

بررسی پایداری هیدرات متان در شرایط مختلف دما و فشار

سید محمود موسوی صفوی، مهرداد منطقیان*⁺، محسن وفايي سفتی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۴۳ - ۱۴۱۱۵

چکیده: از آنجا که پایداری هیدرات گاز متان برای ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی بسیار مهم می‌باشد، اثر دما و مقدار مول اولیه گاز در هیدرات بر روی سرعت تجزیه هیدرات متان مورد بررسی قرار گرفته است. ابتدا هیدرات متان در شرایط گوناگون تشکیل شده تا شمار مول‌های اولیه گاز موجود در هیدرات متفاوت باشند. بعد از تشکیل هیدرات، آزمایش‌های تجزیه در فشار جو، دماهای گوناگون (۲۷۰/۲K الی ۲۶۴/۲K) و شمار مول‌های اولیه متفاوت در فاز هیدرات (۰/۰۶ و ۰/۰۳) انجام شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در دمای ثابت با گذشت زمان به علت تشکیل یک لایه یخ بر روی سطح هیدرات، سرعت تجزیه و ناپایداری هیدرات کاهش می‌یابد. این پدیده اثر خود حفاظتی هیدرات نامیده می‌شود. همچنین با کاهش دما از میزان تجزیه هیدرات کاسته شده و هیدرات، پایداری بیشتری از خود نشان می‌دهد. با افزایش شمار مول اولیه گاز متان در هیدرات در دمای ثابت به علت کاهش مقدار یخ موجود در سیستم و در نتیجه مقاومت حاصل از آن، درصد تجزیه هیدرات افزایش می‌یابد. همچنین از برآزش داده‌های آزمایشگاهی یک مدل برای پیش بینی درصد تجزیه هیدرات متان به دست آمده است.

واژه‌های کلیدی: هیدرات متان، پایداری، تجزیه، مدل‌سازی.

KEY WORDS: Methane Hydrate, Stability, Decomposition, Modeling.

مقدمه

در هنگام آزمایش سرد کردن یک محلول آبی اشباع کلر در دمای ۹°C متوجه تشکیل هیدرات گاز کلر شد [۳]. بعد از آن هیدرات‌ها در مخزن‌های بزرگ در یخبندان دائمی و زیر اقیانوس‌ها کشف شدند. این اعتقاد وجود دارد که در سرتاسر جهان، کربن موجود در هیدرات‌ها دو برابر مقدار آنها در مخازن دیگر می‌باشد [۴]. به همین دلیل در سال‌های اخیر برداشت متان از مخازن هیدرات با روش‌های گوناگون مورد بررسی قرار گرفته است [۵] و مدل‌هایی در زمینه تجزیه هیدرات‌ها از مخازن آن ارایه شده است [۶].

به دلیل وجود منابع عظیم گاز طبیعی و مشکلات و هزینه بالای انتقال گاز نیاز برای یافتن روشی مناسب جهت انتقال آن

هیدرات‌های گازی، ترکیب‌های کریستالی جامدی هستند که شبیه برف یا یخ سست^(۱) بوده و فرمول عمومی آنها به صورت $M.n H_2O$ می‌باشد که M نشان دهنده مولکول تشکیل دهنده هیدرات و n عدد هیدرات می‌باشد. برای نمونه در حالتی از هیدرات متان ۸ مولکول متان توسط ۴۶ مولکول آب پوشیده می‌شود [۱]. پژوهش‌ها نشان داده است که هیدرات‌های گازی می‌توانند به یکی از سه ساختار I، II و یا H کریستالیزه شوند. هر سه نوع شبکه هیدرات شامل تعدادی حفره‌های کوچک و بزرگ می‌باشند [۲].

شناخت پدیده تشکیل هیدرات به سال‌های ابتدایی قرن نوزدهم میلادی باز می‌گردد. همفری دیوی^(۲) اولین نفری بود که در سال ۱۸۱۰ میلادی

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: manteghi@modares.ac.ir

(۱) Losse

(۲) Humphery davy



شکل ۱- دستگاه آزمایش تولید و تجزیه هیدرات گازی.

مواد مصرفی مورد استفاده جهت تولید هیدرات متان شامل گاز متان با درجه خلوص ۹۹/۹۵ درصد و آب مقطر می‌باشد.

شرح آزمایش

ابتدا هوای داخل رآکتور توسط گاز متان مصرفی خارج می‌شود. حدود ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر به سل تزریق نموده و با استفاده از مخزن گاز، رآکتور تا فشار مورد نیاز از گاز متان پر می‌شود. سپس حمام دما روشن شده، و همزدن رآکتور را آغاز می‌شود تا گاز و آب برای تولید هیدرات به خوبی مخلوط شوند.

تشکیل هیدرات را با کاهش فشار می‌توان پیش‌بینی نمود. همچنین به دلیل گرمازا بودن تشکیل هیدرات در زمان تشکیل هیدرات دما اندکی افزایش خواهد یافت..

پس از تولید هیدرات، دمای حمام برای انجام آزمایش‌های تجزیه در دمای مورد نظر تنظیم می‌شود. پس از رسیدن سیستم به تعادل گرمایی در دمای مورد نظر عملیات تجزیه شروع می‌شود. شیر تخلیه به آرامی باز شده و فشار سیستم کم کم کاهش می‌یابد تا فشار به فشار تعادلی هیدرات متان در دمای آزمایش برسد. بعد از آن فشار تا رسیدن به فشار جو به سرعت برداشته می‌شود. علت کاهش فشار در دو مرحله به وسیله *Shivota* و همکاران (۲۰۰۲) بیان شده است [۹]. هنگامی که فشار سیستم به فشار جو کاهش یافت، شیر تخلیه بسته شده و زمان اندازه‌گیری می‌شود. مسیر انجام واکنش در شکل ۲ نشان داده شده است.

به شدت احساس می‌شود. در سال‌های اخیر به خاطر ظرفیت بالای هیدرات در جذب گاز و پایداری آنها در دماهای زیر صفر درجه سانتیگراد انتقال گاز از طریق هیدرات به جای انتقال آن به صورت LNG مورد مطالعه قرار گرفته است. آزمایش‌های گوناگونی بر روی تجزیه هیدرات متان [۷] و هیدرات دی‌اکسیدکربن [۸] انجام شده است. در این پژوهش با انجام آزمایش‌ها، میزان پایداری هیدرات متان در شرایط گوناگون بررسی شده و مدلی برای سینتیک تجزیه هیدرات متان با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی اریه شده است.

بخش تجربی

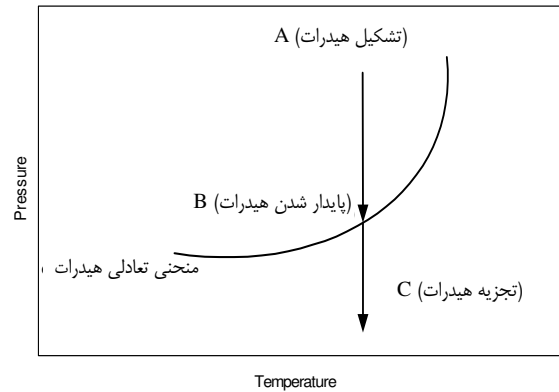
دستگاه و مواد

برای تولید هیدرات متان باید از دستگاهی استفاده نمود که علاوه بر تحمل فشارهای بالا، دارای ژاکت بوده و با استفاده از روشی مناسب اختلاط خوبی از آب و گاز را جهت تولید بیشتر و همگون‌تر هیدرات فراهم نماید. همچنین باید دقت کرد تا اتصالات دستگاه نیز تحمل فشارهای بالا را که در طول آزمایش مورد استفاده قرار می‌گیرد داشته باشند.

به منظور انجام آزمایش‌ها از یک رآکتور ژاکت‌دار از جنس فولاد ضد زنگ به حجم داخلی 370 cm^3 و با تحمل فشار ۱۵۰ bar استفاده شده است. محفظه داخلی این رآکتور مجهز به دو شیر سوزنی با تحمل فشار ۶۰۰۰ Psi جهت تزریق و تخلیه آب و گاز می‌باشد. در جدار خارجی نیز دو روزنه برای ورود و خروج ماده سرد کننده تعبیه شده است. برای اندازه‌گیری فشار رآکتور از یک Pressure Transmitter ساخت شرکت BD SENSORS آلمان، مدل 26.600 و بازه‌ی عملکرد بین صفر تا ۱۰۰ bar به همراه نمایشگر دیجیتال با دقت 0.01 MPa استفاده شده است. اندازه‌گیری دمای درون رآکتور توسط Temperature Transmitter به همراه نشان دهنده دیجیتال با دقت 0.1 K انجام می‌شود.

از آنجا که آزمایش‌ها، باید در دمای پایین و ثابت صورت بگیرد، برای کنترل دمای رآکتور از یک حمام دما ساخت شرکت Iouda آلمان مدل RE-106 با دقت 0.1 K استفاده شده است. در این آزمایش‌ها از الکل صنعتی به عنوان ماده خنک کننده مورد استفاده قرار گرفته است برای اختلاط بهتر آب و گاز از یک الکتروموتور که باعث ایجاد حرکت نوسانی رآکتور به سمت بالا و پایین می‌شود استفاده شده است. شکل ۱ دستگاه مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. آزمایش‌ها در آزمایشگاه جداسازی دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است.

که به آن اشاره شد فشار را از سیستم برداشته و فرایند تجزیه را آغاز می‌کنیم و تا زمانی که تغییرهای فشار به تقریب ثابت بماند آزمایش را ادامه می‌دهیم. حال با استفاده از معادله حالت Peng-Robinson ضریب تراکم‌پذیری را محاسبه کرده و از رابطه $n = \frac{PV}{ZRT}$ تعداد مول آزاد شده در هر لحظه به دست می‌آید. در شکل‌های ۴، ۵ و ۶ به ترتیب تغییرات فشار درون رآکتور، مقدار مول آزاد شده متان و درصد تجزیه گاز برای $n=0.06$ نشان داده شده است.



شکل ۲- فرایند کاهش فشار در آزمایش [۱۰].

آزمایش‌ها با ۰/۰۳ مول اولیه گاز متان مصرفی در فاز هیدرات

مانند مرحله قبل عمل می‌کنیم با این تفاوت که چون در این آزمایش‌ها می‌خواهیم تعداد مول مصرفی متان کمتر از مجموعه آزمایش‌های قبلی باشد برای کاهش میزان جذب گاز در فاز هیدرات، دمای داخل رآکتور را در $+0.5^{\circ}\text{C}$ ثابت نگه می‌داریم. پس از تشکیل هیدرات و ثابت ماندن فشار، همزن را خاموش کرده و دمای رآکتور را به دمای تجزیه می‌رسانیم. مانند آزمایش‌های پیشین، بعد از گذشت ۲ ساعت فرض می‌شود که سل به تعادل دمایی رسیده باشد. آزمایش‌های تجزیه در بازه‌ی دمایی $270/2\text{K}$ الی $266/2\text{K}$ انجام می‌شود. برای انجام آزمایش‌های تجزیه هیدرات مانند مرحله قبل عمل نموده و تعداد مول گاز آزاد در هر مرحله به دست می‌آید.

در شکل‌های ۷، ۸ و ۹ به ترتیب تغییرات فشار درون رآکتور، مقدار مول آزاد شده متان و درصد تجزیه گاز نشان داده شده است. همانطور که در شکل‌های ۴ و ۷ نشان داده شده با شروع تجزیه هیدرات فشار سیستم شروع به افزایش کرده و بعد از مدتی روند افزایش فشار به شدت کاهش می‌یابد. با مقایسه شکل‌های ۵ و ۸ نتیجه می‌شود که با کاهش میزان گاز در هیدرات از سرعت تجزیه آن کاسته می‌شود.

سینتیک تجزیه هیدرات متان

در مقایسه با سینتیک تشکیل هیدرات، مطالعات کمی بر روی سینتیک تجزیه هیدرات صورت گرفته است. از جمله این مدل‌ها می‌توان به مدل ارایه شده توسط *Bishnoi* و *Clarke* (۲۰۰۰ میلادی) بر روی هیدرات اتان [۱۲] و مدل ارایه شده توسط *Kim* و همکاران بر روی هیدرات متان [۱۳] اشاره شده است. این مدل‌ها دارای پیچیدگی زیادی بوده و برای استفاده از آنها باید

با گذشت زمان، هیدرات تجزیه شده و فشار سیستم افزایش می‌یابد. داده‌های به دست آمده در این پژوهش تغییر فشار درون رآکتور به دلیل تجزیه هیدرات با زمان است. میزان مول جذب شده گاز در فاز هیدرات بعد از پایان مرحله تشکیل و میزان مول گاز خارج شده از هیدرات در هنگام تجزیه با استفاده از فرمول $n = \frac{PV}{ZRT}$ تعیین می‌شود که Z ضریب تراکم‌پذیری با استفاده از معادله حالت Peng-Robinson به دست می‌آید. لازم به ذکر است که فشار بحرانی متان $46/41\text{ bar}$ و دمای بحرانی آن $-82/5^{\circ}\text{C}$ می‌باشد [۱۱].

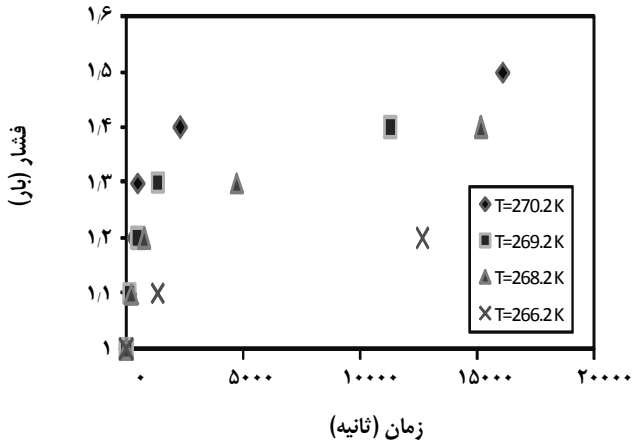
نتیجه‌ها و بحث

تعدادی آزمایش به منظور مشخص شدن اثرات دما و تعداد مول اولیه موجود در فاز هیدرات متان بر روی سرعت تجزیه آن انجام شده است. آزمایش‌ها سه بار تکرار شده‌اند.

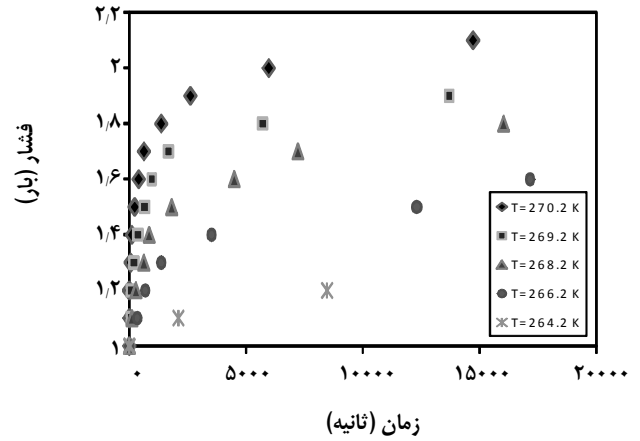
آزمایش‌ها با ۰/۰۶ مول گاز متان مصرفی در فاز هیدرات

ابتدا حدود 40 mL آب مقطر به رآکتور تزریق کرده و سپس با تزریق گاز فشار سیستم را به 70 bar می‌رسانیم. سپس الکتروموتور را جهت اختلاط گاز و آب روشن کرده و دمای داخل رآکتور را در -1°C ثابت نگه می‌داریم.

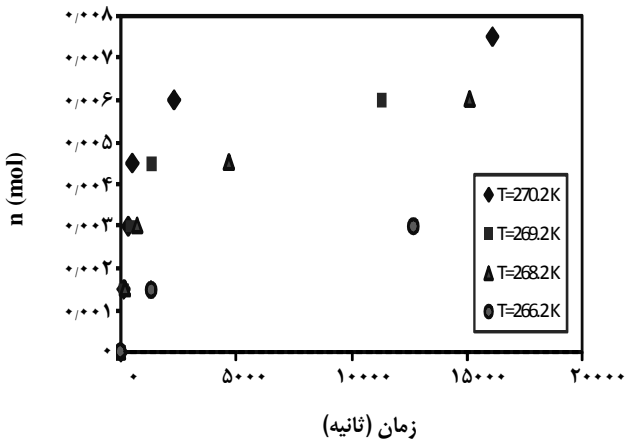
بعد از گذشت حدود ۱۰ ساعت به علت عدم تغییر فشار داخل سل فرض می‌شود که تولید هیدرات خاتمه یافته و یا سیستم به حالت تعادل فازی رسیده باشد. حال الکتروموتور را خاموش نموده و دمای رآکتور را به دمای تجزیه می‌رسانیم. آزمایش‌ها در بازه‌ی $270/2\text{K}$ تا $264/2\text{K}$ درجه انجام می‌گیرد. با روشی



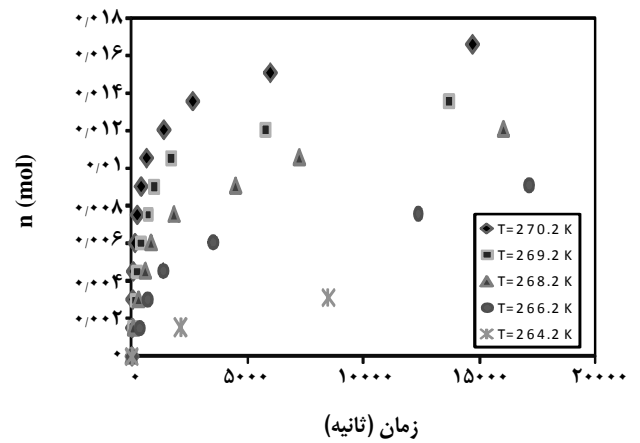
شکل ۶ - تغییرات فشار بر حسب زمان در دماهای مختلف (بر اساس آزمایش)، $no = \pm 0.3$.



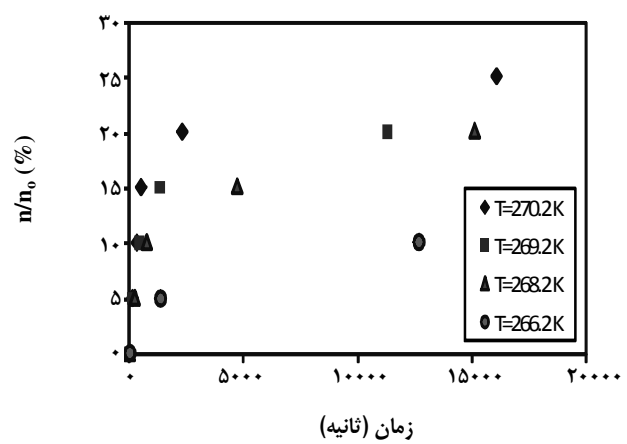
شکل ۳ - تغییرات فشار بر حسب زمان در دماهای مختلف (بر اساس آزمایش)، $no = \pm 0.6$.



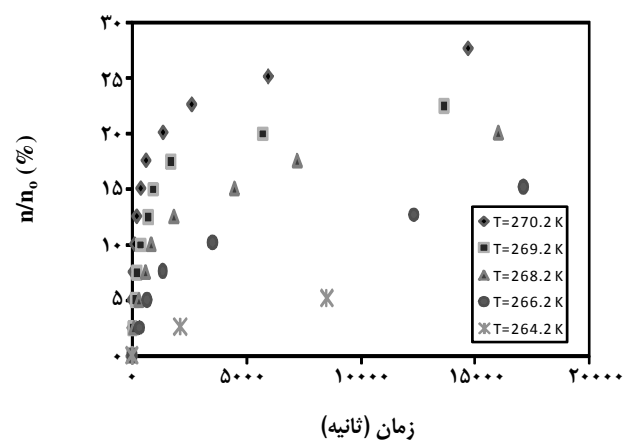
شکل ۷ - تعداد مول آزاد شده گاز متان از هیدرات (بر اساس آزمایش)، $no = \pm 0.3$.



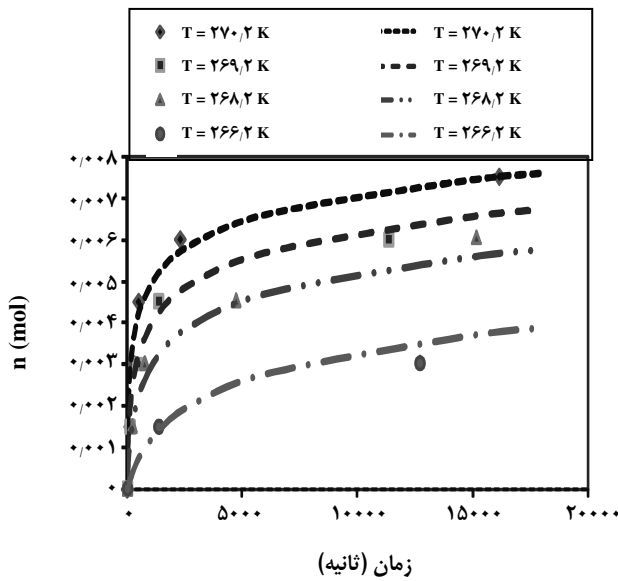
شکل ۴ - تعداد مول آزاد شده گاز متان از هیدرات (بر اساس آزمایش)، $no = \pm 0.6$.



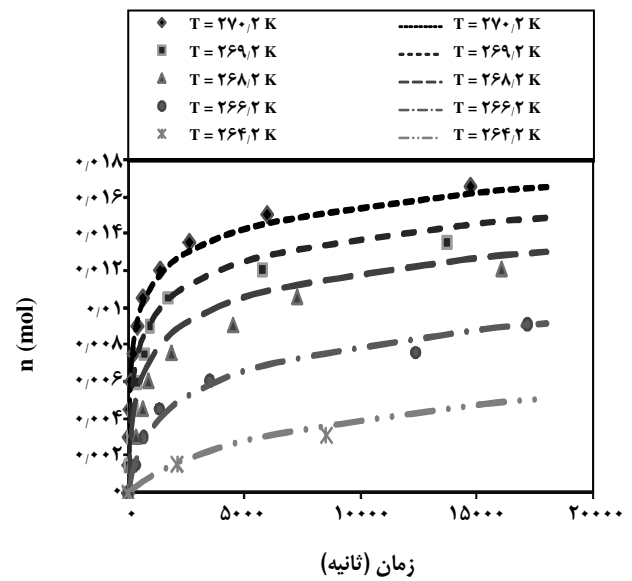
شکل ۸ - درصد گاز متان آزاد شده از هیدرات (بر اساس آزمایش)، $no = \pm 0.3$.



شکل ۵ - درصد گاز متان آزاد شده از هیدرات (بر اساس آزمایش)، $no = \pm 0.6$.



شکل ۱۰- مقایسه تعداد مول آزاد شده گاز متان از هیدرات بر حسب زمان در دماهای مختلف با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی (نقاط) و مدل ریاضی (خط چین) $n_0 = 0.003$.



شکل ۹- مقایسه تعداد مول آزاد شده گاز متان از هیدرات بر حسب زمان در دماهای مختلف با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی (نقاط) و مدل ریاضی در $n_0 = 0.006$.

از آنجا که میزان گاز آزاد شده نشان‌دهنده میزان تجزیه هیدرات می‌باشد با به‌دست آوردن سرعت آزاد شدن گاز، سرعت تجزیه هیدرات به‌دست می‌آید.

$$n_{gH} = n_o - n_g \rightarrow dn_{gH} = -dn_g \quad (4)$$

با مشتق‌گیری از این رابطه نسبت به تعداد مول گاز آزاد شده و زمان و جاگذاری معادله (۴) خواهیم داشت:

$$-\frac{dn_{gH}}{dt} = k_o A_o n_o^{\gamma} \left(\frac{n_{gH}}{n_o}\right)^{\gamma} \exp\left(\frac{-70494}{T}\right) T \quad (5)$$

اگر بخواهیم جمله‌های متناظر این معادله با معادله *Kim* را مورد بررسی قرار دهیم می‌توان گفت که $A_o n_o^{\gamma} \left(\frac{n_{gH}}{n_o}\right)^{\gamma}$ به‌عنوان مساحت سطح هیدرات، $k_o \exp(-\Delta E/RT)$ به‌عنوان ثابت سرعت واکنش می‌باشد. در معادله *Kim* عبارت $(f_{eq} - f)$ به‌عنوان نیروی محرکه بیان شده که برای به‌دست آوردن آن باید از معادلات ترمودینامیکی استفاده شود. در معادله ارایه شده در این پژوهش ساده‌سازی زیر صورت گرفته است.

از آنجا که مقدار فوگاسیته تعادلی بسیار بزرگتر از فوگاسیته حاکم بر سیستم در زمان تجزیه می‌باشد، می‌توان از فوگاسیته سیستم در برابر فوگاسیته تعادلی صرف‌نظر نمود. بنابراین داریم:

تحلیل اندازه ذرات هیدرات را داشته باشیم که در بیشتر پدیده‌های تشکیل هیدرات مانند هیدرات تشکیل شده در خطوط انتقال گاز، و حتی مخازن HNG این امر غیر ممکن است. مدل *Kim* با فرض ثابت بودن دما ارایه شده است و در آن سرعت تجزیه هیدرات با رابطه زیر به‌دست می‌آید.

$$\frac{dn_H}{dt} = A_s k_d (f_{eq} - f) \quad (1)$$

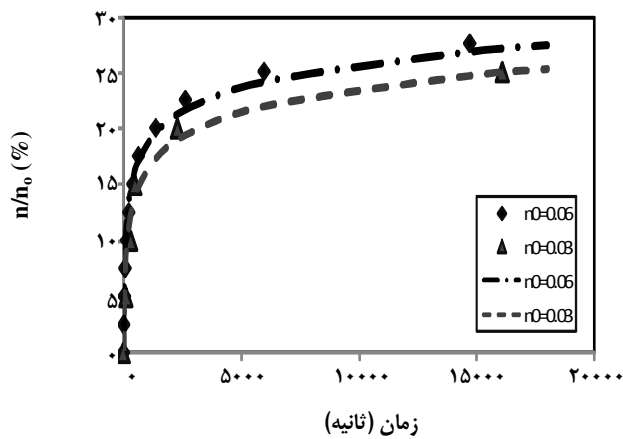
که A_s به‌عنوان سطح ذرات تابعیت شدیدی از شمار مول اولیه و درصد مول موجود در فاز هیدرات دارد.

$$A_s = A n_o^{\alpha} \left(\frac{n_H}{n_o}\right)^{\beta} \quad (2)$$

که A ضریب شکلی می‌باشد. حال با استفاده از برآزش داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده از تجزیه هیدرات متان در دما، شمار مول اولیه و زمان‌های مختلف معادله‌ای برای سینتیک تجزیه هیدرات متان در دماهای زیر صفر درجه به‌دست می‌آید.

$$\frac{n_g}{n_o} = 1 - \quad (3)$$

$$\left(1 + 9.986 \times 10^{16} n_o T \exp\left(-\frac{70494.23}{T}\right) \times t\right)^{-1/4}$$

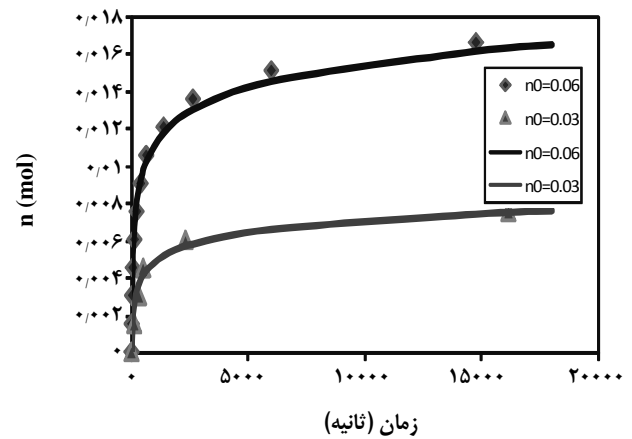


شکل ۱۲- مقایسه درصد مول آزاد شده گاز متان از هیدرات بر حسب زمان در دمای $T=270/2^{\circ}\text{C}$ با شمار مولهای مختلف گاز در فاز هیدرات با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی (نقاط) و مدل ریاضی (خط چین).

به کمتر از نصف کاهش می‌یابد. همانطور که در شکل ۱۳ دیده می‌شود با کاهش مقدار گاز در فاز هیدرات درصد تجزیه هیدرات نیز کاهش می‌یابد. که این پدیده به تقریب در تمام دماها قابل مشاهده می‌باشد. همانطور که در شکل ۱۳ دیده می‌شود مدل ارائه شده به خوبی این میزان اختلاف در درصد آزادسازی گاز را نشان می‌دهد.

بحث

از مقایسه داده‌های آزمایشگاهی در دماهای ثابت و زمان‌های گوناگون نتیجه می‌شود که با گذشت زمان از میزان سرعت تجزیه هیدرات متان کاسته می‌شود. این امر نشان‌دهنده آن است که با گذشت زمان هیدرات در برابر تجزیه شدن از خود مقاومت نشان می‌دهد. در واقع بعد از شروع تجزیه لایه‌ای از یخ سطح هیدرات را پوشانده و از تجزیه آن جلوگیری می‌کند که این پدیده در دماهای بالای صفر گزارش نشده است. همچنین با کاهش دما از میزان تجزیه هیدرات کاسته شده و هیدرات پایداری بیشتری از خود نشان می‌دهد. با کاهش میزان گاز در فاز هیدرات درصد کمتری از هیدرات تجزیه می‌شود که این مسئله به علت افزایش مقاومت ناشی از افزایش مقدار آب یخ زده در سیستم می‌باشد. شایان ذکر است که افزایش فشار سیستم نیز باعث کاهش سرعت تجزیه هیدرات می‌شود ولی تأثیر افزایش فشار از یک اتمسفر به دو اتمسفر در کاهش سرعت تجزیه هیدرات در برابر اثر خود حفاظتی قابل چشم پوشی است [۷].



شکل ۱۱- مقایسه تعداد مول آزاد شده گاز متان از هیدرات بر حسب زمان در دمای $T=270/2^{\circ}\text{C}$ با شمار مولهای مختلف گاز در فاز هیدرات با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی (نقاط) و مدل ریاضی (خطوط).

$$f_{\text{eq}} - f \cong f_{\text{eq}} \quad (6)$$

از آنجا که مقدار فوگاسیته تعادلی سیستم متناظر با دمای آن می‌باشد، می‌توان نوشت:

$$f_{\text{eq}} \propto bT \quad (7)$$

که b یک ضریب می‌باشد.

در این پژوهش با برآزش داده‌های آزمایشگاهی مدلی برای تعیین سینتیک هیدرات متان به دست می‌آید که پیچیدگی مدل‌های قبلی را نداشته و تنها با مشخص بودن دما، شمار مول گاز اولیه و درصد مولی موجود در فاز هیدرات سرعت تجزیه هیدرات متان در دماهای زیر صفر درجه به دست می‌آید.

مقایسه داده‌های آزمایشگاهی با نتیجه‌های مدل ارائه شده

همانطور که مشاهده می‌شود مدل ریاضی ارائه شده به خوبی داده‌های آزمایشگاهی را پوشش می‌دهد. همچنین میزان برآزش داده‌های آزمایشگاهی با مدل ارائه شده در حدود $r^2 = 0.925$ به دست آمده است.

در شکل ۱۲ و ۱۳ به ترتیب شمار مول آزاد شده و در صد مول آزاد شده گاز متان در دمای یکسان و شمار مول‌های اولیه گوناگون گاز در هیدرات با هم مقایسه شده‌اند. همانطور که دیده می‌شود با کاهش شمار مول‌های اولیه، شمار مول‌های گاز متان آزاد شده

نتیجه گیری

از آنجا که در سال‌های اخیر هیدرات، به‌عنوان یکی از راه‌های انتقال گاز مورد توجه قرار گرفته‌است، به‌دلیل ایجاد اثر خود حفاظتی در دمای زیر نقطه انجماد آب در فشار عملیاتی، توصیه می‌شود که انتقال گاز از طریق NGH در این شرایط صورت گیرد. همچنین با توجه به افزایش فشار در مخازن نگهداری و یا انتقال هیدرات باید مخزن با توجه به زمان ماندن هیدرات در آن به‌گونه‌ای طراحی شود که در صورت تجزیه هیدرات و افزایش فشار دچار مشکل نشود. یکی دیگر از مباحث مهم برداشت گاز از مخازن هیدرات می‌باشد که مدلسازی‌های زیادی در این زمینه صورت گرفته است [۸]. در مدلسازی یک مخزن که توسط *Goel* و همکاران صورت گرفته [۱۴]، با افزایش زمان بر سرعت تجزیه هیدرات افزوده می‌شود، در صورتی که در مدل منطبق بر داده‌های آزمایشگاهی با گذشت زمان سرعت تجزیه کاهش می‌یابد. در این مدل افزایش پایداری هیدرات با گذشت زمان در دماهای پایین‌تر از نقطه انجماد در نظر گرفته نشده است. در این پژوهش مشخص شد که در مدلسازی مخازن هیدرات (به‌ویژه در دماهای زیر صفر درجه سانتیگراد) باید به ویژگی‌های هیدرات توجه بیشتری نمود تا از بروز مشکلات اساسی در برداشت آن جلوگیری شود.

فهرست نمادها

A_s	مساحت سطح ذره، m^2
ΔE	انرژی اکتیواسیون، J/mol
f	فوغاسیته فاز گاز، Pa
f_{cq}	فوغاسیته تعادلی، Pa
k_d	ثابت سرعت تجزیه، $mol/m^2 Pas$
n_o	تعداد مول گاز در فاز هیدرات در شروع تجزیه، mol
n_g	تعداد مول گاز در فاز هیدرات در شروع تجزیه، mol
n_{gH}	تعداد مول گاز باقی مانده در هیدرات در طول تجزیه، mol
R	ثابت گازها، $J/molK$
t	زمان، S
T	دما، K
α	ثابت توان
β	ثابت توان

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۱۰/۳۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۲/۱۳

مراجع

- [1] Grauls D., Gas hydrates: Importance and Applications in Petroleum Exploration, *Marin and Petroleum Geology*, **18**, p. 519 (2001).
- [2] Sloan E.D, Clathrate Hydrate Measurements: Microscopic, Mesoscopic, and Macroscopic, *J. Chem Thermo*, **35**, p. 41 (2003).
- [3] Sloan E.D, "Clathrate Hydrates of Natural Gases", 2nd ed., Mrcel Dekker NewYork, (1998).
- [4] Clarke M., Bishnoi P., Measuring and Modeling the Rate of Decomposition of Gas Hydrates Formed from Mixtures of Methane and Ethane, *Chem Eng Sci*, **56**, p. 4715 (2001).
- [5] Masaki O. et al, Methane Recovery from Methane Hhydrate Using Pressurized CO₂, *Fluid Phase Equilibria*, **228**, p. 553 (2005).
- [6] Ahmadi G., Ji C., Smith H., Numerical Solution for Natural Gas Production from Methane Hydrate Dissociation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **41**(4), p. 269 (2004).
- [7] Giavarini C. Maccioni F, Self-Preservation at Low Pressure of Methane Hydrates with Various Gas Contents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, p. 6616 (2004).
- [8] Giavarini C. Maccioni F, Politi M., Sntarelli M.L., CO₂ Hydrate: Formation and Dissociation Compared to Methane Hydrate, *Energy & Fuels*, **21**, p. 3284 (2007).

- [9] Shirota H., Aya I., Namie S., Varam B., Turner D., Sloan E.D., "Measurement of Methane Hydrate Dissociation for Application to Natural Gas Storage and Transportation", Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japan, (2002).
- [10] Ji C., Ahmadi G., Smith H., Natural Gas Production from Hydrate Decomposition by Depressurization, *Chem Eng Sci*, **56**(20), p. 5801(2001).
- [11] Tarek A., "Hydrocarbon Phase Behaviore", First Edition,(1946).
- [12] Kim H.C., Bishnoi P.R., Heideman R.A., Rizvi S.S.H., Kinetics of Methane Hydrate Decomposition, *Chem Eng Sci*, **42**, p. 1645 (1987).
- [13] Clarke M., Bishnoi P., Determination of the Intrinsic Rate of Ethane Gas Hydrate Decomposition, *Chem Eng Sci*, **55**, p. 4869 (2000).
- [14]Goel N., Wiggins M., Shah S., Analytical Modeling of Gas Recovery from in Situ Hydrates Dissociation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **29**, p. 115 (2001).