

بررسی آزمایشگاهی اثر نمک‌های آمونیوم بر سنتیک تشکیل هیدرات گاز CO₂

علیرضا بزرگیان

گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۱۷

چکیده

هنگامی که استخراج نفت از مخزن شروع می‌گردد، فشار مخزن رو به کاهش می‌گذارد. بنابراین، چاه نیازمند به‌کارگیری روش‌های ازدیاد برداشت می‌باشد. روش ازدیاد برداشت از طریق تزریق گاز CO₂، یک تکنولوژی کاملاً شناخته شده می‌باشد و استفاده از این روش دارای توجیه اقتصادی است. به‌همین منظور برای حداکثر نمودن بازیافت، برخی مواقع از ترکیب دو روش تزریق آب و گاز، موسوم به روش WAG استفاده می‌شود. در حالت مخلوط، CO₂ باعث می‌شود که گرانیوی نفت خام کاهش یابد. کاهش گرانیوی، باعث حرکت آسانتر نفت به طرف چاه‌های تولیدی می‌گردد. همچنین CO₂ به صورت غیرمخلوط نیز باعث افزایش فشار مخزن می‌گردد. ترکیب این عوامل سبب می‌شود که میزان استحصال نفت افزایش یابد. در این پژوهش تأثیر افزودنی‌ها در شرایط متفاوتی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت و پارامترهایی شامل نوع ماده افزودنی، غلظت افزودنی، فشار و دمای فرآیند و تأثیرات این پارامترها بر روی سینیتیک و حلالیت CO₂ مورد بررسی قرار گرفت. اثر بازدارنده تترابوتیل آمونیوم هیدروکسید برای جلوگیری از تشکیل هیدرات گاز CO₂ به نسبت سیستم خالص بسیار تأثیرگذار بوده است. برای این منظور جهت طراحی آزمایش از نرم‌افزار Design Expert استفاده شد. در نهایت، تحلیل آماری پارامترهای موثر بر زمان القاء تشکیل هیدرات نشان داد که حضور نمک TMAH زمان القاء تشکیل هیدرات را افزایش می‌دهد و بهینه‌ترین افزایش زمان القاء مربوط به سامانه‌ای است که حاوی بیشترین مقدار این افزودنی می‌باشد.

کلمات کلیدی: تترابوتیل آمونیوم برامید، تترامتیل آمونیوم هیدروکسید، هیدرات گازی، زمان القاء، حلالیت.

مقدمه

بنابراین، چاه نیازمند به‌کارگیری روش‌های ازدیاد برداشت می‌باشد. اولین روش‌هایی که برای ازدیاد برداشت به ذهن می‌رسد، تزریق آب یا گاز می‌باشد. به‌طور معمول، تزریق آب قابلیت‌های کمتری دارد، چراکه گاز نسبت به آب دارای چگالی کمتری است، بنابراین گرایش به قسمت‌های فوقانی مخزن دارد و هنگامی که نفت در قسمت بالای آن مخزن قرار

هنگامی که استخراج نفت از مخزن شروع می‌گردد، فشار مخزن رو به کاهش می‌گذارد، مگر آنکه نفت استخراجی با جریان سیال دیگری جایگزین شود.

*مسئول مکاتبات

alireza.bozorgian@iau.ac.ir

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/pr.2023.5240.3323)

دادند. برای این منظور چهار پارامتر سینتیکی در حضور محلول‌های آب خالص، ۱ درصد وزنی BMIM-BF₄ و ۱۱ درصد وزنی BMIM-BF₄ بررسی شد و نتایج نشان داد که BMIM-BF₄ نه تنها زمان تأخیر تشکیل هیدرات متان را افزایش می‌دهد و در واقع مانند بازدارنده سینتیکی عمل می‌کند، بلکه نمودار تشکیل هیدرات متان را به سمت فشار بیشتر و دمای کمتر تغییر می‌دهد و مانند بازدارنده ترمودینامیکی عمل می‌نماید. همچنین مشخص شد که BMIM-BF₄ سرعت اولیه تشکیل هیدرات متان و ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات آن را افزایش داده و پایداری هیدرات متان در فشار اتمسفریک را کاهش داده است [۷].

قائدی و همکاران، نتایج تجربی و ترمودینامیکی برای شرایط تفکیک هیدرات متان در حضور همزمان مایع یونی اتانول و مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل میدازولیوم (BMIM-BF₄) در محلول آبی را ارائه داده‌اند. سه محلول مختلف استفاده شده است. دامنه فشار و دمای آزمایشگاهی به ترتیب ۳/۱۸-۸/۳۲ MPa و ۲۸۳-۲۷۳ K اثرات بازدارندگی ترمودینامیکی این محلول‌ها در تفکیک هیدرات متان مشاهده شده است. علاوه بر این، برای پیش بینی شرایط تفکیک هیدرات متان از یک مدل نوع واندروالس-پلاتیتو (vdW-P) استفاده شده است. فعالیت آب در فاز مایع/آبی با استفاده از مدل ضریب فعالیت NRTL محاسبه شده و فوگاسیته فاز گاز با استفاده از معادله حالت پنگ-رابینسون محاسبه شده که نتایج نشان داده است که توافق خوبی بین داده‌های تجربی و مدل وجود داشته است [۸].

کرنلیوس و همکاران، اثرات سینتیک پلی وینیل پیرولیدون (PVP) و کلرید ۱-اتیل-۳-متیل آمیدازولیوم (EMIM-Cl) بر زمان القاء، میزان اولیه تشکیل هیدرات و دمای تشکیل هیدرات به صورت تابعی از فشار و کسر وزنی مایعات یونی به عنوان بازدارنده‌های سینتیکی را مورد بررسی قرار داده‌اند. این بررسی‌ها نشان داده است که بازدارنده‌های

دارد، تزریق گاز به منظور ازدیاد برداشت اهمیت زیادی دارد. روش ازدیاد برداشت از طریق تزریق CO₂ یک تکنولوژی کاملاً شناخته‌شده می‌باشد و استفاده از این روش دارای توجیه اقتصادی بوده و از آنجایی که در فصول سرد سال در خط تزریق گاز به مخزن با پدیده هیدرات گازی مواجه هستیم، لذا استفاده از مایع یونی آنیونی برای جلوگیری از تشکیل هیدرات گاز CO₂ از اهمیت بسزایی برخوردار است [۵-۱].

صابری و همکاران، دو پارامتر زمان القاء تشکیل هیدرات گاز طبیعی و میزان مصرف گاز در حضور مونو اتیلن گلیکول (MEG) و پلی وینیل پیرولیدون (PVP) در غلظت‌های مختلف در محلول‌های آبی را مورد مطالعه قرار داده‌اند. از آنجایی که تشکیل هیدرات یک پدیده تصادفی است، تکرارپذیری هر پارامتر چندین بار ارزیابی شده و مقادیر متوسط برای زمان القاء تشکیل هیدرات و میزان مصرف گاز گزارش شده است. نتایج نشان داد که از نظر زمان القاء تشکیل هیدرات، محلول‌های آبی ۲ درصد وزنی PVP و ۲۰ درصد وزنی MEG دارای بالاترین مقادیر بوده و بهترین انتخاب هستند. همچنین از نتایج تفسیر شده است که از نظر میزان مصرف گاز، ۲۰ درصد وزنی محلول آبی MEG کمترین مقدار را ارائه می‌دهد و بهترین انتخاب است. در نهایت نتیجه‌گیری شده است که ترکیب PVP و MEG در یک محلول آبی تأثیر هم‌افزایی همزمان بر زمان القاء تشکیل هیدرات گاز طبیعی و میزان مصرف گاز دارد [۶].

رسول‌زاده و همکاران، اثر مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترا فلوروبورات (BMIM-BF₄) روی پارامترهای سینتیکی تشکیل و تجزیه هیدرات متان مانند زمان تأخیر تشکیل هیدرات متان، سرعت اولیه تشکیل هیدرات متان، پایداری هیدرات متان در فشار اتمسفریک و سرانجام ظرفیت ذخیره‌سازی هیدرات متان را مورد بررسی قرار

۳- تترا متیل آمونیوم هیدروکسید

۴- آب دیونیزه

گاز دی اکسید کربن: گاز کربن دی اکسید با خلوص ۹۹/۹۹٪ که از شرکت گازهای صنعتی اروند خریداری شد، استفاده گردید.

تترا بوتیل آمونیوم بروماید: تترا بوتیل آمونیوم بروماید (TBAB) محصول شرکت سیگما آلدریج به عنوان حلال و آنالیز تشکیل هیدرات با غلظت‌های تعریف شده به سیستم اضافه شد.

تترا متیل آمونیوم هیدروکسید: تترا متیل آمونیوم هیدروکسید (TMAH)، محصول شرکت مرک، یک مایع بی رنگ با بوی قوی آمونیاک است که البته فرم تجاری آن به صورت محلول آبی می‌باشد.

آب DM: برای تهیه محلول‌ها، از آب DM^۱ استفاده شد.

دستگاه

در این پژوهش دستگاهی جهت تشکیل هیدرات استفاده شده است. شرایط عملیاتی دستگاه فشار بالا و دمای پایین و جنس تمامی قطعات از کربن استیل است که با اتصال سنسورهای دما و فشار به کامپیوتر داده‌ها در بازه‌های زمانی مشخص پردازش و ثبت می‌شوند. به منظور کاهش اتلاف انرژی راکتور تشکیل هیدرات و تمامی اتصالات و لوله‌های انتقال سیال مبرد به خوبی عایق شده‌اند. برای اندازه‌گیری دمای داخل راکتور، یک سنسور دمای پلاتینی از نوع Pt-100 با دقت ± 0.1 K به کار گرفته شد. فشار مخزن با یک سنسور از نوع BD با دقت حدود 0.1 MPa اندازه‌گیری شد. برای ایجاد اختلاط مناسب در مخزن اصلی تشکیل هیدرات از یک همزن الاکلنگی استفاده شد و برای ایجاد خلأ درون راکتور از یک پمپ استفاده شده است. در شکل ۱ دستگاه ساخته شده را مشاهده می‌کنید.

یونی نمودار تشکیل هیدرات را به سمت دمای کمتر و فشار بیشتر تغییر داده است [۹].

محمدی و همکاران، بررسی اثر فشار بر زمان القا و میزان مول‌های متان جذب شده در فرآیند تشکیل هیدرات شبه کلاتریت در سیستم آب+TBAC+متان را مورد بررسی قرار داده که بررسی‌های انجام شده نشان داد با افزایش فشار از $6/5$ تا 8 MPa زمان القای تشکیل هیدرات کاهش و میزان مصرف گاز متان افزایش یافته است به طوری که در محلول با غلظت 3% از TBAC زمان القا از 41 به $12/4$ min کاهش و میزان مصرف گاز از $20/98$ به $28/29$ mmol/mol of solution افزایش یافته است [۱۰].

در مطالعات سینتیکی در زمینه تشکیل هیدرات‌های گازی هدف بررسی پارامترهایی مانند زمان القا و ظرفیت ذخیره‌سازی است. به طور کلی مطالعات سینتیکی در این زمینه با و بدون مواد بهبود دهنده، بر خلاف مطالعات ترمودینامیکی در این زمینه، بسیار محدود هستند. به همین دلیل بسیاری از داده‌های سینتیکی تشکیل هیدرات‌های گازی و هیدرات‌های گازی شبه کلاتریت ناقص می‌باشند. لذا بررسی سینتیکی تشکیل هیدرات‌ها بخصوص شبه کلاتریت‌ها می‌تواند به عنوان اولویت اول پژوهش در این زمینه باشد [۱۰-۱۳]. در این مقاله به بررسی آزمایشگاهی اثر نمک‌های آمونیوم بر سنتیک تشکیل هیدرات گاز CO_2 پرداخته شده است که برای اولین بار اثر نمک تترا بوتیل آمونیوم هیدروکسید به‌عنوان یک بازدارنده بررسی شده است.

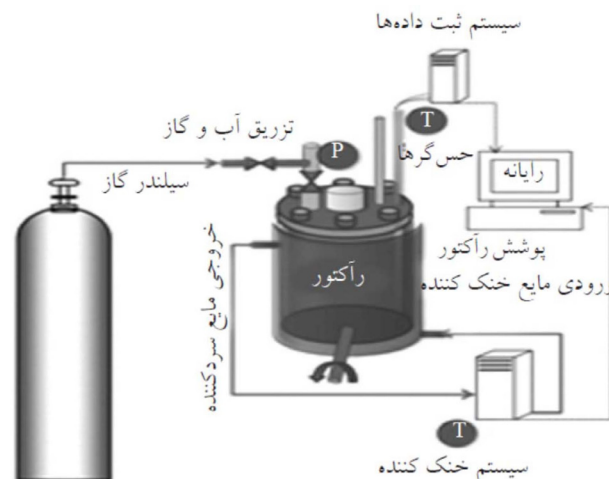
آزمایش

مواد مورد استفاده

موادی که در آزمایش‌ها به کار رفته شامل موارد ذیل می‌باشد:

۱- گاز دی اکسید کربن

۲- تترا بوتیل آمونیوم بروماید



شکل ۱ طرح دستگاه هیدرات.

سیستم دریافت داده‌ها، انتقال و ثبت اطلاعات

روش انجام آزمایش

سیگنال الکتریکی تولید شده توسط حسگرهای دما و فشار توسط سیستم DAQ به اعداد باینری^۱، قابل خواندن توسط رایانه، تبدیل می‌شود. سیستم DAQ که دقتی بیشتر از حسگرها دارد، داده‌ها را از حسگرها جمع‌آوری می‌کند و باعث می‌شود اطلاعات برای ثبت کردن، نمایشگر کردن و کنترل سیستم در یک فرم مناسب (دیجیتالی)، قابل دسترسی باشند. سیستم DAQ استفاده شده در این دستگاه ساخت شرکت ویستا می‌باشد. پس از تبدیل داده‌ها به اطلاعات دیجیتالی توسط DAQ و آدرس‌دهی، اطلاعات توسط یک پورت RS-232 (پورت سریال) به رایانه انتقال می‌یابد. ارتباط سخت‌افزاری کارت DAQ نیاز به نرم‌افزاری دارد تا اطلاعات لازم را به کاربر تحویل داده و آنها را ذخیره کند. در این دستگاه داده‌های ورودی به رایانه توسط نسخه سوم نرم‌افزار Graph View ذخیره می‌شوند. در این نرم افزار علاوه بر نمایش داده در هر لحظه و همچنین نمایش داده‌ها به صورت نمودار (دما-زمان و فشار-زمان) هم برای مخزن جذب و هم برای مخزن بارگیری، می‌توان داده‌ها را در فواصل زمانی دلخواه (از یک ثانیه تا چند دقیقه) ثبت کرد. همچنین این نرم‌افزار قابلیت این را دارد که داده‌ها را برای تحلیل به نرم‌افزار Excel و یا سایر نرم‌افزارهای آماری آماده کند.

مهمترین اهداف در آزمایش‌های سینتیکی به دست آوردن پارامترهایی مانند زمان القا، ظرفیت ذخیره‌سازی، میزان تبدیل آب به هیدرات^۲، عدد هیدرات^۳ و ثابت سرعت رشد هیدرات^۴ است. اصولاً آزمایش‌های سینتیکی تولید کریستال هیدرات بر خلاف آزمایش‌های ترمودینامیکی در دمای ثابت صورت می‌گیرد. در این پژوهش پس از تنظیم شرایط اولیه و ثابت نگه داشتن دما، گاز CO₂ در فشار میانگین مشخص تزریق می‌شود. گازی که به داخل آب جذب و صرف تولید کریستال هیدرات می‌شود جبران نمی‌شود، بنابراین از فشار سیستم دائماً کاسته می‌شود و با توجه به منحنی تعادلی سه فازی هیدرات با کاهش فشار از میزان نیرو محرکه نیز کاسته می‌شود. در تمام آزمایش‌ها دما و فشار سیستم در فواصل زمانی ۲۰ s ثبت می‌شوند. در تمام آزمایش‌ها ابتدا راکتور تولید هیدرات با آب مقطر شسته شده و سپس با استفاده از پمپ خلاء هوای درون آن تخلیه می‌شود. همچنین در انتهای آزمایش راکتور شسته شده تا از اثر حافظه در آزمایش‌ها جلوگیری شود.

1. Binary

2. Water to Hydrate Conversion

3. Hydration Number

4. Hydrate Growth Rate Constant

تئوری و محاسبات

$$(۱۲) \quad x = (\text{حلال کیلوگرم}) / (\text{شده جذب مول تعداد})$$

$$(۱۳) \quad x = (\text{cm}^3 \text{ حجم حلال}) / (\text{حجم استاندارد})$$

رابطه ۱۲ حلالیت را بر حسب مول کربن دی اکسید نسبت به کیلوگرم حلال تعریف می کند. برای محاسبه میزان مول کربن دی اکسید حل شده در حلال با استفاده از روش حجمی، از رابطه ۱۳ استفاده می شود که در آن حجم استاندارد از طریق رابطه زیر محاسبه می گردد:

$$(۱۴) \quad V_{STP} = \frac{nRT}{p}$$

در معادله ۱۴ حجم گاز کربن دی اکسید در شرایط استاندارد محاسبه می شود (فشار اتمسفری و دمای ۲۵ °C)

P_0 : فشار اولیه گاز (bar)

P_e : فشار تعادلی (نهایی) گاز (bar)

R: ثابت جهانی گازها (83.14 bar.cm³/(mol.K))

T: دما (K)

Z_0 : ضریب تراکم پذیری گاز در فشار اولیه

Z_e : ضریب تراکم پذیری گاز در فشار نهایی

V_0 : حجم اولیه گاز (cm³)

V_e : حجم نهایی گاز (cm³)

$$(۱۵) \quad SC = \frac{V_{STP}}{V_H} = \frac{\Delta n \text{CO}_2 RT_{STP} / P_{STP}}{V_H}$$

در رابطه ۱۵، ظرفیت ذخیره سازی بر حسب حجم استاندارد گاز کربن دی اکسید نسبت به حجم گاز هیدرات محاسبه شده است. در معادله ۶ فشار، دما و ثابت جهانی گازها در شرایط استاندارد در نظر گرفته می شوند. در این معادله V_H نیز حجم هیدرات حاصل می باشد [۱۴] که در اینجا ۱۰۰ cm³ در نظر گرفته می شود.

تحلیل آماری نتایج حاصل از آزمایش های تجربی

در این مقاله برای طراحی آزمایش از نرم افزار Design Expert نسخه ۱۱ استفاده شده است. برای تحلیل آماری از روش طراحی آزمایش Response surface و روش Central Composite استفاده شده است. در این حالت چهار پارامتر موثر بر فرآیند هیدرات شدن دی اکسید کربن در آب که عبارتند از مقدار فشار

۳-۱- محاسبه مقدار مول مصرفی گاز کربن دی اکسید

استفاده از معادله حالت پینگ-رابینسون برای محاسبه تعداد مول های مصرفی

$$(۱) \quad p = \frac{RT}{v-b} \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}$$

جهت انجام محاسبات باید معادله حالت را بر حسب ضریب تراکم پذیری Z بازنویسی نمود که با استفاده از معادله حالت پینگ-رابینسون و رابطه ۲ بر حسب Z به دست می آید.

$$(۲) \quad Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0$$

$$(۳) \quad A = \frac{a\alpha p}{R^2 T^2}$$

$$(۴) \quad B = \frac{Bp}{RT}$$

$$(۵) \quad a = 0.57235 \frac{(RT_c)^2}{p_c}$$

$$(۶) \quad b = 0.077796 \frac{RT_c}{p_c}$$

$$(۷) \quad \alpha = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 + \omega^0.5)]^2$$

$$(۸) \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

که در روابط بالا v حجم مولی، T_c و P_c به ترتیب دما و فشار در نقطه ی بحرانی، R ثابت جهانی گازها و ω ضریب بی مرکزی می باشد. با حل معادله در محاسبات بخار-مایع، بزرگترین مقدار به دست آمده Z برای فاز بخار و کمترین مقدار برای فاز مایع مورد استفاده قرار می گیرد. با استفاده از Z به دست آمده در دما و فشار ابتدایی و تعادلی (نهایی)، تعداد مول های ابتدایی و انتهایی (تعادلی) به دست می آید:

$$(۹) \quad n_0 = \frac{P_0 v_0}{Z_0 RT_0}$$

$$(۱۰) \quad n_e = \frac{P_e v_e}{Z_e RT_e}$$

$$(۱۱) \quad \Delta n = n_0 - n_e$$

به‌عنوان فشار راکتور، پارامتر B به‌عنوان دما راکتور، پارامتر C به‌عنوان غلظت TMAH و پارامتر D به‌عنوان غلظت TBAB می‌باشد. نتیجه تغییرات پارامترهای فوق بر روی فاکتور R_1 میزان القا تشکیل هیدرات در حضور نمک‌های آمونیوم بصورت آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت و ثبت گردید. در این مبحث تحلیل آماری اثر پارامترهای تنظیمی بر زمان القا تشکیل هیدرات مورد بررسی قرار می‌گیرد. مقادیر به‌صورت آزمایشگاهی تعیین شد. این مقادیر در **جدول ۱** آمده است.

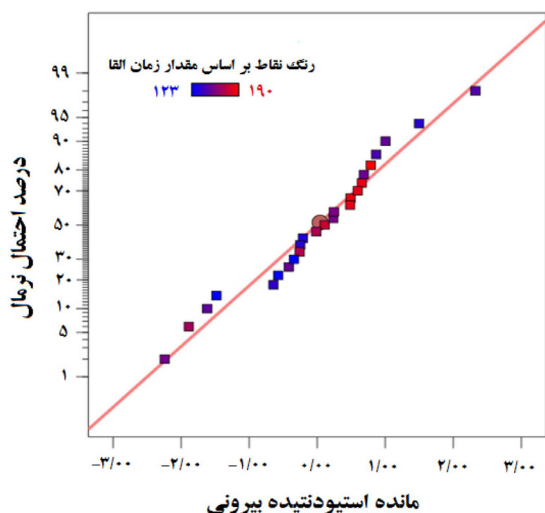
و دما و غلظت‌های TMAH، TBAB و یک پاسخ که آن در یکبار اجرا زمان القا و بار دیگر ظرفیت ذخیره‌سازی می‌باشد برای نرم‌افزار تعریف شده است. دامنه تغییرات فشار از ۴۰ bar تا ۵۰ bar، دما از ۲۷۴ K تا ۲۷۸ K و مقدار TBAB از ۰ تا ۳ درصد وزنی و TMAH از ۰ تا ۱۰۰۰ ppm در نظر گرفته شده است. نرم‌افزار به صورت تصادفی ۲۵ آزمایش را طراحی کرده است که در ادامه بدان پرداخته خواهد شد. تحلیل آماری پارامترهای موثر بر زمان القا تشکیل هیدرات

همان‌طور که گفته شد چهار پارامتر، پارامتر A

جدول ۱ نتایج حاصل از انجام آزمایش‌های تجربی برای تعیین زمان القا تشکیل هیدرات

تابع پاسخ	پارامتر ۴	پارامتر ۳	پارامتر ۲	پارامتر ۱	اجرا
زمان القا	تترا بوتیل آمونیوم بروماید	تترا متیل آمونیوم هیدروکسید	دما	فشار	
s	%Wt	ppm	K	bar	
۴۰	۳	۰	۲۷۸	۵۰	۱
۲۲۳	۰	۱۰۰۰	۲۷۸	۴۰	۲
۱۴۴	۱/۵	۵۰۰	۲۷۶	۴۵	۳
۶۸	۳	۰	۲۷۸	۴۰	۴
۹۱	۰	۰	۲۷۸	۵۰	۵
۹۵	۰	۰	۲۷۸	۴۰	۶
۱۴۴	۱/۵	۵۰۰	۲۷۶	۴۵	۷
۸۸	۰	۰	۲۷۴	۵۰	۸
۱۵۷	۱/۵	۱۰۰۰	۲۷۶	۴۵	۹
۱۷۰	۳	۱۰۰۰	۲۷۸	۵۰	۱۰
۹۲	۰	۰	۲۷۴	۴۰	۱۱
۱۶۷	۳	۱۰۰۰	۲۷۴	۵۰	۱۲
۸۵	۱/۵	۰	۲۷۶	۴۵	۱۳
۱۵۵	۰	۵۰۰	۲۷۶	۴۵	۱۴
۹۷	۳	۵۰۰	۲۷۶	۴۵	۱۵
۱۰۴	۱/۵	۵۰۰	۲۷۴	۴۵	۱۶
۶۰	۳	۰	۲۷۴	۴۰	۱۷
۱۶۲	۳	۱۰۰۰	۲۷۴	۴۰	۱۸
۱۴۹	۱/۵	۵۰۰	۲۷۸	۴۵	۱۹
۱۷۲	۰	۱۰۰۰	۲۷۴	۵۰	۲۰
۲۹	۳	۰	۲۷۴	۵۰	۲۱
۹۹	۱/۵	۵۰۰	۲۷۶	۵۰	۲۲
۱۶۵	۳	۱۰۰۰	۲۷۸	۴۰	۲۳
۱۵۶	۰	۵۰۰	۲۷۶	۴۰	۲۴
۱۷۶	۰	۱۰۰۰	۲۷۸	۵۰	۲۵

میزان زمان القا هیدرات تأثیرگذار باشد. در ستون ارزش احتمالی (P-Value) داده‌های کمتر از ۰/۰۵ دارای تأثیرگذاری معنی‌دار بر روی پاسخ‌هاست که در اینجا مدل انتخابی مورد تأیید و نشان‌دهنده معنی‌دار بودن مدل انتخابی می‌باشد. همچنین در این ستون به تأثیر معنی‌دار همه پارامترهای انتخاب شده بر زمان تشکیل القا هیدرات می‌توان تأکید داشت. برای بررسی آنکه بدانیم داده‌های به‌دست آمده دارای پراکندگی نرمال می‌باشند می‌بایست نمودار پراکندگی نرمال شکل ۲ را بررسی نماییم.



شکل ۲ نمودار پراکندگی نرمال داده‌ها.

در جدول ۲ همان‌طور که مشاهده می‌شود، نرم‌افزار به‌صورت تصادفی ۲۵ آزمایش را طراحی کرده و می‌بایست برای هر یک و با شرایط طراحی شده مقدار زمان القا تشکیل هیدرات را به‌دست آورد و جدول را کامل نمود که این مهم اتفاق افتاده است.

جدول ۲ جدول اطلاعات آماری پاسخ

.Std. Dev	۵/۱۹	R ²	۰/۹۸۶۳
Mean	۱۵۴/۷۲	Adjusted R ²	۰/۹۸۶۱
%.C.V	۳/۳۶	Predicted R ²	۰/۹۸۵۶
		Adeq Precision	۳۲/۷۶۵۹

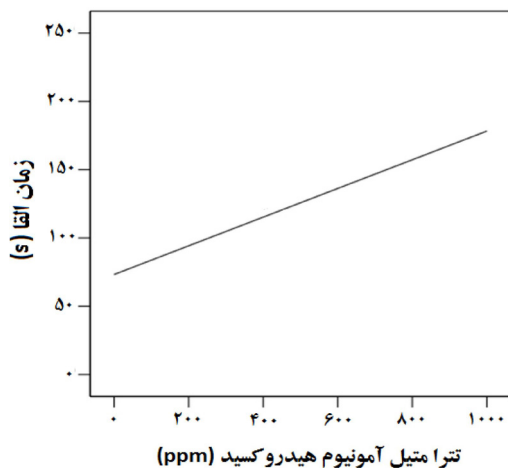
در جدول ۳ ضریب تشخیص (R₂) نشان از تطابق داده‌های تجربی با داده‌هایی که پیش‌بینی شده را نشان می‌دهد که هر چقدر این عدد به یک نزدیک باشد، نشان از تطابق بهتر را می‌دهد که با توجه به اعداد نشان داده شده از تطابق بسیار خوب داده‌های تجربی به‌دست آمده حکایت دارد.

جدول ۳ آنالیز انحراف معیار^۱ می‌باشد. در این طراحی مدل پیشنهادی مدل خطی^۲ است. آنچه می‌توان از این جدول نتیجه گرفت آن است که در ستون تست فیشر (F-Value) مقدار TMAH از مابقی پارامترها بر زمان القا هیدرات بیشتر بوده و سپس این میزان TBAB است که می‌تواند بر

جدول ۳ جدول آنالیز معیار برای مدل خطی.

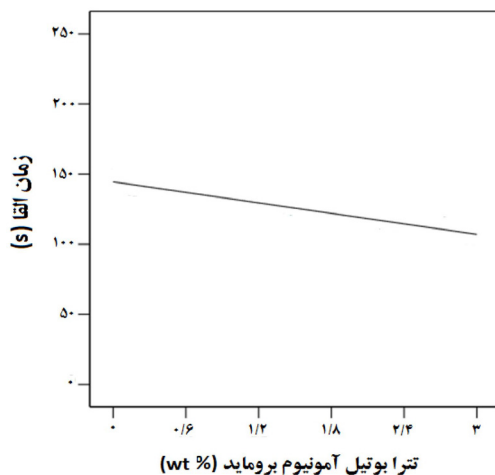
منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات خطا	تست فیشر	ارزش احتمالی	
مدل	۵۳۰۵۰/۱۲	۴	۱۳۲۶۲/۵۳	۶۳/۴۶	۰/۰۰۰۱ >	قابل قبول
فشار	۱۵۱۹/۸۷	۱	۱۵۱۹/۸۷	۷/۲۷	۰/۰۱۳۹	
دما	۵۴۰/۳۲	۱	۵۴۰/۳۲	۲/۵۹	۰/۱۲۳۵	
تترا متیل آمونیوم هیدروکسید	۴۶۱۷۷/۶۲	۱	۴۶۱۷۷/۶۲	۲۲۰/۹۴	۰/۰۰۰۱ >	
تترا بوتیل آمونیوم بروماید	۶۲۵۷/۹۸	۱	۶۲۵۷/۹۸	۲۹/۹۴	۰/۰۰۰۱ >	
مانده	۴۱۸۰/۱۲	۲۰	۲۰۹/۰۱			
عدم انطباق	۴۱۸۰/۱۲	۱۹	۲۲۰/۰۱			
مقدار خطا	۰/۰۰۰۰	۱	۰/۰۰۰۰			

1. ANOVA
2. Linear Model



شکل ۵ اثر TMAH بر زمان القا تشکیل هیدرات.

گرچه قبلاً هم در جدول آنالیز معیار برای مدل خطی (جدول ۳) به این مهم اشاره شده بود که نمک TMAH در سامانه نقش به سزایی را ایفا می‌کند. در مقایسه اشکال فوق می‌توان به راحتی این مطلب را تأیید کرد. همچنین با توجه به شکل ۶ می‌توان به کاهشی بودن زمان القا در سامانه با افزودن TBAB به تنهایی اشاره کرد که خود می‌تواند عامل تسریع در تشکیل هیدرات باشد.



شکل ۶ اثر TBAB بر زمان القا تشکیل هیدرات.

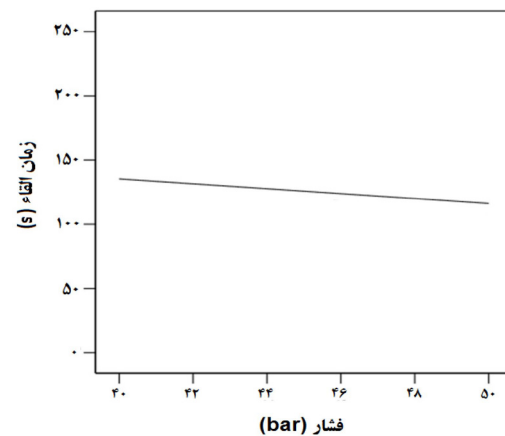
تحلیل آماری پارامترهای موثر بر ظرفیت ذخیره‌سازی دی‌اکسیدکربن در هیدرات

همان‌طور که قبلاً اشاره شد برای طراحی آزمایش از نرم‌افزار Design Expert نسخه ۱۱ استفاده شده است. برای تحلیل آماری از روش طراحی آزمایش Response surface و روش Central Composite استفاده شده است.

هر چقدر نقاط به‌دست آمده به خط 45° نزدیکتر باشد و به‌صورت خطی باشند داده‌ها از پراکندگی نرمال بهتری برخوردار هستند که در نمودار فوق آنچه مشاهده می‌شود، حکایت از پراکندگی نرمال داده‌ها می‌باشد.

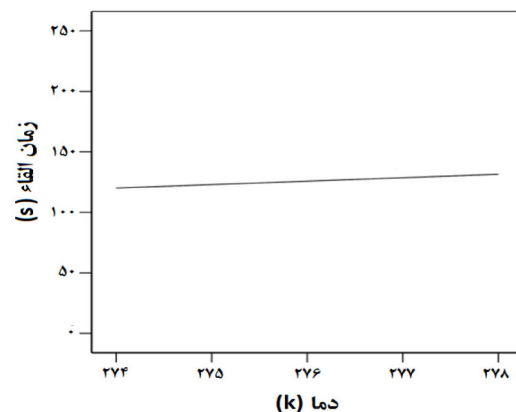
بررسی اثر متغیرها بر زمان القا تشکیل هیدرات

در این بخش به اثر هر یک از پارامترهای تعریف شده بر زمان القا تشکیل هیدرات می‌پردازیم. در این سامانه با توجه به شکل ۳ افزایش فشار اثر کاهشی بر مقدار زمان القا دارد که این مهم تأثیر مثبت در تشکیل هیدرات محسوب می‌شود.



شکل ۳ اثر فشار بر زمان القا تشکیل هیدرات.

با توجه به شکل ۴ تغییرات دما اثر افزایشی در آن بازه دمایی دارد. این اثر یک اثر مثبت در جهت عدم تشکیل هیدرات محسوب می‌شود. افزودن مقدار TMAH به سامانه باعث افزایش زمان القا در تشکیل هیدرات می‌گردد (شکل ۵).



شکل ۴ اثر دما بر زمان القا تشکیل هیدرات.

جدول ۳ جدول آنالیز معیار برای مدل خطی.

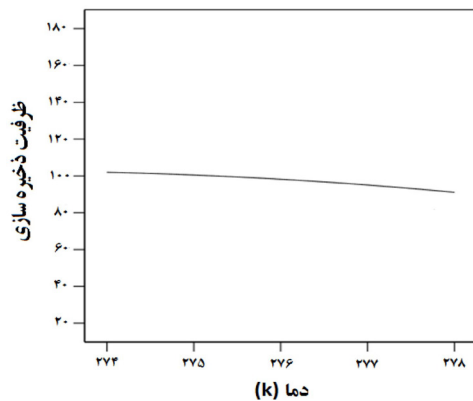
منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات خطا	تست فیشر	ارزش احتمالی	
قابل قبول	مدل	۴	۱۳۲۶۲/۵۳	۶۳/۴۶	> ۰/۰۰۰۱	
	فشار	۱	۱۵۱۹/۸۷	۷/۲۷	۰/۰۱۳۹	
	دما	۱	۵۴۰/۳۲	۲/۵۹	۰/۱۲۳۵	
	تترا متیل آمونیوم هیدروکسید	۱	۴۶۱۷۷/۶۲	۲۲۰/۹۴	> ۰/۰۰۰۱	
	تترا بوتیل آمونیوم بروماید	۱	۶۲۵۷/۹۸	۲۹/۹۴	> ۰/۰۰۰۱	
	مانده	۲۰	۲۰۹/۰۱			
	عدم انطباق	۱۹	۲۲۰/۰۱			
	مقدار خطا	۱	۰/۰۰۰۰			

برای هر یک از آزمایش‌ها که در دماها و فشارهای انجام شد مقادیر به صورت آزمایشگاهی تعیین شد.

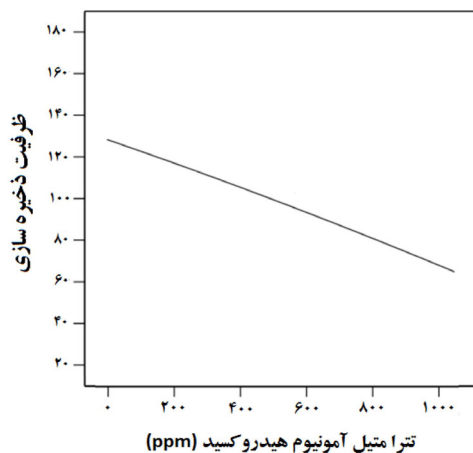
مختلف و غلظت‌های مختلف نمک‌های آمونیم این مقادیر در جدول ۴ آمده است.

جدول ۴ نتایج حاصل از انجام آزمایش‌های تجربی برای تعیین ظرفیت ذخیره‌سازی.

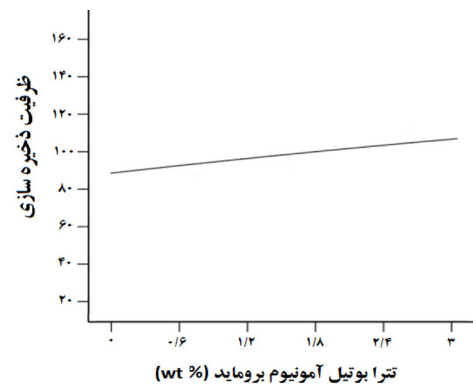
تابع پاسخ	پارامتر ۴	پارامتر ۳	پارامتر ۲	پارامتر ۱	اجرا
ظرفیت ذخیره‌سازی	تترا بوتیل آمونیوم بروماید	تترا متیل آمونیوم هیدروکسید	دما	فشار	
	% .wt	ppm	K	bar	
۴۵/۸۹۰۸	۳	۱۰۰۰	۲۷۸	۴۰	۱
۵۷/۴۲۰۸	۳	۱۰۰۰	۲۷۸	۵۰	۲
۳۹/۵۷۱۴	۰	۱۰۰۰	۲۷۴	۴۰	۳
۵۳/۴۵۶۹	۰	۰	۲۷۸	۴۰	۴
۱۳۹/۱۱۶	۰	۰	۲۷۸	۵۰	۵
۵۹/۳۷۰۱	۱/۵	۵۰۰	۲۷۶	۴۰	۶
۹۶/۷۲۷۴	۱/۵	۵۰۰	۲۷۶	۴۵	۷
۸۱/۰۵۷۶	۳	۰	۲۷۸	۴۰	۸
۱۵۲/۲۴۵	۳	۰	۲۷۸	۵۰	۹
۷۴/۹۲۲۸	۰	۰	۲۷۴	۴۰	۱۰
۶۰/۰۱۲۴	۳	۱۰۰۰	۲۷۴	۵۰	۱۱
۷۰/۴۸۹۸	۱/۵	۱۰۰۰	۲۷۶	۴۵	۱۲
۹۷/۳۶۹۶	۱/۵	۵۰۰	۲۷۴	۴۵	۱۳
۹۵/۴۱۶۶	۰	۵۰۰	۲۷۶	۴۵	۱۴
۱۱۵/۳۲۴	۱/۵	۵۰۰	۲۷۶	۵۰	۱۵
۱۴۳/۵۰۵	۰	۰	۲۷۴	۵۰	۱۶
۱۵۵/۵۶۸	۳	۰	۲۷۴	۵۰	۱۷
۱۲۶/۷۴۲	۳	۰	۲۷۴	۴۰	۱۸
۲۰/۰۱۹۱	۰	۱۰۰۰	۲۷۸	۴۰	۱۹
۶۹/۰۳۵	۰	۱۰۰۰	۲۷۸	۵۰	۲۰
۱۰۰/۲۶۸	۳	۵۰۰	۲۷۶	۴۵	۲۱
۱۲۳/۳۹	۱/۵	۰	۲۷۶	۴۵	۲۲
۶۷/۴۷۰۹	۳	۱۰۰۰	۲۷۴	۴۰	۲۳
۴۷/۱۷۵۹	۰	۱۰۰۰	۲۷۴	۵۰	۲۴
۹۶/۲۲۰۷	۱/۵	۵۰۰	۲۷۸	۴۵	۲۵



شکل ۸ اثر دما بر ظرفیت ذخیره سازی.



شکل ۹ اثر TMAH بر ظرفیت ذخیره سازی.



شکل ۱۰ اثر TBAB بر ظرفیت ذخیره سازی.

نتیجه گیری

در این پژوهش اثر ماده TBAB و نمک TMAH بر روی زمان القا تشکیل هیدرات و ظرفیت ذخیره سازی گاز دی اکسید کربن مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور جهت طراحی آزمایش از نرم افزار Design Expert استفاده شد. در نهایت، تحلیل آماری پارامترهای موثر بر زمان القا تشکیل

در جدول ۵ ضریب تشخیص (R^2) نشان از تطابق داده های تجربی با داده هایی که پیش بینی شده را نشان می دهد که هر چقدر این عدد به یک نزدیک باشد، نشان از تطابق بهتر را می دهد که با توجه به اعداد نشان داده شده از تطابق عالی داده های تجربی به دست آمده حکایت دارد.

جدول ۲ اطلاعات آماری پاسخ.

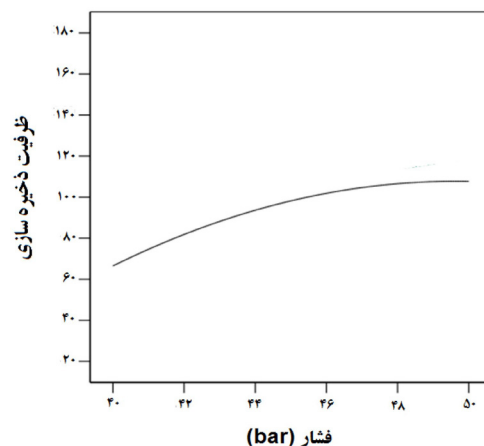
.Std. Dev	۲/۸۳	R^2	۰/۹۸۵۶
Mean	۷۷/۲۲	Adjusted R^2	۰/۹۸۲۳
%.C.V	۳/۶۶	Predicted R^2	۰/۹۷۸۹
		Adeq Precision	۷۸/۴۶۷۰

بررسی اثر متغیرها بر ظرفیت ذخیره سازی

در این بخش به اثر هر یک از پارامترهای تعریف شده بر ظرفیت ذخیره سازی گاز دی اکسید کربن می پردازیم. در این سامانه با توجه به شکل ۷ با افزایش فشار مقدار ظرفیت ذخیره سازی افزایش چشمگیری دارد.

با توجه به شکل ۸ تغییرات دما اثر چندانی در آن بازه دمایی نداشته و تغییرات ظرفیت ذخیره سازی نسبتاً ثابت است. افزودن مقدار TMAH به سامانه باعث کاهش قابل ملاحظه ای در میزان ظرفیت ذخیره سازی می گردد (شکل ۹).

افزودن ماده فعال سطحی TBAB به سامانه افزایش میزان ظرفیت ذخیره سازی را در پی دارد (شکل ۱۰) و این حکایت از تأثیرگذاری این ماده می باشد.



شکل ۷ اثر فشار بر ظرفیت ذخیره سازی.

مربوط به سامانه‌ای است که حاوی بیشترین مقدار این افزودنی می باشد.

همچنین در بررسی اثر متغیرها بر ظرفیت ذخیره‌سازی گاز دی‌اکسیدکربن می توان نتیجه گرفت که افزایش مقدار نمک TBAB و فشار، بیشترین تأثیرگذاری را نسبت به مابقی پارامترها بر افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی گاز دی‌اکسیدکربن داشته است.

هیدرات نشان داد که TMAH نسبت به افزودنی‌های دیگر می‌تواند زمان القا تشکیل هیدرات را افزایش دهد که این مهم به اثر بازدارندگی تترا بوتیل آمونیوم هیدروکسید برای جلوگیری از تشکیل هیدرات گاز CO_2 به نسبت سیستم خالص اشاره دارد و می‌تواند در بحث ازدیاد برداشت از طریق تزریق گاز CO_2 در استخراج نفت و عدم تشکیل هیدرات کمک شایانی نماید. بهینه ترین کاهش زمان القا

مراجع

- [1]. Makogon Y. F. (1997). Hydrates of hydrocarbons, Penn well Publishing Co. Oklahoma.
- [2]. Sloan Jr, E. D. and Koh, C. A. (2007). Clathrate hydrates of natural gases. CRC press, doi.org/10.1201/9781420008494.
- [3]. Sloan, E. D. (2010). Natural gas hydrates in flow assurance, Gulf Professional Publishing.
- [4]. Sloan E. D. (2008) Clathrate hydrates of natural gases, New York: Taylor & Francis Group.
- [5]. Van der Waals, J. & Platteeuw J. (2007) Clathrate solutions, Advances in Chemical Physics, 2, 1-57, doi.org/10.1002/9780470143483.ch1.
- [6]. Saberi, A., Alamdari, A., Rasoolzadeh, A., & Mohammadi, A. H. (2021). Insights into kinetic inhibition effects of MEG, PVP, and L-tyrosine aqueous solutions on natural gas hydrate formation, Petroleum Science, 18, 495-508.
- [7]. Rasoolzadeh, A., Javanmardi, J., & Mohammadi, A. H. (2019). An experimental study of the synergistic effects of BMIM-BF₄, BMIM-DCA and TEACl aqueous solutions on methane hydrate formation, Petroleum Science, 16(2), 409-416.
- [8]. Ghaedi, H., Javanmardi, J., Rasoolzadeh, A., & Mohammadi, A. H. (2018). Experimental study and thermodynamic modeling of methane hydrate dissociation conditions in the simultaneous presence of BMIM-BF₄ and ethanol in aqueous solution, Journal of Chemical & Engineering Data, 63(5), 1724-1732, doi.org/10.1021/acs.jced.8b00046.
- [9]. Bavoh, C. B., Partoon, B., Keong, L. K., Lal, B., & Wilfred, C. D. (2016). Effect of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride and polyvinylpyrrolidone on kinetics of carbon dioxide hydrates, International Journal of Applied Chemistry, 12.1: 6-11.
- [۱۰]. محمدی، ا.، القاصی، ا. و عظیمی، ع.، (۱۳۹۶). بررسی اثر فشار بر زمان القا و میزان مول‌های متان جذب شده در فرآیند تشکیل هیدرات شبه کلتریت در سیستم آب + TBAC + متان، نشریه پژوهش نفت، ۲۷ (۲)، ۱۶۰-۱۷۰.
- [11]. Mohammadi, A., & Jodat, A. (2019). Investigation of the kinetics of TBAB+ carbon dioxide semiclathrate hydrate in presence of tween 80 as a cold storage material, Journal of Molecular Liquids, 293, 111433, doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111433.
- [12]. Mohammadi, A., & Hakimzadeh, M. (2024). Investigation of volume changes in carbon dioxide hydrate formation process, Iranica Journal of Energy & Environment, 15(2), 135-141, doi.org/10.5829/ijee.2024.15.02.02.
- [13]. Mohammadi, A. (2022). The effect of various concentrations of tetra-n-butylammonium fluoride on the dissociation enthalpy of gas hydrates, Iranica Journal of Energy & Environment, 13(2), 151-157, doi.org/10.5829/ijee.2022.13.02.06.
- [14]. Bozorgian, A., Arab Aboosadi, Z., Mohammadi, A., Honarvar, B., & Azimi, A. R. (2022). Statistical analysis of the effects of aluminum oxide (Al₂O₃) nanoparticle, TBAC, and APG on storage capacity of CO₂ hydrate formation, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 41(1), 220-231.



Experimental Investigation of the Effect of Ammonium Salts on the Kinetics of CO₂ Hydrate Formation

Alireza Bozorgian

Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran

alireza.bozorgian@iau.ac.ir

DOI:10.22078/pr.2023.5240.3323

Received: September/07/2023

Accepted: November/08/2023

Introduction

The reservoir pressure drops when oil extraction starts unless another fluid flow replaces the extracted oil. As a result, the well requires increased extraction methods. Water or gas injection are the first methods that come to mind to increase the yield. Normally, water injection has less capabilities because gas has a lower density than water, so it tends to the upper parts of the reservoir, and when oil is in the upper part of that reservoir, gas injection is very important to increase the yield. The method of increasing extraction through CO₂ injection is a well-known technology. This is a cost-effective method, and since the gas hydrate phenomenon occurs in the gas injection line to the reservoir during the cold seasons of the year, it is crucial to use an anionic ionic liquid to prevent the formation of CO₂ gas hydrate [1-8]. Furthermore, kinetic studies in gas hydrate formation aim to investigate parameters such as induction time and storage capacity. In general, kinetic studies in this field with and without improving materials, unlike thermodynamic studies in this field, are very limited. For this reason, many kinetic data on the formation of gas hydrates and clathrate-like gas hydrates are incomplete. Therefore, the kinetic study of the formation of hydrates, especially pseudo-clathrates, can be the priority of research in this field [9-13]. This study examined the impact of ammonium salts on the kinetics of CO₂ gas hydrate formation in a laboratory setting. We assessed the effect of tetrabutylammonium hydroxide salt as an inhibitor for the first time.

Materials and Methods

Materials

The materials utilized in the work include the following:

- 1- Carbon dioxide gas
- 2- Tetrabutylammonium bromide
- 3- Tetramethylammonium hydroxide
- 4- Deionized water

Carbon Dioxide Gas

Carbon dioxide gas with a purity of 99.99% was used, which was purchased from Arvand Industrial Gas Company.

Tetrabutylammonium Bromide Tetrabutylammonium bromide (TBAB) product of Sigma Aldrich Company was added to the system as a solvent and hydrate formation analysis with defined concentrations.

TetramethylammoniumHydroxideTetramethylammonium hydroxide (TMAH), a product of Merck, is a colorless liquid with a strong smell of ammonia, although its commercial form is an aqueous solution.

Demineralized (DM) water: DM water was used to prepare the solutions.

Methods

In this research study, a device for hydrate formation was used (Fig. 1). The device operates under high-pressure and low-temperature conditions, with all parts made of carbon steel, processed, and recorded by connecting temperature and pressure sensors to the computer.

The hydrate formation reactor, all connections, and refrigerant fluid transmission pipes are well insulated to reduce energy loss. To measure the temperature inside the reactor, a Pt-100 type platinum temperature sensor was used with an accuracy of K ± 0.1. A BD sensor measured the tank pressure with an accuracy of 0.01 MPa. Moreover, we used a reciprocating stirrer

to ensure proper mixing in the main hydrate formation tank and a pump to create a vacuum inside the reactor.

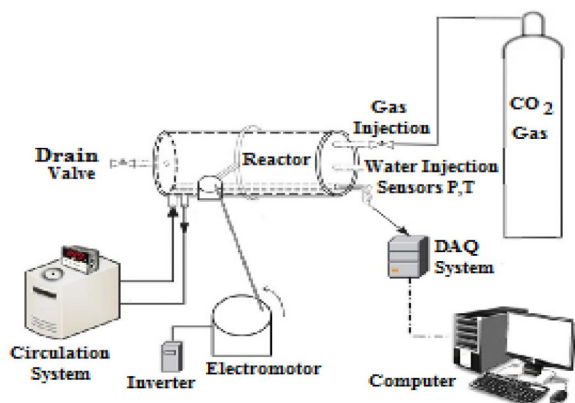


Fig. 1 Design of hydrate equipment.

Materials

The most important goals in kinetic experiments are to obtain parameters such as induction time, storage capacity, water-to-hydrate conversion rate, hydrate number, and hydrate growth rate constant. Kinetic tests of hydrate crystal production are performed at a constant temperature, unlike thermodynamic tests. In this work, after setting the initial conditions and keeping the temperature constant, CO₂ gas is injected at a certain average pressure. The gas that is absorbed into the water and used to produce hydrate crystals is not compensated, so the pressure of the system is constantly reduced, and according to the three-phase equilibrium curve of the hydrate, with the decrease in pressure, the amount of driving force is also reduced. In all tests, the temperature and pressure of the system are recorded at 20-second intervals. In all experiments, first, the hydrate production reactor is washed with distilled water and then the air inside it is evacuated using a vacuum pump. Also, at the end of the experiment, the reactor was washed to prevent the memory effect in the experiments.

Results and Discussion

Statistical Analysis

In this work, Design Expert software version 11 was employed to design the experiment. For statistical analysis, the response surface test design method and Central Composite method were utilized.

In this case, four effective parameters on the process of carbon dioxide hydration in water—the amount of pressure and temperature, the concentrations of TBAB and TMAH, and an answer—which is the induction time in one run and the storage capacity in the other—were defined for the software. The software considers a range of pressure changes from 40 bar to 50 bar, temperature changes from 274 K to 278 K, TBAB amounts from 0 to 3% by weight, and TMAH concentrations from 0 to 1000 ppm. The software randomly

designed 25 experiments.

Conclusions

In this research study, the impact of TBAB and TMAH salt on the induction time of hydrate formation and the storage capacity of carbon dioxide gas was investigated. For this purpose, Design Expert software was utilized to design the experiment. Finally, the statistical analysis of parameters affecting the induction time of hydrate formation showed that TMAH can increase the induction time of hydrate formation compared to other additives. This point is about how tetrabutylammonium hydroxide stops the formation of CO₂ gas hydrate compared to the pure system. It can be very helpful when talking about how to increase the yield by injecting CO₂ gas into oil extraction and making sure that no hydrates form. The system containing the largest amount of this additive has the most optimal induction time reduction. In evaluating the effect of variables on the storage capacity of carbon dioxide gas, we concluded that increasing the amount of TBAB salt and pressure had the greatest effect on increasing the storage capacity of carbon dioxide gas compared to the rest of the parameters.

References

1. Makogon Y. F. (1997). Hydrates of hydrocarbons, Penn well Publishing Co. Oklahoma.
2. Sloan Jr, E. D., & Koh, C. A. (2007). Clathrate hydrates of natural gases. CRC press, doi.org/10.1201/9781420008494.
3. [3]. Sloan, E. D. (2010). Natural gas hydrates in flow assurance, Gulf Professional Publishing.
4. [4]. Sloan E. D. (2008) Clathrate hydrates of natural gases, New York: Taylor & Francis Group.
5. [5]. Van der Waals, J. & Platteeuw J. (2007) Clathrate solutions, Advances in Chemical Physics, 2, 1-57, doi.org/10.1002/9780470143483.ch1.
6. [6]. Saberi, A., Alamdari, A., Rasoolzadeh, A., & Mohammadi, A. H. (2021). Insights into kinetic inhibition effects of MEG, PVP, and L-tyrosine aqueous solutions on natural gas hydrate formation, Petroleum Science, 18, 495-508.
7. [7]. Rasoolzadeh, A., Javanmardi, J., & Mohammadi, A. H. (2019). An experimental study of the synergistic effects of BMIM-BF₄, BMIM-DCA and TEACl aqueous solutions on methane hydrate formation, Petroleum Science, 16(2), 409-416.
8. [8]. Ghaedi, H., Javanmardi, J., Rasoolzadeh, A., & Mohammadi, A. H. (2018). Experimental study and thermodynamic modeling of methane hydrate dissociation conditions in the simultaneous presence of BMIM-BF₄ and ethanol in aqueous solution, Journal of Chemical & Engineering Data, 63(5), 1724-1732, doi.org/10.1021/

- acs.jced.8b00046.
9. Bavoh, C. B., Partoon, B., Keong, L. K., Lal, B., & Wilfred, C. D. (2016). Effect of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride and polyvinylpyrrolidone on kinetics of carbon dioxide hydrates, *International Journal of Applied Chemistry*, 12.1: 6-11.
 10. Mohammadi A, Jodat AJJoML. Investigation of the kinetics of TBAB+ carbon dioxide semiclathrate hydrate in presence of tween 80 as a cold storage material. 2019;293:111433
 11. Mohammadi, A., & Jodat, A. (2019). Investigation of the kinetics of TBAB+ carbon dioxide semiclathrate hydrate in presence of tween 80 as a cold storage material, *Journal of Molecular Liquids*, 293, 111433, doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111433.
 12. Mohammadi, A., & Hakimizadeh, M. (2024). Investigation of volume changes in carbon dioxide hydrate formation process, *Iranica Journal of Energy & Environment*, 15(2), 135-141, doi.org/10.5829/ijee.2024.15.02.02.
 13. Mohammadi, A. (2022). The effect of various concentrations of tetra-n-butylammonium fluoride on the dissociation enthalpy of gas hydrates, *Iranica Journal of Energy & Environment*, 13(2), 151-157, doi.org/10.5829/ijee.2022.13.02.06.
 14. Bozorgian, A., Arab Aboosadi, Z., Mohammadi, A., Honarvar, B., & Azimi, A. R. (2022). Statistical analysis of the effects of aluminum oxide (Al_2O_3) nanoparticle, TBAC, and APG on storage capacity of CO_2 hydrate formation, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 41(1), 220-231.