

بررسی مقایسه‌ای روش‌های ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی شامل فشرده‌سازی، جذب سطحی و هیدرات

حامد رشیدی، علی احمدپور*

مشهد، دانشگاه فردوسی، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پست الکترونیکی: ahmadpour@um.ac.ir

چکیده

افزایش تعداد وسایل نقلیه، استفاده از سوخت‌های پاک مانند گاز طبیعی را به عنوان یکی از راه‌های مبارزه با آلودگی هوا بسیار مورد توجه قرار داده است. متأسفانه گاز طبیعی به لحاظ میزان انرژی در واحد حجم در رده بسیار پایین‌تری نسبت به بنزین قرار می‌گیرد. به همین دلیل محققین به دنبال روش‌های ایمن و ارزان قیمتی هستند تا بتوانند مقادیر زیاد گاز را در کمترین حجم ممکنه ذخیره و همچنین منتقل نمایند. روش‌های مختلف ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی بسته به نوع مخزن گازی، مسافت آن تا بازارهای مصرف، میزان سرمایه‌گذاری و سایر پارامترهای عملیاتی، هر کدام از خصوصیات ویژه‌ای برخوردار می‌باشند. در این مقاله، سه روش گاز طبیعی فشرده شده^۱، گاز طبیعی جذب شده^۲ و هیدرات گاز طبیعی^۳ به عنوان سه راهکار پیشنهادی جهت استفاده از گاز در اتومبیل‌ها و همچنین به عنوان راه‌هایی جهت حمل و نقل آن در مقیاس زیاد از طریق دریا، از جنبه‌های مختلف مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته‌اند.

کلمات کلیدی: ذخیره‌سازی، انتقال، گاز طبیعی فشرده شده، جذب، هیدرات

مقدمه

سال ۲۰۰۲ مصرف گاز طبیعی در جهان حدود $92/653$ Tcf بوده و این رقم در سال ۲۰۰۴ به $99/665$ Tcf رسیده است. در طول دهه گذشته مصرف گاز طبیعی در حدود ۲۵ درصد افزایش داشته و پیش‌بینی می‌شود که در سال ۲۰۲۰ مصرف گاز طبیعی در جهان بالغ بر $149/9$ Tcf و در سال ۲۰۳۰ حدود 182 Tcf گردد [۲]. مسأله مهم دیگر آن است که هزینه تولید نیرو از گاز طبیعی ۵۰ درصد کمتر از

گاز طبیعی که به طور عمده از متان تشکیل شده است یک سوخت ارزشمند با مزیت‌های فراوان نسبت به بنزین می‌باشد که از آن جمله می‌توان به ذخایر بزرگ گاز در دنیا، قیمت پایین، خصوصیات یک سوخت پاک (انتشار بسیار کم آلاینده‌ها، کم بودن انتشار گازهای گلخانه‌ای، انتشار کمتر ترکیبات هیدروکربنی، منواکسید کربن، اکسید نیتروژن و عدم انتشار ذرات جامد) و همچنین بیشتر بودن انرژی حاصل از احتراق آن در واحد جرم نسبت به بنزین اشاره نمود [۱]. در

1. Compressed Natural Gas (CNG)
2. Adsorbed Natural Gas (ANG)
3. Natural Gas Hydrate (NGH)

می‌باشد که امروزه در مخازن سوخت برخی اتومبیل‌ها به دلیل قیمت پایین گاز نسبت به بنزین و گازوئیل و همچنین به دلیل کاهش قابل ملاحظه آلاینده‌های زیست‌محیطی بکار برده شده و تمایل برای استفاده از آن روز به روز در حال افزایش است.

CNG در فشاری بیشتر از ۲۰۰ اتمسفر (۳۰۰۰ psia) ذخیره‌سازی می‌شود. تحت شرایط فشار مذکور و دمای محیط، دانسیته گاز طبیعی در حدود ۲۳۰ برابر بیشتر از دانسیته گاز در شرایط استاندارد بوده و دانسیته انرژی آن در حدود ۸ MJ/L می‌باشد که حدود ۲۵٪ انرژی حاصل از سوخت بنزین در شرایط استاندارد است [۶]. فرایند فشرده‌سازی معمولاً از ۴ مرحله (تعداد مراحل ممکن است به دلیل بالاتر بودن فشار گاز ورودی کمتر باشد) تشکیل شده و انرژی مصرفی آن در حد انرژی حاصل از احتراق ۱۵٪ از کل گاز فشرده شده می‌باشد. میزان کاهش حجم برای ذخیره‌سازی در دمای محیط ۲۲۰ الی ۲۴۰ است. به دلیل فشار بالا، ذخیره‌سازی گاز به این روش، نیاز به مخازن فولادی سنگین وزن و یا مخازن با الیاف کربنی سبک وزن ولی گران قیمت دارد.

حجم داخلی مخازن مورد استفاده در اتومبیل‌ها حدود ۷۰٪ از حجم کل مخزن بوده و بدین ترتیب با در نظر گرفتن حجم دیواره مخازن، میزان ذخیره‌سازی حدود ۷/۱۶۵ می‌باشد [۷]. در زمینه انتقال گاز، روش CNG به دلیل مزایای شناخته شده جدید آن، هم اکنون در دست بررسی بیشتر است. سال‌ها قبل و در حدود سال ۱۹۶۰ میلادی، تجاری‌سازی تکنولوژی CNG برای انتقال گاز به دلیل مشکلات آن و هزینه سرمایه‌گذاری بالا عملی نشد. اما امروزه به دلیل پیشرفت در علم مواد و کاربردهای آن و همچنین چشم‌انداز نوید بخش CNG در انتقال و بازاریابی و نیز استخراج از مخازن دارای مقادیر کم گاز، امروزه این روش مورد توجه فراوان قرار گرفته است [۵-۳].

۱-۱- فرایند تولید CNG

فرایند تولید CNG کاملاً شناخته شده بوده و شامل چندین مرحله فشرده‌سازی می‌باشد که تعداد این مراحل بستگی به فشار گاز ورودی به سیستم دارد. به دلیل فشار بالای CNG، از کمپرسورهای رفت و برگشتی برای فشرده‌سازی استفاده می‌کنند. فشار و دمای ذخیره‌سازی به گونه‌ای در نظر گرفته می‌شود که در تمامی مراحل و در انتها هیچ‌گونه مایعی تشکیل نگردد. CNG دارای یک نقطه بهینه ذخیره‌سازی به لحاظ انتخاب فشار و دما نمی‌باشد، بدین معنی که هر

هزینه‌های تولید نیرو توسط زغال سنگ می‌باشد. همین فاکتورها منجر به پیش‌بینی افزایش مصرف گاز در بخش تولید الکتریسته از Tcf ۵/۲۳ در سال ۲۰۰۰ به Tcf ۹/۳۹ در سال ۲۰۲۰ گردیده است [۵-۳]. متان به دلیل آنکه در فشار و دمای عادی در شرایط فوق بحرانی قرار دارد، دانسیته بسیار پایینی داشته و ذخیره‌سازی مقدار زیاد آن در یک حجم محدود، بزرگترین چالش برای انتقال گاز طبیعی و نیز استفاده از آن در وسایل نقلیه می‌باشد [۱]. روش گاز طبیعی فشرده شده یا CNG امروزه به طور گسترده در ذخیره‌سازی سوخت اتومبیل مورد استفاده قرار می‌گیرد و همچنین استفاده از این روش برای حمل و نقل گاز از طریق دریا نیز در دست بررسی بیشتر می‌باشد. فشار ذخیره‌سازی CNG که حدود ۲۲۰ اتمسفر است، بسیار بالا بوده که هم از نظر ایمنی و هم از نظر هزینه‌ها و ساخت مخازن ذخیره مناسب نمی‌باشد. در حال حاضر، دو روش گاز طبیعی جذب شده (ANG) و هیدرات (NGH) به دلیل شرایط مناسب‌تر و معتدل‌تر در ذخیره‌سازی گاز، روش CNG را به چالش می‌طلبند. لیکن این دو روش هنوز در تمامی جهان به صورت گسترده همانند CNG مورد استفاده قرار نگرفته‌اند و در دست بررسی بیشتر می‌باشند.

مهمترین روش‌های ذخیره‌سازی گاز طبیعی

مهمترین روش‌های ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی که امروزه مطرح هستند عبارتند از:

۱- گاز طبیعی مایع شده (LNG)

۲- گاز طبیعی مایع شده تحت فشار (PLNG)^۱

۳- گاز طبیعی فشرده شده

۴- گاز طبیعی جذب شده

۵- هیدرات گاز طبیعی

در این روش‌ها ماهیت گاز طبیعی حفظ می‌شود؛ ولی در روش‌های دیگری نظیر تبدیل گاز به مایعات هیدروکربنی^۲، ماهیت گاز تغییر می‌کند. در مقاله حاضر، سه روش اخیر مورد بررسی دقیق قرار گرفته‌اند.

۱- گاز طبیعی فشرده شده

یکی از راه‌های افزایش دانسیته گاز طبیعی، استفاده از روش CNG

1. Pressurized Liquid Natural Gas
2. Gas To Liquid (GTL)

لوله‌های مارپیچ به قطر ۶ اینچ که در محفظه‌ای به شکل قرقره قرار می‌گرفت، تشکیل شده بود [۸]. امروزه نیز با توجه به پیشرفت تکنولوژی ایده‌های جدیدتری ارائه شده‌اند که به اختصار عبارتند از:

- ایده شرکت انرسی^۳ برای حمل CNG که مبتنی بر استفاده از لوله‌های فولادی که به صورت عمودی جاسازی شده‌اند، می‌باشد. حمل در فشار ۱۳۰ bar و دمای ۲۹°C- انجام می‌گیرد.

- شرکت کاسل ویلیامز^۴ از لوله‌های فولادی مارپیچی با شرایط انتقال ۲۷۵bar در دمای محیط (۶۰°F) استفاده کرده است.

- پیشنهاد شرکت ناتسن^۵ استفاده از لوله‌های عمودی فولادی در فشار ۲۵۰bar و در دمای محیط می‌باشد.

- ایده شرکت سی ای تک^۶ نیز استفاده از لوله‌های فولادی افقی است که گاز در فشار ۲۰۰ تا ۲۵۰bar و در دمای محیط حمل می‌شود.

- شرکت ترانس اوشن گاز^۷ نیز استفاده از لوله‌های کامپوزیتی را پیشنهاد نموده است.

- شرکت وترانس^۸ نیز مانند شرکت انرسی، سرد کردن گاز فشرده شده را پیشنهاد کرده که نتیجه آن کاهش حجم گاز فشرده شده و افزایش ظرفیت حمل و نقل می‌باشد.

در طراحی‌های جدید، سردسازها روی کشتی قرار دارند که موجب حذف تأسیسات بارگیری خاص برای انتقال گاز سرد شده می‌گردند. بدین ترتیب، عمل بارگیری به راحتی توسط بویه انجام می‌گیرد. تانکرهای انتقال شامل دسته لوله‌های عمودی یا افقی می‌باشند که قطر لوله‌ها معمولاً ۴۲ اینچ بوده و از فولاد ساخته می‌شوند [۴].

چه فشار را بالاتر برده و دما را پایین تر بیاوریم، مقدار ذخیره‌سازی بیشتر می‌شود و این روند تغییر نمی‌کند. بنابراین، انتخاب دما و فشار ذخیره‌سازی بستگی به امکانات و محاسبات فنی-اقتصادی دارد [۳].

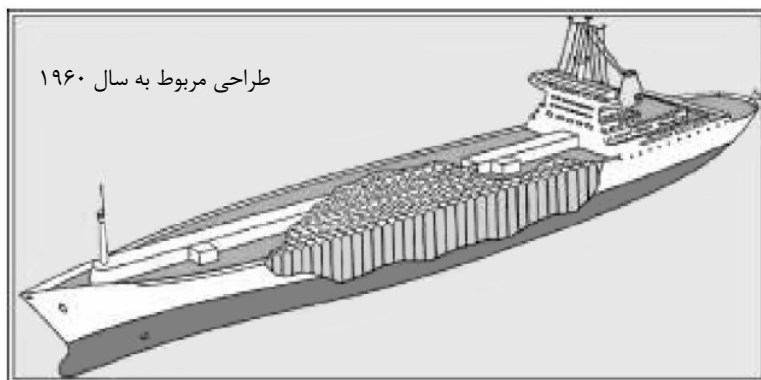
در بین مراحل مختلف، گاز داغ فشرده شده وارد کولرهای میانی می‌شود تا بدین وسیله بازدهی مراحل فشرده‌سازی افزایش یابد. کولرهای میانی و کولر انتهایی می‌توانند از نوع کولر هوایی و یا کولر آبی باشند.

۱-۲- انتقال CNG

سرمایه‌گذاری مورد نیاز برای انتقال CNG، ۸۵ الی ۹۰ درصد از سرمایه‌گذاری کل را به خود اختصاص می‌دهد [۳]. در سال ۱۹۶۸ نمونه آزمایشی کشتی حمل CNG که در آن گاز در مخازنی با فشار ۸۰ bar و دمای ۵۰°C- ذخیره و حمل می‌گردید، در نیوجرسی ساخته شد؛ ولی روش مذکور در آن زمان غیر اقتصادی بود [۸].

طراحی دیگر، مربوط به ساگا/موس روزنبرگ^۱ نوژی در سال ۱۹۷۶ به این ترتیب بود که مخلوطی از نفت و گاز در فشار ۱۰۰bar در مخازن کشتی‌ها ذخیره می‌گردید. بارگیری به صورت مستقیم در دریا و در محل چاه و با استفاده از فشار چاه انجام می‌گرفت و ظرفیت کشتی ۱۸۰۰۰ m^۳ بود که شامل ۲۸۰ مخزن شبیه بطری می‌شد [۸].

یکی دیگر از طرفداران تکنولوژی حمل CNG در اوایل دهه ۱۹۹۰ شرکت کرین و استنینگ^۲ بود. این شرکت طرح جدیدی برای کشتی‌های حمل ارائه داد، به این گونه که مخزن حمل از یک سری



شکل ۱- یکی از ابتدایی‌ترین طراحی‌ها برای کشتی‌های حمل CNG مربوط به سال ۱۹۶۰ [۸]

- | | |
|------------------------|--------------------|
| 1. Saga/Moss Rosenberg | 5. Knutsen |
| 2. Cran & Stenning | 6. CETech |
| 3. Enersea | 7. Trans ocean gas |
| 4. Coselle (Williams) | 8. votrans |

جذب سطحی ذخیره‌سازی شود که این روش ANG نام دارد. روش مذکور می‌تواند تکنیک بسیار مناسبی برای فایق آمدن بر مشکلات تکنولوژی CNG باشد. ذخیره‌سازی گاز در این روش در فشار 4- Mpa و در دمای محیط انجام می‌پذیرد. انرژی در واحد حجم نیز بسته به خصوصیات جاذب مورد استفاده تغییر می‌کند [6].

جاذب‌های متعددی با مقادیر متفاوت جذب موجود می‌باشند که از جمله آنها می‌توان از انواع کربن‌های فعال، زئولیت‌ها، سیلیکاژل، آلومینای فعال شده، غربال‌های مولکولی، مواد سنتزی مانند کربن PVDC و نانو لوله‌های کربنی نام برد. تحقیقات بسیار زیادی بر روی جذب متان توسط زئولیت‌ها و کربن‌های فعال انجام شده است. جاذب‌های نوین نیز مانند ژل‌های آلی برای ذخیره‌سازی متان مورد استفاده قرار گرفته‌اند [9].

در مقالات متعدد نشان داده شده است که زئولیت‌ها در مقایسه با کربن‌های فعال دانسیته بالاتری دارند ولی کربن‌های فعال دارای حجم بالاتر روزنه‌های باریک هستند. در ضمن، زئولیت‌ها بسیار آبدوست بوده و در صورت وجود رطوبت به سرعت ظرفیت خود را از دست می‌دهند، به همین دلیل، کربن‌های فعال جاذب‌های بسیار خوبی برای جذب متان می‌باشند [10-12]. در جذب گاز طبیعی علاوه بر اینکه میزان جذب (مقدار تعادلی) مهم است، سرعت جذب و دفع (سینتیک فرایند) نیز حائز اهمیت می‌باشد. لذا در تعیین مشخصات جاذب‌ها، هر دو عامل فوق بایستی مورد بررسی قرار گیرند.

در میان انواع جاذب‌ها، کربن فعال که دارای روزنه‌هایی با قطرهای متفاوت می‌باشد، از اهمیت خاصی برخوردار است. جذب مولکول‌های گاز در کربن‌های فعال توسط نیروهای ضعیف واندروالسی بین مولکول‌ها و دیواره روزنه‌های جاذب انجام می‌گیرد و در روزنه‌های باریک‌تر به دلیل تأثیر دیواره‌ها از اطراف، پتانسیل جذب بیشتر می‌باشد. با توجه به اندازه مولکول‌ها می‌توان نتیجه گرفت که روزنه‌های باریک برای جذب مولکول‌های گاز مناسب بوده و روزنه‌های بزرگ برای جذب مایعات و مولکول‌های بزرگ مناسب می‌باشند [13]. در ذخیره‌سازی متان، افزایش تعداد روزنه‌های باریک و کاهش حجم فضاهای بی اثر منجر به افزایش میزان جذب می‌گردد. دانسیته گاز در روزنه‌های بزرگ مشابه دانسیته آن در فاز گاز می‌باشد، بنابراین بایستی تا حد امکان میزان این روزنه‌ها را کاهش داد. این عامل اگرچه موجب جذب بیشتر گاز در کربن می‌گردد، اما باید توجه داشت که به

برای حمل حجم‌های کم گاز در حدود 700 MMscf، ساختار با لوله‌های عمودی مناسب شناخته شده است. لوله‌ها به صورت دسته‌هایی در یک حصار ایزوله شده قرار می‌گیرند و تخلیه گاز به کمک مکانیزم جایگزینی سیال انجام می‌شود. سیال مورد استفاده نیز مخلوطی از آب و اتیلن گلیکول می‌باشد [5]. ساخت تانکرها به همراه سردساز و وسایل جایگزینی سیال در حدود 230 میلیون دلار هزینه دارد. ساخت وسایل جایگزینی بر روی عرشه سبب کاهش تأسیسات در محل تخلیه می‌شود [3].

تعداد کشتی‌های مورد نیاز برای حمل گاز بستگی به سرعت بارگیری، مسافت، سرعت تخلیه گاز و سرعت بازگشت کشتی به مبدا دارد؛ ولی به طور معمول، تعداد کشتی‌های مورد نیاز بر مبنای یک کشتی به حجم 3/5 میلیون فوت مکعب برای فواصل گوناگون به صورت جدول (1) می‌باشد.

جدول 1- تعداد کشتی‌های مورد نیاز بر حسب مسافت [3]

تعداد کشتی‌ها	مسافت (مایل)
3	500
4	1000
5	1500
6	2000
7	2500
8 - 9	3500
11 - 12	5000

3-1- مزایای حمل گاز طبیعی به طریقه CNG

اولین مزیت روش مذکور، سرمایه‌گذاری ثابت نسبتاً کم آن می‌باشد. همچنین روش CNG در مواردی از جمله فروش گاز در محل به دلیل عدم نیاز به تأسیسات پیچیده و خاص نظیر LNG، اندازه مخزن و میزان تولید گاز در محل میدان گازی دارای انعطاف‌پذیری خوبی می‌باشد. همچنین تولید CNG ساده و کم هزینه بوده و فرایند آن پیچیدگی خاصی ندارد.

2- گاز طبیعی جذب شده

گاز طبیعی می‌تواند در روزنه‌های برخی جاذب‌های ویژه توسط فرایند

منظور دستیابی به سرعت مناسب جذب و دفع وجود مقادیری از روزنه‌های متوسط و بزرگ لازم و ضروری می‌باشد [۱۳].

۲-۱- عوامل مؤثر بر روی سرعت و میزان جذب

از عوامل تأثیرگذار بر میزان و سرعت جذب گاز در جاذب‌های کربنی می‌توان موارد زیر را بر شمرد:

- دانسیته کربن فعال: در مورد دو جاذب که سطح یکسانی دارند، هر چه دانسیته جاذب بیشتر باشد دانسیته گاز جذب شده نیز به دلیل کاهش حجم جاذب، افزایش می‌یابد.

- شرایط فعال‌سازی جاذب (مدت زمان فعال‌سازی، دمای فعال‌سازی، نوع گاز عبوری، نوع ماده فعال‌ساز، شدت جریان گاز عبوری از روی بستر کربنی و...)

- دما و فشار ذخیره‌سازی

- وجود ناخالصی‌ها و سایر ترکیبات موجود در گاز جذب‌شونده

- میزان گرمای آزاد شده در حین جذب (گرمای جذب)

تئوری‌های مختلفی برای جذب متان بر روی کربن‌های فعال ارائه شده‌اند. بیشتر دیدگاه‌ها در نهایت به این نتیجه دست یافته‌اند که بیشترین میزان جذب متان در روزنه‌های با قطر دهانه $7/4$ آنگستروم انجام می‌شود که این مقدار در فشار $3/4$ Mpa برابر $0/71$ گرم متان در هر میلی لیتر از حجم روزنه می‌باشد [۱۳].

بنابراین کربن ایده‌آل از نظر میزان جذب، کربنی است که تمامی روزنه‌های آن دارای قطر $7/4$ آنگستروم باشد و روزنه‌ها حدود 66% از فضای کل جاذب را به خود اختصاص داده باشند. دانسیته چنین کربنی $0/75$ gr/ml می‌باشد [۱۳]. در مورد روش ANG معمولاً دو عدد برای میزان ذخیره‌سازی بیان می‌شود: یک عدد بیشترین مقدار جذب متان در فشار $3/5$ Mpa و دمای 25 درجه سانتیگراد برای کربن‌های فعال را نشان می‌دهد که برابر 213 v/v است [۱۰] و عدد دیگر مربوط به میزان دفع گاز پس از جذب می‌باشد که برابر $1207/7$ است. اکثر جاذب‌ها میزان دفعی بیشتر از این مقدار را دارند [۶].

۲-۲- تعیین میزان و نوع روزنه‌ها در کربن فعال

روزنه‌های بزرگ توسط جیوه در فشار 420 bar پر می‌شوند، لذا کربن متخلخل را به همراه مقدار معینی جیوه در فشار مذکور قرار داده و با اندازه‌گیری کاهش حجم جیوه، حجم روزنه‌های بزرگ را تعیین

می‌نمایند. برای اندازه‌گیری حجم روزنه‌های ریز، روش‌های مختلفی وجود دارد. معمول‌ترین آنها استفاده از منحنی دوبینین-رادوسکوویچ^۱ می‌باشد که در آن از ایزوترم فشار پایین نیتروژن در دمای 77 K استفاده می‌شود. می‌توان از ایزوترم فشار پایین دی‌اکسید کربن در دمای 273 K نیز استفاده نمود که هر دوی آنها در شرایط زیر بحرانی قرار دارند. این روش‌ها فقط حجم کلی روزنه‌های ریز را مشخص می‌کنند و محدوده اندازه آنها توسط این روش مشخص نمی‌شود. البته روش‌هایی نیز ابداع شده‌اند که قادر به تعیین اندازه روزنه‌ها می‌باشند. این روش‌ها از داده‌های ایزوترم متان در دما و فشار 298 K و 1 MPa $3/4$ استفاده می‌نمایند. مزیت این روش‌ها آن است که به کمک آنها می‌توان تأثیر شرایط تهیه کربن را بر روی اندازه روزنه‌ها مورد بررسی قرار داد [۱۳].

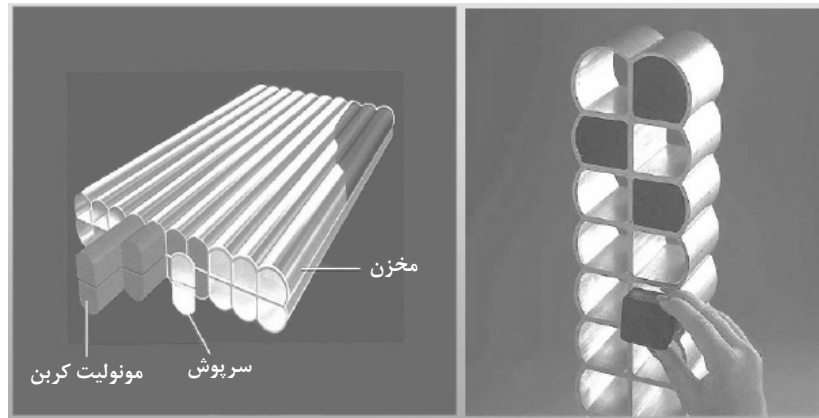
۳-۲- مخازن ذخیره ANG

مخازن ANG به دلیل فشار نسبتاً پایین ذخیره‌سازی دارای جداره نازک‌تر و در نتیجه وزن پایین‌تر نسبت به مخازن CNG هستند و ضمناً میزان فضای اشغال شده توسط آنها نیز کاهش می‌یابد. همچنین مخازن ANG را به دلیل فشار کم ذخیره‌سازی می‌توان از آلومینیوم که فلزی سبک وزن است ساخت. مخازن ANG به شکل‌های مختلفی ساخته می‌شوند و می‌توان آنها را در اتومبیل به گونه‌ای جاسازی نمود تا فضای کمتری را اشغال کنند. شکل (۲) یکی از طراحی‌های مناسب برای مخازن ANG می‌باشد که در عین آنکه فضای کمی را اشغال می‌کند از نظر انتقال حرارت بسیار بهینه بوده و در هنگام جذب و دفع گاز از بستر می‌تواند به نحو مؤثری عمل نماید.

برای بالا بردن میزان ذخیره‌سازی گاز طبیعی توجه به چند نکته زیر ضروری است:

مناسب بودن مخزن و جنس آن در این مورد بسیار مهم است. مخزن باید به گونه‌ای ساخته شود که انتقال حرارت از بستر کربنی در حین پر کردن مخزن و انتقال حرارت به بستر کربنی در حین عملیات تخلیه به مقدار کافی صورت گیرد. این امر بدان علت است که به دلیل گرمای بودن عمل جذب، کاهش دما موجب افزایش میزان ذخیره‌سازی می‌شود و بنابراین در صورت دفع نشدن گرمای جذب، دمای بستر بالا رفته و مقدار جذب به شدت کاهش می‌یابد. عکس این موضوع نیز در

1. Dubinin-Radushkevich



شکل ۲- نمونه‌ای از یک مخزن ANG

فیزیکی می‌باشد، لذا به محض کاهش فشار، گاز جذب شده با گرفتن گرما از اطراف بستر کربنی شروع به دفع شدن می‌نماید. از سوی دیگر، گرفتن گرما از اطراف و پایین آمدن دمای بستر موجب کاهش میزان دفع می‌شود. به همین دلیل، در هنگام استفاده از گاز، انتقال مناسب حرارت به مخزن و افزایش میزان دفع گاز ضروری است. با این وجود، مقداری از گاز خصوصاً اجزاء سنگین‌تر آن همواره درون بستر باقی می‌ماند که میزان آنها در حدود ۱۰٪ از کل گاز ذخیره شده می‌باشد [۱۴]. این مقدار گاز در همان سیکل‌های ابتدایی جذب و دفع، درون روزنه‌های جاذب باقی مانده و پس از استفاده مکرر از بستر و ضمن سیکل‌های متوالی در صورت عدم ورود ناخالصی بیشتر (مانند رطوبت و هیدروکربن‌های سنگین‌تر)، تقریباً به همان میزان اولیه ثابت می‌ماند [۱۵].

۳- هیدرات‌های گاز طبیعی

هیدرات‌های گازی، کریستال‌های جامد یخ‌مانندی هستند که از مولکول‌های آب به عنوان میزبان و مولکول‌های گاز به عنوان میهمان تشکیل شده‌اند. آب تحت فشار و دمای خاصی در حضور مولکول‌های گاز یک شبکه قفس‌مانند را به وجود می‌آورد که مولکول‌های گاز می‌توانند وارد این قفسه‌ها یا حفره‌ها شده و هیدرات‌های گازی جامد را به وجود آورند. فرمول عمومی هیدرات‌های گازی در ترکیب با متان به صورت $CH_4.nH_2O$ بوده که $n \geq 5/75$ است [۱۶].

حین عمل دفع گاز صادق است. استفاده از مخازن چند گانه و قابل تعویض با برنامه‌ریزی منظم به گونه‌ای که حتی‌الامکان مخازن بتوانند به صورت هم‌دما عمل کنند، می‌تواند بسیار مفید باشد.

مخزن باید برای جای دادن مونولیت‌های کربن مناسب باشد. مونولیت کربن همان کربن فعال است که توسط بایندر به صورت بسته‌های فشرده در می‌آید تا بدینوسیله دانسیته آن بالاتر رفته و گاز بیشتری را بتوان در فضای مورد نظر ذخیره کرد. البته بایندرها باید به گونه‌ای باشند که دهانه روزنه‌ها را مسدود نکنند، بنابراین برای حصول اطمینان از این امر، بعد از ساخت مونولیت یک بار دیگر فعال‌سازی تحت حرارت و عبور جریان گاز نیتروژن انجام می‌شود.

یکی از معایب ANG، کاهش میزان جذب و دفع گاز پس از طی سیکل‌های متوالی جذب و دفع است. از طرفی، جاذب‌ها نسبت به ناخالصی‌های موجود در گاز حساسند و برخی ناخالصی‌ها هنگام دفع از جاذب دفع نمی‌شوند و به مرور انباشته شده و موجب کاهش فعالیت جاذب می‌گردند. مخصوصاً اگر ناخالصی مذکور آب باشد دفع آن بسیار مشکل خواهد بود. استفاده از پیش‌فیلتر قبل از ورود گاز به بستر کربنی می‌تواند در جلوگیری از این امر بسیار مؤثر باشد.

۴-۲- مکانیسم دفع گاز از جاذب

از آنجایی که جذب گاز بر روی کربن‌های فعال از نوع جذب

یک متر مکعب هیدرات گازی می‌تواند حاوی ۱۶۰ متر مکعب متان باشد. ترکیباتی که می‌توانند تشکیل هیدرات بدهند عبارت از ترکیبات گازی آبدوست حاوی مولکول‌های کوچک، گازهای اسیدی محلول در آب و نمک‌های آلکیل آمونیوم هستند [۱۶-۱۹].

بنابراین برای تشکیل هیدرات، وجود آب و مولکول‌های گازی که قادر به تشکیل هیدرات باشند و نیز شرایط خاصی از دما و فشار لازم است. هیدرات‌های گازی سه ساختار شناخته شده نوع یک (SI)، نوع دو (SII) و نوع (SH) H می‌باشند. گازهایی با مولکول‌های کوچک نظیر متان، اتان و دی‌اکسید کربن قادر به تشکیل ساختار نوع اول هستند. ساختار نوع I معمول‌ترین ساختار هیدرات بوده و در ازای هر ۸ مولکول متان، ۴۶ مولکول آب لازم است تا این ساختار تشکیل شود. ساختار نوع II را گازهایی با اندازه متوسط نظیر C_3 و iC_4 تشکیل می‌دهند. در هیدرات نوع دوم به ازای هر ۲۴ مولکول متان، ۱۳۶ مولکول آب وجود دارد.

ساختار H هیدرات به دلیل دارا بودن حفره‌های بزرگتر می‌تواند مولکول‌های بزرگتر نظیر بنزن، C_6H_{12} و C_7H_{14} را نیز در خود جای دهد. در این ساختار ۳۴ مولکول آب به ازای ۶ مولکول متان وجود دارد. برای تشکیل ساختار H نیاز به مخلوطی از مولکول‌های گاز به ویژه متان می‌باشد [۱۶]. بسته به نوع هیدرات، اندازه و تعداد حفره‌های تشکیل شده متفاوت خواهد بود. ساختار نوع I دارای ۲ حفره کوچک و ۶ حفره بزرگ است در حالی که ساختار نوع II دارای ۱۶ حفره کوچک و ۸ حفره بزرگ می‌باشد. ساختار نوع H از ۳ حفره کوچک، ۲ حفره متوسط و ۱ حفره بزرگ تشکیل شده است [۱۸]. هیدرات گازی می‌تواند در فشار بیشتر از ۵۰ bar و در دماهای ۲ تا ۱۶ درجه سانتیگراد و پایین‌تر تشکیل شود که بستگی به ترکیب هیدرات دارد. وجود اتان بیشتر سبب سهولت تشکیل هیدرات می‌گردد [۱۶].

۳-۱- تولید هیدرات گازی

تکنولوژی تولید هیدرات گازی توسط گودمانسون^۱ و همکاران در اوایل دهه ۹۰ میلادی ابداع شد و بنابراین، تکنولوژی مذکور نسبتاً جدید می‌باشد. این تکنولوژی یک راه‌حل مناسب برای انتقال گاز مخازنی است که دارای مقدار کم تا متوسط گاز بوده و

1. Gudmundsson et al

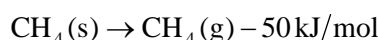
مسافت انتقال گاز نیز متوسط باشد [۱۶-۱۹].

گاز استخراج شده از چاه پس از فشرده شدن سرد می‌شود تا به دمای تشکیل هیدرات در فرایند مورد نظر برسد. سپس، گاز وارد راکتور تولید هیدرات می‌گردد. برای راکتور طراحی‌های مختلفی وجود دارد. در یک نمونه، راکتور پر از آب بوده و گاز به درون آب پخش می‌شود. در طراحی دیگر آب به درون گاز پاشیده می‌شود. مخلوط شدن مناسب گاز و آب در داخل راکتورها بسیار حائز اهمیت است. معمولاً از چند راکتور به صورت سری استفاده می‌کنند. زمان اقامت در راکتورها ۱۰ دقیقه می‌باشد. تشکیل هیدرات یک فرایند گرمازاست و گرمای آزاد شده باید از راکتور اخذ شود.

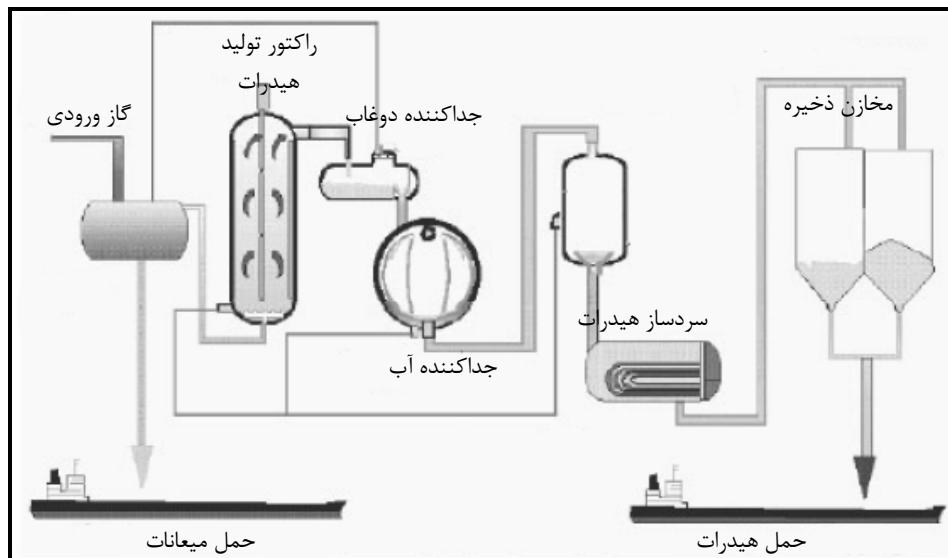
معمولاً آب را به صورت اضافی وارد می‌کنند، بنابراین هیدرات خارج شده از راکتور به صورت دوغابی است که حاوی ۵ الی ۱۵ درصد وزنی هیدرات می‌باشد. گرفتن آب اضافی از دوغاب توسط صافی، هیدروسیلکون و یا دستگاه سانتریفوژ انجام می‌شود. برای تشکیل ۱ متر مکعب هیدرات باید ۰/۸ متر مکعب آب به راکتور اضافه شود. با توجه به اینکه هر متر مکعب از هیدرات می‌تواند حدود ۱۶۰ متر مکعب متان را در خود جای دهد، بنابراین به ازای هر ۱ حجم آب نیازمند به تقریباً ۲۰۰ حجم گاز می‌باشیم. آب اضافه شده اگر از دریا تأمین شود باید نمک زدایی شده و سپس وارد فرایند گردد. پس از آگیری از دوغاب خارج شده از راکتور، آب جدا شده دوباره به راکتور باز می‌گردد. سپس هیدرات به صورت پودر درمی‌آید و پودر به وجود آمده را برای سهولت حمل و نقل به صورت بلوک‌هایی در می‌آورند. در نهایت، روی بلوک‌های هیدرات، مقداری آب به صورت اسپری می‌پاشند تا پوسته‌ای از یخ حول بلوک هیدرات تشکیل شود.

۳-۲- تجزیه هیدرات

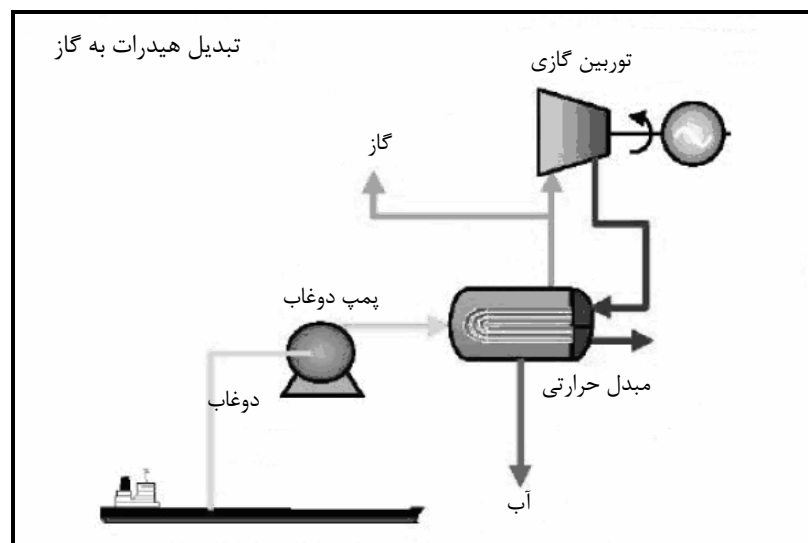
هیدرات را می‌توان با دادن گرما تجزیه کرده و گاز آزاد شده را مورد استفاده قرار داد. گرمای لازم برای تجزیه هیدرات، ۵۰ کیلوژول به ازای هر مول متان (مطابق واکنش زیر) می‌باشد:



شمای تأسیسات تجزیه هیدرات در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل ۳- شمای فرایند تولید هیدرات



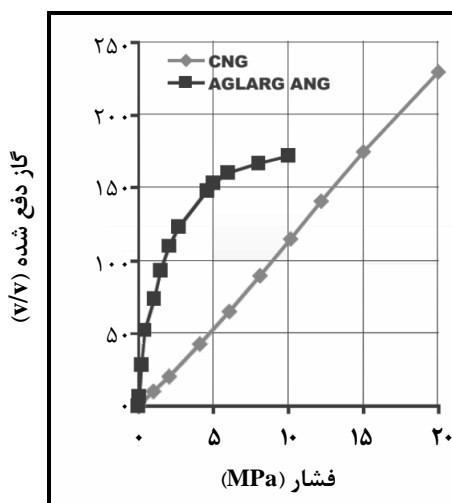
شکل ۴- شمای تأسیسات تجزیه هیدرات

۴- مقایسه روش‌های مختلف ذخیره‌سازی گاز

۴-۱- CNG در مقایسه با ANG

جذب گاز طبیعی یک تکنولوژی مناسب برای ذخیره‌سازی می‌باشد که معمولاً آن را با تکنیک CNG مقایسه می‌کنند. علت این امر نزدیک بودن ظرفیت‌های ذخیره‌سازی در این دو روش می‌باشد و از طرف دیگر تلاش‌های صورت گرفته در زمینه ANG بیشتر به منظور

جایگزینی آن با CNG که امروزه در صنعت اتومبیل مورد استفاده قرار می‌گیرد، بوده است. در فشار ۵MPa میزان ذخیره‌سازی متان توسط روش ANG حدود ۳ برابر بیشتر از CNG در همان فشار می‌باشد. در ۱۰MPa ظرفیت‌ها به یکدیگر نزدیک شده و در فشار ۲۰MPa میزان ذخیره‌سازی متان به روش CNG، ۳۰٪ بیشتر از ANG می‌باشد (شکل ۵).



شکل ۵- مقایسه میزان ذخیره‌سازی گاز بر حسب فشار در دو روش CNG و ANG

هیدرات ۸ تا ۱۲ برابر کمتر از انرژی موجود در یک کیلوگرم LNG می‌باشد. البته این در صورتی است که هیدرات مورد مقایسه هیچ‌گونه تخلخلی نداشته باشد. ولی در حقیقت، هیدرات خشک یک جامد متخلخل است که درصد تخلخل آن در بعضی موارد تا ۵۰٪ نیز می‌رسد. اگر درصد تخلخل هیدرات را ۳۰٪ در نظر بگیریم نسبت ۸ تا ۱۲ ذکر شده در بالا به عدد ۱۷ می‌رسد. لیکن انرژی موجود در هیدرات در مقایسه با CNG در فشار ۱۲۰ bar و در حجم‌های مساوی تقریباً برابر است. بنابراین، اگر تنها انرژی بر واحد جرم مورد نظر باشد، LNG برنده قطعی این مقایسه خواهد بود. این مقایسه می‌تواند توسط میزان سرمایه‌گذاری ثابت و سایر هزینه‌ها و همچنین عوامل تکنولوژیکی تحت تأثیر قرار گیرد. سرمایه‌گذاری ثابت برای تولید هیدرات حدوداً نصف سرمایه‌گذاری مورد نیاز برای LNG بوده و سرمایه‌گذاری برای CNG از هر دو کمتر است، بنابراین دوره بازگشت سرمایه برای هیدرات و CNG کمتر می‌باشد.

هیدرات گازی برای مخازن دارای مقدار کم گاز مناسب است. تولید هیدرات نیازمند دماهای خیلی پایین نظیر دمای LNG و یا فشار خیلی بالا نظیر فشار CNG نیست، در ضمن فرایند تولید هیدرات کوچک بوده و می‌توان آنرا در داخل دریا و در محل چاه بر روی سکو نیز ایجاد نمود. در شکل (۶) محدوده مناسب برای هر روش ذخیره‌سازی بر اساس مسافت و ظرفیت حمل و نقل آورده شده است.

فشار ذخیره‌سازی ANG به منظور بهره‌گیری از حداکثر اختلاف بین دو روش فوق، برابر با ۳/۴ MPa (۵۰۰ psia) در نظر گرفته شده است. این فشار حدود یک ششم فشار CNG ذخیره شده در اتومبیل‌ها یعنی ۲۰ MPa می‌باشد.

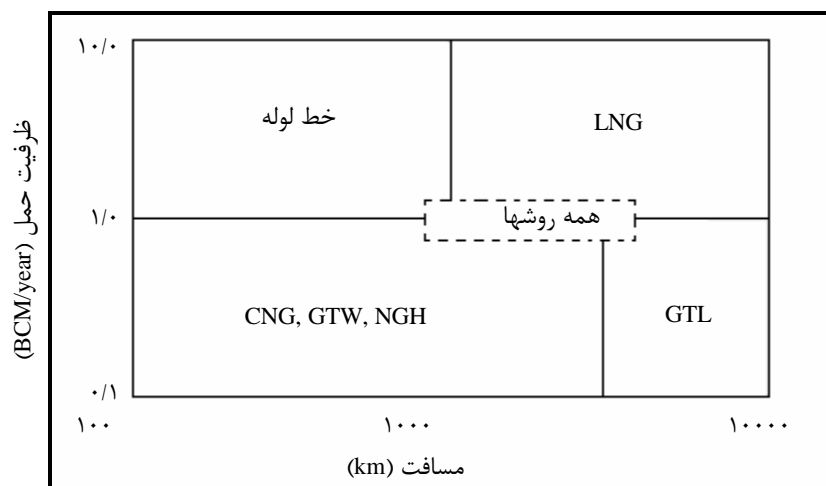
در فشار ۳/۴ MPa میزان ذخیره‌سازی در روش ANG حدوداً ۱۶۵ v/v بوده و میزان گاز قابل دفع ۱۵۰ v/v می‌باشد. لازم به ذکر است که عدد بیان شده بسته به نوع جاذب متغیر بوده و در مورد کربن‌های فعال مقادیر مذکور به ترتیب تا ۱۹۳ v/v و ۱۶۳ v/v نیز گزارش شده‌اند [۱۱]. مقدار استاندارد ذخیره‌سازی در اوایل دهه ۹۰ توسط USDOE¹ تعیین گردیده که این عدد برابر ۱۵۰ v/v برای گاز قابل دفع می‌باشد [۱۲]. میزان ذخیره‌سازی متان به روش CNG در فشار ۲۰۰ bar برابر ۲۲۰ v/v می‌باشد. این ارقام نشان می‌دهند که ANG می‌تواند در یک ششم فشار CNG معادل ۸۵٪ از کل گاز ذخیره شده توسط روش مذکور را ذخیره‌سازی کند.

البته باید در نظر داشت که در اتومبیل‌ها، حجم داخلی کپسول CNG حدوداً ۷۰٪ از کل حجم مخزن جاسازی شده بوده و با این حساب میزان ذخیره‌سازی CNG به ازای کل حجم اشغال شده، عددی در حدود ۱۶۰ v/v می‌باشد.

۴-۲- هیدرات گازی در مقایسه با LNG و CNG

در مورد هیدرات باید بیان نمود که انرژی موجود در یک کیلوگرم

1. United states department of energy



شکل ۶- محدوده مناسب برای هر روش ذخیره‌سازی بر اساس مسافت و ظرفیت [۲۰]

است که نیازمند دماهای خیلی پایین (نظیر دمای LNG) و یا فشارهای خیلی بالا (نظیر فشار CNG) نبوده و در ضمن فرایند تولید آن کوچک می‌باشد و می‌توان آنرا در دریا و در محل چاه بر روی سکو استفاده نمود.

در شکل (۶)، GTW^۱ تکنولوژی تبدیل گاز به برق در نیروگاه‌های حرارتی و فروش برق تولیدی می‌باشد که این مقوله خارج از موضوع مقاله می‌باشد.

نتیجه‌گیری

بطور کلی، روش‌های مختلف ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی بستگی به نوع مخزن گازی (ترکیب و حجم گاز)، مسافت آن تا بازارهای مصرف، میزان سرمایه‌گذاری مورد نظر و سایر پارامترهای عملیاتی و تکنولوژیکی داشته و هر کدام از خصوصیات ویژه‌ای برخوردار می‌باشند. روش LNG برای مسافت‌های بیش از ۲۵۰۰ مایل و در حجم زیاد گاز دارای راندمان حجمی بالا و بهترین گزینه جهت انتقال گاز می‌باشد. با روش LNG مقدار بسیار بیشتری از گاز را نسبت به CNG می‌توان انتقال داد. بنابراین در مسافت‌های طولانی و دارا بودن مخزن بزرگ گازی و همچنین تقاضای زیاد مصرف‌کننده، روش LNG بسیار مناسب است. تکنیک CNG معمولاً جهت مسافت‌های کم تا متوسط مناسب بوده و دارای راندمان حجمی پایین می‌باشد. روش ANG در صورت استفاده از جاذبی با مقادیر جذب و دفع مناسب، بدلیل فشار ذخیره‌سازی پایین‌تر، جایگزین بسیار مناسبی برای CNG جهت استفاده در اتومبیل‌ها می‌باشد. هیدرات گازی را با توجه به راندمان حجمی پایین آن می‌توان برای مخازن دارای مقدار کم گاز و برای مسافت‌های متوسط استفاده نمود. از مزایای روش هیدرات آن

مراجع

- [1] Perrin A., Celzard A., Albinak A., Jasienko-Halat M., Mareche J.F., Furdin G., "NaOH Activation of Anthracites: Effect of Hydroxide Content on Pore Textures and Methane Storage Ability", Microporous and Mesoporous Materials 81, 31-40, (2005).
- [2] <http://www.eia.doe.gov/emeu/international/gasconsumption.html>
- [3] Deshpande A., Economides M.J., "CNG: An Alternative Transport for Natural Gas Instead of LNG", Report, University of Houston, (2005), (<http://www.spegcs.org/attachments/studygroups/6/>).
- [4] Economides M.J., Oligney R., Demarchos A., "Natural Gas: The Revolution is Coming", SPE 62884, (2000).
- [5] Economides M.J., Oligney R., "Natural Gas: The Excruciating Transition", SPE 77371, (2002).
- [6] Lozano-Castello D., Alcaniz-Monge J., de la Casa-Lillo M.A., Cazorla-Amoro D., Linares-Solano A., "Advances in The Study of Methane Storage in Porous Carbonaceous Materials", Fuel 81, 1777-1803, (2002).
- [7] Perrin A., Celzard A., Mareche J.F., Furdin G., "Improved Methane Storage Capacities by Sorption on Wet Active Carbons", Carbon 42, 1249-1256, (2004).
- [8] Hanssen K.F., "CNG by Ship Technology Status and Challenges", DNV Research, 17-18 February, (2005).

- [9] Menon V.C., Komarneni S., "Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage: A Review", *J. Porous Mater.* 5, 43, (1998).
- [10] Parkyns, N.D., Quinn D.F., "Porosity in Carbons: Characterization and Applications", Editor: Patrick, J.P. Halsted Press, (John Wiley) N.Y., (1995).
- [11] Alcaniz-Monge J., De la Casa-Lillo MA., Cazorla-Amoro's D., Linares-Solano A., "Methane Storage in Activated Carbon Fibres", *Carbon* 35(2), 291, (1997).
- [12] Cracknell R.F., Gordon P., Gubbins K.E., "Influence of Pore Geometry on the Design of Materials for Methane Storage", *J. Phys. Chem.* 97, 494, (1993).
- [13] Quinn D., "Adsorption Storage A viable Alternative to Compression for Natural Gas Powered Vehicles", Presented to ALL-CRAFT Columbia, Mo, July, (2005).
- [14] Celzard A., Albinia A., Jasienko-Halat M., Mareche J.F., Furdin G., "Methane storage capacities and pore textures of active carbons undergoing mechanical densification", *Carbon* 43, 1990-1999, (2005).
- [15] Pupier O., Goetz V., Fiscal R., "Effect of cycling operations on an adsorbed natural gas storage", *Chemical Engineering and Processing* 44, 71-79, (2005).
- [16] Taylor M., "Fire and Ice: Gas Hydrate Transportation-A Possibility for Caribbean Region", *SPE 8th Latin American and Caribbean Petroleum Engineering*, Port of Spain, Trinidad, April, (2003).
- [17] Gudmundsson J.S., Parlaktuna M., Levik O.I., Andersson V., "Storing Natural Gas as a Frozen Hydrate", *SPE Production & Facilities* 9, 69-73, (1994).
- [18] Gudmandsson J.S., Mork M., Graff O.F., "Hydrate Non Pipeline Technology", 4th International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japan, 19-23 May, (2002).
- [19] Gudmandsson J.S., Andersson V., Durgut I., Levik O.I., Mork M., "NGH on FPSO-Slurry Process and Cost Estimate", *SPE 56629*, SPE Ann Technical Meeting, Houston, October (1999).
- [20] Naredi P., Narkiewicz M., Strohm J., Suriyaphadilok U., Wang B., Zhang Y., "Optimal Recovery of Methane Hydrates", Report, November (2004) (http://www.ems.psu.edu/~elsworth/courses/egee580/503_final_team_3.pdf).