

مقایسه کارایی قانون‌های اختلاط در پیش بینی تعادل فاز هیدرات گازی با استفاده از معادله حالت SW

مریم کرم‌الدین، فرشاد ورامینیان*⁺

سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

چکیده: در این پژوهش با به کارگیری مدل واندروالس - پلاتیو برای فاز جامد هیدرات و استفاده از معادله حالت SW برای فازهای بخار و مایع، فشار تشکیل هیدرات در مخلوط‌های گوناگون با سه قانون اختلاط واندروالس، قانون دانش و GNQ محاسبه شده و دقت این قانون‌های اختلاط با مقایسه نتیجه‌های به دست آمده و مقادیرهای تجربی، تعیین شده است. سامانه‌های مورد بررسی شامل مخلوط‌های دوجزئی (آب و متان)، (آب و اتان)، (آب و پروپان)، (آب و ایزو بوتان)، (آب و کربن دی اکسید)، (آب و نیتروژن) و (آب و هیدروژن سولفید) هستند. اثرهای متقابل دوتایی در هر مخلوط با استفاده از داده‌های تعادل دو فاز (بخار - مایع) بهینه شده و سپس محاسبه تعادل سه فاز (VLWH) با استفاده از ضریب‌های بهینه شده در هر قانون اختلاط، انجام شده است. مقایسه فشار محاسباتی تشکیل هیدرات با فشار آزمایشگاهی نشان می‌دهد که در بیشتر مخلوط‌ها در شرایط دمایی و فشاری مورد مطالعه، قانون GNQ با خطای متوسط ۷٪ از دقت بیشتری نسبت به دو قانون دانش و واندروالس، برخوردار است. بر اساس غلظت‌های تعادلی محاسبه شده برای متان در فاز مایع به نظر می‌رسد که قانون دانش برای پیش‌بینی کسرهای مولی اجزاء در فاز مایع از سایر قانون‌های اختلاط مناسب‌تر است. قانون دانش از آن جایی که اثر قطبیت مولکول آب را در نظر می‌گیرد، برای پیش‌بینی غلظت‌های تعادلی دقت بیشتری دارد.

واژه‌های کلیدی: قانون‌های اختلاط، معادله حالت SW، هیدرات گازی، تعادل سه فاز.

KEY WORDS: Mixing rules, SW Equation of state, Gas hydrate, Three phase equilibria.

مقدمه

مشکلاتی را نیز در صنعت نفت و گاز ایجاد کند. گاهی بروز این پدیده در خطوط انتقال جریان گاز موجب مشکلاتی از جمله بسته شدن مسیر و گاهی انفجار لوله انتقال جریان می‌شود [۳، ۲]. به دلیل مشکلات ناشی از تشکیل هیدرات در خطوط انتقال گاز، دانستن شرایط تعادلی تشکیل هیدرات برای جلوگیری از ایجاد آن امری مهم و لازم به نظر می‌رسد. در زمینه تعادل فاز هیدرات گازی، کارهای مختلفی در رابطه با مدل‌سازی

براساس مطالعه‌های انجام شده توسط پژوهشگران برای تشکیل هیدرات برقراری شرایطی چون وجود آب به صورت فاز مایع (یا یخ)، وجود ملکول‌های کوچک گازی (نظیر متان، کربن دی اکسید و ...) و فشار بالا و دمای پایین فاز گاز گریز ناپذیر است [۱]. امروزه هیدرات گازی به‌عنوان یک منبع انرژی مهم برای جایگزینی سوخت‌های دیگر و همچنین به‌عنوان یک روش برای حمل و نقل ارزان‌تر گاز طبیعی مورد توجه قرار گرفته است. البته تشکیل هیدرات گازی می‌تواند

+E-mail: fvaraminian@semnan.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

برای تعیین a ، رابطه خطی مرتبه دوم و برای تعیین جملات b و ω ، رابطه خطی مرتبه اول به کار رفته است.

$$a_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^{\text{NC}} \sum_{j=1}^{\text{NC}} x_i x_j a_{ij} (\lambda - k_{ij}) \quad (3)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{\lambda/2}$$

$$b_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^{\text{NC}} x_i b_i \quad (4)$$

$$\omega_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^{\text{NC}} x_i \omega_i \quad (5)$$

در فرایند تشکیل هیدرات به دلیل وجود مولکول آب، بایستی اثرهای قطبیت این مولکول را در نظر گرفت. از آنجایی که قانون‌های اختلاط کلاسیک برای توصیف فازهایی که حاوی ملکول‌های قطبی هستند چندان موفق نیست، بنابراین دانش و همکاران، پارامتر a را در مخلوط به صورت زیر بیان کردند [۶]:

$$a = a^C + a^A \quad (6)$$

a^C همان قانون اختلاط معمول واندروالس (معادله ۳)، و a^A معرف نیروهای نامتجان در مخلوط است و هرگاه درجه حرارت زیاد باشد، به گونه‌ای که رفتار مخلوط گازی به صورت ایده‌آل درآید، مقدار آن ناچیز خواهد بود. از سوی دیگر هرگاه ماده قطبی‌ای در مخلوط وجود نداشته باشد، باید مقدار آن صفر و به دلایل ترمودینامیکی مستقل از فشار نیز باشد. این قانون توسط دانش و همکاران به صورت معادله (۷) پیشنهاد شده است [۶].

$$a^A = \sum_{P=1}^{\text{NPOLAR}} x_P^2 \sum_{i=1}^{\text{NC}} x_i a_{Pi} I_{Pi} \quad (7)$$

که P اندیس ماده قطبی و $a_{Pi} = (a_i a_p)^{\lambda/2}$ است. I_{Pi} ضریب تصحیح کننده‌ای است که بین مولکول i و مولکول قطبی P به کار می‌رود. با توجه به این که با افزایش دما مقدار آن کاهش می‌یابد، معادله (۸) برای آن به کار می‌رود [۶].

$$I_{Pi} = I_{Pi}^0 - I_{Pi} (T - T_0) \quad (8)$$

که T_0 ، نقطه انجماد آب بر حسب درجه حرارت کلونین است. و $I_{ii} = 0$ و $I_{ij} = I_{ji}$.

قاعده اختلاط دیگری که در این کار مورد استفاده قرار گرفته است، قانون GNQ^(۱) است. این قانون، قاعده‌ای سه پارامتری است که

ترمودینامیکی فازهای (مایع - بخار - جامد) در حال تعادل انجام شده است. در مقاله‌های قبلی، نقش معادلات حالت در پیش بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات مورد بررسی قرار گرفت [۴، ۵]، و در این مقاله، تأثیر قانون‌های اختلاط گوناگون بررسی شده است. در این پژوهش شرایط تشکیل هیدرات در هفت مخلوط دوتایی (آب و متان)، (آب و اتان)، (آب و پروپان)، (آب و ایزو بوتان)، (آب و کربن دی اکسید)، (آب و نیتروژن) و (آب و هیدروژن سولفید) با قانون‌های اختلاط گوناگون پیش بینی شده است.

بخش نظری

مدل سازی

شرط تعادل در یک سامانه چند فاز - چند جزیی، برابری فوگاسیته‌های تمامی اجزاء در فازهای مختلف آن سامانه است. از این رو در مخلوط حاوی هیدرات در شرایط تعادل سه فاز (VLWH)، فوگاسیته یک جزء بایستی در سه فاز گاز، مایع و جامد هیدرات برابر باشد.

برای تعیین فوگاسیته اجزاء در فازهای مایع و گاز می‌توان از دو روش $(\phi-\phi)$ و یا $(\gamma-\phi)$ استفاده کرد که در این کار، روش $(\phi-\phi)$ مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش بایستی معادله حالت و قانون اختلاط مناسب با آن را به کار برد.

نتیجه‌های به دست آمده در سایر مقاله‌ها، نشان می‌دهد که در میان شش معادله حالت درجه سه VPT ، PR ، SRK ، NM ، SW و $YU-LU$ ، معادله SRK و SW با دقت به تقریب یکسانی، در هفت مخلوط دوتایی مورد بررسی کمترین میزان خطا را دارند [۴]. از این رو برای بررسی دقت قانون‌های اختلاط از معادله حالت SW استفاده شده که به صورت معادله (۱) قابل بیان است [۶]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + (1 + 3\omega)bv - 3\omega b^2} \quad (1)$$

مقادیر a و b در عبارت هستند از:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (2)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$$

جزئیات روابط معادله حالت SW در منابع موجود است [۵]. برای بررسی تأثیر قانون‌های اختلاط بر پیش بینی شرایط تشکیل، از سه قانون اختلاط واندروالس، دانش و قانون GNQ استفاده شده است. در قانون واندروالس که یک قانون اختلاط کلاسیک است،

(۱) General Non Quadratic

جدول ۱- ضریب‌های بهینه شده پتانسیل کی‌هارا برای مخلوط‌های مورد مطالعه [۱۱].

همزن	a(A°)	σ(A°)	$\frac{\epsilon}{k}$ (۱/K)	ساختار
متان	۰٫۲۹۵	۳٫۲۵۱۲	۱۵۳٫۶۹	I
اتان	۰٫۴۸۸	۳٫۴۳۱۵	۱۸۳٫۳۲	I
پروپان	۰٫۷۳۰	۳٫۴۹۰۰	۱۸۹٫۲۷	II
ایزو بوتان	۰٫۷۹۸	۳٫۶۰۰۰	۲۰۹٫۵۸	II
CO _۲	۰٫۷۵۳	۲٫۹۰۴۰	۱۷۱٫۹۷	I
N _۲	۰٫۳۳۵	۳٫۲۱۷۱	۱۲۸٫۳۹	II
H _۲ S	۰٫۷۱۷	۲٫۸۷۷۰	۲۱۰٫۵۰	I

جدول ۲- مقدارهای k_{ij} بهینه شده قانون اختلاط واندروالس در معادله SW.

مخلوط	k _{۱۲}
CH _۴ -H _۲ O	-۰٫۴۸۲۷۵
C _۲ H _۶ -H _۲ O	-۰٫۳۰۷۹۴
C _۳ H _۸ -H _۲ O	-۰٫۳۳۲۸۰
iC _۴ H _{۱۰} -H _۲ O	-۰٫۳۸۶۳۹
CO _۲ -H _۲ O	-۰٫۱۶۸۵۱
N _۲ -H _۲ O	-۰٫۸۸۴۱۴
H _۲ S-H _۲ O	-۰٫۰۶۵۱۴

در هر سیستم بر اساس کمینه‌سازی اختلاف میان داده‌های تجربی و مقدارهای پیش‌بینی شده به دست آمده است. تابع هدف برای انجام محاسبات بهینه‌سازی به صورت معادله (۱۱) در نظر گرفته شده که مجموع اختلاف فشار و کسر مولی فاز مایع میان مقدارهای تجربی و محاسباتی است. ضرایب w_۱ و w_۲ در معادله (۱۱) مقدارهای وزنی هستند و در محاسبه‌های هم‌ارز در نظر گرفته شده و مقدار یک برای آنها منظور شده است.

$$O.F = w_1 \sum_{i=1}^{NP} \frac{|p_i^{cal} - p_i^{exp}|}{p_i^{exp}} + w_2 \sum_{i=1}^{NP} \frac{|x_i^{cal} - x_i^{exp}|}{x_i^{exp}} \quad (11)$$

نتیجه‌های محاسبات بهینه‌سازی برای ضریب متقابل دوتایی قانون اختلاط واندروالس (k_{ij}) در معادله حالت SW در جدول ۲ آورده شده است.

به صورت مرتبه دوم بیان نمی‌شود. شکل کلی این قانون برای مقدار a و b به صورت رابطه واندروالس است اما ضریب متقاطع a_{ij} به صورت معادله (۹) بیان می‌شود [۷].

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad , \quad k_{ij} = \delta_i x_i + \delta_j x_j \quad (9)$$

مقدارهای b و ω در مخلوط در هر سه قانون اختلاط مورد استفاده مطابق با معادله کلاسیک (۴) و (۵) به کار رفته‌اند. تمامی مدل‌های در دسترس برای پیش‌بینی خواص فاز هیدرات از مدل ساخته شده واندروالس - پلاتیو، استفاده می‌کنند که اصلاحاتی در آن صورت گرفته است. با توجه به برابری پتانسیل شیمیایی اجزاء در فازهای هیدرات و مایع در حال تعادل، می‌توان رابطه، $\mu_W^H = \mu_W^L$ ، را برای پتانسیل شیمیایی آب نوشت. در شرایط تعادلی معادله (۱۰) برقرار خواهد بود [۸، ۹]:

$$\frac{\Delta \mu_w^0}{RT} - \int_{T_c}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-L}}{RT^2} dT + \int_{P_c}^P \frac{\Delta v_w^{\beta-L}}{RT} dP - \ln(\gamma_w x_w) \quad (10)$$

$$= \sum_{m=1}^{N_{cavity}} v_m \ln \left(1 + \sum_{j=1}^{NH} C_{jm} f_j \right)$$

برقراری این تساوی، شرط لازم برای انجام محاسبات تعادل فازی است. از نتیجه‌های محاسبه، مقدارهای فشار تعادلی و کسرهای مولی فاز مایع، گاز و هیدرات به دست می‌آید. از کمیت دما به عنوان کمیت معلوم استفاده شده است [۱۰].

ضرایب لانگمور با استفاده از نظریه لنارد - جونز - دوانشایر محاسبه می‌شود [۱]. برای تعیین ضرایب لانگمور، به مقدارهای بهینه شده تابع پتانسیل کی‌هارا نیاز است که این مقدارها در جدول ۱، آمده است. مقدارهای $\Delta h_w^{\beta-L}$ و $\Delta v_w^{\beta-L}$ از معادله‌های ارائه شده توسط هولدر به دست می‌آید [۹].

نتیجه‌های بهینه‌سازی

در مدل‌سازی هر یک از قانون‌های اختلاط، ابتدا بایستی ضریب‌های اثر متقابل در هر مخلوط تعیین شود. برای این منظور ابتدا با انجام محاسبات بهینه‌سازی مبتنی بر برازش داده‌های تجربی تعادل فازی، این ضرایب برای هر قانون اختلاط در معادله حالت SW به دست آمده است.

در این مقاله از داده‌های تعادل دو فازی (بخار - مایع) مخلوط اجزاء با آب به عنوان مقدارهای تجربی استفاده شده و ضریب‌های متقابل بهینه

جدول ۴- مقادارهای δ_i بهینه شده قانون اختلاط GNQ در معادله SW

مخلوط	δ_1	δ_2
CH _۴ -H _۲ O	۰٫۱۲۴۸۰	۰٫۰۹۵۳۴
C _۲ H _۶ -H _۲ O	۰٫۳۶۱۹۳	۰٫۰۹۰۱۱
C _۲ H _۸ -H _۲ O	۰٫۲۰۱۹۳	۰٫۱۱۱۳۷
iC _۴ H _{۱۰} -H _۲ O	۱٫۶۱۷۱۴	۰٫۱۳۳۴۸
CO _۲ -H _۲ O	۰٫۰۱۷۶۲	۰٫۰۵۸۰۵
N _۲ -H _۲ O	۰٫۰۶۷۰۸	۰٫۱۱۲۱۱
H _۲ S-H _۲ O	۰٫۰۳۰۸۷	۰٫۰۲۶۶۸

جدول ۳- مقادارهای $k_{۲۱}$ و $I_{۲۱}$ بهینه شده قانون اختلاط دانش در معادله SW

مخلوط	$k_{۲۱}$	$I_{۲۱}$	$I_{۲۱}^{۱.۰۴}$
CH _۴ -H _۲ O	۰٫۴۵۳۲۴	۱٫۹۴۹۵۶	۷۶٫۳۹۰
C _۲ H _۶ -H _۲ O	۰٫۶۳۸۴۲	۱٫۹۲۵۰۰	۳۸٫۴۸۰
C _۲ H _۸ -H _۲ O	۰٫۶۶۱۸۷	۱٫۹۸۲۱۹	۳۸٫۰۳۰
iC _۴ H _{۱۰} -H _۲ O	۰٫۴۱۲۱۱	۱٫۶۰۱۷۶	۵۱٫۹۹۴
CO _۲ -H _۲ O	۰٫۲۴۵۴۴	۰٫۸۷۶۱۱	۲۵٫۱۲۸
N _۲ -H _۲ O	۰٫۱۷۹۲۵	۲٫۲۴۳۱۰	۷۸٫۴۸۰
H _۲ S-H _۲ O	۰٫۱۲۶۸۳	۰٫۴۴۰۵۳	۱۵٫۶۷۷

با توجه به مقادارهای خطای به دست آمده در جدول ۶ و ۷ ملاحظه می شود که در میان سه قانون اختلاط واندروالس، دانش و GNQ، قاعده اختلاط واندروالس با ۱۰٪ کمترین خطا را برای پیش بینی فشار تعادلی و قانون دانش با ۸٫۶۷٪، کمترین خطا را برای پیش بینی کسرهای مولی فاز مایع دارد.

نمودار تعادلی فشار - دمای هیدرات متان با معادله SW در شکل ۱ و نمودار حلالیت متان در فاز مایع بر حسب دما در شکل ۲ رسم شده است. همان گونه که از شکل ۱ مشخص است، قانون GNQ تا دمای ۲۸۵/۹ کلوین دقت خوبی داشته اما در دماها و فشارهای بالاتر، به شدت خطای منفی دارد.

شکل ۲ نشان می دهد که روند پیش بینی غلظت های تعادلی فاز مایع با قوانین واندروالس و GNQ مشابه است اما قانون دانش با کمترین میزان خطا، با آنها تفاوت قابل توجهی دارد.

محاسبه ها برای مخلوط هیدرات اتان در محدوده دمایی ۲۷۳٫۷ تا ۲۸۶٫۵ کلوین انجام شده است. نتیجه های به دست آمده نشان می دهد، در میان قانون های اختلاط، قانون GNQ با ۵٫۳۹٪ خطا کمترین میزان خطا را دارد. این روند در نمودار تعادلی شکل ۳ دیده می شود.

در شکل ۴ کسرهای مولی فاز مایع با استفاده از قانون های دانش، واندروالس و GNQ با یکدیگر مقایسه شده است. پیش بینی به دست آمده از دو قانون واندروالس و GNQ به هم نزدیک است. محاسبات تعادل سه فاز برای مخلوط (پروپان - آب) نیز در بازه ی دمایی ۲۷۳٫۲ تا ۲۷۸٫۴ کلوین با چند قانون اختلاط و معادله حالت SW انجام شده است. قانون GNQ با ۳٫۲۹٪ خطا،

در قانون اختلاط دانش سه ضریب $k_{۲۱}$ ، $I_{۲۱}$ و $I_{۲۱}^{۱.۰۴}$ به عنوان ضریب های متقابل وجود دارند که مقادارهای بهینه به دست آمده برای معادله حالت SW در جدول ۳ ارایه شده است.

برای محاسبه ضریب برهم کنش دوتایی، $k_{۲۱}$ ، در قاعده اختلاط GNQ به تعیین مقدار δ_i برای هر جزء در مخلوط نیاز است. این مقادارهای بهینه نیز با استفاده از اطلاعات تعادلی دوفازی برای هر سیستم در معادله حالت SW محاسبه شده و نتیجه های مربوطه در جدول ۴ ارایه شده است. اندیس ۱ به جزء گازی و اندیس ۲ به آب اشاره دارد.

نتیجه های به دست آمده از محاسبه های تعادلی

با در نظر گرفتن ضریب های بهینه محاسبه شده برای معادله SW در هر یک از قانون های اختلاط، محاسبه های تعادل سه فاز برای هفت مخلوط دوتایی نام برده در شرایط تشکیل هیدرات انجام شده است. جزئیات نتیجه های تعادلی به دست آمده برای مخلوط (متان - آب) در بازه ی دمایی ۲۶۲٫۴ تا ۳۲۰٫۱ کلوین در جدول های ۶ و ۷ آمده است.

درصد خطای فشار تعادلی به طور متوسط در هر مخلوط از معادله (۱۲) به دست می آید.

$$\overline{\text{Error}} = \frac{1}{\text{NP}} \sum_{i=1}^{\text{NP}} \left| \frac{P_i^{\text{cal}} - P_i^{\text{exp}}}{P_i^{\text{exp}}} \right| \quad (12)$$

داده های تعادلی (بخار - مایع) مورد استفاده در محاسبه های بهینه سازی در جدول ۵ ارایه شده اند.

جدول ۵ - داده‌های تعادل دو فاز بخار - مایع مخلوط‌های دوجزئی برای انجام محاسبه‌های بهینه‌سازی.

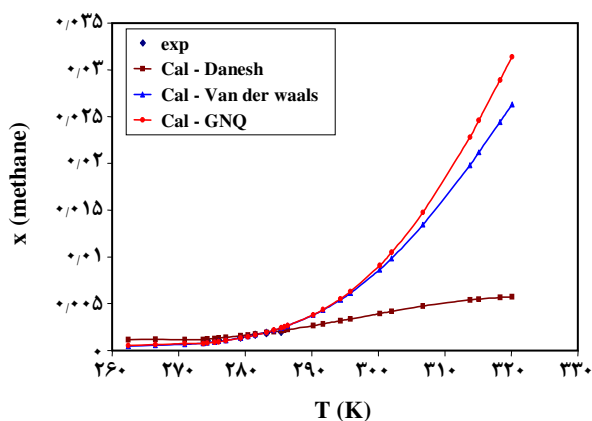
مخلوط	T بازه‌ی (K)	P بازه‌ی (bar)	بازه‌ی x_1	تعداد نقطه‌ها	مرجع
CH ₄ -H ₂ O	۲۷۴٫۲۹-۲۷۴٫۴۸	۱۵٫۰۵-۲۸٫۰۶	۰٫۰۰۰۵۹۲-۰٫۰۰۰۹۶۰	۹	[۱۲]
	۲۸۳٫۳۷	۱۷٫۶۵-۷۰٫۴۶	۰٫۰۰۰۵۶۲-۰٫۰۰۱۸۵۱	۵	
	۲۸۵٫۳۷-۲۸۵٫۶۸	۲۳٫۳۱-۹۰٫۸۲	۰٫۰۰۰۶۵۶-۰٫۰۰۲۰۰۲	۵	
C ₂ H ₆ -H ₂ O	۲۷۳٫۰۰-۳۲۳٫۰۰	۶٫۶۰	۰٫۰۰۰۲۷۰-۰٫۰۰۰۷۱۰۰	۱۰	[۱۳]
C ₃ H ₈ -H ₂ O	۲۸۵٫۲۲	۴۲٫۵۸-۸۴٫۳۳	۰٫۰۰۰۲۹۰-۰٫۰۰۰۲۹۶	۲	[۱۴]
	۳۱۰٫۷۷	۴۹۶-۱۰۵٫۶۵	۰٫۰۰۰۲۱۵-۰٫۰۰۰۰۸۶	۵	
	۳۲۹٫۱۱	۱۲٫۹۷-۸۲٫۷۴	۰٫۰۰۰۱۴۹-۰٫۰۰۰۲۲۴	۲	
	۳۴۹٫۶۶	۱۲٫۴۹-۲۱٫۱۸	۰٫۰۰۰۱۱۴-۰٫۰۰۰۱۷۶	۲	
	۳۶۰٫۷۷	۹٫۰۴-۲۴٫۷۷	۰٫۰۰۰۰۷۹-۰٫۰۰۰۱۹۶	۳	
iC ₄ H ₁₀ -H ₂ O	۲۷۳-۲۷۶٫۰۰	۱٫۱۰-۱٫۷۰	-	۱۰	[۱۳]
CO ₂ -H ₂ O	۲۷۴٫۰۰	۱۰٫۰۰-۱۵٫۰۰	۰٫۰۱۱۴۹۰-۰٫۰۱۶۲۵۵	۲	[۱۵]
	۲۸۴٫۰۰	۱۰٫۰۰-۳۰٫۰۰	۰٫۰۰۸۵۲۶-۰٫۰۲۱۲۳۰	۳	
	۲۸۸٫۵۵-۳۰۲٫۴۴	۵۰٫۶۹-۵۵٫۱۸	۰٫۰۲۰۳۰۰-۰٫۰۲۵۸۰۰	۳	
	۳۰۴٫۰۵	۲۵٫۳۴-۵۰٫۶۹	۰٫۰۱۰۵۶۰-۰٫۰۱۸۱۷۰	۲	
	۳۴۸٫۰۰	۲۵٫۳۴-۱۰۷٫۳۹	۰٫۰۰۵۴۲۰-۰٫۰۱۶۱۶۰	۳	
	۳۹۴٫۱۱	۵۰٫۶۹-۲۰۲٫۷۸	۰٫۰۰۷۳۱۰-۰٫۰۲۰۵۰۰	۳	
N ₂ -H ₂ O	۲۷۲٫۰۰-۳۰۶٫۰۰	۱۴۰٫۰۰-۳۳۰٫۰۰	-	۲۱	[۱۶ - ۱۸]
H ₂ S-H ₂ O	۲۹۸٫۱۶	۵٫۰۳-۷٫۹۷	۰٫۰۰۹۱۲۰-۰٫۰۱۴۶۹۰	۳	[۱۹]
	۳۰۸٫۲۰	۴٫۸۳-۲۴٫۸۳	۰٫۰۰۶۶۹۰-۰٫۰۳۴۰۱۰	۶	
	۳۱۸٫۲۱	۵٫۰۷-۳۰٫۹۴	۰٫۰۰۵۸۱۰-۰٫۰۳۵۰۷۰	۶	
	۳۲۸٫۲۸	۴٫۹۷-۳۰٫۳۴	۰٫۰۰۴۹۶۰-۰٫۰۲۹۵۰۰	۶	
	۳۳۸٫۳۴	۵٫۰۹-۳۳٫۷۰	۰٫۰۰۴۳۵۰-۰٫۰۲۸۸۲۰	۶	

جدول ۶- نتایج محاسبه فشار تعادلی با استفاده از معادله حالت SW و قانون اختلاط واندروالس، دانش و GNQ برای سیستم متان (۱) و آب (۲).

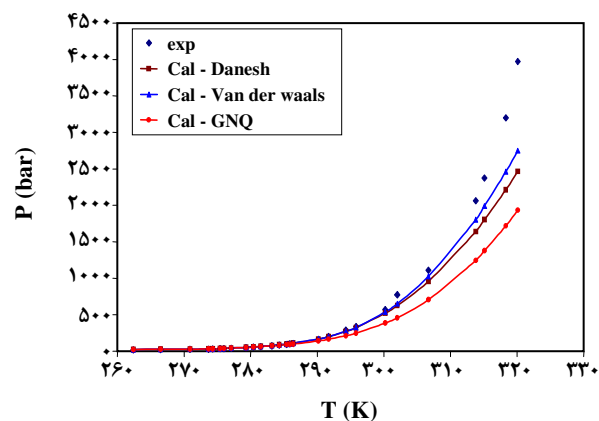
داده‌های تجربی		قانون اختلاط دانش		قانون اختلاط واندروالس		قانون اختلاط GNQ	
T^{exp} (K)	p^{exp} (bar)	p^{cal} (bar)	P خطای (%)	p^{cal} (bar)	P خطای (%)	p^{cal} (bar)	P خطای (%)
۲۶۲٫۴	۱۷٫۹	۲۱٫۳	۱۸٫۹۹	۲۱٫۳	۱۸٫۹۹	۲۱٫۵	۲۰٫۱۱
۲۶۶٫۵	۲۰٫۸	۲۳٫۷	۱۳٫۹۴	۲۳٫۷	۱۳٫۹۴	۲۴٫۲	۱۶٫۳۴
۲۷۰٫۹	۲۳٫۹	۲۶٫۷	۱۱٫۷۱	۲۶٫۸	۱۲٫۱۳	۲۶٫۹	۱۲٫۵۵
۲۷۳٫۷	۲۷٫۷	۳۰٫۳	۹٫۳۸	۳۰٫۳	۹٫۳۸	۲۹٫۵	۶٫۴۹
۲۷۴٫۳	۲۹٫۰	۳۲٫۱	۱۰٫۶۸	۳۲٫۱	۱۰٫۶۸	۳۱٫۱	۷٫۲۴
۲۷۵٫۴	۳۲٫۴	۳۵٫۶	۹٫۸۷	۳۵٫۶	۹٫۸۷	۳۴٫۴	۶٫۱۷
۲۷۶٫۰	۳۳٫۴	۳۷٫۷	۱۲٫۸۷	۳۷٫۷	۱۲٫۸۷	۳۶٫۳	۸٫۶۸
۲۷۷٫۱	۳۸٫۱	۴۱٫۹	۹٫۹۷	۴۱٫۹	۹٫۹۷	۴۰٫۲	۵٫۵۱
۲۷۹٫۳	۴۷٫۷	۵۱٫۸	۸٫۵۹	۵۱٫۸	۸٫۵۹	۴۹٫۲	۳٫۱۴
۲۸۰٫۴	۵۳٫۵	۵۷٫۷	۷٫۸۵	۵۷٫۷	۷٫۸۵	۵۴٫۵	۱٫۸۶
۲۸۱٫۵	۶۰٫۶	۶۴٫۴	۶٫۲۷	۶۴٫۴	۶٫۲۷	۶۰٫۳	۰٫۴۹
۲۸۳٫۲	۷۱٫۰	۷۶٫۵	۷٫۷۴	۷۶٫۵	۷٫۷۴	۷۰٫۸	۰٫۲۸
۲۸۴٫۳	۸۱٫۲	۸۵٫۷	۵٫۵۴	۸۵٫۸	۵٫۶۶	۷۸٫۶	۳٫۲۰
۲۸۵٫۴	۹۱٫۹	۹۶٫۳	۴٫۷۸	۹۶٫۴	۴٫۸۹	۸۷٫۲	۵٫۱۱
۲۸۵٫۹	۹۷٫۸	۱۰۱٫۷	۳٫۹۸	۱۰۱٫۸	۴٫۰۸	۹۱٫۵	۶٫۴۴
۲۸۶٫۴	۱۰۵٫۷	۱۰۷٫۴	۱٫۶۰	۱۰۷٫۵	۱٫۷۰	۹۶٫۰	۹٫۱۷
۲۹۰٫۲	۱۵۹٫۰	۱۶۵٫۲	۳٫۸۹	۱۶۵٫۸	۴٫۲۷	۱۳۹٫۴	۱۲٫۳۲
۲۹۱٫۷	۲۰۱٫۱	۱۹۷٫۳	۱٫۸۸	۱۹۸٫۴	۱٫۳۴	۱۶۲٫۱	۱۹٫۳۹
۲۹۴٫۳	۲۸۵٫۷	۲۶۸٫۹	۵٫۸۸	۲۷۱٫۸	۴٫۸۶	۲۱۱٫۹	۲۵٫۸۳
۲۹۵٫۸	۳۳۸٫۰	۳۲۰٫۶	۵٫۱۴	۳۲۵٫۵	۳٫۶۹	۲۴۶٫۱	۳۷٫۱۸
۳۰۰٫۲	۵۶۹٫۰	۵۲۰٫۵	۸٫۵۲	۵۳۸٫۵	۵٫۳۶	۳۸۲٫۹	۳۲٫۵۳
۳۰۲٫۰	۷۷۵٫۰	۶۲۴٫۳	۱۹٫۴۴	۶۵۱٫۸	۱۵٫۸۹	۴۵۷٫۷	۴۰٫۹۴
۳۰۶٫۷	۱۱۰۸٫۰	۹۵۹٫۲	۱۳٫۴۲	۱۰۲۵٫۶	۷٫۴۳	۷۰۵٫۸	۳۶٫۲۹
۳۱۳٫۷	۲۰۶۳٫۰	۱۶۳۹٫۵	۲۰٫۵۲	۱۸۰۲٫۳	۱۲٫۶۳	۱۲۴۳٫۳	۳۶٫۷۳
۳۱۵٫۱	۲۳۷۵٫۰	۱۸۰۳٫۱	۲۴٫۰۸	۱۹۸۹٫۹	۱۶٫۲۱	۱۳۷۷٫۲	۴۲٫۰۱
۳۱۸٫۳	۳۱۹۷٫۰	۲۲۱۳٫۰	۳۰٫۷۷	۲۴۵۹٫۷	۲۳٫۰۶	۱۷۱۸٫۵	۴۶٫۲۴
۳۲۰٫۱	۳۹۷۰٫۰	۲۴۶۶٫۴	۳۷٫۸۷	۲۷۴۹٫۱	۳۰٫۷۵	۱۹۳۲٫۸	۵۱٫۳۱
		Error = ۱۱٫۶۷%		Error = ۱۰٫۰۰%		Error = ۱۸٫۰۲%	

جدول ۷- نتیجه‌های محاسبه غلظت‌های تعادلی فاز مایع با استفاده از معادله حالت SW و قانون اختلاط واندروالس، دانش و GNQ برای سیستم متان (۱) و آب (۲).

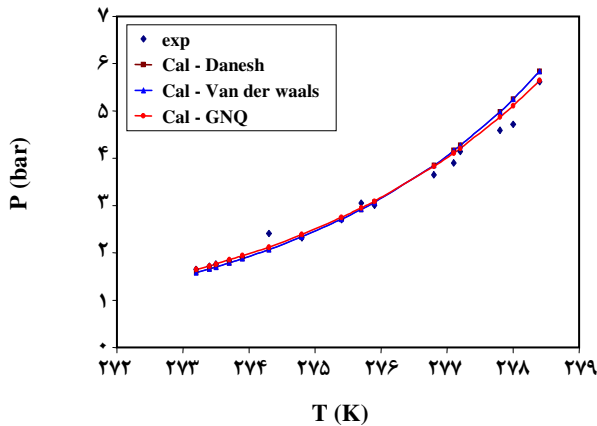
داده های تجربی		قانون اختلاط دانش		قانون اختلاط واندروالس		قانون اختلاط GNQ	
T^{exp} (K)	x_1^{exp}	x_1^{cal}	x_1 خطای (%)	x_1^{cal}	x_1 خطای (%)	x_1^{cal}	x_1 خطای (%)
۲۶۲٫۴	-	۰٫۰۰۱۱۶۰	-	۰٫۰۰۰۴۶۳	-	۰٫۰۰۰۵۲۲	-
۲۶۶٫۵	-	۰٫۰۰۱۱۹۷	-	۰٫۰۰۰۵۴۹	-	۰٫۰۰۰۶۴۹	-
۲۷۰٫۹	-	۰٫۰۰۱۱۴۸	-	۰٫۰۰۰۶۵۹	-	۰٫۰۰۰۷۳۲	-
۲۷۳٫۷	-	۰٫۰۰۱۱۷۲	-	۰٫۰۰۰۷۷۳	-	۰٫۰۰۰۷۴۱	-
۲۷۴٫۳	۰٫۰۰۱۰۷۰	۰٫۰۰۱۲۰۹	۱۲٫۹۹	۰٫۰۰۰۸۲۱	۲۳٫۲۷	۰٫۰۰۰۷۸۹	۲۶٫۲۶
۲۷۵٫۴	-	۰٫۰۰۱۲۷۸	-	۰٫۰۰۰۹۱۷	-	۰٫۰۰۰۸۸۴	-
۲۷۶٫۰	۰٫۰۰۱۱۴۰	۰٫۰۰۱۳۱۸	۱۵٫۶۱	۰٫۰۰۰۹۷۳	۱۴٫۶۴	۰٫۰۰۰۹۴۰	۱۷٫۵۴
۲۷۷٫۱	-	۰٫۰۰۱۳۹۴	-	۰٫۰۰۱۰۸۵	-	۰٫۰۰۱۰۵۲	-
۲۷۹٫۳	۰٫۰۰۱۳۸۰	۰٫۰۰۱۵۵۸	۱۲٫۸۹	۰٫۰۰۱۳۴۸	۲٫۳۱	۰٫۰۰۱۳۱۶	۴٫۶۳
۲۸۰٫۴	-	۰٫۰۰۱۶۴۷	-	۰٫۰۰۱۵۰۱	-	۰٫۰۰۱۴۶۹	-
۲۸۱٫۵	۰٫۰۰۱۷۰۰	۰٫۰۰۱۷۴۱	۲٫۳۵	۰٫۰۰۱۶۷۰	۱٫۷۶	۰٫۰۰۱۶۴۰	۳٫۵۲
۲۸۳٫۲	۰٫۰۰۱۸۵۰	۰٫۰۰۱۸۹۶	۲٫۴۸	۰٫۰۰۱۹۶۷	۶٫۳۲	۰٫۰۰۱۹۴۱	۴٫۹۱
۲۸۴٫۳	-	۰٫۰۰۲۰۰۳	-	۰٫۰۰۲۱۸۵	-	۰٫۰۰۲۱۶۲	-
۲۸۵٫۴	۰٫۰۰۲۰۰۰	۰٫۰۰۲۱۱۵	۵٫۷۵	۰٫۰۰۲۴۲۵	۲۱٫۲۵	۰٫۰۰۲۴۰۷	۲۰٫۳۵
۲۸۵٫۹	-	۰٫۰۰۲۱۶۸	-	۰٫۰۰۲۵۴۲	-	۰٫۰۰۲۵۲۷	-
		Error = ۸٫۶۷%		Error = ۱۱٫۵۹%		Error = ۱۲٫۸۶%	



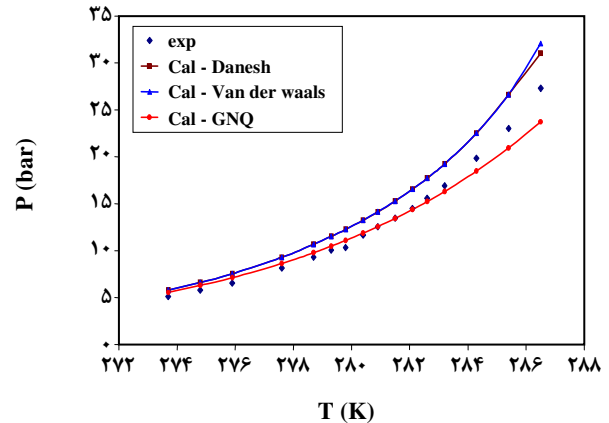
شکل ۲- مقایسه مقادیرهای محاسباتی کسر مولی متان در فاز مایع با استفاده از معادله حالت SW و سه قانون اختلاط دانش، واندروالس و GNQ با داده‌های تجربی.



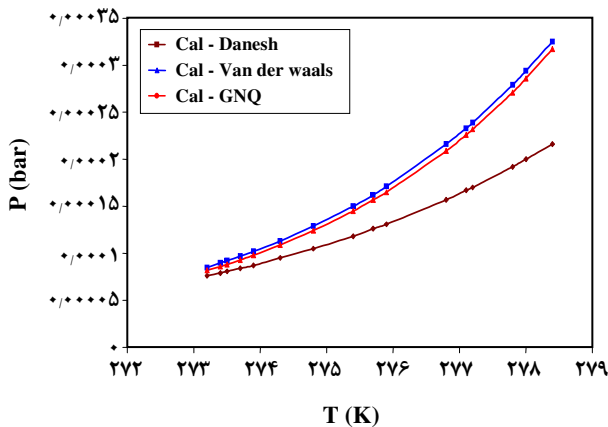
شکل ۱- نمودار تعادل سه فازی هیدرات متان با استفاده از معادله حالت SW و سه قانون اختلاط دانش، واندروالس و GNQ و مقایسه با مقادیرهای تجربی.



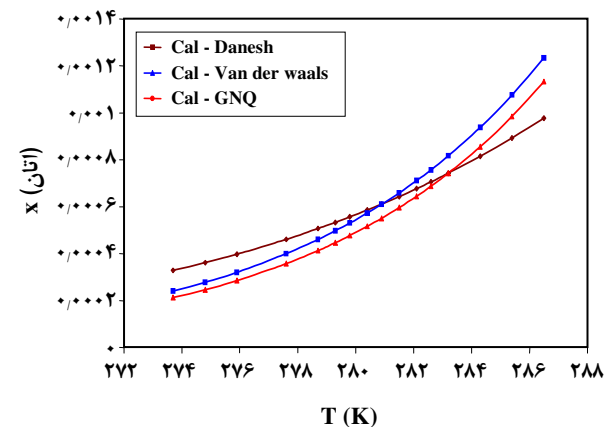
شکل ۵ - نمودار تعادل سه فازی هیدرات پروپان با استفاده از معادله حالت SW و سه قانون اختلاط دانش، واندروالس و GNQ و مقایسه با مقادارهای تجربی.



شکل ۳- نمودار تعادل سه فازی هیدرات اتان با استفاده از معادله حالت SW و سه قانون اختلاط دانش، واندروالس و GNQ و مقایسه با مقادارهای تجربی.



شکل ۶- مقایسه مقادارهای محاسباتی کسر مولی پروپان در فاز مایع با استفاده از معادله حالت SW و سه قانون اختلاط دانش، واندروالس و GNQ.

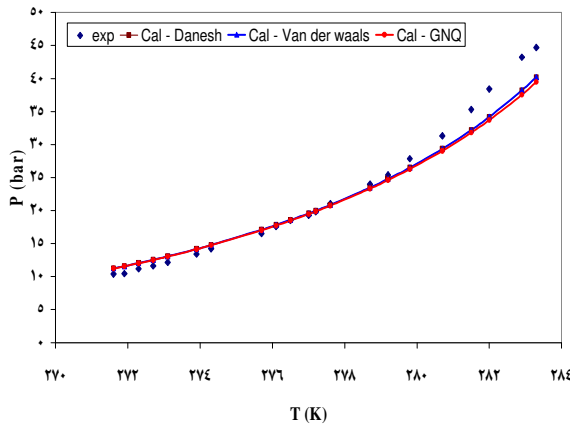


شکل ۴- مقایسه مقادارهای محاسباتی کسر مولی اتان در فاز مایع با استفاده از معادله حالت SW و سه قانون اختلاط دانش، واندروالس و GNQ.

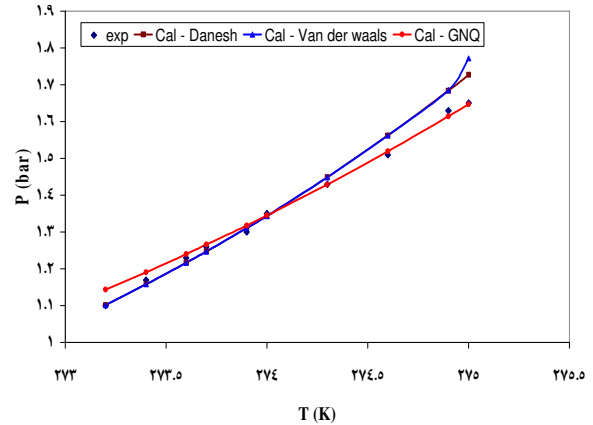
خطایی کمتر از ۲٪ دارند. به طور کلی دقت پیش بینی فشار تعادلی برای ایزو بوتان با قانون‌ها و معادله‌های گوناگون مناسب است. شکل‌های ۷ و ۸ به ترتیب نمودار تعادلی فشار - دما و غلظت ایزو بوتان در فاز مایع بر حسب دما را با استفاده از معادله SW نشان می‌دهند. نمودار تعادل سه فازی هیدرات کربن دی اکسید در بازه‌ی دمایی ۲۷۱٫۶ تا ۲۸۳٫۳ کلوین در شکل ۹ و نمودار مقادارهای تعادلی فاز مایع بر حسب دما در شکل ۱۰ نشان داده شده است. هر سه قانون اختلاط خطایی کمتر از ۶٪ برای محاسبه فشار تعادلی دارند. شکل ۱۰ نشان می‌دهد روند پیش بینی قانون‌های واندروالس و GNQ برای محاسبه حلالیت با هم مشابه است.

بهترین پیش بینی را در تعیین فشار تعادلی تشکیل هیدرات ارایه می‌دهد. در شکل ۵ نمودار تعادل سه فازی هیدرات، و در شکل ۶ نمودار حلالیت پروپان در فاز مایع بر حسب دما رسم شده است. یکسان بودن روند محاسبات به دست آمده از قوانین واندروالس و GNQ و اختلاف مقادیر پیش بینی شده قانون دانش با آنها در شکل ۶ مشخص است.

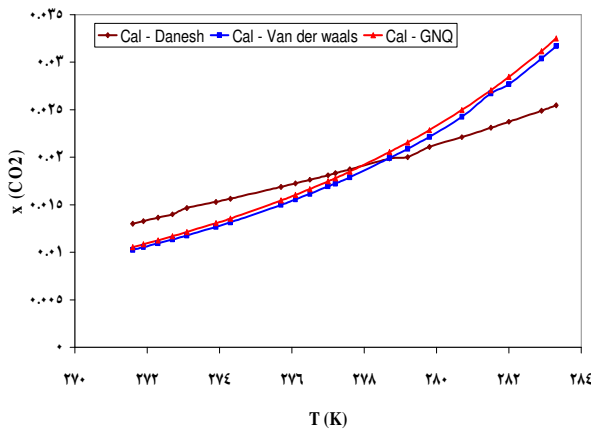
بازه‌ی دمایی مورد مطالعه در سیستم (ایزو بوتان - آب)، ۲۷۳٫۲ تا ۲۷۳٫۵ کلوین است که در این محدوده، قانون GNQ با ۱٫۰۶٪ کمترین میزان خطا را در میان قانون‌های اختلاط مورد استفاده دارد. ذکر این نکته لازم است که قواعد اختلاط دیگر نیز



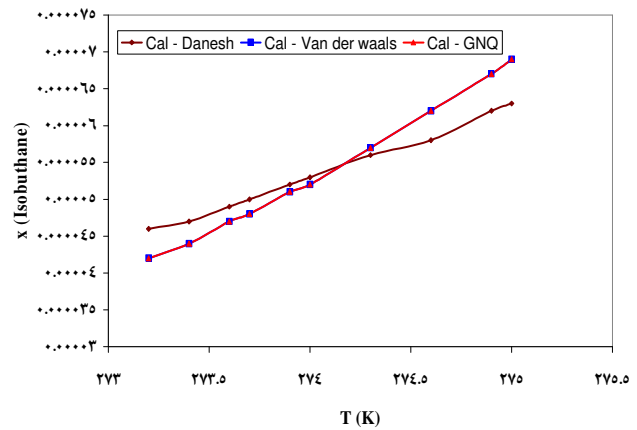
شکل ۹- نمودار تعادل سه فاز هیدرات دی اکسید کربن با استفاده از معادله حالت SW و سه قانون اختلاط دانش، واندروالس و GNQ و مقایسه با مقادیرهای تجربی.



شکل ۷- نمودار تعادل سه فاز هیدرات ایزو بوتان با استفاده از معادله حالت SW و سه قانون اختلاط دانش، واندروالس و GNQ و مقایسه با مقادیرهای تجربی.



شکل ۱۰- مقایسه مقادیرهای محاسباتی کسر مولی ایزو بوتان در فاز مایع با استفاده از معادله حالت SW و سه قانون اختلاط دانش، واندروالس و GNQ.



شکل ۸- مقایسه مقادیرهای محاسباتی کسر مولی ایزو بوتان در فاز مایع با استفاده از معادله حالت SW و سه قانون اختلاط دانش، واندروالس و GNQ.

در بازه‌ی ۶-۴٪ است که در میان آنها، GNQ با ۴٫۸۸٪ کمترین خطا را دارد.

شکل‌های ۱۳ و ۱۴ به ترتیب نمودار تعادلی (فشار - دما) و غلظت‌های فاز مایع بر حسب دما را با استفاده از معادله SW نشان می‌دهند. از شکل ۱۴ مشخص می‌شود که نمودارهای تعادلی به دست آمده از قاعده اختلاط GNQ و واندروالس برای غلظت‌های فاز مایع با هم تطابق دارند اما روند پیش‌بینی قانون دانش با آنها متفاوت است.

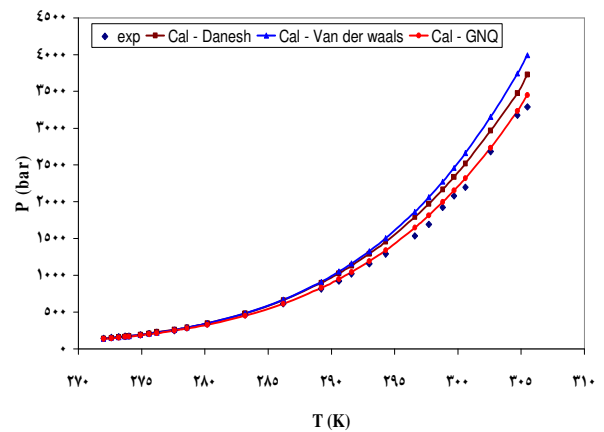
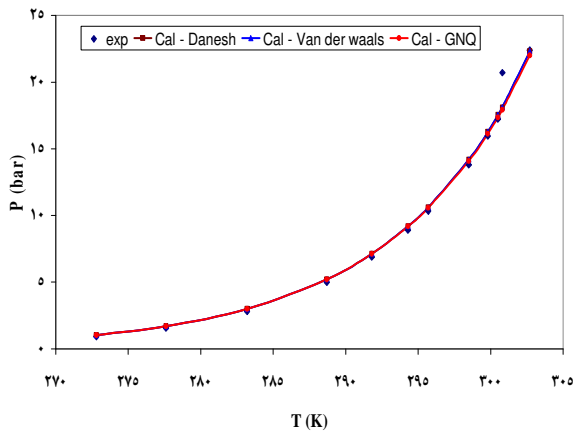
در جدول ۸، خلاصه‌ای از نتیجه‌های محاسبات برای مخلوط‌های مورد نظر در محدوده دمایی و فشاری مورد مطالعه و در شرایط

محاسبه‌های مربوط به سیستم (نیترژن - آب) در بازه‌ی دمایی ۲۷۲ تا ۳۰۵٫۵ کلوین انجام شده و نمودارهای تعادل سه فاز (فشار - دما) و حلالیت نیترژن در فاز مایع به ترتیب در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ رسم شده است. مدل GNQ با ۳٫۷۵٪ کمترین خطا را در میان قانون‌های اختلاط دارد. همان گونه که در شکل ۱۲ دیده می‌شود، در این مخلوط نیز قانون اختلاط دانش برای مدل سازی فاز مایع اختلاف قابل توجهی با قانون‌های دیگر دارد.

نتیجه‌های به دست آمده برای مخلوط (هیدروژن سولفید - آب) در بازه‌ی دمایی ۲۷۲٫۸ تا ۳۰۲٫۷ کلوین نشان می‌دهد، دقت پیش‌بینی فشار تعادلی برای سولفید هیدروژن با قانون‌های گوناگون

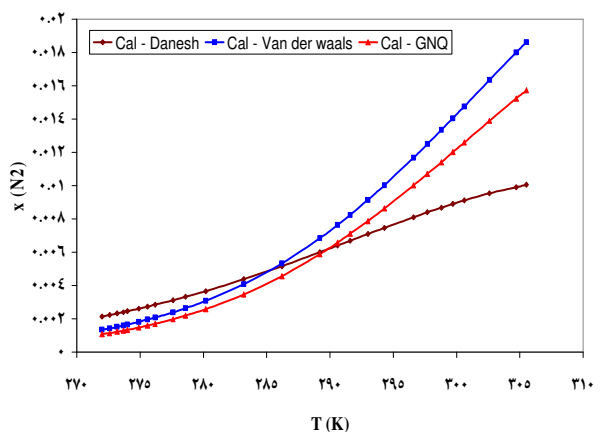
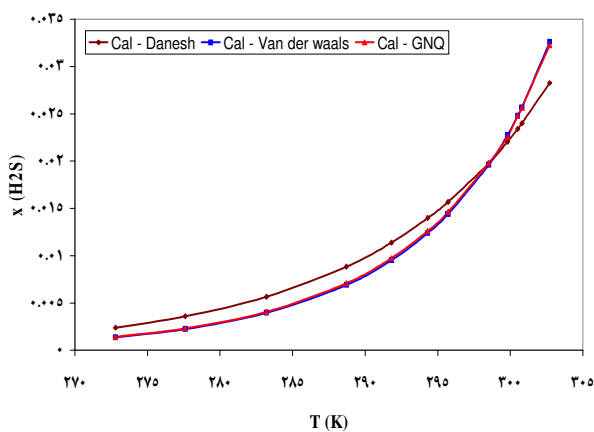
جدول ۸ - خلاصه‌ای از نتیجه‌های محاسبه‌های تعادل سه فازی (VL_wH) با استفاده از معادله حالت SW و قانون‌های اختلاط مختلف در هفت مخلوط دوتایی در بازه‌ی دما و فشار تعیین شده.

					$\text{Error} = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \left \frac{P_i^{\text{cal}} - P_i^{\text{exp}}}{P_i^{\text{exp}}} \right , \%$		
مخلوط	T بازه‌ی (K)	P بازه‌ی (bar)	تعداد نقطه‌ها	مرجع	دانش	واندروالس	GNQ MR
CH ₄ -H ₂ O	۲۶۲٫۴-۳۲۰٫۱	۱۷٫۹-۳۹۷۰	۳۸	[۱۷، ۱۸، ۲۰، ۲۱]	۱۱٫۶۷	۱۰٫۰۰	۱۸٫۰۲
C ₂ H ₆ -H ₂ O	۲۷۳٫۷-۲۸۶٫۵	۵٫۱-۲۷٫۳۰	۱۶	[۲۰]	۱۴٫۳۲	۱۴٫۵۹	۵٫۳۹
C ₃ H ₈ -H ₂ O	۲۷۳٫۲-۲۷۸٫۴	۱٫۶۵-۵٫۶۲	۱۶	[۱۱، ۲۰]	۴٫۶۷	۴٫۶۸	۳٫۲۹
iC ₄ H ₁₀ -H ₂ O	۲۷۳٫۲-۲۷۵٫۰	۱٫۱۰-۱٫۶۵	۱۷	[۱۱]	۱٫۷۳	۲٫۰۱	۱٫۰۶
CO ₂ -H ₂ O	۲۷۱٫۶-۲۸۳٫۳	۱۰٫۴۰-۴۴٫۶۸	۳۴	[۲۰، ۲۲]	۵٫۵۸	۵٫۵۸	۵٫۸۱
N ₂ -H ₂ O	۲۷۲٫۰-۳۰۵٫۵	۱۴۴٫۸-۳۲۸۸٫۹	۴۲	[۱۶-۱۸]	۷٫۶۳	۱۰٫۱۶	۳٫۷۵
H ₂ S-H ₂ O	۲۷۲٫۸-۳۰۲٫۷	۰٫۹۳-۲۲٫۴۱	۱۹	[۱۱]	۴٫۹۱	۴٫۹۳	۴٫۸۸



شکل ۱۳- نمودار تعادل سه فازی هیدرات سولفید هیدروژن با استفاده از معادله حالت SW و سه قانون اختلاط دانش، واندروالس و GNQ و مقایسه با مقدارهای تجربی.

شکل ۱۱- نمودار تعادل سه فازی هیدرات نیتروژن با استفاده از معادله حالت SW و سه قانون اختلاط دانش، واندروالس و GNQ و مقایسه با مقدارهای تجربی.



شکل ۱۴ - مقایسه مقدارهای محاسباتی کسر مولی سولفید هیدروژن در فاز مایع با استفاده از معادله حالت SW و سه قانون اختلاط دانش، واندروالس و GNQ.

شکل ۱۲ - مقایسه مقدارهای محاسباتی کسر مولی نیتروژن در فاز مایع با استفاده از معادله حالت SW و سه قانون اختلاط دانش، واندروالس و GNQ.

که روند پیش‌بینی سایر قانون‌ها در خارج از محدوده دمایی مورد بحث نیز تفاوت چندانی ندارد. شکل‌ها نشان می‌دهند، روند پیش‌بینی فشار محاسباتی به دست آمده از قوانین *دانش* و *واندروالس* به هم نزدیک است.

اگر چه به غیر از هیدرات متان، مقدارهای تجربی کسرهای مولی فاز مایع و بخار برای سایر سامانه‌ها در دسترس نبوده و امکان بررسی مدل‌ها از حیث دقت آنها در پیش‌بینی این مقدارها وجود ندارد اما با در نظر گرفتن نتیجه‌های سامانه (متان - آب) به نظر می‌آید که قانون *دانش* نسبت به سایر قوانین برای تعیین غلظت‌های تعادلی به ویژه غلظت‌های فاز مایع، دقیق‌تر است. خطای قانون *دانش* برای پیش‌بینی کسرهای مولی فاز مایع در مخلوط (متان - آب) ۸٫۶۷٪ است، در حالی که این میزان برای قانون‌های *واندروالس* و *GNQ* به ترتیب ۱۱٫۵۹٪ و ۱۲٫۸۶٪ به دست می‌آید. قانون *دانش* از آن جایی که اثر قطبیت مولکول آب را در نظر می‌گیرد، برای پیش‌بینی غلظت‌های فاز مایع دقت بیشتری دارد.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۱/۲۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۱/۱۲

تعادل سه فاز (VL_wH) با استفاده از معادله حالت SW و سه قانون اختلاط ارائه شده است. همان گونه که از نتیجه‌های جدول ۸ به دست می‌آید، در همه مخلوط‌ها به جز مخلوط (متان - آب) و (کربن دی‌اکسید - آب)، میزان خطای محاسباتی در قانون اختلاط *GNQ* کاهش یافته است.

نتیجه‌گیری

براساس نتیجه‌های به دست آمده، دقت قانون اختلاط *واندروالس* با استفاده از معادله حالت SW در مخلوط‌های (متان - آب) و (کربن دی‌اکسید - آب)، بیشتر است، اما در سایر سیستم‌ها فشار تعادلی به دست آمده از قانون *GNQ* نسبت به سایر قانون‌های اختلاط در شرایط دمایی و فشاری مورد مطالعه از دقت بالاتری برخوردار است. ذکر این مطلب لازم است که قانون اختلاط *GNQ* اگرچه مدل دقیق‌تری برای مدل‌سازی است اما نتیجه‌های آن تنها در بازه‌ی دمایی تعیین شده قابل استناد است. به عبارت دیگر فشار محاسبه شده از آن به شدت تابع ضریب‌های بهینه است و با تغییر آنها، روند پیش‌بینی این مدل تغییر می‌کند، در حالی

مراجع

- [1] Parrish W., Prausnitz, Dissociation Pressure of Gas Hydrates Formed by Gas Mixture, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.*, **11**(1), p. 26 (1972).
- [2] Davidson D.W., "Gas Hydrate In Water", Frank F., Plenum Press, New York, **2**(3), p. 115 (1973).
- [3] Chapoy A., Coquelet C., Richon D., Solubility Measurement and Modeling of Water of the Methane/ Water Binary System at Temperatures 283.08 to 318.12K and pressures up to 34.5MPa, *Fluid Phase Equilibria*, **214**, p. 101 (2003).
- [۴] کرم‌الدین، مریم؛ ورامینیان، فرشاد؛ " بررسی کارایی معادلات حالت درجه سه برای پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات‌های گازی، الف - آلکان‌ها"، ارائه شده در دومین کنفرانس تخصصی ترمودینامیک ایران، دانشگاه علم و صنعت، (۱۳۸۸).
- [5] Schmidt G., Wenzel H., A Modified Van der Waals Equation of State, *Chem.Eng.Sci.*, **35**, p. 1503 (1980).
- [6] Avlonnitis D., Danesh A., Todd A.C., Prediction of VL & VLL Equilibria of Mixtures Containing Petroleum Reservoir Fluids & Methanol with a Cubic EOS, *Fluid phase Equilibria*, **94**, p. 181 (1994).
- [7] Valderrama J., The State of Cubic Equations of State, *Ind.Eng.Chem*, **42**, p. 1603 (2003).

- [8] Hashemi SH., Macchi A., Bergeron S., Servio PH., Prediction of Methane and Carbon Dioxide Solubility in Water in the Presence of Hydrate, *Fluid Phase Equilibria*, **246**, p. 131 (2006).
- [9] Holder G.D., Gorbin G., Papadopoulos K.D., Thermodynamic and Molecular Properties of Gas Hydrates Containing Methane, Argon and Krypton, *Ind. Eng. Fundam*, **19**, p. 282 (1980).
- [۱۰] کرم‌الدین، مریم؛ ورامینیان، فرشاد؛ "تعیین ضرایب بر هم کنش قانون اختلاط دانش برای پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات گازی متان و اتان با استفاده از معادلات حالت درجه سه"، ارائه شده در دوازدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، (۱۳۸۷).
- [11] Sloan E.D., Jr., "Clathrate Hydrate of Natural Gases", 2nd ed., Marcel Dekker, (1998).
- [12] Lekuam K., Bishnoi P.R., Dissolution of Methane in Water at Low Temperature and Intermediate Pressure, *Fluid Phase Equilibria*, **131**, p. 297 (1997).
- [13] Song K.Y., Feneyrou G., Fleyfel F., Martin R., Lievois J., Kobayashi R., Solubility Measurements of Methane and Ethane in Water at Near Hydrate Conditions, *Fluid Phase Equilibria*, **128**, p. 249 (1997).
- [14] Kobayashi R., Katz D., Vapor- Liquid Equilibria for Binary Hydrocarbon- Water Systems, *Ind. Eng. Chem*, **45**, p. 440 (1953).
- [15] Wilson M., Gillespie C., "Research Report of Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Provo, Utah, (1982).
- [16] Van Cleeff A., Diepen G.A.M., Gas Hydrate of Nitrogen and Oxygen, *Rec.Trav.Chim.*, **79**, p. 589, (1960).
- [17] Jhaveri J., Robinson D.B., Can J., Hydrates in the Methane-Nitrogen System, *Chem.Eng.*, **43**, p. 75, (1965).
- [18] Marshall D.R., Saito S., Kobayashi R., Hydrates at High Pressures. Methane-Water and Argon-Water Systems, *AIChE J*, **10**, p. 202 (1964).
- [19] Chapoy A., Mohammadi A., Tohidi B., Experimental Measurement and Phase Behavior Modeling of Hydrogen Sulfide- Water Binary System, *Ind. Eng. Chem.Res*, **44**, p. 7567 (2005).
- [20] Deaton, W.M., Frost, E.M., Jr., "Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural-Gas Pipe Lines", 101PP.U.S. Bureau of Mines Monograph 8, 101, (1946).
- [21] Kobayashi R., Katz, D. L, Petr. Methane Hydrate at High Pressures, *Trans. AIME*, **186**, p. 66, (1949).
- [22] Vlahakis J.G., Chen H.S., Suwandi M.S., Barduhn A.J., "The Growth Rate of Ice Crystals, Properties of Carbon Dioxide Hydrate, A Review of Properties of 51 Gas Hydrates", Syracuse U.Research and Development Report 830, (1972).