Tarbiat Modares University

Journal of
Applied Research in Chemical-Polymer Engineering

journal homepage: www.arcpe.modares.ac.ir

Research Paper

Experimental Evaluation of Natural Gas Storage from the NF Unit of Bandar Imam Petrochemical Complex in Gas Hydrates

Mohammad Reza Amini [1], Ali Borsalani [1,*], Alireza Azimi [2], Mustafa Narimani [1], Masoumeh Mirzaei [3]

[1] *Department of Chemical Engineering , Om.C., Islamic Azad University, Omidiyeh , Iran*

[2] *Department of Chemical Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran*

[3] *Department of Chemical Engineering, CT.C., Islamic Azad University, Tehran, Iran*

ARTICLE INFO

Received 2026-08-09
Revised 2026-09-01
Accepted 2026-09-02
Available online 2026-11-09
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

Keywords:

Natural gas hydrate

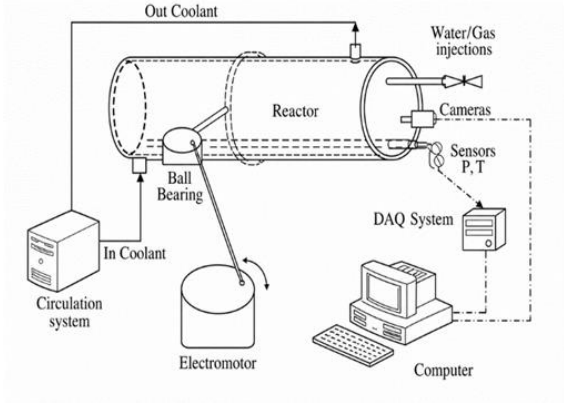
Isochoric method

Gas storage capacity

Thermodynamic modeling

Response Surface Methodology (RSM)

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Research subject: Gas hydrate formation in natural gas transmission pipelines represents a critical operational challenge in gas processing and transportation systems, as it can lead to a pressure drop, flow restriction, pipeline blockage, a production shutdown, and severe safety hazards. Nevertheless, controlled gas hydrate formation can serve as a novel technology for natural gas storage. In this study, the thermodynamic conditions of hydrate formation and natural gas storage capacity were experimentally and computationally evaluated for the NF Unit of Bandar Imam Petrochemical Complex (BIPC) using natural gas samples collected from transmission pipelines.

Research approach: Several predictive correlations and thermodynamic models, including the Makogon, Towler–Mokhatab, Hammerschmidt, and gas gravity methods, were evaluated and compared against specialized hydrate prediction software, namely Hydrate Plus, CSMGem, Hydrate-Off, and DWHC-HWU. In addition, experiments were performed using the constant-volume method at initial pressures of 16.1–52.2 bar and temperatures of 266.3–279.9 K, establishing hydrate equilibrium conditions at 12.4–49.0 bar and 4.8–16.1 °C (277.95–289.25 K). The gas storage capacity behavior was further modeled using Response Surface Methodology (RSM).

Main results: Experimental and modeling results revealed that the Hydrate-Off and DWHC-HWU software tools exhibited the highest accuracy in predicting hydrate formation conditions for the studied gas composition. Experimental findings demonstrated that the natural gas storage capacity in the hydrate phase varied within the range of 29.88 to 64.58 standard gas volume per volume of hydrate (V/V), with the maximum storage capacity of 64.58 (V/V) obtained at an initial pressure of 52.2 bar and a temperature of 279.9 K. Parametric analysis indicated that increasing the initial pressure substantially enhances the storage capacity by elevating the driving force for gas penetration into hydrate cages, whereas increasing temperature exerts an inhibitory effect on capacity due to reduced gas solubility in the liquid phase and decreased structural stability. Finally, the empirical regression model derived from the Response Surface Methodology (RSM) with a desirable coefficient of determination (R^2=98.34) exhibited excellent agreement with experimental data, validating the accuracy of storage capacity predictions under operational conditions.

* Corresponding author: ali.borsalani@iau.ac.ir – ORCID: 0000-0002-6445-8518

Copyright@ 2025, The Authors. This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License which permits Share (copy and redistribute the material in any medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution-NonCommercial terms.

نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی–پلیمر

آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

مقاله تحقیقاتی

ارزیابی تجربی ذخیره‌سازی گاز طبیعی واحد *NF* پتروشیمی بندر امام در هیدرات

محمدرضا امینی [۱]، علی برسلانی [۱،*]، علیرضا عظیمی [۲]، مصطفی نریمانی [۱]، معصومه میرزایی [۳]

[۱] گروه مهندسی شیمی، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران

[۲] گروه مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

[۳] گروه مهندسی شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: تشکیل هیدرات در خطوط انتقال گاز طبیعی یکی از چالش‌های مهم عملیاتی در سامانه‌های فراورش و انتقال گاز است؛ زیرا می‌تواند موجب افت فشار، محدودیت جریان، انسداد خط لوله، توقف تولید و بروز مخاطرات ایمنی جدی شود. بااین‌وجود، تشکیل هیدرات تحت شرایط کنترل‌شده می‌تواند روشی نوین برای ذخیره‌سازی گاز باشد. در این پژوهش، شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات و ظرفیت ذخیره‌سازی گاز طبیعی در واحد NF شرکت پتروشیمی بندر امام با استفاده از نمونه‌های گاز طبیعی خطوط انتقال مورد ارزیابی تجربی و مدل‌سازی قرار گرفت.

روش تحقیق: برای این منظور، چندین همبستگی پیش‌بینی و مدل ترمودینامیکی شامل روش‌های ماکاگون، تویلر-مخاطب، هامرشیمیت و چگالی نسبی گاز بررسی و نتایج آن‌ها با خروجی نرم‌افزارهای تخصصی پیش‌بینی هیدرات شامل Hydrate Plus، CSMGem، Hydrate-Off و DWHC-HWU مقایسه شد. افزون بر این، آزمایش‌ها با روش حجم ثابت در محدوده فشار اولیه ۱۶/۱ تا ۵۲/۲ بار و دمای ۲۶۶/۳ تا ۲۷۹/۹ کلوین انجام شدند و شرایط تعادلی تشکیل هیدرات در فشار ۱۲/۴ تا ۴۹/۰ بار و دمای ۴/۸ تا ۱۶/۱درجه سانتی‌گراد (۲۷۷/۹۵ تا ۲۸۹/۲۵ کلوین) تعیین شد. همچنین رفتار ظرفیت ذخیره‌سازی با روش سطح پاسخ (RSM) مدل‌سازی شد.

نتایج اصلی: مقایسه مدل‌های ترمودینامیکی و نرم‌افزارهای تخصصی نشان داد که روش‌های Hydrate-Off و DWHC-HWU بالاترین دقت را در پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات برای ترکیب گاز طبیعی واحد NF دارند. نتایج تجربی حاکی از آن است که ظرفیت ذخیره‌سازی گاز طبیعی در فاز هیدرات در محدوده ۲۹/۸۸ تا ۶۴/۵۸ حجم استاندارد گاز بر حجم هیدرات (V/V) قرار دارد. بیشترین ظرفیت ذخیره‌سازی (V/V) ۶۴/۵۸ در بالاترین فشار اولیه آزمایشگاهی ۵۲/۲ بار و دمای ۲۷۹/۹ کلوین به دست آمد. تحلیل اثر متغیرها نشان داد که افزایش فشار اولیه با افزایش نیروی پیش‌ران نفوذ گاز به قفس‌های هیدراتی، ظرفیت ذخیره‌سازی را به شکل محسوسی افزایش می‌دهد؛ درحالی‌که افزایش دما با کاهش حلالیت گاز در فاز مایع و کاهش پایداری ساختار، اثر بازدارنده بر ظرفیت دارد. در نهایت، مدل رگرسیونی به‌دست‌آمده از روش سطح پاسخ (RSM) با ضریب تبیین بسیار مطلوب R^2=98.34 تطابق عالی با داده‌های تجربی نشان داد و صحت پیش‌بینی ظرفیت ذخیره‌سازی را در شرایط عملیاتی اثبات کرد.

کلیدواژه‌ها

هیدرات گاز طبیعی

روش ایزوکوریک

ظرفیت ذخیره‌سازی گاز

مدل‌سازی ترمودینامیکی

روش سطح پاسخ (RSM)

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۵/۰۵/۱۸

بازنگری: ۱۴۰۵/۰۶/۱۰

پذیرش: ۱۴۰۵/۰۶/۱۱

دسترس آنلاین: ۱۴۰۵/۰۸/۱۸

ISSN: 2588-5316

Online ISSN: 2588-5324

* نویسنده مسئول: ali.borsalani@iau.ac.ir – ORCID: 0000-0002-6445-8518

کپی‌رایت © ۲۰۲۵، نویسندگان. این مقاله به صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.

۱ مقدمه

به‌دلیل پیوندهای هیدروژنی، مولکول‌های آب ساختاری نیمه‌حفره‌ای و درنهایت شبکه‌ای بلوری تشکیل می‌دهند که مولکول‌های گاز با قطر کوچک‌تر از حفره را در خود به دام می‌اندازد. این ماده بلوری شبیه‌یخ، هیدرات گازی نام دارد [۱]. هیدرات‌های گازی منابعی فراوان در محیط‌های دریایی و یخ‌ماندگی هستند؛ استخراج ٪۲۰–۱۷ آن‌ها می‌تواند نیاز انرژی جهان را برای ۲۰۰ سال آینده تأمین کند [۲]. تاکنون بیش از ۲۵۰ مخزن هیدراتی شناسایی شده که تنها سه مورد در روسیه (Masuyakha) ، کانادا (Malik) و ژاپن (Nankai) به‌صورت تجاری تولید شده‌اند [۳ و۴]. پیشینه هیدرات به سال ۱۸۱۰ و شناسایی بلور کلرید توسط Davy بازمی‌گردد؛ بعدها در سال ۱۸۸۲ هیدرات دی‌اکسیدکربن (CO_2) توسط Wroblecki کشف شد [۵]. تحقیقات بر شرایط تعادلی هیدرات‌های متان [۶] و نیز تشکیل هیدرات‌های متان، بوتان (Butane) و پروپان (Propane) در آب خالص متمرکز بوده است [۷]. در حوزه مدل‌سازی، Chapoy، Mohammadi و Richon شرایط تعادلی هیدرات گاز طبیعی را با شبکه‌های عصبی مصنوعی (Artificial neural networks) پیش‌بینی کرد [۸]. همچنین Beltran و Servio تعادل فازی سامانه‌های متان، (CO_2) و نئوهگزان (neohexane) را بررسی کردند [۹]. Zhong و Rogers به مطالعه اثر سدیم دودسیل سولفات (SDS) بر ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات پرداخت [۱۰]. پیرامون و همکاران مدل ترمودینامیکی برای تشکیل هیدرات گاز مخلوط با بازدارنده‌های معدنی ارائه کردند .آنها تشکیل هیدرات گاز طبیعی در محلول‌های سدیم کلرید (NaCl) و پتاسیم کلرید (KCl) را بررسی و بر ظرفیت ذخیره‌سازی و شرایط مساعد تشکیل آن تمرکز داشتند [۱۱]. عظیمی، منطقیان و توفیقی [۱۲] سرعت تشکیل هیدرات‌های متان و (CO_2)، زمان القای تبلور (Crystallization induction time) در حضور گازهای خالص و مخلوط و همچنین عظیمی، میرزایی و قمشه ای [۱۳] کشش سطحی (Surface tension) هیدرات متان در آب را مطالعه کردند. باباخانی و همکاران [۱۴] و قوی‌پور و همکاران [۱۵] هر دو مدل شبکه عصبی برای پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات در گازهای خالص، مخلوط و بازدارنده‌ها ارائه کردند. جلال‌نژاد و همکاران [۱۶] نیز مدلی برای پیش‌بینی فشار تشکیل هیدرات متان در حضور متانول (Methanol)، اتیلن‌گلیکول (Ethylene glycol)، دی‌اتیلن‌گلیکول (Diethylene glycol) و تری‌اتیلن‌گلیکول (Triethylene glycol) توسعه دادند. شوشتری و همکاران نوسانات ظرفیت ذخیره‌سازی (Storage capacity variations) را در ذخیره‌سازی زیرزمینی گاز (Underground gas storage, UGS) مدل‌سازی کردند [۱۷]. جیبرل و همکاران [۱۸] و هی و همکاران [۱۹] ذخیره‌سازی (CO_2) را بررسی کرده و به‌ترتیب از معادله استاندارد (US-DOE-NETL) و نرم‌افزار CSMGem برای محاسبه ظرفیت و نسبت گاز به آب (Gas-to-water ratio, GWR) بهره بردند. فانگ و همکاران اثر منفی افزایش دمای اولیه را بر ظرفیت ذخیره‌سازی (CO_2) تولید متان (CH_4) در فرایند تزریق به لایه‌های زغال‌سنگی با تزریق دی‌اکسیدکربن (CO_2-ECBM) نشان دادند [۲۰]. ورما و همکاران کاهش ظرفیت مؤثر ذخیره‌سازی هیدروژن و (CO_2) با افزایش سرعت تزریق اثبات کردند [۲۱]. همچنین ژانگ و نی شبیه‌سازی مولکولی (Molecular simulation) هیدرات‌های دوتایی ($DIOX-H_2$) و تتراهیدروفوران ($THF-H_2$) را انجام داده و نشان دادند که فشار برخلاف دما، اثر چشمگیری بر ظرفیت ذخیره‌سازی دارد [۲۲]؛ یافته‌ای که در پژوهش‌های اخیر نیز تأیید شده است [۲۳ و۲۴].

انتقال و ذخیره‌سازی گاز طبیعی به‌صورت هیدرات، به‌ویژه برای میدان‌های کوچک و متوسط که گاز طبیعی مایع (LNG) از نظر اقتصادی توجیه‌پذیر نیست، گزینه‌ای مقرون‌به‌صرفه‌تر محسوب می‌شود. درک دقیق مکانیزم تشکیل و نرخ جوانه‌زنی هیدرات متان که از طریق روش‌های شبیه‌سازی پیشرفته تبیین شده است، نقش مهمی در توسعه این فناوری دارد [۲۳]. همچنین، بررسی رفتار میکروسکوپی و فرآیند هسته‌زایی هیدرات در ساختارهای مختلف نشان می‌دهد که این روش برخلاف (LNG) به دماهای بسیار پایین و برخلاف گاز طبیعی فشرده (CNG) به فشارهای بسیار بالا نیاز ندارد [۲۴] و ازاین‌رو برای ذخیره‌سازی و انتقال گاز در مناطق دارای زیرساخت محدود، گزینه‌ای جذاب است.

با وجود افزایش توجه به این فناوری، تشکیل هیدرات گاز طبیعی در واحد NF پتروشیمی بندر امام تاکنون به‌طور دقیق بررسی نشده است. این موضوع باتوجه‌به ترکیب پیچیده و متفاوت مخلوط هیدروکربنی این واحد نسبت به بسیاری از مخازن جهانی، اهمیت ویژه‌ای دارد. در این پژوهش، کپسول نمونه‌برداری ویژه (Specialized sample capsule) و سامانه آزمایشگاهی اختصاصی (Custom-designed laboratory system) برای بررسی شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات در این مخلوط گازی طراحی شد. نتایج این مطالعه می‌تواند به توسعه راهبردهای کارآمدتر برای ذخیره‌سازی گاز طبیعی، به‌ویژه در مناطقی با محدودیت زیرساختی، کمک کند.

۲ بخش نظری

۲-۱ مدل‌سازی پیش‌بینی تشکیل هیدرات گاز طبیعی

شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گاز طبیعی را می‌توان با معادلات تجربی (Empirical equations) تخمین زد. یکی از روش‌های رایج، روش کاتز (Katz) و همکاران برای تعیین فشار و دمای تشکیل هیدرات در مخلوط‌های سیال است [۲۵]. در این روش ابتدا چگالی گاز (Gas density) محاسبه می‌شود و سپس با معلوم بودن یکی از دو پارامتر فشار یا دما، پارامتر دیگر در نقطه تشکیل هیدرات تعیین می‌شود. بنابراین، روش کاتز ابزاری کاربردی برای پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات در مخلوط‌های سیال مختلف فراهم می‌کند [۲۵].

هامرشمیت (Hammerschmidt) معادله زیر را برای تشکیل هیدرات پیشنهاد کرد [۲۶]:

$$T = \alpha \cdot P^{\beta} \qquad (۱)$$

که در آن، P نشان‌دهنده فشار (Pressure) بر حسب پوند بر اینچ مربع مطلق

(psia)، T نشان‌دهنده دما (Temperature) بر حسب درجه فارنهایت (F°) و α و β ثابت‌های مشخصه سامانه (System constants) هستند. مقادیر ثابت‌های این معادله در جدول ۱ ارائه شده است. شایان‌ذکر است که جهت مقایسه نتایج این رابطه با سایر مدل‌ها و داده‌های تجربی، مقادیر به‌دست‌آمده بر حسب F° و psia استفاده از روابط تبدیل واحد، به ترتیب به درجه سلسیوس (C°)/کلوین (K) و بار (bar) تبدیل شدند.

جدول ۱ ثابت‌های معادله هامرشیمیت

Table 1 The constants of Hammerschmidt equation

Coefficients	Coefficient values
α	14.7593
β	0.2101

ماکاگون (Makogon) معادله (۳) را برای برآورد فشار تشکیل هیدرات به‌عنوان تابعی از چگالی گاز و دما توسعه داد [۲۷].

دراین‌رابطه، P فشار بر حسب مگاپاسکال (MPa)، t دما بر حسب درجه سانتی‌گراد (C°)، و γ چگالی گاز طبیعی است.

$$logP = \beta + 0.0497(t + kt^2) - 1 \quad (۲)$$

$$\beta = 2.681 - 3.811\gamma + 1.679\gamma^2 \quad (۳)$$

$$k = -0.006 + 0.011\gamma + 0.011\gamma^2 \quad (۴)$$

علاوه بر این، تویلر و مخاطب (Towler and Mokhatab) معادله (۵) را برای تعیین دمای تشکیل هیدرات برحسب چگالی گاز و فشار ارائه کردند [۲۸].

$$T = 13.47\ln(P) + 34.27\ln(\gamma) - 1.675\ln(P).\ln(\gamma) - 20.35 \quad (۵)$$

در این معادله، T دمای تشکیل هیدرات برحسب درجه سلسیوس (C°)، P فشار برحسب مگاپاسکال (MPa) و γ چگالی گاز طبیعی است. ثابت‌های A، B و C پارامترهای تجربی هستند که از داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده‌اند.

مقدار چگالی نسبی γ (گاز طبیعی موردمطالعه بر اساس ترکیب مولی ارائه‌شده در جدول ۲ و با استفاده از نرم‌افزار تخصصی DWHC-HWU که جزئیات آن در بخش ۲-۲ تشریح شده است) در شرایط استاندارد P=101.325 kPa و T=288.15 K برابر با ۰/۶۶۰۹ تعیین شد. در این محاسبه، چگالی نسبی واقعی گاز با درنظرگرفتن اثر ضریب تراکم‌پذیری اجزا (Z) بر اساس رابطه (۶) محاسبه شده است:

$$\gamma = \frac{\rho_{gas,std}}{\rho_{air,std}} = \left(\frac{M_{w,gas}}{M_{w,air}}\right)\left(\frac{Z_{air,std}}{Z_{gas,std}}\right) \quad (۶)$$

که در آن M_W بیانگر وزن مولکولی، Z ضریب تراکم‌پذیری گاز و هوا در شرایط استاندارد و ρ چگالی در شرایط استاندارد است.

۲-۲ نرم‌افزارهای پیش‌بینی تشکیل هیدرات

۲-۲-۱ استفاده از نرم‌افزار Hydrate Plus (Hydrate +)

نرم‌افزار Hydrate Plus شرایط تشکیل هیدرات را در مخلوط‌های گازی، بر اساس روش مان و همکاران یا روش بیلی–ویشرت پیش‌بینی می‌کند [۲۹ و ۳۰]. روش مان و همکاران (.Mann et al) برای جریان‌های گازی با حداقل ۵۰٪ متان و روش بیلی–ویشرت (Baillie–Wichert) برای فشارهای ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ پوند بر اینچ مربع (psi) مناسب‌تر است؛ ازاین‌رو، انتخاب روش متناسب با ترکیب گاز و فشار، دقت پیش‌بینی رفتار هیدرات را افزایش می‌دهد.

۲-۲-۲ استفاده از نرم‌افزار DWHC-HWU (Correlation of Distilled Water and Hydrates - HWU)

نرم‌افزار DWHC-HWU که در سال ۱۹۹۳ در دانشگاه هریوت–وات (Heriot-Watt University) توسعه یافت، برای محاسبه شرایط تشکیل هیدرات در مخازن هیدروکربنی (Hydrocarbon reservoirs) کاربرد گسترده‌ای دارد [۳۱]. این نرم‌افزار بر پایه ترکیب مخلوط گازی، دمای تشکیل هیدرات را در فشارهای مختلف و فشار تشکیل را در دماهای متفاوت برآورد می‌کند [۶].

۲-۲-۳ استفاده از نرم‌افزار Hydrate-Off

این برنامه برای برآورد شرایط تشکیل هیدرات در گازهای خالص و مخلوط‌های شامل C1 تا C8، نیتروژن (N_2)، دی‌اکسیدکربن (CO_2) و سولفید هیدروژن (H_2S) طراحی شده است. از مزایای مهم آن، امکان واردکردن بازدارنده‌ها (Inhibitors) و پیش‌بینی اثر آن‌ها بر شرایط تشکیل هیدرات است؛ بنابراین، ابزاری جامع برای ارزیابی رفتار هیدرات در شرایط عملیاتی مختلف محسوب می‌شود.

۲-۳ تحلیل ظرفیت ذخیره‌سازی گاز طبیعی در هیدرات‌ها

تعداد مول‌های گاز در سامانه آزمایشگاهی با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود.

$$n = \frac{PV}{ZRT} \quad (۷)$$

از معادله حالت پنگ–رابینسون (Peng–Robinson equation of state) برای مخلوط گازهای طبیعی در فشار بالا استفاده می‌شود [۳۱].

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a.\alpha}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (۸)$$

ثابت‌های معادله حالت پنگ–رابینسون در معادلات (۹) و (۱۰) ارائه شده‌اند که در آن‌ها a و b پارامترهای مشخصه، و α تابع وابسته به دما و ضریب بی‌مرکزی است.

$$b = \frac{0.0778\,RT_C}{P_C} \quad \text{and} \quad a = \frac{0.45724R^2T_C^2}{P_C} \quad (۹)$$

$$\alpha = (1 + (0.37464 + 1.54226\,\omega - 0.26992\,\omega^2)(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (۱۰)$$

برای محاسبه ضریب تراکم‌پذیری (Compressibility factor)، باید معادله مکعبی زیر حل شود.

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (۱۱)$$

$$A = \frac{a\alpha P}{R^2.T^2} \quad \text{and} \quad B = \frac{bP}{RT} \quad (۱۲)$$

تعداد کل مول‌های مخلوط گاز طبیعی با استفاده از ضریب تراکم‌پذیری

مخلوط تعیین می‌شود. برای به‌دست‌آوردن این ضریب، قواعد اختلاط (Mixing rules) مختلفی برای ثابت‌های موجود در معادلات (۹)، (۱۰) و (۱۲) به‌کار می‌رود.

برای محاسبه تعداد مول‌های گاز در فاز هیدرات، از روش موازنه کلی مولی (Total molar balance method) استفاده می‌شود.

$$n_0 = n_V + n_h \quad (۱۳)$$

در معادله (۱۳)، تعداد کل مول‌های گاز واردشده به سامانه برابر است با مجموع مول‌های گاز موجود در فاز گاز پس از تشکیل هیدرات و مول‌های گاز جذب‌شده در فاز هیدرات.

ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات، (Storage Capacity: SC)، نسبت حجم گاز محبوس در فاز هیدرات در شرایط استاندارد به حجم هیدرات تشکیل‌شده است [۳]. در این پژوهش، با محاسبه اختلاف تعداد مول‌های گاز اولیه و باقی‌مانده در فاز گاز در پایان فرایند، مقدار گاز منتقل‌شده به ساختار هیدرات تعیین و حجم معادل آن در شرایط استاندارد (V_g) از رابطه (۱۴) محاسبه می‌شود:

$$V_g = \frac{\Delta n . Z_{std} . R . T_{std}}{P_{std}} \quad (۱۴)$$

$$S.C = \frac{V_g}{V_h} \quad (۱۵)$$

که در آن، V_g حجم گاز ذخیره‌شده بر حسب cm^3 یا m^3، Δn تعداد مول‌های مصرف‌شده گاز در تشکیل هیدرات بر حسب mol، R ثابت عمومی گازها ($8.314\ J/(mol \cdot K)$)، و V_h حجم فاز هیدرات است. شرایط استاندارد در این محاسبات، مطابق با استاندارد بین‌المللی گاز (ISO 13443) در فشار $P_{std} = 101.325\ kPa$ (1 atm) و دمای $T_{std} = 288.15\ K$ (15°C) در نظر گرفته شده است که در آن $Z_{std} \approx 1$ است.

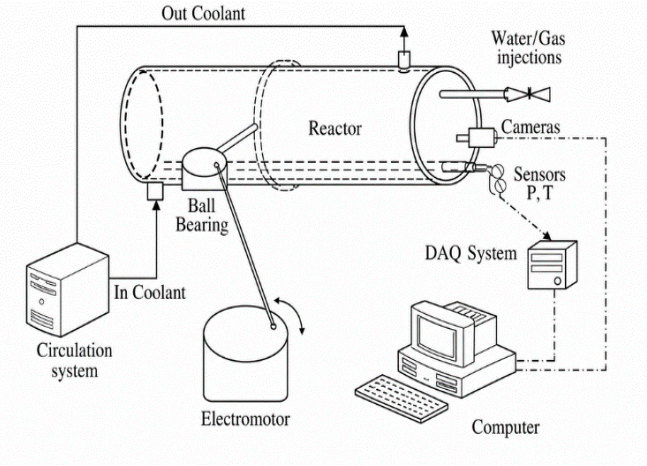
۳ بخش تجربی

۳-۱ مواد

یک نمونه ۵۰ لیتری از گاز طبیعی با فشار اولیه ۹۶۰ پوند بر اینچ مربع (psi) از خط لوله استخراج شد (شکل ۱). ترکیب این نمونه که مربوط به مخلوط گاز طبیعی واحد NF شرکت پتروشیمی بندر امام است، در جدول ۲ ارائه شده است. علاوه بر این، آب مقطر (Distilled water) مورداستفاده در تمامی مراحل آزمایش، از شرکت پتروشیمی فجر تأمین شد [۳۲].

۳-۲ تجهیزات تشکیل هیدرات

در این پژوهش، از رآکتور فولاد ضدزنگ ۳۱۶ (SS-316) با حجم داخلی ۲۹۵ سانتی‌متر مکعب (cc)، ژاکت (Jacket) سرمایشی و حداکثر فشار کاری ۱۲۰ بار استفاده شد. محفظه داخلی رآکتور دارای چهار شیر مقاوم تا فشار ۶۰۰۰ پوند بر اینچ مربع (psi) بود؛ دو شیر توپی (Ball valves) برای تزریق محلول و تخلیه مخلوط آب–گاز و دو شیر سوزنی (Needle valves) برای تزریق گاز و نمونه‌برداری جهت سوانگاری گازی (Gas chromatography) به‌کار رفتند. ژاکت خارجی نیز با گردش سیال خنک‌کننده، کاهش و تنظیم دمای رآکتور را فراهم می‌کرد. دما و فشار به‌طور منظم توسط حسگرها پایش و به رایانه منتقل می‌شد که دمای داخل رآکتور با استفاده از حسگر دمایی (PT-100) با دقت ± 0.1 کلوین و فشار سامانه توسط ترانسمیتر فشار دیجیتال با دقت اندازه‌گیری ± 0.1 بار ثبت و پایش شد. اختلاط با همزن رفت‌وبرگشتی (Reciprocating mixer) انجام گرفت که حرکت دورانی الکتروموتور را پس از کاهش سرعت توسط جعبه‌دنده (Gearbox) و به‌کمک اهرم‌ها و یاتاقان‌ها به حرکت نوسانی رآکتور تبدیل می‌کرد. طرح‌واره تجهیزات در شکل ۱ ارائه شده است [۳۲].



شکل ۱ طرح‌واره دستگاه تشکیل هیدرات

Figure 1 Schematic diagram of the hydrate formation apparatus

۳-۳ روش‌ها

در این پژوهش، نقاط تعادل تشکیل هیدرات با روش حجم ثابت (Isochoric method) تعیین شد. پیش از آزمایش، رآکتور با آب مقطر شسته و با پمپ خلأ خشک شد؛ سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در دمای محیط به آن افزوده شد. در این روش، با ثابت نگه‌داشتن حجم رآکتور، سامانه ابتدا در دمایی بالاتر از نقطه تعادل تنظیم و به‌تدریج خنک شد تا با آغاز تشکیل هیدرات، افت ناگهانی فشار رخ دهد. پس از رسیدن به تعادل در پایین‌ترین دما، دمای رآکتور به‌صورت پله‌ای برای تجزیه هیدرات افزایش یافت. در نهایت، نقطه تلاقی مسیرهای سرمایش و گرمایش در نمودار فشار–دما (P-T)، به‌عنوان نقطه تعادل هیدرات (Hydrate equilibrium point) تعیین شد [۳۳].

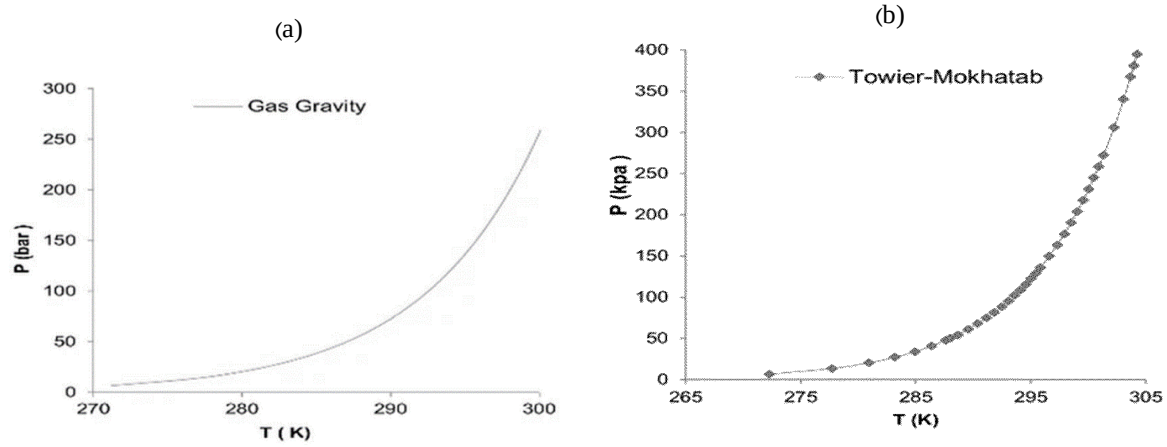
۴ نتایج و بحث

۴-۱ تخمین شرایط تشکیل هیدرات برای گاز طبیعی در واحد NF مجتمع پتروشیمی بندر امام با استفاده از روابط تجربی

تخمین شرایط تشکیل هیدرات با استفاده از روابط تجربی، روشی سریع و کارآمد برای طراحی واحدهای پیشگیری از هیدرات است. در این پژوهش، چهار روش تجربی شناخته‌شده شامل چگالی گاز (Gas Gravity)، ماکاگون (Makogon)، هامراشمیت (Hammerschmidt) و تویلر–مخاطب (Towler-Mokhatab) برای پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات در گاز طبیعی واحد NF (در حضور آب خالص) مورد ارزیابی قرار گرفت. به‌منظور نمایش رفتار ترمودینامیکی سامانه، نتایج حاصل از دو روش Gas Gravity و Towler–Mokhatab در شکل ۲ ارائه شده است.

جدول ۲ ترکیب گاز طبیعی استفاده شده در آزمایش‌ها (تأیید شده توسط کروماتوگرافی گازی)
Table 2 Composition of the natural gas used in the experiments (verified via gas chromatography)

Components	Chemical Formula	Mole Fraction / percent (mol%)
Methane ($\mathbf{C_1}$)	CH_4	80.96
Ethane ($\mathbf{C_2}$)	C_2H_6	10.42
Propane ($\mathbf{C_3}$)	C_3H_8	4.37
Iso-butane ($\mathbf{IC_4}$)	$i\text{-}C_4H_{10}$	0.28
Normal-butane ($\mathbf{NC_4}$)	$n\text{-}C_4H_{10}$	0.45
Iso-pentane ($\mathbf{IC_5}$)	$i\text{-}C_5H_{12}$	0.1
Normal-pentane ($\mathbf{NC_5}$)	$n\text{-}C_5H_{12}$	0.08
Hexane plus ($\mathbf{C_{6+}}$)	C_{6+}	0.02
Nitrogen	N_2	3.32
Carbon Dioxide	$\mathbf{CO_2}$	1.17



شکل ۲ پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات در گاز طبیعی با آب خالص: (الف) روش چگالی نسبی گاز؛ (ب) رابطه تویلر–مخاطب
Figure 2 Prediction of the equilibrium conditions for hydrate formation in natural gas with pure water: (a) Gas Gravity method; (b) Towler–Mokhatab relation

همان‌گونه که در شکل ۲ (الف) مشاهده می‌شود، با افزایش دما، فشار تعادلی موردنیاز برای تشکیل هیدرات به‌صورت غیرخطی افزایش می‌یابد؛ به‌طوری که در دماهای بالاتر از ۲۹۰ کلوین، حساسیت فشار نسبت به دما به‌طور چشمگیری تشدید می‌شود. در مقابل، شکل ۲ (ب) روش (Towler–Mokhatab) دیدگاهی مدرن و جامع‌تر از شرایط تعادلی ارائه می‌دهد که نشان‌دهنده دقت بالای این مدل در پیش‌بینی رفتار هیدرات در بازه‌های دمایی مختلف است. نتایج حاصل از مدل‌های Hammerschmidt و Makogon نیز روندی کاملاً همسو با دو روش مذکور نشان داده و مؤید همین رفتار ترمودینامیکی هستند. در مجموع، مقایسه این روش‌ها نشان می‌دهد که اگرچه هر چهار مدل روند کلی مشابهی را دنبال می‌کنند، تفاوت‌های جزئی در تخمین فشار تعادلی مشاهده می‌شود که ناشی از مفروضات ترمودینامیکی متفاوت در هر یک از این روابط تجربی است.

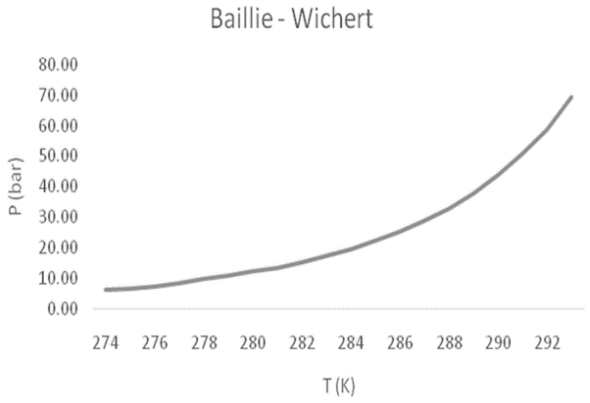
۲-۴ تحلیل شرایط تشکیل هیدرات گاز طبیعی در واحد NF مجتمع پتروشیمی بندر امام با استفاده از ابزارهای محاسباتی

محاسبات نقطه تعادل برای گاز طبیعی در آب خالص با استفاده از نرم‌افزار Hydrate Plus و بر اساس مان و همکاران (Mann et al.) و بیلی–ویشرت (Baillie-Wichert) انجام شد. نتایج حاصل از این شبیه‌سازی‌ها نشان داد که هر دو روش روندی مشابه و هم‌خوانی مناسبی در پیش‌بینی شرایط تعادل تشکیل هیدرات دارند.

برای شکل ۳ نمودار به‌وضوح نشان می‌دهد که در تشکیل هیدرات، فشار تا حدود ۲۸۵ کلوین به‌تدریج افزایش یافته و پس از آن افزایش محسوس‌تری مشاهده می‌شود. این رفتار نشان می‌دهد که با افزایش دما، شرایط تعادل تشکیل هیدرات به فشار بالاتری نیاز دارد. نتایج روش دوم نیز روند مشابهی را نشان داد.

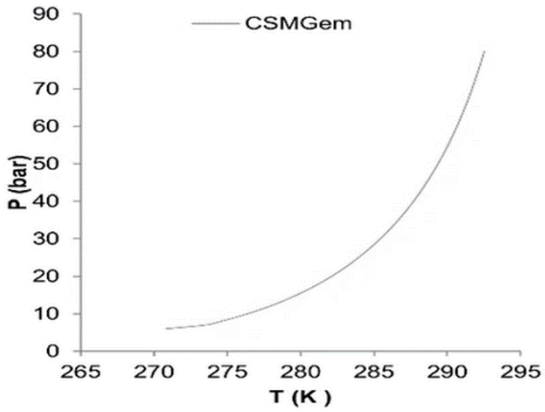
در این پژوهش، شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گاز طبیعی با استفاده

از نرم‌افزارهای DWHC-HWU، Hydrate-Off و CSMGem پیش‌بینی شد. به‌منظور نمایش نمونه‌ای از نتایج شبیه‌سازی، خروجی یکی از این نرم‌افزارها در شکل ۴ ارائه شده است.



شکل ۳ پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات با استفاده از نرم‌افزار : Hydrate Plus شرایط تعادلی محاسبه‌شده با روش Baillie-Wichert

Figure 3 Prediction of the equilibrium conditions for hydrate formation using Hydrate Plus software: Equilibrium conditions calculated by the Baillie-Wichert method



شکل ۴ پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات با استفاده از شرایط تعادلی محاسبه‌شده با نرم‌افزار CSMGem

Figure 4 Prediction of the equilibrium conditions for hydrate formation using Equilibrium conditions calculated using CSMGem software

مقایسه نتایج حاصل از این سه ابزار نشان داد که هر سه نرم‌افزار روندی مشابه در پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات ارائه می‌دهند، هرچند اختلاف‌های جزئی میان آن‌ها مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از تفاوت در مدل‌سازی ترمودینامیکی و پایگاه داده مورداستفاده باشد. برای نمونه شکل ۴ نتایج حاصل از شبیه‌سازی هیدرات گاز طبیعی با استفاده از نرم‌افزار CSMGem را نشان می‌دهد.

۴-۳ مشاهدات تجربی و گردآوری داده‌ها

آزمایش‌ها در محیط آب خالص و در فشارهای مختلف به‌منظور تعیین نمودار تعادلی تشکیل هیدرات برای نمونه مشخصی از گاز طبیعی انجام شدند. از طریق این آزمایش‌ها، نقاط تعادل تشکیل هیدرات به‌دست آمد. در این پژوهش، در مجموع شش آزمایش با استفاده از روش حجم ثابت (Isochoric method) انجام شد. نتایج تجربی در جدول ۳ و شکل ۵ ارائه شده‌اند. همچنین جهت ارزیابی و مقایسه دقت پیش‌بینی همبستگی‌ها و نرم‌افزارهای مختلف با داده‌های تجربی، میانگین درصد انحراف مطلق (AAD٪) بر اساس رابطه (۱۶) محاسبه شد:

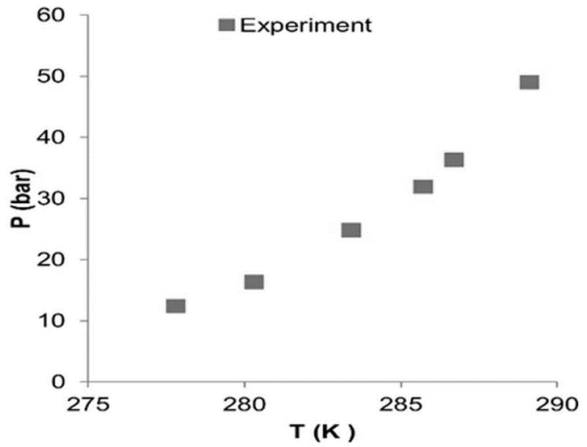
$$\mathrm{AAD\%} = \frac{100}{N}\sum_{i=1}^{N} \left| \frac{P_i^{\exp} - P_i^{\mathrm{calc}}}{P_i^{\exp}} \right| \qquad (۱۶)$$

که در آن $P_i^{\exp}$ فشار تعادلی تجربی، P_i^{calc} فشار محاسبه‌شده و N تعداد کل داده‌های آزمایشگاهی است.

جدول ۳ نتایج تجربی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات گاز طبیعی

Table 3 Experimental Results of the Equilibrium Conditions of Natural Gas Hydrate Formation

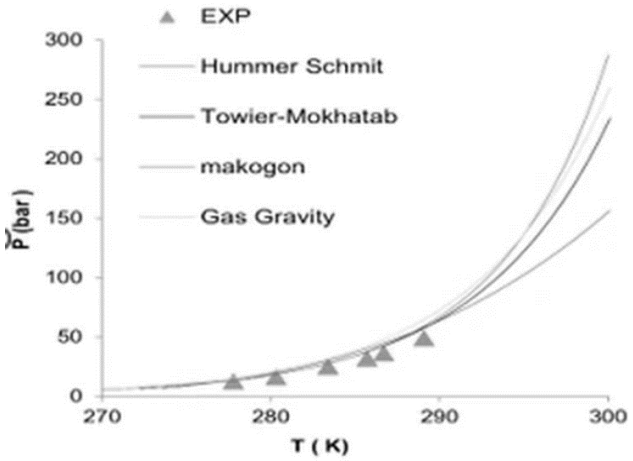
Test number	Equilibrium Temperature, T_{eq} (°C)	Equilibrium Pressure, P_{eq} (bar)
(Run1)	4.8	12.4
(Run2)	12.7	31.9
(Run3)	13.7	36.3
(Run4)	7.3	16.3
(Run5)	10.4	24.8
(Run6)	16.1	49.0



شکل ۵ شرایط تعادلی تشکیل هیدرات گاز طبیعی در آب خالص (داده‌های تجربی)

Figure 5 Equilibrium Conditions for the Formation of Natural Gas Hydrate in Pure Water (Experimental Data)

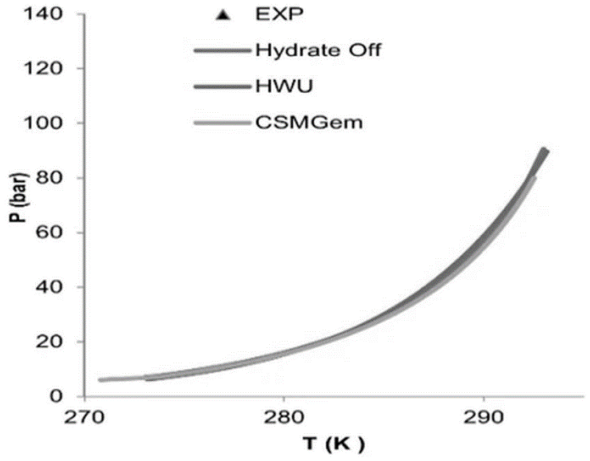
شکل ۶ اختلاف میان روش‌های مختلف پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات را مقایسه می‌کند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، روش هامراشمیت (Hammerschmidt) با خطای حدود ٪۵۷ بیشترین خطا را دارد، درحالی‌که خطای روش چگالی گاز (Gas Gravity) حدود ٪۲۲ است. در مقابل، روش‌های تویلر–مخاطب (Towler–Mokhatab) و ماکاگون (Makogon) قابل‌اعتمادتر هستند؛ زیرا نوع گاز، یعنی چگالی گاز (Gas density)، را در محاسبات خود در نظر می‌گیرند. خطای نسبی این دو روش به‌ترتیب حدود ٪۱۴ و ٪۱۰ است.



شکل ۶ مقایسه نتایج تجربی با نتایج پیش‌بینی تشکیل هیدرات با استفاده از روابط ترمودینامیکی

Figure 6 Comparison of Experimental Results with Hydrate Formation Prediction Results Using Thermodynamic

شکل ۷ مقایسه و تحلیل نتایج تجربی را در برابر پیش‌بینی‌های حاصل از نرم‌افزارهای DWHC-HWU، Hydrate-Off و CSMGem ارائه می‌دهد.



شکل ۷ مقایسه نتایج تجربی با داده‌های پیش‌بینی‌شده توسط نرم‌افزارهای Hydrate-Off، DWHC-HWU و CSMGem

Figure 7 Comparison of Experimental Results with the Data Predicted by Hydrate-Off, DWHC-HWU, and CSMGem Software

مقایسه شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات برای نمونه گاز نشان می‌دهد که مقادیر به‌دست‌آمده از نرم‌افزارهای Hydrate-Off و DWHC-HWU تطابق نزدیکی دارند و خطای آن‌ها کمتر از ٪۲ است. در مقابل، پیش‌بینی‌های نرم‌افزار CSMGem خطای بیشتری، در حدود ٪۸، نشان می‌دهد.

۴-۴ ارزیابی پتانسیل ذخیره‌سازی گاز طبیعی به‌صورت هیدرات

در این پژوهش، ابتدا تعداد مول‌های گاز واردشده به سامانه با استفاده از معادله حالت پنگ–رابینسون (Peng–Robinson equation of state) محاسبه شد. در پایان فرایند، تعداد مول‌های گاز باقی‌مانده بر اساس فشار و دمای نهایی تعیین شد. سپس ظرفیت ذخیره‌سازی گاز در هیدرات با استفاده از معادله (۱۴) محاسبه شد. مقادیر ظرفیت ذخیره‌سازی گاز طبیعی در هیدرات، حاصل از شش آزمایش در شرایط مختلف دما و فشار، در جدول ۴ ارائه شده‌اند.

جدول ۴ ظرفیت ذخیره‌سازی گاز طبیعی در هیدرات برای ۶ آزمون

Table 4 Storage Capacity of Natural Gas in Hydrate for 6 Tests

Test number	Test conditions		Storage Capacity (V/V)*
	Initial pressure (bar)	Temperature (K)	
(Run1)	37.8	266.3	50.06
(Run2)	19.4	267	30.40
(Run3)	28.4	278.8	32.42
(Run4)	52.2	279.9	64.58
(Run5)	32.7	271.2	38.31
(Run6)	16.1	269.9	29.87

۴-۵ ارزیابی آماری نتایج آزمایشگاهی

تحلیل آماری نتایج آزمایشگاهی با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت (Design Expert®) نسخه ۱۳/۰، شرکت Stat-Ease Inc.، مینیاپولیس، ایالات متحده آمریکا)، بر پایه روش‌شناسی سطح پاسخ (Response Surface Method) و روش داده‌های تاریخی (Historical Data Method) انجام شد [۳۴]. مقادیر ارائه‌شده در جدول ۴ به‌صورت تصادفی در نرم‌افزار وارد شدند؛ به‌طوری‌که A نشان‌دهنده فشار اولیه رآکتور و B بیانگر دمای نهایی رآکتور است. در این پژوهش، اثر فشار و دما بر ظرفیت ذخیره‌سازی گاز طبیعی در هیدرات بررسی شد و بر اساس نتایج، معادله همبستگی برای محاسبه ظرفیت ذخیره‌سازی استخراج شد.

$$Storage\ Capacity = 4223 + 19.82\,A - 2.97\,B + 5.06\,A.B \qquad (۱۷)$$

به‌منظور ارزیابی آماری و اعتبارسنجی رابطه برازش‌شده (رابطه ۱۷)، شاخص‌های آماری شامل ضریب تعیین ($R^2 = 0.9834$)، ضریب تعیین تعدیل‌شده ($R^2_{adj} = 0.9585$) و میانگین درصد انحراف مطلق (AAD% = 2.14%) محاسبه شد که نزدیکی ضریب تعیین به عدد یک و مقدار ناچیز انحراف میانگین، بیانگر دقت بالا و برازش بسیار مناسب مدل پیشنهادی در پیش‌بینی ظرفیت ذخیره‌سازی گاز طبیعی است.

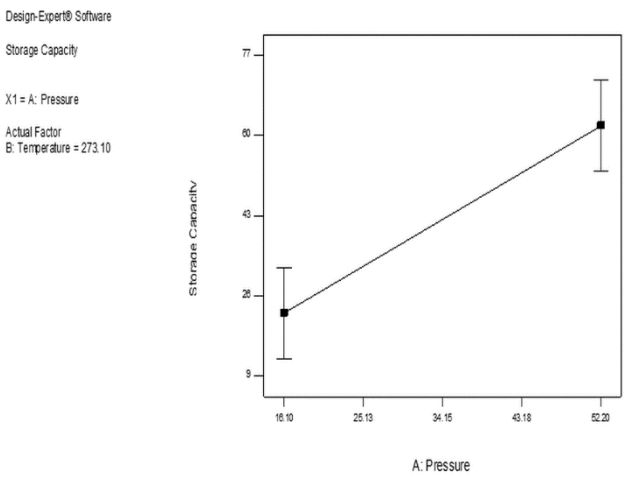
شکل ۸ اثر شرایط رآکتور بر ظرفیت ذخیره‌سازی را نشان می‌دهد. شکل ۸ (الف) تغییرات ظرفیت ذخیره‌سازی را بر حسب فشار اولیه رآکتور و شکل ۸ (ب) تغییرات ظرفیت ذخیره‌سازی را بر حسب دمای نهایی رآکتور نمایش می‌دهد.

اثر فشار اولیه و دمای نهایی رآکتور بر ظرفیت ذخیره‌سازی گاز طبیعی در هیدرات (بدون درنظرگرفتن اثرات متقابل) در شکل ۸ نشان داده شده است. مطابق شکل ۸ (الف)، افزایش فشار اولیه رآکتور موجب بهبود ظرفیت ذخیره‌سازی می‌شود که با یافته‌های ژانگ و نی مبنی بر تأثیر غالب فشار نسبت به دما همسو است [۲۲]. در مقابل، شکل ۸ (ب) نشان می‌دهد که با

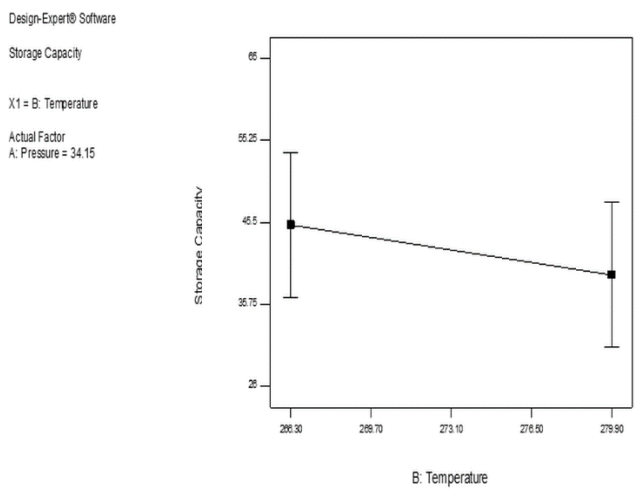
افزایش دمای رآکتور، ظرفیت ذخیره‌سازی کاهش می‌یابد که این روند نیز با نتایج مطالعات پیشین از جمله فانگ و همکاران مطابقت دارد [۲۰]. به‌طورکلی، تغییرات فشار در مقایسه با دما، اثر تعیین‌کننده‌تری بر ظرفیت ذخیره‌سازی دارد.

شکل ۹ اثر هم‌زمان فشار اولیه رآکتور و دمای نهایی رآکتور بر ظرفیت کل ذخیره‌سازی را نشان می‌دهد و درک روشن‌تری از اثرات متقابل آن‌ها فراهم می‌کند.

(a)



(b)



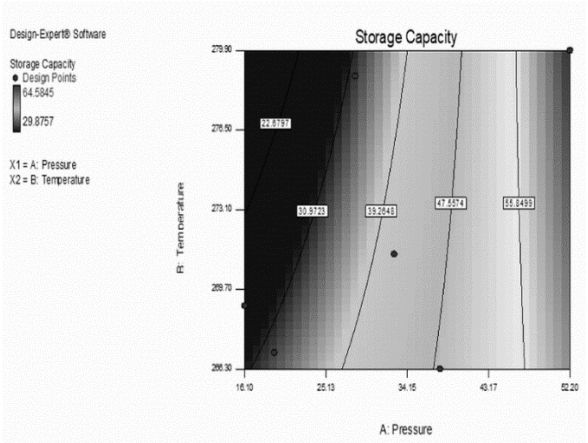
شکل ۸ تغییرات ظرفیت ذخیره‌سازی تحت شرایط مختلف رآکتور: (الف) ظرفیت ذخیره‌سازی بر حسب فشار اولیه رآکتور؛ (ب) ظرفیت ذخیره‌سازی بر حسب دمای نهایی رآکتور

Figure 8 Changes in Storage Capacity under Different Reactor Conditions: (a) Storage Capacity as a Function of Initial Reactor Pressure; and (b) Storage Capacity as a Function of Final Reactor Temperature

شکل ۹ نشان می‌دهد که ظرفیت ذخیره‌سازی با افزایش فشار افزایش می‌یابد، درحالی‌که اثر دما در محدوده بررسی‌شده نسبتاً محدود است.

۵ نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، تشکیل هیدرات‌های گاز طبیعی در واحد NF شرکت پتروشیمی بندر امام با استفاده از سامانه رآکتور حجم ثابت (Isochoric reactor system) بررسی شد. مجموعه‌ای از آزمایش‌های کنترل‌شده برای تعیین شرایط تعادلی حاکم بر تشکیل هیدرات انجام گرفت و نتایج با پیش‌بینی‌های چندین مدل ترمودینامیکی و ابزار شبیه‌سازی، شامل نرم‌افزارهای Hydrate Plus، CSMGem، Hydrate-Off و DWHC-HWU مقایسه شد. تحلیل مقایسه‌ای نشان داد که نرم‌افزارهای Hydrate-Off و DWHC-HWU دقیق‌ترین پیش‌بینی‌ها را با خطای کمتر از ۲٪ ارائه می‌دهند، درحالی‌که نرم‌افزار CSMGem دارای انحراف متوسط حدود ۸٪ است. داده‌های آزمایشگاهی تأیید کردند که فشار تعادلی تشکیل هیدرات با افزایش دما افزایش می‌یابد، درحالی‌که دمای تعادلی با افزایش فشار کاهش پیدا می‌کند. همچنین نتایج نشان دادند که ظرفیت ذخیره‌سازی گاز طبیعی در هیدرات‌ها به‌شدت به فشار و دما وابسته است. با افزایش فشار اولیه، به‌دلیل افزایش انحلال‌پذیری گاز در فشارهای بالاتر، ظرفیت ذخیره‌سازی افزایش می‌یابد. در مقابل، افزایش دمای رآکتور موجب کاهش ظرفیت ذخیره‌سازی می‌شود، زیرا انحلال‌پذیری گاز در آب با افزایش دما کاهش می‌یابد. رابطه تجربی پیشنهادی برای پیش‌بینی ظرفیت ذخیره‌سازی گاز در هیدرات، تطابق مناسبی با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد و قابلیت اطمینان آن را برای مدل‌سازی ترمودینامیکی سامانه‌های هیدراتی تأیید کرد.



شکل ۹ اثر برهم‌کنش هم‌زمان فشار اولیه و دمای نهایی رآکتور بر ظرفیت ذخیره‌سازی

Figure 9 Effect of the Simultaneous Interaction of Initial Pressure and Final Reactor Temperature on Storage Capacity

قدردانی نویسندگان

نویسندگان مراتب قدردانی صمیمانه خود را از کارکنان واحد NF شرکت پتروشیمی بندر امام به‌دلیل فراهم‌کردن نمونه‌های گاز طبیعی و حمایت از انجام آزمایش‌ها اعلام می‌دارند. همچنین از شرکت پتروشیمی فجر بابت تأمین آب مقطر مورداستفاده در این پژوهش تشکر می‌شود. در نهایت، نویسندگان از زحمات داوران محترم بابت بازخوردهای ارزشمند و کمک‌هایشان در بهبود نتایج این پژوهش قدردانی می‌کنند.

تعارض منافع

برای نویسندگان تعارض منافعی وجود ندارد.

سهم نویسندگان

محمدرضا امینی، به‌عنوان پژوهشگر اصلی، مسئول انجام بخش عمده پژوهش، تحلیل داده‌ها و نگارش اولیه مقاله با سهم ۳۰٪، علی برسلانی و علیرضا عظیمی به‌ترتیب به‌عنوان راهنمای اول با سهم ۲۵٪ و راهنمای دوم با سهم ۲۵٪ مسئول انجام (طراحی پژوهش، نظارت بر آزمایش‌ها و تحلیل‌ها و بازبینی نهایی)، در هدایت علمی، طراحی پژوهش و بازبینی نهایی مقاله نقش داشته‌اند. مصطفی نریمانی و معصومه میرزایی نیز به‌عنوان مشاوران پژوهش هر کدام با سهم ۱۰٪ در تحلیل نتایج، ارتقای محتوای علمی و بهبود نهایی متن مشارکت داشته‌اند.

منابع مالی

از منابع مالی در انجام این پژوهش استفاده نشده است.

بیانیه هوش مصنوعی

در این مقاله از هوش مصنوعی استفاده نشده است.

مراجع

1. Azimi, A., Javanmardi, J. and Mohammadi, A.H., 2021. Development of thermodynamic frameworks for modeling of clathrate hydrates stability conditions in porous media. *Journal of Molecular Liquids*, 329, p. 115463. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115463
2. Makogon, Y.F., 1997. *Hydrates of Hydrocarbons*. Tulsa, OK: PennWell Publishing Co.
3. Sloan, E.D. and Koh, C.A., 2008. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 3rd ed. Boca Raton, FL: CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781420008494
4. Makogon, Y.F., Holditch, S.A. and Makogon, T.Y., 2007. Natural gas hydrates—a potential energy source for the 21st Century. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 56(1-3), pp. 14–31. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2005.10.009
5. Carroll, J., 2020. *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers*. 4th ed. Oxford: Gulf Professional Publishing (Elsevier). https://doi.org/10.1016/C2019-0-04277-X
6. Chapoy, A., Mohammadi, A.H., Richon, D. and Tohidi, B., 2004. Gas solubility measurement and modeling for methane–water and methane–ethane–n-butane–water systems at low temperature conditions. *Fluid Phase Equilibria*, 220(1), pp. 113–121. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.010
7. Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P.D. and Bishnoi, P.R., 1987. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. *Chemical Engineering Science*, 42(11), pp. 2647–2658. https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)87015-X
8. Chapoy, A., Mohammadi, A.H. and Richon, D., 2007. Predicting the hydrate stability zones of natural gases using artificial neural networks. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 62(5), pp. 701–706. https://doi.org/10.2516/ogst:2007048
9. Beltrán, J.G. and Servio, P., 2008. Equilibrium studies for the system methane + carbon dioxide + neohexane + water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(8), pp. 1745–1749. https://doi.org/10.1021/je800066q
10. Zhong, Y. and Rogers, R.E., 2000. Surfactant effects on gas hydrate formation. *Chemical Engineering Science*, 55(19), pp. 4175–4187. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00072-5
11. Piramoon, H., Keshavarz Moraveji, M., Parvareh, A. and Azimi, A., 2019. Experimental study of the formation of natural gas hydrates in the presence of NaCl and KCl. *Petroleum Science and Technology*, 37(17), pp. 1924–1930. https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1463258
12. Mantegian, M., Azimi, A. and Towfighi, J., 2011. Determination of CO_2 hydrate interfacial tension in the solution. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 44(12), pp. 936–942. https://doi.org/10.1252/jcej.11we006
13. Azimi, A., Mirzaei, M. and Ghomshe, S.M., 2015. Determination of methane hydrate interfacial tension from measurement of induction time in methane hydrate crystallization. *Bulgarian Chemical Communications*, 47(Special Issue D), pp. 49–55. https://bcc.bas.bg/BCC_Volumes/Volume_47_Special_D_2015/BCC-47-SpecialD-2015-49-55-Azimi.pdf
14. Babakhani, S. M., Bahmani, M., Shariati, J., Badr, K. and Balouchi, Y., 2015. Comparing the capability of artificial neural network (ANN) and CSMHYD program for predicting of hydrate formation pressure in binary mixtures. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 136, pp. 78–87. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.11.002
15. Ghavipour, M., Ghavipour, M., Chitsazan, M., Najibi, S. H. and Shiry Ghidary, S., 2013. Experimental study of natural gas hydrates and a novel use of neural network to predict hydrate formation conditions. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(2), pp. 264–273. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.08.010
16. Jalalnezhad, M., Khanlarkhani, M. and Mohammadi, A. H., 2015. Modeling of gas hydrate formation in the presence of inhibitors by intelligent systems. *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 49(2), pp. 101–108. https://doi.org/10.22059/jchpe.2015.1801
17. Shoushtari, S.S., Namdar, H. and Jafari, A., 2023. Utilization of CO_2 and N_2 as cushion gas in underground gas storage process: A review. *Journal of Energy Storage*, 67, p. 107596. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107596
18. Jibril, A., Burgass, R.W., Chapoy, A. and Ahmadi, P., 2025. CO_2 and CO_2-rich stream hydrate formation in equilibrium with brines in the context of CO_2 injection. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 70(7), pp. 2869–2878. https://doi.org/10.1021/acs.jced.5c00173
19. He, Y., Liu, M., Tang, Y., Jia, C., Wang, Y. and Rui, Z., 2024. CO_2 storage capacity estimation by considering CO_2 dissolution: A case study in a depleted gas reservoir. *Journal of Hydrology*, 630, p. 130715. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2024.130715
20. Fang, H., Sang, S., Wang, Z., Guo, J., Liu, H., Xu, H. and Chen, R., 2024. Numerical analysis of temperature effect on CO_2 storage capacity and CH_4 production capacity during the CO_2-ECBM process. *Energy*, 289, p. 130022. https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.130022
21. Verma, A., Sharma, R., and Kumar, P., 2024. Hydrogen and CO_2 storage in sandstone: understanding porous media behavior. *Advances in Carbon Capture Utilization and Storage*, 2(2), pp. 110–121. https://doi.org/10.21595/accus.2024.24675
22. Zhang, M. and Ni, D., 2024. Evaluating the gas storage capacity of 1,3-dioxolane–hydrogen binary hydrates via molecular simulations. *Journal of Molecular Liquids*, 393, 123542. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123542
23. Grabowska, J., Vega, C., and Sanz, E., 2023. Homogeneous nucleation rate of methane hydrate formation under experimental conditions from seeding simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 158(11), 114505. https://doi.org/10.1063/5.0132681
24. Liu, C., Chen, Q., Zheng, Z., Zang, Q. and Zhang, Y., 2026. Molecular dynamics simulation of the gas hydrate nucleation process in a coal matrix. *ACS Omega*, 11(26), pp. 38907–38920. https://doi.org/10.1021/acsomega.6c02427
25. Katz, D. L., 1945. Prediction of conditions for hydrate formation in natural gases. *Transactions of the AIME*, 160(1), pp. 140–149. https://doi.org/10.2118/945140-G
26. Hammerschmidt, E. G., 1934. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. *Industrial & Engineering Chemistry*, 26(8), pp. 851–855. https://doi.org/10.1021/ie50296a010
27. Makogon, Y.F., 1974. *Hydrates of Natural Gas*. Nedra, Moscow (English translation published by PennWell Books, Tulsa, Oklahoma, 1981).
28. Towler, B.F. and Mokhatab, S., 2005. Quickly estimate hydrate

formation conditions in natural gases. *Hydrocarbon Processing*, 84(4), pp. 61–62.

29. Baillie, C. and Wichert, E., 1987. Chart gives hydrate formation temperature for natural gas. *Oil & Gas Journal*, 85(14), pp. 37–39.
30. Mann, S.L., McClure, L.M., Poettmann, F.H. and Sloan, E.D., 1989. Vapor–solid equilibrium ratios for structure I and structure II natural gas hydrates. In: *Proceedings of the 68th Annual GPA* (*Gas Processors Association*) *Convention*, San Antonio, Texas, USA, March 13–14, 1989, pp. 60–74.
31. Hydrate and Phase Equilibria Research Group, 1993. *Heriot-Watt University Hydrate and Phase Equilibria Software (HWPVT)*. Institute of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK.
32. Ruffine, L., Donval, J.P., Charlou, J.L., Cremière, A. and Zehnder, B.H., 2010. Experimental study of gas hydrate formation and destabilisation using a novel high-pressure apparatus. *Marine and Petroleum Geology*, 27(6), pp. 1157–1165. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2010.03.002
33. Valtz, A., Chapoy, A., Coquelet, C., Burgass, R. and Tohidi, B., 2011. Hydrate phase equilibrium data and modelling for the methane + ethane + propane system. *Fluid Phase Equilibria*, 301(2), pp. 213–220. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.10.012
34. Stat-Ease, Inc., 2021. *Design-Expert® Software, Version 13*. Stat-Ease, Inc., Minneapolis, MN, USA.