸۳/۷۵	۳۰/۵

هیدرات بیشتر شده است. در نهایت می‌توان بیان کرد که سیکلوهگزان موجب بهبود شرایط ترمودینامیکی و پایداری بیشتر سیستم هیدرات می‌شود.



شکل (۴) داده‌های تعادلی سیستم آب+دی‌اکسید کربن و مقایسه با داده‌های تعادلی سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت ۰/۴) +دی‌اکسید کربن

۳-۳- سیستم آب+او۳ دی‌اکسالان (غلظت ۴/۱) +دی‌اکسید کربن

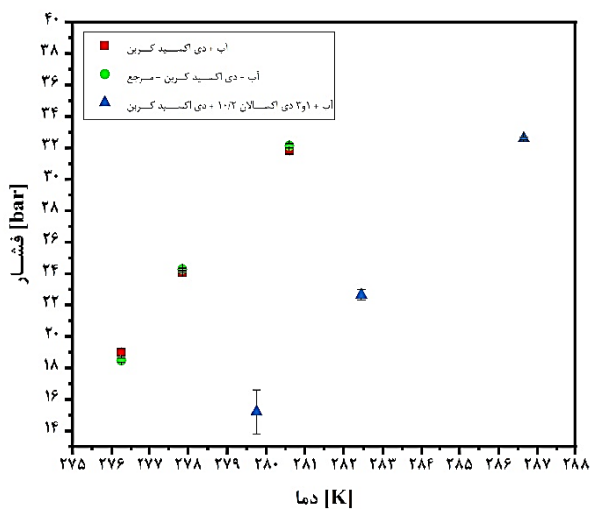
در این قسمت سیستم آب+او۳ دی‌اکسالان (غلظت ۴/۱) +دی‌اکسید کربن مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج آزمایش‌های این سیستم در جدول ۴ قابل مشاهده است.

جدول (۴) نتایج آزمایش سیستم آب+او۳ دی‌اکسالان (غلظت ۴/۱) +دی‌اکسید کربن

دمای تعادلی	فشار تعادلی
K	bar
۲۷۶/۲۵	۱۷
۲۸۰/۴۵	۲۳/۸
۲۸۲/۵۵	۳۲/۴۵

نتایج داده‌های استخراج شده از سیستم آب+او۳ دی-اکسالان (غلظت ۴/۱) +دی‌اکسید کربن به همراه داده‌های استخراج شده از سیستم آب+دی‌اکسید کربن و داده‌های استخراج شده از سیستم آب+دی‌اکسید کربن موجود در مراجع [۳۲] در شکل ۵ آورده شده است. نتایج به خوبی نشان می‌دهد افزودن او۳ دی‌اکسالان باعث افزایش دمای تعادلی در فشار ثابت شده و شرایط ترمودینامیکی تشکیل

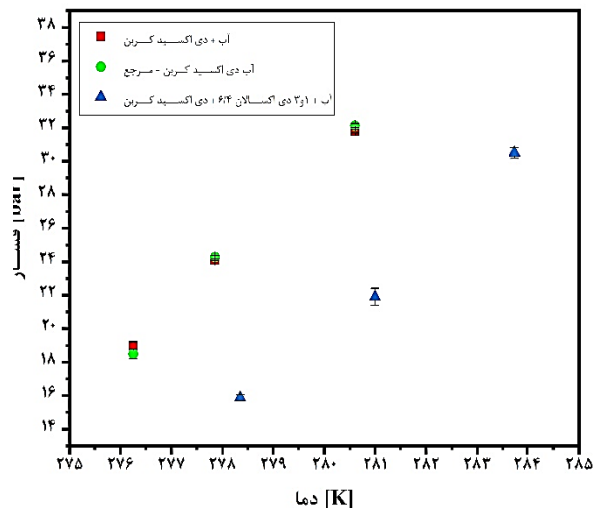
آب+دی اکسید کربن استخراجی از مراجع [۳۲] را نشان می دهد. همان گونه که در شکل مشاهده می شود، افزودن ۳و۱ دی اکسالان با غلظت ۱۰/۲ %wt به سیستم باعث دمای تعادلی در فشار ثابت شده است. نتایج نشان می دهد افزایش دمای تعادلی در فشارهای پایین (۱۵ تا ۲۰ بار) به میزان ۵ درجه کلون و در فشارهای بالا (۳۰ تا ۳۵ بار) ۶ درجه کلون است. به طور کلی می توان نتیجه گرفت افزودن ۳و۱ دی-اکسالان به بهبود شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات کمک می کند.



شکل (۷) داده های تعادلی سیستم آب+دی اکسید کربن و مقایسه با داده های تعادلی سیستم آب+دی اکسید کربن مراجع [۳۲] و آب+۳و۱ دی اکسالان (غلظت ۱۰/۲ %wt) دی اکسید کربن

همچنین در شکل ۸ نمودار مقایسه داده های استخراجی از سیستم آب+۳و۱ دی اکسالان (غلظت ۴/۱ %wt) دی اکسید کربن با داده های استخراجی از سیستم آب+۳و۱ دی اکسالان (غلظت ۶/۴ %wt) دی اکسید کربن و آب+۳و۱ دی اکسالان (غلظت ۱۰/۲ %wt) دی اکسید کربن آورده شده است. نتایج به خوبی نشان می دهد با افزایش غلظت ۳و۱ دی اکسالان تأثیر بهبود دهندگی این ماده بیشتر شده و موجب افزایش دمای تعادلی و پایداری سیستم تشکیل هیدرات می شود.

همان گونه که در شکل ۶ قابل مشاهده است، افزودن ۳و۱ دی اکسالان با غلظت ۶/۴ %wt باعث بهبود شرایط ترمودینامیکی نسبت به سیستم آب+دی اکسید کربن شده و همچنین با افزایش غلظت ۳و۱ دی اکسالان در یک فشار ثابت دمای تعادلی به میزان ۳/۵ درجه افزایش یافته است. همچنین در فشارهای بالاتر (۳۰ تا ۳۵ بار) میزان افزایش دمای تعادلی نیز بیشتر است.



شکل (۶) داده های تعادلی سیستم آب+دی اکسید کربن و مقایسه با داده های تعادلی سیستم آب+دی اکسید کربن مراجع [۳۲] و آب+۳و۱ دی اکسالان (غلظت ۶/۴ %wt) دی اکسید کربن

۳-۵- سیستم آب+۳و۱ دی اکسالان (غلظت ۱۰/۲ %wt)

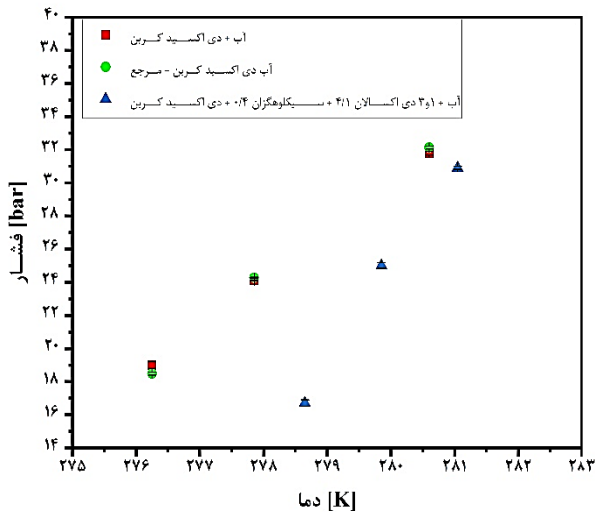
سیستم آب+۳و۱ دی اکسالان (غلظت ۱۰/۲ %wt) دی اکسید کربن مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج آزمایش های این سیستم در جدول ۶ قابل مشاهده است.

جدول (۶) نتایج آزمایش سیستم آب+۳و۱ دی اکسالان (غلظت ۱۰/۲ %wt) دی اکسید کربن

فشار تعادلی bar	دمای تعادلی K
۱۵/۲	۲۷۹/۷۵
۲۲/۶۵	۲۸۲/۴۵
۳۲/۶	۲۷۶/۶۵

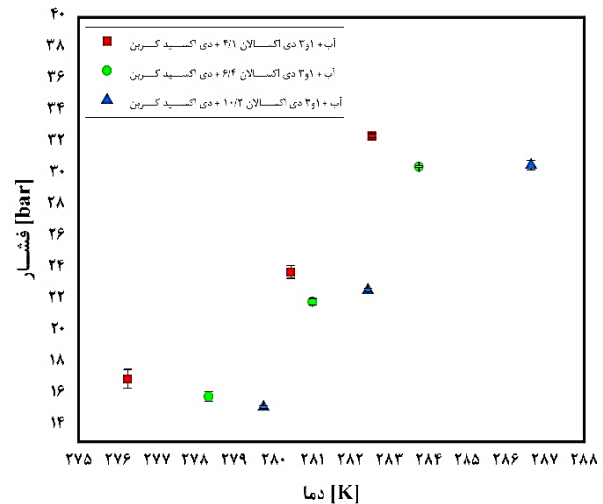
در شکل ۷ نمودار مقایسه داده های سیستم آب+۳و۱ دی اکسالان (غلظت ۱۰/۲ %wt) دی اکسید کربن با داده های سیستم آب+دی اکسید کربن و داده های سیستم

غلظت ۰/۴ wt٪) و او۳ دی‌اکسالان (غلظت ۴/۱ wt٪) باعث بهبود شرایط ترمودینامیکی و افزایش دمای تعادلی در فشار ثابت شده است.



شکل (۹) داده‌های تعادلی سیستم آب+دی‌اکسید کربن و مقایسه با داده‌های تعادلی سیستم آب+دی‌اکسید کربن مراجع [۳۲] و آب+سیکلوهگزان (غلظت ۰/۴ wt٪)+او۳ دی‌اکسالان (غلظت ۴/۱ wt٪)+دی‌اکسید کربن

در شکل ۱۰ نمودار مقایسه داده‌های استخراجی از سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت ۰/۴ wt٪)+دی‌اکسید کربن و مقایسه با داده‌های استخراجی از سیستم آب+او۳ دی‌اکسالان (غلظت ۴/۱ wt٪)+دی‌اکسید کربن و سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت ۰/۴ wt٪)+او۳ دی‌اکسالان (غلظت ۴/۱ wt٪)+دی‌اکسید کربن آورده شده است. نتایج این نمودار نیز به خوبی نشان می‌دهد استفاده هم‌زمان از دو بهبوددهنده در فشارهای پایین (۱۵ تا ۲۰ بار) موجب بهبود بیشتر شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات نسبت به استفاده هر یک از بهبوددهنده‌ها به تنهایی می‌شود. با افزایش فشار به دلیل تغییر ساختار هیدرات و نامنظم شدن این ساختار، تأثیر استفاده هم‌زمان کم‌رنگ‌تر شده و داده‌های تعادلی استفاده هم‌زمان دو بهبوددهنده شبیه به استفاده هر یک از بهبوددهنده‌ها به تنهایی می‌شود.



شکل (۸) داده‌های تعادلی سیستم آب+او۳ دی‌اکسالان (با غلظت‌های ۰/۴ wt٪، ۶/۴ wt٪ و ۱۰/۲ wt٪)+دی‌اکسید کربن

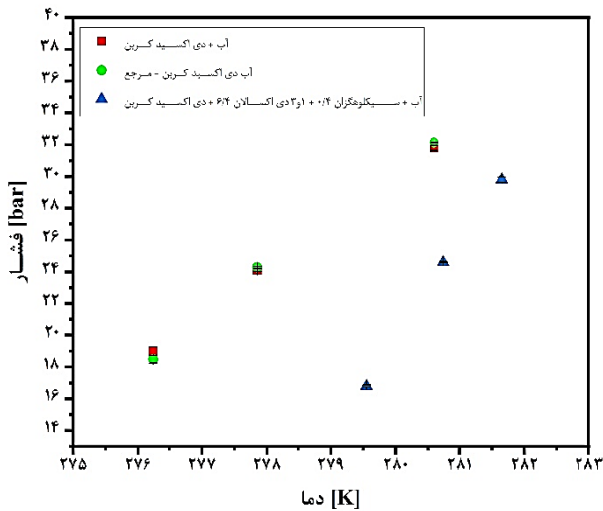
۳-۶- سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت wt٪) + او۳ دی‌اکسالان (غلظت ۴/۱ wt٪)+دی‌اکسید کربن

در این قسمت استفاده هم‌زمان دو بهبوددهنده سیکلوهگزان و او۳ دی‌اکسالان و تأثیر آن بر دما و فشار تعادلی بررسی شده است. در جدول ۷ داده‌های تعادلی سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت ۰/۴ wt٪)+او۳ دی‌اکسالان (غلظت ۴/۱ wt٪)+دی‌اکسید کربن آورده شده است. لازم به ذکر است داده‌های تعادلی این سیستم به روش گرمایش پله‌ای به دست آمده است.

جدول (۷) نتایج آزمایش سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت wt٪) + او۳ دی‌اکسالان (غلظت ۴/۱ wt٪)+دی‌اکسید کربن

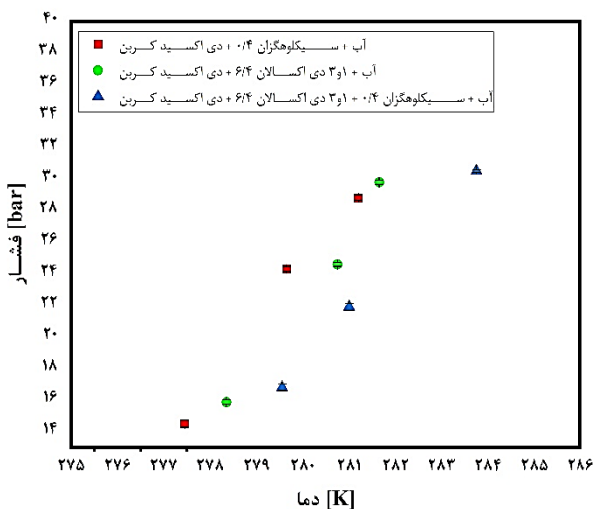
فشار تعادلی	دمای تعادلی
bar	K
۱۶/۷	۲۷۸/۶۵
۲۵/۲	۲۸۰/۳۵
۳۱/۲	۲۸۱/۵۵

در شکل ۹ نمودار مقایسه داده‌های سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت ۰/۴ wt٪)+او۳ دی‌اکسالان (غلظت ۴/۱ wt٪)+دی‌اکسید کربن با داده‌های سیستم آب+دی‌اکسید کربن و داده‌های سیستم آب+دی‌اکسید کربن استخراجی از مراجع [۳۲] نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، استفاده هم‌زمان سیکلوهگزان

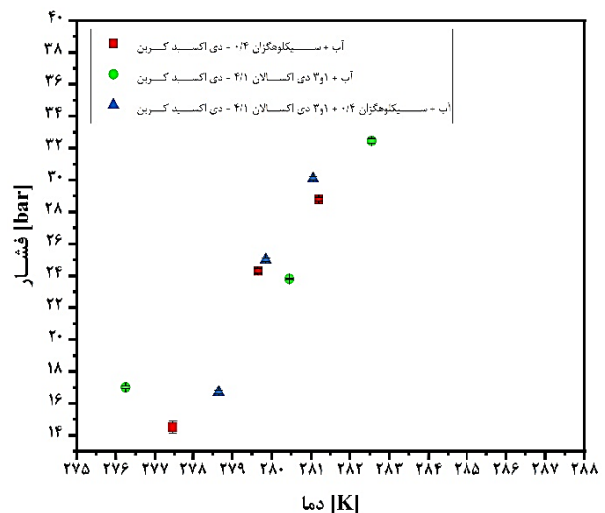


شکل (۱۱) داده‌های تعادلی سیستم آب+دی‌اکسید کربن و مقایسه با داده‌های تعادلی سیستم آب+دی‌اکسید کربن - مرجع [۳۳] و آب+سیکلوهگزان (غلظت ۰/۴ wt%)+۳و۱ دی‌اکسالان (غلظت ۶/۴ wt%)+دی‌اکسید کربن

شکل ۱۲ نشان می‌دهد استفاده از دو بهبوددهنده به صورت هم‌زمان در فشارهای پایین (۱۵ تا ۲۰ بار) نسبت به حالت خالص اثر بهبود دهنده‌گی بهتری داشته که با افزایش فشار نتایج نشان می‌دهد استفاده از بهبوددهنده‌ها به صورت جدا بهتر از استفاده هم‌زمان آن‌ها است. این موضوع می‌تواند مربوط به دلیل بی‌نظمی در ساختار باشد.



شکل (۱۲) داده‌های تعادلی سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت ۰/۴ wt%)+دی‌اکسید کربن و مقایسه با داده‌های تعادلی سیستم آب+۳و۱ دی‌اکسالان (غلظت ۶/۴ wt%)+دی‌اکسید کربن و سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت ۰/۴ wt%)+۳و۱ دی‌اکسالان (غلظت ۶/۴ wt%)+دی‌اکسید کربن



شکل (۱۰) داده‌های تعادلی سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت ۰/۴ wt%)+دی‌اکسید کربن و مقایسه با داده‌های تعادلی سیستم آب+۳و۱ دی‌اکسالان (غلظت ۴/۱ wt%)+دی‌اکسید کربن و سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت ۰/۴ wt%)+۳و۱ دی‌اکسالان (غلظت ۴/۱ wt%)+دی‌اکسید کربن

۳-۷- سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت ۰/۴ wt%)+۳و۱ دی‌اکسالان (غلظت ۶/۴ wt%)+دی‌اکسید کربن

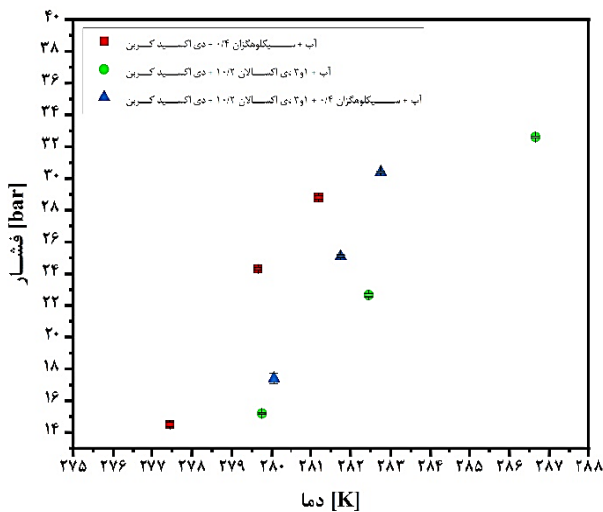
سیستم بعدی، سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت ۰/۴ wt%)+۳و۱ دی‌اکسالان (غلظت ۶/۴ wt%)+دی‌اکسید کربن است که نتایج داده‌های تعادلی آن در جدول ۸ آورده شده است.

جدول (۸) نتایج آزمایش سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت ۰/۴ wt%)+۳و۱ دی‌اکسالان (غلظت ۶/۴ wt%)+دی‌اکسید کربن

فشار تعادلی	دمای تعادلی
bar	K
۱۶/۵	۲۷۹/۱۵
۲۴/۶	۲۸۱/۲۵
۳۰/۹	۲۸۲/۹۵

شکل ۱۱ نیز نشان می‌دهد استفاده هم‌زمان از دو بهبوددهنده سیکلوهگزان و ۳و۱ دی‌اکسالان شرایط ترمودینامیکی را بهبود داده و دمای تعادلی را در فشار ثابت به میزان ۳ درجه کلوین افزایش می‌دهد.

داده‌های تعادلی سیستم آب+۳و۱ دی‌اکسالان (غلظت %wt) +دی‌اکسید کربن و سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت %wt) +دی‌اکسید کربن (غلظت %wt) +۳و۱ دی‌اکسالان (غلظت %wt) +دی‌اکسید کربن آورده و با یکدیگر مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد استفاده هم‌زمان از دو بهبوددهنده سیکلوهگزان و ۳و۱ دی‌اکسالان باعث بهبود شرایط ترمودینامیکی (کاهش فشار فرآیند) نسبت به عدم استفاده از بهبود دهنده در فرآیند هیدرات شده است.



شکل (۱۴) داده‌های تعادلی سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت %wt) +دی‌اکسید کربن و مقایسه با داده‌های تعادلی سیستم آب+۳و۱ دی‌اکسالان (غلظت %wt) +دی‌اکسید کربن و سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت %wt) +۳و۱ دی‌اکسالان (غلظت %wt) +دی‌اکسید کربن

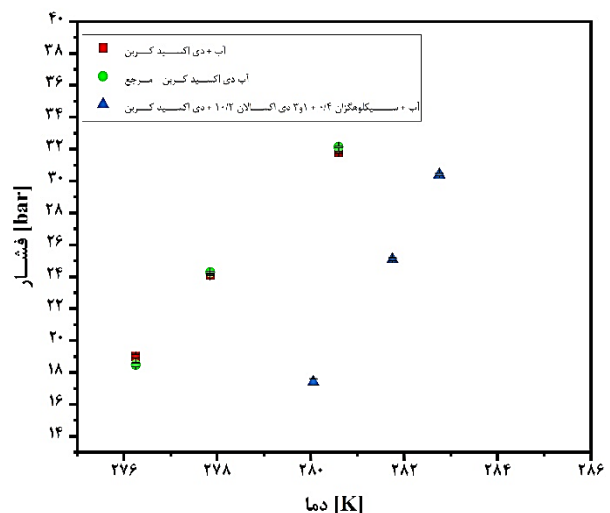
شکل ۱۵ داده‌های تعادلی سیستم‌های آب+سیکلوهگزان (غلظت %wt) +۳و۱ دی‌اکسالان با غلظت‌های مختلف دی‌اکسید کربن را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل نیز مشاهده می‌شود، افزایش غلظت ۳و۱ دی‌اکسالان دمای تعادلی افزایش یافته و شرایط تشکیل هیدرات پایدارتر می‌شود.

۳-۸- سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت %wt) +۳و۱ دی‌اکسالان (غلظت %wt) +دی‌اکسید کربن

در نهایت سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت %wt) +۳و۱ دی‌اکسالان (غلظت %wt) +دی‌اکسید کربن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج داده‌های تعادلی این سیستم در جدول ۹ و شکل ۱۳ قابل مشاهده است. نتایج نشان می‌دهد، استفاده از این سیستم موجب افزایش دمای تعادلی به میزان ۴ درجه کلوین نسبت به سیستم آب+دی‌اکسید کربن شده است. همچنین نتایج نشان می‌دهد استفاده هم‌زمان از دو بهبوددهنده منجر به بهبود شرایط ترمودینامیکی به‌طور چشمگیری شده است.

جدول (۹) نتایج آزمایش سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت %wt) +۳و۱ دی‌اکسالان (غلظت %wt) +دی‌اکسید کربن

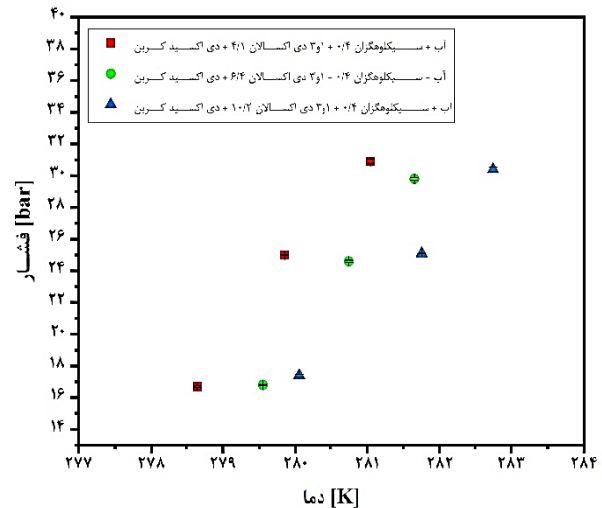
فشار تعادلی	دمای تعادلی
bar	K
۱۷/۴	۲۸۰/۳۵
۲۵/۱	۲۸۲/۲۵
۳۰/۴	۲۸۳/۵۵



شکل (۱۳) داده‌های تعادلی سیستم آب+دی‌اکسید کربن و مقایسه با داده‌های تعادلی سیستم آب+دی‌اکسید کربن مراجع [۳۲] و آب+سیکلوهگزان (غلظت %wt) +۳و۱ دی‌اکسالان (غلظت %wt) +دی‌اکسید کربن

در شکل ۱۴ نتایج داده‌های تعادلی سیستم‌های آب+سیکلوهگزان (غلظت %wt) +دی‌اکسید کربن و

دمای کمتر از ۲ درجه کلوین دارد. افزودن سیکلوهگزان به دلیل بزرگ بودن مولکول‌های آن موجب تغییر ساختار هیدرات تشکیل شده از ساختار SI به ساختار SII و با توجه به اینکه دی‌اکسید کربن حفرات کوچک‌تر و سیکلوهگزان حفرات بزرگ‌تر را پر می‌کند، بنابراین پایداری سیستم هیدرات بیشتر شده و شرایط تشکیل هیدرات بهبود پیدا کرده است. همچنین در فشارهای پایین (۱۵ تا ۲۰ بار) استفاده از ۳و۱ دی‌اکسالان با غلظت ۴/۱ %wt تغییر محسوسی در دمای تعادلی نسبت به سیستم آب+دی‌اکسید کربن ایجاد نکرده و این در حالی است که فشارهای بالا (۳۰ تا ۳۵ بار) استفاده از بهبوددهنده ۳و۱ دی‌اکسالان با غلظت ۴/۱ %wt دمای تعادلی را به میزان ۲ تا ۳ درجه کلوین نسبت به سیستم آب+دی‌اکسید کربن افزایش داده است. همچنین استفاده از ۳و۱ دی‌اکسالان در غلظت‌های ۶/۴ و ۱۰/۲ دمای تعادلی را به میزان ۳/۵ و ۵ درجه کلوین نسبت به سیستم آب+دی‌اکسید کربن افزایش داده است. از سوی دیگر نتایج نشان می‌دهد استفاده هم‌زمان از هر دو بهبوددهنده موجب افزایش دمای تعادلی نسبت به سیستم آب+دی‌اکسید کربن شده است، بطوریکه در فشارهای پایین (۱۵ تا ۲۰ بار) استفاده هم‌زمان از سیکلوهگزان و ۳و۱ دی‌اکسالان با غلظت‌های ۴/۱، ۶/۴ و ۱۰/۲ دمای تعادلی را به ترتیب ۲/۵، ۳ و ۴ درجه کلوین افزایش داده و در فشارهای بالا (۳۰ تا ۳۵ بار) افزایش دمای تعادلی به ترتیب ۱، ۲/۵ و ۳ درجه کلوین بود. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت افزودن ۳و۱ دی‌اکسالان به بهبود شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات کمک می‌کند و با افزایش غلظت ۳و۱ دی‌اکسالان تاثیر بهبود آن بر شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات بهتر شده است. حضور بهبوددهنده ۳و۱ دی‌اکسالان باعث تغییر ساختار هیدرات کربن دی‌اکسید از نوع I به ساختار نوع II می‌شود. در ساختار نوع II تعداد حفره‌های بیشتر از ساختار نوع I است. با توجه به افزایش تعداد حفرات کوچک و بزرگ مولکول‌های بیشتری امکان قرار گیری در این حفرات را دارند که حفرات بزرگ با مولکول‌های ۳و۱ دی‌اکسالان و حفرات کوچک با گاز کربندی‌اکسید پر می‌شوند. به همین دلیل ساختار هیدرات پایدارتر شده و دمای تعادلی هم افزایش پیدا می‌کند. پس از مقایسه داده‌های استفاده هم‌زمان از هر دو بهبوددهنده نسبت به استفاده از بهبوددهنده‌ها به‌صورت مجزا نتایج نشان می‌دهد استفاده از سیکلوهگزان هم‌زمان با ۳و۱ دی‌اکسالان با غلظت ۴/۱ %wt در فشارهای پایین (۱۵ تا ۲۰ بار) شرایط



شکل (۱۵) داده‌های تعادلی سیستم آب+سیکلوهگزان (غلظت ۰/۴ %wt + ۳و۱ دی‌اکسالان) (با غلظت‌های ۴/۱، ۶/۴ و ۱۰/۲) دی‌اکسید کربن

بررسی آزمایش‌ها نشان می‌دهد، در فشارهای پایین (۱۵ تا ۲۰ بار) استفاده هم‌زمان سیکلوهگزان با غلظت‌های کمتر از ۳و۱ دی‌اکسالان تأثیر بهتری در بهبود شرایط ترمودینامیکی داشته است. در فشارهای بالاتر (۳۰ تا ۳۵ بار) استفاده هم‌زمان از هر دو بهبوددهنده با غلظت بالای ۳و۱ دی‌اکسالان باعث کاهش پایداری و شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات نسبت به استفاده هر یک از بهبوددهنده‌ها به‌صورت جداگانه می‌باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهد افزودن هر یک از بهبوددهنده باعث تبدیل ساختار هیدرات تشکیل شده از ساختار SI به ساختار SII شده است. همچنین استفاده هم‌زمان از دو بهبوددهنده در غلظت بالای ۳و۱ دی‌اکسالان باعث افزایش بی‌نظمی ساختار و کاهش پایداری آن می‌شود.

۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، به بررسی دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات دی‌اکسید کربن و تأثیر افزودن بهبوددهنده‌های سیکلوهگزان و ۳و۱ دی‌اکسالان پرداخته شد. در ابتدا تأثیر افزودن هر یک از بهبوددهنده‌ها به‌صورت مجزا بر دما و فشار تعادلی تشکیل هیدرات پرداخته شده و سپس تأثیر استفاده هم‌زمان دو بهبوددهنده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد استفاده از سیکلوهگزان به‌عنوان بهبوددهنده نامحلول در آب باعث بهبود شرایط ترمودینامیکی و افزایش ۲ درجه کلوین دمای تعادلی تشکیل هیدرات نسبت به حالت بدون افزودن بهبوددهنده شد. البته در فشارهای بیشتر افزایش

- [10] Q. Sun, Y.T. Kang, Review on CO_2 hydrate formation/dissociation and its cold energy application, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 62 (2016) 478–494.
- [11] H. Pahlavanzadeh, M. Khanlarkhani, A.H. Mohammadi, Clathrate hydrate formation in (methane, carbon dioxide or nitrogen + tetrahydropyran or furan + water) system: Thermodynamic and kinetic study, *J. Chem. Thermodyn.* 92 (2016) 168–174.
- [12] A.M. Gambelli, A. Di Schino, F. Rossi, Experimental characterization of CH_4 and CO_2 hydrates formation in presence of porous quartz and Cu gas-atomized particles: Thermodynamic analyses and evidences about the feasibility of CH_4/CO_2 reverse replacement, *Chem. Eng. Res. Des.* 186 (2022) 511–524.
- [13] J. Mok, W. Choi, S. Kim, J. Lee, Y. Seo, Salt-Induced Enhancement of Thermodynamic and Kinetic CO_2 Selectivity in $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ Hydrate Formation and its Significance for CO_2 Sequestration, *SSRN Electron. J.* (2022).
- [14] J. Romero, F. Ventura, J. Caixach, J. Rivera, L.X. Godé, J.M. Niñerola, Identification of 1,3-Dioxanes and 1,3-Dioxolanes as Malodorous Compounds at Trace Levels in River Water, Groundwater, and Tap Water, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 206–216.
- [15] H. TAJIMA, A. YAMASAKI, F. KIYONO, Energy consumption estimation for greenhouse gas separation processes by clathrate hydrate formation, *Energy.* 29 (2004) 1713–1729.
- [16] J.K.S. Sayani, M.S. Khan, S.R. Pedapati, B. Lal, Experimental investigation on the phase behaviour for gas hydrates in CO_2 rich gas mixtures & multiphase system, *Energy Reports.* 8 (2022) 14793–14804.
- [17] L. Jiao, R. Wan, Z. Wang, Experimental investigation of CO_2 hydrate formation in silica nanoparticle system under static conditions, *J. Cryst. Growth.* 583 (2022) 126539.
- [18] J.-P. Torré, D. Hailot, S. Rigal, R. de Souza Lima, D. C., B. J.-P., 1,3 Dioxolane versus tetrahydrofuran as promoters for CO_2 -hydrate formation: Thermodynamics properties, and kinetics in presence of sodium dodecyl sulfate, *Chem. Eng. Sci.* 126 (2015) 688–697.
- [19] G.D. Holder, J.H. Hand, Multiple-phase equilibria in hydrates from methane, ethane, propane and water mixtures, *AIChE J.* 28 (1982) 440–447.
- [20] Z.W. Ma, P. Zhang, H.S. Bao, S. Deng, Review of fundamental properties of CO_2 hydrates and CO_2 capture and separation using hydration method, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 53 (2016) 1273–1302.
- [21] N.N. Nguyen, A. V. Nguyen, Hydrophobic Effect on Gas Hydrate Formation in the Presence of Additives, *Energy & Fuels.* 31 (2017) 10311–10323.
- [22] E.D. Sloan Jr., C.A. Koh, C.A. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, CRC Press, 2007.

ترمودینامیکی تشکیل هیدرات را نسبت استفاده مجزای هر یک بهبود داد. در نهایت نتایج بررسی‌ها به خوبی نشان می‌دهد علی‌رغم انتظار استفاده هم‌زمان از دو بهبوددهنده لزوماً موجب بهبود شرایط ترمودینامیکی نسبت به استفاده هر یک از بهبود به‌تنهایی نداشته و این به دلیل افزایش بی‌نظمی ساختار هیدرات و متفاوت بودن اندازه حفرات در هنگام استفاده هم‌زمان از هر دو بهبوددهنده است. نتایج نشان می‌دهد با توجه به هزینه‌های بالای تأمین دمای پایین و فشار بالا به‌خصوص در مقیاس صنعتی و نیمه‌صنعتی، استفاده از بهبود دهنده‌ها می‌تواند دمای فرآیند را افزایش و فشار فرآیند را کاهش دهد. افزایش دمای و کاهش فشار می‌تواند هزینه‌های فرآیند را کاهش و توجیه‌پذیری اقتصادی فرآیند را بهبود دهد.

مراجع

- [1] J. Gholinezhad, A. Chapoy, B. Tohidi, Separation and capture of carbon dioxide from CO_2/H_2 syngas mixture using semi-clathrate hydrates, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 1747–1751.
- [2] S. Hejazi, H. Pahlavanzadeh, M. Manteghian, Experimental study and kinetic modeling on THF hydrate formation under a static electric field, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 95 (2021) 104162.
- [3] L. Fournaison, A. Delahaye, I. Chatti, GENERAL RESEARCH CO_2 Hydrates in Refrigeration Processes, *Carbon N. Y.* (2004) 6521–6526.
- [4] S. Rasi, J. Lantela, A. Veijanen, J. Rintala, Landfill gas upgrading with countercurrent water wash, *Waste Manag.* 28 (2008) 1528–1534.
- [5] Y.F. Makogon, Natural gas hydrates – A promising source of energy, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2 (2010) 49–59.
- [6] B.-B. Ge, X.-Y. Li, D.-L. Zhong, Y.-Y. Lu, Investigation of natural gas storage and transportation by gas hydrate formation in the presence of bio-surfactant sulfonated lignin, *Energy.* 244 (2022) 122665.
- [7] H.P. Veluswamy, A. Kumar, Y. Seo, J.D. Lee, P. Linga, A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates, *Appl. Energy.* 216 (2018) 262–285. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.059>.
- [8] H. Dashti, L. Zhehao Yew, X. Lou, Recent advances in gas hydrate-based CO_2 capture, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 23 (2015) 195–207.
- [9] A. Eslamimanesh, A.H. Mohammadi, D. Richon, P. Naidoo, D. Ramjugernath, Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies, *J. Chem. Thermodyn.* 46 (2012) 62–71.

- [30] H. Hassan, H. Pahlavanzadeh, Thermodynamic modeling and experimental measurement of semi-clathrate hydrate phase equilibria for CH₄ in the presence of cyclohexane (CH) and tetra-n-butyl ammonium bromide (TBAB) mixture, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 75 (2020) 103128.
- [31] S. Mohammadi, H. Pahlavanzadeh, A.H. Mohammadi, H. Hassan, S. Nouri, Hydrate Stability Conditions of CO₂ + TBAB + Cyclopentane + Water System: Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling, *J. Chem. Eng. Data.* 65 (2020) 4092–4099.
- [32] C.A. Koh, J. E. Dendy Sloan, Clathrate Hydrates of Natural Gases 3rd Edition, CRC Press, 2007.
- [33] M. Mooijer-van den Heuvel, R. Witteman, C. Peters, Phase behaviour of gas hydrates of carbon dioxide in the presence of tetrahydropyran, cyclobutanone, cyclohexane and methylcyclohexane, *Fluid Phase Equilib.* 182 (2001) 97–110.
- [23] A.G. Aregbe, Gas Hydrate—Properties, Formation and Benefits, *Open J. Yangtze Oil Gas.* 02 (2017) 27–44.
- [24] Y.-T. Seo, S.-P. Kang, H. Lee, Experimental determination and thermodynamic modeling of methane and nitrogen hydrates in the presence of THF, propylene oxide, 1,4-dioxane and acetone, *Fluid Phase Equilib.* 189 (2001) 99–110.
- [25] A.H. Mohammadi, D. Richon, Phase equilibria of binary clathrate hydrates of nitrogen+cyclopentane/cyclohexane/methyl cyclohexane and ethane+cyclopentane/cyclohexane/methyl cyclohexane, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 4936–4940.
- [26] D. Zhong, K. Ding, C. Yang, Y. Bian, J. Ji, Phase Equilibria of Clathrate Hydrates Formed with CH₄ + N₂ + O₂ in the Presence of Cyclopentane or Cyclohexane, *J. Chem. Eng. Data.* 57 (2012) 3751–3755.
- [27] E.D. Sloan, Introductory overview: Hydrate knowledge development, *Am. Mineral.* 89 (2004) 1155–1161.
- [28] C.B. Bavoh, B. Lal, H. Osei, K.M. Sabil, H. Mukhtar, A review on the role of amino acids in gas hydrate inhibition, CO₂ capture and sequestration, and natural gas storage, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 64 (2019) 52–71.
- [29] M. Pourranjbar, H. Pahlavanzadeh, A.H. Mohammadi, Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling of Hydrate Dissociation Conditions for Methane + TBAB + NaCl, MgCl₂, or NaCl-MgCl₂ + Water Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 23405–23416

Experimental investigation of the effect of cyclohexane and 1,3 dioxolane improvers on the thermodynamic conditions of carbon dioxide hydrate formation

Mohsen Gandomkar, Hassan Pahlavanzadeh*

Process Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, TarbiatModares University, Tehran, Iran

ABSTRACT

Growing energy demand and greenhouse gas emissions have led to various methods of supplying energy and reducing greenhouse gas emissions. The reduction of greenhouse gases can be achieved using gas hydrate. Researchers used cyclohexane and 1,3 dioxolane as promoters in this study to reduce costs and to improve thermodynamic conditions (an increase in equilibrium temperature and a decrease in equilibrium pressure). Results indicated that the addition of cyclohexane improved thermodynamic conditions and increased equilibrium temperature by 2 K. In addition, 1,3 dioxolane at 6.4 and 10.2 wt.% has increased the equilibrium temperature by 3.5 and 5 K, respectively. According to the findings, incorporating cyclohexane and 1,3 dioxolane at 4.1, 6.4, and 10.2 wt.% at low pressure of 15-20 bar, results in an elevation of the equilibrium temperature by 2.5, 3, and 4 K, respectively. However, at high-pressure ranges of 30-35 bar, the increase in equilibrium temperatures was relatively lower, with values of 1, 2.5, and 3 K, respectively.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: June 17, 2023

Received in revised form: September 14, 2023

Accepted: September 22, 2023

Key words:

Gas hydrate

Water-soluble improver

Water-insoluble improver

Cyclohexane

1-3 dioxolane

All right reserved.

* Corresponding author
pahlavzh@modares.ac.ir