

مدلی ساده برای پیش بینی شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات H گازی

محمد فانی خشتی^۱، فرشاد ورامینیان^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز دانشگاه سمنان، سمنان

^۲ دانشیار دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده

در این مقاله تعادلات ترمودینامیکی تشکیل ساختار H هیدرات گازی متان به عنوان گاز کمکی در حضور افزودنی های آلی برای افزایش سهولت تشکیل این ساختار با مدل ترمودینامیکی ساده ای مورد بررسی قرار گرفته است. برای این کار از مدل پتانسیل شیمیایی van der Waals-Platteeuw استفاده شده است و میزان حلالیت افزودنی های آلی و متان در آب ناچیز در نظر گرفته شده است و از میزان آب در فاز بخار نیز صرف نظر شده است. برای محاسبه فوگاسیته فاز بخار بین متان و افزودنی ها از معادله حالت مکعبی PR استفاده شده است. برای محاسبه ثابت لانگمویر نیز از مدل جذب سطحی لانگمویر که توسط Parrish and Prausnitz ارائه شده است استفاده شده است. نتایج با استفاده از داده های ترمودینامیکی به دست آمده و دارای نتایج بسیار مناسبی در تعیین شرایط تشکیل هیدرات H می باشد. و نشان داده شده است که در فشارهای حدود ۱ MPa با اضافه کرده افزودنی های آلی دمای تشکیل هیدرات H را حدود ۲۰ تا ۳۰ درجه کلون افزایش می دهد که می تواند بسیار مورد توجه قرار گیرد.

کلمات کلیدی

مدل ترمودینامیکی، ساختار H، ثابت لانگمویر، ذخیره سازی و انتقال گاز، PR EoS، افزودنی های ترمودینامیکی

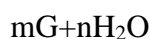
نکات برجسته پژوهش

- مدل ترمودینامیکی برای پیش بینی شرایط ترمودینامیکی تشکیل ساختار H هیدرات گازی می باشد.
- مدل ثابت جذب لانگمویر در نظر گرفته شده است.
- مقدار حلالیت متان و جزء سنگین در آب ناچیز در نظر گرفته شده است.

۱- مقدمه

امروزه با افزایش نیاز جوامع به انرژی و افزایش نیاز دنیا به منابع انرژی که سالیانه در حال افزایش می باشد، مباحث مربوط به ذخیره سازی و انتقال هیدروکربنها بین کشورهای تولید کننده و مصرف کننده ها بسیار مهم می باشد. گاز طبیعی منبع عظیمی از انرژی است و می تواند به عنوان خوراک واحدهای شیمیایی مورد استفاده قرار گیرد و نیز به علت اینکه انرژی تولیدی بیشتری نسبت به زغال سنگ دارد و با توجه به اینکه آلاینده های کمتری نسبت به هیدروکربنهای مایع تولید می کند دارای اولویت در تولید انرژی بخصوص در نیروگاههای تولید برق دارد. اولین روش انتقال گاز طبیعی، انتقال توسط خطوط لوله انتقال گاز می باشد که در مسافتهای بالای ۲۵۰۰ کیلومتر انتقال گاز به این روش اقتصادی نیست و همچنین میداین گاز طبیعی معمولاً در نقاطی واقع شده اند که کمتر می توانند مورد استفاده قرار گیرند، بیشتر میداین گازی دور افتاده می باشند که در نزدیکی آنها بازاری برای مصرف وجود ندارد و بخاطر موقعیت آن استفاده از خط لوله امکانپذیر نمی باشد. پس برای انتقال گاز طبیعی در مسافتهای طولانی و در مخازن با تولید پایین روشهای دیگری امروزه پیشنهاد شده است که عبارتند از: LNG، PLNG، GTL، ANG، NGH، GTW و CNG. هر کدام از این روشهای انتقال دارای مزایا و معایبی می باشد و سبب شده است تا همواره بشر به دنبال روشهای جایگزین و مطمئن تری برای انتقال گاز طبیعی باشد [1].

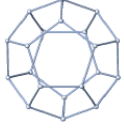
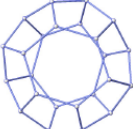
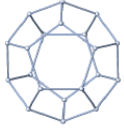
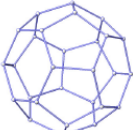
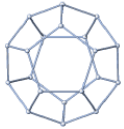

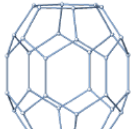
در روش LNG که یکی از روشهای مطمئن در انتقال گاز طبیعی می باشد، گاز طبیعی مایع شده و از طریق کشتی های بزرگ که قابلیت حمل LNG را دارند منتقل می شوند. در این روش گاز طبیعی تا دمای حدود 113 K سرد شده و در مخازن مخصوصی که قادر به تحمل این دمای پایین هستند منتقل می شوند و سپس در محل مقصد مجدداً در پایانه های مخصوصی تبدیل به گاز طبیعی شده و به شبکه مصرف تزریق می شوند. از مزایای این روش ظرفیت ذخیره سازی بسیار بالای بطوری که در هر متر مکعب فضا حدود ۶۰۰ متر مکعب گاز طبیعی را می توان ذخیره کرد که مقدار بالایی است اما باید در نظر داشت که رسیدن به دمای ۱۱۳ درجه کلوین و حفظ این دما در کشتی و شرایط انتقال بسیار انرژی بر و هزینه بالایی دارد [2]. در فرایند CNG گاز طبیعی فشرده شده و در مخازن تحت فشار مخصوصی حمل می شوند البته باید در نظر داشت که شرایط دما و فشار به نحوی در نظر گرفته می شود که مایع هیدروکربنی تشکیل نشود. از مزایای این روش این است که نیاز به تکنولوژی خاصی ندارد و به راحتی به کمک کمپرسورهای رفت و برگشتی می توان آن را تهیه کرد و در مقصد نیز نیاز به تجهیزات خاصی ندارد و فقط هزینه اولیه ساخت کشتی های دارای مخازن تحت فشار در این روش را باید مد نظر گرفت [2]. در روش NGH و یا انتقال گاز طبیعی از طریق هیدرات گازی که در دو دهه دقیق مطرح شده است و تحقیقات بسیاری در این زمینه شده است و گروههای بسیاری در زمینه انتقال گاز طبیعی از طریق هیدرات گازی به مطالعه پرداخته اند [3]. و از آنجاییکه گاز طبیعی در شرایط دمایی بالاتری به نسبت سایر روشها می توان به کمک هیدرات گازی انتقال داد می تواند به عنوان یک روش مطمئن و با صرفه در انتقال گاز طبیعی مورد استفاده قرار گیرد. هیدراتهای گازی را ساختارهای قفس مانند می نامند که مولکولهای گاز به عنوان مهمان درون این حفره ها و قفسها قرار دارند و ترکیب یخ مانند پایداری را تشکیل داده اند و این ساختار قفس مانند حاصل از پیوند هیدروژنی بین مولکولهای آب می باشد که توسط مولکولهای گاز پایدار می شوند و نیروی واندروالسی سبب پایداری حفره ها می شود.



(1)

هیدراتهای گازی دارای ۳ ساختار 1 و 2 و H می باشند که اگر فرمول ۱ را برای تشکیل هیدرات گازی در نظر بگیریم، و با توجه به شکل ۱، ۲ مولکول گاز در حفره کوچک و ۶ مولکول گاز در حفره بزرگ در کنار ۴۶ مولکول آب می توانند ساختار ۱ را تشکیل دهند و نسبت n/m در این ساختار 5/75 می باشد در حالی که در ساختارهای ۲ و H این نسبت 5/66 می باشد و می توان نتیجه گرفت که در ساختارهای ۲ و H می توان میزان گاز طبیعی بیشتری را ذخیره کرد. البته ساختار H دارای ۳

حفره کوچک، متوسط و بزرگ می باشد در حالی که ساختارهای ۱ و ۲ دارای ۲ نوع حفره کوچک و بزرگ می باشند. مولکولهای کوچکتر مانند: متان، اتان و دی اکسید کربن ساختار ۱ و مولکولهای بزرگتر نظیر پروپان و بوتان ساختار ۲ را تشکیل می دهند و برای تشکیل ساختار H نیز باید دو نوع مولکول داشته باشیم و مواد به صورت خالص این ساختار را تشکیل نمی دهند و این ساختار به کمک یک مولکول درشت و یک گاز کمکی که غالباً متان، نیتروژن و دی اکسید کربن می باشد تشکیل می شود

Small (S)	Medium (M)	Large (L)	Structure/Formula
	-		Structure I (sI)
5^{12}		$5^{12}6^2$	$2S.6L.46H_2O$
	-		Structure II (sII)
5^{12}		$5^{12}6^4$	$16S.8L.136H_2O$
			Structure H (sH)
5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$	$3S.2M.1L.34H_2O$

شکل ۱- شماتیک ساختارهای هیدرات گازی

و اصولاً این درشت مولکولها را به عنوان افزودنی تزریق می کنند تا شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات را بهبود بخشند و بتوان در دمای بالاتری به نسبت گاز طبیعی هیدرات گازی را تشکیل داد به طوری از ظرفیت ذخیره سازی آن نیز کاسته نشود که این موضوع با استفاده از ساختار H امکان پذیر می شود.

در این کار نیز بر روی مدل ترمودینامیکی ساده ای برای تعیین شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی در ساختار H کار شده است. با توجه به اینکه مدل‌های بسیاری برای تعیین شرایط ترمودینامیکی در ساختارهای ۱ و ۲ ارائه شده است ولی در ساختار H مدل‌های کمتری وجود دارد و اکثر این مدل‌ها نیز دارای ترمهای بسیاری می باشند که برای ترکیبات دوتایی مناسب می باشد اما برای استفاده در مخلوط مواد هیدروکربنی مناسب نمی باشند، در این کار سعی شده است تا مدل ساده ای ارائه شود که بتواند در عین سادگی دارای دقت بالایی نیز باشد. در این کار بر روی گروهی از افزودنی‌ها از گروه‌های نرمال آلکانها، آلکینها و آلکینها و نیز ترکیبات حلقوی سیکلو آلکانها و سیکلو آلکینها تحقیق شده است که می توانند شرایط دمایی تشکیل هیدرات گازی را افزایش دهند

۲- مدل ترمودینامیکی

۲-۱- فاز هیدرات

در این کار از مدل ترمودینامیکی van der Waals-Platteeuw [4] برای پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات استفاده شده است که مطابق با رابطه (۲) می باشد.

$$\Delta \mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^\pi = \Delta \mu_w^\pi \quad (2)$$

در رابطه (۲) ترم سمت راست اختلاف پتانسیل شیمیایی بین شبکه خالی هیدرات و آب خالص در حالت مایع می باشد که از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$\frac{\Delta \mu_w^\pi(T, P)}{RT} = \frac{\Delta \mu_w(T_o, P_o)}{RT_o} - \int_{T_o}^T \frac{\Delta H_w^\pi(T)}{RT^2} dT + \int_{P_o}^P \frac{\Delta V_w^\pi(T)}{RT} dP - 1 \ln \frac{f_w^\alpha}{f_w^\circ} \quad (3)$$

در رابطه (۳) مقدار اختلاف پتانسیل شیمیایی شبکه خالی هیدرات و آب خالص در حالت مایع آب در دما و فشار استاندارد می باشد که مقدار آن در جدول ۱ آورده شده است. در رابطه بالا ΔV و Δh به ترتیب اختلاف حجم بین شبکه خالی هیدرات و آب خالص و اختلاف انتالپی مولی می باشد، که ΔV در جدول ۱ آورده شده است و Δh نیز از رابطه ۴ به دست می آید. در رابطه (۳)، f_w^π مقدار فوگاسیته آب در فاز غیر هیدرات و f_w° نیز فوگاسیته آب خالص می باشد.

جدول ۱: پارامترهای انتقال فاز از آب به ساختار H هیدرات استفاده شده در این مدل ترمودینامیکی [5]

$\Delta \mu_w^\circ (J / mol)$	$\Delta h_w^\circ (J / mol)$	$\Delta v_w^\circ (cm^3 / mol)$
۱۱۸۷٫۵۲	-5165.78	5.45

$$\Delta h_w^{\beta-L} = \Delta h_w^\circ + \int_{T_o}^T \Delta C_{p_w} dT \quad (4)$$

در رابطه (۴) بالا Δh_w° مقدار اختلاف انتالپی مولی بین شبکه خالی هیدرات و آب خالص می باشد و ظرفیت گرمایی در رابطه بالا بین شبکه خالی هیدرات و آب خالص می باشد که تابع دماست و از رابطه (۵) محاسبه می شود.

$$\Delta C_{p_w} = -38.1 + 0.14(T - T_o) \quad (5)$$

ترم سمت چپ در رابطه (۲) نیز مقدار اختلاف پتانسیل شیمیایی بین آب در شبکه هیدرات خالی و هیدرات گازی می باشد که به صورت رابطه (۶) تعریف می شود.

$$\Delta \mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^H = RT \sum_m \bar{V}_m \ln d + \sum_j C_{j m} f_j \quad (6)$$

در رابطه بالا V_m تعداد حفره های m به ازای تعداد مولکول آب در واحد هیدرات گازی می باشد و f_j نیز مقدار فوگاسیته اجزای گازی می باشد. پارامتر C_{mj} نیز ثابت جذب لانگمویر می باشد که در مقالات به دو صورت محاسبه می شود. Sloan و همکاران [6,3] ساختار H هیدرات گازی را به صورت رابطه (۷) که برای ترم لانگمویر به صورت تابع پتانسیل کیهارا [7] در نظر گرفتند محاسبه کردند.

$$C_{k i} = \frac{4 \pi}{KT} \int_0^R \exp\left(-\frac{\omega(r)}{KT}\right) r^2 dr \quad (7)$$

در رابطه (۷) ترم $\omega(r)$ تابع پتانسیل سلول کروی می باشد که برای بیان برهمکنش بین گاز درون شبکه هیدرات و آب استفاده می شود که آنها مدل کیهارا [7] را برای محاسبه این ترم پیشنهاد دادند که به صورت رابطه (۸) می باشد.

$$\omega(r) = 2Z\varepsilon \left[\frac{(\sigma^*)^{12}}{R^{11}r} (\delta^{10} + \frac{\alpha}{R} \delta^{11}) - \frac{(\sigma^*)^6}{R^5 r} (\delta^4 + \frac{\alpha}{R} \delta^5) \right] \quad (8)$$

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{\alpha}{R}\right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{\alpha}{R}\right)^{-N} \right] \quad (9)$$

در رابطه (۸)، Z درجه همسایگی حفره (تعداد مولکولهای اکسیژن در پیرامون هر حفره)، ε انرژی مشخصه و α نیز شعاع هسته کروی مولکول سخت، R شعاع حفره و $\sigma^* = \sigma - 2\alpha$ شعاع برخورد می باشد. برای محاسبه ثابت لانگمویر Parrish and Prausnitz [8] مدل تجربی به صورت رابطه (۱۰) ارائه دادند.

$$C_{Ki} = \frac{A_{Ki}}{T} \exp\left(\frac{B_{Ki}}{T}\right) \quad (10)$$

در رابطه (۱۰) مقادیر A_{Ki} و B_{Ki} با برازش به کمک داده های تجربی محاسبه می شوند. در این کار برای محاسبه ثابت لانگمویر از مدل ثابت جذب لانگمویر که توسط Parrish and Prausnitz [8] ارائه شده است استفاده شده است ولی رابطه (۱۰) با کمی تغییر به صورت رابطه (۱۱) در نظر گرفته شده است.

$$C_{Ki} = \frac{A_{Ki}}{T} \exp\left(B_{Ki} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (11)$$

برای محاسبه مقدار ثابت لانگمویر در مخلوط دو جزئی متان و مولکول سنگین تر فرض می شود [5] که حفره های کوچک و متوسط توسط متان اشغال می شوند و حفره های بزرگ ساختار H را افزودنی پر می کند به این ترتیب با توجه به اینکه باید ۲ پارامتر A و ۲ پارامتر B برای مولکول متان درحفره کوچک و متوسط در نظر گرفت که در یکدیگر ضرب می شوند، این دو حفره را یکسان در نظر گرفته و فرض می کنیم که بمانند ساختار ۱ و ۲ دارای ۲ نوع حفره کوچک و بزرگ می باشیم که حفره های کوچک را تعداد آنها ۵ عدد است مولکول متان و یک حفره بزرگ را مولکول افزودنی اشغال می کند.

۲-۲- فاز سیال

برای محاسبه فوگاسیته فاز از معادله حالت PR [9] که در رابطه (۱۲) مشاهده می شود استفاده می شود.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (12)$$

که پارامترهای a و b این معادله به ترتیب از روابط (۱۳) و (۱۴) محاسبه می شوند.

$$a(T) = 0.457235 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (13)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (14)$$

که در رابطه (۱۳) $\alpha(T)$ از رابطه (۱۵) محاسبه می شود.

$$\alpha(T) = (1 + m(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (15)$$

در رابطه (۱۵) m از رابطه (۱۶) بدست می آید.

$$m = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2 \quad (16)$$

برای محاسبه پارامترهای a و b در مخلوط هیدروکربنها از قوانین اختلاط کلاسیک استفاده می شود.

در این مدل دو فرض شده است، در فرض اول با توجه به اینکه مقدار فشار بخار آب بسیار ناچیز می باشد و تاثیری در فاز بخار ندارد از مقدار آن در فاز بخار صرفنظر شده است و با توجه به اینکه در آزمایشگاه ابتدا آب را وارد رآکتور کرده و سپس ماده افزودنی که مایع است را وارد رآکتور کرده و گاز متان سپس تزریق می شود و فشار سیستم بالا برده می شود، مقداری از مایع هیدروکربنی وارد فاز بخار می شود و ما به کمک محاسبه flash می توانیم فوگاسیته فاز بخار که مخلوطی از متان و جزء سنگین است را محاسبه کنیم. فرض دوم مورد استفاده در این مدل این است که از حلالیت متان و جزء سنگین به علت کم

بودن آنها در فاز آب صرفنظر کنیم و فاز آب را خالص در نظر بگیریم، در نتیجه مقدار پارامتر $\ln \frac{f_w^a}{f_w^o}$ در رابطه ۳ برابر با صفر در نظر گرفته می شود. در محاسبه باید در نظر داشت که در مخلوط متان و آب و هیدروکربن سنگین دارای ۳ جزء و ۴ فاز می باشیم و درجه آزادی برابر با ۱ می باشد که نشان می دهد ترکیب درصد ورودی در محاسبات تاثیر ندارد و با داشتن دما و یا فشار باید محاسبات ترمودینامیکی انجام شود.

۳- نتایج

در این کار از مدل جذب ثابت لانگمویر استفاده شده است و با استفاده از داده های آزمایشگاهی که از مقالات گردآوری شده است و به کمک الگوریتمهای بهینه سازی تابع هدف که در رابطه (۱۷) آورده شده است بهینه شده و مقدار ترمهای A و B در رابطه (۱۱) محاسبه می شود.

$$objective\ function = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|(T_{c a i} - T_{c x p})|}{T_{c x p}} \quad (17)$$

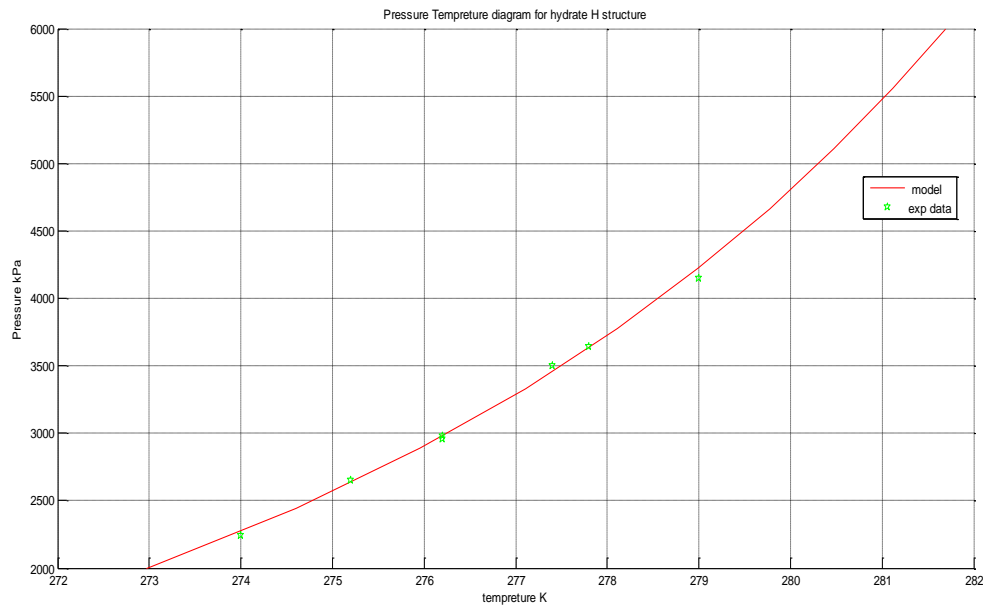
مقادیر ترمهای ثابت لانگمویر در جدول (۲) آورده شده است. البته A و B داده شده برای متان مربوط به حفره های کوچک می باشد و در حفره های بزرگ صفر در نظر گرفته شده است و A و B داده شده برای مولکول سنگین تر مربوط به حفره های بزرگ می باشد و در حفره های کوچک صفر در نظر گرفته شده است.

جدول ۲: مقادیر محاسبه شده برای ثابت لانگمویر در

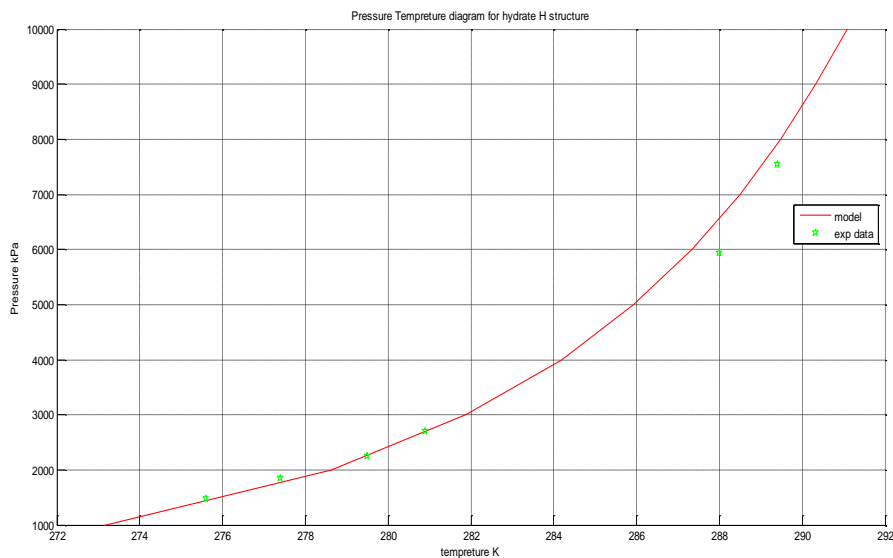
component	A	B	Data Point	Error	Reff
Ch4	2.89e-3	632.8	-	-	-
Isopentane	0.4248	21429	7	0.06	[10,11]
Neohexane	3.542	18663	15	0.52	[10-13]
2,3-Dimethylbutane	1.77	21266	6	0.08	[12,14]
2,2,3-Trimethylbutane	12.79	16405	6	0.15	[12,14]
2,2-Dimethylpentane	0.31	12554	10	0.06	[12,14]
3,3-Dimethylpentane	5.8	20417	7	0.1	[12,14]
Methylcyclopentane	2.98	20466	21	0.12	[12,14,15]
Methylcyclohexane	19.47	20599	20	0.17	[12,16-18]
cis-1,2-Dimethylcyclohexane	32.94	20037	24	0.18	[10,12,19]
2,3-Dimethyl-1-butene	0.496	19937	4	0.02	[10]
3,3-Dimethyl-1-butene	0.866	18424	9	0.02	[10,20]

با استفاده از مقادیر بدست آمده برای ثابت لانگمویر می توان شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی را بررسی کرد. در شکل (۲) مقادیر تشکیل هیدرات در مخلوط متان و ایزو پنتان در فشارهای بین ۲ تا ۶ MPa مشاهده می شود و نقاط سبز رنگ دادهای تجربی می باشند، در شکل (۳) تشکیل هیدرات مربوط به مخلوط متان و 2,2,3-Trimethylbutane در فشارهای ۱ تا ۱۰ MPa مشاهده می شود. در شکل (۴) نیز شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات بدست آمده با داده های آزمایشگاهی که با دایره های سبز رنگ نشان داده شده اند مقایسه شده است. در شکل (۵) مقدار کسر اشغال شده حفره های حسب فشار رسم شده است و دیده می شود که مقدار کسر اشغال شده حفره کوچک و متوسط (که یک حفره در نظر گرفته شده است) توسط مولکول ایزو پنتان و نیز کسر اشغال حفره بزرگ توسط متان برابر با صفر می باشد و کسر اشغال حفره کوچک و متوسط که توسط متان اشغال شده است با افزایش فشار بیشتر می شود و از فشارهای نزدیک به 1MPa بیشتر از

۸۰ درصد حفره های کوچک توسط متان پر شده است. و حفره های بزرگ نیز که تماما توسط مولکول سنگین تر اشغال شده است و پر شده است.

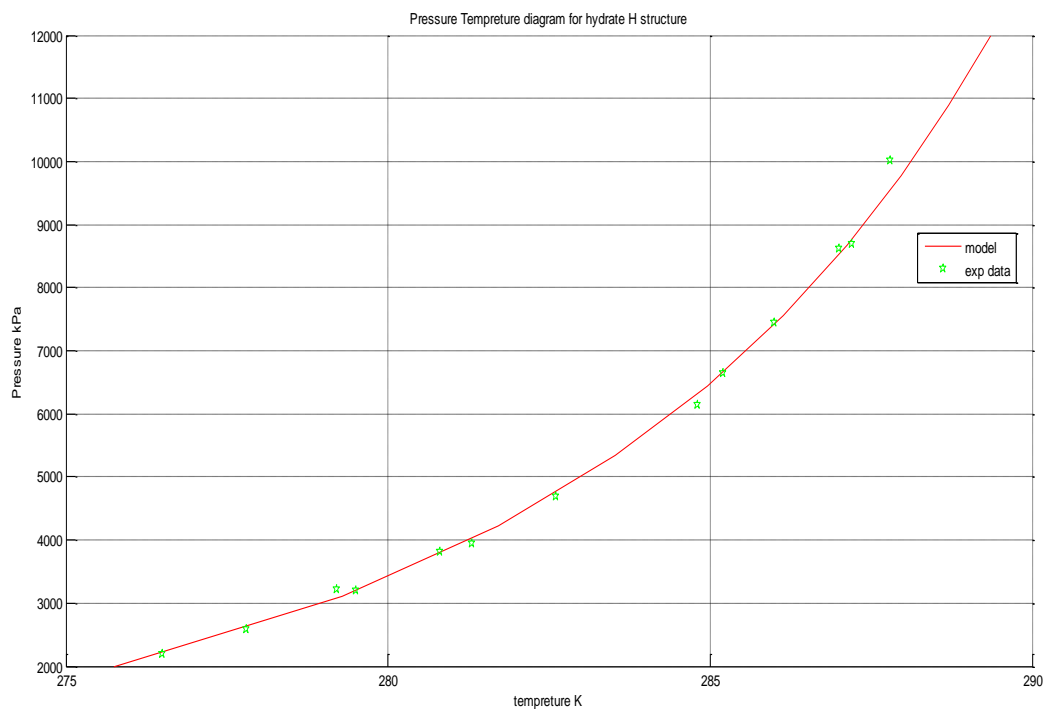


شکل ۲- شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات در مخلوط متان و Isopentane نقاط داده های تجربی [10,11]

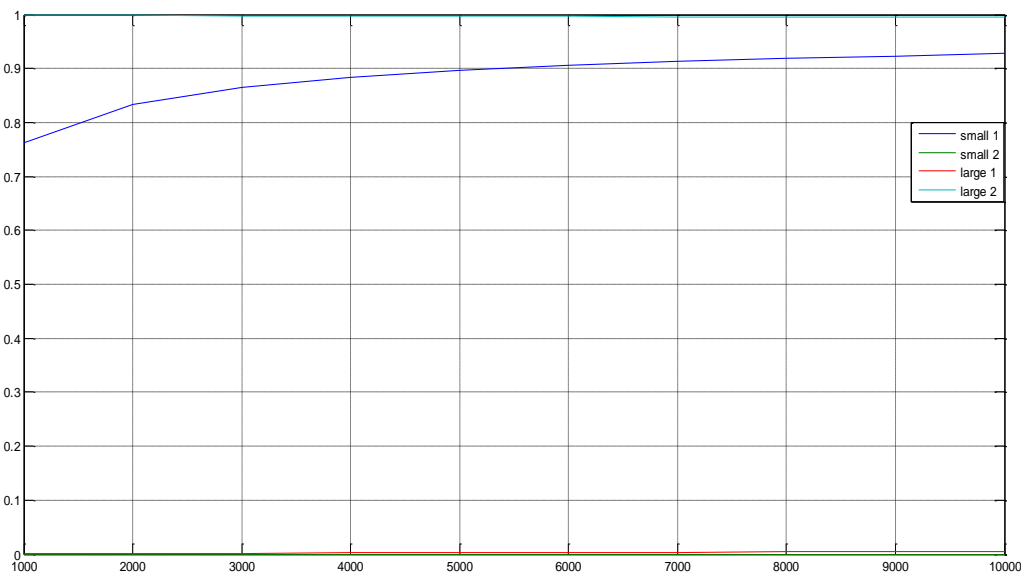


شکل ۳- شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات در مخلوط متان و 2,2,3-Trimethylbutane نقاط داده های تجربی [12,14]
در شکل (۶) نیز نمودار تشکیل هیدرات ساختار H توسط ۴ ماده در کنار متان به عنوان گاز کمکی و نیز نمودار تشکیل هیدرات ساختار ۱ در متان خالص رسم شده است که دیده می شود که متان خالص در فشارهای کمتر از 2MPa در دماهای

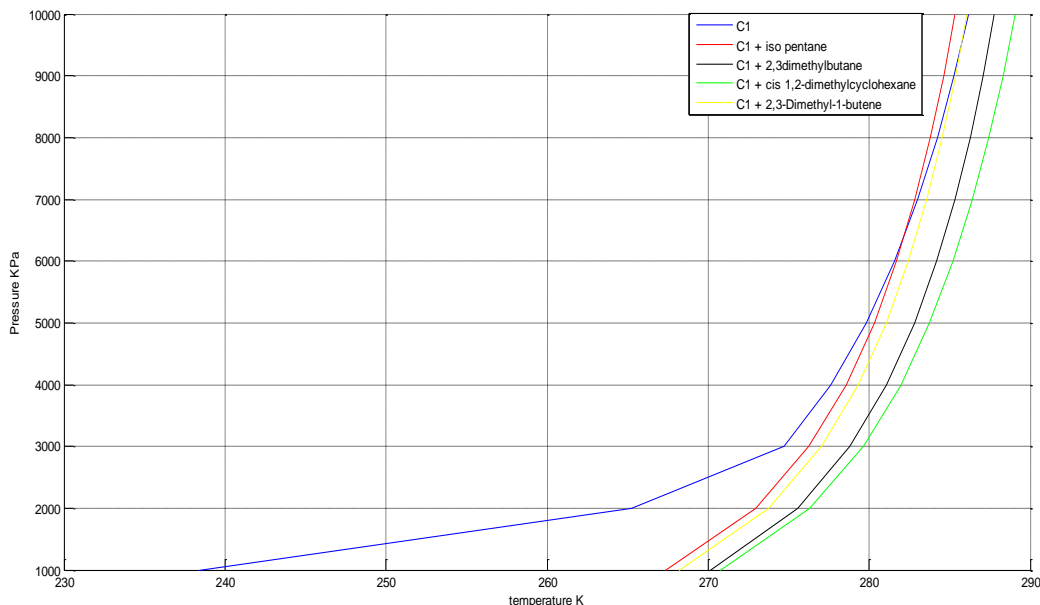
کمتر از 260K هیدرات تشکیل می دهد در حالی که در کنار یک افزودنی مناسب که سبب تشکیل ساختار H می شود متان و جزء سنگین تر می توانند در دماهای حدود 270 K و بیشتر هیدرات تشکیل دهند که می تواند پارامتر بسیار مهمی باشد.



شکل ۴ - شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات در مخلوط متان و Methylcyclo pentane نقاط داده های تجربی [14,15]



شکل ۵ - کسر حجمی حفره های اشغال شده در مخلوط متان و 3,3-Dimethyl-1-butane آبی کمرنگ حفره کوچک پر شده توسط متان، آبی پررنگ حفره بزرگ پر شده توسط 3,3-Dimethyl-1-butane



شکل ۶- دمای تشکیل هیدرات در متان خالص (خط آبی رنگ) و ترکیب متان با افزودنی های مختلف

۴- نتیجه گیری:

در این کار مدل ساده ای برای پیش بینی شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی ساختار H در نظر گرفته شده بود. با این وجود، نتایج بسیار به مقادیر آزمایشگاهی نزدیک می باشد و فرضیات مدل که عبارتند از کم بودن فشار بخار آب و عدم تاثیر آن در فاز بخار و نیز صرفنظر کردن از حلالیت متان و جزء سنگین تر در آب می تواند فرضیات منطقی و قابل قبولی باشد و نیز با توجه به شکل (۶) اهمیت انتقال متان به همراه افزودنی در ساختار H به نسبت متان خالص در ساختار I می تواند مورد اهمیت قرار گیرد، زیرا به کاهش دمای کمتری در فشارهای پایین نیاز دارد و برای انتقال مناسبتر می باشد. و با توجه به اینکه ساختار H نسبت مولکولهای گاز به آب کمتر از ساختار I می باشد و نیز با توجه به اینکه در این ساختار کسر فضای پر شدن حفره ها در فشارهای مورد استفاده مناسب و منطقی می باشد لذا پیشنهاد می شود برای ذخیره سازی و انتقال گاز به صورت هیدرات گازی از افزودنی های ترمودینامیکی برای کاهش فشار تشکیل هیدرات و سهولت در انتقال آن استفاده شود.

مراجع

- [1] گنجی، منطقیان، "هیدرات گازی روشی برای ذخیره سازی و انتقال گاز" نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران، آذر ۱۳۸۳
- [2] رشیدی، احمدپور، "بررسی و مقایسه روشهای ذخیره سازی و انتقال گاز طبیعی" اولین همایش ملی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد گچساران، خرداد ۱۳۸۷
- [3] Sloan E.D. *Clathrate Hydrate of Natural Gases* (3rd ed.), New York, Marcel Dekker Inc.2007.
- [4] van der Waals, J. H.; Platteeuw, J. C. *Adv. Chem. Phys.*1959, 2, 1.
- [5] Madsen, J. Pedersen, K.S., "Modeling of Structure H Hydrates Using a Langmuir Adsorption Model" *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 39, pp.1111-1114,2000.
- [6] Meht, A.P., Sloan E.D., *AICHE J.*Vol. 42, pp 2036-2045,1996.

- [7] Kihara, T. Rev. Modern Phys, Vol. 25, pp 831–843, 1953.
- [8] Parrish, W. R.; Prausnitz, J. M., ‘*Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures*’. Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev, Vol.11, pp 11-19, 1972.
- [9] Peng, D.Y. Robinson, D.B., Ind. Eng. Chem. Fundam. Vol.15 pp 59–64, 1976
- [10] Mehta, A.P., Sloan, E.D., J. Chem. Eng. Data, Vol.38, pp 580, 1983.
- [11] Hütz, U., Englezos, P., “*Measurement of Structure H Hydrate Phase Equilibrium and Effect of Electrolytes*,” in Proc. 7th International Conference on Fluid Properties and Phase Equilibria for Chemical Process Design (1995).
- [12] Thomas, M., Behar, E., Proc. 73rd Gas Processors Association Convention, New Orleans, LA, March 7–9 (1995).
- [13] Ohmura, R., Matsuda, S., Uchida, T., Ebinuma, T., Narita, H., J. Chem. Eng. Data, Vol.50, pp 993, 2005.
- [14] Mehta, A.P., Sloan, E.D., J. Chem. Eng. Data, vol.39, pp 887, 1994.
- [15] Danesh, A., Tohidi, B., Burgass, R.W., Todd, A.C., Trans. IChemE., Vol.72A, pp 197, 1994.
- [16] Mehta, A.P., Sloan, E.D., AIChE J., Vol.40, pp 312, 1994.
- [17] Becke, P., Kessel, D., Rahimian, I., “*Influence of Liquid Hydrocarbons on Gas Hydrate Equilibrium*”, SPE 25032, Proc. European Petroleum Conference, Cannes, November 16–18, 1992.
- [18] Tohidi, B., Danesh, A., Burgass, R., Todd, A., in Proc. Second International Conference on Natural Gas Hydrates (Monfort, J.P., ed.), Toulouse, 2–6 June, p. 109, 1996.
- [19] Nakamura, T., Makino, T., Sugahara, T., Ohgaki, K., Chem. Eng. Sci., Vol.58, pp 269, 2003.
- [20] Mehta, A.P., “*A Thermodynamic Investigation of Structure H Clathrate Hydrates*”, Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO (1996).