

بررسی ممانعت کننده های ترمودینامیکی (نمک ها، گلیکول ها و الکل ها) در پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات گازی

مرتضی عطار*

کارشناس فرایند، سکوی نفتی بلال شرکت نفت فلات قاره

چکیده

هدف از این تحقیق بررسی و مقایسه تشکیل هیدرات ترکیبات گازی میدان لاوان و میدان سلمان در منطقه خلیج فارس در حضور انواع بازدارنده های ترمودینامیکی (نمک ها، گلیکول ها، الکل ها) و انتخاب آنها بر اساس شرایط عملیاتی فرایندمی باشد. بدین منظور در این تحقیق از مدل ترمودینامیک آماری Vander Waals -Platteeuw و معادله حالت تجمعی (AEOS) جهت محاسبه فوگاسیته هر جزء در فاز گاز و همچنین تئوری تک لایه ای ثابت جذب لانگمویر و پارامترهای بهینه Kihara و روش UNIFAC جهت تعیین ضریب اکتیویته آب در حضور بازدارنده های ترمودینامیکی، فشار و دمای تشکیل هیدرات استفاده شده است. در ادامه این تحقیق با توجه به نمودارهای بدست آمده، متانول به عنوان بازدارنده ترمودینامیکی برتر انتخاب شده است. مقایسه نتایج بدست آمده از این مدل با نتایج نرم افزار CSMHYD نشان دهنده دقت بالای این مدل می باشد.

کلمات کلیدی

هیدرات، باز دارنده، معادله حالت تجمعی، متانول

نکات برجسته پژوهش

- با انتخاب مدل ترمودینامیکی مناسب (معادله حالت تجمعی^۱ در این تحقیق) جهت پیش بینی تشکیل هیدرات و همچنین استفاده از معادله ای مناسب جهت تعیین ضریب اکتیویته آب در فاز مایع (روش UNIFAC در این تحقیق) می توان خطای پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات در حضور ممانعت کننده ها تا حد زیادی کاهش داد.

* E-mail: m.attar694@gmail.com

^۱-Associated Fluid

۱- مقدمه

هیدرات گازی ترکیب پرفک گونه ای از آب و گاز طبیعی است که بسته به اندازه ی ملکولی گاز می تواند سه نوع ساختار I و II ، H را تشکیل دهد و در صورت تشکیل در خطوط لوله می تواند پیامدهایی از قبیل افت فشار، انسداد و یا ترکیب خطی خطوط انتقال جریان داشته باشد. هیدرات ها تمایل زیادی برای متراکم شدن و چسبیدن به دیواره لوله و در نتیجه مسدود نمودن خط لوله را دارند که در صورت تشکیل، برای تجزیه و از بین بردن کریستال های هیدرات (با توجه به فلسفه تشکیل هیدرات) نیاز به درجه حرارتی بالاتر و فشار پایین تری می باشد که در شرایط خاصی اعمال چنین تغییراتی ناکافی بوده، بطوریکه نیازمند بکارگیری اقدامات دیگری است تا بتوان از پدیده تشکیل هیدرات جلوگیری نمود. [۱-۳]

بطور کلی راه های جلوگیری از تشکیل هیدرات در خطوط لوله عبارتند از:

۱- کاهش فشار

۲- افزایش دما (گرمایش)

۳- کاهش نقطه شبنم گاز از طریق ایجاد تاسیسات نم زدایی گاز در ورودی خطوط لوله

۴- استفاده از بازدارنده های تشکیل هیدرات

که در این تحقیق تغییرات فشار- دمای تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده های ترمودینامیکی (نمک ها، گلابیکول ها، الکل ها) مورد بررسی قرار گرفته است.

بازدارنده های هیدرات، مواد شیمیایی هستند که در فاز آب حل شده و مانع از تشکیل هیدرات می شوند. انواع مختلفی از بازدارنده ها وجود دارند که با توجه به اثر هر کدام از آنها بر روی فرایند تشکیل هیدرات به دو دسته تقسیم می شوند:

۱- بازدارنده های ترمودینامیکی (Thermodynamic Inhibitors)

۲- بازدارنده های سینتیکی (Kinetic Inhibitors)

بازدارنده های ترمودینامیکی به مقدار قابل توجهی به سیستم اضافه می شوند و شرایط تعادل ترمودینامیکی سیستم را به سمت کاهش دمای تشکیل هیدرات پیش می برند. نمک ها، گلابیکول ها و الکل ها نمونه هایی از این نوع بازدارنده ها می باشند. بازدارنده های سینتیکی مواد شیمیایی هستند که نرخ تشکیل هیدرات را کاهش می دهند بنحوی که هیدرات های کوچک تشکیل شده اما از به هم چسبیدن کریستال ها به یکدیگر و تشکیل ذرات بزرگتر جلوگیری می کنند. موادی که بتوانند به میزان زیادی در فاز آب حل شوند ممانعت کننده های خوبی بشمار می روند. بطور کلی مکانیسم بازدارنده های تشکیل هیدرات (نمک ها، گلابیکول ها، الکل ها) به صورت زیر می باشد.

۱- نمک ها در محلول با جذب دو قطبی های حاصل از مولکول های آب عمل می کنند. این مولکول ها بیشتر تمایل دارند که با یون ها ترکیب شوند تا اینکه اطراف مولکول های گاز موجود در محلول، شبکه تشکیل دهند. بدین ترتیب که در یک فشار مشخص، تشکیل شبکه های هیدرات از مولکول های آب به دمای کمتری نیاز دارد و به همین دلیل حلالیت گاز در آب کاهش می یابد.

۲- مکانیسم الکل ها به گونه ای است که توسط گروه هیدروکسیل خود با آب پیوند هیدروژنی برقرار کنند و از طرفی اتم های هیدروکربنی مولکول های الکل، مولکول های آب را به سمت تشکیل خوشه هدایت می کنند.

۳- گلابیکول ها نسبت به الکل ها دارای یک عامل هیدروکسیل اضافی می باشند و همین عامل سبب شده تا توانایی برقرار کردن پیوندهای هیدروژنی بیشتری را با مولکول های آب داشته باشند.

در این تحقیق با توجه به اهمیت موضوع انسداد خطوط انتقال گاز در اثر تشکیل هیدرات و راههای جلوگیری از تشکیل این پدیده، ترکیبات گازی میدان لاوان (لاوان-۳) و میدان سلمان در حضور بازدارنده های ترمودینامیکی کلرید

سدیم^۱، برمید پتاسیم^۲، منو اتیلن گلایکول^۳، دی اتیلن گلایکول^۴، تری اتیلن گلایکول^۵ و متانول^۶ مورد بررسی قرار گرفته شده است. در ادامه با توجه به نمودارهای ارائه شده، متانول به عنوان بازدارنده برتر انتخاب شده است. بدین منظور در ابتدا بر اساس مدل ترمودینامیک آماری Vander Waals -Platteeuw و تئوری تک لایه ای ثابت جذب لانگمویر و همچنین پارامترهای بهینه Kihara و استفاده از معادله حالت تجمعی (AEOS) جهت محاسبه فوگاسیته هر جزء در فاز گاز، نمودار تعادلی فشار دمای تشکیل هیدرات محاسبه شده است و در ادامه نیز به منظور تأثیر بازدارنده های ترمودینامیکی بر اساس معادله Vander Waals -Platteeuw و روش UNIFAC، نمودارهای تعادلی تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده ها مورد بررسی قرار گرفته است. مقایسه نتایج بدست آمده از این مدل با نتایج نرم افزار CSMHYD نشان دهنده دقت بالای این مدل می باشد. [۱۲-۴]

۲- مدل سازی

برای توجیه پتانسیل بین مولکولی بین یک مولکول آب از دیواره حفره و یک مولکول حل شده (میهمان)، در سال ۱۹۵۹، Vander Waals-Platteeuw از تابع پتانسیل Lennard-Jone استفاده کردند. در سال ۱۹۶۳، Sinanoglu و McKoy پیشنهاد کردند که پتانسیل کروی Kihara برای مولکولهای بزرگتر و غیر کروی بهتر می باشد. البته به شرط آن که پارامترهای این پتانسیل از داده های آزمایشگاهی تجزیه هیدرات محاسبه شوند. انرژی پتانسیل بین مولکول میهمان و هر یک از مولکولهای آب (Φ)، به نیروی F وارد از هر کدام به دیگری با رابطه $F = -\partial\Phi/\partial r$ مربوط می شود. r فاصله دو مولکول از هم است. Φ تابعی از فاصله بین مولکول ها می باشد و برای تمام انواع مولکولها یکسان در نظر گرفته می شود. این تابع به صورت زیر است:

$$\Phi(r) = \infty \quad \text{for } r \leq (a_g + a_w) \quad (1)$$

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^6 \right] \quad \text{for } r > (a_g + a_w) \quad (2)$$

که σ فاصله کره از انرژی پتانسیل صفر (که تمامی نیروهای جاذبه و دافعه با هم برابرند)، α شعاع هسته کروی، ϵ حداکثر پتانسیل جذب ($r = \sqrt[6]{2}\sigma$) است. در واقع این همان پتانسیل Kihara است. Sinanoglu و McKoy متوسط تمام بر همکنش های بین جفت مولکولهای میهمان و مولکولهای آب، برای z_i مولکول آب روی سطح حفره کروی را به صورت تابع پتانسیل زیر نشان دادند.

$$\omega(r) = 2z\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(\sigma^{10} + \frac{a}{R} \sigma^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left(\sigma^4 + \frac{a}{R} \sigma^5 \right) \right] \quad (3)$$

$$\sigma^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right] \quad (4)$$

$N=4,5,10,11$

که در آن، $\omega(r)$ میانگین مجموع نیروها در حفره ها است که در این مدل بر همکنشهای بین مولکولی میهمان با نزدیکترین مولکولهای آب که در همسایگی مولکول میهمان به صورت کروی در اطراف آن، حفره را تشکیل می دهند قرار دارند. Z: عدد

کتوردیناسیون (تعداد مولکول های آبی که یک حفره را تشکیل می دهند). R: شعاع حفره آزاد (با فرض کروی بودن حفره).
r: فاصله مولکول میهمان از مرکز حفره.

لازم بذکر است که پارامتر های α و σ, ϵ که به پارامترهای Kihara معروفند و از ضرایب ویریا بدست می آیند و برای هر مولکول میهمان یک مقدار معینی دارند و با تفاوت در نوع حفره تغییر نکرده و مقادیرشان با توجه به داده های تجربی در تعادل هیدرات برای هر مولکول میهمان (گاز) تعیین می شود. از طرف دیگر R و Z یک مقدار معینی برای هر نوع حفره دارند که با نوع مولکول میهمان تغییر نکرده و با پراش اشعه X بدست می آید.

از نقطه نظر ترمودینامیکی، تعادل هیدرات حالتی است که بین پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات و پتانسیل شیمیایی آب در فاز غنی از آب یا یخ تساوی زیر برقرار باشد.

$$\mu_W^H = \mu_W^L \quad (5)$$

$$\mu_W^B - \mu_W^H = \mu_W^B - \mu_W^L \quad (6)$$

$$\Delta\mu_W^H = \Delta\mu_W^L \quad (7)$$

μ_W^B پتانسیل شیمیایی شبکه خالی هیدرات بعنوان یک حالت مرجع. $\Delta\mu_W^L$ و $\Delta\mu_W^H$ به ترتیب اختلاف پتانسیل شیمیایی بین آب و شبکه خالی هیدرات در فاز هیدرات و فاز غنی از آب یا یخ می باشد.

طبق مدل ترمودینامیک آماری واندروالس-پلاتیو (با فرض تشابه بین تشکیل هیدرات و جذب همدم) برای اختلاف پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات و شبکه خالی داریم:

$$\Delta\mu_W^H(T, P) = \mu_W^B - \mu_W^H = -RT \sum_m^N \text{Cavity} U_m \ln [1 - \sum_j \theta_{mj}] \quad (8)$$

به طوریکه U_m تعداد حفره های نوع m به ازای مولکول های آب در شبکه ساختاری هیدرات و θ_{mj} جزء پر شده حفره m توسط مولکول گاز میهمان j می باشد و بر اساس تئوری ثابت جذب لانگمویر خواهیم داشت:

$$\theta_{mj} = \frac{C_{mj}(T) \cdot f_i(T, P)}{1 + \sum_j C_{mj} \cdot f_i(T, P)} \quad (9)$$

در معادله فوق $f_i(T, P)$ فوگاسیته جزء i در فاز گازی می باشد.

C_{mj} نیز ثابت لانگمویر بوده و برهمکنش های میان آب-گاز در حفره (m) را بیان می نماید که در این تحقیق از رابطه واندروالس-پلاتیو بر اساس تئوری لنارد-جونز-دیونشایر بهره گرفته شده است که بدین منظور از روش حل انتگرال عددی سیمپسون استفاده شده است.

$$C_{mj} = \frac{4\pi}{KT} \int_0^{R-a} \exp \left[-\frac{\varpi(r)}{KT} \right] r^2 \cdot d(r) \quad (10)$$

k ثابت بولتزمن، $\varpi(r)$ تابع پتانسیل حفره متقارن کروی است که تابع شعاع حفره، عدد کتوردیناسیون و نوع بر همکنش های مهمان-میزبان می باشد (۳). r فاصله شعاعی از مرکز حفره تا مرکز مولکول مهمان، R شعاع حفره کروی در هیدرات و شعاع مولکول مهمان است و در روابط (۴)-(۱) به این مقوله اشاره شده است.

متداول ترین مدل ترمودینامیکی که برای پیش بینی خواص یک فاز گازی استفاده می شود معادله حالت است که ارتباط بین کمیت های فشار، دما و حجم یک گاز را برای یک ماده خالص و یا یک مخلوط گازی برقرار می کند، به همین منظور در این تحقیق از معادله حالت تجمعی برای محاسبه فوگاسیته هر جزء در فاز گازی استفاده شده است. در حالت کلی سیالاتی که دارای پیوند هیدروژنی هستند را سیالات تجمعی (Associated Fluid) می گویند. معادلات حالت تجمعی (AEOS) برای مخلوط هایی که یک جزء تجمعی داشته باشند جواب های دقیقتری نسبت به معادلات حالت معمولی

ارائه می دهند. در تئوری سیال تجمعی فرض می شود که ضریب تراکم پذیری از دو بخش فیزیکی (Z^{Ph}) و شیمیایی (Z^{ch}) تشکیل شده است. برای بخش فیزیکی می توان از معادلات حالت مختلف مانند معادله حالت Peng-Robinson (در این تحقیق)، SRK، RK و غیره استفاده کرد و بخش شیمیایی را نیز می توان از مقالات مختلف استخراج نمود. [۲۲-۱۸، ۱۵-۱۲] از آنجاییکه $\Delta\mu_w^H$ صرفاً تابعی از فشار و دما است طبق رابطه ترمودینامیکی کلاسیک بر پایه معادله پاریش-پرازنیتز خواهیم داشت:

$$\frac{\Delta\mu_w^H(T, P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^H(T_0, P_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w(T)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_w(T)}{RT} dP - \ln(\gamma_w \cdot x_w) \quad (11)$$

در معادله (۱۱) ΔV_w اختلاف حجم مولی برای آب یا یخ با فاز هیدرات است که در این تحقیق ΔV_w برابر مقدار ثابت ΔV_w^0 در نظر گرفته شده است. همچنین Δh_w اختلاف آنتالپی مولی برای آب یا یخ با فاز هیدرات است و به صورت معادله (۱۲) بیان می شود.

$$\Delta h_w = \Delta h_w^0 + \int_{T_{ref}}^T \Delta C_{pw} \cdot dT \quad (12)$$

$$\Delta C_{pw} = 38.12 - 0.0336(T - 273.15) \quad (13)$$

به منظور محاسبه معادله (۱۱) از پارامترهای تجربی اسلون (۱۹۹۸) و همچنین فشار مرجع نیز از معادله پاریش و پرازنیتز استفاده شده است. در معادله (۱۱) در شرایطی که در فاز مایع هیچ حل شونده ای وجود نداشته باشد، ضریب اکتیویته آب در فاز مایع را می توان بدون ایجاد خطای قابل ملاحظه ای برابر یک فرض نمود. در صورتیکه هر نوع ماده افزودنی از قبیل بازدارنده ها (ترمودینامیکی، الکترولیتی و) و یا مواد بهبود دهنده در سیستم وجود داشته باشد، ضریب اکتیویته آب در فاز مایع را باید با استفاده از مدل های متداول محاسبه ضریب اکتیویته که در این تحقیق با توجه به حضور بازدارنده های ترمودینامیکی (نمک ها، گلابکول ها، الکل ها) از روش UNIFAC¹ استفاده شده است، تعیین نمود. بطوریکه ترکیب درصد آب در فاز مایع و γ_w ضریب اکتیویته آب می باشد و طبق رابطه زیر خواهیم داشت. [۲۱، ۲۰، ۱۷-۱۵]

$$X_w = 1 - \sum X_i \quad (12)$$

x_i ترکیب درصد جزء گازی i در فاز آب می باشد که با توجه به تشکیل شدن هیدرات در فشارهای بالا برای حلالیت مولکول میهمان در فاز آب طبق رابطه Karsarnovsky -Krichevsky خواهیم داشت.

$$X_i = \frac{f_i}{H_{iw} \exp\left(\frac{V_i^\infty P}{RT}\right)} \quad (13)$$

با جایگذاری رابطه (۱۳) در معادله (۱۲) ترکیب درصد آب در فاز مایع به صورت معادله زیر خواهد شد.

$$X_w = 1 - \frac{f_i}{H_{iw} \exp\left(\frac{V_i^\infty P}{RT}\right)} \quad (14)$$

H_{iw} ثابت هنری بر حسب اتمسفر بوده که برای حلالیت گازهای مختلف به صورت تابعی از دما در معادله (۱۵) بیان شده است.

$$-\ln \cdot H_{iw} = \frac{H_{iw}^0}{R} + \frac{H_{iw}^{(1)}}{RT} + \frac{H_{iw}^{(2)}}{R} + \frac{H_{iw}^{(3)}}{RT} \quad (15)$$

۱- UNiVersal Functional Activity Coefficient

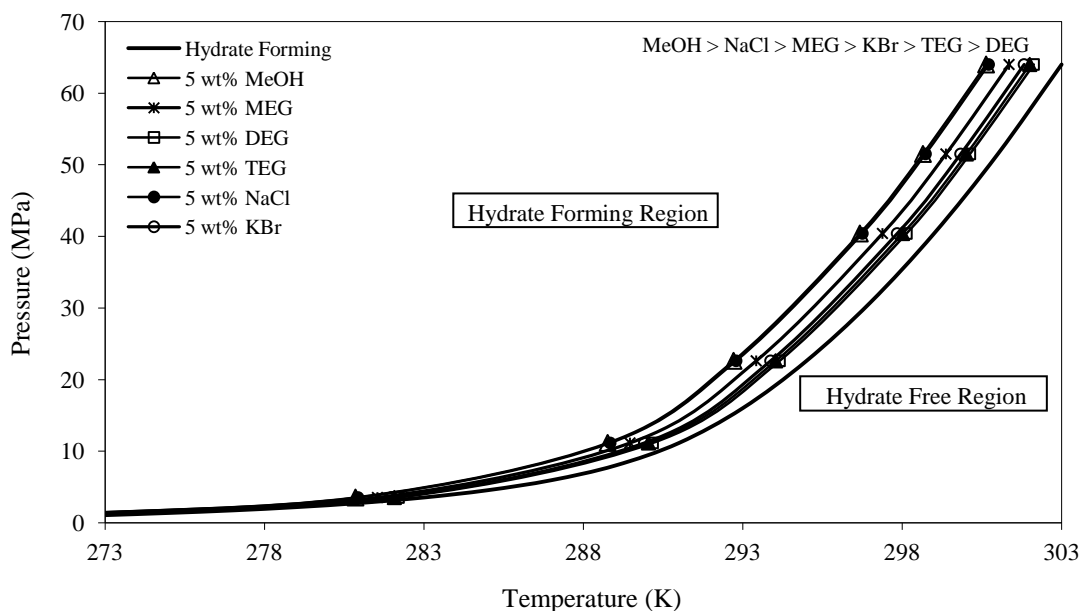
مقادیر ثابت در معادله (۱۵) می باشند، و از آنجائیکه تعیین مقدار V_i^∞ برای گازهای مختلف کاری مشکل است، معمولاً از مقدار $V_i^\infty = 35 \text{ cc/mol}$ برای هیدروکربن های سبک استفاده می کنند که در این تحقیق V_i^∞ برابر ΔV_w^0 در نظر گرفته شده است. با بکار گیری روابط فوق و ترکیب معادله (۸) و (۱۱) می توان فشار تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده های تشکیل هیدرات در دمای مورد نظر را بدست آورد.

با توجه به مطالب فوق، در ادامه با استفاده از این مدل نمودار تعادلی تشکیل هیدرات چاه های گازی میدان لاوان (لاوان-۳) و میدان سلمان در حضور بازدارنده های ترمودینامیکی شکل (۴-۱) که هدف اصلی این تحقیق می باشد، ارائه شده است. در ادامه نمودار تعادلی تشکیل هیدرات میدان گازی لاوان و سلمان شکل (۶-۵) در حضور متانول با درصدهای وزنی متفاوت بعنوان ممانعت کننده برتر در راستای کاهش شرایط تشکیل هیدرات ارائه گردید، مقایسه نتایج بدست آمده از این مدل با نتایج نرم افزار CSMHYD نشان دهنده دقت بالای این مدل می باشد.

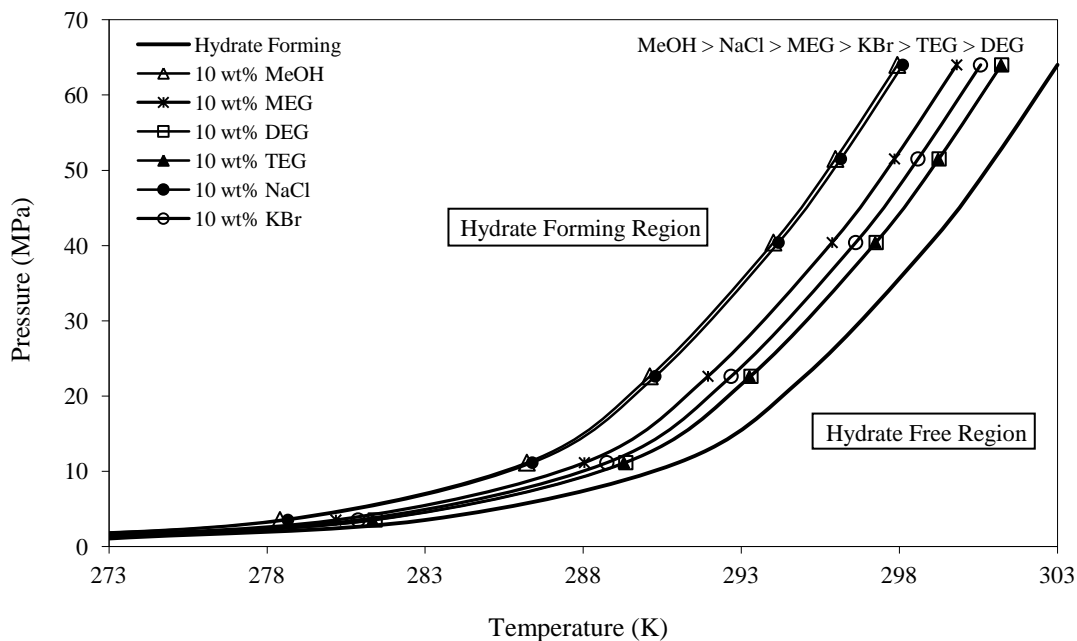
آنالیز مربوط به ترکیبات گازی میدان لاوان (لاوان-۳) و میدان سلمان بر اساس روش های UOP-9 و ASTM D-1945 در جداول (۱) و (۲) ارائه شده است.

جدول (۱): ترکیبات چاه گازی لاوان-۳

| H2S | N2 | CO2 | C ₁ | C ₂ | C ₃ | iC ₄ | nC ₄ | iC ₅ | nC ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ |
|------|------|------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 0.03 | 0.80 | 4.40 | 88.40 | 4.20 | 1.13 | 0.28 | 0.30 | 0.15 | 0.10 | 0.09 | 0.07 | 0.04 | 0.01 |



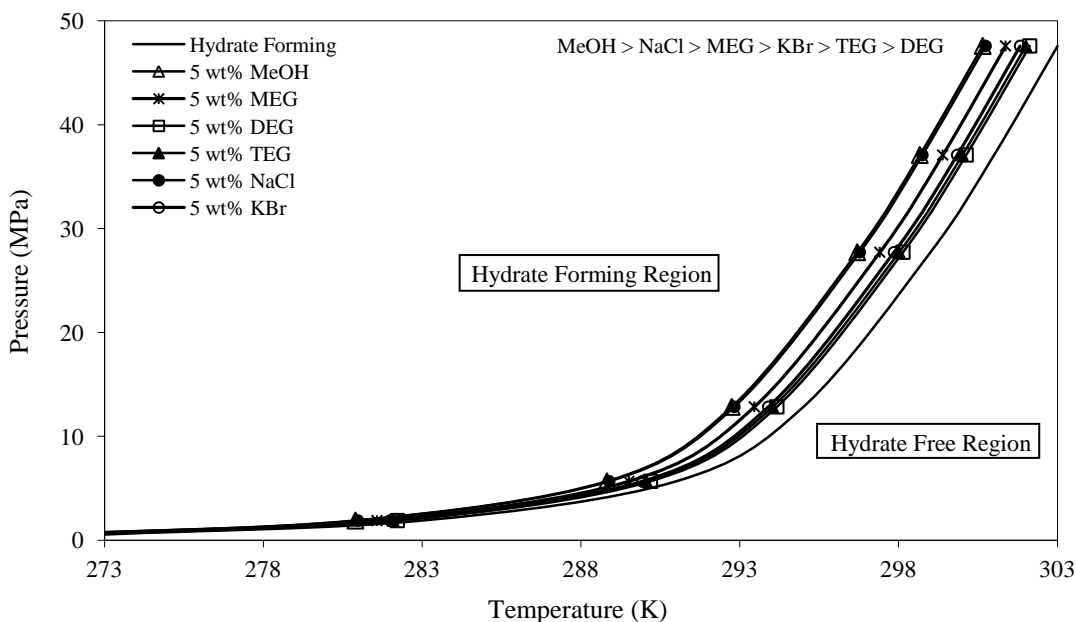
شکل (۱): مقایسه ممانعت کننده های تشکیل هیدرات گازی میدان لاوان با ۵ درصد وزنی



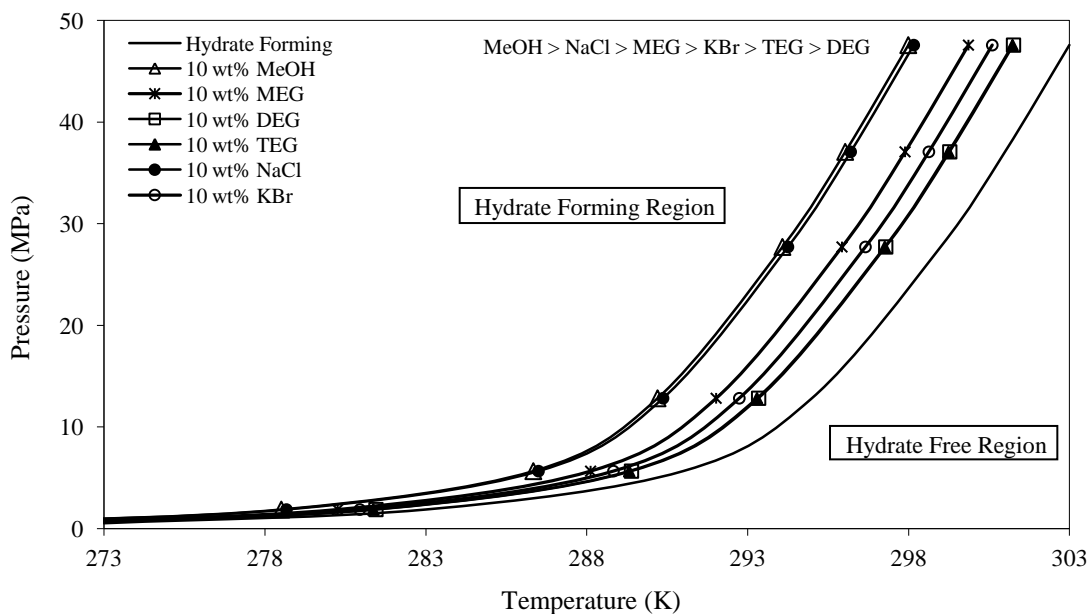
شکل (۲): مقایسه ممانعت کننده های تشکیل هیدرات گازی میدان لاوان با ۱۰ درصد وزنی

جدول (۲): ترکیبات گازی میدان سلمان

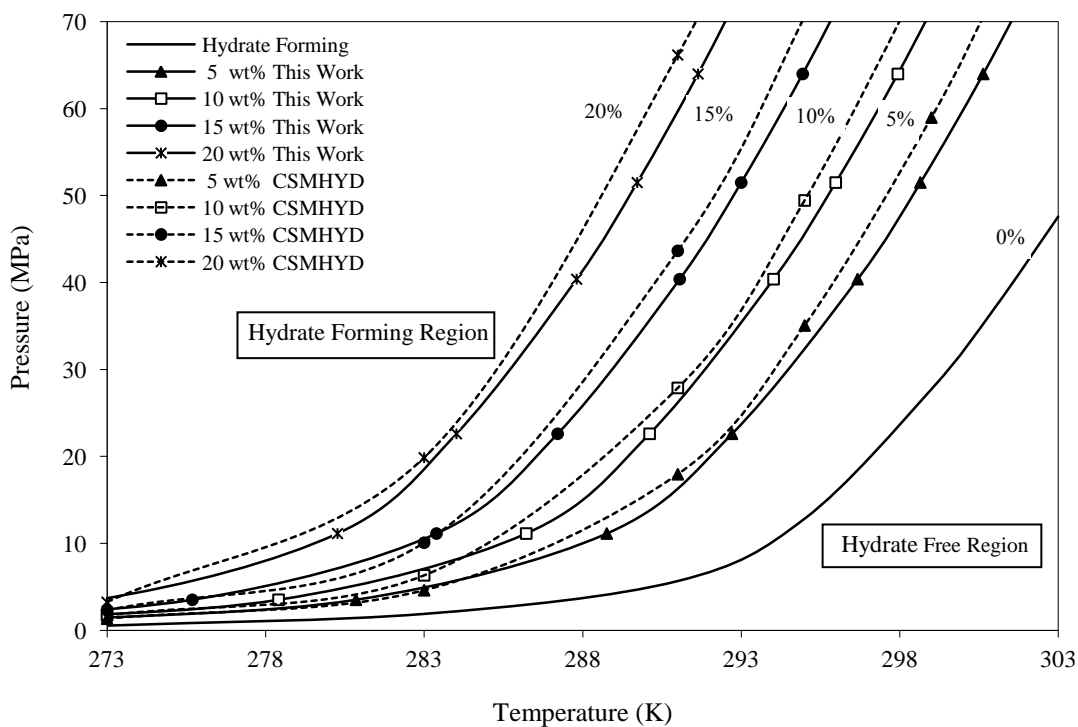
| H2S | N2 | CO2 | C ₁ | C ₂ | C ₃ | iC ₄ | nC ₄ | iC ₅ | nC ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ |
|------|------|------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| 2.00 | 1.90 | 3.80 | 71.20 | 10.40 | 6.44 | 0.90 | 1.96 | 0.51 | 0.56 | 0.24 | 0.08 | 0.01 |



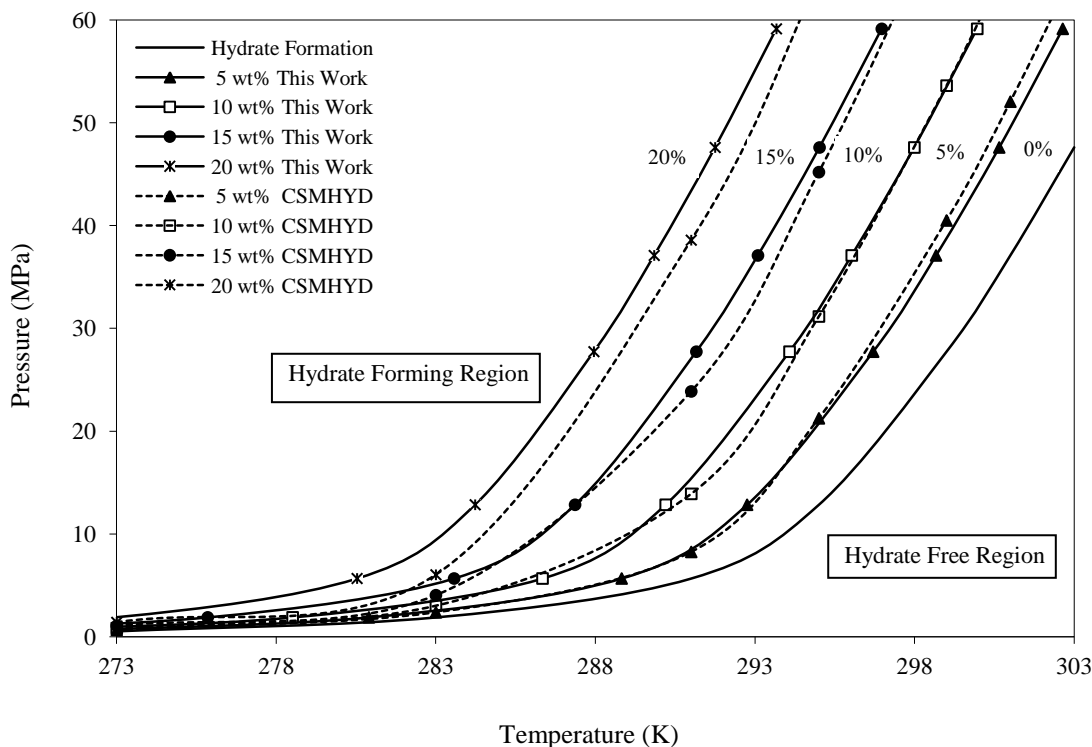
شکل (۳): مقایسه ممانعت کننده های تشکیل هیدرات گازی میدان سلمان با ۵ درصد وزنی



شکل (۴): مقایسه ممانعت کننده های تشکیل هیدرات گازی میدان سلمان با ۱۰ درصد وزنی



شکل (۵): نمودار تشکیل هیدرات گازی میدان لاوان -۳ در حضور متانول



شکل (۶): نمودار تشکیل هیدرات گازی میدان سلمان در حضور متانول

۳- نتیجه گیری

۱- با توجه به اینکه قدرت بازدارندگی کلرید سدیم و متانول بسیار نزدیک به هم می باشد (شکل ۴-۱)، اما غلظت نمک تزریقی در جریان ورودی به خط لوله بدلیل بالا بودن دمای جریان در آن نقاط افزایش یافته به طوریکه پس از رسیدن به نقاط سرد خط لوله رسوب می نماید. به عبارت دیگر این گونه ممانعت کننده ها در جائیکه احتمال تشکیل هیدرات افزایش می یابد با غلظت کمتری وارد عمل می شوند. همچنین نسبت به سایر ممانعت کننده ها دارای خاصیت خوردندگی بیشتری می باشند.

۲- با توجه به مطالب فوق می توان نتیجه گرفت که گلیکول ها و الکل ها بدلیل خوردندگی کمتر، عدم رسوب گذاری و عدم واکنش های جانبی دارای کارایی بیشتری نسبت به نمک ها می باشند. همچنین الکل ها (متانول) بدلیل قدرت بازدارندگی بیشتر با درصد جرمی برابر در فاز آب (شکل ۴-۱) و مقرون به صرفه بودن آن از لحاظ اقتصادی نسبت به گلیکول ها با در نظر گرفتن شرایط عملیاتی فرایند می توانند به عنوان بازدارنده برتر در صنعت مورد استفاده قرار گیرند.

۳- انتخاب مدل ترمودینامیکی مناسب بخصوص انتخاب معادله حالت در تعیین فوگاسیته هر جزء در فاز گاز (معادله حالت تجمعی (AEOS) در این تحقیق) به عنوان گام اول در پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات که بسیار حائز اهمیت است و همچنین استفاده از معادله ای مناسب جهت تعیین ضریب اکتیویته آب در فاز مایع (روش UNIFAC در این تحقیق) می تواند خطای پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات در حضور ممانعت کننده ها تا حد زیادی کاهش دهد. (شکل ۶-۵).

مراجع

- [1] E.D. Sloan, C.A. Koh, Clathrate Hydrates of Natural gases , 3st Edition,(2008).
- [2] D.L. Katz, Handbook of natural gas engineering , McGraw-Hill Book Company, New York (1959).
- [3] J.J. Carroll, Natural Gas Hydrates A Guide for Engineers ,(2002).
- [4] W.A. Cole, S.P. Goodwin, Flash Calculations For Gas Hydrates: A Rigorous Approach, Chem.Eng. Sci., Vol.45, 3, 569 (1990).
- [6] M.L. Michelsen, Calculation of Hydrate Fugacities, Chem. Eng. Sci., Vol.46, 4, 1192 (1991).
- [7] A.A. Elgibaly, A.M. Elkamel, A New Correlation for Predicting Hydrate Formation Conditions for Various Gas Mixtures and Inhibitors, Fluid Phase Equilibria, Vol.152,23-42,(1998).
- [8] P.R. Bishnoi, A.K. Gupta, P. Englezos, N. Kalogerakis, Fluid Phase Equilibria, Vol.53, 97 (1989).
- [9] S. Adisasmito, E.D. Sloan, J. Chem. Eng. Data, Vol.37, 343,(1992).
- [10] M.A. Clarke, P.R. Bishnoi, Fluid Phase Equilibria Vol.220,21-35,(2004).
- [11] M.M. Abbott, R.L. Robinson, Cubic Equation of State: An Interpretive Review, Equations of State in Engineering and Research,(1979).
- [12] J.P. Petrunia, D.B. Robinson, Fluid Phase Equilibria, Vol.1,283,(1977).
- [13] J.P. Petrunia, D.B. Robinson, Fluid Phase Equilibria, Vol.1,77. (1978).
- [14] M.D. Jager, A.L. Ballard, E.D. Sloan, Fluid Phase Equilibria, Vol.211,P:85-107, (2003).
- [15] A.L. Ballard, E.D. Sloan, Jr., Fluid Phase Equilibria, Vol.218,1,P:15-31,(2004).
- [16] R.H. Perry, C.H. Chilton, Chemical Engineer's Hand book, Fifth Edition,(1973).
- [17] D. Avlonitis, D. Danesh, A.C.Todd, Prediction of VL & VLL Equilibria of Mixtures Containing Petroleum Reservoir Fluids & Methanol With a Cubic EOS., Fluid Phase Equilibria, Vol.94, P:181-216 (1994).
- [18] A. Anderko, A Simple Equation of State Incorporating Association, Fluid Phase Equilibria, Vol.45,P:39-67,(1989).
- [19] A. Anderko, Extension of the AEOS Equation of State to Systems Containing Any Number of Association and Inert Component, Fluid Phase Equilibria, Vol.50,P:21-51,(1989).
- [20] F.E. Anderson, J.M. Prausnitz, Inhibition of Gas Hydrates by Methanol, AIChE, Vol. 32,8,1321,(1986).
- [21] R.B. Nielsen, R.W. Bucklin, Why not Use Methanol for Hydrate Control?, Hydrocarbon Processing, Vol.62,4,P:71,(1983).
- [22] A. Anderko, Calculation of Vapor-Liquid Equilibria at Elevated Pressures by Means of an Equation of State Incorporating Association, Chem.Eng.Sci, Vol.44,P:731-725,(1989).