

ذخیره سازی گاز طبیعی در مایعات هیدروکربنی - مطالعه حلالیت و

دانشیته انرژی در محصولات پالایشگاه تهران

محمد آب شناس

فارغ التحصیل کارشناس ارشد گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

محسن عدالت

استاد گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

افسانه صدر

مربی گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۸۰/۷/۲۵، تاریخ تصویب ۸۱/۸/۴)

چکیده

ذخیره سازی گاز طبیعی در مایعات هیدروکربنی تکنیکی است جهت گسترش کاربرد گاز طبیعی در سیستمهای مصرف انرژی که نیاز به فشارهای بالا و یا دماهای بسیار پایین که در روشهای معمول ذخیره سازی نظیر CNG و LNG مشکل ساز هستند را کاهش می دهد. محلولهای متان در ۵۲ حلال هیدروکربنی و همچنین در نفتای سبک، نفتای سنگین، دیزل و نفت سفید پالایشگاه تهران بوسیله معادلات حالت مختلف مدل شده است. هدف محاسبات فوق تعیین حداقل فشار لازم جهت باقی ماندن محلول در فاز مایع در دماهای معمولی بوده است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که از نظر میزان ذخیره متان مناسبترین حلالها پروپان، نرمال بوتان، نئوپنتان، نرمال پنتان و ایزو پنتان می باشند و فشار ذخیره سازی تا حدود ۱۵ مگاپاسکال پایین می آید و همچنین دانشیته انرژی محلولهای حاصل تا حدود ۴۰٪ دانشیته انرژی بنزین افزایش می یابد در حالی که این نسبت برای CNG در ۲۵ مگاپاسکال ۲۹٪ می باشد.

واژه های کلیدی: گاز طبیعی، متان، ذخیره سازی، حلالیت، دانشیته انرژی، مایعات

مقدمه

ایجاد می‌کنند و از نظر قابلیت کاربرد به عنوان یک سوخت، خصوصاً در اتومبیل‌ها باعث افزایش ریسک استفاده و همچنین هزینه‌های سوخت‌گیری و پایین آوردن راندمان اتومبیل به علت حمل یک مخزن سنگین تحت فشار می‌شود. علاوه بر مشکلات و موانع موجود بر سر راه تکنیکهای فوق، حمل و تحویل این سیستم‌های سوختی، خود دارای مشکلات عدیده‌ای می‌باشد.

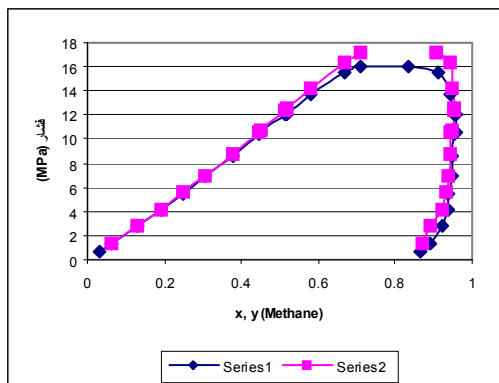
CNG با فشار حدوداً ۲۱ MPa احتیاج به یک سیستم تحویل و سوخت‌گیری با فشاری بالاتر می‌باشد. بنابراین در محل سوخت‌گیری و یا نزدیک به آن می‌بایست یک سایت افزایش فشار سوخت وجود داشته باشد. LNG توسط یک پروسس Cryogenic مایع می‌شود بنابراین حمل و تحویل آن نیاز به مخازن عایق کاری شده دارد. همچنین نیاز به سیستم‌های سرد سازی و حفظ دماهای بسیار پایین و لزوم وجود سیستم تهویه به اتمسفر استفاده از LNG را به عنوان سوخت بسیار محدود می‌کند.

گاز طبیعی یک گزینه مهم در زمینه سوخت‌های جایگزین می‌باشد. چرا که گاز طبیعی یک سوخت اقتصادی با میزان تولید کمتر NonMethane HydroCarbon (NMHC), NOx , CO و عدد اکتان بالاتر نسبت به سوخت‌های معمول می‌باشد. بنابراین بازدهی حرارتی آن از بنزین و گازوئیل بالاتر می‌باشد اما مشکلات ذخیره‌سازی آن، سدی بر سر راه توسعه استفاده از این گاز به عنوان سوخت در سیستم‌های انرژی بوده است.

در حال حاضر، تکنیکهای ذخیره‌سازی NG شامل تراکم و مایع‌سازی می‌باشد. که روش اول CNG (گاز طبیعی فشرده) و روش دوم LNG (گاز طبیعی مایع شده) می‌باشد. CNG متکی به مخزن‌های با فشار بالا جهت ذخیره گاز می‌باشد، اما مقدار NG ذخیره شده حدود یک سوم مقدار بنزین هم حجم در شرایط عملیاتی معمولی می‌باشد. LNG حدود دو سوم انرژی موجود در بنزین را در شرایط هم حجم فراهم می‌کند اما این شیوه احتیاج به دماهای بسیار پایین^۱ دارد. هر دو روش فوق شرایط حدی عملیاتی در مخزن ذخیره

al. (1990) محلول مایع متان درهیدروکربنهای خطی C2- C6 را در دمای 29°C و $6/9\text{ MPa}$ مورد بررسی قرار داده‌اند در این تحقیق نیز جهت محاسبه حلالیت از تئوری Regular Solution و پارامتر حلالیت استفاده شده است. Sterling et al. (1995) توضیح داده‌اند که یک محلول بوتان-متان با درصد ترکیب نسبی مساوی (29°C و 12MPa) دارای ارزش حرارتی‌ای بیش از دو برابر CNG (37°C و 24 MPa) 80% ارزش حرارتی بنزین می‌باشد. همچنین Horstkamp et al. (1997) حلالیت متان را در نرمال بوتان، پروپان و مخلوط LPG در شرایط دمائی (1°C تا 37) و نسبت مولی 50 تا 80% مورد بررسی قرار داده‌اند و Mansoori, (1993-1994) یک تکنیک کامپیوتری را جهت یافتن حلالهای مناسب جهت ذخیره‌سازی گاز متان گزارش کرده است این تکنیک مبتنی بر Index Refractive هیدروکربنها می‌باشد.

در سالهای اخیر تلاشهایی جهت افزایش میزان ذخیره NG به طریقه جذب سطحی بر سطح جامدات متخلخل انجام گرفته است. این تکنیک در فشارهای پایین تر نظیر $3/5\text{ MPa}$ ظرفیت ذخیره بالاتری را نسبت به CNG ایجاد می کند ولی با بالا بردن فشار تا 21 MPa ظرفیت ذخیره جذبی تفاوت قابل ملاحظه ای نمی کند بنابراین این شیوه نیز نتوانسته توجه محققین و صنایع را به خود جلب نماید. تحقیقات مختلفی در زمینه انحلال گاز طبیعی در حلالهای مایع به عنوان یک روش جایگزین برای CNG , LNG انجام گرفته است. Remic, et al.(1984) از یک تئوری Regular Solution جهت بررسی سیستم های مختلف متشکل از متان و هیدروکربنهای دیگر استفاده نموده است. این محلولها شامل، پرفلوئورکربنها، سیلیکونها، الکلها، پلیمرها و هیدروکربنهای خطی بوده‌اند. این تحقیق در شرایط دمای 25°C و $3/5\text{ MPa}$ انجام گرفته است. ماکزیمم متان ذخیره شده در این شرایط 15% مولی و یا $0/63$ گرم متان در ازای یک گرم حلال بوده است Turnham, et



شکل ۱: تطابق داده های تجربی و

محاسباتی برای سیستم متان-نرمال پنتان -

Series1: نتایج حاصل از PR با

احتساب K_{ij} و Series2: نتایج

تجربی، Reiff et al, 1987.

همانطور که در شکل فوق مشاهده می شود معادله حالت PR در پیش بینی شرایط نقطه حباب این سیستم با دقت بالایی موفق است. با اینحال در هر سیستم دو تایی متان-هیدروکربن داده های تعادلی حلالیت متان حاصل از معادلات حالت، EOS، با احتساب با مقادیر تجربی موجود در مراجع مقایسه و نهایتاً بهترین EOS انتخاب شده است. همانطور که در جدول (۱) مشاهده می شود مقایسه فوق برای ۴۹

سیستم دو تایی متان-هیدروکربن

جدول ۱: مقایسه داده های تعادلی تجربی سیستم های متان-هیدروکربن با نتایج حاصل از

محاسبه بوسیله معادله حالت

مدل ترمودینامیکی

به منظور مطالعه ذخیره سازی گاز طبیعی در حلالهای هیدروکربنی مایع، می بایست تعادل ترمودینامیکی مایع-گاز (VLE) و خصوصیات فیزیکی مخلوطها به وسیله معادلات مختلف حالت مورد ارزیابی قرار گیرد و در نهایت با مقایسه با داده های تجربی موجود در منابع بهترین معادله حالت برای هر سیستم انتخاب شود. شرح مختصری از الگوریتم محاسبات در ضمیمه (۱) داده شده است. در این تحقیق معادلات مختلف حالت SRK, PR, MSRK, (Prausnitz et al) PSRK و BWRS (Masashi et al) مورد استفاده قرار گرفته اند. شکل (۱) تطابق داده های تجربی P-x-y را با مقادیر محاسبه شده برای سیستم متان و نرمال پنتان نشان می دهد.

ضرایب بر هم کنش دو تایی از (Prausnitz et al (1986, Starling et al (1971, (Danesh (1998), 1972)

(Holderbaum et al (1990 و Fischer et al (1996 استخراج شده اند.

حلال	معادله حالت استفاده شده	نتایج تجربی حلالیت متان در فشار ۹/۴ MPa و دمای ۳۰۰ K	نتایج حاصل از محاسبه در فشار ۹/۴ Mpa و دمای ۳۰۰ K	
Aliphatic Hydrocarbons				
1	Propane	SRK	0.235	0.2018
2	I-Butane	SRK	0.205	0.1861
3	N-Butane	SRK	0.192	0.1749
4	N-Pentane	SRK	0.175	0.1762
5	I-Pentane	SRK	0.177	0.1842
6	NeoPentane	SRK	0.218	0.2000
7	N-Hexane	SRK	0.17	0.1767
8	2- Methylpentane	SRK	-	0.1798
9	2,2-Dimethyl- Butane	SRK	-	0.1843
10	N-Heptane	SRK	0.16	0.1706
11	2- Methylhexane	SRK	-	0.1772
12	3- Ethylpentane	SRK	-	0.1830
13	2,2- Dimethylpenta ne	SRK	-	0.1830
14	N-Octane	SRK	0.17	0.1711
15	N-Nonane	SRK	-	0.1710
16	N-Decane	SRK	0.20	0.1830
Alicyclic Hydrocarbons				
17	Cyclohexane	MSRK	0.11	0.1244
18	Cis-1,2-2C1- cyc-C6	MSRK	0.135	0.1570

19	Transe-1,3- 2C1-cyc-C6	MSRK	0.145	0.1585
20	1,1- Bicyclohexyl	MSRK	0.115	0.1275
21	Cyclooctane	MSRK	0.094	0.1190
Aromatic Hydrocarbons				
22	Benzene	MSRK	0.071	0.0948
23	Toluene	MSRK	0.076	0.8058
24	O-Xylene	MSRK	0.085	0.1055
25	M-Xylene	MSRK	0.092	0.1136
26	P-Xylene	MSRK	0.098	0.1156
Perfluorocarbons				
27	PerF-n- Heptane	MSRK	0.28	0.2573
28	Perfluorobenz ene	MSRK	0.13	0.1463
29	8C1- cyc4siloxane	MSRK	0.32	0.2407
30	1,1-DiC1- Ethane	MSRK	0.029	0.0970
Aliphatic Alcohol				
32	Ethanol	PSRK	0.029	0.0770
33	IsoPropanol	PSRK	0.049	0.1968
34	N-Propanol	PSRK	0.055	0.1845
35	N-Butanol	PSRK	0.065	0.1918
36	Amyl Alcohol	PSRK	0.073	0.2095
37	1-Hexanol	PSRK	0.080	0.2136
38	1-Heptanol	PSRK	0.088	0.2195
39	1-Octanol	PSRK	0.095	0.2232
40	1-Decanol	PSRK	0.108	0.2265
41	Cyclohexanol	PSRK	0.043	0.1960
Miscellaneous Oxygen Compounds				
42	Diethyl ether	SRK	0.154	0.1613
43	1,4-Dioxane	SRK	0.044	0.068
44	Methyl Acetate	SRK	0.066	0.1012
45	Acetone	SRK	0.063	0.1051
46	Ethylene Oxide	SRK	0.055	0.0690
47	MEK	SRK	0.06	0.1123

48	Glycerol Triacetate	SRK	0.065	0.1025
49	Carbon Disulfide	SRK	0.044	0.0470

همچنین خصوصیات فیزیکی برشهایی فوق از نتایج تقطیر ASTM و دانسیته همانطور که در جدول (۲) آمده است استفاده می شود.

جدول ۲: نتایج آزمایش تقطیر
ASTM برشهای نفتی محصول
پالایشگاه تهران.

	نفتای سبک	نفتای سنگین	نفت سفید	دیزل
°C IBP	46.3	94.4	163.9	229.8
100 %	51.2	110	178.1	252
50 %	66	127	2.2	299
90 %	86	149	203.4	339
FB C:P	99	169	255	362
Sp. gr	0.6770	0.7608	0.7990	0.8227

انجام گرفته است، میزان خطای موجود برای هیدروکربنهای خطی و شاخه دار حداکثر ۵٪ می باشد. برای بقیه سیستم های موجود نظیر هیدروکربن های حلقوی، آروماتیک و الکلهای معادلات MSRK و PSRK بهترین جوابها را تولید می نمایند، اما خطای موجود بیشتر از سیستم های هیدروکربنی خطی و شاخه دار می باشد. البته با این نکته باید توجه داشت که به علت قیمت و تنوع کاربرد، این دسته از هیدروکربنها گزینه مناسبی جهت ذخیره سازی گاز طبیعی در مقیاس وسیع نمی باشند.

نتایج و بحث

حلالهای مورد استفاده ۴۹ هیدروکربن از دسته های مختلف هیدروکربنی بعلاوه نفتای سبک، نفتای سنگین، دیزل و نفت سفید محصول پالایشگاه تهران می باشند. جهت تعیین تعادل مایع-گاز و

°C	67.	128.	203	297
T _{MV}	3	2	.1	.2
°C	63.	124.	199	298
T _{MA}	3	2	.1	.2

جدول (۴) نتایج محاسبات VLE را برای سیستم های مختلف در دو سطح فشار ۹/۴MPa و ۱۵/۰ MPa نشان می دهد. کمیت نهایی که در این جدول مشاهده می شود میزان ذخیره متان در هر لیتر محلول می باشد که معیار مناسبی را جهت مقایسه به دست می دهد.

حلالیت متان، در هیدروکربنهای مختلف نظیر، پروپان، نرمال و ایزوبوتان، نرمال و ایزوپنتان و ... با استفاده از معادلات حالت مختلف محاسبه شده است. همانطور که داده های موجود در جدول (۴) نشان می دهد با افزایش جرم مولکولی حلال، حلالیت نیز افزایش می یابد، ولی این افزایش به سرعت با افزایش جرم مولکولی خنثی

می شود بدین معنی که با وجود افزایش کسر مولی متان به علت سنگین تر شدن حلال کسر جرمی افزایش نمی یابد. و مقدار کل متان ذخیره شده در واحد حجم که در واقع معیار نهایی

با داشتن داده های فوق و استفاده از روابط Riazi et al (1987) می توان خصوصیات فیزیکی بحرانی برشهای فوق را جهت استفاده در محاسبات VLE تعیین کرد.

بدین منظور دمای متوسط حجمی و میانگین برشهای فوق مطابق جدول (۳) محاسبه شده است.

پارامترهای محاسبات VLE، کسر مولی متان در محلول و فشار سیستم می باشند همچنین لازم به توضیح است که تمام محاسبات فوق در دمای ۳۰۰ K که مشابه دمای محیط می باشد انجام شده است.

جدول ۳: مقادیر شیب منحنی ASTM و دماهای متوسط حجمی (T_{MV}) و میانگین (T_{MA}).

	نفثا	نفثای سنگین	نفث سفید	دیزل
	ی سبکی	ن		
شیب منحنی ASTM	0.5	0.55	0.7 1	1.0

شده در واحد حجم در هر مورد با استفاده از ضرایب تراکم پذیری مایع محاسبه شده است. داده های فوق به صورت تعداد مول متان و یا حلال در واحد حجم محلول از نظر مقایسه ای بسیار مفید می باشند ضمن آنکه جهت محاسبه دانسیته انرژی محلول و یا ارزش حرارتی آن مشکلی وجود نخواهد

قضاوت در این مورد می باشد، شروع به کاهش می کند. به هر تقدیر، میزان ذخیره متان به طور مثال همانطور که در جدول (۴) مشاهده می شود در فشار $9/4 \text{ MPa}$ و دمای 300 K برای پروپان و ایزوبوتان به ترتیب $5/2641$ و $5/0860 \text{ gmol/lit}$ می باشد که از بقیه هیدروکربنهای موجود در این گروه بزرگتر است. مقدار متان ذخیره

جدول ۴: مقادیر حلالیت و دانسیته انرژی حاصل از محاسبات VLE برای سیستم های مختلف در فشارهای $9/4 \text{ MPa}$ و $15/0 \text{ MPa}$ و دمای $T=300 \text{ K}$.

حلال	EOS استفاده شده جهت محاسبه مقادیر VLE/Density	P=9/4MPa		P=15/0MPa	
		gmole CH ₄ /lit Solution	دانسیته انرژی محلول Kcal/lit	gmole CH ₄ /lit Solution	دانسیته انرژی محلول Kcal/lit
1 Propane	SRK/PR	5.0866	2877.37	Supercritical	
2 I-Butane	SRK/PR	5.2641	4054.5	Supercritical	
3 N-Butane	SRK/PR	5.1069	4525.69	Supercritical	
4 N-Pentane	SRK/PR	4.4278	5166.46	7.3779	4304.26

5	I-Pentane	SRK/PR	4.587 0	5099.5	7.6735	N/A
6	NeoPentane	SRK/PR	5.019 5	4528.51	6.4215	N/A
7	N-Hexane	SRK/PR	3.839 2	5420.12	6.7126	4836.96
8	2-MethylPentane	SRK/PR	4.008 4	5446.7	7.0984	4765.6
9	2,2-Dimethyl-Butane	SRK/PR	4.229 0	5451.3	5.5441	4593.32
10	N-Heptane	SRK/PR	3.327 5	5741.2	5.8746	5302.56
11	2-Methylhexane	SRK/PR	3.499 0	5703.43	5.6294	5185.31
12	3-Ethylpentane	SRK/PR	3.388 7	5940.92	6.2644	5460.95
13	2,2-Dimethylpentane	SRK/PR	3.721 6	5707	4.9310	5078.58
14	N-Octane	SRK/PR	2.956 0	5830.33	4.4089	5473.54
15	N-Nonane	SRK/PR	2.655 4	5908.15	4.1669	5615.06
16	N-Decane	SRK/PR	2.438 3	5885.2	N/A	5549.82
17	Cyclohexane	MSRK/MSRK	3.179 3	8765.89	5.2148	6281.68
18	Cis-1,2-2C1-cyc-C6	MSRK/MSRK	2.925 9	N/A	4.8155	N/A
19	Transe-1,3-2C1-cyc-C6	MSRK/MSRK	2.995 8	N/A	4.9369	N/A

20	1,1-Bicyclohexyl	MSRK/MSRK	1.7448	N/A	2.7494	N/A
21	Cyclooctane	MSRK/MSRK	2.3734	N/A	3.7451	N/A
22	Benzene	MSRK/MSRK	2.7675	6877.7	4.3387	4890.67
23	Toluene	MSRK/MSRK	2.5539	6755.13	4.0153	3446.91
24	O-Xylene	MSRK/MSRK	2.2139	6916.63	3.4492	4425.99
25	M-Xylene	MSRK/MSRK	2.3456	6665.9	3.6894	6201.9
26	P-Xylene	MSRK/MSRK	2.3807	6599.48	3.7464	8858.57
27	PerF-n-Heptane	MSRK/MSRK	3.8879	N/A	7.0277	N/A
28	Perfluorobenzene	MSRK/MSRK	3.3529	N/A	5.4835	N/A
29	8C1-cyc4siloxane	MSRK/MSRK	2.6645	N/A	4.8598	N/A
30	1,1-DiC1-Ethane	MSRK/MSRK	3.1209	N/A	4.9541	N/A
31	Methanol	PSRK/PSRK	3.8513	N/A	5.8760	N/A
32	Ethanol	PSRK/PSRK	5.8561	N/A	8.1455	N/A
33	IsoPropanol	PSRK/PSRK	5.4816	N/A	7.6835	N/A
34	N-Propanol	PSRK/PSRK	5.3331	N/A	7.4623	N/A
35	N-Butanol	PSRK/PSRK	4.7607	N/A	6.7344	N/A
36	Amyl Alcohol	PSRK/PSRK	4.7140	N/A	6.7110	N/A

3	1-Hexanol	PSRK/PSR	4.199	N/A	6.0513	N/A
7		K	8			
3	1-Heptanol	PSRK/PSR	3.872	N/A	5.6154	N/A
8		K	7			
3	1-Octanol	PSRK/PSR	3.575	N/A	5.2183	N/A
9		K	5			
4	1-Decanol	PSRK/PSR	3.008	N/A	4.4504	N/A
0		K	8			

ادامه جدول ۴

4	Cyclohexan	PSRK/PSR	3.972	N/A	5.7105	N/A
1	ol	K	7			
4	Diethyl	SRK/SRK	4.342	N/A	7.2031	N/A
2	ether		1			
4	1,4-Dioxane	SRK/SRK	2.094	N/A	3.2099	N/A
3			0			
4	Methyl	SRK/SRK	3.144	N/A	5.0056	N/A
4	Acetate		6			
4	Acetone	SRK/SRK	3.232	N/A	5.1601	N/A
5			2			
4	Ethylene	SRK/SRK	3.319	N/A	5.3626	N/A
6	Oxide		3			
4	MEK	SRK/SRK	2.986	N/A	4.7550	N/A
7			3			
4	Glycerol	SRK/SRK	1.257	N/A	1.9204	N/A
8	Triacetate		3			
4	Carbon	SRK/SRK	2.090	N/A	3.1982	N/A
9	Disulfide		9			

حلالیت بالا در حلالهایی نظیر Octamethyl و Perfluorocarbone Cyclotetrasiloxane را می توان این گونه توضیح داد که به علت بزرگ بودن این مولکولها بر هم کنش مولکولی بین متان

داشت، فقط کفایت مقادیر ارزش حرارتی متان و بقیه اجزاء را به صورت خطی با هم جمع کرد. البته باید توجه داشت که مقادیر آزمایشگاهی ارزش حرارتی هیدروکربنهای مختلف در مرجع [۱۷] داده شده است.

۱۵ انجام داد، البته مشخص است که مخلوط متان با حلالهای پروپان، ایزوبوتان و نرمال بوتان در این فشار به صورت فوق بحرانی وجود خواهد داشت بنابراین این شرایط دما و فشار یک فاز مایع مشخص در شرایط نقطه حباب نمی تواند به وجود بیاید ولی میزان متان ذخیره شده در حلالهای نرمال پنتان و ایزوپنتان به ترتیب $۷/۳۷۷۹$ ، $۷/۶۷۳۵$ می باشد که از میزان متناظر متان در CNG یعنی $۷/۰۷۲۷$ گرم مول بر لیتر بالاتر می باشد.

اما در فشار ۲۵ مگاپاسکال وضعیت کمی متفاوت

می باشد. زیرا اکثر حلالهای سبک، که حلالیت متان در آنها بالاتر است، در این فشار در حالت فوق بحرانی قرار دارند.

بنابراین جهت انجام چنین مقایسه ای با CNG لازم است حلالهای سنگین تر نظیر

n -Heptane و n -Octane ... را

مورد بررسی قرار داد. جدول (۵) مقادیر مقایسه ای را برای چند حلال سنگین نشان

می دهد.

و مولکول حلال به صورت کلی صورت نمی گیرد بلکه متان با قسمت های کوچکتر مولکول برهم کنش دارد. این مفهوم را ممکن است بتوان برای طراحی مولکولهای بزرگتر برای افزایش نسبت جرمی و مولی به صورت توامان به کار برد. متأسفانه در سری هیدروکربنهای پارافینی با افزایش جرم مولکولی اگر چه حلالیت افزایش پیدا می کند اما به علت بزرگ شدن مولکول حلال و افزایش جرم آن این افزایش فقط یک مبنای مولی دارد به طوری که نسبت جرمی متان در حلال رو به کاهش می گذارد. می توان با استفاده از جدول (۴) مقدار متان ذخیره شده در واحد حجم محلول را با مقادیر ذخیره شده در مخزن CNG مقایسه نمود. همانگونه که در جدول فوق مشاهده می شود میزان متان ذخیره شده در واحد حجم محلول برای پروپان، ایزوبوتان و نرمال بوتان، نرمال پنتان، ایزوپنتان با ترتیب $۵/۰۸۶۶$ ، $۵/۲۶۴۱$ ، $۵/۱۰۶۹$ ، $۴/۴۲۷۸$ ، $۴/۵۸۷۰$ و $۵/۰۱۹۵$ می باشد که همگی از تعداد مول های متان ذخیره شده در واحد حجم CNG یعنی $۴/۳۰۸۱$ بزرگتر می باشند. همینطور می توان مقایسه فوق را در سطح فشار MPa

، ۸۵۰۰۰۰ و یا ۹۰۰ Kcal/lit، ۸-۵۰۰ و ۷ می باشد این مقدار برای CNG در فشارهای مختلف در جدول (۶) نمایش داده شده است.

جدول ۶: مقادیر دانسیته انرژی CNG در فشارهای ۹/۴، ۱۵ و ۲۵ مگاپاسکال.

فشار (MPa)	9.4	15	25
دانسیته انرژی (Kcal/lit)	916.7	1505.06	2362.05

مقایسه مقادیر فوق با دانسیته های انرژی جدول (۴) که داده های فشارهای ۹/۴ و ۱۵ مگاپاسکال را نمایش می دهد، نشان می دهد که دانسیته انرژی مخلوطهای مایع متان و همه حلالهای این جدول به مراتب بالاتر از CNG حتی در فشار ۲۵ مگاپاسکال می باشد. همچنین میزان دانسیته انرژی مخلوطهای فوق حداقل ۳۹٪ دانسیته انرژی بنزین معمولی می باشد، در حالی که این نسبت برای

جدول ۵: نمایش مقادیر ذخیره متان در واحد حجم محلول بوسیله معادله SRK- میزان ذخیره متان در CNG در ۲۵ MPa برابر با ۱۱/۱۰ gmol/lit می باشد.

حلال	فشار (MPa)	gmol CH ₄ /lit
3 - اتیل پنتان	25.06	10.42
ن- هپتان	24.68	10.46
ن- اکتان	25.61	9.45
دیزل	24.98	4.72
نفت سفید	24.96	72.5
نفتای سنگین	25.03	7.80
نفتای سبک	21.80	9.93

با داشتن مقادیر دانسیته انرژی برای اجزاء مختلف می توان دانسیته انرژی مخلوطهای حاصل را بر حسب kcal / lit محاسبه نمود. جهت انجام چنین مقایسه ای لازم است مقادیر مرجعی وجود داشته باشند که در اینجا بنزین و CNG مورد نظر می باشند دانسیته انرژی بنزین ۱۰۰۰۰۰۰ BTU/ft³

CNG در فشار ۲۵ مگاپاسکال حداکثر ۲۹٪

می باشد

جمع بندی و پیشنهادها

ذخیره سازی متان در حلالهای مایع هیدروکربنی راه حل مناسبی را جهت فائق آمدن بر مشکلات موجود در تکنولوژی CNG فراهم می کند. در محدوده دمایی مورد نظر در این تحقیق، ۳۰۰ K فشار مخلوطهای مایع، حداقل ۹/۰ MPa پایین تر از فشار CNG در دماهای معمولی بود.

همچنین در همین محدوده دمایی دانستیه انرژی مخلوطها از مقدار مربوط به CNG بالاتر بود به طوری که حداقل انرژی قابل دسترسی در این مخلوطها ۳۹٪ انرژی حرارتی بنزین بوده ولی این مقدار برای CNG حداکثر ۲۹٪ می باشد.

البته تمام محاسبات و مقایسه های انجام شده در این تحقیق در دمای ۳۰۰ K که میانگین دمایی هوای محیط می باشد انجام گرفت ولی نباید از نظر دور داشت که با پایین آوردن دمای مخلوط می توان ظرفیت ذخیره سازی متان را در مخلوط افزایش داد

ضمن اینکه به علت بالا رفتن دانستیه مخلوط، ارزش حرارتی آن نیز بالا می رود.

این نکته مبین این مطلب است که در مخازن ذخیره سازی گاز طبیعی در مایعات، سیستم خنک سازی و پایین نگه داشتن دما میتواند، هدف اصلی ذخیره سازی را با بهبود بخشیدن ظرفیت و ارزش حرارتی، قابل حصول تر بنماید.

محاسبات انجام شده در این تحقیق نشان می دهد که بهترین حلالها برای ذخیره سازی گاز طبیعی، پروپان، ایزو بوتان، نرمال بوتان، ایزوپنتان و نرمال پنتان می باشند. همچنین مقدار متان ذخیره شده در بنزین سبک پالاشگاه در فشار ۲۱ MPa نیز نشان می دهد که با توجه به دانستیه انرژی بالای نفتای سبک این محصول پالایشگاه نیز می تواند حلال مناسبی جهت ذخیره سازی گاز طبیعی و استفاده به عنوان یک سوخت جایگزین در موتور اتومبیلها باشد.

تحلیل حلالیتها بر اساس کسرهای مولی نشان می دهد که حلالیت در اکتامیل و پروفلوئورونرمال هپتان از تمام حلالهای دیگر بالاتر است اما به علت جرم مولکولی

بسیار بالای این دو حلال مقدار متان ذخیره شده در واحد حجم بسیار پایین است. با بررسی جداول حلالیت مشخص می شود که حلالیت متان در ایزوپنتان در شرایط یکسان دما و فشار از نرمال پنتان بالاتر است همچنین حلالیت متان در ایزوبوتان از نرمال بوتان بالاتر است. بنابراین در انتخاب حلالهای سنگین تر اگر از ایزومرهای شاخه دارتر استفاده شود حلالیت بالاتری قابل حصول خواهد بود. بالا تر بودن ارزش حرارتی گاز طبیعی نسبت به بنزین در مقیاس وزنی $11/6 \text{ Kcal/gr}$ (در مقابل $10/5$) و همچنین بالاتر بودن عدد اکتان گاز طبیعی موجب بالاتر بودن بازدهی موتور با سرعت گاز طبیعی می شود.

در حالی که ظرفیت ذخیره سازی حلالهای هیدروکربنی مایع، پیشنهاد دهنده یک تکنیک مناسب و جایگزین جهت ذخیره سازی گاز طبیعی می باشد برخی ملاحظات نیز به عنوان ضعف های این روش وجود دارند که از آنجمله هزینه حلالهای مورد نیاز برای ساختن محلولهای مایع و همچنین نیاز به سرد سازی در

صورت لزوم

می باشند. بنابراین مطالعات تحقیقاتی لازم بر روی اقتصاد این روش کاملاً ضروری به نظر می رسد.

فهرست علائم

NG : گاز طبیعی، Natural Gas
 CNG : گاز طبیعی فشرده، Compressed Natural Gas
 LNG : گاز طبیعی مایع شده، Liquefied Natural Gas
 LPG : Liquefied Petroleum Gas
 VLE : تعادل مایع-بخار، Vapor-Liquid Equilibrium
 EOS : معادله حالت، Equation Of State
 PR : معادله حالت، Peng-Robinson
 SRK : معادله حالت، Soave-Redlich-Kwong
 BWRS : Benedict, Webb, Rubin and Sterling
 MSRK : معادله-Modified Soave-Redlich-Kwong
 PSRK : معادله -Predictive-Soave-Redlich-Kwong
 K_{ij} : ضریب برهم کنش دوتایی، Binary Interaction Parameter

Specific Gravity	: جرم ویژه، Sp.gr.	(°C) Initial	: نقطه جوش اولیه، IBP
T_{MV}	: دمای متوسط حجمی (°C)	(°C) Final	: نقطه جوش نهایی، FBP
T_{MA}	: دمای متوسط میانگین (°C)		Boiling Point

مراجع

- 1 - Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and De Azevedo, E. G. (1968). *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Prentice Hall.
- 2 - Edalat, M. (1995). "Storage of natural gas in liquid hydrocarbons." *Proceeding of 5th International Congress of Chemical Engineering*, San Diego, CA., PP. 1025-1031.
- 3 - Mansoori, G. A. (1993). "Miscibility, solubility and retrograde condensation predictions for Methane in liquids: Liquid Storage of Natural Gas (LSNG) for vehicular fuel." *GRI Contract 5090-260-2085*, Ann. Report of 1991-1992.
- 4 - Mansoori, G. A. (1994). "Miscibility, solubility and retrograde condensation predictions for Methane in liquids: Liquid Storage of Natural Gas (LSNG) for vehicular fuel." *GRI Contract 5090-260-2085*, Ann. Report of 1992-1993.
- 5 - O'Brien, R. N. and Turnham, B. D. (1990). "Methane solubility and Methane storage in suitable liquid hydrocarbon mixtures." *Proc. Soc. Automot. Eng.*, Detroit, PP. 231-245.

- 6 - Starling, K. E., Ding, E. R., Harwell, J. H. and Mallinson, R. G. (1995). "Method for improving natural gas energy density at ambient temperatures." *Energy & Fuels*, Vol. 9, PP. 1062.
 - 7 - Stodolsky, F. and Santini, D. J. (1993). "Fuel up with natural gas." *Chem. Tech.*, Vol. 23, No. 54.
 - 8 - Reiff, W. E., Peters-Gerth, P. and Lucas, K. (1987). "A static equilibrium apparatus for (vapor + liquid) equilibrium measurement at high pressures and temperatures-Results for (Methane+ n-pentane)." *J. Chem. Thermodynamics*, Vol. 19, PP. 467-477.
 - 9 - Lisheng, W., Gardeler, H. and Gmehling, J. (1997). "Model and experimental data research of natural gas storage for vehicular usage." *Separation and Purification Technology*, Vol. 12, PP. 35-41.
 - 10 - Rogers, B. L. and Prausnitz, M. (1977). "High pressure vapor-liquid equilibria for argon+neopentane and methane+ neopentane." *J. Chem. Thermodynamics*, Vol. 9, PP. 211-216.
 - 11 - Fuan-Nan Tsal, H., Stanley, H. and Ho-Mu Lin. (1987). "Solubility of methane, ethane, and carbon dioxide in n-hexatriacontane." *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 32, PP. 467-469.
 - 12 - Stanley, H. and Huang, Ho-Mu Lin. (1988). "Solubility of carbon dioxide, methane, and ethane in n-octacosane." *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 33, PP. 143-145.
-

-
- 13 - Stanley, H., Huang, Ho-Mu Lin, and Kwang-Chu Chao. (1988). "Solubility of carbon dioxide, methane, and ethane in n-eicosane." *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 33, PP. 145-147.
- 14 - Fischer, K. and Gmehling, J. (1996). "Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities." *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 121, PP. 185-206.
- 15 - Holderbaum, T. and Gmehling, J. (1991). "PSRK: A group contribution equation of state based on UNIFAC." *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 70, PP. 251-265.
- 16 - Riazi, M. R. and Daubert, T. E. (1987). "Characterization parameters for petroleum fractions." *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26, PP. 755-759.
- 17 - Perry's chemical engineers' handbook, sixth edition, 3-155, 3-157
- 18 - Danesh, A. (1998). *PVT and phase behavior of petroleum reservoir fluids*. Elsevier.
- 19 - Remic, R. J., Elkins, R. H., Camara, E. H. and Bulicz, T. (1984). "Advanced onboard storage concept for natural gas fueled automotive vehicles." DOE/NASA Contract DEN, PP. 3-327.
- 20 - Starling K. E. and Han, M. S. (1971). "Thermo data refined for LPG." *Hydrocarbon Processing*, Vol. 3, PP. 101-110.
- 21 - Starling, K. E. and Han, M. S. (1972). "Thermo data refined for LPG." *Hydrocarbon Processing*, Vol. 4, PP. 107-115.
-

22 - Masashi, H., Yukihito, Y., Hidenoro, H., Yoshio, I. and Yasuhiko, A. (1999). "Correlation of phase equilibria for hydrocarbon systems at high pressures by equation of state." *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 32, No. 4, PP. 535-539.

ضمیمه ۱

محاسبه نقطه حباب با استفاده از معادلات حالت

در محاسبات نقطه حباب ترکیب نسبی مایع ثابت باقی می ماند. بنابراین ترکیب فاز بخار را می توان با استفاده از معادله $\phi_i = \frac{f_i}{Y_i P}$ ($f_i^v = f_i^L$) به دست آورد. اما از آنجا که فشار نیز جزء مجهولات است و باید در ابتدا مقداری برای آن حدس زد باید از یک روش **Iteration** استفاده نمود.

۱- خواص بحرانی و ضریب بی مرکزی اجزای مخلوط از جداول ترمودینامیکی خوانده می شود.

۲- پارامترهای معادله حالت نظیر a, m, α, b محاسبه می شود.

۳- حدس یک مقدار اولیه برای نقطه حباب. باید در نظر داشت که حل نهایی نمی بایست به حدس اولیه وابسته باشد.

۴- با استفاده از معادله **Danesh A., (1998) Wilson** مقادیر k_i اولیه محاسبه می شود.

$$K_i = \left(\frac{P_{ci}}{P} \right) \exp \left[5.37 (1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \quad \text{معادله ویلسون:}$$

۵- با استفاده از معادله $y_i = k_i x_i$ ، ترکیب فاز بخار مشخص می شود.

۶- یک معادله حالت، که در مرحله دوم پارامترهای آن محاسبه شدند برای هر دوفاز **Set-up** می شود.

۶-۱ **فاز مایع**، برای مثال اگر از معادله **PR** استفاده شود معادله درجه سوم حالت برحسب ضریب تراکم پذیری به صورت زیر خواهد بود:

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

یافتن ریشه‌ها و سپس انتخاب ریشه کوچکتر به عنوان ریشه مورد قبول برای فاز مایع.

۶-۲ فاز بخار، عملیات فوق برای فاز بخار نیز تکرار می‌شود.

در این قسمت به طور مختصر روش استفاده شده جهت یافتن ریشه‌های یک معادله درجه سوم شرح داده می‌شود.

$$Z^3 + a_1 Z^2 + a_2 Z + a_3 = 0$$

$$Q = (3a_2 - a_1^2) / 9$$

$$J = (9a_1 a_2 - 27a_3 - 2a_1^3) / 54$$

$$D = Q^3 + J^3$$

If $D > 0$, The equation has only 1 real root :

$$Z_1 = (J + \sqrt{D})^{1/3} + (J - \sqrt{D})^{1/3} - a_1/3$$

If $D < 0$, The equation has 3 real roots :

$$Z_1 = 2\sqrt{-Q} \cos(\theta/3) - a_1/3$$

$$Z_2 = 2\sqrt{-Q} \cos(\theta/3 + 120^\circ) - a_1/3$$

$$Z_3 = 2\sqrt{-Q} \cos(\theta/3 + 240^\circ) - a_1/3$$

Where ,

$$\theta = \cos^{-1}(J/\sqrt{-Q^3})$$

If $D = 0$, The equation has 3 real roots ,
at least 2 of them are equal :

$$Z_1 = 2J^{1/3} - a_1/3$$

$$Z_2 = Z_3 = -J^{1/3} - a_1/3$$

۷- فوگاسیتی هر جزء i برای هر دو فاز مایع و گاز محاسبه می‌شود؛

Expression of the fugacity coefficient of a component in a mixture by SRK and PR EOS:

$$SRK: \ln \phi_i = (Z-1) \frac{b_i}{b} - \ln(Z-B) + \frac{A}{B} \ln \frac{Z}{Z+B} \left[\frac{2}{a} \sum_j x_j \sqrt{a_i a_j} (1-k_{ij}) - \frac{b_i}{b} \right]$$

$$PR: \ln \phi_i = (Z-i) \frac{b_i}{b} - \ln(Z-B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \frac{Z+(1-\sqrt{2})B}{Z+(1+\sqrt{2})B} \left[\frac{2}{a} \sum_j x_j \sqrt{a_i a_j} (1-k_{ij}) - \frac{b_i}{b} \right]$$

معادلات مربوط به PSRK در Holderbaum et al 1991 و Fischer et al 1996 داده شده است.

مشخصاً فوگاسیتی اجزاء در دوفاز با هم برابر نیستند. خطای حاصل به وسیله رابط زیر محاسبه می شود؛

$$\sum_1^N (1 - F_i^L / F_i^V)^2 = Error$$

اگر این خطا کمتر از 10^{-12} باشد آنگاه فشار انتخاب شده صحیح بوده و برابر با فشار حباب می باشد.

۸- تصحیح فشار برای تکرار بعدی؛

At equilibrium, $f_i^L = f_i^V = \phi_i^V y_i p$. Hence,

$$\sum_1^N y_i = \sum_1^N \frac{f_i^L}{\phi_i^V p} = \left(\frac{1}{P} \right) \sum_1^N \frac{f_i^L}{\phi_i^V} = 1$$

That is, the pressure can be adjusted as,

$$P_{(r-1)} = \left[\sum_1^N \frac{f_i^L}{\phi_i^V} \right]_{(r)} = P_{(r)} \left[\sum_1^N x_i \phi_i^L / \phi_i^V \right]_{(r)} = P_{(r)} \left[\sum_1^N x_i k_i \right]_{(r)}$$

که در روابط فوق i شماره مرتبه تکرار است.

۹- حالا، با فشار جدید و نسبت های تعادلی جدید مراحل (۵) تا (۸) تکرار می شوند. و این پروسس تا حصول نتیجه مناسب تکرار می شود.

مقدار متان ذخیره شده در واحد حجم در هر مورد به صورت زیر محاسبه شده است:

۱- تعیین تعادل مایع - بخار در نقطه حباب

۲- محاسبه ضریب تراکم پذیری فاز مایع

۳- محاسبه n در رابطه $PV=ZnRT$

$$ZRT = \text{gmole Solvent per Unit Volume of Solvent} / n = PV$$

۴- با داشتن مقادیر تعادلی کسر مولی فاز مایع مقدار کتان ذخیره شده در واحد حجم

محاسبه می شود.

Liquid Phase Mole Fractions X_{CH_4} , $X_{SOLVENT}$

gmole of Methane per Unit Volume of Solution $X_{CH_4} \times n = n_{CH_4}$

gmole of Solvent per Unit Volume of Solution $X_{SOL} \times n = n_{SOLVENT}$

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

1 – Cryogenic Temperatures