

بررسی روش‌های محاسبه فوگاسیته جزء آب

در فاز جامد هیدرات‌گازی

ماندانا آثار - فرشاد ورامینیان*

گروه مهندسی شیمی - دانشکده مهندسی، دانشگاه سمنان

پست الکترونیکی: fvaraminian@semnan.ac.ir

چکیده

برای بررسی و محاسبات تعادلی سیستم حاوی هیدرات‌گازی باید بتوان فوگاسیته یک جزء را در سه فاز در حال تعادل شامل گاز - مایع - جامد هیدرات محاسبه کرد. برای محاسبه فوگاسیته جزء در فاز هیدرات که یک فاز جامد محلول است، مدل‌های مختلفی مطرح شده است. اولین مدل وان در والس و پلاتیو^۱ است که بر پایه فرضیات مشابهی بین فرآیند تشکیل هیدرات و فرآیند جذب هم‌دما بیان شده و مدل دیگر مدل پریش و پراسنیتز^۲ است که از ابتدا دو حالت تشکیل هیدرات از یخ و با تشکیل هیدرات از آب را در نظر می‌گیرد و مدل اسلون و بلارد^۳ که فرض ثابت بودن حجم شبکه هیدرات را در مدل‌های قبلی اصلاح کرده و تغییر حجم ناشی از وجود مولکول‌های مهمان را در نظر می‌گیرد. کلاوودا و سندلر^۴ نیز تابع پتانسیل را به صورت چند لایه (پوسته) بین مولکول‌های آب و انرژی متقابل مهمان - مهمان در نظر می‌گیرد. مقایسه بین مدل‌ها در این کار ارایه شده است.

واژگان کلیدی: فوگاسیته، هیدرات‌گازی، تعادل

مقدمه

خاص است. اگرچه امروزه تلاش‌هایی می‌شود که فوگاسیته اجزا در هر سه فاز از معادله حالت یکسانی به دست آید. از سال ۱۹۵۹ تاکنون مدل‌های مختلفی برای محاسبه فوگاسیته مطرح شده‌اند که در این مقاله به بررسی آن‌ها می‌پردازیم.

مدل وان در والس و پلاتیو

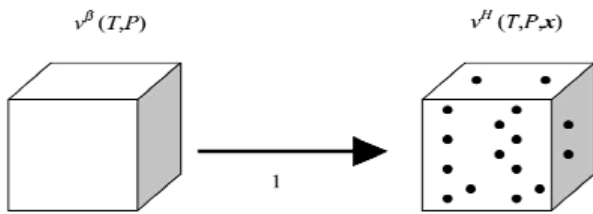
امروزه بیشترین مدل‌های ترمودینامیک در دسترس و متداول برای پیش‌بینی، تشکیل و یا تجزیه هیدرات‌های اصلاحات متفاوتی از مدل شناخته شده وان در والس و پلاتیو هستند. با این‌که فرآیندهای تشکیل هیدرات و جذب هم‌دما با هم متفاوت هستند اما مدل هیدرات وان در والس و پلاتیو

زمانی که مولکول‌های کوچک‌گازی در کنار آب و در فشار بالا و دمای پایین (نزدیک نقطه انجماد آب) قرار گیرند، قادرند که کریستال هیدرات را تشکیل دهند. در شبکه کریستالی هیدرات‌های گازی مولکول‌های آب با ایجاد پیوند هیدروژنی و جاگیری فضایی خاص، تولید فضاهای خالی می‌کنند که مولکول‌های گازهای غیرقطبی کوچک (مثل متان) در آن‌ها می‌توانند حبس شوند.

شرط تعادل یک سیستم چند فاز - چند جزئی، برابری فوگاسیته‌های تمامی اجزا در فازهای مختلف آن سیستم است. بنابراین در سیستم حاوی هیدرات سه فاز در حال تعادل فوگاسیته یک جزء باید در سه فاز گاز، مایع و جامد هیدرات برابر باشد. معمولاً برای محاسبه فوگاسیته جزء در فاز گاز و مایع از معادلات حالتی نظیر پنگ رابینسون و والودرما پتال^۵ تجا استفاده می‌شود. اما برای محاسبه فوگاسیته جزء در فاز هیدرات به علت این‌که یک فاز محلول جامد است، نیازمند یک مدل

1- Van der Waals and Platteeuw
2-Parrish & Prausnitz
3-Sloan & Ballard
4-Klauda & Sandler
5-Valderama-Patel-Teja

این مدل فرض می‌کند که فقط اولین پوسته مولکول‌های آب مولکول مهمان را احاطه کرده است و می‌تواند بر آن اثر کند. هم چنین فرض می‌کند که اندازه شبکه هیدرات ثابت و مستقل از اندازه مهمان است و وجود مهمان باعث هیچ تغییر شکلی در شبکه کریستالی هیدرات نمی‌شود. همان طور که در شکل یک مشاهده می‌شود در مدل وان در والس و پلاتیو حجم شبکه هیدرات خالی به واسطه وجود مهمان‌ها تغییر نمی‌کند. v^H حجم شبکه هیدرات خالی و v^B حجم شبکه هیدرات گازی است



شکل ۱ - مدل وان در والس و پلاتیو که تغییر حجم هیدرات به واسطه وجود مهمان‌ها را در نظر نمی‌گیرد.

پتانسیل شیمیایی شبکه هیدرات خالی برای همه مهمان‌ها که یک ساختار هیدرات خاص را اشغال می‌کنند، یکسان است. از سوی دیگر $\Delta\mu_w^H$ بر حسب کمیت‌های قابل اندازه‌گیری به صورت زیر تعریف شده است:

$$\frac{\Delta\mu_w^H(T,P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_w(T_0,P_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^H(T)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_w^H(T)}{RT} dP - Ln(\gamma_w x_w) \quad (4)$$

که $\Delta\mu_w(T_0,P_0)$ پتانسیل شیمیایی آب در دما و فشار مبنا (T_0, P_0) است، که معمولاً نقطه انجماد آب و فشار صفر در نظر گرفته می‌شود. در عمل می‌توان ثابت کرد که اندازه شبکه کریستالی برای کوچک‌ترین تا بزرگ‌ترین جزء مهمان که در یک ساختار کریستال ویژه پایدار است، حدود ۳٪ می‌تواند افزایش یابد. بنابراین پتانسیل شیمیایی مبنا و دیگر خصوصیات هیدرات باید بر اساس مهمانی که شبکه را اشغال می‌کند، تغییر کند. با توجه به این که پتانسیل شیمیایی مبنا در نقطه انجماد آب تنظیم می‌شود، نتایج مدل از دقت خوبی برخوردار است.

مدل پریش و پراسینتز

در این مدل هم در حالت تعادل پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات مساوی با دیگر فازهای موجود قرار می‌گیرد. با این فرق که:

$$\mu_w^H(T,P,\theta) = \mu_w^\alpha(T,P) \quad (5)$$

اگر یخ حضور داشته باشد:

که $\mu_w^\alpha(T,P)$ پتانسیل شیمیایی یخ در T و P است و اگر آب به صورت مایع موجود باشد:

$$\mu_w^H(T,P,\theta) = \mu_w^L(T,P) + RT Ln x_w \quad (6)$$

بر پایه فرضیات مشابهی بین این دو فرآیند به وجود آمده است.

• فرضیات مدل وان در والس و پلاتیو عبارتند از:

هر حفره در شبکه کریستالی هیدرات حداکثر شامل یک مولکول مهمان (گاز) باشد و توابع آماری گاز ایده‌آل برای مولکول‌های مهمان در دسترس و قابل محاسبه باشند. نیروی بین مولکول‌های آب و مهمان می‌تواند به وسیله یک تابع پتانسیل توصیف شود و هر حفره شبیه یک کره کامل است. از نیروهای بین مولکول‌های گاز مهمان موجود در شبکه کریستالی صرف نظر می‌شود و تنها بین مولکول‌های گاز موجود در حفره و مولکول‌های آب که وی را احاطه کرده‌اند، نیرو وجود دارد. هم چنین انرژی آزاد مولکول‌های آب مستقل از میزان اشغال حفرات است.

• شباهت بین فرآیند تشکیل هیدرات و جذب فیزیکی هم دما:

در فرآیند تشکیل هیدرات، ماده جاذب (شبکه هیدرات خالی) و ماده جذب شونده (مولکول‌های مهمان) هستند و فرض می‌شود که اگر هیچ مولکول مهمانی وجود نداشته باشد، هیچ شبکه هیدرات خالی وجود ندارد. ساختار و پایداری مکانیکی هیدرات به وجود آمده به وسیله اندازه مولکول‌های مهمان و میزان اشغال حفرات تعیین می‌شود. اگر اندازه مهمان خیلی کوچک باشد، هیدرات پایدار نمی‌تواند تشکیل شود. کریستال شدن مولکول‌های مهمان در اثر برخورد با دیواره رخ نمی‌دهد بلکه به وسیله اثر متقابل آب در فاز محلول به وجود می‌آید.

شرط تعادل به کار گرفته شده برای مدل وان در والس و پلاتیو برابری پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات با فازهای تعادلی دیگر است و تغییر پتانسیل شیمیایی آب به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^H = -RT \sum_m v_m Ln(1 - \sum_j \theta_{mj}) \quad (1)$$

که μ_w^H پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات و μ_w^β پتانسیل شیمیایی آب در شبکه کریستالی هیدرات خالی از مولکول مهمان v_m تعداد حفرات نوع m به ازای هر مولکول آب در شبکه هیدرات و θ_{mj} کسر حفرات اشغال شده از نوع m به وسیله یک مهمان (j جزء) می‌باشند. کسر حفرات اشغال شده به وسیله یک مولکول مهمان به وسیله رابطه جذب لانگمویر داده می‌شود:

$$\theta_{mj} = C_{mj} f_j / (1 + \sum_j C_{mj} f_j) \quad (2)$$

که C_{mj} ثابت جذب لانگمویر و f_j فوگاسیته مهمان (j جزء) هستند. با به کار گرفتن نظریه سلول لنارد جونز دوانشایر از رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$C(T) = (4\pi / \kappa T) \int_0^\infty \exp[-W(r) / \kappa T] r^2 dr \quad (3)$$

که T دمای مطلق و κ ثابت بولتزمن و $W(r)$ تابع پتانسیل متقارن کروی است که خود تابعی از شعاع سلول، عدد همسایگی و طبیعت اثر متقابل گاز - آب است.

با تفاضل معادله (۱۲) از معادله (۱۱) به بیانی برای توصیف تغییر فاز از یک شبکه هیدرات استاندارد به یک فاز محلول نیاز داریم:

$$\frac{\Delta\mu_{w,L_w}}{RT} = \frac{\mu_{w,L_w}}{RT} - \frac{g_{w,\beta}}{RT} = \frac{\Delta g_{w_0}}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_w}{RT} dP + Lna_{w,L_w} \quad (13)$$

معادله زیر برای فوگاسیته آب در هیدرات به دست می‌آید:

$$f_{w,H} = f_{w,L_w} \exp\left[\frac{\Delta\mu_{w,H} - \Delta\mu_{w,L_w}}{RT}\right] \quad (14)$$

در این معادله برای این که بتوان فوگاسیته آب در هیدرات را به دست آورد باید فوگاسیته آب در فاز محلول هم معلوم باشد. پس نیاز به حضور یک فاز محلول داریم.

• در نظر گرفتن غیر ایده‌آل بودن :

معادله (۱) مدل محلول جامد ایده‌آل را لحاظ می‌کند. آن را می‌توان به صورت زیر هم نوشت:

$$\mu_{w,H} - g_{w,\beta} = RT \ln \prod_m (1 - \sum_j \theta_{j,m})^{v_m} \quad (15)$$

که شبیه عبارت ترمودینامیکی متداول زیر است :

$$\mu_i - g_{i,0} = RT \ln a_i \quad (16)$$

با در نظر داشتن معادلات (۱۵) و (۱۶) فعالیت آب در فاز هیدرات به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$a_{w,H} = \prod_m (1 - \sum_j \theta_{j,m})^{v_m} \quad (17)$$

با بسط دادن جمله حاصل ضرب خواهیم داشت:

$$a_{w,H} = (1 - \sum_j \theta_{jS})^{v_S} (1 - \sum_j \theta_{jL})^{v_L} = a_{w,S} a_{w,L} \quad (18)$$

می‌توان مشاهده کرد که فعالیت آب در شبکه کریستالی هیدرات می‌تواند به فعالیت در هر حفره مرتبط شود.

معادله (۱۸) کاهش در انرژی آب در هیدرات را به واسطه وجود مهمان‌ها در حفرات هیدرات می‌دهد.

اما این مدل فرض می‌کند که به واسطه اشغال حفرات هیدرات، حجم شبکه تغییر می‌کند.

• در نظر گرفتن میزان اشغال حفرات

برای محاسبه میزان اشغال حفره از مهمان‌ها در هیدرات از معادله زیر استفاده می‌شود:

که $\mu_w^L(T, P)$ پتانسیل شیمیایی آب مایع خالص در T و P و X_w کسر مولی آب در فاز مایع است.

بسته به این که یخ یا آب موجود باشد، خواهیم داشت:

$$\Delta\mu_w^\alpha(T, P) = \mu_w^\beta - \mu_w^\alpha = RT \sum v_m \ln(1 + C_{mf}) \quad (7)$$

$$\Delta\mu_w^L(T, P) = \mu_w^\beta - \mu_w^L = RT \sum v_m \ln(1 + C_{mf}) + RT \ln x_w \quad (8)$$

که با به کار بردن یک هیدرات مینا اختلاف پتانسیل شیمیایی تجربی $\Delta\mu_w^\alpha(T, P)$ یا $\Delta\mu_w^L(T, P)$ در دو مرحله محاسبه می‌شود:

اول برای هیدرات مینا $\Delta\mu_w^\alpha(T, P_R)$ در دمای داده شده T و فشار تجزیه هیدرات مینا P_R که با به کار بردن رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\frac{\Delta\mu_w^\alpha(T, P_R)}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^\alpha(T_0, P_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^\alpha}{RT^2} dT + \int_{T_0}^T \left(\frac{\Delta v_w^\alpha}{RT}\right) \left(\frac{dP}{dT}\right) dT \quad (9)$$

که P_0 فشار تجزیه هیدرات مینا در دمای نقطه یخ T_0 و Δh_w^α و Δv_w^α به ترتیب اختلاف آنتالپی مولی و حجم مولی بین شبکه هیدرات خالی و یخ است. به طور مشابه زمانی که آب مایع با هیدرات موجود باشد:

$$\frac{\Delta\mu_w^L(T, P_R)}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^L(T_0, P_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{(\Delta h_w^\alpha + \Delta h_w^f)}{RT^2} dT + \int_{T_0}^T \left(\frac{\Delta v_w^\alpha + \Delta v_w^f}{RT}\right) \left(\frac{dP}{dT}\right) dT \quad (10)$$

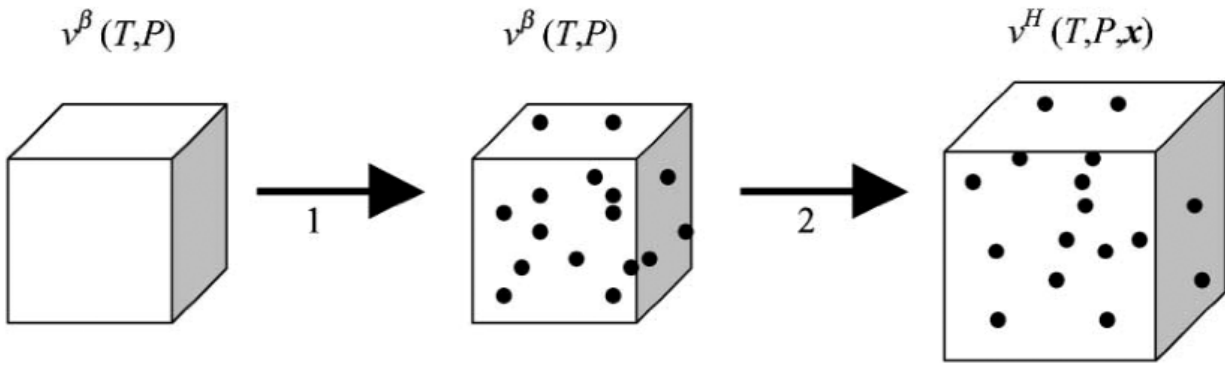
که Δh_w^f و Δv_w^f به ترتیب اختلاف در آنتالپی مولی و حجم مولی بین یخ و آب مایع است.

مدل اسلون و بلارد

این مدل می‌تواند برای پیش بینی رفتار سیستم در دما و فشارهای نسبتاً متوسط به خوبی به کار رود. اما در فشارهای بالا (فشار بالای ۲۰۰ بار) دارای انحراف است. این مدل فرض می‌کند که اگر انرژی هیدرات حالت استاندارد (شبکه خالی) در فشار و دمای معلوم باشد، فقط تغییر انرژی که به وجود می‌آید به واسطه اشغال حفرات است. این فرض نیاز دارد که انرژی هیدرات حالت استاندارد به خوبی تعریف شده باشد. با استفاده از ترمودینامیک کلاسیک می‌توان نوشت:

$$\frac{\mu_{w,L_w}}{RT} = \frac{g_{w_0,L_{pure}}}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{h_{w,L_{pure}}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{v_{w,L_{pure}}}{RT} dP + Lna_{w,L_w} \quad (11)$$

$$\frac{g_{w,\beta}}{RT} = \frac{g_{w_0,\beta}}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{h_{w,\beta}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{v_{w,\beta}}{RT} dP \quad (12)$$



شکل ۲ - مدل اسلون با لحاظ کردن تغییر حجم شبکه هیدرات به واسطه وجود مهمان‌ها

جدول ۱- اختلاف‌های دو مدل VdW-P و اسلون

مدل اسلون	مدل VdW-P	خصوصیات هیدرات
$f(T, P, x)$	ثابت	حجم
$f(x)$ $f(v)$	ثابت ثابت	خصوصیات تشکیل (T_0, P_0)
پوسته چند لایه	تک لایه	اندازه حفره

مدل کلاودا و سندلر

در این مدل هم پتانسیل برای چند لایه پوسته مولکول آب و انرژی متقابل مهمان - مهمان در نظر گرفته می‌شود که تأثیر قابل توجهی بر مقدار ثابت لانگمویر برای مهمان‌های بزرگ و حفرات غیرکروی در مدل وان در والس پلاتیو دارد. مولکول‌های مهمان‌های متفاوت می‌توانند باعث تغییر شکل شبکه کریستالی هیدرات شوند. هم چنین فرض می‌شود که یک پتانسیل شیمیایی مبنای ثابت برای همه مهمان‌ها در یک ساختار هیدرات خاص معتبر نیست. [۷]

در این مدل فوگاسیته یخ و آب مایع می‌تواند با به کار بردن معادله زیر محاسبه شود:

از فاز یخ شروع می‌کنیم:

$$f_w^\alpha(T, P) = P_w^{sat, \alpha}(T) \exp\left(\frac{V_w^\alpha(T, P)(P - P_w^{sat, \alpha}(T))}{RT}\right) \quad (22)$$

که $P_w^{sat, \alpha}$ فشار آب در فاز یخ در حالت اشباع و V_w^α حجم آب در فاز یخ است. برای حالتی هم که آب داریم خواهیم داشت:

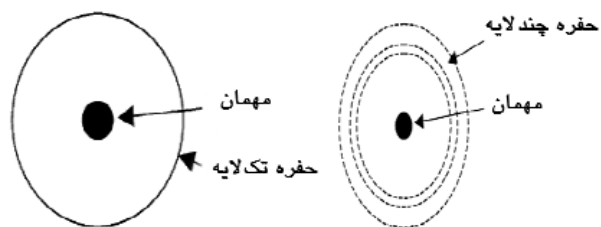
$$f_w^L(T, P) = x_w(T, P) \gamma_w(x_w, T) P_w^{sat, L}(T) \exp\left(\frac{V_w^L(T, P)(P - P_w^{sat, L}(T))}{RT}\right) \quad (23)$$

$$\theta_{Jm} = \frac{C_{J,m} f_{j,m}}{1 + \sum_k C_{k,m} f_{k,m}} \quad (19)$$

ثوابت لانگمویر اثرات پتانسیل بین مولکول‌های مهمان داخل حفره و مولکول‌های آب اطراف آن را توصیف می‌کند. این ثوابت با فرض یک حفره متقارن کروی تخمین زده شده‌اند و می‌تواند به وسیله یک تابع پتانسیل متقارن کروی به صورت زیر بیان شود:

$$C_{J,m} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_m - a_j} \exp\left[\frac{-\omega_{J,m}(r)}{kT}\right] r^2 dr \quad (20)$$

برای محاسبه ثوابت لانگمویر پتانسیل هسته کروی کیهارا به کار می‌رود. در معادله (۲۰) فرض می‌شود که اثر متقابل بین مهمان و مولکول‌های آب در حفره با به کار بردن یک شعاع حفره متوسط تقریب زده می‌شود. اسلون فرض کرد که اثر متقابل بین مهمان و مولکول‌های آب با به کار بردن یک حفره (چند لایه) بهتر تقریب زده می‌شود.



شکل ۳ - شکل نمادین مولکول مهمان و میزبان تک لایه و چند لایه

عبارت در نظر گرفته شده برای ثابت لانگمویر به شرح زیر است:

$$C_{J,m} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_1 - a_j} \exp\left[\frac{-\sum_n \omega_{J,n}(r)}{kT}\right] r^2 dr \quad (21)$$

با مشاهده جدول یک می‌توان به اختلاف‌های عمده دو مدل وان در والس پلاتیو و اسلون پی برد. [۸]

نتیجه گیری

ملاحظه می شود که با گذشت زمان، مدل‌های مختلفی برای به دست آوردن فوگاسیته جزء در هیدرات‌ها ارائه شده است. تشکیل کریستال هیدرات به صورت فرآیند جذب فیزیکی فرض شده است. برای محاسبه ضریب لانگمویر حفره به صورت کره در نظر گرفته می شود و سپس آن را در حالت واقعی (موقعیت) محاسبه می شود. از سوی دیگر در ابتدا صرفاً نیروهای بین مولکول مهمان و یک لایه از مولکول‌های آب در نظر گرفته شده است که با در نظر گرفتن اثر مولکول‌های آب در سایر لایه‌ها به دقت مدل‌ها افزوده شده است. اضافه شدن مولکول‌های مهمان باعث تغییر حجم شبکه می شود که با لحاظ کردن آن مدل‌ها دقیق تر شده‌اند.

همان طور که قبلاً اشاره شد در مدل VdW-P ثابت لانگمویر با در نظر گرفتن یک حفره کروی و لحاظ کردن فقط اولین حفره حساب می شود. این مدل رابطه کامل تری برای این ثوابت را به کار می گیرد:

$$C_{mi}(T) = \frac{1}{RT} \int \int \exp \left[- \frac{w^{gl}(r, \Omega) + w^{gg}(r, \Omega)}{kT} \right] dr d\Omega \quad (24)$$

که انرژی متقابل بین مهمان و شبکه آب کامل را به خوبی انرژی متقابل مهمان - مهمان لحاظ می کند و \bar{r} بردار موقعیت و $\bar{\Omega}$ بردار تعیین موقعیت مهمان در حفره و $W^{gl}(r, \Omega)$ و $W^{gg}(r, \Omega)$ به ترتیب انرژی متقابل مهمان - شبکه هیدرات و مهمان - مهمان است.

جدول ۲ - مقایسه ای بین مدل سندلر با مدل اسلون با فرض مدل وان در والس و پلاتیو

ساختار	مهمان‌ها	تعداد نقاط مورد آزمایش	مرجع	محدوده دمایی (کلوین)	اسلون	این تحقیق	میانگین درصد میانگین مطلق (مگاپاسکال)
نوع اول	CH4-CO2	۵۹	۱	۲۷۳/۳-۲۸۷/۶	۳/۱۵	۰/۱۶۱	۳/۶۶
					(۲/۲۹)	(۰/۱۲۷)	
نوع اول، نوع دوم	CH4-C2H6	۶۱	۲ و ۱	۲۷۴/۲-۳۰۴/۱	۱۰/۱۰	۰/۷۰۴	۵/۵۰
					(۴/۸۶)	(۰/۳۲۴)	
نوع اول	CH4-H2	۱۰	۳	۲۷۴/۳-۲۷۸/۲	۱۶/۳۶	۰/۸۳۱	۴/۷۹
					(۸/۷۶)	(۰/۴۴۱)	
نوع اول، نوع دوم	CH4-C3H8	۵۴	۱	۲۷۴/۴-۳۰۴/۹	۴/۷۱	۰/۸۶۳	۴/۲۳
					(۴/۵۵)	(۱/۰۶)	
نوع دوم	CH4-N2	۶۳	۱	۲۷۳/۲-۲۹۵/۲	۱۸/۳۱	۳/۵۴	۱۳/۲
					(۱۰/۵۰)	(۱/۶۵)	
نوع اول	C2H6-CO2	۴۰	۱	۲۷۳/۵-۲۸۷/۸	۴/۸۲	۰/۰۹۱	۳/۶۰
					(۳/۵۶)	(۰/۰۷۸)	
نوع اول، نوع دوم	C2H6-C3H8	۶۰	۱	۲۷۳/۱-۲۸۳/۳	۱۰/۵۰	۰/۰۸۳	۸/۸۶
					(۵/۷۲)	(۰/۰۵۳)	
نوع اول، نوع دوم	C3H8-CO2	۹۲	۱	۲۷۳/۷-۲۸۶/۲	۴۶/۷	۱/۴۴	۱۷/۴
نوع دوم	C3H8-H2	۱۴	۳	۲۷۵/۲-۲۷۸/۲	۲۰/۱	۰/۵۶۲	۴/۷۷
نوع دوم	C3H8-N2	۲۹	۱	۲۷۴/۲-۲۸۹/۲	۹/۹۶	۰/۶۰۳	۴۴/۰
					۴۳/۸	۰/۷۵۸	
نوع دوم	CH4-C3H8-H2	۲۲	۳	۲۷۴/۸-۲۷۸/۴	(۴۲/۷)	(۰/۷۳۳)	۲۰/۵
					۴۳/۲	۱/۲۶	
نوع دوم	CH4-C2H6-C3H8-H2	۱۶	۳	۲۷۴/۱-۲۷۸/۴	(۴۴/۵)	(۱/۲۹)	۲۵/۹
					۱۶/۹۰	۱/۹۷	
نوع دوم	گاز طبیعی	۱۵	۱	۲۷۷/۷-۲۹۶/۷	(۵/۹۱)	(۰/۸۲۰)	۳/۳۲
	جمع کل	۵۳۵		میانگین	۱۸/۶	۱/۰۵	۰/۵۵۹
					(۱۵/۹)	(۰/۷۲۰)	۱۱/۶

مقادیر داخل پرانتز به وسیله مدل اصلاح شده بلارد و اسلون به دست آمده است: مرجع ۱- اسلون (۱۹۹۸)- مرجع ۲- سابرامانین، بلارد، کی نی، دکو اسلون (۲۰۰۰) و مرجع ۳- زانگ، چن و ما، یانگ و گائو (۲۰۰۰)

علائم بالوند و زیروند :

α	یخ
β	شبکه هیدرات خالی
g	مهمان
$g-g$	مهمان - مهمان
$g-l$	مهمان - میزبان
H	فاز هیدرات
L	آب مایع
0	حالت مبنا
Sat	حالت اشباع
w	آب
m	نوع حفره
j	مهمان j

فهرست علائم

AAD	انحراف میانگین مطلق (Absolute average deviation)
C	ثابت لانگمویر
f	فوگاسیته
h	آنتالپی
K	ثابت بولتزمن
P	فشار
μ	پتانسیل شیمیایی
r	بردار موقعیت
R	ثابت گازها
T	دمای مطلق
v	حجم مولی
ω	انرژی متقابل
w	پتانسیل متقارن کروی
x	کسر مولی در فاز مایع
$\underline{\Omega}$	بردار تعیین موقعیت مهمان در حفره
θ	کسر حفرات اشغال شده

مراجع:

- [1] Jeffery B. Klauda, Stanley I. Sandler, A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria, center for Molecular & Engineering Thermodynamics, Department of Chemical Engineering, University of Delaware, Newark, Delaware 19716.
- [2] William R. Parrish & Prausnitz Dissociation Pressures of gas hydrates formed by gas mixtures, Ind.eng.chem.process Des.Develop.vol11, No1, 1972.
- [3] A.L. Ballard, E.D Sloan Jr. The next generation of hydrate prediction, Hydrate standard states & incorporation of spectroscopy Fluid phase Equilibria 194-197 (2002)371-383.
- [4] A.L Ballard, E.D Sloan Jr, The next generation of hydrate prediction :An overview Colorado School of Mines, Golden, Co 80401.
- [5] Guang-jin Chen, Tian-Min Guo. Thermodynamic modeling of hydrate formation based on new concepts Fluid phase Equilibria 122(1996)43-65.
- [6] Jeffery B. Klauda, Stanley I, Sandler. phase behavior of clathrate hydrates: a model for single & multiple gas component hydrates Chemical Engineering Science 58 27-41.(2003)
- [7] Guang-Jin Chen, Tian-Min Guo, A new approach to gas hydrate modeling Chemical Engineering Journal 71145-151.(1998)
- [8] Wendy A. Cole and Stephane P. Goodwin, Flash Calculation For Gas Hydrates: A Rigorous Approach, Chemical Engineering Science, Vol.45, No.3, pp.569-573, 1990