

تعیین ثابت سینتیکی ذاتی نرخ هسته‌زایی اولیه هیدرات

مهدی آسمانیⁱ؛ بهرام دبیرⁱⁱ

چکیده

تشکیل هیدرات در زمان القا (قبل از رویت شدن ذرات کریستال)، با استفاده از داده‌های موجود در خصوص تشکیل آن، در یک راکتور نیمه پیوسته، مدل و سپس مدل کریستالیزاسیون به صورت ترکیب با تئوری لایه دو فیلم، جهت مدل سازی سینتیک تشکیل هیدرات برای اولین بار به کار برده شد. با اصلاح تئوری هسته‌زایی کلاسیک، هر دو مکانیزم هسته‌زایی و رشد در این بازه زمانی، به صورت فعال در نظر گرفته شده است. از ثابت رشد ارائه شده در مدل‌های موجود، استفاده و با کمینه کردن اختلاف مول گاز مصرفی از داده‌های تجربی با استفاده از حداقل مربعات خطا، ثابت سینتیکی نرخ هسته‌زایی اولیه به صورت بهینه حاصل گردید. در مدل ارائه شده، از بیلان جرم و بیلان جمعیت جهت ارائه توزیع اندازه ذرات بهره برده شد. سپس با استفاده از روش عددی و نرم افزار MATLAB برای حل مدل، ملاحظه شد که نتایج به دست آمده از مدل، به خوبی توان پاسخ‌گویی پدیده‌های فیزیکی درگیر فرآیند تشکیل هیدرات را دارند.

کلمات کلیدی

هیدرات گازی - سینتیک تشکیل - کریستالیزاسیون - هسته‌زایی - بیلان جمعیت - توزیع اندازه ذرات

Determination of Intrinsic Constant Rate of Primary Hydrate Nucleation

M. Asemani; B. Dabir

ABSTRACT

Hydrate formation in induction period (before visualization of particles), is modeled using related experimental data, in semi batch reactor, for the first time. Crystallization theory, coupled with two film theory is used to model the kinetics of hydrate formation. The classical nucleation theory is modified and two mechanisms of nucleation and growth are considered, in this period. Then, using growth rate constant from literature, the optimal kinetics constant of primary nucleation rate is determined by minimization of difference between calculated consumed moles of gas and corresponding experimental data by method of least square. In this model, mass and population balance are applied to predict particle size distribution. The equations are solved by MATLAB software by means of numerical methods. The trend of prediction in order to describe physical phenomena related to hydrate formation mechanism, are ideal.

KEYWORDS

Gas Hydrate - Kinetics of Formation - Crystallization - Nucleation - Population Balance - Particle Size Distribution

ⁱ کارشناس ارشد مهندسی شیمی؛ دانشگاه صنعتی امیرکبیر؛ Email: asmani61@yahoo.com

ⁱⁱ استاد دانشکده مهندسی شیمی (قطب پتروشیمی) و پژوهشکده انرژی؛ دانشگاه صنعتی امیرکبیر؛ Email: drbdabir@aut.ac.ir

هسته‌زایی، پدیده‌ای ریزمولکولی^۱ و در برگیرنده دهها تا هزاران مولکول می‌باشد [۱۳]، مشاهده کردن تجربی آن مشکل است [۱۷].

خوشه‌های مولکولی، قبل از اینکه از لحاظ ترمودینامیکی به حالت پایدار برسند، نیاز به رشد تا اندازه خاصی دارند که به آن "اندازه بحرانی" گفته می‌شود. قبل از رسیدن به اندازه بحرانی، آنها ممکن است رشد کرده یا بشکنند. هنگامی که خوشه به اندازه بحرانی می‌رسد، به صورت یکنواختی رشد می‌کند مگر آنکه در اثر رقابت با خوشه‌هایی که سطح انرژی آزاد پایین‌تری دارند، از هم پاشیده شود. مدت زمانی که سیستم از رسیدن به شرایط فوق اشباع تا مشاهده تشکیل هیدرات طی می‌کند، زمان القا یا زمان تاخیر نامیده می‌شود. البته بدان معنی نیست که هیچ هیدراتی در طول این زمان تاخیر حضور ندارد بلکه می‌تواند به طور ساده و ضمنی بیانگر آن باشد که هیدرات‌های اولیه با اندازه‌ای زیر محدوده قابل رویت به آهستگی رشد می‌کنند.

۱-۲- تئوری

در این مقاله سعی شده است تا هسته‌زایی و رشد در مدت زمان القا مدل شود. با توجه به تاثیر تغییرات غلظت در هسته‌زایی، اختلاف غلظت توده مایع از غلظت تعادلی سه فازی در دما و فشار آزمایش به عنوان نیرو محرکه هسته‌زایی هیدرات در نظر گرفته شده است. این نیرو محرکه با یک ثابت که ثابت هسته‌زایی نامیده می‌شود، به نرخ تولید تعداد هسته‌های هیدرات مربوط شده است. همچنین اختلاف غلظت گاز حل شده در محلول با غلظت تعادلی سه‌فازی به عنوان نیرو محرکه فرآیند رشد در نظر گرفته شده است. با فرض استقلال رشد خطی کریستال از اندازه ذره، این نیرو محرکه، با یک ثابت رشد به نرخ رشد خطی هیدرات مربوط می‌شود. با توجه به تاثیر عامل رشد، بلافاصله بعد از تشکیل هسته و استفاده از تئوری کریستالیزاسیون برای بیان رشد هیدرات، نرخ رشد باید به همراه معادله بیلان جمعیتی و بیلان جرمی حل شود. از آنجا که این عوامل، با مصرف گاز جهت تولید هیدرات همراهند تاثیر آنها در تغییر غلظت محلول لحاظ شده است. از طرفی نیرومحرکه هسته‌زایی و رشد نیز وابسته به تغییر غلظت از حالت تعادلی بوده و در نتیجه باید معادله بیلان جرم گاز در مایع با معادلات هسته‌زایی و بیلان جمعیت به صورت همزمان حل شوند.

این مدل در محدوده ابتدایی فرآیند کریستالیزاسیون (در طول مدت زمان القا) و روی داده‌های تجربی موجود از فرآیند تشکیل هیدرات متان در یک راکتور نیمه پیوسته، در دما و

فشار ثابت، اعمال شده است. لازم به ذکر است که در مدت زمان القا، هسته‌زایی اولیه اثر شدیدتری نسبت به دیگر زمان‌ها داشته و به همین دلیل این ناحیه جهت مدل کردن هسته‌زایی انتخاب شده است. با توجه به نیاز به داشتن ثابت سینتیکی رشد هیدرات، به منظور بررسی فرآیند هسته‌زایی، این ثابت، از مرجع [۱۰] استخراج شده است.

به منظور حل مدل، از روش حل ممان‌ها برای تبدیل PDE^۲ بیلان جمعیتی به ODE^۱ استفاده شده است. در این مدل روابط هسته‌زایی، رشد، بیلان جرم و بیلان جمعیت به صورت ترکیب با هم و برای زمان‌های کمتر از زمان کدر شدن محلول و رویت ذرات هیدرات حل می‌شوند. تنها مجهول این معادلات، ثابت سینتیکی هسته‌زایی هیدرات می‌باشد که به گونه‌ای یافته می‌شود تا اختلاف مقدار محاسبه شده برای مقدار مول مصرفی گاز تا زمان رویت ذرات و مقادیر تجربی ذکر شده در [۱۴]. کمینه مقدار خود را داشته باشد. برای حل معادلات ODE، از برنامه MATLAB و دستور ODE15s و برای بهینه‌سازی و یافتن ثوابت، از دستور lsqnonlin استفاده شده است.

۲-۲- مدل‌سازی

دور همزن برای حذف مقاومت انتقال جرم در توده مایع باید به اندازه کافی بزرگ انتخاب شود. از طرفی بالا بودن بیش از اندازه آن نیز سبب ایجاد آشفتگی در سطح تماس مایع و گاز شده و امکان محاسبه مساحت آن را محدود می‌کند. لذا در آزمایشات انجام گرفته، از دور همزن بهینه ۴۰۰ rpm استفاده شده است. در خصوص بخش بیلان جرم در راکتور همزن‌دار، با در نظر گرفتن تئوری فیلم، دو قسمت قابل شناسایی است: (شکل (۱)) [۸]

۱. لایه سطحی بین دو فاز که تغییرات غلظت در آن، به دلیل ضخامت کم آن (چند ده میکرون) خطی فرض شده است. انتقال جرم از فاز گاز به مایع از طریق این لایه صورت می‌گیرد. این ناحیه به دلیل میزان فوق اشباع بالایش، هسته‌زایی اولیه با شدت انجام می‌شود. برای لحاظ کردن اثر فوق اشباع این ناحیه در مدل کلی، از رشد خطی متوسط استفاده شده است.
۲. ناحیه دوم، توده مایع می‌باشد و فرض شده که با توجه به وجود همزن در آن، غلظت در کل آن یکنواخت است. این ناحیه مکان اصلی برای فرآیند کریستالیزاسیون بوده و شامل هر دو مرحله کلاسیک هسته‌زایی اولیه و رشد، می‌باشد.

چون مقدار هیدرات تولیدی در آزمایش خیلی کم است، نمی‌تواند سطح جذب میان فاز گاز- مایع را کاهش دهد و لذا

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_n(C - C_{eq}), \quad \mu_0(t=0) = 0 \quad (5)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = G\mu_0, \quad \mu_1(t=0) = 0 \quad (6)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2G\mu_1, \quad \mu_2(t=0) = 0 \quad (7)$$

رشد خطی کریستال در این مقاله با توجه به [۸]، [۹]، [۱۵]، [۱۶] به شکل زیر پیشنهاد شده است:

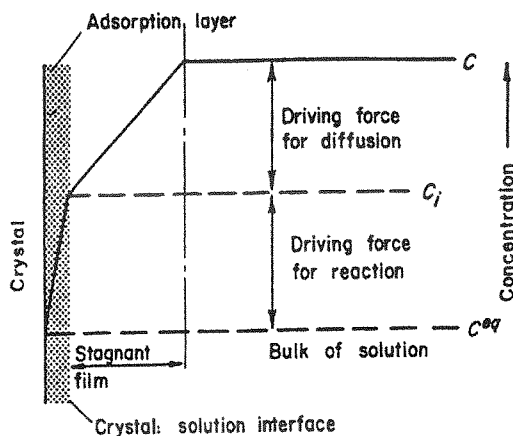
$$G = k_g(C_b - C_{eq}) \quad (8)$$

که در این رابطه k_g ثابت نرخ رشد بوده و باید در برگرفته دو مرحله متوالی زیر باشد:

۱. انتقال گاز از توده محلول به سطح کریستال - مایع

۲. پیوستن مولکول گاز به ساختار هیدرات

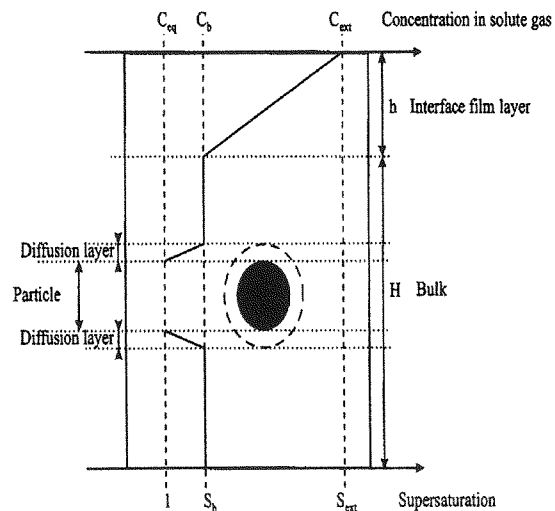
بیان تصویری این دو مرحله در شکل (۲) نشان داده شده است که در آن نیرو محرکه‌های متفاوت غلظتی قابل مشاهده است [۱۷].



شکل (۲): نیرومحرکه نفوذی و واکنشی در مجاورت کریستال [۱۷]

برای حل مدل، باید روابط (۱)، (۵)، (۶)، (۷) و (۸) که همگی ODE می‌باشند، به صورت همزمان حل شوند. به این منظور از برنامه MATLAB و دستور ODE15s استفاده شده است. از آنجا که تنها مجهول این معادلات، ثابت سینتیکی نرخ هسته‌زایی هیدرات متان است، با استفاده از دستور `lsqnonlin` به گونه‌ای این مجهول پیدا شده که مقدار مول مصرفی متان در همه آزمایشها نسبت به زمان، کمترین اختلاف را از پاسخ مدل داشته باشد. چون دستور اخیر، تنها مقدار کمینه محلی^۷ را به عنوان خروجی می‌دهد، سعی شده تا با استفاده از حلقه تکرار و وارد کردن مقادیر اولیه متفاوت در محدوده ۰ تا 10^{11} ، مدل به مقدار کمینه کلی نایل گردد.

این سطح با زمان، ثابت فرض شده است. این فرض، با نرخ ثابت مصرف گاز در طول دو ساعت اول آزمایش اثبات می‌شود. نرخ رشد خطی ($G = dL/dt$) مستقل از اندازه ذره فرض شده است.



شکل (۱): تغییرات غلظت در راکتور [۱۳]

به این ترتیب معادله بیلان جرم متان حل شده در ناحیه توده از (۱) به دست می‌آید [۱۰]:

$$\frac{dC_b}{dt} = k_L a(C_{ext} - C_b) - \frac{4\pi}{v_m} G\mu_2, \quad C_b(t=0) = C_{eq} \quad (1)$$

چون میزان مصرف گاز برای هسته‌زایی بسیار اندک است (هسته‌ها، قطری حدود چند ده نانومتر دارند)، لذا از اثر مصرفی آن در مقابل رشد، صرف‌نظر شده است. زمان به تعادل رسیدن غلظت در توده مایع، به عنوان زمان مرجع انتخاب شده است.

بیلان جمعیت با رابطه (۲) بیان می‌شود [۱۷]:

$$\int_V \left[\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla(v_i n) + \nabla(v_e n) + D - B \right] dV = 0 \quad (2)$$

رابطه (۲)، با توجه به روش حل ممان‌ها به چند معادله ODE شکسته می‌شود:

$$\frac{d\mu_j}{dt} + \mu_j \frac{d(\log V)}{dt} = O^j B^0 + jG\mu_{j-1} \quad (3)$$

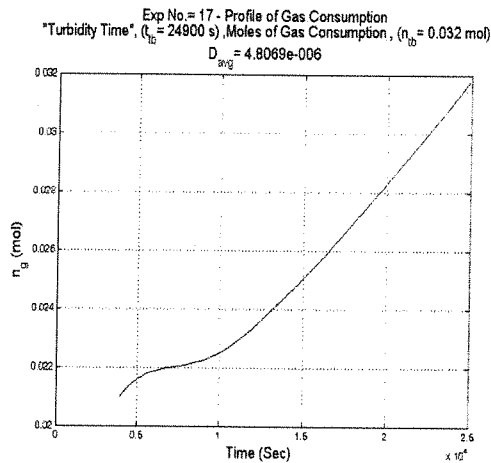
$$+ \langle B \rangle - \langle D \rangle - \sum \frac{Q_k n_k}{V}$$

ممان‌های توزیع اندازه ذرات، با رابطه زیر، تعریف می‌شود:

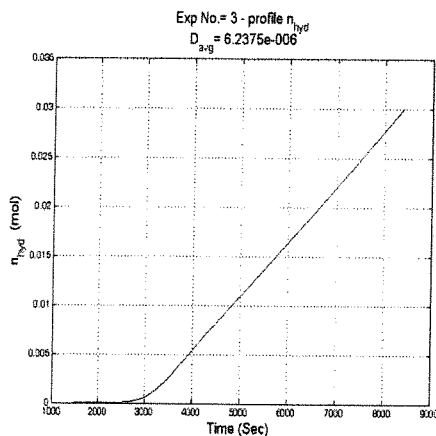
$$\mu_j = \int_0^\infty n L^j dL, \quad j = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

با توجه به نیاز به ممان دوم در رابطه (۱)، محاسبه تا ممان دوم برای مدل کفایت می‌کند که به صورت رابطه‌های زیر ارائه می‌شوند:

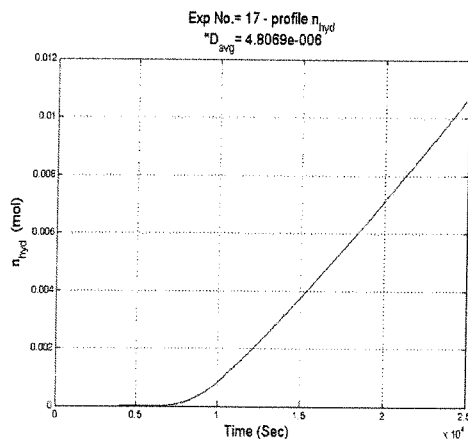
ذرات، مقدار ثابتی را نشان می‌دهد. به این ترتیب مشاهده می‌شود که مدل ارائه شده قابلیت پیش‌بینی نرخ تولید هیدرات را نیز داراست. به دلیل عدم دسترسی به داده‌های تولید هیدرات، امکان بررسی این موضوع به صورت کمی ممکن نشد.



شکل (۴): تغییرات مصرف مول گاز نسبت به زمان (آزمایش ۱۷)



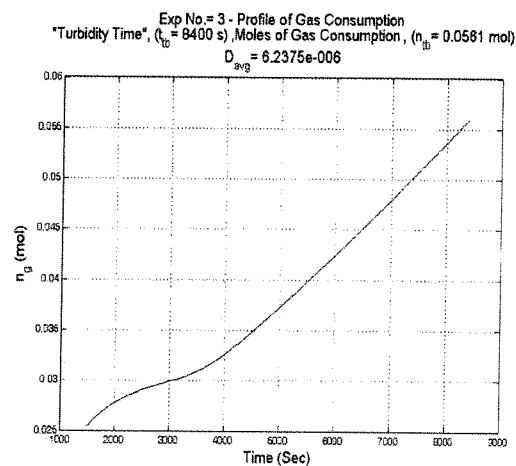
شکل (۵): تغییرات مول هیدرات با زمان (آزمایش ۳)



شکل (۶): تغییرات مول هیدرات با زمان (آزمایش ۱۷)

با اعمال مدل روی داده‌های تجربی حاصل از ۲۷ آزمایش که در محدوده دمایی ۰/۸۷ تا ۹ درجه سانتیگراد و محدوده فشاری ۳۲/۸۱ تا ۹۳/۰۵ بار قرار دارند [۱۴]، مقدار مول مصرف گاز، نرخ تولید هیدرات، تغییرات غلظت در توده مایع، ممان صفر، یک و دو توزیع اندازه ذرات و همچنین ثابت سینتیکی هسته‌زایی هیدرات متان حاصل می‌شود. ثابت سینتیکی رشد و دیگر داده‌های ورودی به مدل، از [۱۰] و [۱۴] استخراج شده‌اند. مقدار ثابت سینتیکی هسته‌زایی به دست آمده از این مدل برای هیدرات متان، مقدار $1/7296 \times 10^{-8}$ بوده که با توجه به مدل، واحد آن، تعداد ذره \times متر مکعب محلول تقسیم بر مول گاز خواهد بود. از آنجا که داده‌های استفاده شده مربوط به دما و فشارهای متفاوت می‌باشد، ثابت بدست آمده، قابل استفاده برای هر محدوده دما و فشاری خواهد بود. داده‌های تجربی و محاسبه شده از مدل، مربوط به مول مصرفی گاز، در جدول (۱) آورده شده و در شکل (۹) با هم مقایسه شده‌اند. همانگونه که از جدول مشاهده می‌شود، تنها چند داده وجود دارد که خطای نسبی بالای ۱۰٪ دارد. به طوری که خطای نسبی مربوط به کلیه داده‌ها در حدود ۵/۳۷٪ می‌باشد که مقدار نسبتاً خوبی است.

در شکل (۳) و شکل (۴)، تغییرات مول گاز مصرفی نسبت به زمان برای دو تا از آزمایشات نشان داده شده است. در زمانهای ابتدایی، گاز با نرخ کمی مصرف می‌شود که به دلیل تعداد کم هسته‌ها و در نتیجه، میزان رشد اندک آنها می‌باشد.



شکل (۳): تغییرات مصرف مول گاز نسبت به زمان (آزمایش ۳)

در شکل (۵) و شکل (۶)، تغییرات مول هیدرات تولیدی نسبت به زمان نشان داده شده است. همانگونه که انتظار می‌رفت [۱۰]، [۱۶]، نرخ رشد یا تولید مول هیدرات، در نزدیکی زمان مشاهده

علاوه بر موارد ذکر شده، مدل ارائه شده با دقت خوبی تغییرات غلظت و شعاع متوسط ذرات را پیش‌بینی می‌کند که نشانه‌ای دیگر از قدرت آن دارد. لازم به ذکر است که در [۱۴] و [۱۷]، قطر متوسط ذرات در انتهای دوره القا، از مرتبه میکرون گزارش شده است. این موضوع در شکل (۷) و شکل (۸) نشان داده شده است. همانگونه که از بیلان جرم نیز انتظار می‌رفت، غلظت در توده محلول ابتدا افزایش یافته و سپس به دلیل شدید شدن اثر مصرفی فرآیند رشد، کاهش می‌یابد. مدل، به خوبی این تغییرات را نشان می‌دهد. همچنین گواه خوبی بر کنترل سرعت واکنش توسط سینتیک هیدرات در محدوده مورد بررسی است.

دما و فشار، بدست آمد که با توجه به یگانه بودن ثابت هسته‌زایی به دست آمده، امکان استفاده از آن در هر محیطی مانند خطوط لوله یا برجها و غیره وجود دارد.

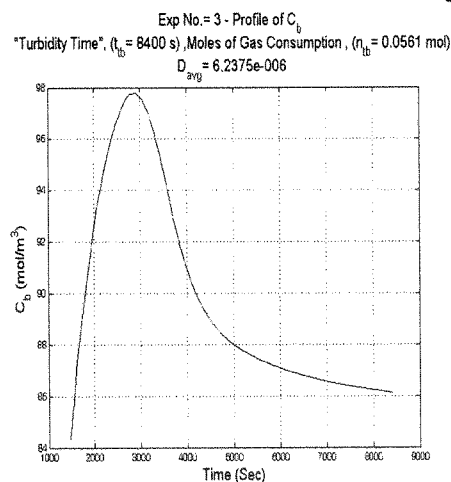
- نرخ مصرف گاز و تولید هیدرات در دوره القا به خوبی مدل شد. ثابت سینتیکی هسته‌زایی بدست آمده قابلیت کاربرد در زمانهای بعد از القا را نیز دارا می‌باشند.
- تئوری کلاسیک هسته‌زایی برای زمان القا با اضافه کردن فرآیند رشد به آن بهبود یافت.
- مدل ارائه شده، قابلیت محاسبه توزیع اندازه ذرات و همچنین تغییرات غلظت با زمان را در محلول داراست.
- نتایج حاصل از مدل، به خوبی پاسخگوی محدوده اندازه ذرات مشاهده شده در پایان دوره القا بوده و به خوبی تغییرات غلظت گاز در سیستم را نیز مدل می‌کند.

۴- تقدیر و تشکر

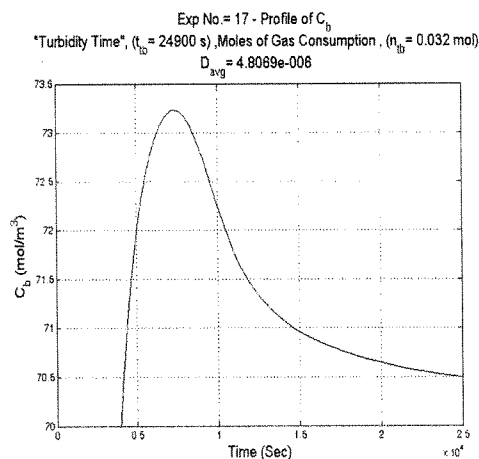
نویسندگان این مقاله وظیفه خود می‌دانند که از آقای مهندس مظفریان به دلیل فراهم کردن امکان دسترسی به داده‌های تجربی به کار گرفته شده در این مقاله و از شرکت ملی گاز بابت حمایت مالی از انجام این پروژه، کمال تشکر و امتنان را داشته باشند.

۵- فهرست علائم

C	غلظت گاز در محلول (mol/m^3)
C_{eq}	غلظت گاز در شرایط تعادل سه فاز (mol/m^3)
C_b	غلظت گاز در توده محلول (mol/m^3)
C_{ext}	غلظت تعادلی گاز-مایع (mol/m^3)
v_m	حجم مولی هیدرات (m^3/mol)
G	نرخ رشد خطی (m/s)
n	تابع دانسیته توزیع اندازه ذرات (m^{-4})
B	تابع تولد (m^{-7}/s)
D	تابع مرگ (m^{-7}/s)
V	حجم (m^3)
k_g	ثابت سینتیکی نرخ رشد ($\text{1}/(\text{s}\cdot\text{mol}/\text{m}^3)$)
k_n	ثابت سینتیکی نرخ هسته‌زایی ($\text{1}/(\text{s}\cdot\text{mol}/\text{m}^3)$)
t_{tb}	زمان کدر شدن محلول (s)
D_{avg}	قطر متوسط ذرات (m)
K_{La}	ثابت نرخ حل‌الیت (1/s)
μ_j	ممان زام توزیع اندازه ذرات (m^{+3})
v_i	سرعت داخلی (m^3/s)
v_e	سرعت خارجی (m/s)
Q_k	شدت جریان (m^3/s)
O^i	مقدار ثابت



شکل (۷): تغییرات غلظت گاز در توده محلول (آزمایش ۳)



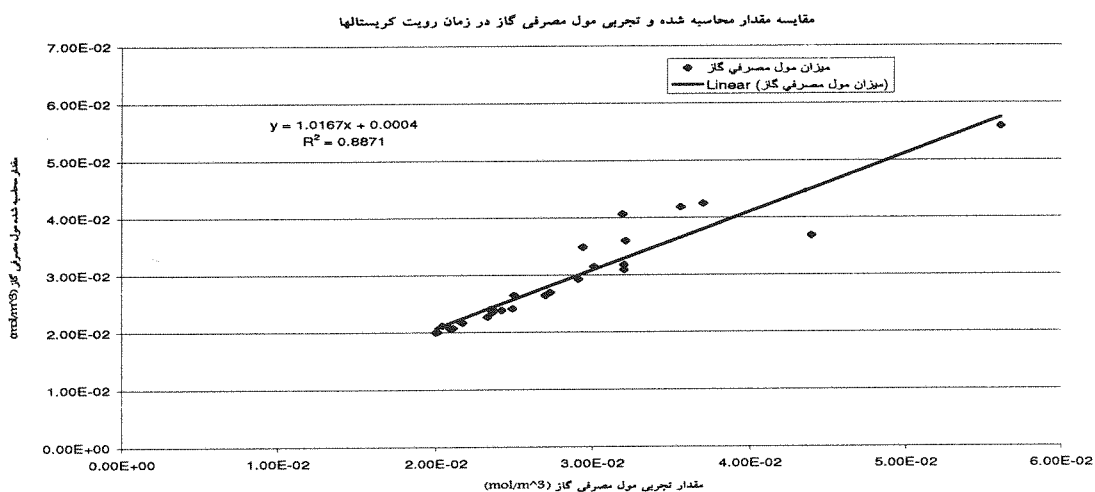
شکل (۸): تغییرات غلظت گاز در توده محلول (آزمایش ۱۷)

۳- نتیجه‌گیری

- برای اولین بار، ناحیه القا (زمان قبل از رویت ذرات) با در نظر گرفتن فرآیندهای هسته‌زایی و رشد مدل شد.
- ثابت سینتیکی هسته‌زایی هیدرات متان برای محدوده‌ای از

جدول (۱): مقایسه مدل و نتایج تجربی مقدار مول مصرفی گاز تا زمان رویت ذرات

شماره آزمایش	مدل ($\times 10^{-2}$)	آزمایش ($\times 10^{-2}$)	خطا	قدر مطلق خطا	درصد خطای نسبی %
۱	۳/۰۹	۳/۲۰	$-۱/۰۹ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۱۰۹۴	۳/۴۲
۲	۳/۶۹	۴/۳۹	$-۷/۰۴ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۷۰۴۱۲۴	۱۶/۰۴
۳	۵/۵۹	۵/۶۱	$-۲/۳۰ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۲۲۹۷۳	-/۴۱
۴	۲/۴۰	۲/۳۶	$۳/۹۸ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۳۹۸۴۲	۱/۶۹
۵	۲/۴۱	۲/۴۹	$-۷/۷۵ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۷۷۵۲۵	۳/۱۱
۶	۲/۰۸	۲/۱۱	$-۳/۴۷ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۳۴۷۰۷	۱/۶۴
۷	۴/۱۸	۳/۵۶	$۶/۲۲ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۶۲۲۳۹	۱۷/۴۸
۸	۲/۹۳	۲/۹۱	$۱/۶۹ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۱۶۹۳۱	-/۵۸
۹	۳/۶۰	۳/۲۱	$۳/۸۸ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۳۸۷۵۰۱	۱۲/۰۷
۱۰	۲/۶۵	۲/۵۰	$۱/۴۶ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۱۴۶۲۸۸	۵/۸۵
۱۱	۲/۶۹	۲/۷۳	$-۳/۵۶ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۳۵۶۱۲	۱/۳۰
۱۲	۲/۲۷	۲/۳۳	$-۶/۲۳ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۶۲۳۳۷	۲/۶۸
۱۳	۲/۶۴	۲/۷۰	$-۵/۵۶ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۵۵۵۸۷	۲/۰۶
۱۴	۴/۲۴	۳/۷۰	$۵/۴۳ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۵۴۲۹۹۲	۱۴/۶۸
۱۵	۲/۳۸	۲/۴۲	$-۳/۶۹ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۳۶۸۶۷	۱/۵۲
۱۶	۴/۰۶	۳/۱۹	$۸/۷۳ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۸۷۳۶۸۶	۲۷/۳۶
۱۷	۳/۱۷	۳/۲۰	$-۲/۵۵ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۲۵۵۰۹	۰/۸۰
۱۸	۲/۰۰	۲/۰۰	$-۷/۸۶ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۰۰۷۸۶	۰/۰۴
۱۹	۲/۱۱	۲/۰۴	$۷/۴۹ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۷۴۸۶۷	۳/۶۷
۲۰	۲/۰۰	۲/۰۱	$-۶/۸۰ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۰۶۸۰۴	۰/۳۴
۲۱	۲/۰۷	۲/۰۹	$-۲/۱۵ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۲۱۴۹۷	۱/۰۳
۲۲	۲/۱۹	۲/۱۶	$۲/۸۵ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۲۸۴۵۲	۱/۳۲
۲۳	۳/۱۵	۳/۰۱	$۱/۳۶ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۱۳۵۷۲۸	۴/۵۱
۲۴	۲/۴۰	۲/۳۵	$۴/۷۸ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۴۷۷۵۸	۲/۰۳
۲۵	۲/۳۵	۲/۳۶	$-۱/۲۶ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۱۲۶۳۲	۰/۵۴
۲۶	۳/۴۹	۲/۹۴	$۵/۴۷ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۵۴۶۵۷۳	۱۸/۵۹
۲۷	۲/۱۷	۲/۱۷	$-۳/۳۵ \times 10^{-2}$	۰/۰۰۰۳۳۴۶	۰/۱۵
بیشترین مقدار	*****	*****	$۸/۷۳ \times 10^{-2}$	$۸/۷۳ \times 10^{-2}$	۲۷/۳۶
کمترین مقدار	*****	*****	$-۷/۰۴ \times 10^{-2}$	$۷/۸۶ \times 10^{-2}$	$۳/۹۳ \times 10^{-2}$
مقدار متوسط	*****	*****	$۸/۳۴ \times 10^{-2}$	$۱/۷۳ \times 10^{-2}$	۵/۳۷



شکل (۹): مقادیر محاسبه شده مول مصرفی گاز نسبت به مقادیر تجربی

- [۱۰] Herri, J.M.; Pic, J.S.; Gruy, F. and Cournil, M.; "Methane Hydrate Crystallization Mechanism from In-Situ Particle Sizing", AIChE Journal, Vol. 45, No. 3, 540-602, 1999
- [۱۱] Holder, G.S., Zetts S.P. and Pradhan N., "Phase Behavior in Systems Containing Clathrate Hydrate: A Review", Reviews in Chemical Engineering – Vol. 5, 1-70, 1988
- [۱۲] Malegaonkar, M.B.; Dholabhai, P.D.; Bishnoi, P.R.; "Kinetics of Carbon Dioxide and Methane Hydrate Formation", The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 75, PP. 1090-1099, 1997
- [۱۳] Mullin, J.W. , "Crystallization", Fourth Edition, Butterworth-Heinemann, 2001
- [۱۴] Natarajan V.; Bishnoi P.R.; Kalogerakis N.; "Induction Phenomena in Gas Hydrate Nucleation", Chemical Engineering Science, Vol. 49, No. 13, PP. 2075-2087, 1994
- [۱۵] Olsen, M. Broch; Majumdar, Amit; Bishnoi, P.Raj; "Experimental Studies on Hydrate Equilibrium-Carbon Dioxide and Its Systems" International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources, Vol. 7, No. 1, 17-23, 1999
- [۱۶] Skovborg, Per; Rasmussen, Peter; "A Mass Transport Limited Model for The Growth of Methane and Ethane Gas Hydrates", Chemical Engineering Science, Vol. 49, No. 8, 1131-1143, 1994
- [۱۷] Sloan, E.D. Jr., "Clathrate Hydrate of Natural Gases"; MARCEL DEKKER, INC. Second Ed. 1998
- [۱۸] Vysniauskas, A.; Bishnoi, P.R.; "A Kinetic Study of Methane Hydrate Formation", Chemical Engineering Science Vol. 38 , No. 7 pp. 1061-1072, 1983
- [۱۹] Vysniauskas, A.; Bishnoi, P.R.; "Kinetics of Ethane Hydrate Formation", Chemical Engineering Science Vol. 40, No. 2, 299-303, 1985
- [۱] Bishnoi, P.R.; Natarajan, V.; Kalogerakis, N.; "A Unified Description of The Kinetics of Hydrate Nucleation, Growth and Decomposition", Annals New York Academy of Sciences, Vol. 715, 311 , 1994
- [۲] Carroll, John J., "Natural gas Hydrates: A Guide for Engineers", Elsevier Science, 2003
- [۳] Clarke, M.; Bishnoi, P. R.; "Determination of The Activation Energy and Intrinsic Rate Constant of Methane Gas Hydrate Decomposition", The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 79, No. 1, 143-147, 2001
- [۴] Clarke, Matthew A. ; Bishnoi, P.R. ; "Determination of the Intrinsic Rate Constant and Activation Energy of CO₂ Gas Hydrate Decomposition Using In-Situ Particle Size Analysis", Chemical Engineering Science, Vol. 59, 2983-2993, 2004
- [۵] Clarke, Matthew A. ; Bishnoi, P.R. ; "Determination of the Intrinsic Kinetics of CO₂ Gas Hydrate Formation Using In-Situ Particle Size Analysis", Chemical Engineering Science, 60, 695-709, 2005
- [۶] Clarke, Matthew; Bishnoi, P.Raj; "Determination of the Intrinsic Rate of Ethane Gas Hydrate Decomposition", Chemical Engineering Science, Vol. 55, PP. 4869-4883, 2000
- [۷] Englezos, P., "Clathrate Hydrates, Review" Reviews-Ind. Eng. Chem. Res., 32, 1251-1274, 1993
- [۸] Englezos, P.; Kalogerakis, N.; Dholabhai, P.D.; Bishnoi, P.R.; "Kinetics of Formation of Methane and Ethane Gas Hydrates", Chemical Engineering Science, Vol. 42 No. 11 PP. 2647-2658, 1987a
- [۹] Englezos, P.; Kalogerakis, N.; Dholabhai, P.D.; Bishnoi, P.R.; "Kinetics of Gas Hydrate Hydrate Formation from Mixtures of Methane and Ethane", Chemical Engineering Science Vol. 42, No. 11, PP. 2659-2666, 1987b

- ¹ Inclusion Compound
- ² Flash
- ³ Induction
- ⁴ Microscopic
- ⁵ Partial Differential Equation
- ⁶ Ordinary Differential Equation
- ⁷ local minimum