

# بررسی ذخیره‌سازی گاز طبیعی به روش جذب سطحی و تشکیل هیدرات در جاذبهای کربنی مرطوب

مریم ملاشاهی<sup>۱</sup>، حسن هاشمی پوررفسنجانی<sup>۲\*</sup>

۱- کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی شیمی

۲- کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، پژوهشکده صنایع معدنی، گروه پژوهشی تولید و جداسازی مواد

پیام‌نگار: h-hashemipour@mail.uk.ac.ir

## چکیده

هیدرات گاز متان در فضاهای متخلخل جاذبهایی مانند کربن فعال، در دماهای پایین (نزدیک به  $0^{\circ}\text{C}$ ) و فشارهای نسبتاً بالا ( $5-3/4\text{ MPa}$ ) تشکیل می‌شود. در فشارهای پایین (کمتر از فشار مورد نیاز برای تشکیل هیدرات)، مقادیر جذب در جاذب مرطوب کمتر از جاذب خشک است. با افزایش فشار با تشکیل هیدرات، مقدار جذب گاز توسط جاذب مرطوب زیاد می‌شود و این مقدار با رطوبت موجود در جاذب نیز تغییر می‌کند. در نسبت رطوبت بهینه بیشترین مقادیر گاز درون جاذب ذخیره می‌شود. این نسبت برای اغلب جاذبهای کربنی با هر نوع ساختاری نزدیک به ۱ است. با استفاده از بعضی افزودنیها فشار تشکیل هیدرات، کاهش و سرعت تشکیل و تجزیه هیدرات و مقدار گاز ذخیره شده افزایش می‌یابد. تشکیل هیدرات با کاهش آثار حرارتی بر شرایط جذب و آزاد سازی گاز و در نتیجه افزایش ظرفیت ذخیره سازی گاز توسط جاذب همراه است.

کلمات کلیدی: متان، جذب سطحی، کربن فعال، هیدرات

## ۱- مقدمه

چشمگیر گاز طبیعی، اکثر میادین گاز طبیعی در جهان معمولاً در نقاطی دور افتاده (دور از بازار مصرف) واقع شده‌اند که کمتر می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. بنابراین ضرورت دسترسی هر چه بیشتر، سریعتر و آسانتر به این منبع انرژی با توجه به نیاز شدید به انرژی باعث ایجاد و گسترش روش‌های مختلف ذخیره سازی و انتقال گاز طبیعی گردیده است. امروزه گسترده ترین روش انتقال گاز طبیعی، انتقال از طریق خطوط لوله است. اما این روش با مشکلات زیادی مانند افت فشار، گرفتگی لوله‌ها و حتی مشکلات سیاسی همراه است که در بعضی موارد انتقال گاز را ناممکن

با رشد روز افزون صنایع در دنیا به ویژه در کشورهای صنعتی و نیاز شدید به انرژی، اغلب کشورها به دلایل مختلفی از جمله فراوانی و پراکندگی میادین گاز طبیعی در جهان، هزینه کمتر استخراج، قیمت مناسب و قابل رقابت آن با سایر منابع انرژی (با توجه به ارزش حرارتی آن)، آلایندهی کمتر محیط زیست در قیاس با سایر سوختهای فسیلی و نیز به دلیل روند سریع کاهش ذخائر سوختهای فسیلی، در صدد جانشینی گاز طبیعی با سایر منابع انرژی و سوختهای فسیلی از جمله نفت بر آمدند. علی‌رغم مزایای فراوان و

مرطوب انجام شده است. [۱-۴]

گاز طبیعی می‌تواند در روزه‌های برخی جاذبه‌های ویژه توسط فرایند جذب سطحی ذخیره سازی شود که این روش ANG نام دارد. ذخیره سازی گاز در این روش در فشارهای نسبتاً پایین (۳/۵-۴ MPa) در دمای محیط انجام می‌پذیرد. جاذبه‌های متعددی برای این فرایند موجود می‌باشند که از جمله آنها می‌توان انواع کربنهای فعال، زئولیتها، ژل سیلیس، آلومین فعال شده، غربال‌های مولکولی، مواد سنتزی و نانولوله‌های کربنی را نام برد. در میان این جاذبه‌ها، کربنهای فعال، ژل‌های سیلیس و زئولیتها در ذخیره سازی گاز طبیعی بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. با مرطوب نمودن جاذب در دمای پایین و فشار نسبتاً بالا، هیدرات تشکیل می‌گردد و با توجه به قابلیت ذخیره سازی گاز توسط هیدرات، می‌توان ظرفیت جذب و ذخیره سازی گاز توسط جاذب را افزایش داد. جاذبهایی که بیشتر قطبی هستند (مانند زئولیتها و ژل‌های سیلیس) با حضور رطوبت، در مقایسه با کربن‌های فعال مقادیر کمتری گاز ذخیره می‌کنند.

## ۲- هیدراتهای گازی

هیدراتهای گازی ترکیبات کریستالی جامد یخ مانند هستند که از مولکولهای آب به عنوان میزبان و از مولکولهای گاز به عنوان میهمان در دماهای پائین (نزدیک به  $0^{\circ}\text{C}$ ) و یا فشارهای بالا (معمولاً بیشتر از ۲/۶ aPM) تشکیل شده اند. وقتی گاز در تماس با آب قرار می‌گیرد، مولکولهای آب از طریق پیوندهای هیدروژنی، ساختار شبکه‌ای قفسه مانند سه بعدی تشکیل می‌دهند که مولکولهای گاز وارد این قفسه‌ها (حفره‌ها) شده و هیدرات گاز تشکیل می‌گردد. این ساختار در اثر نیروی واندروالس پایدار شده است. در فرایند تشکیل هیدرات، پیوندی ایجاد یا شکسته نمی‌شود بلکه فقط تغییر فاز رخ می‌دهد. فرمول مولکولی هیدرات را می‌توان به صورت  $\text{HnG}_m\text{O}$  نشان داد که n نشان دهنده تعداد هیدرات و G گاز است. بسیاری از اجزای گازی مانند متان، اتان، دی اکسید کربن و... می‌توانند توسط مولکولهای آب از طریق پیوند هیدروژنی محصور شوند و در شرایط مناسب، تشکیل هیدرات دهند. [۴و۵]

بسته به اندازه مولکولهای میهمان سه نوع ساختار کریستالی هیدرات متفاوت SI، SII، SH تشکیل می‌شود. تفاوت این ساختارها در اندازه،

می‌سازد. از جمله روشهای دیگر انتقال گاز طبیعی در مقیاس تجاری، گاز طبیعی فشرده شده<sup>۱</sup> و گاز طبیعی مایع<sup>۲</sup> شده است.

به کارگیری روش LNG به جهت قابلیت ذخیره سازی ۶۰۰ حجم گاز طبیعی به ازای هر حجم مخزن، یکی از روشهای مطلوب در ذخیره سازی و انتقال گاز طبیعی است. اما مرحله مایع سازی گاز طبیعی، پر هزینه ترین بخش در این روش است، به طوری که در حدود ۵۰٪ از کل هزینه سرمایه گذاری را در بر می‌گیرد. روش CNG نیز نیاز به مخازن ضخیم با وزن زیاد و فشار بالا (در حدود بیش از ۲۰ MPa) و بنابراین با ضریب ایمنی بالا، با طرح و شکل مخصوص و در نتیجه صرف هزینه‌های بالا (به ویژه هزینه متراکم سازی) دارد. کاهش فشار ذخیره سازی به معنای کاهش هزینه ذخیره سازی و انتقال سوخت و افزایش در ایمنی سیستم است. در نتیجه محققان و پژوهشگران سعی بر کاهش فشار ذخیره سازی و در نتیجه کاهش هزینه ذخیره سازی دارند. یکی از روشهای کاهش فشار ذخیره سازی، روش جذب سطحی گاز<sup>۳</sup> است که استفاده از مخازن ذخیره با فشار پایین (در حدود ۳/۵ M.P.a)، با ضریب ایمنی بیشتر، ارزانتر، سبکتر و با طرحها و اشکال متنوع و نیز سوخت گیری مستقیم از خطوط لوله فشار قوی گاز طبیعی را ممکن می‌سازد. روش دیگر، استفاده از هیدرات گاز طبیعی<sup>۴</sup> است که ظرفیت نظری آن با فرض پر شدن کامل مولکولهای آب از مولکولهای گاز در ساختار هیدرات، ۱۶۴ یا ۱۷۴ حجم گاز بر حجم هیدرات بر آورد شده است. به علاوه ذخیره سازی با این روش باعث ۲۶٪ کاهش هزینه ذخیره سازی گاز نسبت به روش C.N.G و ۲۴٪ نسبت به روش L.N.G می‌شود. اما بخش زیادی از هزینه فرایند N.G.H مربوط به تولید هیدرات است. فشار بالا و سرعت پایین تشکیل هیدرات نیز از مشکلاتی است که صنعتی شدن این فرایند را با مشکل مواجه کرده است. اخیراً تعدادی از محققان و پژوهشگران تلاش می‌کنند مقدار گاز ذخیره شده توسط جاذب را با همراه کردن دو فرایند جذب سطحی و تشکیل هیدرات گاز با استفاده از جاذب مرطوب افزایش دهند. چنانکه ذخیره کردن ۲۰۰ حجم گاز متان بر حجم جاذب مرطوب در دمای  $2^{\circ}\text{C}$  و فشار ۱۰MPa با همراه کردن دو فرایند جذب سطحی و تشکیل هیدرات در کربنهای تجاری

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

SI که معمولتر است، دارای ساختار کریستالی مکعبی شکل می‌باشد که شامل ۴۶ مولکول آب و ۸ مولکول متان است. نوع SII ساختار کریستالی منشوری شکلی دارد که شامل ۱۳۶ مولکول آب و ۲۴ مولکول متان است و ساختار نوع SH که ساختار کریستالی شش وجهی شامل ۳۴ مولکول آب و ۶ مولکول متان است. فرمول مولکولی هیدرات به صورت  $\text{HC}_7\text{XH}_2\text{O}$  است که برای ساختار نوع SI،  $X = 5/75$  و برای انواع SII و SH،  $X = 5/667$  است.

تشکیل هیدرات به طور مستقیم از متان متراکم شده و آب خالص سرد، بسیار مشکل است. علاوه بر این، ساختار کریستالی هیدرات متشکل از قفسهای تشکیل شده توسط مولکولهای آب است که این قفسها از طریق پیوندهای هیدروژنی بهم متصل شده اند و چون انحلال پذیری متان در آب بسیار کم است، این قفسها به طور موثر و کافی از مولکولهای متان پر نمی‌شوند، چنانکه در حالت ایده آل فقط حدود ۰/۳۵٪ آنها پر می‌شود. [۱۲-۴]

پخش شدن آب بر روی یک سطح، باعث افزایش سطح تماس بیشتر گاز با فاز مایع در مقایسه با توده آب می‌شود، به علاوه آب جذب شده بر روی کربن فعال، دسته‌های خوشه مانند کوچکی تشکیل می‌دهد که در فرایند تشکیل هیدرات به عنوان هسته عمل می‌کنند و روند مراحل بعدی تشکیل هیدرات را نیز ساده تر و سریعتر می‌کنند.

در فرایند جذب گاز توسط جاذب مرطوب نسبت جرم آب به جرم جاذب خشک را نسبت رطوبت می‌گویند و آنرا با R نشان می‌دهند. در دو شکل (۲) و (۳) مقدار حجم گاز ذخیره شده به ازای واحد حجم ظرف در فشارهای مختلف فرایند برای چهار نوع جاذب خشک و مرطوب آورده شده است. [۵ و ۴]

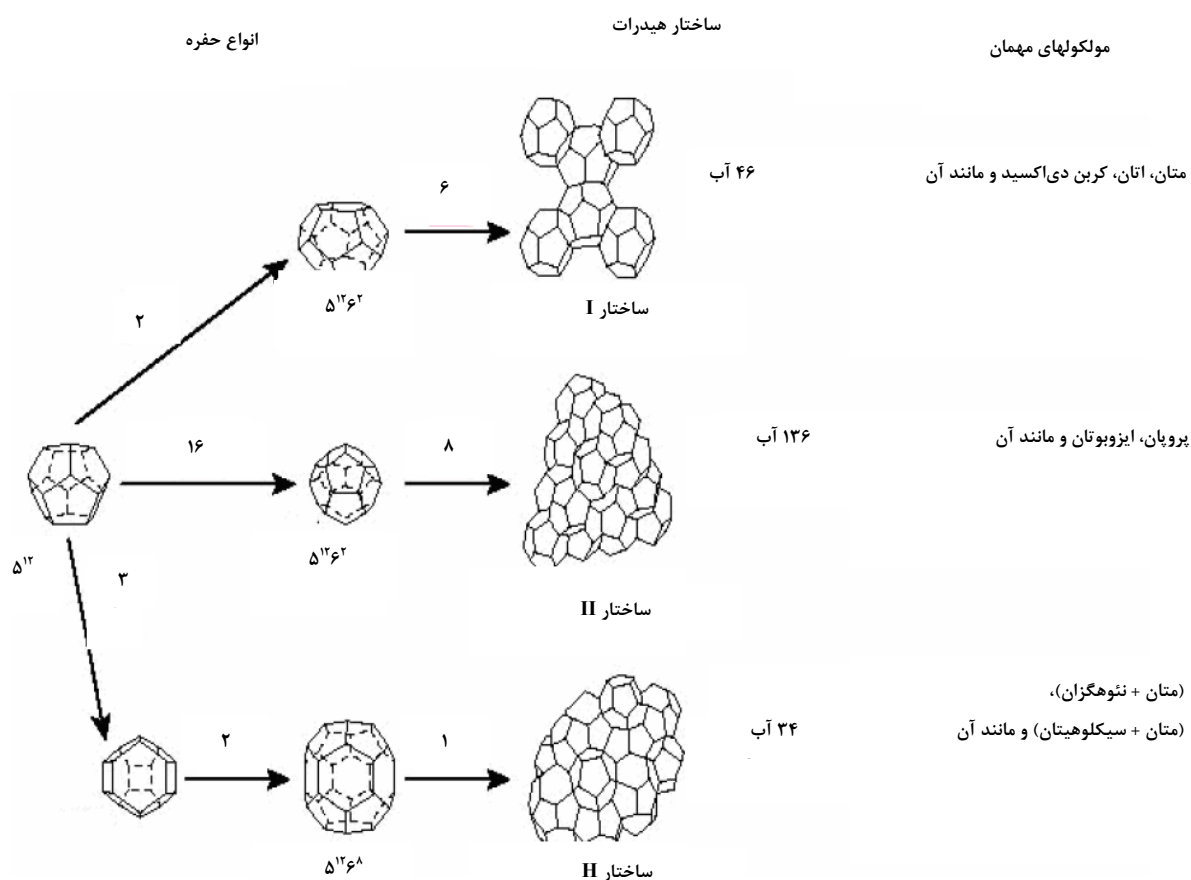
در شکل (۳) در محدوده فشار کمتر از ۴ MPa گاز بصورت فیزیکی درون کوچکترین حفره‌ها جذب می‌گردد. با مقایسه دو شکل (۲) و (۳) در این ناحیه از فشار مشاهده می‌شود که مقدار متان جذب شده توسط جاذب مرطوب بسیار کمتر از جاذب خشک است، بدین دلیل که آب تعدادی از حفره‌های جاذب را پر کرده مسیر نفوذ گاز به درون شبکه حفره‌ای را مسدود می‌کند.

شکل و تعداد حفره‌های موجود در هر ساختار است. کوچکترین واحد سازنده هر سه ساختار شامل دوازده واحد پنج وجهی ( $5^{12}$ ) است. ساختار SI با مولکولهای کوچکتر از  $6 \text{ \AA}$  مانند متان، اتان، دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن تشکیل می‌شود. در این ساختار چند وجهی‌ها از طریق رئوس شان به یکدیگر متصل شده اند و در فضای بین این چند وجهی‌ها حفره‌های بزرگتر شامل دوازده واحد پنج وجهی همراه با دو واحد شش وجهی وجود دارد ( $5^{12}6^2$ ). معمولاً مولکولهای بزرگتر با اندازه بین ۶ تا  $7 \text{ \AA}$  مانند پروپان و ایزوبوتان ساختار SII را تشکیل می‌دهند. در ساختار SII چند وجهی‌ها از طریق سطح مشترک بهم متصل شده اند و در میان آنها دوازده واحد پنج وجهی و چهار واحد شش وجهی وجود دارد ( $5^{12}6^4$ ). اغلب مولکولهایی در اندازه ۷ تا  $9 \text{ \AA}$  مانند ایزوپنتان و نئوهگزان می‌توانند ساختار SH را تشکیل دهند. به شرطی که مولکولهای کوچکتر مانند متان وجود داشته باشند در ساختار SH اتصال سطوح مشترک تنها در دو بعد رخ می‌دهد و لایه‌ای از حفره‌های  $5^{12}$  یک لایه از حفره‌های  $5^{12}6^8$  را به  $4^35^66^8$  متصل می‌کند.

صرفنظر از نوع ساختار کریستالی، هر حفره هیدرات شامل یک مولکول میهمان است. مولکولهای با قطر کمتر از  $3/5 \text{ \AA}$  برای پایدار کردن حفره‌ها کوچک‌اند، در حالی که مولکولهای با قطر بیشتر از  $7/5 \text{ \AA}$  برای وارد شدن به درون حفره‌های ساختار SI و SII بسیار بزرگ اند. برای سیستم‌های خالص، نسبت اندازه مولکول میهمان به اندازه حفره‌ها راهنمایی برای تعیین نوع ساختار به شمار می‌آید. در حالی که برای سیستمهای مخلوط، نوع ساختار توسط مولکولهای بزرگتر تعیین می‌شود. هیدرات گازی یک جامد غیر استوکیومتری است و بسته به شرایط تشکیل، ترکیب آن متفاوت است. این امر به دلیل آن است که در شرایط مختلف دما، فشار و ترکیب گاز، تعداد حفره‌هایی که توسط مولکولهای گاز اشغال می‌شوند متفاوت‌اند. در شکل (۱) سه نوع ساختار هیدرات نشان داده شده است [۱۲-۴].

## ۲-۱ هیدرات متان

در طبیعت سه نوع ساختار هیدرات متان شناسایی شده است. نوع

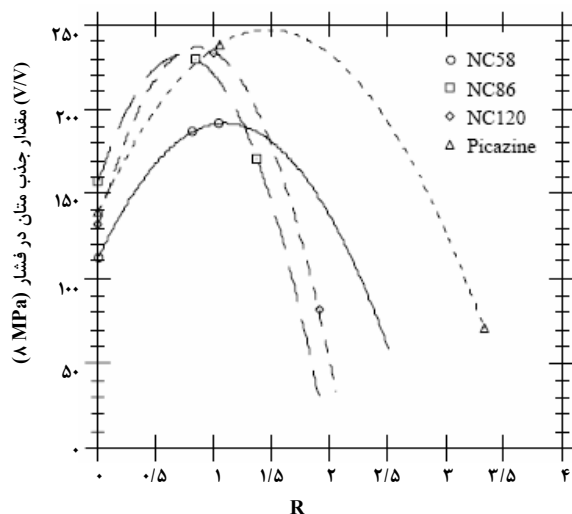


ساختار کریستالی هیدرات						
H			II		I	
بزرگ	متوسط	کوچک	بزرگ	بزرگ	کوچک	کوچک
$5^{12}6^8$	$4^35^66^3$	$5^{12}$	$5^{12}6^4$	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$
۱	۲	۳	۸	۱۶	۶	۲
۵/۷۱	۴/۰۶	۳/۹۱	۴/۷۳	۳/۹۱	۴/۳۳	۳/۹۵
۳۶	۲۰	۲۰	۲۸	۲۰	۲۴	۲۰
۳۴			۱۳۶		۴۸	
تعداد آب در هر سل						

شکل ۱- ساختارهای هیدرات گاز

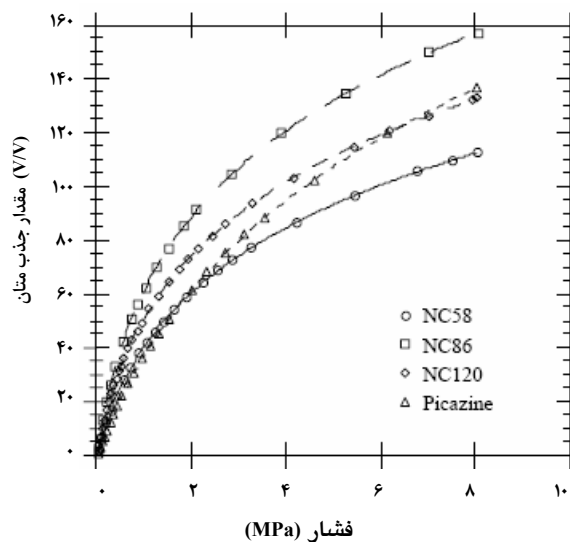
است. در این فشارها هیدراتها در حفره‌های کوچکتر تشکیل می‌شوند (حتی در حفره‌هایی که ابتدا با آب پر شده بودند). به بیان دیگر، از قسمت بزرگی از آب موجود درون حفره‌ها، برای تشکیل هیدرات استفاده شده است. در صورت کافی نبودن آب درون حفره‌ها برای تشکیل هیدرات، گاز متان در حفره‌های خالی باقی می‌ماند و فقط فشرده می‌شود و این امر باعث می‌گردد تعدادی از منحنی‌های تک‌دما می‌شود در انتها شیب مثبت داشته باشند.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که هر چه آب درون جاذب بیشتر باشد، متان بیشتری جذب می‌شود، البته تا زمانی که نسبت رطوبت از مقدار بهینه کمتر باشد. نسبت رطوبت بهینه نسبتی است که در آن بیشترین مقدار گاز متان در جاذب ذخیره شده است و آن را با  $R_{Opt}$  نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل (۴) نیز مشاهده می‌شود، این مقدار برای بیشتر جاذب‌های کربنی با هر نوع ساختاری نزدیک به ۱ است.

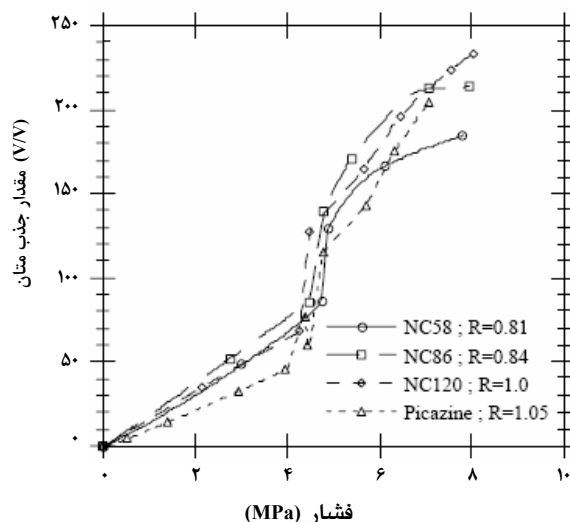


شکل ۴- مقادیر متان محبوس شده در جاذب‌های متفاوت با نسبت رطوبت‌های مختلف [۱]

وقتی نسبت رطوبت از مقدار بهینه کمتر باشد با اضافه کردن آب درون جاذب (افزایش  $R$ )، هیدرات بیشتری تشکیل می‌شود. ولی زمانی که این نسبت بیشتر از نسبت رطوبت بهینه شود، از تعداد مسیرهای نفوذ گاز در شبکه حفره‌ای کاسته شده و مسیرهای باقی مانده نیز باریکتر می‌شوند. در دمای یکسان، فشار تشکیل هیدرات در ساختار متخلخل بیشتر از ساختار توده‌آب بدون جاذب است که دلیل آن، فشار مویبندی اضافی است. این بدان معنی است که برای



شکل ۲- ظرفیت حجمی ذخیره شده متان در  $2^{\circ}\text{C}$  برای چهار جاذب کربنی در حالت خشک [۱]



شکل ۳- ظرفیت حجمی ذخیره شده متان در  $2^{\circ}\text{C}$  برای چهار جاذب کربنی در حالت مرطوب [۱]

در گستره فشار بالاتر از ۴ MPa در شکل فوق، مقدار متان ذخیره شده به سرعت افزایش می‌یابد و بیشتر از مقدار اندازه‌گیری شده درون جاذب‌های خشک است. این سرعت افزایشی، معلول تشکیل هیدرات اولیه در داخل بزرگترین حفره هاست.

با افزایش فشار تعادلی، ظرفیت حجم گاز ذخیره شده در هر حجم از جاذب مرطوب، در مقایسه با جاذب خشک، بسیار بیشتر است که دلیل آن، افزایش چگالی جاذب مرطوب نسبت به جاذب خشک

$$P_f = P_{fw} + \Delta P \quad (2)$$

$P_{fw}$  فشار مورد نیاز برای تشکیل هیدرات در توده آب بدون جاذب و  $\Delta P$  فشار موئینگی اضافی است.

از معادله (۲) می‌توان دریافت که هیدراتها ابتدا درون ماکروحفره‌ها تشکیل می‌شوند (حفره‌هایی با عرض بیشتر از ۵۰ nm). با افزایش فشار (مثلا در فشارهای بیشتر از ۵/۲ MPa) هیدراتها در مزو حفره‌ها (حفره‌هایی با عرض بین ۵۰-۲ nm) تشکیل می‌شوند. به نظر می‌رسد میکروحفره‌ها در تشکیل هیدرات نقشی ایفا نمی‌کنند. دلیل این امر را میتوان اینگونه توجیه کرد که ساختار SI هیدرات متان در مرکز مکعبی با طول مشخصه ۱/۲ nm قرار دارد. قطر هر مولکول آب تقریباً ۰/۳ nm است و در نتیجه حداقل ضخامت آب اطراف ذره هیدرات ۰/۶ nm است. بنابراین حداقل عرض حفره‌ای که هیدرات متان می‌تواند در آن تشکیل شود ۱/۸ nm است. پس منطقی است که میکروحفره‌ها (با عرض کمتر از ۲ nm) نقشی در تشکیل هیدرات نداشته باشند.

در جدول (۲) فشار مورد نیاز تشکیل هیدرات در چندین جاذب کربنی همراه با نسبت رطوبت جاذبها و عرض حفره‌های آنها آورده شده است.

تشکیل هیدرات در ساختار متخلخل نسبت به توده آب بدون جاذب، فشار بیشتری باید اعمال گردد. در جدول (۱) مقایسه‌ای بین مقدار گاز متان جذب شده در جاذب خشک و جاذب مرطوب انجام شده است.

آب درون جاذب کربن مرطوب آزاد نیست و درون حفره‌ها محصور شده و مستعد تاثیرات موئینگی است. بنابراین برای محاسبه مقدار فشار لازم برای تشکیل هیدرات در جاذب متخلخل، ابتدا باید فشار موئینگی اضافی محاسبه شود. برای این کار یانگ-لاپلاس حفره‌ای را به شکل استوانه با عرض  $W$  فرض کرده و معادله (۱) را ارائه کرده است:

$$\Delta P = \frac{4\sigma \cos\theta}{W} \quad (1)$$

در این رابطه  $\sigma$  ( $J/m^2$ ) کشش سطحی بین فاز آب مایع و فاز هیدرات بر حسب ژول بر متر مربع،  $W$  (nm) عرض حفره بر حسب نانو متر،  $\theta$  زاویه تماس مولکول آب با دیواره حفره است که در اینجا با این فرض که فیلمی نازک از آب، بین دیواره‌های حفره و فاز هیدرات وجود دارد می‌توان  $\theta$  را صفر در نظر گرفت.

طبق نتایج بدست آمده توسط اسمیت و همکاران<sup>۱</sup> برای هیدرات متان  $\sigma = 0.267$  ( $J/m^2$ ) است. بنابراین فشار مورد نیاز برای تشکیل هیدرات ( $P_f$ ) خواهد بود:

جدول ۱- ظرفیت جذب متان بر حسب (V/V) و (mol/kg) برای چند جاذب کربنی در حالت‌های خشک

و مرطوب در فشار ۸ Mpa و دمای ۲۰ °C [۴]

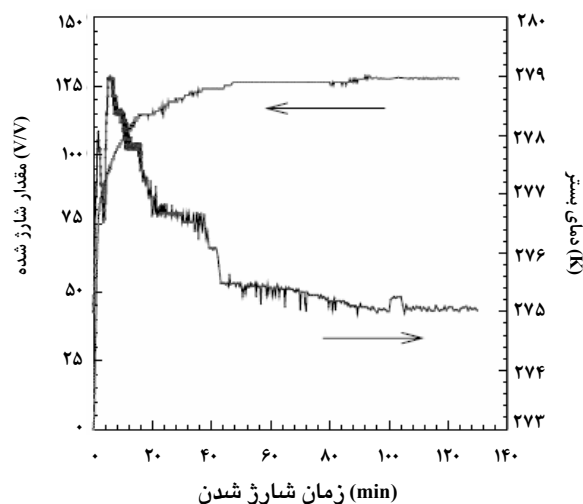
جاذبهای مرطوب				جاذبهای خشک			جاذب کربنی
(V/V)	(mol/kg <sub>wet</sub> ) × d <sub>wet</sub>	(mol/kg <sub>wet</sub> )	(mol/kg <sub>dry</sub> )	(V/V)	(mol/kg <sub>dry</sub> ) × d <sub>dry</sub>	(mol/kg <sub>dry</sub> )	
۱۷۷	۷/۴	۸/۵	۵/۱۰	۱۰۷	۵/۱	۱۲/۸	سری ۵۸
۲۱۶	۹/۰	۹/۲	۱۶/۵	۱۵۸	۷/۱	۲۱	سری ۸۶
۲۲۳	۹/۲	۱۰/۹	۲۱/۹	۱۲۱	۶/۷	۲۳/۱	سری ۱۲۰
۲۲۷	۹/۴	۱۷/۴	۳۵/۷	۱۶۴	۶/۴	۴۰	پیکازین

1. Smith et al.

جدول ۲- فشار تشکیل هیدراتها درون چندین جاذب کربنی با عرض‌های حفره‌ای متناظر و نسبت رطوبت‌های متفاوت [۱]

جاذب کربنی	R	$P_f$ (MPa)	W(n.m)
سری ۵۸	۸۱/۰	۶/۴	۷۵
سری ۵۸	۱/۰۳	۲/۳	$\infty$
سری ۸۶	۰/۸۴	۰/۴	۱۳۰
سری ۸۶	۱/۳۷	۲/۳	$\infty$
سری ۱۲۰	۱/۰	۶/۳	۲۵۴
پیکازین	۱/۰۵	۷/۳	۲۰۵
پیکازین	۳/۳۳	۲/۳	$\infty$

تشکیل هیدرات با افزایش دمای بستر، افت شدیدی می‌یابد. بنابراین تاثیرات حرارتی تشکیل هیدرات، کمتر از تاثیرات سرمایشی حمام آب خواهد شد. در نتیجه دمای بستر دوباره کاهش می‌یابد. در اثر این افت دمای بستر، شدت تشکیل هیدرات زیاد می‌شود. پس می‌توان نتیجه گرفت که دمای بستر توسط حرارت تشکیل هیدرات و تاثیرات سرمایشی حمام آب کنترل می‌شود. پس از اتمام مرحله تشکیل هیدرات، دمای بستر بتدریج به حدود  $275\text{ K}$  می‌رسد. در فرایند جذب گاز درون مخزن حاوی جاذب مرطوب، افزایش دما در حدود  $4\text{ K}$  است که در مقایسه با جاذب خشک که با افزایش دمایی در حدود  $80\text{ K}$  -  $60\text{ K}$  همراه است بسیار کم می‌باشد. این امر، به این دلیل است که ظرفیت حرارتی کربن فعال در حالت مرطوب بیشتر از حالت خشک است و در نتیجه از افزایش زیاد دما جلوگیری شده، سرعت و میزان جذب گاز افزایش می‌یابد. در شکل (۵) میزان پرشدن مخزن از گاز متان به صورت تابعی از زمان و دمای بستر آورده شده است [۱۳].



شکل ۵- تغییرات مقدار پر شدن مخزن از متان و دمای بستر جذب در حین فرایند پر شدن [۵]

تغییرات مقدار متان آزاد شده و دمای بستر طی فرایند تخلیه در شکل (۶) نشان داده شده است. زمانی که فشار رو به کاهش است، متان ذخیره شده به سرعت آزاد می‌شود و همان طور که در این شکل دیده می‌شود شدت افزایش مقدار متان آزاد شده با زمان تقریباً ثابت است. آزاد شدن متان در طول فرایند تخلیه به صورت پیوسته انجام می‌گیرد. برای جاذب مرطوب، کل مقدار متان آزاد

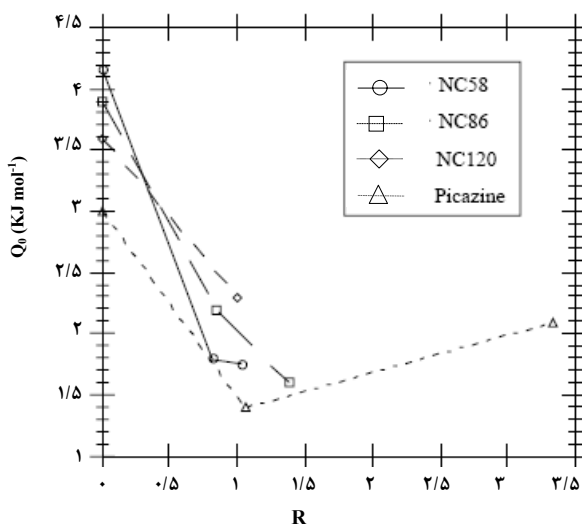
همانطور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، ماکزیمم اندازه حفره‌هایی که هیدراتها ابتدا در آنها تشکیل شده اند، یعنی در پایین ترین فشارهای ممکن برای جاذبهای کربنی اشباع، به سمت بی نهایت میل می‌کند. به عبارت دیگر چون فشار مورد نیاز برای تشکیل هیدرات در جاذبهای کربنی تقریباً همان فشار مورد نیاز برای تشکیل هیدرات در توده آب مایع بدون جاذب است، مقدار فشار مؤینگی اضافی در حالت اشباع به صفر میل می‌کند. در این حالت:

$$P_{fw} \approx P_f \& \Delta P \rightarrow 0$$

### ۳- فرایند پر و خالی شدن مخزن جاذبهای کربنی با گاز متان

فرایند پر شدن مخزن با فشار نسبتاً بالا شروع می‌شود و در آغاز فقط شامل انبساط گاز متان درون مخزن است. برای تشکیل هیدرات، دمای بستر جذب با استفاده از حمام آب سرد در حدود  $275\text{ K}$  نگاه داشته شده است دمای متان ورودی به مخزن، مساوی دمای محیط است و باعث افزایش دمای بستر جذب خواهد شد. اما به دلیل تاثیرات سرمایشی حمام آب، دمای بستر دوباره کاهش می‌یابد. پس از چند دقیقه با شروع تشکیل هیدرات، دمای بستر دوباره افزایش می‌یابد (حرارت نهان تشکیل هیدرات متان  $65/4\text{ (KJ/mol)}$  است) و به حدود  $279\text{ K}$  می‌رسد. ولی چون فشار تعادلی هیدرات متان با افزایش دما به شدت زیاد می‌شود، شدت

متوسط حرارت جذب با افزایش R به صورت خطی کاهش می‌یابد که نشان دهنده این است که با افزایش R حفره‌های عریض‌تر بیشتری در فرایند جذب شرکت کرده‌اند. به بیان دیگر، وجود آب بیشتر در جاذب، باعث دسترسی کمتر گاز به حفره‌های کوچکتر می‌شود. برای جاذبهای سری N هرچه کربن، فعالیت باشد، شیب نمودار کمتر می‌شود زیرا در کربن فعالیت روند کاهش دسترسی به کوچکترین حفره‌ها با افزایش، کندتر می‌شود و هر چه کربن، فعالیت باشد، جزء کمتری از آن را میکرو حفره‌ها تشکیل داده‌اند، در نتیجه هر چه کربن، فعالیت باشد، تاثیر نسبت رطوبت بر انرژی جذب کمتر خواهد شد.



شکل ۷- متوسط حرارت جذب متان در چندین جاذب کربنی به عنوان تابعی از نسبت رطوبت آنها [۱]

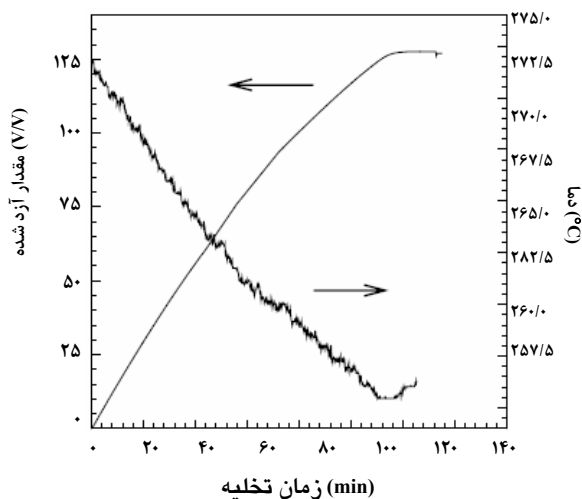
#### ۴- مدل پر و خالی شدن مخزن ذخیره حاوی جاذبهای کربنی با گاز متان:

سینتیک ذخیره شدن متان در مخزن از معادله کلی زیر پیروی می‌کند:

$$- \left[ \frac{\partial n_{CH_4}}{\partial t} \right] = K \cdot (n_{CH_4})^z \quad (4)$$

در این رابطه تعداد مولهای گاز متان در تماس با جاذب، t زمان، K ثابت سینتیکی و z پارامتری است که ممکن است به عنوان درجه واکنش گرفته شود، در حالی که شامل اثرات فرایند انتقال

شده تقریباً برابر با کل مقدار متان ورودی به مخزن است و آزادسازی گاز با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد. در حالی که برای جاذب خشک مقدار قابل توجهی از متان آزاد نمی‌شود و این از مزایای دیگر جاذب مرطوب در مقایسه با جاذب خشک است.



شکل ۶- تغییرات مقدار آزاد شدن متان و دمای بستر جذب در حین فرایند تخلیه [۵]

دمای بستر کربن مرطوب در طی فرایند تخلیه با افزایش مقدار متان آزاد شده به صورت پیوسته با زمان کاهش می‌یابد. پائین‌ترین دمای بستر جذب تقریباً ۲۵۹ K است (تقریباً ۱۶ K کاهش دما) که البته بر فرایند آزاد شدن متان تاثیری ندارد و این نشان می‌دهد که تجزیه هیدرات متان با کاهش مداوم فشار به صورت نیمه تمام متوقف نشده و به طور کامل انجام می‌گیرد. متوسط حرارت فرایند جذب Q را می‌توان از رابطه (۳) محاسبه کرد:

$$Q = b R_G T \quad (3)$$

در این رابطه  $R_G$  ثابت گاز، b یک پارامتر بی بعد و T دما می‌باشد. در شکل (۷) مقادیر حرارت جذب برای چهار کربن فعال در دو حالت خشک و مرطوب به عنوان تابعی از نسبت رطوبت، آورده شده است.

همان طور که در شکل مشاهده می‌شود، در حالت خشک ( $R=0$ ) هر چه کربن، فعال‌تر باشد حفره‌های عریض‌تری خواهد داشت و حرارت جذب آن کمتر است. به جز جاذب پیکازین، برای بقیه جاذبها



در فشار تشکیل هیدرات (کمی بیشتر از ۳/۵ MPa یعنی در شروع کریستالیزاسیون هیدرات)، سینتیک ذخیره شدن گاز بسیار آهسته‌تر می‌شود. نسبت رطوبت بیشتر، کاهش فشار تشکیل و سینتیک تشکیل را به همراه دارد.

#### ۵- بحث و نتیجه گیری

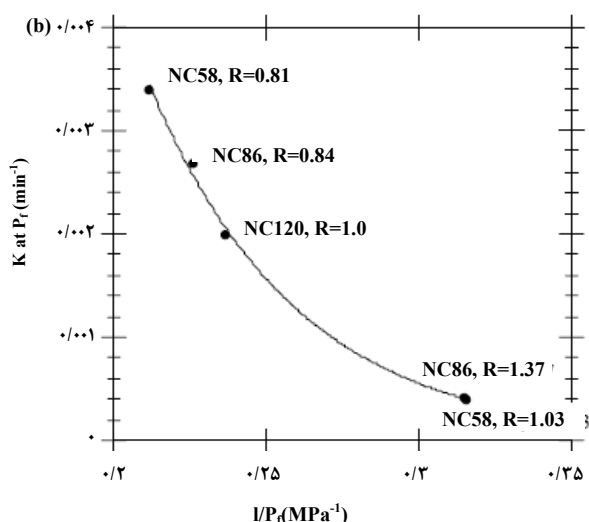
روش ANG، در صورت استفاده از جاذبی با قابلیت مقادیر مناسب جذب و آزاد سازی (به دلیل فشار ذخیره سازی پایین ANG در مقایسه با روش CNG) جایگزین بسیار مناسبی برای این روش است. به دلیل پایین بودن چگالی حجمی روش ANG، محققان و پژوهشگران به دنبال راهکارهایی برای افزایش چگالی ذخیره سازی در این روش می‌باشند. یکی از این راهکارها همراه کردن فرایند جذب سطحی با تشکیل هیدرات در جاذبهای مرطوب است. از عوامل موثر و مهم بر افزایش میزان جذب گاز توسط جاذب، مقدار گرمای آزاد شده در حین جذب است که هرچه ظرفیت حرارتی جاذب بیشتر باشد باعث می‌شود از افزایش دمای بستر در حین جذب کاسته شود. محققان در آزمایش‌ها و مطالعات انجام شده، در یافته‌اند که ظرفیت حرارتی جاذب مرطوب بیشتر از جاذب خشک است عامل موثر دیگر بر میزان جذب گاز، چگالی جاذب است. با مرطوب نمودن جاذب، چگالی آن نسبت به حالت خشک افزایش چشمگیری دارد، چنانکه در فشار ۸/۵ MPa مقدار جذب در کربن فعال سری ۱۲۰ (NC۱۲۰) به ۱۷۸ حجم گاز به ازای هر حجم از جاذب می‌رسد. بیشترین مقدار ذخیره سازی گاز طبیعی در جاذبهای مرطوب با نسبت رطوبت نزدیک به ۱ انجام شده است. به ازای درصد رطوبتهای بیشتر از این مقدار، مقدار ظرفیت کاهش می‌یابد. با استفاده از فعال‌کننده‌های سطحی و یا هیدرو تروپها می‌توان سرعت تشکیل و تجزیه هیدرات را در جاذبها افزایش داد و ظرفیت ذخیره سازی آنها را بهبود بخشید. برای آزاد سازی گاز محبوس شده درون هیدرات، بهتر است از کاهش فشار استفاده شود، زیرا روش افزایش دما از نظر اقتصادی، مناسب نیست.

جرم و انتقال حرارت نیز می‌باشد. در دمای ثابت با داشتن حجم مخزن تعداد مولهای متان متناسب با فشار خواهند بود. بنابراین اگر  $Z=1$ ، خواهیم داشت:

$$(P_{CH_4})^{eq} = P_{CH_4} e^{-Kt} \quad (5)$$

$P_{CH_4}$  و  $(P_{CH_4})^{eq}$ ، به ترتیب، فشار و فشار تعادلی در زمان  $t$  می‌باشند. این معادله در فشارهای کمتر و بیشتر از فشار تشکیل در هر دو فرایند جذب و تشکیل هیدرات، صادق است.

در شکل (۸) ثابتهای سینتیکی ذخیره شدن متان برای چندین جاذب کربنی با نسبتهای رطوبت مختلف به عنوان تابعی از فشار تعادلی نشان داده شده است. همان طور که دیده می‌شود در فشارهای کمتر از فشار تشکیل (در مرحله جذب فیزیکی) برای جاذب مرطوب، با افزایش فشار، تعادل به سرعت برقرار می‌شود. در حالی که برای کربن فعال‌های خشک، زمان مورد نیاز برای رسیدن به تعادل فقط حدود چند دقیقه است ( $K=0/1 \text{ min}^{-1}$ ). حضور آب باعث می‌گردد فرایند جذب به طور قابل توجهی کند شود. افزایش فشار به نفوذ و انحلال پذیری متان در آب کمک می‌کند و بنابراین باعث می‌شود پدیده جذب، سرعت بگیرد.



شکل ۸- ثابتهای سینتیکی در نسبت رطوبتهای متفاوت

برای چندین جاذب کربنی [۱]

## مراجع

- [1] Celzard A., Mareche J.F., "Optimal wetting of active carbons for methane hydrate formation", *Fuel*, 85, 957-966, (2006).
- [2] پیمان پاک ع., ساغری م., بازار عرضه و تقاضای فرآورده‌های حاصل از تبدیل گاز به مایع در آسیا در انتقال گاز طبیعی در انتقال گاز طبیعی، شبکه اطلاع رسانی نفت و انرژی (شانان)، (۱۳۸۷).
- [3] بهشتی م., شکیبایی ح., روشهای انتقال و تبدیل شیمیایی گاز طبیعی، مهندسی شیمی ایران، ۷۵-۵۷، (۱۳۸۵).
- [4] Perrin A., Celzard A., Mareche J.F., Furdin G "Improved methane storage capacities by sorption on active carbons", *Carbon*, 42, 1249-1256, (2004).
- [5] Zhou Y., Wang Y., Chen H., Zhou L., "Methane storage in wet activated Carbon: Studies on the charging/ discharging process", *Carbon*, 43, 2007-2012, (2005).
- [6] Chen G.J., Guo.T.M. "A new approach to gas modeling", *Chemical Engineering*, 71, 145-151, (1998).
- [7] Ganji H., Manteghian.M., SadaghianiZadeh. K., Omidkhah M.R., Rahimi-Mofrad H., "Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate stability and storage capacity", *Fuel*, 434-441, (2006).
- [8] Gnanendran N., Amin R., "The effect of hydrotropes on gas hydrate formation". *Petroleum Science and Engineering*, 40, 37-46, (2003).
- [9] Sun X., Mohanty K.K., "Kinetic simulation of methane hydrate formation and dissociation in porous media". *Chemical Engineering Science*, 61, 3476-3495, (2006).
- [10] Najibi H., Chapoy A., Tohidi B., "Methane/Natural gas storage and delivery capacity for activated carbons in dry and wet conditions", *Fuel*, 87, 7-13, (2008).
- [11] Claudio P., Ribeiro J.R., Paulo L.C., "Review: Modelling of hydrate formation kinetics: State of the art and future directions". *Chemical Engineering Science*, 63, 2007-2034, (2008).
- [12] Chen G.J., Sun. G.U., Guo T.M., "Modelling of the formation conditions of structure-H hydrates", *Fluid Phase Equilibria*, 204, 107-117, (2002).
- [13] Ridha F.N., Yunus R.M., Rashid M., Ismail A.F., "Thermal transient behavior of an ANG storage during dynamic charge phase at room temperature", *Applied Thermal Engineering*, 27, 55-62, (2007).