

رسالة محمد

بنام خداوند بخشنده مهربان



دانشکده مهندسی مکانیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی با استفاده از

معادله حالت AGA8

دانشجو: حمید رضا رهبری

استاد راهنما:

آقای دکتر محمود فرزانه گرد

استاد مشاور:

آقای دکتر شهرام هاشمی مرغزار

بهمن ۱۳۸۹

تشکر و سپاس

بدینوسیله بر خود لازم می‌دانم از زحمات بی‌دریغ و راهنمایی‌های دلسوزانه استاد ارجمند جناب آقای دکتر محمود فرزانه گرد که در انجام مراحل مختلف این پایان‌نامه همواره حقیر را مورد لطف و راهنمایی قرار دادند، تشکر و قدردانی نمایم.

این پایان‌نامه از حمایت مالی شرکت گاز استان سمنان برخوردار بوده است که بدینوسیله محقق مراتب تشکر و قدردانی خود را ابراز می‌دارد.

چکیده

در تحقیق حاضر، خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی با استفاده از معادله حالت AGA8، محاسبه شده است. گاز طبیعی ترکیبی از چندین هیدروکربن و عنصر گازی می باشد. بنابراین خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی، وابسته به خواص ترمودینامیکی اجزای تشکیل دهنده آن بوده و با تغییر ترکیب گاز طبیعی، خواص ترمودینامیکی آن نیز تغییر می کنند. برای اینکه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی را محاسبه نماییم، نیاز به معادله حالتی داریم که خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی را با توجه به اجزای آن، محاسبه نماید. معادله حالت AGA8 که توسط انجمن گاز آمریکا ارائه شده، با در نظر گرفتن خواص متقابلی اجزای گاز طبیعی در ترکیب مدل بسیار دقیقی برای محاسبه ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی، ارائه کرده است.

در این تحقیق، با مبنا قرار دادن معادله حالت AGA8 و با استفاده از روابط ترمودینامیکی مشخصی که بین اجزای یک ترکیب گازی برقرار است، خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی محاسبه شده است. محاسبات با داده های آزمایشگاهی معتبرسازی شده است. معتبرسازی محاسبات نشان می دهد که معادله حالت AGA8 از دقت قابل قبولی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی، برخوردار می باشد.

خواص ترمودینامیکی برای مناطق مختلف گازی ایران و تاثیر ترکیب گاز طبیعی بر روی خواص ترمودینامیکی بررسی شده است. همچنین، بعضی از فرآیندهای گاز طبیعی با استفاده از معادله حالت AGA8، شبیه سازی شده و تاثیر ترکیب گاز بر روی این فرآیندها، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

در نهایت نرم افزاری جهت محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی، ارائه شده است. با مشخص بودن دما، فشار و کسر مولی اجزای گاز طبیعی در مخلوط گاز، می توان با استفاده از نرم افزار طراحی شده، خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی را محاسبه نمود.

کلمات کلیدی:

گاز طبیعی - خواص ترمودینامیکی - معادله حالت AGA8 - روابط ترمودینامیکی

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱- محمود فرزانه گرد، حمید رضا رهبری ، بررسی عوامل موثر بر میزان پیمایش خودروهای گازسوز، مجله علمی - ترویجی مهندسی مکانیک، انجمن مهندسی مکانیک ایران.
- ۲- محمود فرزانه گرد، حمید رضا رهبری ، تاثیر ترکیب گاز طبیعی بر روی کار خالص خروجی در ایستگاههای تقلیل فشار گاز طبیعی، اولین کنفرانس علوم حرارتی ایران، ۱۹ و ۲۰ بهمن ۱۳۸۹ ، مشهد.
- ۳- محمود فرزانه گرد، حمید رضا رهبری ، بررسی تاثیر ترکیب گاز طبیعی مناطق مختلف ایران بر روی میزان پیمایش خودروهای گازسوز، اولین کنفرانس مدیریت و بهینه سازی انرژی، ۳۲ و ۳۳ مرداد ۱۳۸۹، تهران
- ۴- محمود فرزانه گرد، حمید رضا رهبری ، تاثیر شرایط ترمودینامیکی گاز طبیعی ذخیره شده در مخزن خودرو بر روی میزان پیمایش خودروهای گازسوز ، سومین کنفرانس و نمایشگاه بین المللی CNG، ۲۷ و ۲۹ شهریور ۱۳۸۹، تهران

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول : مقدمه
۱	۱-۱- اهمیت گاز طبیعی
۳	۲-۱- خواص ترمودینامیکی
۴	۳-۱- مروری بر تحقیقات گذشته معادلات حالت
۵	۱-۳-۱- معادلات حالت درجه سه
۵	۱-۳-۱-۱- معادله حالت واندروالس
۶	۲-۱-۳-۱- معادله حالت RK و SRK
۷	۳-۱-۳-۱- معادله حالت PR
۷	۴-۱-۳-۱- معادله حالت VPT
۹	۲-۳-۱- معادلات حالت نظیر به نظیر
۱۰	۳-۳-۱- معادلات حالت GERG
۱۰	۴-۳-۱- معادلات حالت دیگر
۱۱	۴-۱- هدف پایان نامه
	فصل دوم : معادله حالت AGA8 و محاسبه خواص ترمودینامیکی
۱۲	۱-۲- معادله حالت AGA8
۱۲	۱-۱-۲- مقدمه
۱۳	۲-۱-۲- شرح و بسط روش AGA8
۱۵	۳-۱-۲- عدم قطعیت

۱-۳-۱-۲- عدم قطعیت روش D.C.M	۱۵
۱-۳-۲- عدم قطعیت روش G.C.M	۱۶
۴-۱-۲- محاسبه ضریب تراکم پذیری با استفاده از D.C.M	۱۶
۱-۴-۱-۲- روابط ریاضی و معادلات مربوط به روش D.C.M	۱۶
۲-۴-۱-۲- روش حل معادلات مربوط به روش D.C.M	۱۹
۲-۲- بدست آوردن خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی	۲۰
۱-۲-۲- مقدمه	۲۰
۲-۲-۲- محاسبه خواص ترمودینامیکی	۲۲
۱-۲-۲-۲- محاسبه ظرفیت گرمایی مولار در حجم ثابت	۲۲
۲-۲-۲-۲- محاسبه ظرفیت گرمایی مولار در فشار ثابت	۲۶
۳-۲-۲-۲- محاسبه توان آیزنتروپیک	۲۸
۴-۲-۲-۲- محاسبه ضریب ژول - تامسون	۳۰
۵-۲-۲-۲- محاسبه سرعت صوت	۳۲
۶-۲-۲-۲- محاسبه آنتالپی	۳۴
۷-۲-۲-۲- محاسبه انرژی داخلی	۳۸
۸-۲-۲-۲- محاسبه آنتروپی	۳۹
۹-۲-۲-۲- محاسبه ارزش های حرارتی	۴۱
۱-۹-۲-۲-۲- محاسبه ارزش حرارتی اجزای گاز طبیعی	۴۲
۲-۹-۲-۲-۲- ارزش حرارتی بالای گاز طبیعی	۴۴

۴۴ ارزش حرارتی پایین گاز طبیعی ۳-۹-۲-۲-۲
۴۴ ارزش حرارتی حجمی ۴-۹-۲-۲-۲
۴۴ چگالی نسبی گاز طبیعی ۵-۹-۲-۲-۲
۴۵ شاخص ویبی ۶-۹-۲-۲-۲
۴۵ محاسبه ارزش حرارتی مولار گاز طبیعی ۷-۹-۲-۲-۲
۴۵ محاسبه ارزش حرارتی جرمی گاز طبیعی ۸-۹-۲-۲-۲
۴۶ محاسبه ارزش حرارتی حجمی گاز طبیعی ۹-۹-۲-۲-۲
۴۶ محاسبه چگالی نسبی ۱۰-۹-۲-۲-۲
۴۶ محاسبه شاخص ویبی ۱۱-۹-۲-۲-۲

فصل سوم : هیدراتهای گازی

۴۷ مقدمه ۱-۳
۴۸ تاریخچه ۲-۳
۴۹ ساختارهای کریستالی هیدراتهای گازی ۳-۳
۵۱ ساختار نوع I ۱-۳-۳
۵۲ ساختار نوع II ۲-۳-۳
۵۳ ساختار نوع H ۳-۳-۳
۵۴ مشخصات شبکه هیدرات ۴-۳
۵۸ مفهوم تعادل ۵-۳
۵۸ قانون فاز ۱-۵-۳

..... شرط تعادل	۳-۵-۲	۵۹
..... فوگاسیته و ضریب فوگاسیته	۳-۵-۳	۶۰
..... محاسبات تعادل فازی در سیستم های حاوی هیدرات گازی	۳-۶-۱	۶۱
..... فاز گاز (G)	۳-۶-۱	۶۱
..... فاز مایع غنی از آب (L _W)	۳-۶-۲	۶۱
..... فاز مایع غنی از هیدرو کربن (L _H)	۳-۶-۳	۶۱
..... فاز جامد (H)	۳-۶-۴	۶۲
..... فاز یخ (I)	۳-۶-۵	۶۲
..... مدل های پیش بینی شرایط تشکیل کریستال هیدرات	۳-۷-۱	۶۲
..... روش های تجربی	۳-۷-۱	۶۲
..... مدل های ترمودینامیکی	۳-۷-۲	۶۲
..... محاسبه فوگاسیته اجزاء در فاز بخار و مایع	۳-۸-۱	۶۳
..... معادله حالت برای مخلوط های گازی	۳-۸-۱	۶۴
..... محاسبه فوگاسیته	۳-۸-۲	۶۶
..... محاسبه فوگاسیته اجزاء در فاز هیدرات	۳-۹-۱	۶۸
..... محاسبه تبخیر ناگهانی	۳-۱۰-۱	۷۱
..... نحوه محاسبه فشار تعادلی	۳-۱۱-۱	۷۳

فصل چهارم : نتایج

..... معتبرسازی محاسبات	۴-۱	۷۴
-------------------------	-----	----

۱-۱-۴- معتبرسازی محاسبات ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی	۷۵
۱-۱-۱-۴- محاسبات ضریب تراکم پذیری Mix1	۷۵
۲-۱-۱-۴- محاسبات ضریب تراکم پذیری Mix2	۷۷
۲-۱-۴- معتبرسازی محاسبات چگالی گاز طبیعی	۸۰
۱-۲-۱-۴- محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG1	۸۰
۲-۲-۱-۴- محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG2	۸۱
۳-۲-۱-۴- محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG3	۸۲
۴-۲-۱-۴- محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG4	۸۴
۵-۲-۱-۴- محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG5	۸۴
۶-۲-۱-۴- محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG6	۸۵
۳-۱-۴- معتبرسازی محاسبات ظرفیت گرمایی در فشار ثابت	۸۷
۱-۳-۱-۴- محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای متان خالص	۸۷
۲-۳-۱-۴- محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix3	۸۸
۳-۳-۱-۴- محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix4	۸۹
۴-۳-۱-۴- محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix5	۹۰
۴-۱-۴- معتبرسازی محاسبات ضریب ژول - تامسون	۹۲
۱-۴-۱-۴- محاسبه ضریب ژول - تامسون برای متان خالص	۹۲
۲-۴-۱-۴- محاسبه ضریب ژول - تامسون برای مخلوط Mix3	۹۳
۳-۴-۱-۴- محاسبه ضریب ژول - تامسون برای مخلوط Mix4	۹۴

۹۶ ۴-۱-۵- معبرسازی محاسبات ظرفیت گرمایی در حجم ثابت
۹۷ ۴-۱-۶- معبرسازی محاسبات سرعت صوت
۹۸ ۴-۱-۶-۱- محاسبه سرعت صوت برای متان خالص
۹۸ ۴-۱-۶-۲- محاسبه سرعت صوت برای مخلوط Mix6
۹۹ ۴-۱-۶-۳- محاسبه سرعت صوت برای مخلوط Mix7
۱۰۱ ۴-۱-۶-۴- محاسبه سرعت صوت برای مخلوط Mix8 و Mix9
۱۰۴ ۴-۱-۶-۵- محاسبه سرعت صوت برای مخلوط Mix10
۱۰۶ ۴-۱-۷- معبرسازی محاسبات آنتالپی
۱۰۶ ۴-۱-۷-۱- افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت
۱۰۷ ۴-۱-۷-۱-۱- افزایش آنتالپی برای متان خالص
۱۰۸ ۴-۱-۷-۲- افزایش آنتالپی برای مخلوط دوتایی متان- اتان
۱۰۸ ۴-۱-۷-۳- افزایش آنتالپی برای مخلوط شبیه گاز طبیعی
۱۱۰ ۴-۱-۷-۲- افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی
۱۱۰ ۴-۱-۷-۲-۱- افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی برای متان خالص
 ۴-۱-۷-۲-۲- افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی برای مخلوط دوتایی متان - اتان
۱۱۲
۱۱۴ ۴-۱-۸- معبرسازی محاسبات انرژی داخلی
۱۱۸ ۴-۱-۹- معبرسازی محاسبات آنتروپی
۱۲۱ ۴-۱-۱۰- معبرسازی محاسبات هیدرات های گازی

۱۲۴ ۲-۴- محاسبه خواص ترمودینامیکی مناطق گازی ایران
۱۲۵ ۱-۲-۴- محاسبه سرعت صوت مناطق گازی ایران
۱۲۸ ۲-۲-۴- محاسبه آنتالپی مناطق گازی ایران
۱۳۰ ۳-۲-۴- محاسبه انرژی داخلی مناطق گازی ایران
۱۳۲ ۴-۲-۴- محاسبه آنتروپی مناطق گازی ایران
۱۳۴ ۵-۲-۴- محاسبه ارزش های حرارتی مناطق گازی ایران
۱۳۴ ۱-۵-۲-۴- ارزش حرارتی مولار مناطق مختلف
۱۳۵ ۲-۵-۲-۴- ارزش حرارتی جرمی مناطق مختلف
۱۳۷ ۳-۵-۲-۴- ارزش حرارتی حجمی مناطق مختلف
۱۳۸ ۴-۵-۲-۴- چگالی نسبی مناطق مختلف
۱۳۹ ۵-۵-۲-۴- شاخص ویی مناطق مختلف
۱۴۱ ۳-۴- معادلات استخراج شده برای محاسبه خواص ترمودینامیکی

فصل پنجم : نتیجه گیری و پیشنهادات

۱۴۴ ۱-۵- نتیجه گیری
۱۴۶ ۲-۵- پیشنهاداتی برای تحقیقات آینده

پیوست الف : طراحی نرم افزار و کاربردها

۱۴۷ الف-۱- طراحی نرم افزار
۱۵۳ الف-۲- کاربردها
۱۵۳ الف-۲-۱- میزان پیمایش خودروهای گازسوز

- الف-۲-۲- قابلیت کاردهی و کار خالص خروجی در ایستگاه‌های تقلیل فشار ۱۶۱
- مراجع ۱۶۸

فهرست شکل‌ها و نمودارها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱)- گاز طبیعی منبعی از انرژی برای کاربردهای مختلف	۲
شکل (۲-۱)- ضریب تراکم‌پذیری برای گازهای مختلف	۵
شکل (۱-۲)- محدوده خطا برای محاسبه ضریب تراکم‌پذیری با استفاده از روش AGA8	۱۵
شکل (۱-۲)- شماتیکی از تعریف ارزش حرارتی و فرآیندهای مربوط به آن	۴۲
نمودار (۱-۲)- ارزش حرارتی مولار برای اجزای گاز طبیعی در دمای 25°C	۴۳
شکل (۱-۳)- شبکه کریستالی هیدرات گازی	۴۸
شکل (۲-۳)- مسدود شدن خطوط انتقال گاز به علت تشکیل هیدرات	۴۹
شکل (۳-۳)- مولکول آب و تشکیل پیوند هیدروژنی	۵۰
شکل (۴-۳)- دوازده وجهی منتظم متشکل از مولکول‌های آب	۵۱
شکل (۵-۳)- ساختار نوع I متشکل از دوازده وجه پنج ضلعی و دو وجه شش ضلعی	۵۲
شکل (۶-۳)- ساختار نوع I کریستال هیدرات	۵۲
شکل (۷-۳)- ساختار نوع II متشکل از دوازده وجه پنج ضلعی و چهار شش ضلعی	۵۳
شکل (۸-۳)- ساختار نوع II کریستال هیدرات	۵۳
شکل (۹-۳)- واحدهای سازنده ساختار نوع H	۵۴
شکل (۱۰-۳)- ساختار کریستالی هیدرات‌های نوع H	۵۴

- شکل (۳-۱۱) - ساختار های مختلف کریستالی هیدرات و حفره های آنها ۵۵
- شکل (۳-۱۲) - اندازه مولکولهای مهمان مختلف و ساختار هیدرات تولیدی ۵۷
- شکل (۳-۱۳) - شماتیک مدل واندروالس - پلاتیو ۶۹
- شکل (۳-۱۴) - روند محاسبه فشار تعادلی هیدرات های گازی ۷۳
- نمودار (۴-۱) - ضریب تراکم پذیری برای مخلوط Mix1 بر حسب فشار و برای حالت های دما ثابت محاسبه شده به صورت آزمایشگاهی و معادله حالت AGA8 ۷۶
- نمودار (۴-۲) - درصد خطا برای محاسبه ضریب تراکم پذیری مخلوط Mix1 ۷۷
- نمودار (۴-۳) - ضریب تراکم پذیری برای مخلوط Mix2 بر حسب فشار و برای حالت های دما ثابت محاسبه شده به صورت آزمایشگاهی و معادله حالت AGA8 ۷۸
- نمودار (۴-۴) - درصد خطا برای محاسبه ضریب تراکم پذیری مخلوط Mix2 ۷۹
- نمودار (۴-۵) - درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG1 ۸۱
- نمودار (۴-۶) - درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG2 ۸۲
- نمودار (۴-۷) - چگالی گاز طبیعی NG3 بر حسب فشار و برای حالت های دما ثابت محاسبه شده به صورت آزمایشگاهی و معادله حالت AGA8 ۸۳
- نمودار (۴-۸) - درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG3 ۸۳
- نمودار (۴-۹) - درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG4 ۸۴
- نمودار (۴-۱۰) - درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG5 ۸۵
- نمودار (۴-۱۱) - درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG6 ۸۶
- نمودار (۴-۱۲) - درصد خطا برای محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای متان خالص ۸۸
- نمودار (۴-۱۳) - درصد خطا برای محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix3 ۸۹

- نمودار (۴-۱۴) - درصد خطا برای محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix4 ۹۰
- نمودار (۴-۱۵) - درصد خطا برای محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix5 ۹۱
- نمودار (۴-۱۶) - درصد خطا در محاسبه ضریب ژول - تامسون برای متان خالص ۹۳
- نمودار (۴-۱۷) - درصد خطا در محاسبه ضریب ژول - تامسون برای مخلوط Mix3 ۹۴
- نمودار (۴-۱۸) - درصد خطا در محاسبه ضریب ژول - تامسون برای مخلوط Mix4 ۹۵
- نمودار (۴-۱۹) - درصد خطا در محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای مخلوط متان - اتان .. ۹۷
- نمودار (۴-۲۰) - درصد خطا در محاسبه سرعت صوت برای متان خالص ۹۸
- نمودار (۴-۲۱) - درصد خطا در محاسبه سرعت صوت مخلوط Mix6 ۹۹
- نمودار (۴-۲۲) - سرعت صوت برای مخلوط Mix7 محاسبه شده از معادله حالت AGA8 و داده‌های آزمایشگاهی ۱۰۰
- نمودار (۴-۲۳) - درصد خطا برای محاسبه سرعت صوت مخلوط Mix7 ۱۰۰
- نمودار (۴-۲۴) - سرعت صوت برای مخلوط Mix8 محاسبه شده از روش AGA8 و داده‌های آزمایشگاهی ۱۰۱
- نمودار (۴-۲۵) - سرعت صوت برای مخلوط Mix8 محاسبه شده از روش AGA8 و داده‌های آزمایشگاهی ۱۰۲
- نمودار (۴-۲۶) - درصد خطا برای محاسبه سرعت صوت مخلوط Mix8 ۱۰۲
- نمودار (۴-۲۷) - سرعت صوت برای مخلوط Mix9 محاسبه شده از روش AGA8 و داده‌های آزمایشگاهی ۱۰۳
- نمودار (۴-۲۸) - سرعت صوت برای مخلوط Mix9 محاسبه شده از روش AGA8 و داده‌های آزمایشگاهی ۱۰۳
- نمودار (۴-۲۹) - درصد خطا برای محاسبه سرعت صوت مخلوط Mix9 ۱۰۴

- نمودار (۳۰-۴) - سرعت صوت برای مخلوط Mix10 محاسبه شده از روش AGA8 و داده های .. ۱۰۵
- نمودار (۳۱-۴) - درصد خطا برای محاسبه سرعت صوت مخلوط Mix10 ۱۰۵
- نمودار (۳۲-۴) - درصد خطا در محاسبه افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت برای متان خالص برحسب دمای ورودی ۱۰۷
- نمودار (۳۳-۴) - درصد خطا در محاسبه افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت برای مخلوطهای متان - اتان برحسب دمای ورودی ۱۰۸
- نمودار (۳۴-۴) - درصد خطا در محاسبه افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت برای مخلوط Mix11 برحسب فشار ۱۰۹
- نمودار (۳۵-۴) - افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت برای متان خالص برحسب دمای ورودی ۱۱۱
- نمودار (۳۶-۴) - درصد خطا در محاسبه افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت برای متان خالص برحسب دمای ورودی ۱۱۲
- نمودار (۳۷-۴) - افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی برای مخلوطهای دوتایی متان- اتان ۱۱۳
- نمودار (۳۸-۴) - درصد خطا در محاسبه افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی برای مخلوطهای دوتایی متان - اتان برحسب دمای ورودی ۱۱۳
- نمودار (۳۹-۴) - انرژی داخلی برای متان خالص بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت ۱۱۵
- نمودار (۴۰-۴) - درصد خطا در محاسبات انرژی داخلی برای متان خالص ۱۱۵
- نمودار (۴۱-۴) - انرژی داخلی برای متان خالص بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت ۱۱۶
- نمودار (۴۲-۴) - درصد خطا در محاسبات انرژی داخلی برای متان خالص ۱۱۷
- نمودار (۴۳-۴) - آنتروپی برای متان خالص بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت ۱۱۸
- نمودار (۴۴-۴) - درصد خطا در محاسبات آنتروپی برای متان خالص ۱۱۹

عنوان

صفحه

- نمودار (۴-۴۵) - آنتروپی برای متان خالص بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت ۱۲۰
- نمودار (۴-۴۶) - درصد خطا در محاسبات آنتروپی برای متان خالص ۱۲۰
- نمودار (۴-۴۷) - نمودار تعادلی دما-فشار برای متان خالص ۱۲۱
- نمودار (۴-۴۸) - نمودار تعادلی دما-فشار برای مخلوط‌های متان-اتان ۱۲۲
- نمودار (۴-۴۹) - نمودار تعادلی دما-فشار برای مخلوط‌های متان-پروپان ۱۲۳
- نمودار (۴-۵۰) - نمودار تعادلی دما-فشار برای مخلوط متان-نیتروژن ۱۲۳
- شکل (۴-۵۱) - وزن مولکولی برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران ۱۲۵
- نمودار (۴-۵۲) - سرعت صوت برای گاز طبیعی پالایشگاه خانگیران برای حالت‌های دما ثابت و بر حسب فشار ۱۲۵
- نمودار (۴-۵۳) - سرعت صوت برای گاز طبیعی منطقه گشو برای حالت‌های دما ثابت و بر حسب فشار ۱۲۶
- نمودار (۴-۵۴) - سرعت صوت برای گاز طبیعی مناطق مختلف بر حسب فشار و در دمای ثابت ۲۵۰ کلوین ۱۲۷
- نمودار (۴-۵۵) - سرعت صوت برای گاز طبیعی مناطق مختلف بر حسب فشار و در دمای ثابت ۳۵۰ کلوین ۱۲۷
- نمودار (۴-۵۶) - آنتالپی گاز طبیعی بر حسب فشار در برای حالت‌های دما ثابت برای حوزه گازی کنگان ۱۲۸
- نمودار (۴-۵۷) - آنتالپی گاز طبیعی مناطق مختلف بر حسب فشار و در حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین ۱۲۹
- نمودار (۴-۵۸) - آنتالپی گاز طبیعی مناطق مختلف بر حسب فشار و در حالت دما ثابت ۳۵۰ کلوین ۱۲۹

عنوان

صفحه

- نمودار (۴-۵۹) - انرژی داخلی گاز طبیعی بر حسب فشار در برای حالت‌های دما ثابت برای حوزه گازی کنگان ۱۳۰
- نمودار (۴-۶۰) - انرژی داخلی گاز طبیعی مناطق مختلف بر حسب فشار و در حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین ۱۳۱
- نمودار (۴-۶۱) - انرژی داخلی گاز طبیعی مناطق مختلف بر حسب فشار و در حالت دما ثابت ۳۵۰ کلوین ۱۳۱
- نمودار (۴-۶۲) - آنتروپی گاز طبیعی بر حسب فشار در حالت‌های دما ثابت برای حوزه گازی کنگان ۱۳۲
- نمودار (۴-۶۳) - آنتروپی گاز طبیعی مناطق مختلف بر حسب فشار و در حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین ۱۳۳
- نمودار (۴-۶۴) - آنتروپی گاز طبیعی مناطق مختلف بر حسب فشار و در حالت دما ثابت ۳۵۰ کلوین ۱۳۳
- نمودار (۴-۶۵) - ارزش حرارتی بالای مولار برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران ۱۳۴
- نمودار (۴-۶۶) - ارزش حرارتی پایین مولار برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران ۱۳۵
- نمودار (۴-۶۷) - ارزش حرارتی بالای جرمی برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران ۱۳۶
- نمودار (۴-۶۸) - ارزش حرارتی پایین جرمی برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران ۱۳۶
- نمودار (۴-۶۹) - ارزش حرارتی بالای حجمی برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران ۱۳۷
- نمودار (۴-۷۰) - ارزش حرارتی پایین حجمی برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران ۱۳۸
- نمودار (۴-۷۱) - چگالی نسبی برای گاز طبیعی مناطق مختلف ایران ۱۳۹
- نمودار (۴-۷۲) - شاخص ویبی (بالا) برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران ۱۴۰
- نمودار (۴-۷۳) - شاخص ویبی (پایین) برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران ۱۴۰

عنوان

صفحه

- شکل (الف-۱) - شماتیکی از ورودی ها و خروجی های نرم افزار محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی ۱۴۸
- شکل (الف-۲) - ورودی کسر مولی اجزای گاز طبیعی در نرم افزار طراحی شده ۱۴۹
- شکل (الف-۳) - ورودی دما و فشار و محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی در نرم افزار طراحی شده ۱۵۰
- شکل (الف-۴) - محاسبه ارزش های حرارتی گاز طبیعی و خواص وابسته به آنها در نرم افزار طراحی شده ۱۵۱
- شکل (الف-۵) - محاسبه فشار تعادلی هیدرات های گاز طبیعی در نرم افزار طراحی شده ۱۵۲
- شکل (الف-۶) - شکل شماتیکی از میزان پیمایش یک خودرو گازسوز ۱۵۴
- شکل (الف-۷) - سیکل حرکت MVEG-95 ۱۵۵
- نمودار (الف-۱) - ارزش حرارتی جرمی گاز طبیعی مناطق مختلف ایران برای محاسبه میزان پیمایش ۱۵۸
- نمودار (الف-۲) - مقدار جرم سوخت مورد نیاز برای ۱۰۰ کیلومتر پیمایش و برای گاز طبیعی مناطق مختلف ۱۵۹
- نمودار (الف-۳) - مقدار جرم گاز طبیعی ذخیره شده در مخزن خودرو و برای مناطق مختلف ۱۶۰
- نمودار (الف-۴) - میزان پیمایش خودرو برای گاز طبیعی مناطق مختلف ایران ۱۶۱
- شکل (الف-۸) - فرآیندهای انجام شده در یک ایستگاه تقلیل فشار با شیر اختناق ۱۶۲
- شکل (الف-۹) - فرآیندهای انجام شده در یک ایستگاه تقلیل فشار با توربین انبساطی ۱۶۳
- نمودار (الف-۵) - دمای پیش گرم کردن گاز طبیعی بر حسب فشار ورودی به ایستگاه تقلیل فشار با شیر اختناق و برای گاز طبیعی مناطق مختلف ۱۶۵

- نمودار (الف-۶)- اگزرژی گاز طبیعی بر حسب فشار ورودی به ایستگاه و برای گاز طبیعی مناطق مختلف (دبی جرمی واحد) ۱۶۶
- شکل (الف-۱۰)- نمودار محاسبه دمای پیش گرم کردن گاز طبیعی در ایستگاه تقلیل فشار با توربین انبساطی ۱۶۶
- نمودار (الف-۸)- کار خالص خروجی بر حسب فشار ورودی به ایستگاه تقلیل فشار با توربین انبساطی و برای گاز طبیعی مناطق مختلف (دبی جرمی واحد) ۱۶۷
- نمودار (الف-۷)- دمای پیش گرم کردن گاز طبیعی بر حسب فشار ورودی به ایستگاه تقلیل فشار با توربین انبساطی و برای گاز طبیعی مناطق مختلف ۱۶۸

فهرست جداول

- جدول (۱-۱)- میزان منابع و درصد کل ذخایر گاز طبیعی پنج کشور اول دنیا ۲
- جدول (۲-۱)- ضرایب مربوط به معادله حالت VPT ۸
- جدول (۱-۲) - محدوده مجاز مورد استفاده برای روش AGA8 ۱۴
- جدول (۱-۳)- مشخصات شبکه های مختلف کریستالی هیدرات ۵۶
- جدول (۲-۳)- نسبت اندازه مولکول های مهمان به اندازه حفره ها در ساختارهای I ، II و H ۵۶
- جدول (۱-۴)- درصد مولی ترکیبات مورد استفاده در محاسبات ضریب تراکم پذیری ۷۵
- جدول (۲-۴)- درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) در محاسبات ضریب تراکم پذیری ۷۹
- جدول (۳-۴) - درصد مولی ترکیبات مورد استفاده در محاسبات چگالی گاز طبیعی ۸۰
- جدول (۴-۴)- درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) در محاسبات چگالی ۸۶
- جدول (۵-۴) - درصد مولی ترکیبات مورد استفاده در محاسبات ظرفیت گرمایی در فشار ثابت ... ۸۷

جدول (۴-۶) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) در محاسبات ظرفیت گرمایی در فشار ثابت	۹۲
جدول (۴-۷) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) در محاسبات ضریب ژول - تامسون	۹۵
جدول (۴-۸) - نوع ترکیب و درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) در محاسبات ظرفیت گرمایی در حجم ثابت	۹۶
جدول (۴-۹) - درصد مولی ترکیبات بکار رفته در محاسبات سرعت صوت	۹۷
جدول (۴-۱۰) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) در محاسبات سرعت صوت	۱۰۶
جدول (۴-۱۱) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) برای محاسبات افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت	۱۱۰
جدول (۴-۱۲) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) برای محاسبات افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی	۱۱۴
جدول (۴-۱۳) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) برای محاسبات انرژی داخلی برای متان خالص	۱۱۷
جدول (۴-۱۴) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) برای محاسبات آنتروپی برای متان خالص	۱۱۹
جدول (۴-۱۵) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) در محاسبات تعادلی هیدرات	۱۲۴
جدول (۴-۱۶) - درصد مولی اجزای گاز طبیعی مناطق مختلف ایران	۱۲۴
جدول (۴-۱۷) - درصد انحراف مطلق میانگین محاسبات چگالی با استفاده از روابط ارائه شده	۱۴۲
جدول (۴-۱۸) - درصد انحراف مطلق میانگین محاسبات آنتالپی با استفاده از روابط ارائه شده	۱۴۲
جدول (۴-۱۹) - درصد انحراف مطلق میانگین محاسبات انرژی داخلی با استفاده از روابط ارائه شده	۱۴۳

عنوان

صفحه

جدول (الف-۱)- مشخصات خودرو مورد بررسی ۱۵۷

جدول (الف-۲)- درصد مولی اجزای گاز طبیعی مناطق مختلف ایران برای محاسبه میزان پیمایش

..... ۱۵۸

فهرست علائم

B = ضریب دوم ویریا	H = ارزش حرارتی جرمی
C_p = ظرفیت حرارتی در فشار ثابت	H_m = ارزش حرارتی مولار
C_v = ظرفیت حرارتی در حجم ثابت	H_v = ارزش حرارتی حجمی
h = آنتالپی	$Wobbe\ Index$ = ثابت وبی
K = پارامتر اندازه	f = فوگاسیته
K_{ij} = پارامتر برهمکنش اجزاء	φ = ضریب فوگاسیته
M_w = وزن مولکولی	μ_{JT} = ضریب ژول - تامسون
N = تعداد اجزای گاز طبیعی	AAPD = درصد انحراف مطلق میانگین
n = تعداد داده های آزمایشگاهی	EOS = معادله حالت
P = فشار	AGA8 = انجمن گاز آمریکا، گزارش شماره ۸
R = ثابت جهانی گازها	
s = آنتروپی	
T = دما	
Sos = سرعت صوت	
u = انرژی داخلی	
x = کسر مولی اجزاء	
Z = ضریب تراکم پذیری	
ρ_m = دانسیته مولار	
ρ_r = دانسیته کاهیده	
γ = وزن نسبی	
v_m = حجم مخصوص مولار	

فصل اول

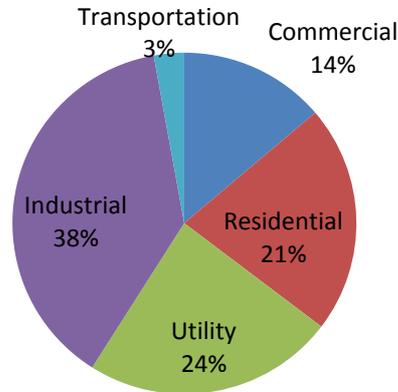
مقدمه

۱-۱- اهمیت گاز طبیعی

گاز طبیعی یکی از انواع سوخت‌ها می‌باشد که به طور کاملاً طبیعی و از منابع مشخص بدست می‌آید. این گاز، ترکیبی از چندین ماده آلی و غیر آلی می‌باشد که معمولاً درصد مواد غیر آلی در اجزای گاز طبیعی کمتر از مواد آلی می‌باشند. دسترس پذیری آسان و از همه مهمتر پاک بودن و انتشار پایین گازهای گلخانه‌ای در هنگام سوختن، گاز طبیعی را به عنوان یک سوخت جایگزین در دنیا مطرح کرده که استفاده از آن به سرعت در حال گسترش می‌باشد.

گاز طبیعی به عنوان یک منبع انرژی، کاربردهای گوناگونی دارد. این کاربردها شامل: مصارف تجاری، صنعتی، اقتصادی، حمل و نقل و صنایع همگانی می‌باشد. شکل (۱-۱)، کاربرد گاز طبیعی را در مصارف مختلف دنیا تا پایان سال ۲۰۰۸ میلادی نشان می‌دهد [۱]. با توجه به شکل (۱-۱)، بیشترین

مصرف گاز طبیعی در کاربردهای صنعتی بوده و کمترین استفاده از آن به صنایع حمل و نقل مربوط می باشد.



شکل (۱-۱) - گاز طبیعی منبعی از انرژی برای کاربردهای مختلف

کشور عزیزمان ایران، با داشتن منابع عظیم گاز طبیعی، حدوداً دارای ۱۶٪ از کل ذخایر گاز طبیعی دنیا را دارا می باشد. ایران از این حیث دومین کشور از لحاظ داشتن منابع گاز طبیعی دنیا می باشد. جدول (۱-۱)، سهم ۵ کشور اول دنیا را از نظر ذخایر گاز طبیعی و میزان منابع گاز طبیعی در دنیا نشان می دهد. با توجه به غنی بودن منابع گاز طبیعی در کشورمان ایران، استفاده از گاز طبیعی در کاربردهای مختلف گسترش چشمگیری داشته است. گسترش استفاده از گاز طبیعی در بخش حمل و نقل، مصارف خانگی و صنعتی، بسیار چشمگیر بوده است. با توجه به توضیحات داده شده، لزوم مطالعه و تحقیق در زمینه گاز طبیعی امری لازم و غیر قابل اجتناب می باشد.

جدول (۱-۱) - میزان منابع و درصد کل ذخایر گاز طبیعی پنج کشور اول دنیا

کشور	تریلیون فوت مکعب	درصد جهانی
روسیه	۱۵۷۶/۸	۲۵/۲٪
ایران	۹۸۱/۸	۱۵/۷٪
قطر	۹۰۴/۱	۱۴/۴٪
عربستان سعودی	۲۵۳	۴٪
امارت متحده عربی	۲۱۵/۱	۳/۴٪
جمع ۵ کشور اول دنیا	۳۹۳۰/۷	۶۳٪
کل جهان	۶۲۶۳/۳	۱۰۰٪

۱-۲- خواص ترمودینامیکی

برای آنکه فرآیندهای تولید و انتقال گاز طبیعی را تجزیه و تحلیل کنیم نیازمند خواصی از گاز طبیعی هستیم که به خواص ترمودینامیکی^۱ معروف هستند. خواص ترمودینامیکی نشان دهنده حالت یک سیستم در یک فرآیند ترمودینامیکی می باشند. در حالت کلی و برای یک ماده خالص با مشخص بودن دو خاصیت ترمودینامیکی مستقل از هم، می توان حالت ماده مورد نظر را مشخص کرد. برای ترکیباتی مانند گاز طبیعی علاوه بر مشخص بودن دو خاصیت ترمودینامیکی مستقل از هم، به ترکیب گاز طبیعی یا به عبارتی درصد مولی اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی در مخلوط گاز، برای مشخص شدن حالت ترکیب مورد نظر و محاسبه خواص ترمودینامیکی، نیاز داریم.

گاز طبیعی مخلوطی از چندین گاز مختلف با خواص متفاوت می باشد. بنابراین خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی به شدت وابسته به خواص اجزای تشکیل دهنده آن، می باشد. بنابراین، با تغییر ترکیب گاز طبیعی، خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی نیز تغییر می کنند. ترکیب گاز طبیعی، با توجه به منطقه مورد نظر، شرایط آب و هوایی و عوامل دیگر، تغییر می کند. بنابراین ممکن است در یک کشور، گازهای طبیعی دارای ترکیبات مختلفی باشند.

با توجه مطالب گفته شده، نمی توان برای گاز طبیعی مانند مواد خالص جدولی از خواص ترمودینامیکی ارائه کرده و در صورت لزوم از آنها استفاده کرد. برای گاز طبیعی باید دنبال راهکاری باشیم که بتوان خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی را با توجه به ترکیب آن و برای ترکیبات گوناگون، محاسبه نماییم.

برای محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی، دو روش اصلی وجود دارد: ۱- استفاده از روش های آزمایشگاهی، ۲- استفاده از معادلات حالت. روش های آزمایشگاهی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی از دقت بالایی برخوردار می باشند. اما تعدادی از خواص ترمودینامیکی مانند: آنترپی^۲، آنتالپی^۳ و انرژی داخلی^۴، قابل اندازه گیری نبوده و بنابراین با استفاده از روش های آزمایشگاهی نمی توان آنها را محاسبه نمود. همچنین هزینه بالا و دشواری نصب و تجهیز وسایل برای آزمایش، از دیگر عوامل برای محدود بودن استفاده از روش های آزمایشگاهی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی، می باشند.

^۱-Thermodynamics properties

^۲- Entropy

^۳- Enthalpy

^۴- Internal energy

با استفاده از معادلات حالت، می توان تمامی خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی را با دقت قابل قبول و با صرف هزینه ناچیز و وقت اندک، محاسبه نمود. بنابراین، استفاده از معادلات حالت برای محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی، در طی سالیان اخیر گسترش چشمگیری داشته است.

۳-۱- مروری بر تحقیقات گذشته معادلات حالت

معادله حالت، رابطه بین دما، فشار و حجم را برای یک ماده دلخواه، بیان می کند. ساده ترین معادله حالت، معادله حالت گاز ایده آل بوده که به صورت زیر تعریف می شود:

$$Pv_m = RT \quad (1-1)$$

جائیکه در معادله (۱-۱)، P فشار، v_m حجم مخصوص مولار، T دما و R ثابت جهانی گازها، می باشند. معادله حالت گاز ایده آل برای مواقعی که گاز طبیعی در فشارهای پایین و دماهای بالا قرار دارد، تطابق خوبی با داده های آزمایشگاهی داشته و می توان از آن استفاده کرد. معادله حالت گاز ایده آل به خاطر سادگی بسیار پرکاربرد می باشد. از این معادله حالت، در فشارهای بالا و دماهای پایین، به علت خطای بالا محاسبات نمی توان استفاده کرد. یکی از سوال های اصلی محققان در زمینه معادلات حالت، پیدا کردن معادله ای بود که بتوان در دماهای پایین و مخصوصاً در فشارهای بالا، از آن استفاده نمود. در سال ۱۸۷۳ میلادی واندروالس، برای اولین بار ضریب تراکم پذیری^۵ را تعریف نمود. با توجه به مطالعات واندوالس، ضریب تراکم پذیری به صورت زیر تعریف شده است:

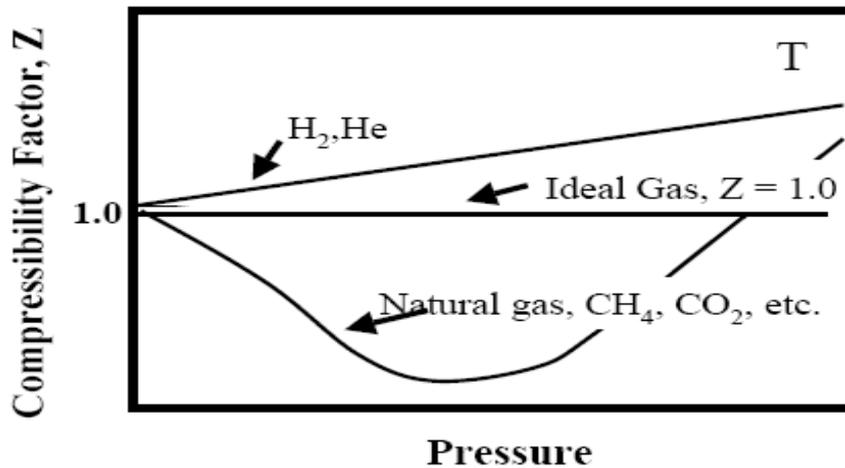
$$Z = \frac{V_{Real}}{V_{Ideal}} \quad (2-1)$$

در رابطه (۲-۱)، Z ضریب تراکم پذیری، V_{Real} حجم گاز در حالت واقعی و V_{Ideal} حجم گاز در حالت ایده آل بدست آمده از رابطه (۱-۱)، می باشند [۲]. رابطه (۲-۱) را می توان به صورت زیر هم نوشت:

$$Z = \frac{Pv_m}{RT} \quad (3-1)$$

⁵- Compression factor

با توجه به رابطه (۳-۱) برای ضریب تراکم پذیری، این ضریب برای گازهای ایده آل مساوی یک و برای گازهای واقعی می تواند مقادیر کوچکتر و یا بزرگتر از یک را نیز، اختیار کند. شکل (۲-۱)، ضریب تراکم پذیری را برای گازهای مختلف، نشان می دهد.



شکل (۲-۱) - ضریب تراکم پذیری برای گازهای مختلف

با توجه به اصلاحات و تصحیحات واندروالس بر روی معادله حالت گاز ایده آل و معرفی ضریب تراکم پذیری، مطالعات فراوانی بر روی معادلات حالت انجام شده و روش های مختلفی برای محاسبه ضریب تراکم پذیری، ارائه گردیده است.

۱-۳-۱- معادلات حالت درجه سه

بخش مهمی از معادلات حالت ارائه شده در زمینه محاسبه ضریب تراکم پذیری موسوم به معادلات حالت درجه سه^۶، می باشند. در این معادلات برای محاسبه ضریب تراکم پذیری نیازمند، حل یک معادله درجه سه از ضریب تراکم پذیری، می باشیم.

۱-۱-۳-۱- معادله حالت واندروالس

اولین معادله حالت درجه سه توسط واندروالس، به صورت زیر ارائه گردیده است [۲]:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (۴-۱)$$

^۶-Cubic Equation of State (EOS)

جائیکه در رابطه (۴-۱)، ضرایب a و b ، نماینده جاذبه و دافعه بین مولکولهای گاز می باشند. این دو ثابت با استفاده از اعمال شرایط نقطه بحرانی^۷، محاسبه می شوند:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad (۵-۱)$$

با اعمال شرایط نقطه بحرانی بر روی رابطه (۴-۱)، ضرایب a و b ، به صورت زیر تعیین می گردند:

$$a = \frac{27R^2T_C^2}{64P_C} \quad (۶-۱)$$

$$b = \frac{RT_C}{8P_C} \quad (۷-۱)$$

در معادلات (۶-۱) و (۷-۱)، T_C دمای نقطه بحرانی و P_C فشار نقطه بحرانی می باشند.

۱-۳-۱-۲- معادله حالت RK و SRK

این معادلات حالت درجه سه، شکل بهبود یافته ای از معادله حالت واندروالس می باشند. در سال ۱۹۴۹ میلادی، Redlich و Kwong، ضریب جاذبه را در معادله واندروالس بهبود دادند [۳]. همچنین در سال ۱۹۷۲ میلادی، Soave ثابت جاذبه را در معادله RK، تابعی از دما کرده و معادله RK را بهبود بخشید. این معادله به RKS، معروف گردیده است [۴]. شکل کلی این معادلات به صورت زیر می باشد:

$$\left(P + \frac{a(T)}{v(v+b)}\right)(v-b) = RT \quad (۸-۱)$$

ضریب $a(T)$ در رابطه (۸-۱)، به صورت زیر تعریف می شود:

$$a(T) = a_e \alpha(T) \quad (۹-۱)$$

ضریب a_e در رابطه (۱۰-۱)، برای هر دو معادله حالت RK و RKS یکسان و به صورت زیر تعریف شده است.

$$a_e = 0.42748 \frac{R^2T_C^2}{P_C} \quad (۱۰-۱)$$

⁷-Critical point conditions

ضریب $\alpha(T)$ در رابطه (۱۰-۱)، برای هر دو معادله حالت RK و RKS، به صورت زیر تعریف شده است:

$$\alpha(T) = \frac{1}{\sqrt{T}} \text{ For RK EOS} \quad (11-1)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{0.5} \right) \right]^2 \text{ For RKS EOS} \quad (12-1)$$

جائیکه در رابطه (۱۲-۱)، m تابعی از آسنتریک فاکتور^۸، بوده که به صورت زیر تعریف شده است:

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.175\omega^2 \quad (13-1)$$

در رابطه (۱۳-۱)، ω آسنتریک فاکتور می باشد.

۳-۱-۳-۱- معادله حالت PR

در سال ۱۹۷۶ میلادی، Peng و Robinson، شکل بهبود یافته‌ای از معادله حالت RK را ارائه کردند [۵]. آنها پارامتر جاذبه را در معادله حالت بهبود داده و معادله‌ای خود را به صورت زیر ارائه کردند:

$$\left(P + \frac{a(T)}{(v^2 + 2bv - b^2)} \right) (v - b) = RT \quad (14-1)$$

با اعمال شرایط نقطه بحرانی، ضرایب a و b ، به صورت زیر تعیین می گردند:

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \quad (15-1)$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_C}{P_C} \quad (16-1)$$

۴-۱-۳-۱- معادله حالت VPT

در سال ۱۹۹۰ میلادی، Valderrama شکلی کلی را برای یکی از معادلات حالت درجه سه، که توسط Teja و Patel ارائه شده بود، بسط و گسترش داد. این معادله حالت به معادله حالت VPT، معروف

^۸- Acentric factor

گردیده است [۶]. معادله حالت VPT در دسته معادلات درجه سه همراه با سه ثابت قرار گرفته که شکل کلی آنها به صورت زیر می باشد:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + Uv + W} \quad (17-1)$$

ضرایب رابطه (۱۷-۱)، در جدول (۲-۱) آورده شده اند.

جدول (۲-۱) - ضرایب مربوط به معادله حالت VPT

Equation	Value
U	$b + c$
W	$-bc$
Ω_a	$0.66121 - 0.79105Z_C$
Ω_b	$0.02207 + 0.20868Z_C$
Ω_c	$0.57765 - 1.8708Z_C$
$\alpha(T)$	$\left[1 + m \left(1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{0.5} \right) \right]^2$
m	$0.46283 + 3.5823(\omega Z_C) + 8.1941Z_C(\omega Z_C)^2$

در جدول (۲-۱)، Z_C ضریب تراکم پذیری در نقطه بحرانی می باشد. همچنین ضرایب a ، b و c ، با استفاده از روابط زیر محاسبه می شوند [۶]:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \alpha(T) \quad (18-1)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_C}{P_C} \quad (19-1)$$

$$c = \Omega_c \frac{RT_C}{P_C} \quad (20-1)$$

معادلات درجه سه، به طور گسترده در صنایع گاز طبیعی استفاده می شوند. یکی از دلایل استفاده از معادلات حالت سه، آسان بودن شکل معادله برای محاسبه ضریب تراکم پذیری می باشد. اما، به علت دقت پایین در محاسبه خواص ترمودینامیکی، کاربرد معادلات حالت درجه سه برای مخلوط های پیچیده مانند گاز طبیعی، کاهش پیدا کرده است.

۱-۳-۲- معادلات حالت نظیر به نظیر

معادلات حالت نظیر به نظیر^۹ در حالت کلی بر مبنای شرایط حالت نظیر به نظیر که بین دو سیال وجود دارد، ارائه شده است [۷]. شکل کلی این نوع معادلات که موسوم به ECS می‌باشند، به صورت زیر ارائه شده است:

$$Z^r = \frac{Pv}{RT} - 1 = F(V^*, T^*) \quad (21-1)$$

در رابطه (۲۱-۱)، Z^r تابع انحراف ضریب تراکم‌پذیری^{۱۰}، V^* حجم بی‌بعد و T^* دمای بی‌بعد، می‌باشند. جزئیات مربوط به این روش در مرجع [۷] آورده شده است.

McCarthy [۷]، با استفاده از معادلات حالت ECS، خواص ترمودینامیکی را برای مخلوط محاسبه کرده است. او خواص ترمودینامیکی دو مخلوط دوتایی، متان-نیتروژن و متان-اتان را با استفاده از این مدل پیش‌بینی کرده است. Estela-Urbe و Trusler [۸]، با استفاده از معادله حالت ECS، خواص ترمودینامیکی را برای مخلوط‌های مختلف محاسبه کرده‌اند. آنها با در نظر گرفتن اینکه گاز طبیعی ترکیبی از ۱۲ ترکیب عمده دوتایی می‌باشد، ضریب تراکم‌پذیری و سرعت صوت^{۱۱} را برای گاز طبیعی، محاسبه کرده‌اند. درصد خطای محاسبات آنها نسبت به داده‌های تجربی بین $\pm 0.036\%$ ، گزارش شده است. Estela-Urbe و همکاران [۹]، با مبنا قرار دادن معادله حالت ECS، دو روش بهینه برای محدوده‌های متفاوتی از دما و فشار ارائه کرده‌اند. آنها چگالی و سرعت صوت را با استفاده از دو مدل ارائه شده برای ۱۹ ترکیب دوتایی محاسبه کرده‌اند. درصد انحراف مطلق میانگین^{۱۲} محاسبات آنها برای چگالی 0.03% و 0.12% و برای محاسبات سرعت صوت 0.16% و 0.03% ، نسبت به داده‌های آزمایشگاهی، گزارش شده است. معادله حالت ECS، برای محاسبه خواص ترمودینامیکی ترکیبات دوتایی، بسار مفید هستند. به همین دلیل، معمولاً از آنها برای محاسبه خواص ترمودینامیکی ترکیبات پیچیده‌ای مانند گاز طبیعی با کسرهای مولی بالا، استفاده نمی‌شود.

⁹- Extended Corresponding States (ECS)

¹⁰-Residual compression factor function

¹¹-Speed of Sound

¹²-Average Absolute Percent Deviation(AAPD)

۱-۳-۳- معادلات حالت GERG

Jaeschke و همکاران [۱۰]، در سال ۱۹۸۹ میلادی، معادله حالتی را برای محاسبه ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی برای موسسه GERG، ارائه کردند. این معادله حالت برای محاسبه ضریب تراکم پذیری مخلوط گاز طبیعی در مصارف انتقال، کاربرد فراوانی داشت. Kunz و همکاران [۱۱]، در سال ۲۰۰۴ میلادی، معادله حالتی را در محدوده گسترده‌ای از دما و فشار برای گاز طبیعی و به سفارش موسسه GERG ارائه کرده‌اند. معادله آنها به شکل تابعی از انرژی هلمهولتز^{۱۳}، می‌باشد. این مدل، به صورت بسیار گسترده برای میردها و گاز طبیعی، کاربرد دارد.

۱-۳-۴- معادلات حالت دیگر

در سال ۱۹۹۹ میلادی، Neubauer و همکاران [۱۲]، با استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو و با استفاده از اثر جمع‌پذیری NPT، رابطه‌ای برای محاسبه حجم مخصوص مولار و ضریب تراکم‌پذیری برای مخلوط‌های هیدروکربنی مانند گاز طبیعی، ارائه کردند. مقایسه مطالعات و روش پیشنهادی آنها با داده‌های آزمایشگاهی، نشان داد که دقت مدل آنها مانند دقت معادلات حالت درجه سه PR، می‌باشد.

Elsharkawy و همکاران [۱۳]، در سال ۲۰۰۱ میلادی، مدل جدیدی برای محاسبه ضریب تراکم‌پذیری گاز طبیعی ارائه کردند. مدل آنها بر اساس آنالیز ۱۲۰۰ جزء‌گازی، ارائه شده بود. در ادامه همین تحقیقات، Elsharkawy [۱۴]، در سال ۲۰۰۴ میلادی، مدل کارآمدی را برای محاسبه چگالی، ضریب تراکم‌پذیری و چگالی گاز طبیعی ارائه کرد. این مدل مدلی مبتنی بر داده‌های آزمایشگاهی بوده و با استفاده از ۲۴۰۰ داده آزمایشگاهی، ارائه شده است.

در سال ۲۰۰۴ میلادی، Wendland و همکاران [۱۵]، معادله حالتی را تحت عنوان BACKONE، ارائه کردند. آنها با استفاده از این معادله حالت خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی را با دقت بالایی محاسبه کرده و از آن برای بهبود بخشیدن شبیه‌سازی فرآیندهای مرتبط با گاز طبیعی استفاده نمودند. معادله حالت BACKONE، قادر به محاسبه خواص ترمودینامیکی مواد خالص و از همه مهمتر مخلوط گاز طبیعی می‌باشد. مقایسه محاسبات این معادله حالت با داده‌های آزمایشگاهی، نشان دهنده دقت بسیار بالای این معادله حالت می‌باشد. کاربرد این معادله حالت در زمینه

¹³- Helmholtz energy

فرآیندهای مایع‌سازی گاز طبیعی^{۱۴} بسیار پر کاربرد می‌باشد. در سال ۲۰۰۶ میلادی Nasrifar و Bolland [۱۶]، خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی را با استفاده از ۱۰ معادله حالت درجه سه و یک معادله حالت درجه سه دو پارامتری، محاسبه کرده‌اند. آنها خواص ترمودینامیکی متفاوتی از گاز طبیعی را با استفاده از این معادلات حالت محاسبه کرده‌اند. مقایسه محاسبات آنها با داده‌های آزمایشگاهی، نشان دهنده AAPD معادل ۰/۴۷٪، برای محاسبه ضریب تراکم‌پذیری و AAPD معادل ۰/۷٪، برای محاسبات سرعت صوت، می‌باشد. Martinez و Hall [۱۷]، در سال ۲۰۰۶ میلادی، خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی را با تلفیق دو معادله حالت درجه سه، محاسبه کرده‌اند. معادله حالت آنها تحت عنوان RK-PR، برای محاسبه چگالی، ضریب فوگاسیته^{۱۵} و تعادل‌های مایع - بخار^{۱۶}، استفاده شده است. مقایسه محاسبات آنها با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی نشان دهنده دقت قابل قبول معادله حالت پیشنهادی آنها برای محاسبات خواص ترمودینامیکی گفته شده، می‌باشد.

۱-۴- هدف پایان نامه

در این پایان نامه هدف، محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی با استفاده از معادله حالت AGA8 می‌باشد. معادله حالت AGA8 [۱۸] و [۱۹]، مدل بسار دقیقی برای محاسبه ضریب تراکم‌پذیری گاز طبیعی، ارائه می‌کند. این معادله حالت تلفیقی از یک معادله حالت ویرپال، برای محاسبه چگالی در فشارهای پایین و یک تابع نمایی برای فشارهای بالا، می‌باشد. معادله حالت AGA8، با در نظر گرفتن اثرات متقابلی اجزاء در مخلوط گاز طبیعی، و با استفاده از ضرایب برهمکنش اجزاء در داخل مخلوط گاز، مدل بسیار دقیقی برای محاسبه ضریب تراکم‌پذیری ارائه کرده است. در این تحقیق، با مبنا قرار دادن معادله حالت AGA8، خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی محاسبه شده و نرم‌افزاری برای محاسبه خواص ترمودینامیکی ارائه شده است. همچنین، با استفاده از نرم‌افزار طراحی شده، بعضی از فرآیندهای ترمودینامیکی مربوط به گاز طبیعی، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و تاثیر ترکیب گاز طبیعی بر روی این فرآیندها بررسی شده است.

¹⁴ - Natural gas liquefaction

¹⁵ - Fugacity coefficient

¹⁶ - Vapor-Liquid Equilibrium (VLE)

معادله حالت AGA8 و محاسبه خواص ترمودینامیکی

۲-۱- معادله حالت AGA8

۲-۱-۱- مقدمه

تحقیقات انجام گرفته زیر نظر آقای هوارد در سالهای ۱۹۲۸ تا ۱۹۲۹ منجر به تدوین روش استاندارد برای محاسبه ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی تا فشار ۴ مگاپاسکال در دایره تحقیقات استاندارد گاز طبیعی آمریکا، گردید. اما تا سال ۱۹۵۴ که آقای پروفیسر ساموئل.ر. در دانشگاه اوهایو گزارش از تحقیقات انجام گرفته اش بر روی ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی بر مبنای مطالعات پیشین آقای هوارد را منتشر کرد، این تحقیقات انتشار پیدار نکرده بود [۱۸]. ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی و همچنین معادله حالتی بر مبنای تحقیقات آقای زیمرمن ، بین سالهای ۱۹۵۶ تا ۱۹۶۲ در دانشگاه

اوهایو ، توسعه داده و منتشر گردید. نتایج این تحقیق توسط انجمن گاز آمریکا^{۱۷} (AGA) تحت عنوان "دستورالعملی برای محاسبه ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی" در سال ۱۹۶۲ منتشر گردید. در ادامه در سال ۱۹۸۵ رساله‌ای جهت محاسبه دقیق ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی با در نظر گرفتن اثرات دما و فشار و گستره اجزای تشکیل دهنده گاز، به سرپرستی پرفسور کنت.ای. در دانشگاه اوکلاهما انتشار یافت. نتایج در سال ۱۹۸۴ برای محاسبات گاز طبیعی در خطوط انتقال کامل گشته و این گزارش پایه و اساسی برای گزارش کامل در سال ۱۹۸۵ گردید. تحقیقات اولیه بین سالهای ۱۹۸۱ تا ۱۹۸۴ که توسط موسسه GERG انتشار یافته شده بود ، برای فشارهای نزدیک به ۶ مگاپاسکال ضریب تراکم پذیری را محاسبه می نمود. اما در بین سالهای ۱۹۸۵ تا ۱۹۹۰ این نتایج به صورت چشمگیری توسط موسسه GERG توسعه داده شد. نتایج جدید نشان می داد که نتایج منتشر شده بین سالهای ۱۹۸۱ تا ۱۹۸۴ نیاز به بازبینی دارند. همچنین، اطلاعات مربوط به سرعت صوت که در بین سالهای ۱۹۸۵ تا ۱۹۸۹ توسط موسسه GRI انتشار یافته بود، نشان داد که محاسبات برای گازهای غنی و در جریان های بحرانی از دقت کافی برخوردار نیستند. پس از بازبینی های انجام شده، معادله حالت جدید برای محاسبه ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی توسط موسسات GRI و GERG ارائه گردید. همچنین روش بازبینی شده با استفاده از داده های آزمایشگاهی و تحلیلی، توسط پرفسور ریچارد جاکوبسن تکمیل گردید [۱۸].

۲-۱-۲- شرح و بسط روش AGA8

با استفاده از این روش می توان، ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی و چگالی گاز طبیعی را محاسبه نمود. با توجه به اینکه گاز طبیعی مخلوطی از چندین گاز می باشد، در این روش فرض بر آن است که گاز طبیعی مخلوطی از ۲۱ عنصر بوده که محدوده کسر مولی هر جزء در مخلوط گاز طبیعی مشخص می باشد. جدول (۱-۲) ، محدوده مجاز برای استفاده از این روش را نشان می دهد [۱۸].

¹⁷- American Gas Association

جدول (۱-۲) - محدوده مجاز مورد استفاده برای روش AGA8

Quantity	Normal Range	Expanded Range
Relative Density	0.554 to 0.87	0.07 to 1.52
Gross Heating Value	477 to 115 Btu/scf	0 to 1800 Btu/scf
Gross Heating Value	18.7 to 45.1 Mj/m ³	0 to 66 Mj/m ³
Mole Percent Methane	45 to 100	0 to 100
Mole Percent Nitrogen	0 to 50	0 to 100
Mole Percent Carbon Dioxide	0 to 30	0 to 100
Mole Percent Ethane	0 to 10	0 to 100
Mole Percent Propane	0 to 4	0 to 12
Mole Percent Total Butanes	0 to 1	0 to 6
Mole Percent Total Pentanes	0 to 0.3	0 to 4
Mole Percent Hexanes Plus	0 to 0.2	0 to Dew Point
Mole Percent Helium	0 to 0.2	0 to 3
Mole Percent Hydrogen	0 to 10	0 to 100
Mole Percent Carbon Monoxide	0 to 3	0 to 3
Mole Percent Argon	0	0 to 1
Mole Percent Oxygen	0	0 to 21
Mole Percent Water	0 to 0.05	0 to Dew Point
Mole Percent Hydrogen Sulfide	0 to 0.02	0 to 100

با توجه به داده‌های جدول (۱-۲)، از معادله حالت AGA8، تنها برای گاز طبیعی با درصد مشخص شده، می‌توان استفاده کرد. دو روش برای محاسبه ضریب تراکم‌پذیری گاز طبیعی با استفاده از استاندارد ارائه شده، وجود داشته که به شرح زیر می‌باشند [۱۸]:

روش اول که Gross Characterization Method (G.C.M) نامیده می‌شود که با استفاده از ارزش حرارتی و چگالی نسبی گاز طبیعی، ضریب تراکم‌پذیری گاز طبیعی را محاسبه می‌کند. دقت جوابهای بدست آمده با استفاده از این روش در محدوده دما و فشارهای پایین قابل قبول می‌باشد. این مسئله باعث می‌شود که در دماهای بالا، استفاده از این روش خطایی را وارد محاسبات مربوط به ضریب تراکم‌پذیری نماید.

روش دوم که Detail Characterization Method (D.C.M) نامیده می‌شود، در محدوده وسیعتری از دما، فشار و چگالی گاز طبیعی کاربرد دارد. با استفاده از این روش محاسبه ضریب تراکم‌پذیری در محدوده دمایی ۱۳۰- درجه سانتیگراد تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد و فشارهای بالای ۲۸۰ مگاپاسکال، با دقت قابل قبولی امکان پذیر می‌باشد. با توجه به محدوده نسبتاً وسیع دما و فشار در این روش، محاسبات ضریب تراکم‌پذیری با استفاده از روش D.C.M انجام می‌گیرد. با استفاده از این روش،

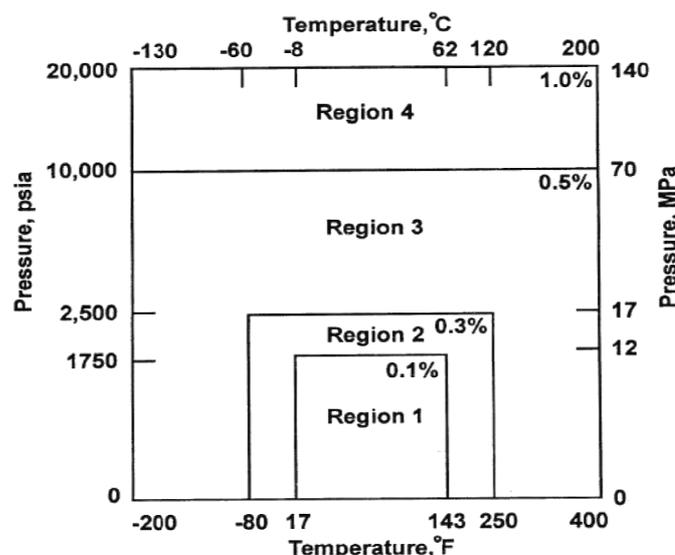
خطای محاسبات ضریب تراکم پذیری و چگالی گاز طبیعی، برای ترکیبات گازی که درصد مولی هگزان و هیدروکربن های سنگین بیش از ۱٪ را کاهش می دهد.

۲-۱-۳- عدم قطعیت

عدم قطعیت مربوط به محاسبات ضریب تراکم پذیری با استفاده از هر دو روش G.C.M و D.C.M به ترکیبات گاز طبیعی و محدوده دما و فشار محاسبات بستگی دارد. خطای محاسبات انجام شده با استفاده از این دو روش با جداول اطلاعاتی GRI و GERG مقایسه شده و نتایج قابل قبولی بدست آمده است.

۲-۱-۳-۱- عدم قطعیت روش D.C.M

در حالت کلی عدم قطعیت این روش برای گاز طبیعی با درصد مولی ترکیبات گاز که در محدوده نرمال جدول (۱-۲)، قرار می گیرند، مطابق با شکل (۱-۲) می باشد. برای گاز طبیعی با درصد مولی در محدوده گسترده در جدول (۱-۲)، این روش خطای متوسطی داشته و برای مقادیر خارج از ناحیه ۱ شکل (۱-۲)، این خطا بزرگ می باشد. جداول اطلاعاتی GRI و GERG درستی این روش را برای ناحیه ۱ و بخشی از نواحی ۲، ۳ و ۴ تایید کرده است [۱۸].



شکل (۱-۲)- محدوده خطا برای محاسبه ضریب تراکم پذیری با استفاده از روش AGA8

۱-۲-۳-۲- عدم قطعیت روش G.C.M

عدم قطعیت مورد نظر برای این روش برای محدوده نرمال ترکیب گاز طبیعی در جدول (۱-۲)، در داخل ناحیه ۱ از شکل (۱-۲)، قرار می‌گیرد. جداول اطلاعاتی GRI و GERG درستی این روش را برای ناحیه ۱ از شکل (۱-۲)، تایید کرده‌اند. برای خارج از این محدوده این معادلات کاربرد نداشته و نباید مورد استفاده قرار بگیرند [۱۸].

۱-۲-۴- محاسبه ضریب تراکم پذیری با استفاده از D.C.M

برای محاسبه ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی و چگالی گاز طبیعی ابتدا به شرح و بسط روابط ریاضی و معادلات مربوط به روش D.C.M، پرداخته سپس روش حل معادلات توضیح داده می‌شود.

۱-۲-۴-۱- روابط ریاضی و معادلات مربوط به روش D.C.M

در این روش مدلی برای محاسبه ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی ارائه می‌شود. ضریب تراکم پذیری Z ، به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۸]:

$$PV = nZRT \quad (۱-۲)$$

که در معادله (۱-۲)، P فشار، V حجم، n تعداد مولها، T دما و R ثابت جهانی گازها می‌باشند. می‌توان معادله (۱-۲) را به صورت زیر نیز نوشت:

$$P = Z\rho_m RT \quad (۲-۲)$$

که در آن ρ_m دانسیته مولار بوده که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\rho_m = \frac{n}{V} \quad (۳-۲)$$

رابطه بین دانسیته جرمی و دانسیته مولار به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\rho = \rho_m \cdot M_w \quad (۴-۲)$$

که در آن ρ دانسیته جرمی و M_w وزن مولکولی بوده که به صورت زیر محاسبه می شود:

$$M_w = \sum_{i=1}^N x_i M_{w,i} \quad (5-2)$$

که در رابطه (5-2)، x_i کسر مولی جزء i ام از مخلوط گاز، $M_{w,i}$ وزن مولکولی جزء i ام و N تعداد اجزای تشکیل دهنده گاز می باشند.

معادله مربوط به ضریب تراکم پذیری Z در روش D.C.M به صورت زیر ارائه شده است [18]:

$$Z = 1 + B\rho_m - \rho_r \sum_{n=13}^{18} C_n^* + \sum_{n=13}^{58} C_n^* D_n^* \quad (6-2)$$

در معادله (6-2)، Z ضریب تراکم پذیری، B ضریب دوم ویریا، ρ_r دانسیته کاهیده، C_n^* و D_n^* ضرایب تابع دما و ترکیبات گاز طبیعی، می باشند.

ρ_r دانسیته کاهیده به صورت زیر با دانسیته مولار ارتباط پیدا می کند [18]:

$$\rho_r = K^3 \rho_m \quad (7-2)$$

جائیکه K پارامتر سایز مخلوط بوده و با استفاده از رابطه (8-2) تعریف شده و از مشخصه های مربوط به ساختار شیمیایی اجزای مخلوط می باشد [18].

$$K^5 = \left(\sum_{i=1}^N x_i K_i^{\frac{5}{2}} \right)^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j (K_{ij}^5 - 1) (K_i K_j)^{\frac{5}{2}} \quad (8-2)$$

که در رابطه (8-2)، x_i کسر مولی جزء i در مخلوط، K_i پارامتر سایز مربوط به جزء i و K_{ij} پارامتر سایز برهمکنش اجزای i و j می باشند که مقادیر آنها وابسته به ترکیب گاز و اجزای مختلف گازهای تشکیل دهنده گاز طبیعی در مخلوط بوده و در مرجع [18]، آورده شده اند.

در معادله (6-2)، B ضریب دوم ویریا بوده که به صورت زیر تعریف می شود [18]:

$$B = \sum_{n=1}^{18} a_n T^{-u_n} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j B_{ijk}^* E_{ij}^{u_n} (K_i K_j)^{\frac{3}{2}} \quad (9-2)$$

در معادله (9-2) ضریب B_{ijk}^* توسط معادله (10-2) تعریف می شود [18]:

$$B_{ijk}^* = (G_{ij} + 1 - g_n)^{g_n} (Q_i Q_j + 1 - q_n)^{q_n} \times (F_i^{1/2} F_j^{1/2} + f_n)^{f_n} (S_i S_j + 1 - s_n)^{s_n} (W_i W_j + 1 - w_n)^{w_n} \quad (10-2)$$

پارامترهای دودویی E_{ij} و G_{ij} به ترتیب پارامترهای انرژی برهمکنشی ضریب دوم و پیرال و پارامتر دودویی موقعیت یا جهت ذرات نامیده می شوند که توسط روابط (۱۱-۲) و (۱۲-۲) تعریف می شوند.

$$E_{ij} = E_{ij}^* (E_i E_j)^{1/2} \quad (11-2)$$

$$G_{ij} = \frac{G_{ij}^* (G_i + G_j)}{2} \quad (12-2)$$

در معادلات (۹-۲) تا (۱۲-۲)، T دما، N تعداد اجزای ترکیب گاز طبیعی، x_i کسر مولی جزء i ، a_n ، f_n ، g_n ، q_n ، s_n ، u_n ، w_n پارامترهای ثابت معادله حالت یا ضرایب مشخصه دودویی مربوط به اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی در مخلوط بوده که بسته به حالت‌های مختلف مقادیر آنها در مرجع [۱۸] آورده شده است. E_i ، F_i ، G_i ، K_i ، Q_i ، S_i و W_i پارامترهای مشخصه متناظر بوده که در حالت‌های مختلف برهمکنش ذرات نسبت به یکدیگر در مخلوط گاز، مقادیر آنها ثابت می باشند. E_{ij}^* و G_{ij}^* پارامترهای دودویی برخورد اجزای i و j هستند که برای یک موقعیت یا جهت خاص دو جزء i و j در مخلوط گاز می باشند. مقادیر این دو پارامتر برای حالت‌های مختلف ترکیبات مخلوط نسبت به یکدیگر در مرجع [۱۸] آورده شده است.

در معادله (۶-۲) ضریب C_n^* تابعی از ترکیب اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی و دمای گاز بوده که توسط رابطه (۱۳-۲) تعریف می شود [۱۸]:

$$C_n^* = a_n (G + 1 - g_n)^{g_n} (Q^2 + 1 - q_n)^{q_n} (F + 1 - f_n)^{f_n} U^{u_n} T^{-u_n} \quad (13-2)$$

در معادله (۱۳-۲)، G ، Q ، F و U به ترتیب، پارامترهای موقعیت، کوادراتیو، دما بالای مخلوط و انرژی بوده که به صورت زیر تعریف می شوند [۱۸]:

$$U^5 = \left(\sum_{i=1}^N x_i E_i^{\frac{5}{2}} \right)^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j (U_{ij}^5 - 1) (E_i E_j)^{\frac{5}{2}} \quad (14-2)$$

$$G = \sum_{i=1}^N x_i G_i + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j (G_{ij}^* - 1) (G_i + G_j) \quad (15-2)$$

$$Q = \sum_{i=1}^N x_i Q_i \quad (16-2)$$

$$F = \sum_{i=1}^N x_i^2 F_i \quad (17-2)$$

در معادله (۱۴-۲)، پارامتر برهمکنش دودویی برای انرژی مخلوط می باشد.

در معادله (۶-۲)، D_n^* به صورت زیر تعریف می شود [۱۸]:

$$D_n^* = (b_n - c_n k_n \rho_r^{k_n}) \rho_r^{b_n} \exp(-c_n \rho_r^{k_n}) \quad (18-2)$$

ضرایب معادله (۱۸-۲) در مرجع [۱۸] آورده شده اند.

۲-۴-۱-۲ روش حل معادلات مربوط به روش D.C.M

با توجه به رابطه (۶-۲) برای ضریب تراکم پذیری و با جایگذاری این رابطه در رابطه (۲-۲)، و با توجه به رابطه دانسیته مولار و دانسیته کاهیده یعنی رابطه (۷-۲) و جایگذاری این رابطه در رابطه (۶-۲)، رابطه زیر بدست می آید:

$$P = \left(1 + B\rho_m - K^3 \rho_m \sum_{n=13}^{18} C_n^* + \sum_{n=13}^{58} C_n^* D_n^* \right) \rho_m RT \quad (19-2)$$

با توجه به مشخص بودن دما و فشار مطلق گاز طبیعی و مشخص بودن درصد مولی اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی در مخلوط گاز، تنها مجهول در رابطه (۱۹-۲) دانسیته مولار یا ρ_m می باشد. رابطه (۱۹-۲) را می توان به صورت زیر نیز نوشت:

$$P - \left(1 + B\rho_m - K^3 \rho_m \sum_{n=13}^{18} C_n^* + \sum_{n=13}^{58} C_n^* D_n^* \right) \rho_m RT = 0 \quad (20-2)$$

با معلوم بودن دما و فشار مطلق گاز طبیعی رابطه (۲۰-۲) یک معادله غیر خطی بر حسب دانسیته مولار بوده که با استفاده از روش نیوتن - رفسون^{۱۸} می توان آن را با یک روش تکرار ساده حل کرده و

¹⁸-Newton-Raphson Method

مقدار دانسیته مولار ρ_m را بدست آورد [۲۰]. پس از محاسبه دانسیته مولار با استفاده از رابطه (۲۰-۲) ، مقدار ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی به صورت زیر محاسبه می شود:

$$Z = \frac{P}{\rho_m RT} \quad (21-2)$$

۲-۲- بدست آوردن خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی

۲-۲-۱- مقدمه

خواص ترمودینامیکی، خواصی هستند با استفاده از آنها می توان حالت یک ماده را در یک سیستم ترمودینامیکی مشخص کرد. اگر ماده مورد نظر خالص باشد با داشتن دو خاصیت ترمودینامیکی مستقل از هم می توان حالت ماده مورد نظر را مشخص کرده و بقیه خواص ترمودینامیکی را محاسبه کرد. اگر ماده مورد نظر ترکیبی از چندین ماده خالص باشد ، آنگاه برای مشخص کردن حالت مخلوط مورد نظر علاوه بر داشتن دو خاصیت ترمودینامیکی مستقل ، به درصد مولی یا کسر مولی اجزاء در مخلوط نیز ، نیاز خواهیم داشت. گاز طبیعی یکی از مخلوط های مهم بوده که کاربردهای فراوان صنعتی و خانگی دارد. از آنجائیکه گاز طبیعی مخلوطی از چندین گاز مختلف می باشد ، خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی نیز وابسته به خواص ترمودینامیکی اجزای گاز طبیعی می باشد. در این بخش با استفاده از معادله حالت AGA8 و روابط ترمودینامیکی^{۱۹} مشخصی که بین اجزای تشکیل دهنده یک مخلوط گازی وجود دارد ، خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی را محاسبه می کنیم. خواص ترمودینامیکی بدست آمده در این بخش عبارتند از : ظرفیت گرمایی مولار^{۲۰} در حجم ثابت و فشار ثابت، توان آیزنتروپیک^{۲۱}، ضریب ژول - تامسون^{۲۲}، آنتالپی^{۲۳}، انرژی داخلی^{۲۴}، آنتروپی^{۲۵} و ارزش های حرارتی^{۲۶}.

19- Thermodynamic Relationships
 20- Molar Heat Capacity
 21- Isentropic Exponent
 22- Joule - Thomson Coefficient
 23- Enthalpy
 24- Internal energy
 25- Entropy
 26 - Heating value

در حالت کلی اگر هر خاصیت ترمودینامیکی، تابعی از دو پارامتر باشد، برای هر خاصیت ترمودینامیکی خواهیم داشت [۲۱]:

$$z = z(x, y) \Rightarrow dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (22-2)$$

در رابطه (۲۲-۲)، z معرف یک خاصیت ترمودینامیکی می باشد. در حقیقت با توجه به رابطه (۲۲-۲)، فرض بر این است که هر خاصیت ترمودینامیکی، تابع دیفرانسیل کامل می باشد. با تعریف $M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ و $N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$ ، رابطه (۲۲-۲) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$dz = Mdx + Ndy \quad (23-2)$$

با توجه به قانون پیوستگی که بین مشتقات جزئی برقرار است، خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (24-2)$$

روابط (۲۲-۲) و (۲۴-۲)، در محاسبه خواص ترمودینامیکی بسیار مورد استفاده قرار می گیرند. روابط مهم دیگری که در محاسبه خواص ترمودینامیکی، بسیار کاربرد دارند، روابطی موسوم به روابط ماکسول^{۲۷} می باشند. روابط ماکسول با توجه به رابطه ای که بین خواص مختلف ترمودینامیکی وجود دارد، با استفاده از روابط (۲۲-۲) و (۲۴-۲)، محاسبه شده اند. روابط (۲۵-۲) تا (۲۸-۲)، روابط ماکسول را نشان می دهند [۲۱].

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v \quad (25-2)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \quad (26-2)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P \quad (27-2)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \quad (28-2)$$

در روابط (۲۵-۲) تا (۲۸-۲)، P فشار، T دما، v حجم مخصوص و s آنترپپی، می باشند.

²⁷- Maxwell Relationships

۲-۲-۲- محاسبه خواص ترمودینامیکی

۲-۲-۱- محاسبه ظرفیت گرمایی مولار در حجم ثابت

ظرفیت گرمایی مولار در حجم ثابت با استفاده از رابطه (۲۹-۲) تعریف می شود [۲۱]:

$$C_{m,v} = \left(\frac{\partial u_m}{\partial T} \right)_{v_m} \quad (29-2)$$

در رابطه (۲۹-۲)، $C_{m,v}$ ظرفیت گرمایی مولار در حجم ثابت، u_m انرژی داخلی مولار^{۲۸}، v_m حجم مخصوص مولار و T دما می باشند.

رابطه (۲۹-۲) را می توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$C_{m,v} = \left(\frac{\partial u_m}{\partial s_m} \right)_{v_m} \left(\frac{\partial s_m}{\partial T} \right)_{v_m} \quad (30-2)$$

جائیکه در رابطه (۳۰-۲)، s_m آنترپی مولار^{۲۹} می باشد.

با استفاده از روابط ترمودینامیکی می دانیم که $T = \left(\frac{\partial u_m}{\partial s_m} \right)_{v_m}$ ، بنابراین رابطه (۳۰-۲) به صورت زیر خلاصه می شود [۲۱]:

$$C_{m,v} = T \left(\frac{\partial s_m}{\partial T} \right)_{v_m} \quad (31-2)$$

اگر از رابطه (۳۱-۲) بر حسب حجم مخصوص مولار v_m و با فرض ثابت بودن دما، مشتق بگیریم خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial C_{m,v}}{\partial v_m} \right)_T = \frac{\partial}{\partial v_m} \left[T \left(\frac{\partial s_m}{\partial T} \right)_{v_m} \right] = T \frac{\partial^2 s_m}{\partial v_m \partial T} \quad (32-2)$$

از طرفی با استفاده از یکی از روابط ماکسول، یعنی رابطه (۲۶-۲) بر مبنای مولار، داریم [۲۱]:

$$\left(\frac{\partial s_m}{\partial v_m} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_m} \quad (33-2)$$

²⁸- Molar Internal Energy

²⁹- Molar Entropy

با جایگذاری رابطه (۳۳-۲) در رابطه (۳۲-۲) ، خواهیم داشت :

$$\left(\frac{\partial C_{m,v}}{\partial v_m}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{v_m} \quad (۳۴-۲)$$

پس از انتگرال گیری از رابطه (۳۴-۲) ، رابطه (۳۵-۲) برای محاسبه ظرفیت گرمایی مولار در حجم ثابت بدست می آید :

$$C_{m,v} = C_{m,vI} + T \int_{v_{mI} \rightarrow \infty (T=const)}^{v_m} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{v_m} dv_m \quad (۳۵-۲)$$

جائیکه در رابطه (۳۵-۲) ، $C_{m,vI}$ ظرفیت گرمایی مولار ایده آل در حجم ثابت ، v_{mI} حجم مخصوص مولار در حالت گاز ایده آل و v_m حجم مخصوص مولار در حالت گاز واقعی ، می باشند. گازهای حقیقی رفتاری شبیه رفتار گازهای ایده آل در فشارهای نزدیک صفر یا هنگامی که $v_{mI} \rightarrow \infty$ می کند، خواهند داشت. با جایگذاری $P = \rho_m ZRT$ و $v_m = 1/\rho_m$ در رابطه (۳۵-۲) ، داریم [۲۲]:

$$C_{m,v} = C_{m,vI} - RT \int_{\rho_{mI} \rightarrow 0 (T=const)}^{\rho_m} \frac{1}{\rho_m} \left[T \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}\right)_{\rho_m} + 2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\rho_m} \right] d\rho_m \quad (۳۶-۲)$$

در رابطه (۳۶-۲) ، Z ضریب تراکم پذیری ، ρ_m دانسیته مولار در حالت گاز واقعی ، ρ_{mI} دانسیته مولار در حالت گاز ایده آل ، R ثابت جهانی گازها و T دما می باشند. برای گازهای ایده آل رابطه (۳۷-۲) بین ظرفیت گرمایی مولار در فشار ثابت و ظرفیت گرمایی مولار در حجم ثابت وجود دارد :

$$C_{m,vI} = C_{m,pI} - R \quad (۳۷-۲)$$

جائیکه در رابطه (۳۷-۲) ، $C_{m,pI}$ ظرفیت گرمایی مولار در فشار ثابت برای گاز ایده آل می باشد. با جایگذاری رابطه (۳۷-۲) در رابطه (۳۶-۲) ، خواهیم داشت [۲۲]:

$$C_{m,v} = C_{m,pI} - R - RT \int_{\rho_{mI} \rightarrow 0 (T=const)}^{\rho_m} \frac{1}{\rho_m} \left[T \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}\right)_{\rho_m} + 2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\rho_m} \right] d\rho_m \quad (۳۸-۲)$$

برای بدست آوردن پارامترهای موجود در رابطه (۳۸-۲) به صورت زیر عمل کرده ایم :

ظرفیت گرمایی مولار در فشار ثابت برای گاز ایده آل در رابطه (۳۸-۲) ، با استفاده از رابطه (۳۹-۲) محاسبه می شود

$$C_{m,pi} = \sum_{j=1}^N x_j C_{m,pi}^j \quad (39-2)$$

در معادله (۳۹-۲)، x_j کسر مولی جزء z در مخلوط گاز و $C_{m,pi}^j$ ظرفیت حرارتی مولار فشار ثابت در حالت ایده آل برای همان جزء می باشند. ظرفیت حرارتی مولار فشار ثابت برای اجزای مخلوط گاز ایده آل به صورت زیر بیان شده است [۲۳]:

$$C_{m,pi}^j = a_j + b_j \left(\frac{c_j}{\sinh\left(\frac{c_j}{T}\right)} \right)^2 + d_j \left(\frac{e_j}{\cosh\left(\frac{e_j}{T}\right)} \right)^2 \quad (40-2)$$

در رابطه (۴۰-۲)، $C_{m,pi}^j$ ظرفیت حرارتی مولار فشار ثابت در حالت ایده آل برای جزء z در مخلوط گاز، ضرایب a_j ، b_j ، c_j ، d_j و e_j ثابت های مربوط به همان جزء و T دما می باشند.

با توجه به مشخص بودن معادله حالت AGA8 برای محاسبه ضریب تراکم پذیری که در فصل بخش (۱-۲)، مفصلاً شرح داده شد، مشتق اول ضریب تراکم پذیری نسبت به دما که در رابطه (۳۸-۲) وجود دارد، به صورت زیر محاسبه می شود [۲۲]:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho_m} = \left(B' - K^3 \sum_{n=13}^{18} C_n^{*'} \right) \rho_m + \sum_{n=13}^{58} C_n^{*'} D_n^* \quad (41-2)$$

در رابطه (۴۱-۲)، B' و $C_n^{*'}$ به ترتیب مشتق اول پارامترهای B و C_n^* (روابط (۹-۲) و (۱۳-۲)) نسبت به دما می باشند [۲۲]:

$$B' = \sum_{n=1}^{18} -a_n u_n T^{-u_n-1} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j B_{ijk}^* E_{ij}^{u_n} (K_i K_j)^{\frac{3}{2}} \quad (42-2)$$

$$C_n^{*'} = -u_n a_n (G + 1 - g_n)^{g_n} (Q^2 + 1 - q_n)^{q_n} (F + 1 - f_n) f_n U^{u_n} T^{-u_n-1} \quad (43-2)$$

با توجه به تعریف C_n^* در رابطه (۱۳-۲)، رابطه (۴۳-۲) را می توان به صورت زیر خلاصه کرد:

$$C_n^{*'} = -u_n \frac{C_n^*}{T} \quad (44-2)$$

مشتق دوم ضریب تراکم پذیری نسبت به دما که در رابطه (۳۸-۲) وجود دارد، به صورت زیر محاسبه می شود [۲۲]:

$$\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}\right)_{\rho_m} = \left(B'' - K^3 \sum_{n=13}^{18} C_n^{*''}\right) \rho_m + \sum_{n=13}^{58} C_n^{*''} D_n^* \quad (45-2)$$

در رابطه (45-2)، B'' و $C_n^{*''}$ به ترتیب مشتق دوم پارامترهای B و C_n^* (روابط (2-9) و (2-13)) نسبت به دما می باشند [22]:

$$B'' = \sum_{n=1}^{18} a_n u_n (u_n + 1) T^{-u_n - 2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j B_{ijk}^* E_{ij}^{u_n} (K_i K_j)^{\frac{3}{2}} \quad (46-2)$$

$$C_n^{*''} = u_n (u_n + 1) a_n (G + 1 - g_n) g_n (Q^2 + 1 - q_n)^{q_n} (F + 1 - f_n) f_n U^{u_n} T^{-u_n - 2} \quad (47-2)$$

با توجه به تعریف C_n^* در رابطه (2-13)، رابطه (2-47) را می توان به صورت زیر خلاصه کرد:

$$C_n^{*''} = -(u_n + 1) \frac{C_n^{*'}}{T} \quad (48-2)$$

با جایگذاری روابط (2-41) و (2-45) در رابطه (2-38) و انتگرالگیری خواهیم داشت:

$$C_{m,v} = C_{m,pl} - R - RT[\rho_m(2Z_0 + TZ_1) + (2Z_2 + TZ_3)] \quad (48-2)$$

جائیکه در رابطه (2-48)، داریم [22]:

$$Z_0 = B' - K^3 \sum_{n=13}^{18} C_n^{*'} \quad (49-2)$$

$$Z_1 = B'' - K^3 \sum_{n=13}^{18} C_n^{*''} \quad (50-2)$$

$$Z_2 = \sum_{n=13}^{58} C_n^{*'} \rho_r^{b_n} \exp(-c_n \rho_r^{k_n}) \quad (51-2)$$

$$Z_3 = \sum_{n=13}^{58} C_n^{*''} \rho_r^{b_n} \exp(-c_n \rho_r^{k_n}) \quad (52-2)$$

با مشخص بودن دما، فشار و کسر مولی اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی، با استفاده از رابطه (2-48) می توان ظرفیت گرمایی مولار در حجم ثابت را محاسبه نمود.

۲-۲-۲-۲- محاسبه ظرفیت گرمایی مولار در فشار ثابت

ظرفیت گرمایی مولار در فشار ثابت با استفاده از رابطه (۵۳-۲) تعریف می شود [۲۱]:

$$C_{m,p} = \left(\frac{\partial h_m}{\partial T} \right)_P \quad (53-2)$$

در رابطه (۵۳-۲)، $C_{m,p}$ ظرفیت گرمایی مولار در فشار ثابت، h_m آننتالپی مولار^{۳۰}، P فشار و T دما می باشند.

رابطه (۵۳-۲) را می توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$C_{m,p} = \left(\frac{\partial h_m}{\partial s_m} \right)_P \left(\frac{\partial s_m}{\partial T} \right)_P \quad (54-2)$$

جائیکه در رابطه (۵۴-۲)، s_m آنترופی مولار می باشد.

با استفاده از یکی از روابط ترمودینامیکی، می دانیم که $T = \left(\frac{\partial h_m}{\partial s_m} \right)_P$ ، بنابراین رابطه (۵۴-۲) به صورت زیر خلاصه می شود [۲۱]:

$$C_{m,p} = T \left(\frac{\partial s_m}{\partial T} \right)_P \quad (55-2)$$

با فرض اینکه s_m آنترופی مولار تابعی از دما و حجم مخصوص مولار باشد، داریم:

$$s_m = s_m(T, v_m) \quad (56-2)$$

همانطور که گفته شد، آنترופی مولار یک تابع دیفرانسیل کامل باشد آنگاه خواهیم داشت:

$$ds_m = \left(\frac{\partial s_m}{\partial T} \right)_{v_m} dT + \left(\frac{\partial s_m}{\partial v_m} \right)_T dv_m \quad (57-2)$$

با توجه به روابط (۳۱-۲) و (۳۳-۲)، رابطه (۵۷-۲) به صورت زیر تبدیل می شود:

$$ds_m = \frac{C_{m,v}}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_m} dv_m \quad (58-2)$$

همچنین با فرض اینکه s_m آنترופی مولار تابعی از دما و فشار باشد، داریم:

³⁰- Molar Enthalpy

$$s_m = s_m(T, P) \quad (59-2)$$

با توجه به اینکه، آنتروپی مولار یک تابع دیفرانسیل کامل باشد، آنگاه خواهیم داشت:

$$ds_m = \left(\frac{\partial s_m}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s_m}{\partial P}\right)_T dP \quad (60-2)$$

با استفاده از یکی از روابط ماکسول، رابطه (۲۸-۲) برپایه مولار، داریم [۲۱]:

$$\left(\frac{\partial s_m}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v_m}{\partial T}\right)_P \quad (61-2)$$

حال با توجه به رابطه (۵۵-۲) و رابطه (۶۱-۲)، رابطه (۶۱-۲) به صورت زیر تبدیل می شود:

$$ds_m = \frac{C_{m,p}}{T} dT - \left(\frac{\partial v_m}{\partial T}\right)_P dP \quad (62-2)$$

با کم کردن رابطه (۶۲-۲) از رابطه (۵۸-۲)، رابطه (۶۳-۲) برای محاسبه ظرفیت گرمایی مولار در فشار ثابت بدست می آید.

$$C_{m,p} = C_{m,v} + T \left(\frac{\partial v_m}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v_m} \quad (63-2)$$

برای محاسبه ظرفیت گرمایی مولار در فشار ثابت با توجه به رابطه (۶۳-۲)، نیاز به محاسبه ظرفیت گرمایی مولار در حجم ثابت می باشد که با استفاده از رابطه (۴۸-۲) محاسبه می شود. مشتقات جزئی موجود در رابطه (۶۳-۲)، به صورت زیر محاسبه می شوند [۲۲]:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v_m} = R\rho_m \left[Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{v_m} \right] \quad (64-2)$$

با استفاده از رابطه (۴۱-۲)، رابطه (۶۴-۲) را می توان به فرم ساده زیر تبدیل کرد:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v_m} = R\rho_m [Z + T(\rho_m Z_0 + Z_4)] \quad (65-2)$$

جائیکه در رابطه (۶۵-۲)، Z_0 از رابطه (۴۹-۲) و Z_4 از رابطه (۶۶-۲) محاسبه می شوند:

$$Z_4 = \sum_{n=13}^{58} C_n^* D_n^* \quad (66-2)$$

عبارت مشتق جزئی دوم در رابطه (۶۳-۲)، به صورت زیر محاسبه می شود [۲۲]:

$$\left(\frac{\partial v_m}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \left[Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \right] \quad (۶۷-۲)$$

جائیکه در رابطه (۶۷-۲) داریم [۲۲]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = \rho_m' \left(B - K^3 \sum_{n=13}^{18} C_n^* + \sum_{n=13}^{58} C_n^* D_{1n} \right) + \left(B' - K^3 \sum_{n=13}^{18} C_n^{*'} \right) \rho_m \\ + \sum_{n=13}^{58} C_n^{*'} D_n^* \end{aligned} \quad (۶۸-۲)$$

در رابطه (۶۸-۲)، ρ_m' مشتق ρ_m نسبت به دما و D_{1n}^* مشتق D_n^* نسبت به دما بوده که به صورت زیر تعریف می شوند [۲۲]:

$$\rho_m' = -\frac{P}{R} \times \frac{Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P}{(TZ)^2} \quad (۶۹-۲)$$

$$D_{1n} = K^3 [b_n^2 - c_n k_n (2b_n + k_n - c_n k_n \rho_r^{k_n}) \rho_r^{k_n}] \rho_r^{b_n-1} e^{-c_n \rho_r^{k_n}} \quad (۷۰-۲)$$

حال با جایگذاری روابط (۶۹-۲)، (۷۰-۲) و رابطه $\rho_m = \frac{P}{ZRT}$ در رابطه (۶۸-۲)، خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = \frac{R(TZ)^2 \sum_{n=13}^{58} C_n^{*'} D_n^* + PZ(TZ_0 - Z_5)}{R(TZ)^2 + PTZ_5} \quad (۷۱-۲)$$

جائیکه در رابطه (۷۱-۲) Z_0 از رابطه (۴۹-۲) و D_n^* از رابطه (۱۸-۲)، محاسبه و برای Z_5 داریم:

$$Z_5 = B - K^3 \sum_{n=13}^{18} C_n^* + \sum_{n=13}^{58} C_n^* D_{1n} \quad (۷۲-۲)$$

با مشخص بودن دما، فشار و کسر مولی اجزای گاز طبیعی در مخلوط و با جایگذاری روابط (۴۸-۲)، (۶۵-۲) و (۷۱-۲) در رابطه (۶۳-۲)، ظرفیت گرمایی مولار در فشار ثابت محاسبه می شود.

۲-۲-۳- محاسبه توان آیزنتروپیک

هنگامی که گاز طبیعی فرآیندی را به صورت آدیاباتیک و برگشت پذیر یا به عبارتی آیزنتروپیک طی می کند، رابطه بین حجم مخصوص مولار و فشار به صورت زیر تعریف می شود:

$$Pv_m^k = cte \quad (73-2)$$

در رابطه (73-2)، k توان آیزنتروپیک، P فشار و v_m حجم مخصوص مولار می باشند.

رابطه (73-2) را می توان به صورت زیر نیز بازنویسی کرد [24]:

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{v_{m1}}{v_{m2}}\right)^k = \left(\frac{\rho_{m2}}{\rho_{m1}}\right)^k \quad (74-2)$$

در رابطه (74-2)، P_2 ، v_{m2} و ρ_{m2} به ترتیب فشار، حجم مخصوص مولار و دانسیته مولار برای جریان پایین دست و P_1 ، v_{m1} و ρ_{m1} به ترتیب فشار، حجم مخصوص مولار و دانسیته مولار برای جریان بالا دست می باشند. برای محاسبه توان آیزنتروپیک از رابطه (75-2) استفاده خواهیم کرد [24]:

$$k = -\frac{C_{m,p}}{C_{m,v}} \left(\frac{\partial P}{\partial v_m}\right)_T \left(\frac{v_m}{P}\right) = -\frac{C_{m,p}}{C_{m,v}P\rho_m} \left(\frac{\partial P}{\partial v_m}\right)_T \quad (75-2)$$

جائیکه در رابطه (75-2)، $C_{m,p}$ از رابطه (63-2)، $C_{m,v}$ از رابطه (48-2)، محاسبه می شوند. همچنین در رابطه (75-2) داریم [24]:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v_m}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_m}\right)_T \left(\frac{\partial \rho_m}{\partial v_m}\right)_T = -RT\rho_m^2 \left[Z + \rho_m \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho_m}\right)_T \right] \quad (76-2)$$

جائیکه در رابطه (76-2) خواهیم داشت [24]:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \rho_m}\right)_T = Z_5 = B - K^3 \sum_{n=13}^{18} C_n^* + \sum_{n=13}^{58} C_n^* D_{1n} \quad (77-2)$$

با جایگذاری رابطه (77-2) در رابطه (76-2)، خواهیم داشت [24]:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v_m}\right)_T = -RT\rho_m^2 [Z + \rho_m Z_5] \quad (78-2)$$

حال با جایگذاری رابطه (78-2) در رابطه (47-2)، رابطه (79-2) برای محاسبه توان آیزنتروپیک بدست می آید:

$$k = \frac{C_{m,p}}{C_{m,v}P\rho_m} \times (RT\rho_m^2 [Z + \rho_m Z_5]) \quad (79-2)$$

۲-۲-۲-۴- محاسبه ضریب ژول - تامسون

هنگامی که سیال فرآیند افت فشاری را طی کرده و فشار آن کاهش پیدا می کند ، ممکن است دمای سیال در حین فرآیند افت فشار کاهش ، افزایش و یا تغییری نکند . معیار اینکه دما در حین یک فرآیند افت فشار چگونه تغییر می کند ضریب ژول - تامسون می باشد. بر طبق تعریف ، ضریب ژول - تامسون عبارت است از : افت دما در حین فرآیند آنتالپی ثابت افت فشار. از نظر ریاضی ضریب ژول - تامسون به صورت زیر تعریف می شود [۲۵]:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{h_m} \quad (۸۰-۲)$$

در رابطه (۸۰-۲) ، ضریب ژول - تامسون ، T دما ، P فشار و h_m آنتالپی مولار می باشند.

فرآیند محاسبه ضریب ژول - تامسون با استفاده از معادله حالت AGA8 ، به صورت زیر می باشد:

اگر فرض کنیم آنتالپی مولار تابعی از دما و فشار بوده ، خواهیم داشت :

$$h_m = h_m(T, P) \quad (۸۱-۲)$$

اگر آنتالپی مولار یک تابع از نوع دیفرانسیل کامل باشد آنگاه خواهیم داشت :

$$dh_m = \left(\frac{\partial h_m}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h_m}{\partial P} \right)_T dP \quad (۸۲-۲)$$

در رابطه (۸۲-۲) ، مشتق جزئی اول در سمت راست تساوی، ظرفیت گرمایی مولار در فشار ثابت بوده که قبلاً توسط رابطه (۶۳-۲) توضیح داده شده است. مشتق جزئی دوم در سمت راست تساوی رابطه (۸۲-۲) به صورت زیر محاسبه می شود :

قانون دوم ترمودینامیک به صورت دیفرانسیلی عبارت است از :

$$dh_m = T ds_m + v_m dP \quad (۸۳-۲)$$

در رابطه (۸۳-۲) ، h_m آنتالپی مولار ، s_m آنترپی مولار ، v_m حجم مخصوص مولار ، T دما و P فشار می باشند . اگر از رابطه (۸۳-۲) نسبت به فشار در دمای ثابت مشتق بگیریم ، خواهیم داشت :

$$\left(\frac{\partial h_m}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial s_m}{\partial P} \right)_T + v_m \quad (۸۴-۲)$$

با استفاده از روابط ماکسول، رابطه (۲-۲۸)، داریم [۲۱]:

$$\left(\frac{\partial s_m}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v_m}{\partial T}\right)_P \quad (۸۵-۲)$$

با جایگذاری رابطه (۸۵-۲) در رابطه (۲-۸۴)، رابطه (۲-۸۴) به صورت زیر تبدیل خواهد شد:

$$\left(\frac{\partial h_m}{\partial P}\right)_T = v_m - T\left(\frac{\partial v_m}{\partial T}\right)_P \quad (۸۶-۲)$$

با جایگذاری رابطه (۲-۵۳) و رابطه (۲-۸۶) در رابطه (۲-۸۲)، این رابطه به صورت زیر تبدیل می شود:

$$dh_m = C_{m,p}dT + \left[v_m - T\left(\frac{\partial v_m}{\partial T}\right)_P\right]dP \quad (۸۷-۲)$$

از آنجائیکه فرآیند افت فشار یک فرآیند آنتالپی ثابت می باشد بنابراین $dh_m = 0$ و رابطه (۲-۸۷) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{h_m} = \frac{\left[T\left(\frac{\partial v_m}{\partial T}\right)_P - v_m\right]}{C_{m,p}} \quad (۸۸-۲)$$

در حقیقت با استفاده از رابطه (۲-۸۸) می توان ضریب ژول - تامسون را محاسبه نمود. در رابطه (۲-۸۸)، داریم [۱]:

$$\left(\frac{\partial v_m}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}\left[Z + T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\right] \quad (۸۹-۲)$$

با جایگذاری رابطه (۲-۸۹) در رابطه (۲-۸۸) و با توجه به تعریف $v_m = ZRT/P$ ، رابطه (۲-۸۸) به صورت زیر تبدیل می شود [۲۵]:

$$\mu_{JT} = \frac{RT^2}{PC_{m,p}}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \quad (۹۰-۲)$$

در رابطه (۲-۹۰)، R ثابت جهانی گازها، P فشار و T دما، می باشند. $C_{m,p}$ ظرفیت گرمایی مولار در فشار ثابت بوده که با استفاده از رابطه (۲-۶۳) محاسبه شده و $\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P$ با استفاده از رابطه (۲-۷۱) محاسبه می شود. با مشخص بودن دما، فشار و کسر مولی اجزای گاز طبیعی در مخلوط می توان ضریب ژول - تامسون را با استفاده از رابطه (۲-۹۰) محاسبه نمود.

۲-۲-۵- محاسبه سرعت صوت

یکی دیگر از خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی سرعت صوت می باشد. سرعت صوت عبارت است از فاصله ای که موج صوتی در داخل یک محیط الاستیک و در واحد زمان، طی می کند. در حالت کلی سرعت صوت، با استفاده از رابطه زیر تعریف می شود:

$$SOS = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s} \quad (۹۱-۲)$$

که در آن SOS سرعت صوت، P فشار، ρ چگالی و s آنتروپی می باشند. رابطه سرعت صوت در گازهای ایده آل رابطه ساده تری بوده و با استفاده از رابطه زیر تعریف می شود:

$$SOS = \sqrt{RT \frac{C_p}{C_v}} \quad (۹۲-۲)$$

که در آن R ثابت جهانی گازها، T دما، C_p ظرفیت گرمایی در فشار ثابت و C_v ظرفیت گرمایی در حجم ثابت می باشند. سرعت صوت یک خاصیت ترمودینامیکی مخصوص به ماده مورد نظر بوده که نقش آن در سرعت های مافوق صوت^{۳۱} بسیار پررنگ می باشد. سرعت صوت در گاز طبیعی، کاربردهای فراوانی داشته که می توان از جمله آنها به کاربرد در وسایل اندازه گیری مافوق صوت^{۳۲} و خطوط انتقال گاز طبیعی برای محاسبه انرژی و مقدار دبی جریان اشاره کرد [۱]. تاکنون برای محاسبه سرعت صوت با استفاده از معادلات حالت مطالعات اندکی صورت گرفته است. Nasrifar و Bolland [۱۶] با استفاده از ۱۰ معادله حالت درجه سه، سرعت صوت را برای مخلوط گاز طبیعی محاسبه کرده اند. آنها نشان دادند که در محاسبه سرعت صوت خطایی معادل ۰/۷٪ از داده های آزمایشگاهی موجود، دارند. Wendland و همکاران [۱۵] نیز با استفاده از معادله حالت BACKONE سرعت صوت را برای متان خالص و مخلوط دوتایی متان- اتان محاسبه کرده اند. محاسبات آنها درصد خطایی بین ۰/۱۲٪ برای متان و ۰/۶٪ برای مخلوط متان و اتان را نسبت به داده های آزمایشگاهی نشان داده است.

³¹- Ultrasonic

³²- Ultrasonic Flowmeter

با توجه به رابطه (۹۱-۲) برای محاسبه سرعت صوت باید تغییرات فشار نسبت به چگالی را در یک فرآیند آنتروپی ثابت محاسبه کنیم. برای این منظور از معادلات قانون دوم ترمودینامیک کمک می‌گیریم [۲۱]:

$$Tds = dh - vdP \quad (۹۳-۲)$$

$$Tds = du + Pdv \quad (۹۴-۲)$$

که در آنها s آنتروپی، h آنتالپی، u انرژی داخلی، P فشار، v حجم مخصوص و T دما، می‌باشند. با استفاده از روابط ترمودینامیکی و روابط ماکسول، رابطه (۹۳-۲) و (۹۴-۲) به صورت زیر تبدیل خواهند شد:

$$Tds = C_{pm}dT - T \left(\frac{\partial v_m}{\partial T} \right)_P dP \quad (۹۵-۲)$$

$$Tds = C_{vm}dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_m} dv_m \quad (۹۶-۲)$$

جائیکه C_{pm} ظرفیت گرمایی مولار در فشار ثابت، C_{vm} ظرفیت گرمایی مولار در حجم ثابت و v_m مخصوص مولار می‌باشند. رابطه (۹۱-۲) را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$Sos^2 = \frac{1}{M_w} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_m} \right)_s \quad (۹۷-۲)$$

جائیکه در آن M_w وزن مولکولی و ρ_m دانسیته مولار می‌باشند.

از آنجائیکه سرعت صوت در طی یک فرآیند آنتروپی ثابت رخ می‌دهد، بنابراین $ds = 0$ و روابط (۹۶-۲) را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_s = \frac{C_{pm}}{T \left(\frac{\partial v_m}{\partial T} \right)_P} \quad (۹۸-۲)$$

با استفاده از رابطه بین حجم مخصوص مولار و دانسیته مولار، $v_m = 1/\rho_m$ ، رابطه (۹۵-۲) به صورت زیر تبدیل می‌شود:

$$Tds = C_{vm}dT - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho_m} \frac{d\rho_m}{\rho_m^2} \quad (۹۹-۲)$$

و با فرض فرآیند آنتروپی ثابت، خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial \rho_m}{\partial T}\right)_s = C v_m \frac{\rho_m^2}{T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho_m}} \quad (100-2)$$

رابطه (۹۷-۲) را می توان به صورت زیر ساده کرد:

$$S o s^2 = \frac{1}{M_w} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s}{\left(\frac{\partial \rho_m}{\partial T}\right)_s} \quad (101-2)$$

با جایگذاری رابطه (۷) و (۹) در رابطه (۱۰)، رابطه (۱۱) برای محاسبه سرعت صوت بدست می آید:

$$S o s^2 = \frac{1}{M_w} \times \frac{C p_m \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho_m}}{C v_m \rho_m^2 \left(\frac{\partial v_m}{\partial T}\right)_p} \quad (101-2)$$

با توجه به رابطه (۱۰۱-۲)، برای محاسبه سرعت صوت ابتدا باید ظرفیت گرمایی مولار در فشار و حجم ثابت، محاسبه شوند که در با استفاده از روابط (۶۳-۲) و (۴۸-۲) محاسبه شده اند. مشتقات جزئی در رابطه (۱۰۱-۲)، با استفاده از روابط (۶۴-۲) و (۶۷-۲)، محاسبه خواهند گردید. بنابراین با مشخص بودن دما، فشار و کسر مولی اجزای گاز طبیعی در ترکیب گاز و با استفاده از معادله (۱۰۱-۲)، سرعت صوت برای گاز طبیعی محاسبه خواهد شد.

۲-۲-۲-۶- محاسبه آنتالپی

یکی از مهمترین خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی آنتالپی بوده که تاکنون مطالعه دقیقی برای بدست آوردن آن انجام نشده است. آنتالپی معیاری از محتوای انرژی مواد در فرآیندها بوده که انواع و اقسام فرآیندهای ترمودینامیکی، کاربرد دارد. از مهمترین کاربردهای آنتالپی می توان به محاسبه کار خالص ورودی به کمپرسورها^{۳۳} و کار خالص خروجی از توربین ها^{۳۴}، اشاره کرد. مطالعات انجام شده برای محاسبه آنتالپی گاز طبیعی بسیار اندک بوده و در زمینه مطالعات آزمایشگاهی نیز، کارهای اندکی انجام شده است.

³³ -Compressor

³⁴ Turbine

Barry و همکاران با استفاده از معادلات حالت درجه سه RK و BWR آنتالپی را برای مخلوط سه تایی متان - دی اکسید کربن - هیدروژن محاسبه کردند [۲۶]. Ashton و همکاران افزایش آنتالپی را برای مخلوطهایی شبیه گاز طبیعی با استفاده از آزمایش محاسبه کرده و با استفاده از نتایج آزمایشات ضرایب برهمکنش دودویی اجزاء را برای معادله حالت BWR، محاسبه کردند [۲۷]. Grini و همکاران نیز افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت و افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی را برای مخلوطهای دوتایی و سه تایی را با درصد ترکیب خواص دلخواه با استفاده از آزمایش محاسبه کرده، همچنین با استفاده از معادله حالت SRK نیز محاسبات را انجام داده و با داده‌های تجربی مقایسه کرده‌اند که درصد انحراف مطلق میانگین محاسبات آنها از داده‌های تجربی زیر ۵٪ بوده است [۲۸]. Wendland و همکاران با استفاده از معادله حالت BACKONE افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت را برای متان خالص و مخلوط دوتایی متان - اتان محاسبه کرده‌اند. معتبرسازی محاسبات آنها با استفاده از داده‌های تجربی درصد خطای زیر ۱/۵٪ را برای متان و درصد خطای زیر ۶٪ را مخلوط دوتایی متان - اتان، نشان می‌داد [۱۵].

برای محاسبه آنتالپی گاز طبیعی، ابتدا پارامتری به عنوان آنتالپی ویژه به صورت زیر تعریف می‌کنیم

$$\text{Specific Enthalpy}(T, P) = h_m(T, P) - h_m(T_{Ref}, P_{Ref}) \quad (102-2)$$

که در آن $h_m(T, P)$ آنتالپی مولار در فشار و دمای مورد نظر و $h_m(T_{Ref}, P_{Ref})$ آنتالپی مولار در فشار و دمای مرجع، می‌باشند. جائیکه $T_{Ref} = 25^\circ\text{C}$ و $P_{Ref} = 101.325\text{Kpa}$ می‌باشند.

رابطه بین آنتالپی مولار، انرژی داخلی مولار، فشار و حجم مخصوص مولار، به صورت زیر تعریف می‌شود [۲۱]:

$$h_m = u_m + Pv_m \quad (103-2)$$

که در آن h_m آنتالپی مولار، u_m انرژی داخلی مولار و v_m حجم مخصوص مولار می‌باشند. اگر از معادله (۱۰۳-۲) نسبت به v_m و با فرض دمای ثابت، مشتق بگیریم خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial h_m}{\partial v_m}\right)_T = \left(\frac{\partial u_m}{\partial v_m}\right)_T + \left(\frac{\partial(Pv_m)}{\partial v_m}\right)_T \quad (104-2)$$

با فرض اینکه s_m آنترופی مولار تابع دما و حجم مخصوص مولار بوده و با فرض اینکه آنترופی مولار یک تابع دیفرانسیل کامل باشد، خواهیم داشت داریم:

$$ds_m = \left(\frac{\partial s_m}{\partial T}\right)_{v_m} dT + \left(\frac{\partial s_m}{\partial v_m}\right)_T dv_m \quad (105-2)$$

با استفاده از روابط (۲-۲۶) و (۲-۳۱)، رابطه (۲-۱۰۵)، به شکل رابطه زیر تبدیل می شود:

$$Tds_m = C_{m,v}dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_m} dv_m \quad (۲-۱۰۶)$$

حال با فرض اینکه انرژی داخلی مولار u_m ، تابعی از دما و حجم مخصوص مولار باشد، داریم:

$$u_m = u_m(T, v_m) \quad (۲-۱۰۷)$$

اگر u_m یک تابع دیفرانسیل کامل باشد، خواهیم داشت:

$$du_m = \left(\frac{\partial u_m}{\partial T} \right)_{v_m} dT + \left(\frac{\partial u_m}{\partial v_m} \right)_T dv_m \quad (۲-۱۰۸)$$

با توجه به قانون دوم ترمودینامیک می دانیم که:

$$du_m = Tds_m - Pdv_m \quad (۲-۱۰۹)$$

با جایگذاری رابطه (۲-۱۰۶) در رابطه (۲-۱۰۹)، خواهیم داشت:

$$du_m = C_{m,v}dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_m} - P \right] dv_m \quad (۲-۱۱۰)$$

با مقایسه روابط (۲-۱۰۸) و (۲-۱۱۰)، خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial u_m}{\partial v_m} \right)_T = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_m} - P \right] \quad (۲-۱۱۱)$$

با جایگذاری $v_m = \frac{ZRT}{P}$ در ترم دوم سمت راست رابطه (۲-۱۰۴)، خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial(Pv_m)}{\partial v_m} \right)_T = \left(\frac{\partial(ZRT)}{\partial v_m} \right)_T = RT \left(\frac{\partial Z}{\partial v_m} \right)_T \quad (۲-۱۱۲)$$

حال با جایگذاری روابط (۲-۱۱۱) و (۲-۱۱۲) در رابطه (۲-۱۰۴)، این رابطه به صورت رابطه (۲-۱۱۳) نوشته خواهد شد:

$$\left(\frac{\partial h_m}{\partial v_m} \right)_T = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_m} - P \right] + RT \left(\frac{\partial Z}{\partial v_m} \right)_T \quad (۲-۱۱۳)$$

حال اگر از طرفین رابطه (۲-۱۱۳) نسبت به حجم مخصوص مولار v_m انتگرال بگیریم، خواهیم داشت:

$$\int_{h_{m,I}}^{h_m} dh_m = \int_{v_{m,I} \rightarrow \infty}^{v_m} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_m} - P \right] dv_m + \int_{v_{m,I} \rightarrow \infty}^{v_m} RT \left(\frac{\partial Z}{\partial v_m} \right)_T dv_m \quad (114-2)$$

در رابطه (۱۱۴-۲)، $h_{m,I}$ و $v_{m,I}$ به ترتیب آنتالپی مولار و حجم مخصوص مولار، در حالت گاز ایده آل می باشند. مشتق جزئی موجود در رابطه (۱۱۴-۲)، یعنی رابطه $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_m}$ ، با استفاده از رابطه (۶۴-۲)، محاسبه شده است. با جایگذاری رابطه (۶۴-۲) در رابطه (۱۱۴-۲) و با تغییر متغیر از v_m به ρ_m داریم:

$$\int_{h_{m,I}}^{h_m} dh_m = \int_{\rho_{m,I} \rightarrow 0}^{\rho_m} \rho_m RT^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho_m} \frac{d\rho_m}{-\rho_m^2} + \int_{\rho_{m,I} \rightarrow 0}^{\rho_m} RT \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho_m} \right)_T d\rho_m \quad (115-2)$$

در رابطه (۱۱۵-۲)، $\rho_{m,I}$ چگالی مولار در حالت گاز ایده آل، می باشد. پس از ساده سازی، رابطه (۱۱۵-۲) به صورت زیر تبدیل خواهد شد:

$$h_m = h_{m,I} - RT^2 \int_0^{\rho_m} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho_m} \frac{d\rho_m}{\rho_m} + RT \int_0^1 dZ \quad (116-2)$$

در رابطه (۱۱۶-۲)، $h_{m,I}$ آنتالپی مولار در حالت گاز ایده آل بوده که به صورت زیر محاسبه شده است

$$h_{m,I} = \sum_{j=1}^N x_j h_{m,i}^j \quad (117-2)$$

در رابطه (۱۱۷-۲)، $h_{m,i}^j$ آنتالپی مولار در حالت گاز ایده آل برای جزء j در مخلوط گاز و x_j کسر مولی مربوط به همان جزء می باشند.

$$h_{m,i}^j = h_{m,i0}^j + a_j T + b_j c_j \coth \left(\frac{c_j}{T} \right) - d_j e_j \tanh \left(\frac{e_j}{T} \right) \quad (118-2)$$

جائیکه $h_{m,i0}^j$ آنتالپی مولار گاز ایده آل جزء j در مخلوط گاز در دمای مرجع می باشد. ضرایب a_j ، b_j ، c_j ، d_j و e_j برای اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی در مرجع [۲۳]، آورده شده اند.

با استفاده از روابط (۴۹-۲) و (۵۱-۲)، رابطه زیر برای محاسبه آنتالپی مولار برای گاز طبیعی، ارائه شده است:

$$h_m = h_{m,I} - RT^2 [\rho_m Z_0 + Z_2] + RT(Z - 1) \quad (119-2)$$

برای محاسبه آنتالپی ویژه، آنتالپی مولار در دما و فشار سیستم و آنتالپی مولار در دما و فشار مرجع، با استفاده از رابطه (۱۱۹-۲)، محاسبه خواهند شد.

۲-۲-۷- محاسبه انرژی داخلی

انرژی داخلی نیز یکی از خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی بوده که مانند آنتالپی، معیاری از محتوای انرژی گاز طبیعی، در فرآیندهای ترمودینامیکی می باشد. کاربرد انرژی داخلی بیشتر در سیستمهای بسته ترمودینامیکی^{۳۵} و فرآیندهای حالت گذرا - جریان گذرا^{۳۶}، مربوط به پرشدن مخازن گاز طبیعی، بوده و در تحلیل این نوع فرآیندها استفاده فراوانی دارد.

برای محاسبه انرژی داخلی گاز طبیعی، ابتدا پارامتری به عنوان انرژی داخلی ویژه به صورت زیر تعریف می کنیم:

$$\text{Specific Internal energy}(T, P) = u_m(T, P) - u_m(T_{Ref}, P_{Ref}) \quad (۱۲۰-۲)$$

که در آن $u_m(T, P)$ انرژی داخلی مولار در فشار و دمای مورد نظر و $u_m(T_{Ref}, P_{Ref})$ انرژی داخلی مولار در فشار و دمای مرجع، می باشند. جائیکه $T_{Ref} = 25^\circ\text{C}$ و $P_{Ref} = 101.325\text{Kpa}$ می باشند.

مشتق جزئی مورد استفاده برای محاسبه انرژی داخلی، در رابطه (۲-۱۱۱)، تعریف شده است. اگر از طرفین رابطه (۲-۱۱۱)، نسبت به حجم مخصوص مولار انتگرال بگیریم، خواهیم داشت:

حال اگر از طرفین رابطه (۲-۱۱۳) نسبت به حجم مخصوص مولار v_m انتگرال بگیریم، خواهیم داشت:

$$\int_{u_{m,l}}^{u_m} du_m = \int_{v_{m,l} \rightarrow \infty}^{v_m} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_m} - P \right] dv_m \quad (۱۲۱-۲)$$

در رابطه (۲-۱۱۴)، $u_{m,l}$ انرژی داخلی مولار در حالت گاز ایده آل می باشند. مشتق جزئی موجود در رابطه (۲-۱۲۱)، یعنی رابطه $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_m}$ ، با استفاده از رابطه (۲-۶۴)، محاسبه شده است. با جایگذاری رابطه (۲-۶۴) در رابطه (۲-۱۲۱) و با تغییر متغیر از v_m به ρ_m ، داریم:

$$\int_{u_{m,l}}^{u_m} du_m = \int_{\rho_{m,l} \rightarrow 0}^{\rho_m} \rho_m RT^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho_m} \frac{d\rho_m}{-\rho_m^2} \quad (۱۲۲-۲)$$

پس از ساده سازی، رابطه (۲-۱۲۲) به صورت زیر تبدیل خواهد شد:

³⁵ - Close system

³⁶ - Uniform State – Uniform Flow (USUF)

$$u_m = u_{m,I} - RT^2 \int_0^{\rho_m} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho_m} \frac{d\rho_m}{\rho_m} \quad (123-2)$$

در رابطه (۱۲۳-۲)، $u_{m,I}$ انرژی داخلی مولار در حالت گاز ایده آل بوده که به صورت زیر محاسبه شده است .

$$u_{m,I} = h_{m,I} - Pv_m = h_{m,I} - RT \quad (124-2)$$

جائیکه در رابطه (۱۲۴-۲)، $h_{m,I}$ آنتالپی مولار در حالت گاز ایده آل بوده که از رابطه (۱۱۷-۲)، محاسبه شده است.

با استفاده از روابط (۴۹-۲) و (۵۱-۲)، رابطه زیر برای محاسبه انرژی داخلی مولار برای گاز طبیعی، ارائه شده است:

$$u_m = u_{m,I} - RT^2[\rho_m Z_0 + Z_2] \quad (125-2)$$

برای محاسبه انرژی داخلی ویژه، انرژی داخلی مولار در دما و فشار سیستم و انرژی داخلی مولار در دما و فشار مرجع، با استفاده از رابطه (۱۲۵-۲)، محاسبه خواهند شد.

۲-۲-۲-۸- محاسبه آنتروپی

یکی از خواص ترمودینامیکی مهم گاز طبیعی آنتروپی می باشد. در قانون دوم ترمودینامیک آنتروپی نقش مهمی ایفا کرده به طوری که از آنتروپی به عنوان معیاری برای بی نظمی سیستم ترمودینامیکی یاد شده و قابل انجام شدن یک فرآیند ترمودینامیکی بستگی به علامت تولید آنتروپی^{۳۷} سیستم و محیط دارد. یکی دیگر از کاربردهای آنتروپی، در محاسبه قابلیت کاردهی یا انرژی^{۳۸} یک سیستم ترمودینامیکی می باشد. با استفاده از آنتروپی در محاسبه انرژی، می توان مشخص کرد که یک سیستم ترمودینامیکی در یک حالت مشخص، چه میزان قابلیت کاردهی دارد اگر، از دما و فشار سیستم، به دما و فشار حالت مرده^{۳۹} برود، به طوریکه تمامی فرآیندهای انجام شده، برگشت پذیر باشند. از آنجائیکه آنتروپی یک خاصیت غیرقابل اندازه گیری می باشد، مطالعاتی در این باره برای آن انجام نشده است. بنابراین برای محاسبه آنتروپی از معادلات حالت استفاده می شود. برای محاسبه آنتروپی اجزای گاز طبیعی تاکنون معادلات متعددی ارائه شده است که از مهمترین آنها می توان به معادله حالت Setzmann و Wagner اشاره کرد [۲۹]. برای محاسبه آنتروپی گاز طبیعی، با فرض متان خالص به عنوان نماینده گاز طبیعی، محققان از این معادله حالت بسیار استفاده کرده اند. در این

³⁷ -Entropy generation

³⁸ - Exergy

³⁹ -Death state

قسمت، با استفاده از معادله حالت AGA8 و با کمک روابط ترمودینامیکی، روشی برای محاسبه آنتروپی گاز طبیعی، ارائه شده است.

برای محاسبه آنتروپی گاز طبیعی، ابتدا پارامتری به عنوان آنتروپی ویژه به صورت زیر تعریف می کنیم

$$\text{Specific Entropy}(T, P) = s_m(T, P) - s_m(T_{Ref}, P_{Ref}) \quad (126-2)$$

که در آن $s_m(T, P)$ آنتروپی مولار در فشار و دمای مورد نظر و $s_m(T_{Ref}, P_{Ref})$ آنتروپی مولار در فشار و دمای مرجع، می باشند. جائیکه $T_{Ref} = 25^\circ\text{C}$ و $P_{Ref} = 101.325\text{Kpa}$ می باشند. برای محاسبه آنتروپی از یکی از روابط ماکسول استفاده شده است. اگر از طرفین رابطه ماکسول مورد نظر یعنی رابطه (۲۶-۲)، بر حسب حجم مخصوص مولار انتگرال بگیریم، خواهیم داشت:

$$\int_{s_{m,I}}^{s_m} ds_m = \int_{v_{m,I} \rightarrow \infty}^{v_m} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_m} dv_m \quad (127-2)$$

جائیکه در رابطه (۱۲۷-۲)، $s_{m,I}$ آنتالپی مولار در حالت گاز ایده آل می باشد. با جایگذاری رابطه (۶۴-۲) برای مشتق جزئی موجود در رابطه (۱۲۷-۲) و با توجه به رابطه بین حجم مخصوص مولار و دانسیته مولار و تغییر متغیر از حجم مخصوص مولار به دانسیته مولار، رابطه (۱۲۷-۲)، به شکل زیر تبدیل خواهد شد:

$$s_m = s_{m,I} - R \int_0^{\rho_m} \left[Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho_m} \right] \frac{d\rho_m}{\rho_m} \quad (128-2)$$

در رابطه (۱۲۸-۲)، $s_{m,I}$ آنتروپی مولار در حالت گاز ایده آل، R ثابت جهانی گازها، Z ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی و ρ_m دانسیته مولار، می باشند.

آنتروپی مولار در حالت گاز ایده آل، به صورت زیر تعریف می شود:

$$s_{m,I} = \sum_{j=1}^N x_j s_{m,I}^j \quad (129-2)$$

جائیکه در رابطه (۱۲۹-۲)، x_j کسر مولی جزء j در ترکیب گاز و $s_{m,I}^j$ آنتروپی مولار در حالت گاز ایده آل برای همان جزء می باشد.

آنتروپی برای گازهای ایده آل، تابعی از دما و فشار می باشد. در حالیکه آنتالپی و انرژی داخلی برای گازهای ایده آل، فقط تابعی از دما، می باشند. آنتروپی مولار جزء j در ترکیب گاز و در مخلوط گاز طبیعی، به صورت زیر محاسبه خواهد شد:

$$s_{m,I}^j(T, P) = s_{m,I0}^j + s_{m,I}^j(T) - R \ln(x_j P) \quad (130-2)$$

جائیکه در رابطه (۱۳۰-۲)، $s_{m,I}^j(T)$ آنتروپی مولار تابع دما در دمای مورد نظر، $s_{m,I0}^j$ آنتروپی مولار گاز ایده آل جزء j در مخلوط گاز، در دما و فشار مرجع می باشد. آنتروپی مولار تابع دما به صورت زیر ارائه شده است:

$$S_{m,l}^j(T) = a_j \ln(T) + b_j \left[\left(\frac{c_j}{T} \right) \coth \left(\frac{c_j}{T} \right) - \ln \left(\sinh \left(\frac{c_j}{T} \right) \right) \right] - d_j \left[\left(\frac{e_j}{T} \right) \tanh \left(\frac{e_j}{T} \right) - \ln \left(\cosh \left(\frac{e_j}{T} \right) \right) \right] \quad (131-2)$$

با جایگذاری روابط (۶-۲) و (۴۱-۲)، در رابطه (۱۲۸-۲) و محاسبه انتگرال‌ها، رابطه زیر برای محاسبه آنتروپی مولار ارائه می‌شود:

$$s_m = s_{m,l} - RT(\rho_m Z_0 + Z_2) - R(\rho_m Z_{00} + Z_{11}) + R \ln(Z) \quad (132-2)$$

جائیکه در رابطه (۱۳۲-۲)، Z_0 از رابطه (۴۹-۲) و Z_2 از رابطه (۵۱-۲)، محاسبه شده‌اند. دیگر ضرایب رابطه (۱۳۲-۲)، به صورت زیر تعریف گردیده‌اند:

$$Z_{00} = B - K^3 \sum_{n=13}^{18} C_n^* \quad (133-2)$$

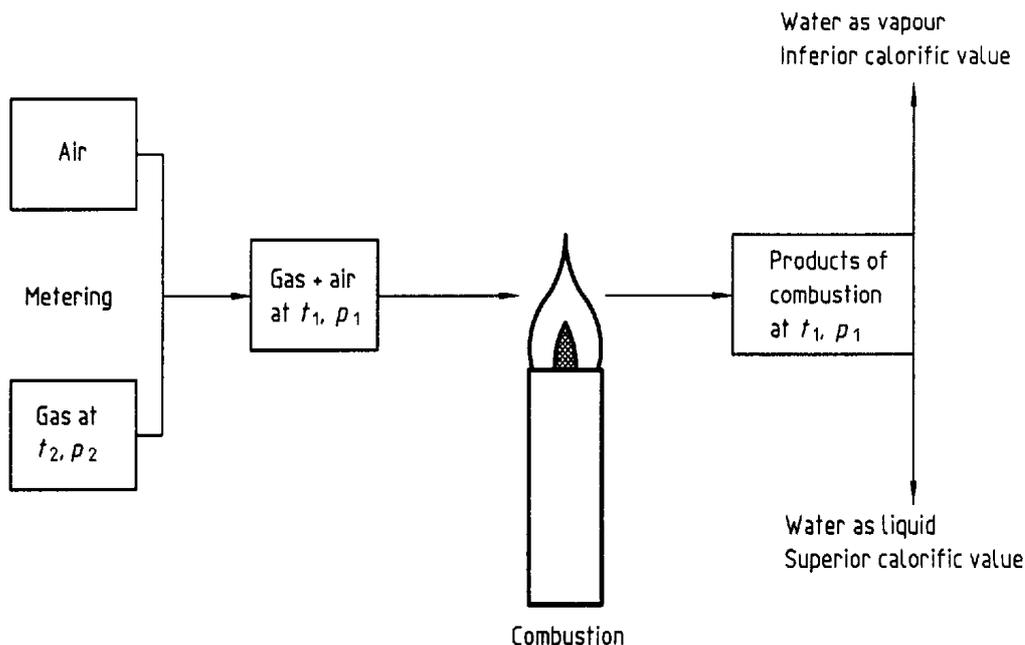
$$Z_{11} = \sum_{n=13}^{58} C_n^* \rho_r^{b_n} \exp(-c_n \rho_r^{k_n}) \quad (134-2)$$

حال با داشتن آنتروپی مولار در دما و فشار مشخص و آنتروپی مولار در دما و فشار مرجع، می‌توان رابطه آنتروپی ویژه را محاسبه نمود.

۲-۲-۹- محاسبه ارزش‌های حرارتی

ارزش حرارتی، یک پارامتر مهم در میزان انرژی آزاد شده توسط گاز طبیعی بوده و در حقیقت نشان دهنده میزان انرژی است که در گاز طبیعی نهفته می‌باشد. از آنجائیکه گاز طبیعی به عنوان سوخت کاربردهای فراوانی در مصارف خانگی و صنعتی دارد، لزوم محاسبه دقیق ارزش حرارتی گاز طبیعی بسیار لازم و ضروری می‌باشد. در این تحقیق، ارزش حرارتی گاز طبیعی با استفاده از استاندارد ISO 6976 و با استفاده از معادله حالت AGA8، محاسبه شده است. برای بدست آوردن ارزش حرارتی گاز طبیعی با توجه به مشخص بودن اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی روشهای متعددی وجود دارند. از جمله روشهایی که از استانداردهای پذیرفته شده جهانی می‌باشند، می‌توان به روشهای ارائه شده توسط استاندارد ISO 6976 [۳۰] و استاندارد ANSI/ASTM [۳۱]، اشاره کرد.

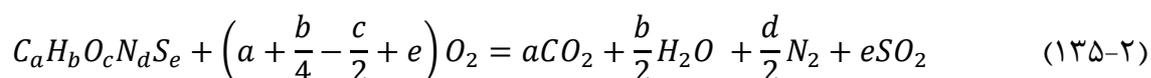
شکل (۱-۲)، شماتیکی از ارزش‌های حرارتی برای گاز طبیعی و فرآیندهای مربوط به آن را نشان می‌دهد [۳۰].



شکل (۱-۲) - شماتیکی از تعریف ارزش حرارتی و فرآیندهای مربوط به آن

۲-۲-۹-۱- محاسبه ارزش حرارتی اجزای گاز طبیعی

برای محاسبه ارزش حرارتی مخلوط گاز طبیعی، ابتدا لازم است تا ارزش حرارتی اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی را محاسبه نماییم. در حالت کلی معادله احتراق برای یکی از اجزای گاز طبیعی به صورت زیر تعریف می شود [۳۰]:



چونکه در آن C کربن، H هیدروژن، O اکسیژن، N نیتروژن و S گوگرد می باشند. ضرایب a, b, c, d, e همگی مثبت و می توانند تحت شرایط واکنش و بسته به نوع ماده مورد نظر صفر نیز باشند. ارزش حرارتی برای هر یک از اجزای گاز طبیعی در دمای مرجع ۲۵ درجه سانتیگراد با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$H_{m,j}(T_1 = 25^\circ C) = h_{r,j}(T_1 = 25^\circ C) - h_{p,j}(T_1 = 25^\circ C) \quad (۱۳۶-۲)$$

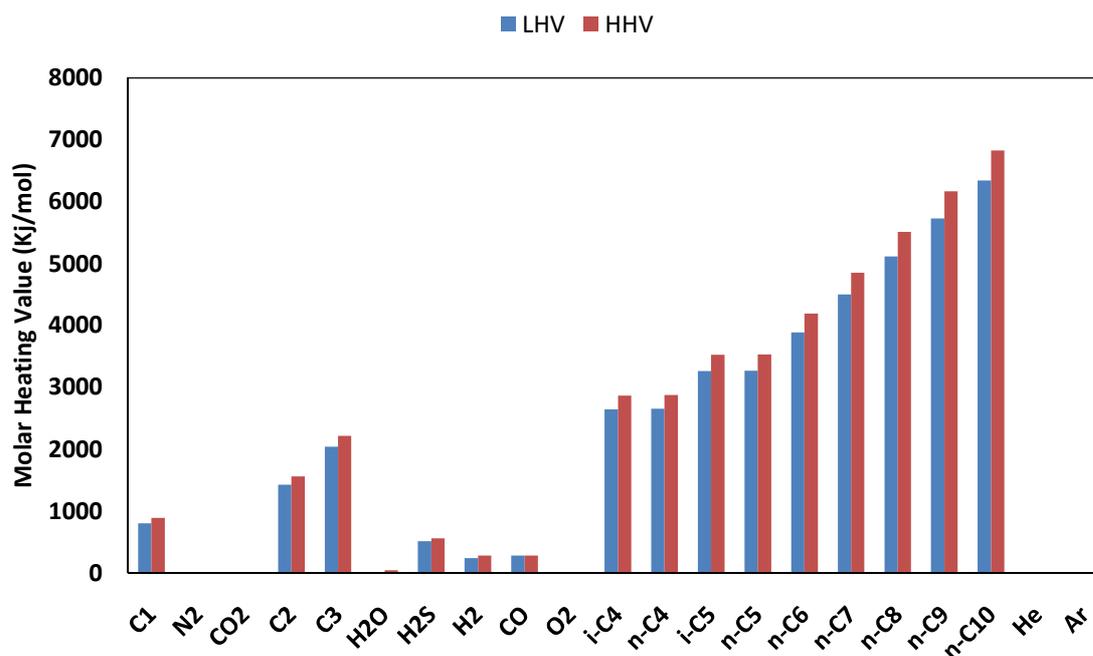
که در آن $H_{m,j}$ ، ارزش حرارتی مولار برای جزء j در ترکیب گاز، $h_{r,j}$ آنتالپی تشکیل واکنش دهنده ها و $h_{p,j}$ آنتالپی تشکیل محصولات، در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و برای واکنش احتراق جزء j در ترکیب گاز، می باشند.

برای محاسبه ارزش حرارتی اجزای گاز طبیعی در دماهایی به غیر از ۲۵ درجه سانتیگراد از رابطه زیر استفاده شده است [۳۰]:

$$H_{m,j}(T_1) = H_{m,j}(25^\circ\text{C}) - \sum_k v_k [h_{m,k}(T_1) - h_{m,k}(25^\circ\text{C})] \quad (137-2)$$

جائیکه در رابطه (۱۳۷-۲)، $H_{m,j}(T_1)$ ارزش حرارتی ارزش حرارتی مولار برای جزء j در ترکیب گاز و در دمای T_1 ، $H_{m,j}(25^\circ\text{C})$ ارزش حرارتی ارزش حرارتی مولار برای جزء j در ترکیب گاز در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، v_k ضرایب استکیومتری معادله احتراق برای جزء k شرکت کننده در احتراق (محصولات و واکنش دهندگان)، $h_{m,k}(T_1)$ آنتالپی مولار جزء k شرکت کننده در احتراق و در دمای T_1 و $h_{m,k}(25^\circ\text{C})$ آنتالپی مولار جزء k شرکت کننده در احتراق برای دمای ۲۵ درجه سانتیگراد می باشد.

نمودار (۱-۲)، ارزش حرارتی مولار را برای اجزای گاز طبیعی در دمای 25°C نشان می دهد. ارزش حرارتی موجود شامل ارزش حرارتی بالا و پایین اجزای گاز طبیعی می باشد. با توجه به نمودار (۱-۲)، هیدروکربن ها با تعداد کربن بیشتر، از ارزش حرارتی بیشتری برخوردار می باشند. همچنین برای آب تنها ارزش حرارتی بالا لحاظ شده است. علت این امر به گرمای نهان آب برای رسیدن از حالت بخار به حالت مایع در محصولات احتراق، می باشد.



نمودار (۱-۲)- ارزش حرارتی مولار برای اجزای گاز طبیعی در دمای 25°C

۲-۲-۹-۲-۲-۲ ارزش حرارتی بالای گاز طبیعی

ارزش حرارتی بالا^{۴۰} برای گاز طبیعی در فشار P_1 و دمای T_1 عبارت است از: مقدار انرژی آزاد شده بوسیله احتراق کامل مخلوط گاز طبیعی و هوا در حالتی که فرآیند احتراق در فشار ثابت P_1 انجام شده و همه محصولات احتراق در دمای T_1 باشند. همه محصولات احتراق در فاز گازی بوده به جز آب که به حالت مایع در دمای T_1 ، فشرده یا چگالیده شده است.

۲-۲-۹-۳-۲-۲ ارزش حرارتی پایین گاز طبیعی

ارزش حرارتی پایین^{۴۱} برای گاز طبیعی در فشار P_1 و دمای T_1 عبارت است از: مقدار انرژی آزاد شده بوسیله احتراق کامل مخلوط گاز طبیعی و هوا در حالتی که فرآیند احتراق در فشار ثابت P_1 انجام شده و همه محصولات احتراق در دمای T_1 باشند. در این حالت، همه محصولات احتراق در فاز گازی می باشند.

۲-۲-۹-۴-۲-۲ ارزش حرارتی حجمی

ارزش حرارتی حجمی^{۴۲}، ارزش حرارتی گاز طبیعی در دمای T_1 و فشار P_1 و در شرایط مرجع^{۴۳} (اندازه گیری) با دمای T_2 و فشار P_2 ، می باشد.

۲-۲-۹-۵-۲-۲ چگالی نسبی گاز طبیعی

چگالی نسبی^{۴۴} عبارت است از نسبت چگالی گاز طبیعی بر مبنای مولی یا جرمی به چگالی ماده مرجع که در اینجا هوای خشک^{۴۵}، در نظر گرفته شده است. اگر چگالی نسبی کمتر از یک باشد یعنی ماده مورد نظر نسبت به ماده مرجع از تراکم و غلظت کمتری برخوردار می باشد. اگر چگالی

⁴⁰ -Superior calorific value

⁴¹ -Inferior calorific value

⁴² - Calorific value on volumetric basis

⁴³ -Reference (metering) conditions

⁴⁴ -Relative density

⁴⁵ -Dry air

نسبی بیشتر از یک باشد یعنی ماده مورد نظر نسبت به ماده مرجع از تراکم و غلظت بیشتری برخوردار می باشد. در نهایت اگر چگالی نسبی برابر با یک باشد، نشان دهنده آن است که چگالی آنها با یکدیگر برابر بوده یا به عبارت دیگر برای حجمهای یکسان، جرم یکسانی دارند [۳۰].

۲-۲-۹-۶- شاخص وبی

شاخص وبی^{۴۶} یا عدد وبی^{۴۷}، شاخصی برای قابلیت تبادل سوخت های گازی از جمله گاز طبیعی و گاز مایع می باشد. شاخص وبی اکثراً به عنوان خصوصیات و مشخصات، تامین و انتقال گاز طبیعی کاربرد دارد. کاربرد دیگری از این شاخص، مقایسه مقدار انرژی آزاد شده حاصل از احتراق گازها با ترکیبات مختلف، می باشد. دو نوع گاز طبیعی با ترکیبات متفاوت اما با مقدار برابر شاخص وبی، می توانند با یکدیگر تعویض شده و در حالت کلی مقدار انرژی یکسانی را آزاد می کنند. بنا به تعریف شاخص وبی، عبارت است از نسبت ارزش حرارتی حجمی بر جذر چگالی نسبی [۳۰].

۲-۲-۹-۷- محاسبه ارزش حرارتی مولار گاز طبیعی

ارزش حرارتی مولار برای گاز طبیعی (بالا یا پایین) در دمای T_1 ، با توجه به مشخص بودن اجزای گاز طبیعی، به صورت زیر محاسبه می شود [۳۰]:

$$H_m(T_1) = \sum_{j=0}^N x_j H_{m,j}(T_1) \quad (2-138)$$

که در آن $H_m(T_1)$ ارزش حرارتی مولار گاز طبیعی در دمای T_1 ، x_j کسر مولی مربوط به جزء j در مخلوط گاز طبیعی و $H_{m,j}(T_1)$ ارزش حرارتی مولار جزء j در ترکیب گاز و در دمای T_1 ، می باشند. دمای T_1 می تواند شامل مقادیر 0°C ، 15°C ، 20°C و 25°C باشد.

۲-۲-۹-۸- محاسبه ارزش حرارتی گرمی گاز طبیعی

ارزش حرارتی گرمی برای گاز طبیعی (بالا یا پایین) در دمای T_1 ، با توجه به مشخص بودن اجزای گاز طبیعی به صورت زیر محاسبه می شود [۳۰]:

⁴⁶-Wobbe Index

⁴⁷-Wobbe number

$$H(T_1) = \frac{H_m(T_1)}{M_w} \quad (139-2)$$

که در آن $H(T_1)$ ارزش حرارتی جرمی گاز طبیعی در دمای T_1 ، $H_m(T_1)$ ارزش حرارتی مولار گاز طبیعی در دمای T_1 و M_w وزن مولکولی گاز طبیعی می باشند.

۲-۲-۹-۹- محاسبه ارزش حرارتی حجمی گاز طبیعی

ارزش حرارتی حجمی گاز طبیعی در دمای T_1 و فشار P_1 ، همچنین در دما و فشار مرجع یعنی T_2 و P_2 ، از رابطه زیر محاسبه شده است [۳۰]:

$$H_v[T_1, V(T_2, P_2)] = \frac{H_m(T_1) \cdot \frac{P_2}{RT_2}}{Z} = H_m(T_1) \cdot \rho_m \quad (140-2)$$

که در آن $H_m(T_1)$ ارزش حرارتی مولار در دمای T_1 ، فشار P_2 ، R ثابت جهانی گازها، Z ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی و ρ_m دانسیته مولار گاز طبیعی، می باشند. ارزش حرارتی مولار از رابطه (۲-۱۳۸) و برای محاسبه چگالی مولار از معادله حالت AGA8، استفاده شده است.

۲-۲-۹-۱۰- محاسبه چگالی نسبی

چگالی نسبی گاز طبیعی با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود [۳۰]:

$$\text{Relative Density}(T, P) = \frac{Z_{air}(T, P)}{Z(T, P)} \times \frac{M_w}{M_{w,air}} \quad (141-2)$$

در رابطه (۲-۱۴۱)، $\text{Relative Density}(T, P)$ دانسیته نسبی در دما و فشار مورد نظر، Z_{air} ضریب تراکم پذیری هوا در دما و فشار مورد نظر، Z ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی در دما و فشار مورد نظر، M_w وزن مولکولی گاز طبیعی و $M_{w,air}$ وزن مولکولی هوا، می باشند. برای محاسبه ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی از معادله حالت AGA8، استفاده شده است.

۲-۲-۹-۱۱- محاسبه شاخص وبی

برای محاسبه شاخص وبی با توجه به تعریف آن، از رابطه زیر استفاده شده است [۳۰]:

$$\text{Wobbe Index } [T_1, V(T_2, P_2)] = \frac{H_v[T_1, V(T_2, P_2)]}{\sqrt{\text{Relative density}(T, P)}} \quad (142-2)$$

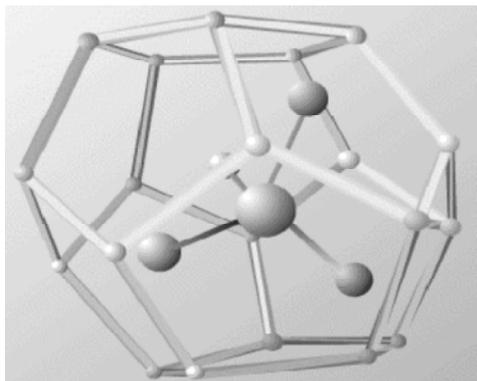
در رابطه (۲-۱۴۲)، Wobbe Index شاخص وبی، $H_v[T_1, V(T_2, P_2)]$ ارزش حرارتی حجمی که توسط رابطه (۲-۱۴۰) محاسبه شده و $\text{Relative density}(T, P)$ چگالی ویژه بوده که با استفاده از رابطه (۲-۱۴۱)، محاسبه گردیده است.

هیدراتهای گازی

۳-۱- مقدمه

هیدراتهای گازی طبیعی^{۴۸}، جامدهای کریستالی بوده که از مولکولهای گاز و آب تشکیل می شوند. مولکول گاز به عنوان مهمان، در حفرهای آب به عنوان میزبان که از پیوند هیدروژنی مولکولهای آب تشکیل می شوند، به دام می افتند. معمولیترین مولکولهای گاز طبیعی شامل متان، اتان، پروپان، نیتروژن و دی اکسید کربن، تشکیل هیدراتهای گازی می دهند. هنگامی که یک مخلوط شامل گاز طبیعی و آب در شرایط مشخصی بویژه در فشارهای بالا و دماهای پایین قرار بگیرد، هیدراتهای گازی تشکیل می شوند.

⁴⁸- Natural Gas Hydrates



شکل (۳-۱) - شبکه کریستالی هیدرات گازی

۳-۲- تاریخچه

تاریخچه هیدراتهای گازی به سه دوره اصلی تقسیم می شود:

دوره اول: این دوره از زمان کشف هیدراتهای گازی توسط سر همفری دیوی^{۴۹} در سال ۱۸۱۰ میلادی، هنگام تولید حبابهای گاز کلر در آب سرد به روش آزمایشگاهی، شروع شده و تا به حال ادامه دارد [۳۲]. این دوره مربوط به جالب بودن پدیده تشکیل هیدراتهای گازی از نظر علمی می باشد. چرا که تجمع آب و گاز در یک فاز جامد (هیدرات)، از نظر علمی پدیده قابل توجهی است.

دوره دوم: تقریباً از سال ۱۹۳۴ میلادی با بیان اینکه تشکیل هیدراتها باعث مسدود شدن خطوط انتقال گاز طبیعی می باشند، شروع شده و تاکنون ادامه دارد. پس از کشف هامر اشمیت^{۵۰}، در مورد علت بسته شدن خطوط انتقال گاز [۳۳]، اولین کسانی که آزمایشات تجربی روی شرایط تشکیل هیدراتها را انجام داده و داده هایی از آن گزارش کردند، دیاتون و فراست^{۵۱}، بودند [۳۴]. متعاقب این پدیده، روش های جلوگیری از تشکیل این ماده در خطوط انتقال گاز ابداع شدند. در سال ۱۹۵۹ برای اولین بار مبانی ترمودینامیکی هیدرات گازی توسط واندروالس و پلاتیو^{۵۲} مورد مطالعه قرار گرفت [۳۵]. در این دوره، هیدراتهای گازی عمدتاً به عنوان مشکلی برای تولید کنندگان و انتقال دهندگان گاز طبیعی در نظر گرفته می شود. به عبارت دیگر این بخش از تاریخچه هیدراتهای گازی به ساخت

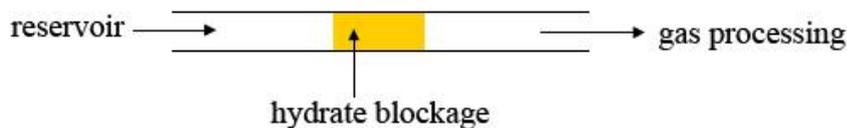
⁴⁹ - Sir Humphery Davy

⁵⁰ - Hammer Schmidt

⁵¹ - Deaton and Frost

⁵² - Van der Waals & Platteeuw

صنایع و مشکلات ناشی از آن اختصاص دارد. شکل (۳-۲)، شماتیکی از مسدود شدن خطوط انتقال گاز به علت تشکیل هیدراتهای گازی را نشان می دهد.



شکل (۳-۲) - مسدود شدن خطوط انتقال گاز به علت تشکیل هیدرات

دوره سوم : این دوره با کشف این حقیقت که طبیعت میلیونها سال پیش از بشر ، هیدراتهای گازی را تولید نموده ، از اواسط دهه ۷۰ میلادی آغاز و تاکنون ادامه دارد. این هیدراتها در نواحی یخچالی اقیانوس های عمیق و همچنین خارج از جو زمین در سیارت دیگری نظیر مریخ وجود دارند. به عنوان نتیجه ، عصر حاضر محل تلاقی هر سه دوره تاریخچه هیدرات می باشد.

برای جلوگیری از بروز مشکلات ناشی از ایجاد کریستال هیدرات در صنعت نفت و گاز مطالعات فراوانی انجام شده و به راه حل هایی اشاره شده است که به طور خلاصه عبارتند از:

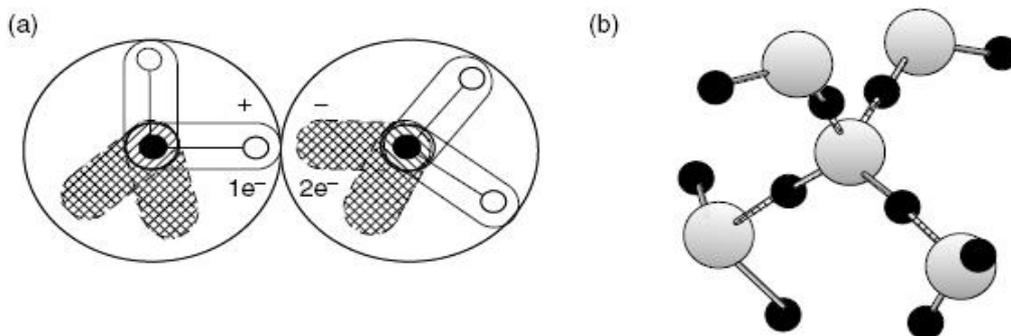
- ۱- جداسازی کامل آب از نفت و گاز.
- ۲- افزایش دمای گاز به نحوی که دمای آن بالاتر از دمای لازم برای تشکیل هیدرات در یک فشار مشخص باشد.
- ۳- کاهش فشار گاز به نحوی که فشار آن پایین تر از فشار لازم برای تشکیل هیدرات در یک دمای مشخص باشد.
- ۴- جا به جایی منحنی تعادلی گاز- آب توسط افزودن مواد نظیر متانول، گلیکول و یا الکترولیت ها.

۳-۳- ساختارهای کریستالی هیدراتهای گازی

نخستین بار خصوصیات شبکه کریستالی هیدرات توسط Muller مطالعه شد و بر اساس نظر وی دو نوع ساختار کریستالی I (sI) و II (sII) شناخته شد [۳۶]. در ادامه Ripmeester با کشف ساختار H

(sH) کریستال هیدرات نشان داد مولکول های بزرگتر از نرمال بوتان مانند متیل سیکلو هگزان که به علت بزرگی اندازه نمی توانند در حفره های ایجاد شده به وسیله ساختار I و II قرار گیرند، با همراهی یک مولکول کوچک نظیر متان که گاز کمکی⁵³ نامیده می شوند، می توانند ساختار هیدرات نوع H را تولید کنند [37]. هر ساختار در نتیجه پیوند هیدروژنی بین اتم های اکسیژن در مولکول آب با اتم های هیدروژن در مولکول آب دیگر، به وجود می آید. اتم اکسیژن دارای چهار الکترون در مدار آخر خود بوده که از این تعداد دو الکترون را با دو اتم هیدروژن به اشتراک گذاشته و پیوند هیدروژنی تشکیل می دهد. شکل (3-3)، پیوند هیدروژنی بین مولکول های آب را نشان می دهد. اگر حلقه های تشکیل شده ناشی از پیوند هیدروژنی شامل پنج مولکول آب باشند، تعداد دوازده تا از این حلقه ها، یک دوازده وجهی منتظم را بوجود می آورند که به صورت 5^{12} نمایش داده می شود. این حفره که شامل بر 12 وجه پنج ضلعی⁵⁴ می باشد، به عنوان واحد اصلی سازنده تمامی ساختارها محسوب می شود. شکل (3-4)، دوازده وجهی منتظم متشکل از مولکول های آب را نشان می دهد.

پایداری کریستال هیدرات در نتیجه پیوند هیدروژنی بین مولکول های آب و نیروهای واندروالس بین مولکول های گاز و آب در شبکه ساختار هیدرات است. هر ساختار هیدرات دارای تعداد متفاوتی از مولکول های گاز و آب است که نسبت تعداد مولکول های آب به تعداد مولکول های گاز در هر ساختار را عدد هیدرات⁵⁵ می نامند.



شکل (3-3)- مولکول آب و تشکیل پیوند هیدروژنی (a- بین دو مولکول آب ، b- بین چهار مولکول آب)

⁵³- Help gas

⁵⁴ - Pentagonal Dodecahedron

⁵⁵ - Hydrate Number

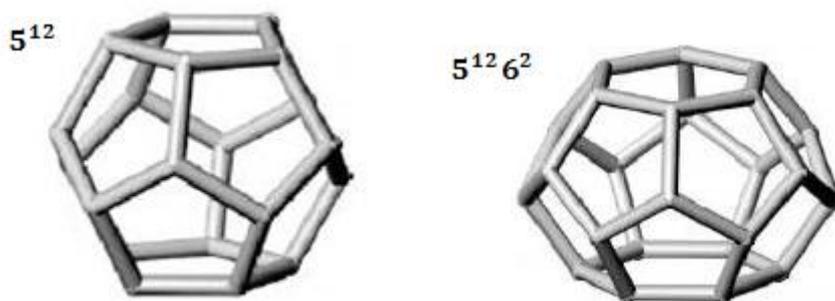


شکل (۳-۴) - دوازده وجهی منظم متشکل از مولکول های آب

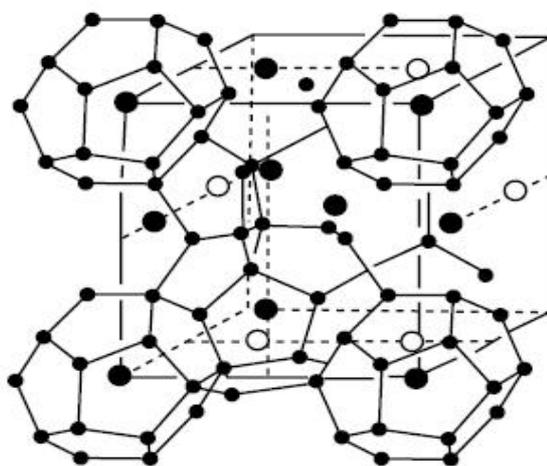
۳-۳-۱ - ساختار نوع I

این ساختار ساده ترین نوع ساختار کریستالی هیدرات محسوب می شود. چنان چه یک دوازده وجهی با سطوح پنج ضلعی از طریق به اشتراک گذاشتن اضلاع در فضا تکرار شود، ساختار نوع I، ایجاد خواهد شد. در نتیجه تشکیل این ساختار یک حفره $5^{12}6^2$ ، به وجود می آید که در واقع یک ساختار چهارده وجهی^{۵۶} با دوازده وجه پنج ضلعی و دو وجه شش ضلعی است. شکل (۳-۵)، ساختار نوع I متشکل از دوازده وجه پنج ضلعی و دو وجه شش ضلعی را نشان می دهد. شکل (۳-۶)، ساختار کریستالی هیدرات های نوع I را نشان می دهد. ساختار نوع I، شامل ۴۶ مولکول آب بوده و دارای ۶ حفره کوچک و ۲ حفره بزرگ است. تنها مولکول هایی که اندازه آن ها کمتر از $5/2$ آنگستروم می باشد، می توانند در این حفره ها قرار گیرند. گازهای تشکیل دهنده کریستال هیدرات نوع I شامل متان، اتان، دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن هستند [۳۴].

⁵⁶ - Tetra Kaidecahedron



شکل (۵-۳) - ساختار نوع I متشکل از دوازده وجه پنج ضلعی و دو وجه شش ضلعی



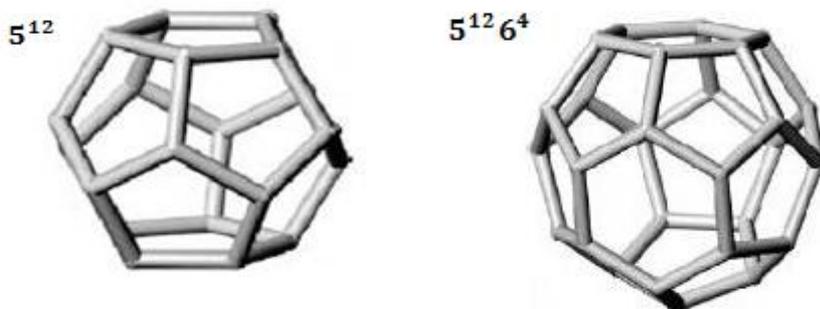
شکل (۶-۳) - ساختار نوع I کریستال هیدرات

۲-۳-۳ - ساختار نوع II

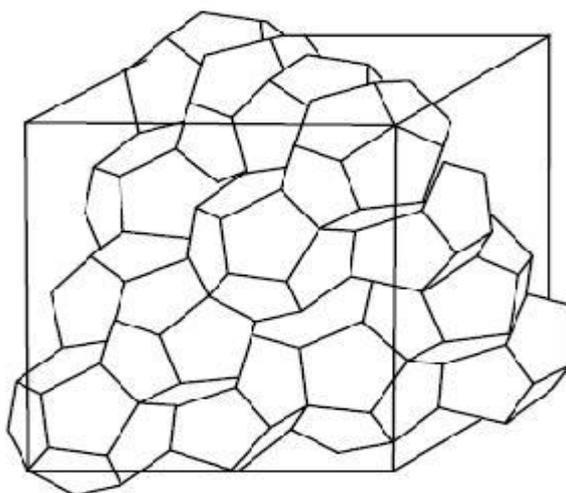
اگر چند واحد ساختاری پایه 5^{12} بوسیله اشتراک گذاشتن سطوح فضا را پرکنند، ساختار نوع II بوجود خواهد آمد. که برای پر کردن فضا یک حفره $5^{12}6^4$ که شامل دوازده وجه پنج ضلعی و چهار وجه شش ضلعی است، ایجاد می شود. حفره $5^{12}6^4$ در ساختار نوع II، کروی ترین ساختار در بین سه نوع شبکه کریستالی محسوب می شود. این ساختار دارای ۱۳۶ مولکول آب است و از ۱۶ حفره کوچک و ۸ حفره بزرگ تشکیل شده است. مولکول هایی با اندازه $5/9$ تا $6/9$ آنگستروم می توانند در این حفره ها قرار گیرند. گازهای تشکیل دهنده کریستال هیدرات نوع II شامل نیتروژن، پروپان و ایزوبوتان

هستند. شکل (۷-۳)، ساختار نوع Π متشکل از دوازده پنج ضلعی و چهار شش ضلعی را نشان

می دهد. همچنین شکل (۸-۳)، ساختار کریستالی هیدرات نوع Π را نشان می دهد [۳۴].



شکل (۷-۳) - ساختار نوع Π متشکل از دوازده پنج ضلعی و چهار شش ضلعی



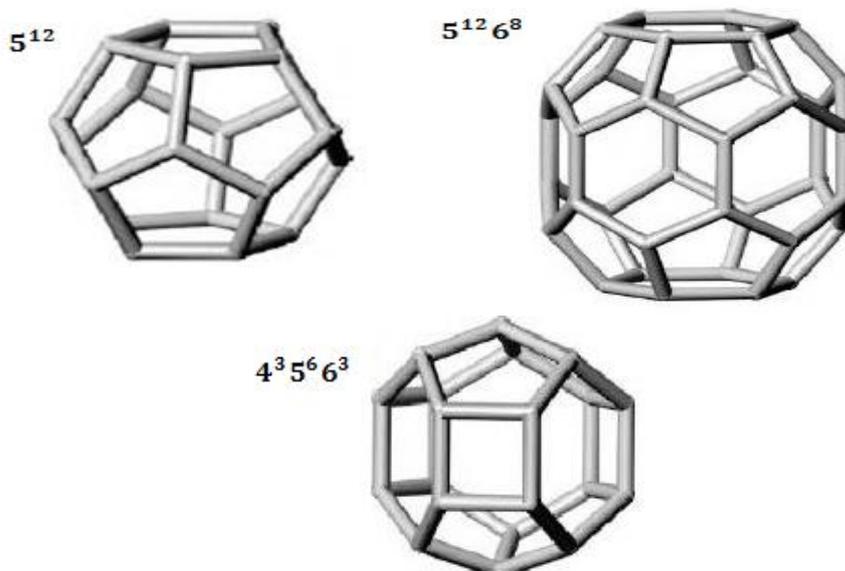
شکل (۸-۳) - ساختار نوع Π کریستال هیدرات

۳-۳-۳ - ساختار نوع H

در ساختار نوع H علاوه به حفره 5^{12} ، دو حفره دیگر نیز وجود دارد که شکل تمامی آن ها در شکل

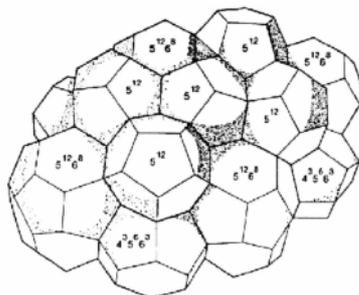
(۹-۳)، نشان داده شده است. این ساختار شامل ۳۴ مولکول آب است که از کنار هم قرار گرفتن سه

حفره 5^{12} ، دو حفره $4^3 5^6 6^3$ و یک حفره $5^{12} 6^8$ بوجود می آید [۳۴].



شکل (۳-۹) - واحدهای سازنده ساختار نوع H

شکل (۳-۱۰)، ساختار کریستالی هیدراتهای نوع H را نشان می دهد.

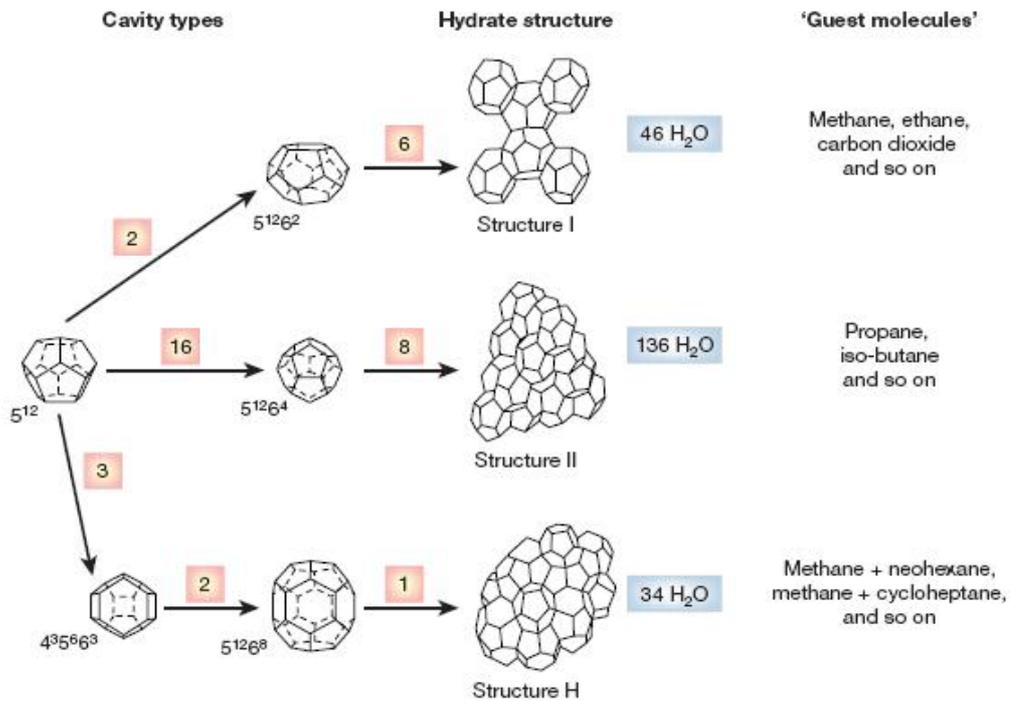


شکل (۳-۱۰) - ساختار کریستالی هیدراتهای نوع H

۳-۴ - مشخصات شبکه هیدرات

در این قسمت مشخصاتی و خصوصیتی از شبکه هیدرات های گازی برای ساختارهای مختلف ارائه شده است. شکل (۳-۱۱)، ساختارهای مختلف کریستالی هیدرات های نوع I، نوع II و نوع H را به همراه ساختار کریستالی و تعداد حفره های آنها، نشان می دهد. همچنین مولکولهای مهمانی که می توانند در هر یک از ساختارهای مورد بحث قرار بگیرند، در شکل (۳-۱۱)، نشان داده شده است.

همچنین جدول (۳-۱)، مشخصات شبکه‌های مختلف ساختارهای هیدرات‌های گازی را نشان می‌دهد [۳۴].



شکل (۳-۱) - ساختارهای مختلف کریستالی هیدرات و حفره‌های آنها

جدول (۳-۱) - مشخصات شبکه های مختلف کریستالی هیدرات

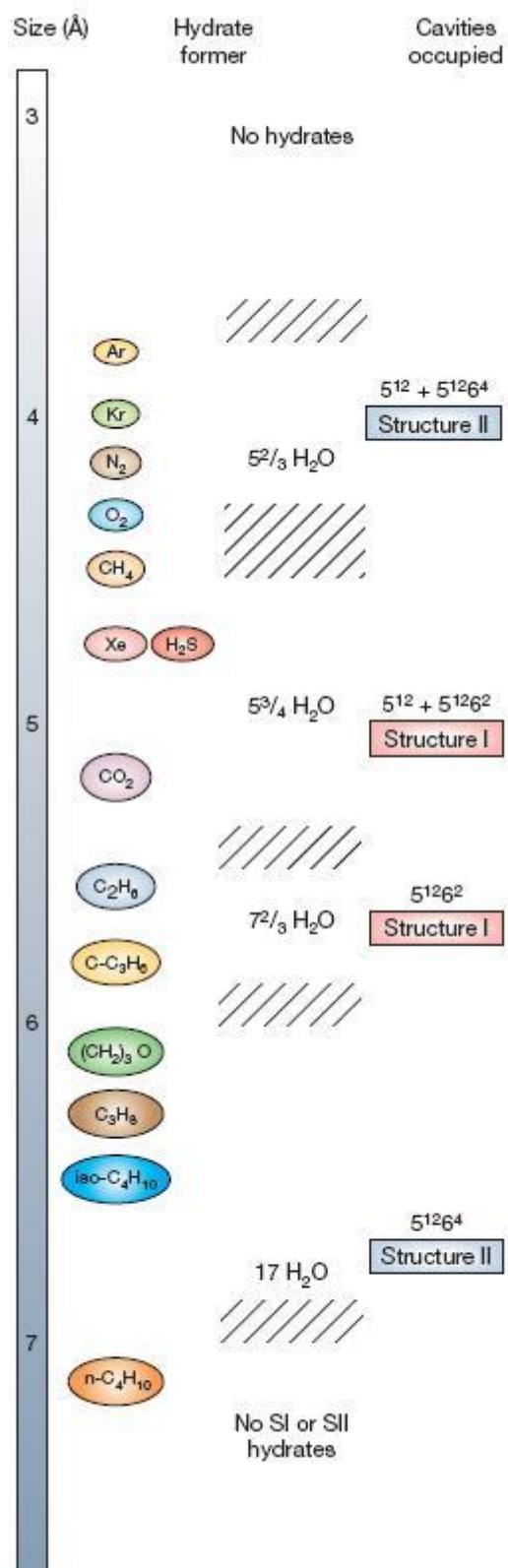
ساختار H			ساختار II		ساختار I		ساختار هیدرات
حفره بزرگ	حفره متوسط	حفره کوچک	حفره بزرگ	حفره کوچک	حفره بزرگ	حفره کوچک	نوع حفره
$5^{12}6^8$	$4^35^66^3$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	
5.71	4.06	3.91	4.73	3.91	4.33	3.95	شعاع متوسط حفره (آنگستروم)
1	2	3	8	16	6	2	تعداد حفره موجود در ساختار
36	20	20	28	20	24	20	عدد همسایگی*
34			136		46		تعداد مولکول آب
HEXAGONAL			CUBIC		CUBIC		نوع شبکه کریستالی
a=12.26 & c=17.1			a=17.3		a=12		ثابت شبکه (A°)

* عدد همسایگی: تعداد اتم های اکسیژن موجود در هر حفره

جدول (۳-۲)، نسبت اندازه مولکولهای میزبان به اندازه حفره ها را برای مولکولهای مهمان مختلف و برای ساختارهای هیدرات نوع I، نوع II و نوع H، نشان می دهد. همچنین شکل (۳-۱۲)، اندازه مولکولهای مهمان مختلف و ساختار هیدراتی که می توانند تولید کنند را نشان می دهد [۳۴].

جدول (۳-۲) - نسبت اندازه مولکول های مهمان به اندازه حفره ها در ساختارهای I، II و H

Molecule	Diameter (A°)	Structure I		Structure II		Structure H		
		5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
N_2	4.1	0.804	0.700	0.817	0.616	0.817	0.771	0.476
CH_4	4.36	0.855	0.744	0.868	0.655	0.869	0.820	0.506
CO_2	5.12	1.00	0.834	1.02	0.769	1.02	0.962	0.594
C_2H_6	5.5	1.08	0.939	1.10	0.826	1.10	1.03	0.638
C_3H_8	6.28	1.23	1.07	1.25	0.943	1.25	1.18	0.729
<i>i</i> - C_4H_{10}	6.5	1.27	1.11	1.29	0.976	1.29	1.22	0.754
<i>n</i> - C_4H_{10}	7.1	1.39	1.21	1.41	1.07	1.41	1.33	0.824



شکل (۳-۱۲)- اندازه مولکولهای مهمان مختلف و ساختار هیدرات تولیدی

۳-۵- مفهوم تعادل

تعادل شرطی از سکون است که در آن هیچ تغییری در خواص ماکروسکوپی یک سیستم با زمان رخ نمی دهد و این دلالت بر موازنه بین همه عواملی دارد که ممکن است موجب تغییر شوند. با صرف نظر از آثار نیروهای کشش سطحی، شتاب و تغییر وضعیت در میدان خارجی مانند میدان جاذبه ای و الکترومغناطیسی و با فرض انجام نگرفتن واکنش شیمیایی و هسته ای، تعادل داخلی را می توان نسبت به سه فرآیند زیر مورد بررسی قرار داد:

۱- انتقال حرارت بین هر دو فازی که در سیستم ناهمگن وجود دارد

۲- جابجایی مرز فازی

۳- انتقال جرم هر جزء سیستم از مرز فازی

پتانسیل های حاکم بر دو فرآیند اول به ترتیب اختلاف درجه حرارت و فشار هستند و پتانسیل حاکم بر فرآیند سوم که در ترمودینامیک تعادل فازی مورد بررسی قرار می گیرد، پتانسیل شیمیایی نام دارد.

۳-۵-۱- قانون فاز^{۵۷}

فاز همگن در حالت تعادل به صورت ناحیه ای در فضا که خواص شدتی^{۵۸} آن در همه جا یکسان است، تعریف می شود. خواص شدتی خواصی مستقل از جرم، اندازه یا شکل فاز هستند. بر اساس قانون فاز گیبس، تعداد خواص شدتی که برای تعیین دقیق حالت تعادل باید مشخص باشند، از رابطه زیر محاسبه می شود [۳۴]:

$$F = NC + 2 - NP - r - s \quad (1-3)$$

که در رابطه (۱-۳)، F تعداد خواص شدتی مستقل (درجه آزادی^{۵۹})، NC تعداد اجزای موجود، NP : تعداد فازهای موجود، r تعداد واکنش های شیمیایی مستقل و s تعداد محدودیت ها، می باشند. همان طور که می دانیم در تشکیل هیدرات، واکنش شیمیایی صورت نمی گیرد و تنها نیروهای جاذبه

⁵⁷ - Phase Rule

⁵⁸ - Intensive Properties

⁵⁹ - Degree of Freedom

واندروالس بین اجزاء وجود دارد، بنابراین r صفر است. با توجه به این که محدودیتی هم در این حالت وجود ندارد، (نظیر وجود نقطه آزنوتروپ)، s هم صفر است. بنابراین قانون فاز گیبس به صورت زیر بیان می شود.

$$F = NC + 2 - NP \quad (2-3)$$

۳-۵-۲- شرط تعادل

حالت تعادل برای یک سیستم بسته (بدون تبادل جرم با محیط) هنگامی است که انرژی آزاد کل سیستم یعنی G_t در فشار و درجه حرارت ثابت و معین، کمینه شود، بنابراین خواهیم داشت [۳۴]:

$$(dG_t)_{T,P} = 0 \quad (3-3)$$

چنان چه یک سیستم بسته شامل دو فاز α, β ، در تماس با یکدیگر باشد، با توجه به وجود انتقال جرم بین دو فاز، هر فاز به عنوان یک سیستم باز محسوب می شود.

برای هر یک از فاز ها می توان نوشت [۳۴]:

$$d[nG]^\alpha = -(ns)^\alpha dT + (nv)^\alpha dP + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (4-3)$$

$$d[nG]^\beta = -(ns)^\beta dT + (nv)^\beta dP + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (5-3)$$

در روابط (۴-۳) و (۵-۳)، n تعداد مول، v حجم مولی، NC تعداد کل اجزاء و μ_i پتانسیل شیمیایی، i امین جزء است که از رابطه زیر محاسبه می شود [۳۴]:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} \quad (6-3)$$

در درجه حرارت و فشار ثابت، تغییرات انرژی آزاد کل سیستم عبارت است از:

$$d(G_t)_{T,P} = \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (7-3)$$

در صورتی که تبادل جرم بین سیستم و محیط وجود نداشته باشد و واکنش شیمیایی رخ ندهد با نوشتن یک موازنه جرم خواهیم داشت:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad (۸-۳)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad (۹-۳)$$

با توجه به اینکه dn_i ها غیر صفر هستند، داریم:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (۱۰-۳)$$

رابطه بالا برای NC جزء و NP فاز به شکل زیر بیان می شود:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^{NP} \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (۱۱-۳)$$

در درجه حرارت ثابت داریم [۳۴]:

$$d\mu_i = RTd\ln(f_i) \quad (۱۲-۳)$$

در رابطه (۱۲-۳)، f_i فوگاسیته i امین جزء می باشد. با انتگرال گیری از رابطه (۱۲-۳) خواهیم داشت:

$$\mu_i = RT\ln(f_i) + \mu_i^C \quad (۱۳-۳)$$

که μ_i^C ثابت انتگرال گیری محسوب می شود و تنها تابع درجه حرارت است. با در نظر گرفتن شرط درجه حرارت ثابت برای همه فازها، خواهیم داشت [۳۴]:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^{NP} \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (۱۴-۳)$$

۳-۵-۳- فوگاسیته و ضریب فوگاسیته

فوگاسیته هر جزء در هر فاز تحت تأثیر میزان حضور آن جزء در آن فاز است. اگر x_i کسر مولی جزء i باشد، بین فوگاسیته و ضریب فوگاسیته رابطه زیر برقرار است [۲]:

$$f_i = x_i \varphi_i P \quad (۱۵-۳)$$

در رابطه (۱۵-۳)، P فشار کل و φ_i ضریب فوگاسیته i امین جزء هستند. برای گاز ایده آل برابر یک می باشد. ضریب فوگاسیته را می توان از روابط زیر محاسبه نمود [۲]:

$$RT \ln(\varphi_i) = \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i \neq n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln(Z) \quad (16-3)$$

رابطه (۱۶-۳) را می توان به صورت زیر بازنویسی نمود:

$$RT \ln(\varphi_i) = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i \neq n_j} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (17-3)$$

۳-۶- محاسبات تعادل فازی در سیستم های حاوی هیدرات گازی

برای بررسی ترمودینامیک و انجام محاسبات تعادل فازی تشکیل کریستال هیدرات، داشتن دانش دقیق از تعداد و نوع فازهای پایدار در حال تعادل، الزامی است. فازهایی که در سیستم های حاوی کریستال هیدرات احتمال تشکیل آن ها وجود دارد، به شرح زیر هستند.

۳-۶-۱- فاز گاز (G)

فاز گاز حاوی گازهایی است که ممکن است بتوانند کریستال هیدرات را تشکیل داده و یا نتوانند در شبکه کریستالی شرکت کنند. به علت لزوم وجود آب (به صورت مایع- جامد)، بخار آب در فاز گاز حضور دارد اما ممکن است با توجه به شرایط دما و فشار مقدار آن ناچیز باشد.

۳-۶-۲- فاز مایع غنی از آب (L_W)

فاز مایع غنی از آب عمدتاً حاوی آب به صورت مایع است که مقدار کمی از سایر اجزاء موجود در فاز گاز به صورت محلول در آن، وجود دارند.

۳-۶-۳- فاز مایع غنی از هیدروکربن (L_H)

فاز مایع غنی از هیدروکربن حاوی ترکیبات هیدروکربنی به صورت مایع است که مقدار کمی آب نیز به صورت محلول در آن وجود دارد.

۳-۶-۴- فاز جامد (H)

فاز جامد حاوی کریستال های هیدرات است که از محبوس شدن مولکول های گاز در نقش مولکول های مهمان در شبکه مولکول های آب در نقش مولکول های میزبان، به وجود می آیند.

۳-۶-۵- فاز یخ (I)

فاز یخ حاوی مولکول های آب به صورت جامد است که امکان تشکیل آن به همراه سایر فازها در سیستم وجود دارد.

۳-۷- مدل های پیش بینی شرایط تشکیل کریستال هیدرات

پیش بینی شرایط تشکیل کریستال هیدرات عموماً به دو روش زیر انجام می شود.

۳-۷-۱- روش های تجربی

روش های تجربی عمدتاً صنعتی بوده و شامل موارد زیر می باشند:

۱- روش استفاده از منحنی های وزن نسبی گاز^{۶۰}

۲- روش استفاده از ضرائب توزیع^{۶۱}

۳- رابطه تجربی استرگارد^{۶۲}

۳-۷-۲- مدل های ترمودینامیکی

با توجه به مشکلات ناشی از به وجود آمدن هیدرات، مطالعات زیادی در زمینه پیش بینی شرایط تشکیل کریستال هیدرات و پایداری آن صورت گرفته است که نخستین بار مبانی ترمودینامیکی

⁶⁰ - Gas Gravity Charts

⁶¹ - Distribution Coefficient

⁶² - Ostergaard Experimental Relation

هیدرات گازی توسط واندروالس و پلاتیو [۳۵] مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. در مقایسه با روش های تجربی، مدل های ترمودینامیکی از پایه های قوی نظری برخوردار هستند.

۳-۸- محاسبه فوگاسیته اجزاء در فاز بخار و مایع

برای محاسبه فوگاسیته اجزاء در فاز بخار و مایع، نیازمند معادله حالتی هستیم که بتواند فازهای مربوطه را پوشش دهد. برای این منظور از معادله حالت VPT که در بخش (۱-۳-۴)، توضیح داده شده است، استفاده کرده ایم.

ضریب تراکم پذیری برای معادله حالت VPT، به فرم زیر ارائه شده است [۶]:

$$f(Z) = Z^3 + (U^* - B^* - 1)Z^2 + (A^* + W^* - U^*(B^* + 1))Z + (-W^*(B^* - 1) - A^*B^*) = 0 \quad (۱۸-۳)$$

جائیکه ضرایب رابطه (۱۸-۳)، از روابط زیر محاسبه می گردند [۶]:

$$A^* = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (۱۹-۳)$$

$$B^* = \frac{bP}{RT} \quad (۲۰-۳)$$

$$C^* = \frac{cP}{RT} \quad (۲۱-۳)$$

$$U^* = \frac{uP}{RT} \quad (۲۲-۳)$$

$$W^* = \frac{wP^2}{R^2T^2} \quad (۲۳-۳)$$

در یک شکل فشرده تر معادله (۱۸-۳) را می توان به صورت زیر بیان کرد [۶]:

$$f(Z) = F_3Z^3 + F_2Z^2 + F_1Z + F_0 = 0 \quad (۲۴-۳)$$

جائیکه در رابطه (۲۴-۳)، داریم:

$$F_0 = -W^*(B^* - 1) - A^*B^* \quad (۲۵-۳)$$

$$F_1 = A^* + W^* - U^*(B^* + 1) \quad (26-3)$$

$$F_2 = U^* - B^* - 1 \quad (27-3)$$

$$F_3 = 1 \quad (28-3)$$

با توجه به این که یک معادله درجه سوم لزوماً سه ریشه حقیقی و یا یک ریشه حقیقی و دو ریشه مختلط دارد، به منظور تعیین نقاط کمینه و بیشینه از رابطه (۲۴-۳) مشتق گرفته می شود.

$$f'(Z) = 3F_3Z^2 + 2F_2Z + F_1 = 0 \quad (29-3)$$

برای تعیین تعداد ریشه ها، باید دلتای معادله بالا را محاسبه نمود.

$$\Delta = 4F_2^2 - 12F_1F_3 = 0 \quad (30-3)$$

اگر دلتا مثبت باشد، معادله سه ریشه و اگر منفی باشد، معادله تنها یک ریشه خواهد داشت. در صورتی که معادله دارای یک ریشه باشد از همان ریشه برای ادامه محاسبات استفاده می کنیم، اما اگر معادله دارای سه ریشه باشد آنگاه خواهیم داشت:

$$Z = 0 < Z_{Liquid} < Z_{min} \quad (31-3)$$

$$Z_{max} < Z_{gas} < Z = 2 \quad (32-3)$$

در هر دو حالت فوق ریشه ای که بین Z_{min} و Z_{max} قرار می گیرد، از لحاظ ترمودینامیکی فاقد ارزش است.

۳-۸-۱- معادله حالت برای مخلوط های گازی

یکی از مزایای بزرگ معادلات حالت انجام محاسبات تعادل فازی شامل مخلوط ها است. در صورتی که یک روش رضایت بخش برای محاسبه ضرایب مخلوط در دسترس باشد، می توان از همان معادلات حالت استفاده شده در سیالات خالص، در مخلوط ها نیز استفاده کرد. عموماً این مطلب با استفاده از

قوانین اختلاط^{۶۳} و قوانین ترکیب^{۶۴} در ارتباط با خواص ترکیبات خالص تشکیل دهنده مخلوط، قابل دستیابی است.

روابط بیان شده بر اساس دو پارامتر a, b می باشند که این دو ضریب به صورت رایج در بسیاری از معادلات حالت استفاده می شوند [۶].

$$a_{mix} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j a_{ij} \quad (33-3)$$

جائیکه در رابطه (۳۳-۳)، داریم:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} \quad (34-3)$$

$$b_{mix} = \sum_{i=1}^{NC} x_i b_i \quad (35-3)$$

با توجه به این که a_{mix} نمی تواند به خوبی نشان دهنده نیروهای بین مولکولی باشد، بنابراین از ضریب تصحیح کننده ای که باعث بهبود جواب ها می شود استفاده شده و رابطه (۳۳-۳) به صورت زیر اصلاح می شود:

$$a_{mix} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j a_{ij} (1 - K_{ij}) \quad ; \quad K_{ii} = 0, K_{ij} = K_{ji} \quad (36-3)$$

اصلاح در معادله حالت VPT، به صورت زیر انجام شده است:

تعریف $\alpha(T_r)$ برای مولکول آب به صورت زیر بیان می شود [۳۸]:

$$\alpha(T_r) = [1 + 0.72318(1 - T_r^{0.52084})]^2 \quad (37-3)$$

با توجه به این که قواعد اختلاط کلاسیک برای توصیف فازهای حاوی مولکول های قطبی از دقت کافی برخوردار نیستند، بنابراین ضریب a به صورت زیر تصحیح می شود [۳۸]:

$$a = a^c + a^A \quad (38-3)$$

⁶³ - Mixing Rules

⁶⁴ - Combining Rules

در رابطه بالا a^c پارامتری است که به صورت کلاسیک و با استفاده از رابطه (۳-۳۶) بیان می شود. a^A پارامتر نشان دهنده نیروهای نامتقارن در مخلوط است و در صورتی که ماده قطبی در مخلوط وجود نداشته باشد، مقدار آن صفر خواهد بود. پارامتر a^A با استفاده از رابطه زیر تعریف می شود:

$$a^A = \sum_{p=1}^{NPolar} x_p^2 \sum_{i=1}^{NC} x_i a_{pi} l_{pi} \quad (۳-۳۹)$$

در رابطه بالا p اندیس ماده قطبی است و $a_{pi} = (a_p a_i)^{0.5}$ است. l_{pi} ضریب تصحیح کننده ای است که بین مولکول i و مولکول قطبی p به کار می رود و از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$l_{pi} = l_{pi}^0 - l_{pi}^1 (T - T_0) \quad (۳-۴۰)$$

که T_0 نقطه انجماد آب بر حسب درجه کلون است و در رابطه (۳-۴۰)، داریم: $l_{ii} = 0, l_{ij} = l_{ji}$

۳-۸-۲- محاسبه فوگاسیته

با توجه به رابطه (۳-۱۶) برای محاسبه ضریب فوگاسیته و استفاده از معادله حالت درجه سه VPT خواهیم داشت [۶]:

$$\begin{aligned} \ln(\varphi_i) = & -\ln(Z - B^*) + \frac{B_{1i}^*}{Z - B^*} \\ & + \left[\frac{A_{1i}^*}{Q} + \frac{A^*}{Q.S} (U_{1i}^* U^* - 2W_{1i}^*) \right] \left(\ln \left(\frac{2Z + U^* - Q}{2Z + U^* + Q} \right) \right) \\ & + \left(\frac{A^*}{S.D} \right) [Z(U_{1i}^* U^* - 2W_{1i}^*) + (2W_{1i}^* U_{1i}^* - W_{1i}^* U^*)] \end{aligned} \quad (۳-۴۱)$$

جائیکه ضرایب رابطه (۳-۴۱)، عبارتند از [۶]:

$$Q = \sqrt{U^{*2} - 4W^*} \quad (۳-۴۲)$$

$$S = -(U^{*2} - 4W^*) \quad (۳-۴۳)$$

$$D = Z + U^*Z + W^* \quad (۳-۴۴)$$

$$A_{1i}^* = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial(n^2 a)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} \left(\frac{P}{R^2 T^2} \right) \quad (۳-۴۵)$$

$$B_{1i}^* = \left(\frac{\partial(nb)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} \left(\frac{P}{RT} \right) \quad (46-3)$$

$$U_{1i}^* = \left(\frac{\partial(nu)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} \left(\frac{P}{RT} \right) \quad (47-3)$$

$$W_{1i}^* = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial(n^2w)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} \left(\frac{P}{R^2T^2} \right) \quad (48-3)$$

در معادله حالت VPT داریم:

$$a = a^c + a^A \Rightarrow A^* = A^{c'} + A^{A'} \quad (49-3)$$

$$b = b \Rightarrow B^* = B^* \quad (50-3)$$

$$u = b + c \Rightarrow U^* = B^* + C^* \quad (51-3)$$

$$w = -bc \Rightarrow W^* = -B^*C^* \quad (52-3)$$

ضریب A_{1i}^* با استفاده از روابط زیر محاسبه شده است:

با توجه به این که ضریب a از دو قسمت تشکیل شده است، خواهیم داشت [۶].

$$A_{1i}^* = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial(n^2(a^c + a^A))}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} \left(\frac{P}{R^2T^2} \right) \quad (53-3)$$

$$A_{1i}^* = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial(n^2a^c)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} = 2 \sum_{j=1}^{NC} x_j a_{ij} (1 - K_{ij}) \quad (54-3)$$

با فرض این که تنها مولکول قطبی موجود در سیستم آب با اندیس w باشد، می توان نوشت [۶].

$$A_{1i}^* = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial(n^2a^A)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} = x_w^2 \left(a_w l_{wi} - \sum_{j=1}^{NC} x_j a_{wj} l_{wj} \right) \text{ if } i \neq w \quad (55-3)$$

$$A_{1i}^* = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial(n^2a^A)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} = (2x_w - x_w^2) \left(\sum_{j=1}^{NC} x_j a_{wj} l_{wj} \right) \text{ if } i = w \quad (56-3)$$

B_{1i}^* با استفاده از رابطه زیر محاسبه شده است [۶]:

$$B_{1i}^* = \left(\frac{\partial(nb)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} \left(\frac{P}{RT} \right) = B_i^* = \left(\frac{P}{RT} \right) b_i \quad (57-3)$$

ضریب U_{1i}^* ، با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود [۶]:

$$U_{1i}^* = \left(\frac{\partial(nu)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} \left(\frac{P}{RT} \right) = \left(\frac{P}{RT} \right) (b_i + c_i) = B_i^* + C_i^* \quad (58-3)$$

جائیکه در رابطه (58-3)، $C_i^* = \left(\frac{P}{RT} \right) c_i$ می باشد.

در نهایت ضریب W_{1i}^* ، با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود [۶]:

$$W_{1i}^* = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial(n^2w)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} \left(\frac{P}{R^2T^2} \right) = - \left(\frac{P}{R^2T^2} \right) (b_i c + c_i b) = -(C_i^* B_i^* + B_i^* C_i^*) \quad (59-3)$$

۳-۹- محاسبه فوگاسیته اجزاء در فاز هیدرات

برای محاسبه خواص فاز هیدرات عموماً از مدل اصلاح شده واندروالس - پلاتیو استفاده می شود [۳۵]. بر اساس این مدل تشکیل هیدرات مشابه فرآیند جذب هم دما^{۶۵} است. فرضیات مدل واندروالس - پلاتیو به شرح زیر است:

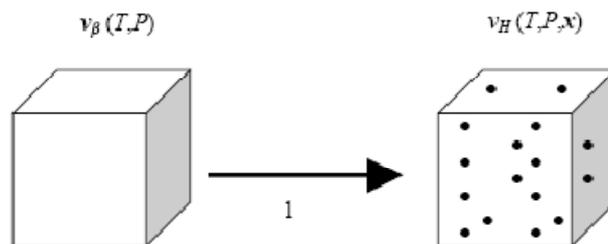
- ۱- هر حفره در شبکه کریستالی می تواند یک مولکول (گازی) را در خود به عنوان مهمان بپذیرد.
- ۲- توابع آماری گاز ایده آل^{۶۶} برای مولکول های مهمان نیز قابل کاربرد است.
- ۳- نیروهای بین مولکول های مهمان و مولکول های آب بر اساس یک تابع پتانسیل بیان می شود و هر حفره اساساً کروی در نظر گرفته می شود.
- ۴- از نیروهای بین مولکول های مهمان موجود در شبکه، صرف نظر می شود.
- ۵- فقط بین مولکول های مهمان موجود در حفره و مولکول های آب که آن را احاطه کرده اند نیرویی وجود دارد.

⁶⁵ - Isothermal Adsorption

⁶⁶ - Ideal Gas Partition Function

۶- توزیع انرژی آزاد مولکول های آب مستقل از نحوه اشغال شبکه کریستالی به وسیله مولکول ها می باشد.

در این مدل تشکیل هیدرات، دو مرحله ای در نظر گرفته شده است. در مرحله نخست قفس های خالی هیدرات (هیدرات استاندارد)، توسط آب خالص تشکیل می گردد (مرحله فرضی). مرحله دوه در واقع پر شدن ساختار قفسی هیدرات توسط مولکول های مهمان، می باشد. در مدل واندروالس - پلاتو، به هیدرات تهی همانند مواد جاذب نگریسته می شود که مولکول های مهمان را در قفس های خود جذب می کنند. بدین منظور از تئوری جذب لانگمور استفاده شده است. از ترمودینامیک آماری برای محاسبه پتانسیل شیمیایی آب در ساختار هیدرات پر و از ترمودینامیک کلاسیک برای محاسبه پتانسیل شیمیایی آب در ساختار هیدرات استاندارد، استفاده شده است. شکل (۳-۱۳)، شماتیکی از مدل واندروالس - پلاتو را نشان می دهد.



شکل (۳-۱۳) - شماتیک مدل واندروالس - پلاتو

شرایط تعادل در مدل واندروالس - پلاتو، از برابری پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات با فازهای آب مایع و یخ، تعریف می شود. بنابراین خواهیم داشت [۳۵]:

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^\pi = \Delta\mu_w^\pi \quad (۳-۶۰)$$

جائیکه در رابطه (۳-۶۰)، μ_w^β پتانسیل شیمیایی هیدرات خالی بوده که فازی فرضی، می باشد. اختلاف پتانسیل شیمیایی آب در هیدرات خالی و هیدرات پر (واقعی)، از رابطه زیر محاسبه می شود [۳۵]:

$$\Delta\mu_w^H(T,P) = -RT \sum_m v_m \ln \left(1 - \sum_j \theta_{mj} \right) \quad (۳-۶۱)$$

جائیکه در رابطه (۳-۶۱)، v_m تعداد حفره‌های نوع m بر تعداد مولکولهای آب در شبکه هیدرات، می‌باشند. کسری از مولکول‌های مهمان z که در حفره‌های نوع m ، واقع می‌شوند، از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۳۵]:

$$\theta_{mj} = \frac{C_{mj}(T)f_j(T, P)}{1 + \sum_j C_{mj}(T)f_j(T, P)} \quad (۳-۶۲)$$

در رابطه (۳-۶۲)، $f_j(T, P)$ فوگاسیته مهمان z و C_{mj} ثابت لانگمور بوده که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$C_{mj}(T) = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R(\text{cell})-a} \exp\left[\frac{-w(r)}{kT}\right] r^2 dr \quad (۳-۶۳)$$

در رابطه بالا کران بالای انتگرال را می‌توان به صورت $\xi = R(\text{cell}) - a - r$ نیز در نظر گرفت که پارامتر ξ عددی بسیار کوچک است [۳۵].

بعضی از محققین برای سهولت انجام محاسبات، رابطه تجربی زیر را برای محاسبه ثابت لانگمور ارائه کرده‌اند [۳۹]:

$$C_{mj}(T) = \frac{A_{mj}}{T} \exp\left(\frac{B_{mj}}{T}\right); m: \text{index of cavity}, j = \text{index of component} \quad (۳-۶۴)$$

به جای برابری پتانسیل شیمیایی آب در فازها، می‌توان از برابری فوگاسیته آب در فازها، برای برقراری شرط تعادل استفاده نمود. این شرایط که اولین بار توسط Klauda و Sandler [۴۰]، ارائه شده که به صورت زیر می‌باشد:

$$f_w^H(T, P) = f_w^\pi(T, P) \quad (۳-۶۵)$$

در رابطه (۳-۶۵)، فوگاسیته آب در فاز هیدرات، از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۴۰]:

$$f_w^H(T, P) = f_w^\beta(T, P) \exp\left(\frac{-\Delta\mu_w^H(T, P)}{RT}\right) \quad (۳-۶۶)$$

در رابطه (۳-۶۶)، $f_w^\beta(T, P)$ فوگاسیته آب در شبکه هیدرات فرضی بوده که تابعی از ساختار هیدرات و نوع میهمان، می‌باشد. $-\Delta\mu_w^H(T, P)$ نیز با استفاده از رابطه (۳-۶۱)، تعریف شده است.

در رابطه (۳-۶۴)، $f_w^\pi(T, P)$ فوگاسیته آب در حالت فاز بخار یا مایع می باشد که با استفاده از محاسبات تبخیر ناگهانی^{۶۷}، محاسبه خواهد شد.

۳-۱۰- محاسبه تبخیر ناگهانی

در محاسبات تبخیر ناگهانی دو فازی بخار-مایع، یک خوراک که می تواند چند جزئی هم باشد، در شرایط خاص دما و فشار به دو فاز بخار و مایع در حال تعادل و با ترکیبی متفاوت از ترکیب خوراک تبدیل می شود. سیستمی را در نظر می گیریم که در آن:

F : مقدار مول خوراک

L : مقدار مول فاز مایع

V : مقدار مول فاز بخار

z_i : کسر مولی i امین جزء در خوراک

x_i : کسر مولی i امین جزء در فاز مایع

y_i : کسر مولی i امین جزء در فاز بخار

NC : تعداد کل اجزاء در خوراک

هستند. برای انجام محاسبات تبخیر ناگهانی در دما و فشار مشخص مقدار فازها و کسر مولی اجزاء به نحوی محاسبه می شوند که شرط برابری پتانسیل شیمیایی i امین جزء در هر فاز برقرار شود.

برای سیستمی شامل یک مول خوراک با ترکیب z ، موازنه جرم کلی به صورت زیر بیان می شود [۴۱].

$$1 = L + V \quad (۳-۶۷)$$

با نوشتن موازنه جرم جزئی برای i امین جزء خواهیم داشت [۴۱].

$$z_i = x_i L + y_i V \quad i = 1, \dots, NC \quad (۳-۶۸)$$

⁶⁷-Flash Calculation

شرط برابری فوگاسیته اجزاء در کل فازها با استفاده از رابطه زیر بیان می شود [۴۱].

$$f_{i1} = f_{i2} = \dots = f_{iNP} \quad i = 1, \dots, NC \quad (۶۹-۳)$$

برای حل روابط بالا، در ابتدا با داشتن حدس اولیه، کسر مولی در فاز بخار و مایع، ضریب توزیع با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود [۴۱].

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (۷۰-۳)$$

با توجه به این که حاصل جمع کسر مولی ها در فازهای مختلف برابر یک است، بنابراین خواهیم داشت:

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i = \sum_{i=1}^{NC} y_i = 1 ; i = 1, \dots, NC \quad (۷۱-۳)$$

با استفاده از روابط (۶۸-۳) و (۷۰-۳)، خواهیم داشت:

$$\sum_{i=1}^{NC} \frac{z_i(k_i - 1)}{1 + V(k_i - 1)} = 0 ; i = 1, \dots, NC \quad (۷۲-۳)$$

با حل معادله بالا به روش نیوتن - رافسون، مقدار V محاسبه می شود و در ادامه می توان مقادیر جدید x_i و y_i با استفاده از روابط زیر محاسبه نمود [۴۱].

$$x_i = \frac{z_i}{1 + V(k_i - 1)} \quad (۷۳-۳)$$

$$y_i = k_i x_i \quad (۷۴-۳)$$

با انتخاب یک مدل ترمودینامیکی مناسب مقادیر فوگاسیته ها در فازها محاسبه شده و شرط تعادل با استفاده از رابطه زیر بررسی می شود [۴۱]:

$$\sum_{i=1}^{NC} \left(\frac{f_i^L}{f_i^V} - 1 \right)^2 < 10^{-6} \quad (۷۵-۳)$$

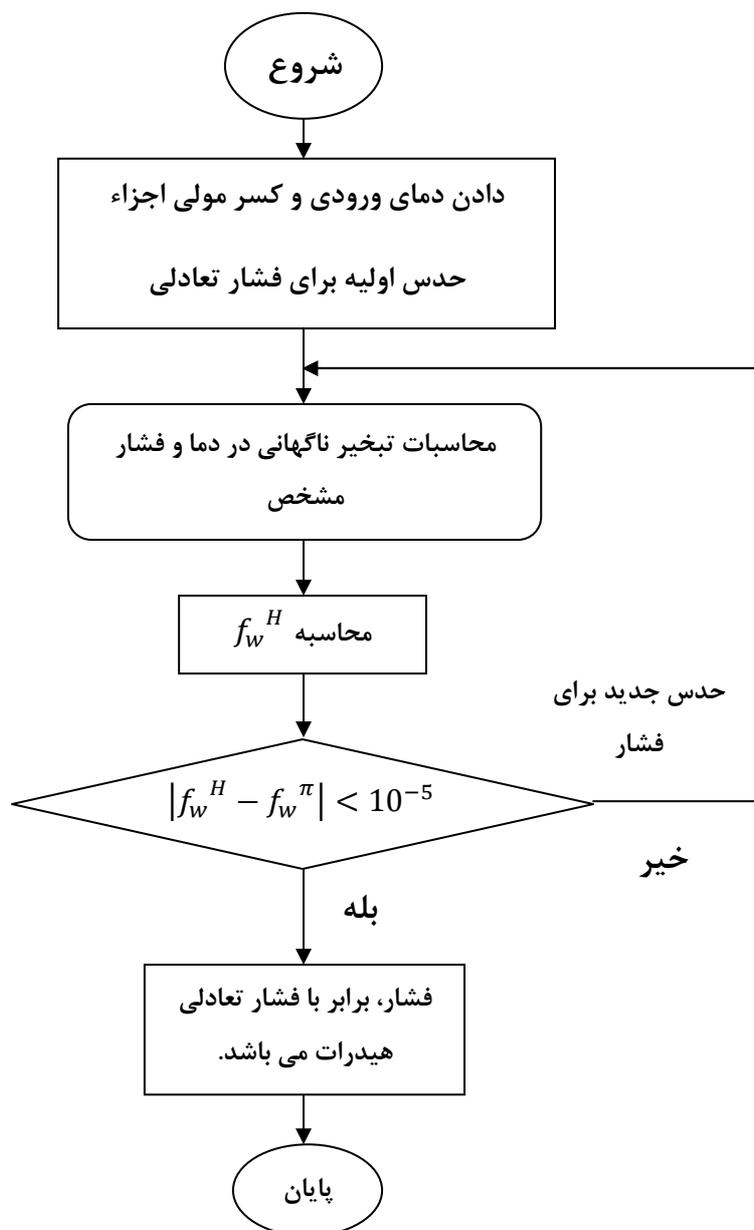
اگر شرط برابری فوگاسیته ها برقرار نباشد، مقادیر جدید ضرائب توزیع با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شوند [۴۱]:

$$k_i^{t+1} = \frac{f_i^L}{f_i^V} k_i^t \quad (۷۶-۳)$$

جائیکه بالانویس t ، معرف دفعات تکرار محاسبات، می باشد.

۳-۱۱- نحوه محاسبه فشار تعادلی

شکل (۳-۱۴)، روند محاسبه فشار تعادلی هیدرات های گازی را با مشخص بودن دما، نشان می دهد.



شکل (۳-۱۴)- روند محاسبه فشار تعادلی هیدرات های گازی

نتایج

۴-۱- معبرسازی محاسبات

در این قسمت برای اینکه به درستی روابط و همچنین معتبر بودن روش های ارائه شده برای محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی پی ببریم، محاسبات را با داده های آزمایشگاهی موجود مقایسه کرده ایم. محاسبات برای متان خالص، مخلوطهایی شبیه گاز طبیعی و گازهای طبیعی، انجام شده اند. در نهایت خطای محاسبات را نسبت به داده های آزمایشگاهی محاسبه گردیده است.

قبل از اینکه به محاسبه خواص ترمودینامیکی بپردازیم، لازم است دو پارامتر مهم در معبرسازی محاسبات را به صورت زیر تعریف کنیم.

درصد خطا که با استفاده از رابطه (۴-۱)، محاسبه می شود:

$$Error(\%) = \frac{Property_{Cal} - Property_{Exp}}{Property_{Exp}} * 100 \quad (4-1)$$

جائیکه در رابطه (۱-۴)، $Error$ درصد خطا، $Property_{Cal}$ خاصیت ترمودینامیکی محاسبه شده با استفاده از معادله حالت AGA8 و $Property_{Exp}$ خاصیت ترمودینامیکی محاسبه شده از آزمایش (بدست آمده از داده های آزمایشگاهی)، می باشند.

درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD)، نیز با استفاده از رابطه (۲-۴)، تعریف شده است:

$$AAPD(\%) = \frac{1}{n} \left| \frac{Property_{Cal} - Property_{Exp}}{Property_{Exp}} * 100 \right| \quad (2-4)$$

در رابطه (۲-۴)، n بیانگر تعداد داده های آزمایشگاهی، می باشد.

از دو پارامتر درصد خطا و درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD)، به طور گسترده در طول این فصل استفاده شده است.

۴-۱-۱-۱- معبرسازی محاسبات ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی

در این قسمت ضریب تراکم پذیری برای دو مخلوط شبیه گاز طبیعی با استفاده از معادله حالت AGA8، محاسبه شده است. محاسبات با داده های آزمایشگاهی مقایسه شده و درصد خطا و درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD)، محاسبات نسبت به داده های آزمایشگاهی محاسبه شده است. جدول (۲-۴)، درصد مولی ترکیبات دو مخلوط مورد استفاده در محاسبات ضریب تراکم پذیری را نشان می دهد.

جدول (۱-۴) - درصد مولی ترکیبات مورد استفاده در محاسبات ضریب تراکم پذیری

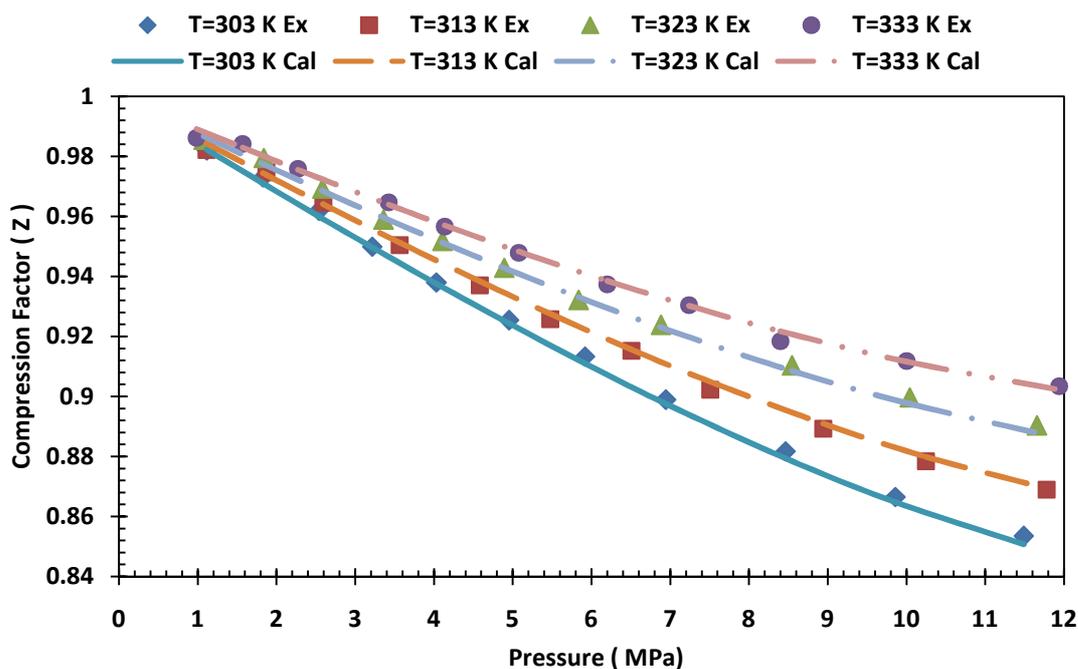
Component	Mix1	Mix2
CH_4	98.61	62.65
N_2	1.09	12.09
CO_2	0.3	-
C_2H_6	-	25.26

۴-۱-۱-۱- محاسبات ضریب تراکم پذیری Mix1

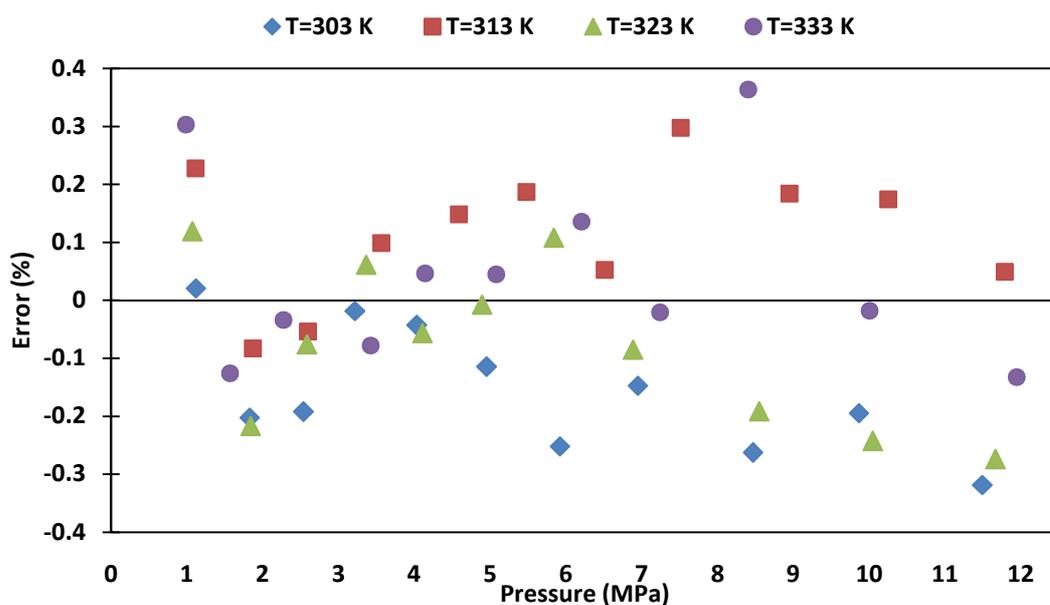
مخلوط Mix1، ترکیبی از متان، نیتروژن و دی اکسید کربن، می باشد. این مخلوط شبیه گاز طبیعی بوده و درصد مولی اجزای موجود در ترکیب در جدول (۱-۴)، آورده شده اند. ضریب تراکم پذیری برای فشار ۱ تا ۱۲ مگاپاسکال و برای چهار حالت دما ثابت ۳۰۳ کلوین، ۳۱۳ کلوین، ۳۲۳ کلوین و

۳۳۳ کلوین محاسبه شده است. نمودار (۱-۴) ، ضریب تراکم پذیری را برای مخلوط Mix1، بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت، بدست آمده از آزمایش و محاسبه شده توسط روش AGA8، نشان می دهد. در نمودار (۱-۴)، خطوط نشان دهنده محاسبات با استفاده از روش AGA8 بوده و شکل‌ها داده‌های آزمایشگاهی می باشند.

نمودار (۲-۴)، درصد خطا محاسبات ضریب تراکم پذیری را برای مخلوط Mix1، نسبت به داده‌های آزمایشگاهی نشان می دهد. با توجه به نمودار (۲-۴) ، بیشترین درصد خطا برای دمای ۳۰۳ کلوین $-۰/۳۲$ ، برای دمای ۳۱۳ کلوین $۰/۲۹$ ، برای دمای ۳۲۳ کلوین $-۰/۲۷$ و برای دمای ۳۳۳ کلوین $۰/۳۶$ بوده که مقادیر بسیار کمی می باشند. در حالت کلی درصد خطای محاسبات، در محدوده $\pm ۰/۴$ ، قرار گرفته اند.



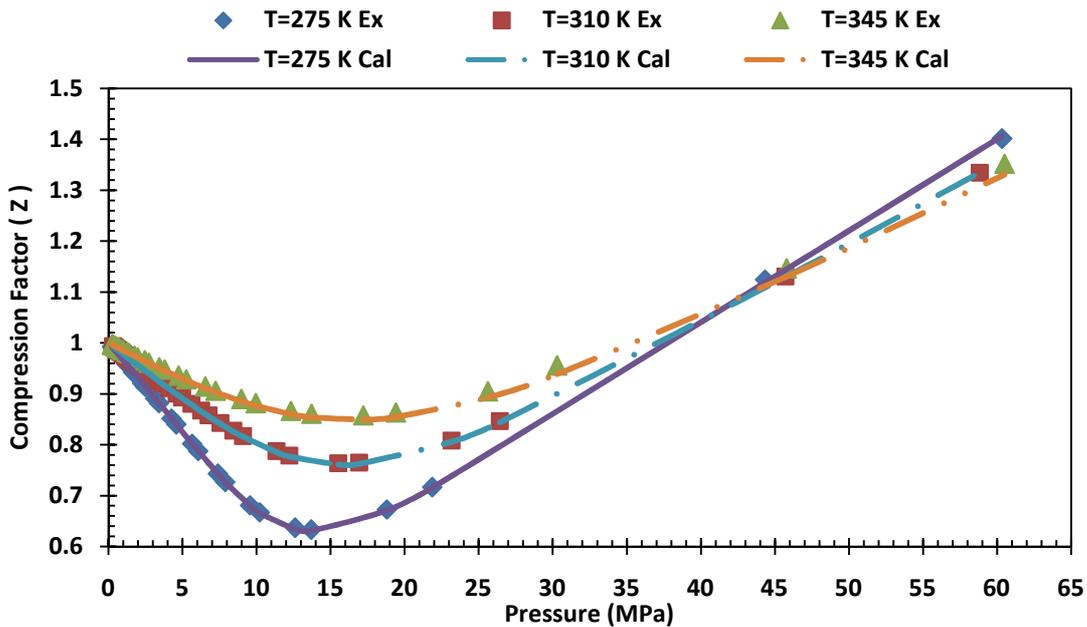
نمودار (۱-۴) - ضریب تراکم پذیری برای مخلوط Mix1 بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت محاسبه شده به صورت آزمایشگاهی و معادله حالت AGA8 (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۴۲])



نمودار (۲-۴) - درصد خطا برای محاسبه ضریب تراکم پذیری مخلوط Mix1

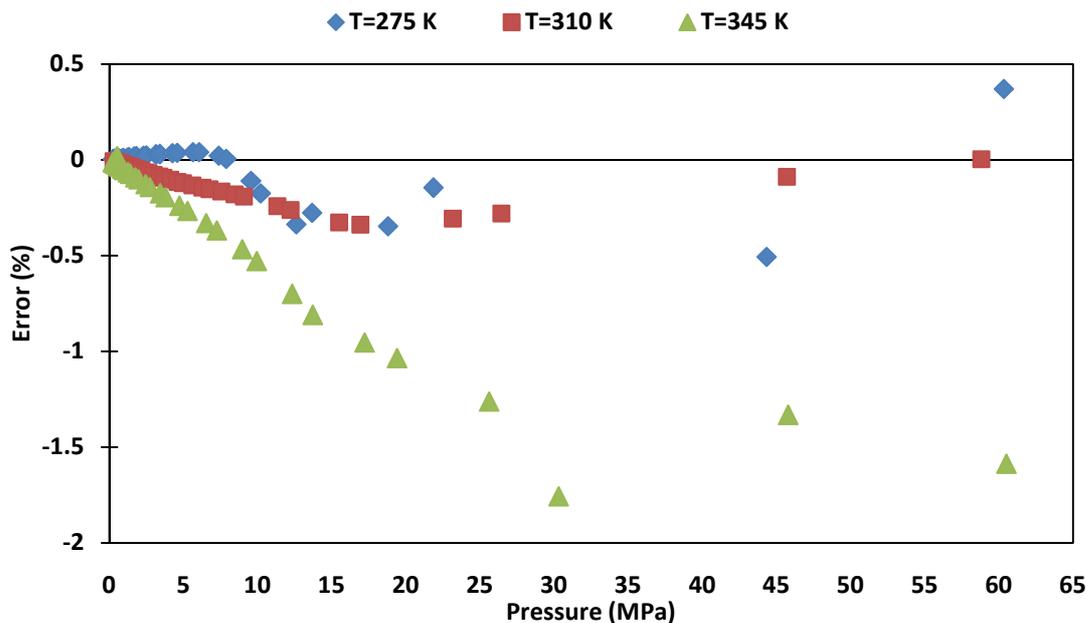
۲-۱-۱-۴ - محاسبات ضریب تراکم پذیری Mix2

مخلوط Mix2، ترکیبی از متان، نیتروژن و اتان، می باشد. این مخلوط شبیه گاز طبیعی بوده و درصد مولی اجزای موجود در ترکیب در جدول (۱-۴)، آورده شده اند. ضریب تراکم پذیری برای فشارهای تا ۶۰ مگاپاسکال و برای سه حالت دما ثابت ۲۷۵ کلوین، ۳۱۰ کلوین، ۳۴۵ کلوین محاسبه شده است. نمودار (۳-۴)، ضریب تراکم پذیری را برای مخلوط Mix2، بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت، بدست آمده از آزمایش و محاسبه شده توسط روش AGA8، نشان می دهد. در نمودار (۳-۴)، خطوط نشان دهنده محاسبات با استفاده از روش AGA8 بوده و شکل‌ها داده‌های آزمایشگاهی می باشند.



نمودار (۳-۴) - ضریب تراکم پذیری برای مخلوط Mix2 برحسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت محاسبه شده به صورت آزمایشگاهی و معادله حالت AGA8 (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۴۳])

نمودار (۴-۴)، درصد خطا در محاسبه ضریب تراکم پذیری برای مخلوط Mix2 را برحسب فشار و برای دماهای ثابت، نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (۴-۴)، بیشترین درصد خطا برای دمای ۲۷۵ کلوین ۰/۵۰۷ -٪، برای دمای ۳۱۰ کلوین ۰/۳۳۸ ٪ و برای دمای ۳۴۵ کلوین ۱/۷۵۶ -٪، می‌باشند. با توجه به نمودار (۴-۴)، برای دماهای ثابت ۲۷۵ و ۳۱۰ کلوین و کلیه فشارها، درصد خطا مقدار بسیار کم و کمتر از ۰/۵٪ یا ۰/۵ -٪، می‌باشند. در حالی که برای دمای ۳۴۵ کلوین با افزایش فشار درصد خطا نیز افزایش پیدا می‌کند. دلیل این امر این است که، در دمای ۳۴۵ کلوین و فشارهای بالاتر از ۱۷ مگاپاسکال ما در ناحیه ۳ در شکل (۱-۲) مربوط به عدم قطعیت قرار گرفته و نسبت به فشارهای پایین، محاسبات خطای بیشتری خواهند داشت.



نمودار (۴-۴) - درصد خطا برای محاسبه ضریب تراکم پذیری مخلوط Mix2

جدول (۲-۴)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD)، را برای محاسبات ضریب تراکم پذیری نشان می دهد. با توجه به داده های جدول (۲-۴)، درصد انحراف محاسبات ضریب تراکم پذیری برای مخلوط Mix1، کمتر از ۰/۱۴٪ و برای مخلوط Mix2، کمتر از ۰/۲٪ می باشند. در نهایت درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD)، برای ۱۴۵ داده آزمایشگاهی کمتر از ۰/۱۸٪ بوده که نشان دهنده دقت بالای روش ارائه شده برای محاسبه ضریب تراکم پذیری گاز طبیعی می باشد.

جدول (۲-۴) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) در محاسبات ضریب تراکم پذیری

Mixture	Ref	Number of Data	T Range [K]	P Range [MPa]	AAPD (%)
Mix1	McElroy et al [42]	44	303-333	1-12	0.138
Mix2	Staby and Mollerup' [43]	101	275-345	0.2-60.5	0.194
Sum		145			0.177

۴-۱-۲- معبرسازی محاسبات چگالی گاز طبیعی

در این قسمت چگالی گاز طبیعی با استفاده از روش AGA8 و برای شش ترکیب مختلف از گاز طبیعی محاسبه شده و محاسبات با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شده و خطای محاسبات و انحراف محاسبات از داده‌های تجربی محاسبه شده‌اند. جدول (۴-۳)، درصد مولی ترکیبات گاز طبیعی را برای این شش ترکیب گاز طبیعی نشان می‌دهد.

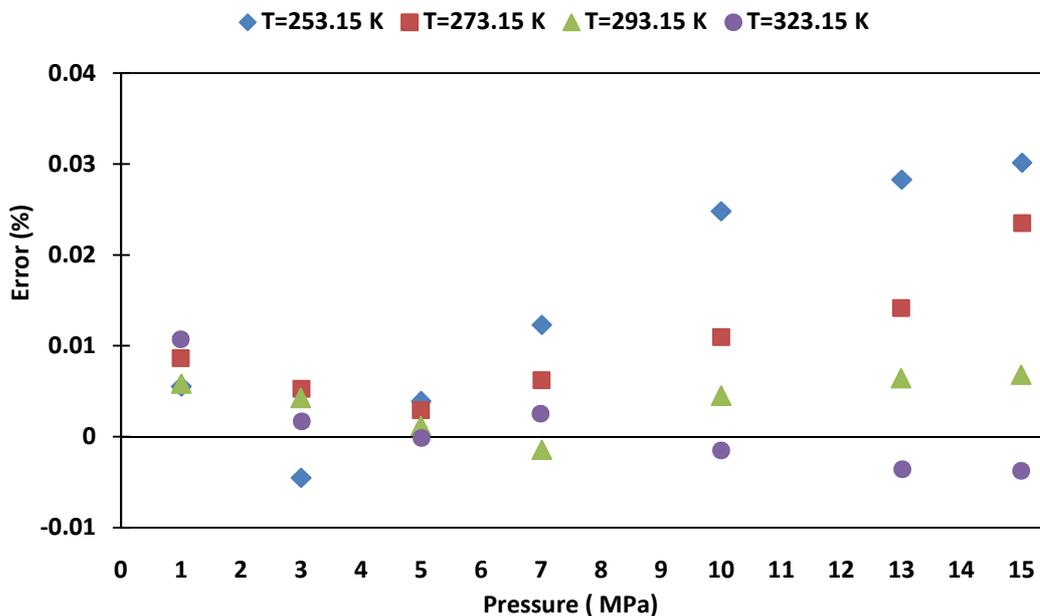
جدول (۴-۳) - درصد مولی ترکیبات مورد استفاده در محاسبات چگالی گاز طبیعی

Component	NG1	NG2	NG3	NG4	NG5	NG6
CH_4	98.352	92.436	90.991	90.362	81.299	85.898
N_2	0.841	5.751	2.031	1.474	13.575	1.007
CO_2	0.066	0.052	0.403	0.676	0.994	1.498
C_2H_6	0.511	1.285	2.949	5.708	3.294	8.499
C_3H_8	0.153	0.345	1.513	1.124	0.637	2.296
O_2	-	-	-	0.011	-	-
He	-	-	-	0.015	-	-
$i - C_4H_{10}$	0.021	0.041	0.755	0.301	0.101	0.351
$n - C_4H_{10}$	0.031	0.046	0.755	0.169	0.1	0.347
$i - C_5H_{12}$	0.008	0.015	0.299	0.059	-	0.051
$n - C_5H_{12}$	0.011	0.014	0.304	0.029	-	0.053
$n - C_6H_{14}$	0.005	0.012	-	0.058	-	-
$n - C_7H_{16}$	0.001	-	-	0.035	-	-
$n - C_8H_{18}$	0.0003	-	-	0.008	-	-

۴-۱-۲-۱- محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG1

برای گاز طبیعی NG1، با درصد مولی مشخص در جدول (۴-۳)، چگالی گاز طبیعی برای فشارهای تا ۱۵ مگاپاسکال و برای حالت‌های دما ثابت ۲۵۳/۱۵ کلوین، ۲۷۳/۱۵ کلوین، ۲۹۳/۱۵ کلوین و ۳۲۳/۱۵ کلوین، محاسبه شده است. نمودار (۴-۵)، درصد خطای محاسبات چگالی گاز طبیعی NG1 را نسبت به داده‌های آزمایشگاهی، بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت نشان می‌دهد.

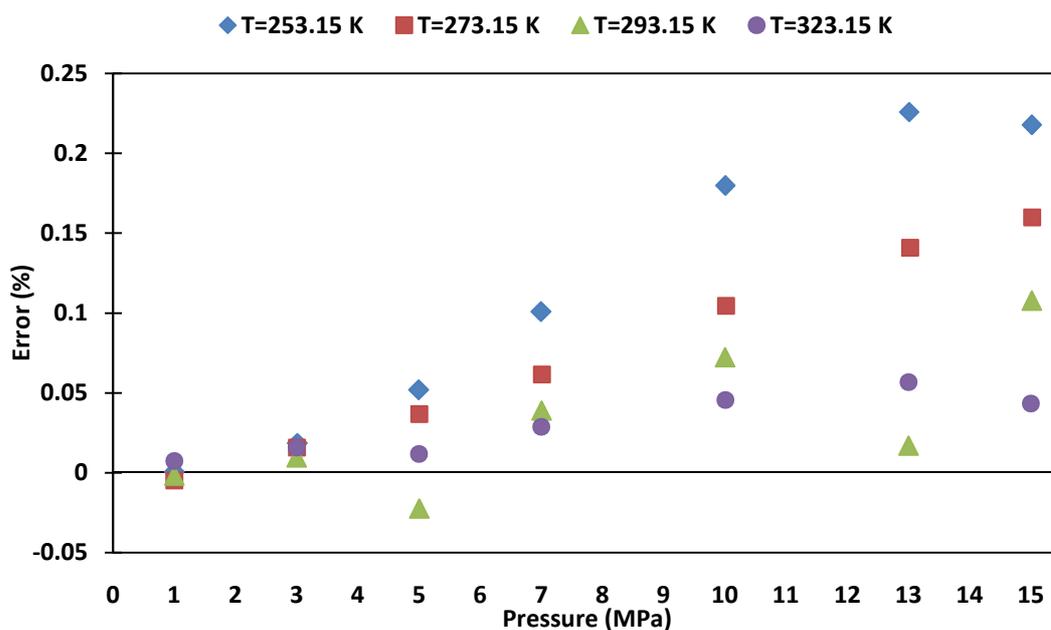
با توجه به نمودار (۴-۵)، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۳/۱۵ کلوین برابر با ۰/۰۳-٪، برای حالت دما ثابت ۲۷۳/۱۵ کلوین برابر با ۰/۰۲۳٪، برای حالت دما ثابت ۲۹۳/۱۵ کلوین برابر با ۰/۰۰۶۸٪ و برای حالت دما ثابت ۳۲۳/۱۵ کلوین برابر با ۰/۰۱۱٪، می‌باشند.



نمودار (۴-۵)- درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG1 (داده های آزمایشگاهی مرجع [۴۴])

۴-۱-۲-۲- محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG2

برای گاز طبیعی NG2، با درصد مولی مشخص در جدول (۳-۴)، چگالی گاز طبیعی برای فشارهای تا ۱۵ مگاپاسکال و برای حالت‌های دما ثابت ۲۵۳/۱۵ کلوین، ۲۷۳/۱۵ کلوین، ۲۹۳/۱۵ کلوین و ۳۲۳/۱۵ کلوین، محاسبه شده است. نمودار (۴-۶)، درصد خطای محاسبات چگالی گاز طبیعی NG2 را نسبت به داده های آزمایشگاهی، بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت نشان می دهد. با توجه به نمودار (۴-۶)، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۳/۱۵ کلوین برابر با ۰/۲۲۶٪، برای حالت دما ثابت ۲۷۳/۱۵ کلوین برابر با ۰/۱۶٪، برای حالت دما ثابت ۲۹۳/۱۵ کلوین برابر با ۰/۱۰۷٪ و برای حالت دما ثابت ۳۲۳/۱۵ کلوین برابر با ۰/۰۵۷٪، می باشند.

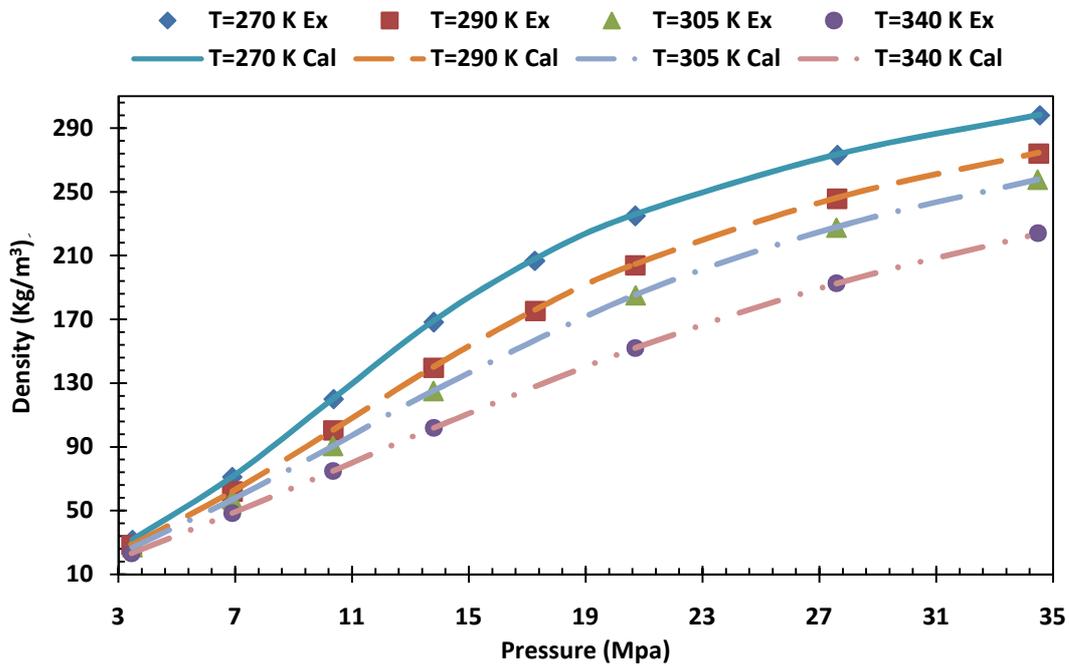


نمودار (۴-۶) - درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG2 (داده های آزمایشگاهی مرجع [۴۴])

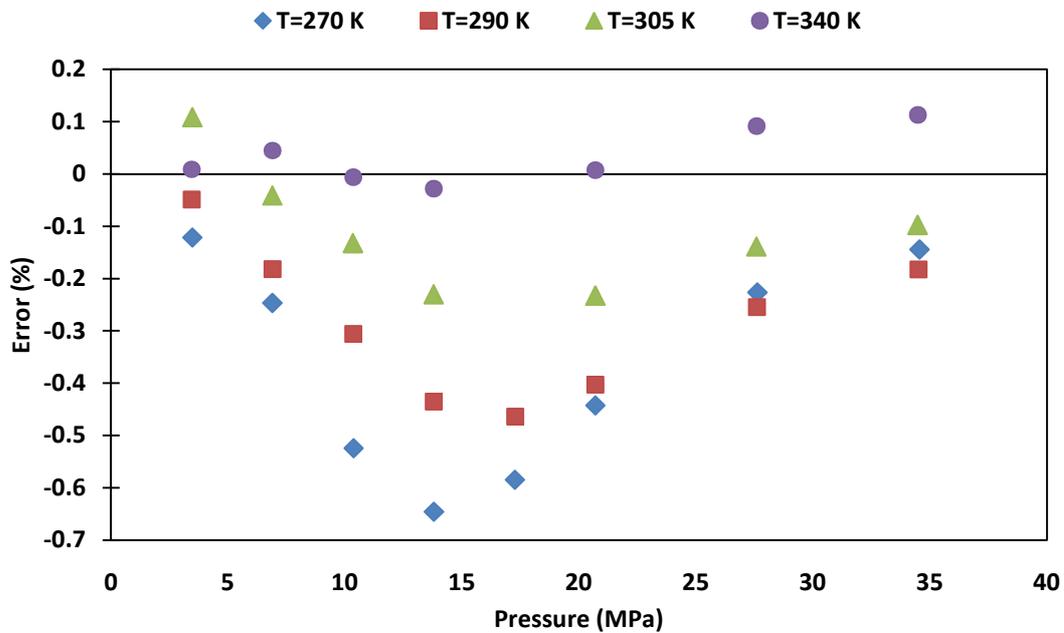
۴-۱-۲-۳- محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG3

برای گاز طبیعی NG3، با درصد مولی ترکیبات مشخص شده در جدول (۴-۳)، چگالی گاز طبیعی برای فشارهای تا ۳۵ مگاپاسکال و برای حالت‌های دما ثابت ۲۷۰ کلوین، ۲۹۰ کلوین، ۳۰۵ کلوین و ۳۴۰ کلوین، محاسبه شده است. نمودار (۴-۷)، چگالی گاز طبیعی NG3 را بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت، بدست آمده از داده‌های آزمایشگاهی و محاسبه شده با استفاده از معادله حالت AGA8 را نشان می‌دهد. در نمودار (۴-۷)، اشکال، چگالی گاز طبیعی بدست آمده از آزمایش و خطوط، چگالی گاز طبیعی بدست آمده از معادله حالت AGA8، می‌باشند.

نمودار (۴-۸)، درصد خطای محاسبات چگالی را برای گاز طبیعی NG3 بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (۴-۸)، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۷۰ کلوین برابر با ۰/۶۴٪، برای حالت دما ثابت ۲۹۰ کلوین برابر با ۰/۴۶٪، برای حالت دما ثابت ۳۰۴ کلوین برابر با ۰/۲۳٪ و برای حالت دما ثابت ۳۴۰ کلوین برابر با ۰/۱۱٪، می‌باشند. با توجه به نمودار (۴-۸)، با افزایش دما، درصد خطای محاسبات نسبت به داده‌های آزمایشگاهی، کاهش پیدا می‌کند.



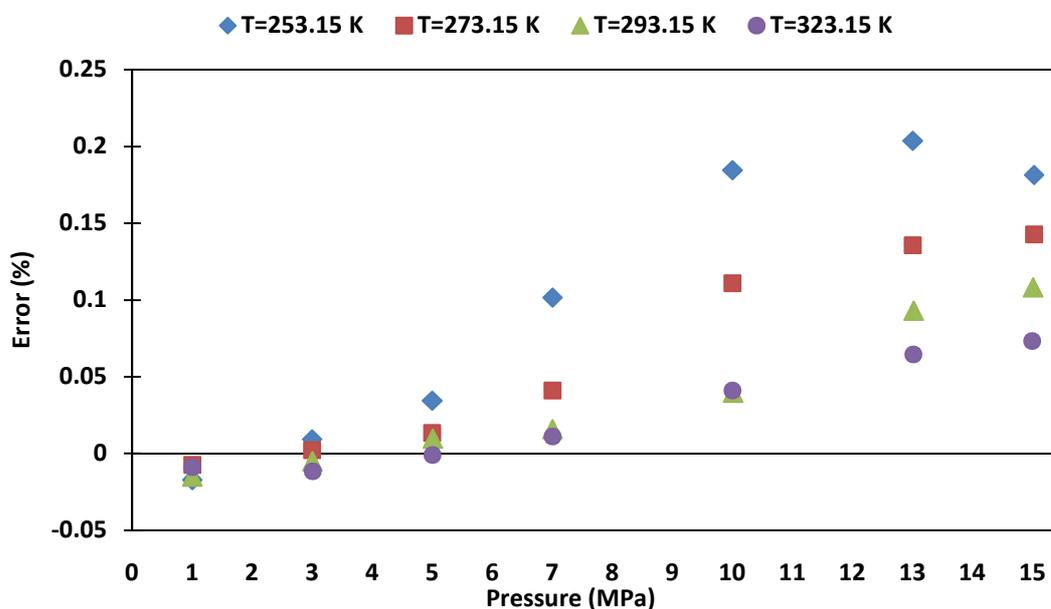
نمودار (۷-۴) - چگالی گاز طبیعی NG3 بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت محاسبه شده به صورت آزمایشگاهی و معادله حالت AGA8 (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۴۵]).



نمودار (۸-۴) - درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG3

۴-۲-۱-۴- محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG4

برای گاز طبیعی NG4، با درصد مولی مشخص در جدول (۳-۴)، چگالی گاز طبیعی برای فشارهای تا ۱۵ مگاپاسکال و برای حالت‌های دما ثابت ۲۵۳/۱۵ کلوین، ۲۷۳/۱۵ کلوین، ۲۹۳/۱۵ کلوین و ۳۲۳/۱۵ کلوین، محاسبه شده است. نمودار (۹-۴)، درصد خطای محاسبات مربوط به چگالی گاز طبیعی NG4 را نسبت به داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (۹-۴)، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۳/۱۵ کلوین برابر با ۰/۲-، برای حالت دما ثابت ۲۷۳/۱۵ کلوین برابر با ۰/۱۴۳-، برای حالت دما ثابت ۲۹۳/۱۵ کلوین برابر با ۰/۱۰۸- و برای حالت دما ثابت ۳۲۳/۱۵ کلوین برابر با ۰/۰۷۳- می‌باشند.

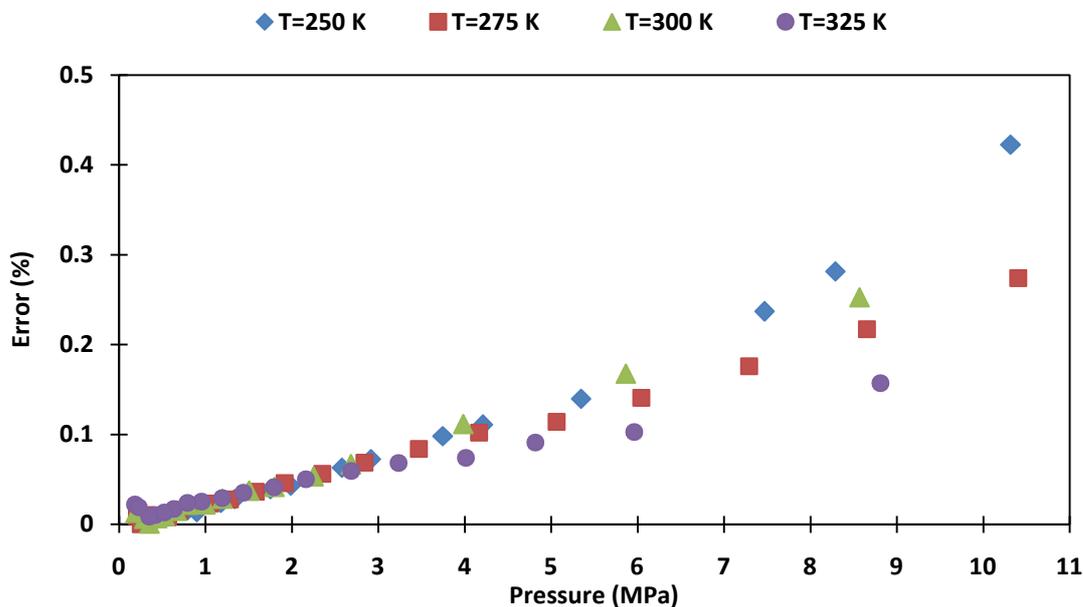


نمودار (۹-۴)- درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG4 (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۴۴]).

۴-۲-۱-۵- محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG5

برای گاز طبیعی NG5، با درصد مولی مشخص در جدول (۳-۴)، چگالی گاز طبیعی برای فشارهای تا ۱۱ مگاپاسکال و برای حالت‌های دما ثابت ۲۵۰ کلوین، ۲۷۵ کلوین، ۳۰۰ کلوین و ۳۲۵ کلوین، محاسبه شده است. نمودار (۱۰-۴)، درصد خطای محاسبات مربوط به چگالی گاز طبیعی NG5 را نسبت به داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (۱۰-۴)، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین برابر با ۰/۴۲-، برای حالت دما ثابت ۲۷۵ کلوین برابر با ۰/۲۷-، برای

حالت دما ثابت ۳۰۰ کلوین برابر با ۰/۲۵٪ و برای حالت دما ثابت ۳۲۵ کلوین برابر با ۰/۱۶٪ می باشند.



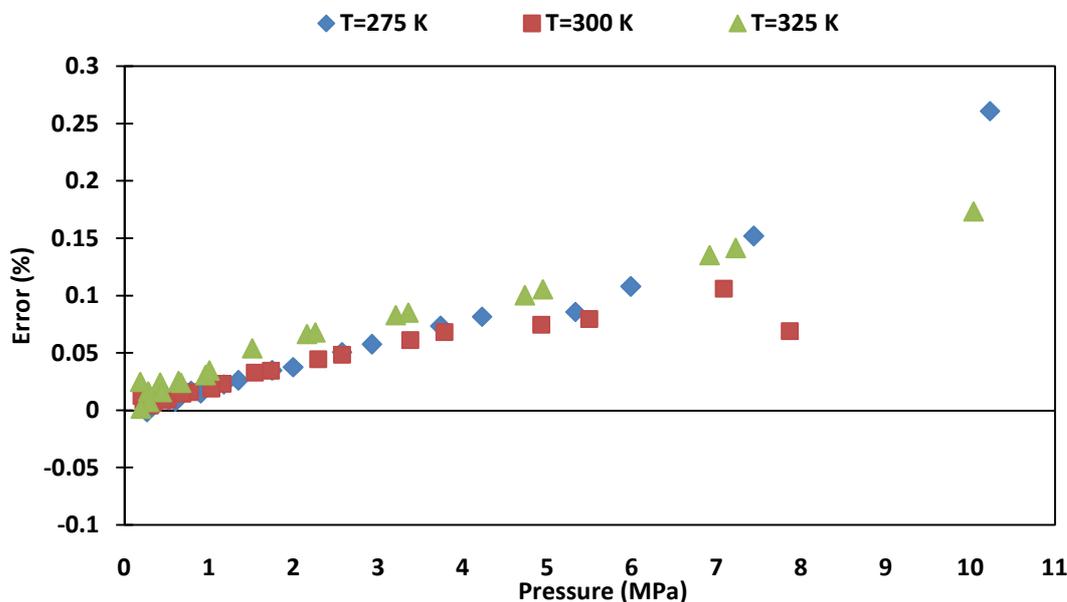
نمودار (۴-۱۰) - درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG5 (داده های آزمایشگاهی مرجع [۴۶]).

۴-۱-۲-۶ - محاسبه چگالی برای گاز طبیعی NG6

برای گاز طبیعی NG6، با درصد مولی مشخص در جدول (۴-۳)، چگالی گاز طبیعی برای فشارهای تا ۱۱ مگاپاسکال و برای حالت های دما ثابت ۲۷۵ کلوین، ۳۰۰ کلوین و ۳۲۵ کلوین، محاسبه شده است. نمودار (۴-۱۱)، درصد خطای محاسبات مربوط به چگالی گاز طبیعی NG6 را نسبت به داده های آزمایشگاهی نشان می دهد. با توجه به نمودار (۴-۱۱)، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۷۵ کلوین برابر با ۰/۲۶٪، برای حالت دما ثابت ۳۰۰ کلوین برابر با ۰/۱۰۶٪، برای حالت دما ثابت ۳۲۵ کلوین برابر با ۰/۱۷۳٪ می باشند.

جدول (۴-۴) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) در محاسبات چگالی

Mixture	Ref	Number of Data	T Range [K]	P Range [MPa]	AAPD (%)
NG1	Capla et al [44]	28	253.15-323.15	1-15	0.0084
NG2	Capla et al [44]	28	253.15-323.15	1-15	0.064
NG3	Patil et al [45]	30	270-340	2-35	0.216
NG4	Capla et al [44]	28	253.15-323.15	1-15	0.06013
NG5	Hwang et al [46]	77	250-325	0.2-10.5	0.0997
NG6	Hwang et al [46]	60	275-325	0.2-10.5	0.0533
Sum		251			0.0831



نمودار (۴-۱۱) - درصد خطا برای محاسبه چگالی گاز طبیعی NG6 (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۴۶]).

برای اینکه معیار دقیقی از معتبرسازی محاسبات انجام شده برای چگالی توسط معادله حالت AGA8 داشته باشیم، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD)، محاسبات مربوط به چگالی را محاسبه کرده ایم. جدول (۴-۴)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) را برای محاسبات شش نوع گاز طبیعی، نشان می‌دهد. با توجه به جدول (۴-۴)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) محاسبات، برای تعداد ۲۵۱ داده آزمایشگاهی برابر با ۰/۰۸۳۱٪، می‌باشد. با توجه جدول (۴-۴)، دقت محاسبات چگالی کمتر از ۰/۰۹٪ بوده که نشان دهنده دقت بسیار بالای معادله حالت AGA8 در محاسبه چگالی گاز طبیعی برای ترکیبات متفاوت گاز طبیعی با تعداد اجزای بالا در ترکیب گاز، می‌باشد.

۳-۱-۴- معبرسازی محاسبات ظرفیت گرمایی در فشار ثابت

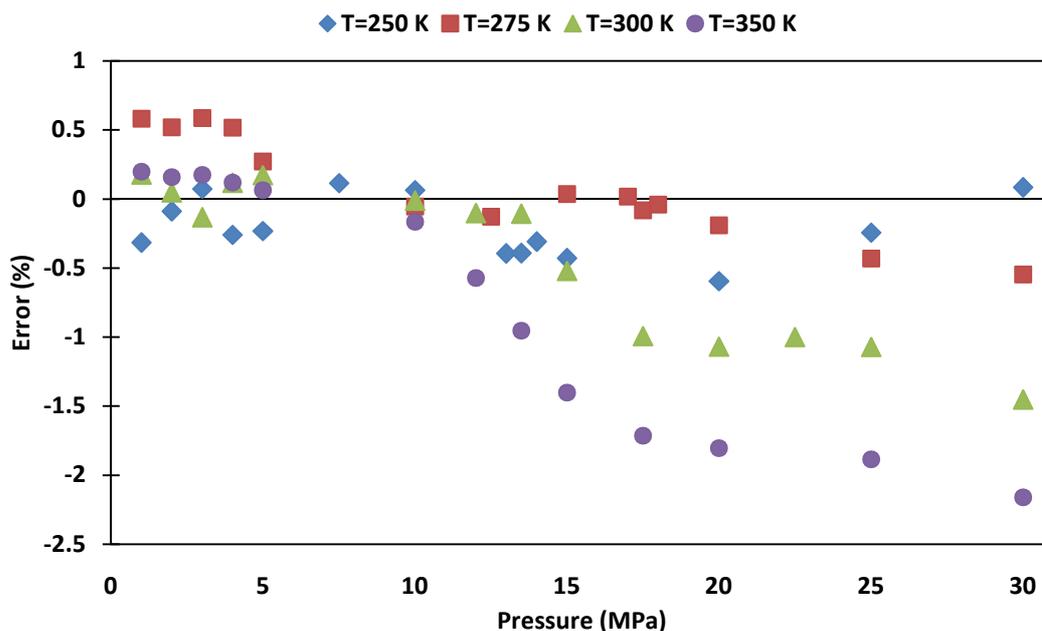
در این قسمت ظرفیت گرمایی در فشار ثابت، برای متان خالص و سه نوع ترکیب متفاوت شبیه گاز طبیعی با استفاده از روش AGA8 محاسبه شده است. در نهایت محاسبات با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شده، خطای محاسبات و درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) محاسبات نسبت به داده‌های آزمایشگاهی، محاسبه شده‌اند. جدول (۴-۵)، درصد مولی ترکیبات مورد استفاده در محاسبات ظرفیت گرمایی در فشار ثابت را نشان می‌دهد.

جدول (۴-۵) - درصد مولی ترکیبات مورد استفاده در محاسبات ظرفیت گرمایی در فشار ثابت

Component	Pure Methane	Mix3	Mix4	Mix5
CH_4	100	85	79.942	89.569
N_2	-	-	9.939	0.494
CO_2	-	-	2.09	-
C_2H_6	-	15	5.029	8.348
C_3H_8	-	-	3	1.197
$i - C_4H_{10}$	-	-	-	0.149

۳-۱-۴-۱- محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای متان خالص

در این حالت ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای متان خالص، برای فشارهای تا ۳۰ مگاپاسکال و برای حالت‌های دما ثابت ۲۵۰ کلوین، ۲۷۵ کلوین، ۳۰۰ کلوین و ۳۵۰ کلوین، با استفاده از معادله حالت AGA8 محاسبه شده و محاسبات نهایت با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه گردیده‌اند. نمودار (۴-۱۲)، درصد خطا در محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای متان خالص را بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت، نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (۴-۱۲)، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین برابر با ۰/۶٪، برای حالت دما ثابت ۲۷۵ کلوین برابر با ۰/۵۸٪، برای حالت دما ثابت ۳۰۰ کلوین برابر با ۱/۴۵٪ و برای حالت دما ثابت ۳۵۰ کلوین برابر با ۲/۱۶٪، می‌باشند. با توجه به نمودار (۴-۱۲)، در حالت دما ثابت ۳۵۰ کلوین با افزایش فشار، درصد خطا افزایش پیدا می‌کند. علت افزایش خطا به این خاطر است که در این حالت، محاسبات در ناحیه ۲ و ۳ در شکل (۲-۱) مربوط به عدم قطعیت قرار گرفته و نسبت به فشارهای پایین، محاسبات خطای بیشتری خواهند داشت.

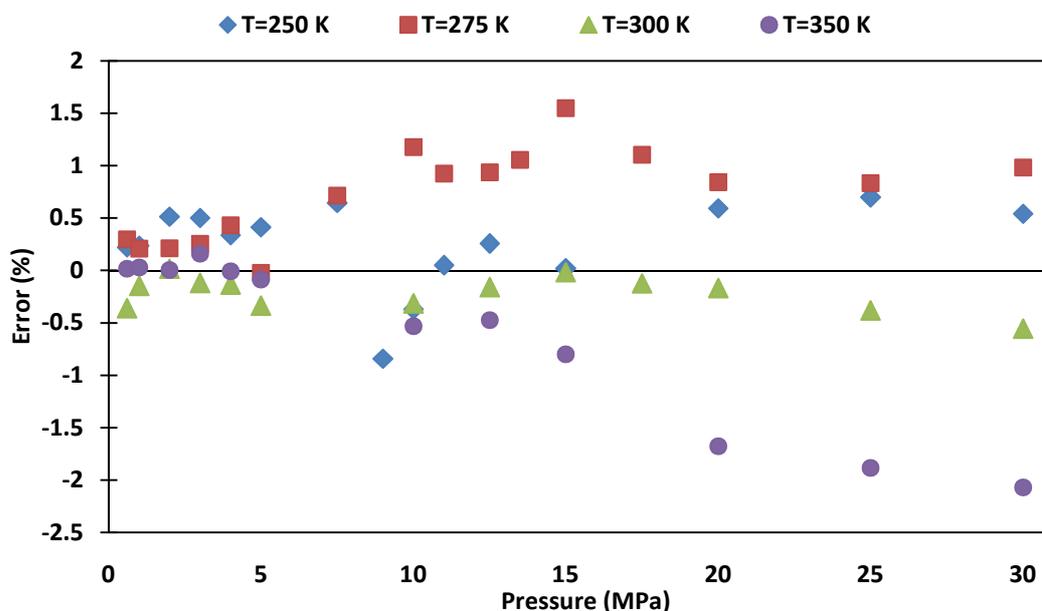


نمودار (۴-۱۲) - درصد خطا برای محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای متان خالص (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۴۷]).

۴-۱-۳-۲ - محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix3

در این حالت ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix3 با درصد مولی مشخص در جدول (۴-۵)، برای فشارهای تا ۳۰ مگاپاسکال و برای حالت‌های دما ثابت ۲۵۰ کلوین، ۲۷۵ کلوین، ۳۰۰ کلوین و ۳۵۰ کلوین، با استفاده از معادله حالت AGA8 محاسبه شده و در نهایت محاسبات با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه گردیده‌اند. نمودار (۴-۱۳)، درصد خطا در محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix3 را بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت، نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (۴-۱۳)، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین برابر با ۰/۸۴٪، برای حالت دما ثابت ۲۷۵ کلوین برابر با ۱/۵۵٪، برای حالت دما ثابت ۳۰۰ کلوین برابر با ۰/۵۶٪ و برای حالت دما ثابت ۳۵۰ کلوین برابر با ۲/۱٪ می‌باشند. با توجه به نمودار (۴-۱۳)، مانند نمودار (۴-۱۲)، در حالت دما ثابت ۳۵۰ کلوین، با افزایش فشار خطا نیز افزایش پیدا می‌کند. علت افزایش خطا به این خاطر است که در این حالت محاسبات در ناحیه ۲ و ۳ در شکل (۲-۱) مربوط به عدم قطعیت قرار گرفته و نسبت به فشارهای پایین، محاسبات خطای بیشتری خواهند داشت. برای فشارهای کمتر از ۱۵ مگاپاسکال و برای کلیه دماها، درصد خطا در بازه $\pm 0/5\%$ قرار گرفته است.

بنابراین برای کاربردهای مهندسی، روش ارائه شده برای محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت از دقت قابل قبولی برخوردار می باشد.

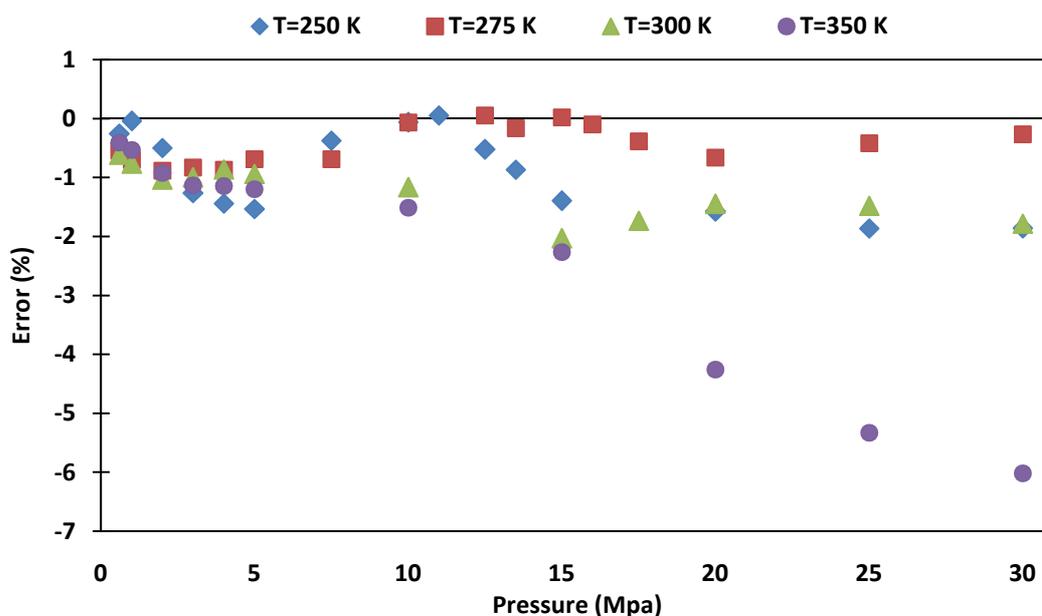


نمودار (۴-۱۳) - درصد خطا برای محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix3 (داده های آزمایشگاهی مرجع [۴۷])

۴-۱-۳-۳- محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix4

در این حالت ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix4 با درصد مولی مشخص در جدول (۴-۵)، برای فشارهای تا ۳۰ مگاپاسکال و برای حالت‌های دما ثابت ۲۵۰ کلوین، ۲۷۵ کلوین، ۳۰۰ کلوین و ۳۵۰ کلوین، با استفاده از معادله حالت AGA8 محاسبه شده و در نهایت محاسبات با داده های آزمایشگاهی مقایسه گردیده اند. نمودار (۴-۱۴)، درصد خطا در محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix4 را بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت، نشان می دهد. با توجه به نمودار (۴-۱۴)، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین برابر با $1/86$ -٪، برای حالت دما ثابت ۲۷۵ کلوین برابر با $0/88$ -٪، برای حالت دما ثابت ۳۰۰ کلوین برابر با $1/78$ -٪ و برای حالت دما ثابت ۳۵۰ کلوین برابر با ۶-٪ می باشند. با توجه به نمودار (۴-۱۴)، برای حالت‌های دما ثابت ۲۵۰ و ۳۵۰ کلوین با افزایش فشار، خطا نیز افزایش پیدا می کند. علت افزایش خطا به این خاطر است که در این حالت‌های دمایی، محاسبات در ناحیه ۲ و ۳ در شکل (۲-۱) مربوط به عدم قطعیت قرار گرفته و

نسبت به فشارهای پایین، محاسبات خطای بیشتری خواهند داشت. برای فشارهای کمتر از ۱۵ مگاپاسکال و برای کلیه دماها، درصد خطا کمتر از ۱/۵٪، قرار گرفته است. این عدد نشان دهنده دقت قابل قبول روش ارائه شده برای محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت، در کاربردهای مهندسی می باشد.

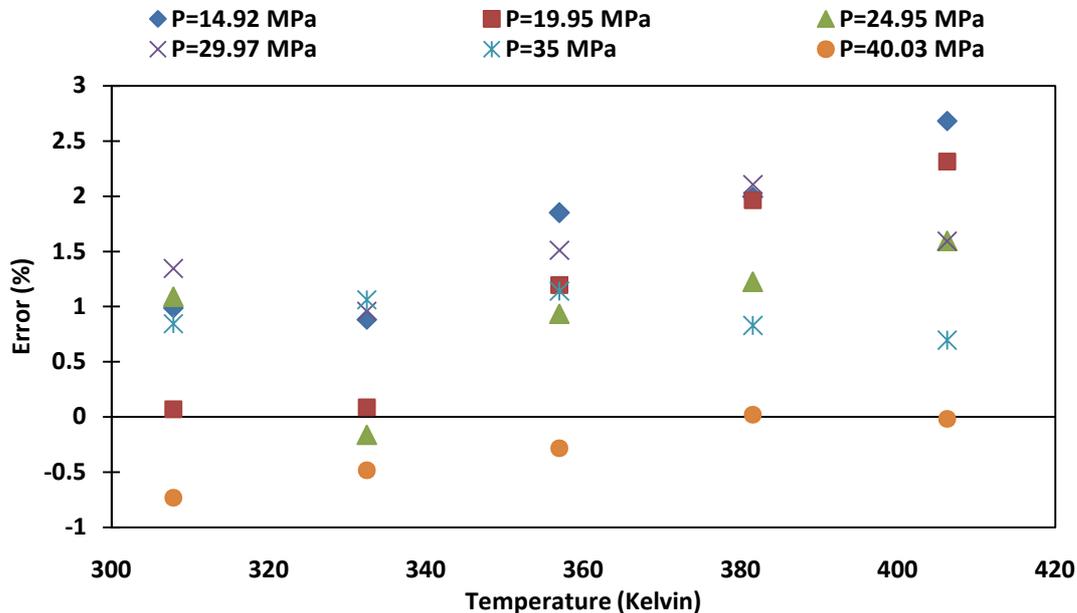


نمودار (۴-۱۴) - درصد خطا برای محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix4 (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۴۷])

۴-۳-۱-۴ - محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix5

در این حالت ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix5 با درصد مولی مشخص در جدول (۴-۵)، برای محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۴۲۰ کلوین و برای حالت‌های فشار ثابت ۱۴/۹۲، ۱۹/۹۵، ۲۴/۹۵، ۲۹/۹۷، ۳۵ و ۴۰/۰۳ مگاپاسکال، با استفاده از معادله حالت AGA8 محاسبه شده و در نهایت محاسبات با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه گردیده‌اند. نمودار (۴-۱۵)، درصد خطا در محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix5 را بر حسب دما و برای حالت‌های فشار ثابت، نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (۴-۱۵)، بیشترین درصد خطا برای حالت دما فشار ثابت ۱۴/۹۲ مگاپاسکال برابر با ۲/۷٪، برای حالت فشار ثابت ۱۹/۹۵ مگاپاسکال برابر با ۲/۳٪، برای حالت فشار ثابت ۲۴/۹۵ مگاپاسکال برابر با ۱/۶٪، برای حالت فشار ثابت ۲۹/۹۷ مگاپاسکال برابر با ۱/۶٪، برای حالت فشار ثابت ۳۵ مگاپاسکال برابر با ۱/۱۴٪ و برای فشار ثابت ۴۰/۰۳ مگاپاسکال برابر با ۰/۷۳٪ می‌باشند. با توجه به نمودار (۴-۱۵)، در حالت کلی برای کلیه دما و فشارها، درصد خطا در محدوده ۱- و ۲٪

٪، قرار گرفته است که نشان دهنده دقت قابل قبول روش ارائه شده برای محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت می باشد.



نمودار (۴-۱۵) - درصد خطا برای محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای مخلوط Mix5 (داده های آزمایشگاهی مرجع [۴۸])

جدول (۴-۶)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) را برای محاسبات ظرفیت گرمایی در فشار ثابت، نشان می دهد. با توجه به جدول (۴-۶)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) محاسبات، برای تعداد ۱۹۵ داده آزمایشگاهی برابر با ۰/۷۵۶٪، می باشد. با توجه جدول (۴-۶)، دقت محاسبات ظرفیت گرمایی در فشار ثابت کمتر از ۰/۸٪ بوده که نشان دهنده دقت بالای معادله حالت AGA8 در محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برای گاز طبیعی، می باشد. درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD)، برای مخلوط های Mix3، Mix4 و Mix5، برای ۱۴۰ داده آزمایشگاهی برابر با ۰/۸۷٪ می باشد. در مطالعه Nasrifar و Bolland [۱۶]، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD)، برای سه مخلوط نامبرده شده و برای تعداد داده آزمایشگاهی یکسان، برابر با ۱/۴۶٪، گزارش شده است. بنابراین با مطالعات صورت گرفته در این تحقیق، خطای محاسبات ظرفیت گرمایی در فشار ثابت به اندازه ۰/۵۹٪ بهبود داشته است. همچنین می توان نتیجه گرفت که محاسبه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت با استفاده از معادله حالت AGA8، نسبت به معادلات حالت درجه سه، از دقت بسیار بالاتری برخوردار می باشد.

جدول (۴-۶) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) در محاسبات ظرفیت گرمایی در فشار ثابت

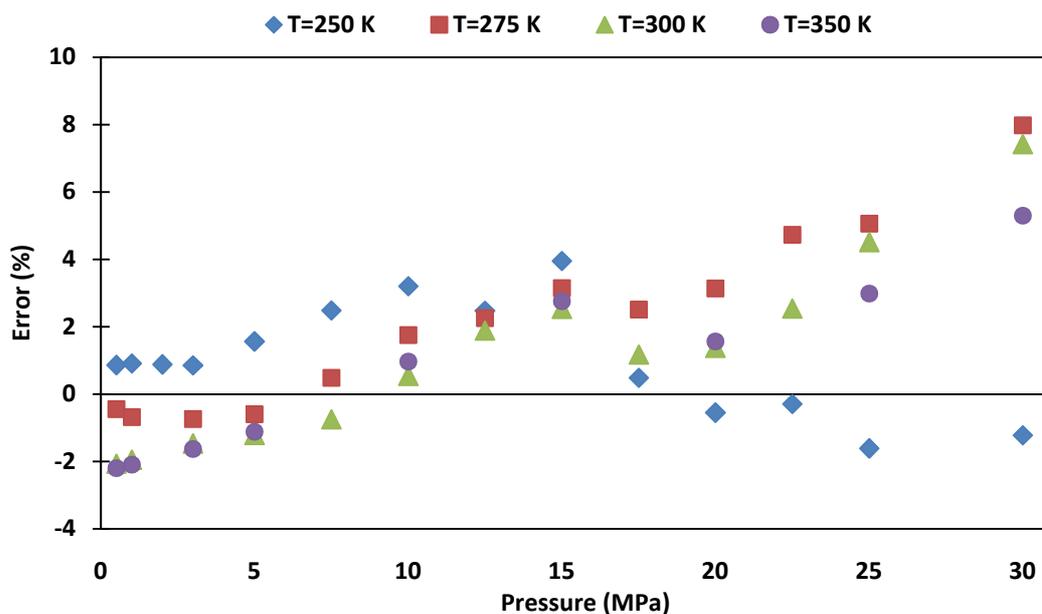
Mixture	Ref	Number of Data	T Range [K]	P Range [MPa]	AAPD (%)
Pure Methane	Ernst et al [47]	55	250-350	1-30	0.471
Mix3	Ernst et al [47]	56	250-350	0.6-30	0.5066
Mix4	Ernst et al [47]	54	250-350	0.6-30	1.122
Mix5	Barreau et al [48]	30	307-406	14.92-40.03	1.088
Sum		195			0.756

۴-۱-۴ - معتبرسازی محاسبات ضریب ژول - تامسون

در این قسمت ضریب ژول - تامسون، برای متان خالص و دو مخلوط Mix3 و Mix4 با درصد مولی مشخص شده در جدول (۴-۵)، با استفاده از معادله حالت AGA8 محاسبه شده‌اند. در نهایت محاسبات با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شده و خطای محاسبات، محاسبه گردیده است.

۴-۱-۴-۱ - محاسبه ضریب ژول - تامسون برای متان خالص

در این حالت ضریب ژول - تامسون برای متان خالص و برای فشارهای تا ۳۰ مگاپاسکال و برای حالت‌های دما ثابت ۲۵۰ کلوین، ۲۷۵ کلوین، ۳۰۰ کلوین و ۳۵۰ کلوین، با استفاده از معادله حالت AGA8 محاسبه شده و در نهایت محاسبات با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه گردیده‌اند. نمودار (۴-۱۶)، درصد خطا را در محاسبه ضریب ژول - تامسون برای متان خالص، بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت، نشان می‌دهد.



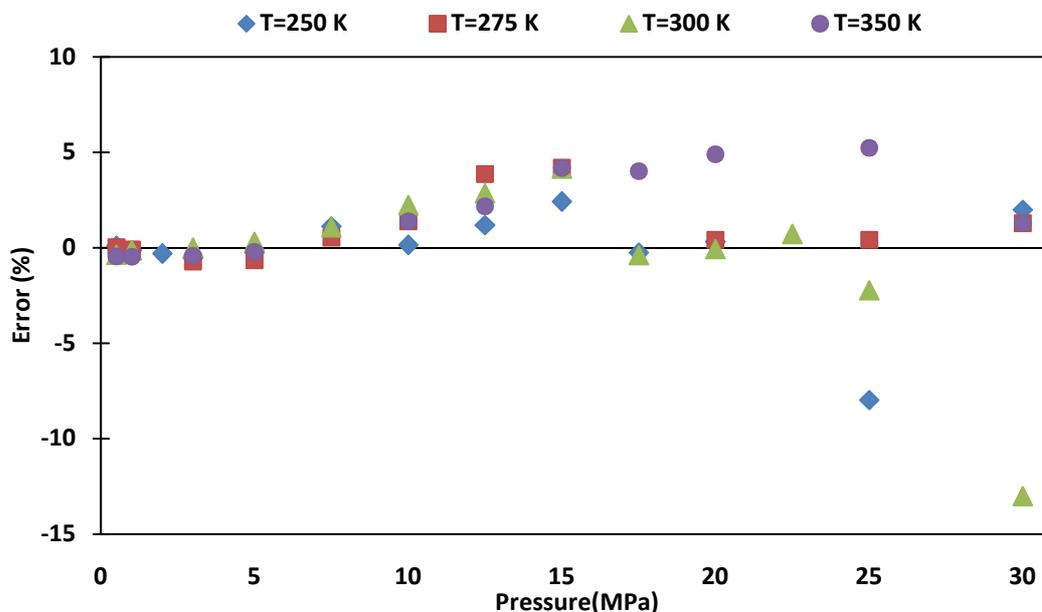
نمودار (۴-۱۶) - درصد خطا در محاسبه ضریب ژول - تامسون برای متان خالص
(داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۴۷])

با توجه به نمودار (۴-۱۶)، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین برابر با ۳/۹۵٪، برای حالت دما ثابت ۲۷۵ کلوین برابر با ۷/۹۷٪، برای حالت دما ثابت ۳۰۰ کلوین برابر با ۷/۴۲٪ و برای حالت دما ثابت ۳۵۰ کلوین برابر با ۵/۳٪ می‌باشند. با توجه به نمودار (۴-۱۶)، برای کلیه حالت‌های دما ثابت و برای فشارهای تا ۱۲ مگاپاسکال درصد خطا در محدوده $\pm 2\%$ بوده اما با افزایش فشار، درصد خطا نیز افزایش پیدا می‌کند.

۴-۱-۴-۲ - محاسبه ضریب ژول - تامسون برای مخلوط Mix3

در این حالت ضریب ژول - تامسون برای مخلوط Mix3 با درصد مولی مشخص در جدول (۴-۵)، برای فشارهای تا ۳۰ مگاپاسکال و برای حالت‌های دما ثابت ۲۵۰ کلوین، ۲۷۵ کلوین، ۳۰۰ کلوین و ۳۵۰ کلوین، با استفاده از معادله حالت AGA8 محاسبه شده و در نهایت محاسبات با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه گردیده‌اند. نمودار (۴-۱۷)، درصد خطا را در محاسبه ضریب ژول - تامسون برای مخلوط Mix3، بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت، نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (۴-۱۷)، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین برابر با ۷/۹۷٪، برای حالت دما ثابت ۲۷۵ کلوین برابر با ۴/۱۹٪، برای حالت دما ثابت ۳۰۰ کلوین برابر با ۱۳٪ و برای حالت دما ثابت ۳۵۰

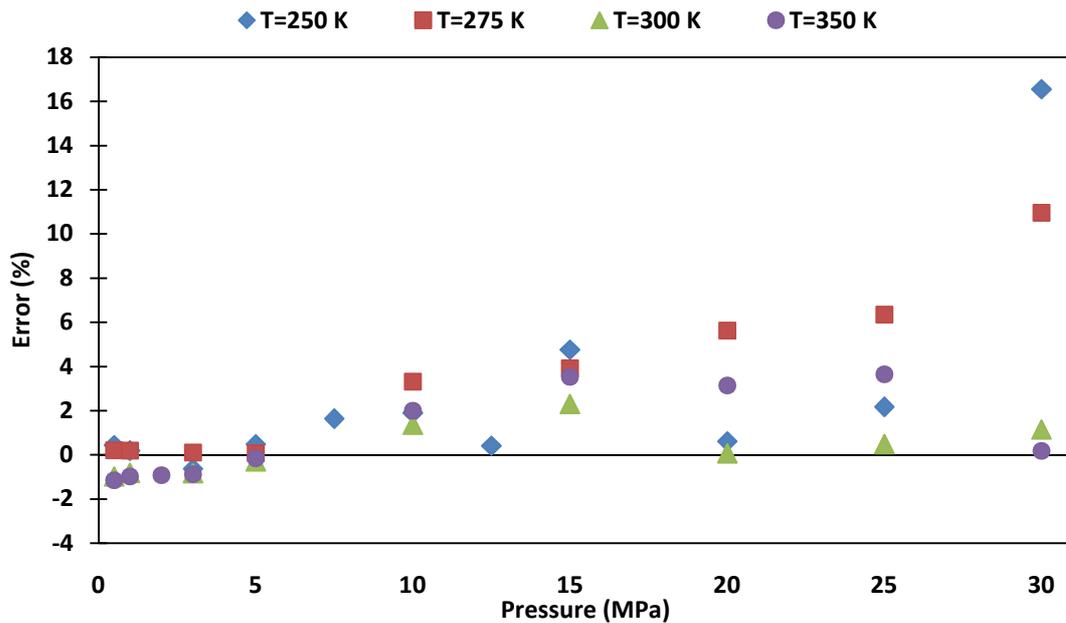
کلوین برابر با ۵/۲۳٪، می باشند. با توجه به نمودار (۴-۱۷)، برای فشارهای کمتر از ۲۰ مگاپاسکال، درصد خطای محاسبات در محدوده $\pm 5\%$ ، قرار دارند.



نمودار (۴-۱۷) - درصد خطا در محاسبه ضریب ژول - تامسون برای مخلوط Mix3
(داده های آزمایشگاهی مرجع [۴۷])

۴-۱-۳- محاسبه ضریب ژول - تامسون برای مخلوط Mix4

در این حالت ضریب ژول - تامسون برای مخلوط Mix4 با درصد مولی مشخص در جدول (۴-۵)، برای فشارهای تا ۳۰ مگاپاسکال و برای حالت‌های دما ثابت ۲۵۰ کلوین، ۲۷۵ کلوین، ۳۰۰ کلوین و ۳۵۰ کلوین، با استفاده از معادله حالت AGA8 محاسبه شده و در نهایت محاسبات با داده های آزمایشگاهی مقایسه گردیده اند. نمودار (۴-۱۸)، درصد خطا را در محاسبه ضریب ژول - تامسون برای مخلوط Mix4، بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت، نشان می دهد. با توجه به نمودار (۴-۱۸)، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین برابر با ۱۶٪، برای حالت دما ثابت ۲۷۵ کلوین برابر با ۱۰/۹۵٪، برای حالت دما ثابت ۳۰۰ کلوین برابر با ۲/۳٪ و برای حالت دما ثابت ۳۵۰ کلوین برابر با ۳/۶۵٪، می باشند. با توجه به نمودار (۴-۱۸)، برای فشارهای کمتر از ۲۰ مگاپاسکال، درصد خطای محاسبات در محدوده $\pm 4\%$ ، قرار دارند.



نمودار (۴-۱۸) - درصد خطا در محاسبه ضریب ژول - تامسون برای مخلوط Mix4 (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۴۷])

جدول (۴-۷)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) را برای محاسبات ضریب ژول - تامسون، نشان می‌دهد. با توجه به جدول (۴-۷)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) محاسبات، برای تعداد ۱۳۶ داده آزمایشگاهی برابر با ۲/۰۰۵٪ می‌باشد. با توجه جدول (۴-۷)، ضریب ژول - تامسون تقریباً برابر با ۲٪ بوده که نشان دهنده دقت قابل قبول معادله حالت AGA8 در ضریب ژول - تامسون برای گاز طبیعی، می‌باشد. درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD)، برای مخلوط Mix4، برای ۳۹ داده آزمایشگاهی برابر با ۲/۱۸۸٪ می‌باشد. در مطالعه Nasrifar و Bolland [۱۶]، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD)، برای مخلوط Mix4 و برای تعداد داده آزمایشگاهی یکسان، برابر با ۵/۰۳٪ گزارش شده است. بنابراین با مطالعات صورت گرفته در این تحقیق، خطای محاسبات ضریب ژول - تامسون به اندازه ۲/۸۴۲٪ برای این مخلوط، بهبود داشته است. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که محاسبه ضریب ژول - تامسون با استفاده از معادله حالت AGA8، نسبت به معادلات حالت درجه سه، از دقت بسیار بالاتری برخوردار می‌باشد.

جدول (۴-۷) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) در محاسبات ضریب ژول - تامسون

Mixture	Ref	Number of Data	T Range [K]	P Range [MPa]	AAPD (%)
Pure Methane	Ernst et al [27]	49	250-350	0.5-30	2.14
Mix3	Ernst et al [27]	48	250-350	0.5-30	1.718
Mix4	Ernst et al [27]	39	250-350	0.5-30	2.188
Sum		136			2.005

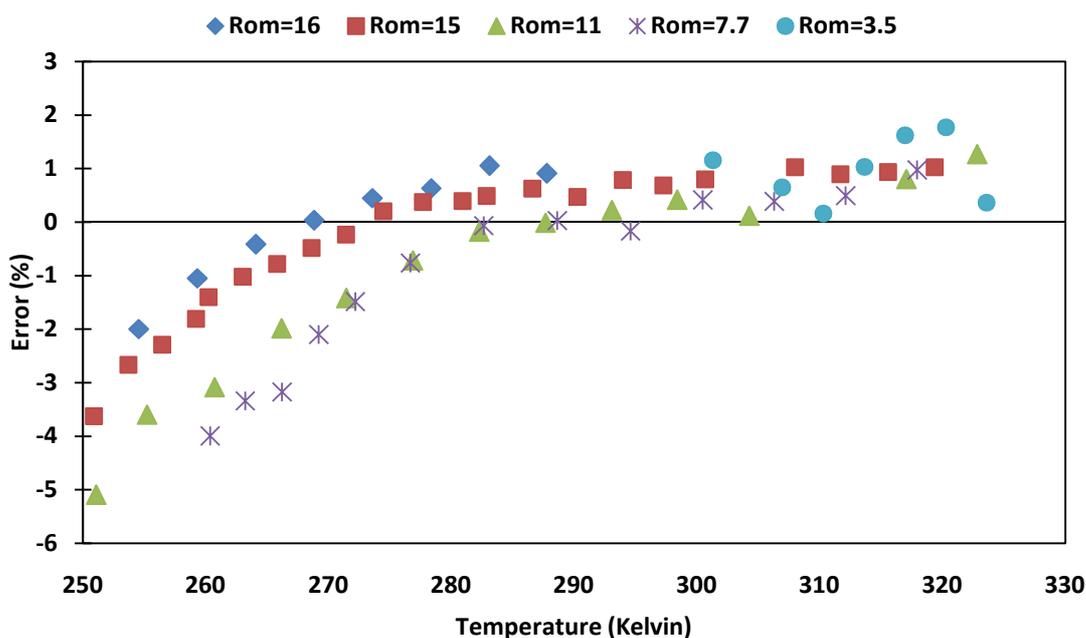
۴-۱-۵- معبرسازی محاسبات ظرفیت گرمایی در حجم ثابت

در این قسمت ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای مخلوط دوتایی متان - اتان با درصد مولی مشخص در جدول (۴-۸)، برای حالت‌های دانسیته مولار ثابت، محاسبه شده است. محدوده دما بین ۲۵۰ تا ۳۲۳ کلین قرار داشته و محاسبات برای فشارهای کمتر از ۳۵ مگاپاسکال انجام شده است.

جدول (۴-۸) - نوع ترکیب و درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) در محاسبات ظرفیت گرمایی در حجم ثابت

Mixture	Ref	Number of Data	T Range [K]	P Range [MPa]	AAPD (%)
$0.6853CH_4 + 0.3147C_2H_6$	Mayrath and Magee [49]	66	250-323	6.9-35.68	1.13

نمودار (۴-۱۹)، درصد خطا در محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای مخلوط دوتایی متان - اتان، بر حسب دما و برای حالت‌های دانسیته مولار ثابت ۱۶، ۱۵، ۱۱، ۷/۷ و ۳/۵ کیلومول بر مترمکعب، نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (۴-۱۹)، بیشترین درصد خطا برای حالت دانسیته مولار ثابت ۱۶ کیلومول بر مترمکعب برابر با ۲-٪، برای حالت دانسیته مولار ثابت ۱۵ کیلومول بر مترمکعب برابر با ۳/۶۲-٪، برای حالت دانسیته مولار ثابت ۱۱ کیلومول بر مترمکعب برابر با ۵/۱-٪، برای حالت دانسیته مولار ثابت ۷/۷ کیلومول بر مترمکعب برابر با ۴-٪ و برای حالت دانسیته مولار ثابت ۳/۵ کیلومول بر مترمکعب برابر با ۱/۶۲-٪، می‌باشند. با توجه به جدول (۴-۷)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) محاسبات ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای ۶۶ داده آزمایشگاهی برابر با ۱/۱۳٪ می‌باشد. با توجه به جدول (۴-۷)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) محاسبات ظرفیت گرمایی در حجم ثابت کمتر از ۱/۲٪ بوده که نشان دهنده دقت قابل قبول معادله حالت AGA8 در محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت، می‌باشد.



نمودار (۴-۱۹) - درصد خطا در محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برای مخلوط متان - اتان
 (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۴۹])

۴-۱-۶- معبرسازی محاسبات سرعت صوت

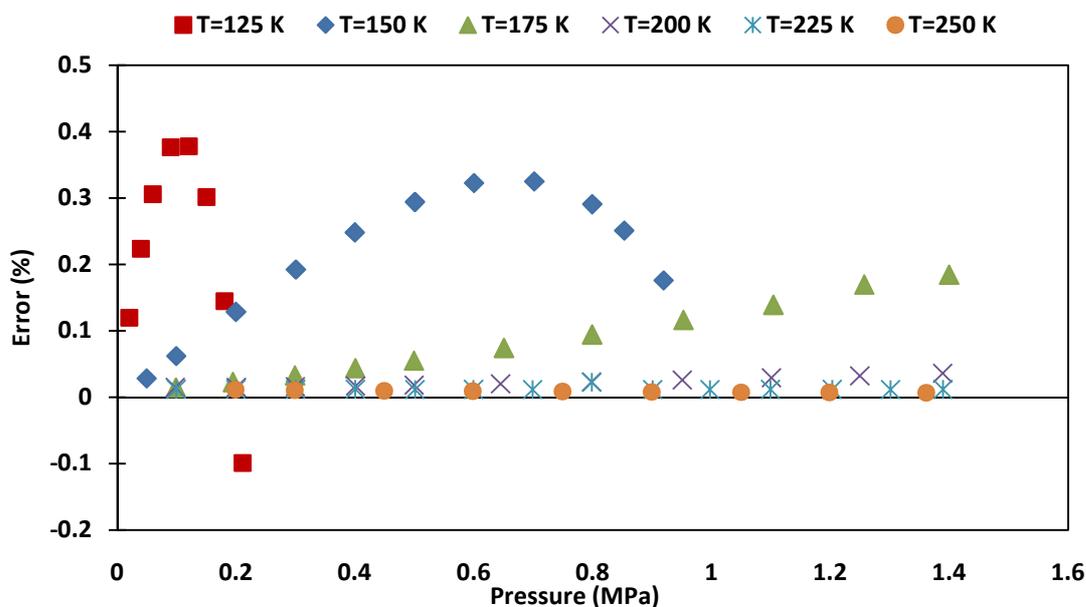
در این قسمت محاسبات سرعت صوت برای متان خالص و پنج ترکیب مختلف، با استفاده از معادله حالت AGA8 محاسبه شده و محاسبات با داده‌های آزمایشگاهی، مقایسه شده و درصد خطا و درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) محاسبات از داده‌های آزمایشگاهی محاسبه شده است. جدول (۴-۹)، درصد مولی ترکیبات بکار رفته در محاسبات سرعت صوت را نشان می‌دهد.

جدول (۴-۹) - درصد مولی ترکیبات بکار رفته در محاسبات سرعت صوت

Component	Pure Methane	Mix6	Mix7	Mix8	Mix9	Mix10
CH_4	100	80	85	90	80	80
N_2	-	-	-	10	20	10
CO_2	-	-	-	-	-	2
C_2H_6	-	20	15	-	-	5
C_3H_8	-	-	-	-	-	3

۴-۱-۶-۱- محاسبه سرعت صوت برای متان خالص

در این قسمت سرعت صوت برای متان خالص با استفاده از معادله حالت AGA8 محاسبه شده است. محاسبات برای حالت‌های دما ثابت، ۱۲۵، ۱۵۰، ۱۷۵، ۲۰۰، ۲۲۵ و ۲۵۰ کلوین و برای فشارهای کمتر از ۱/۶ مگاپاسکال انجام شده‌اند. نمودار (۴-۲۰)، درصد خطا در محاسبات سرعت صوت برای متان خالص را بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (۴-۲۰)، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۱۲۵ کلوین برابر با ۰/۳۸٪، برای حالت دما ثابت ۱۵۰ کلوین برابر با ۰/۳۲۵٪، برای حالت دما ثابت ۱۷۵ کلوین برابر با ۰/۱۸۴٪، برای حالت دما ثابت ۲۰۰ کلوین برابر با ۰/۳۶۱٪، برای حالت دما ثابت ۲۲۵ کلوین برابر با ۰/۲۲۵٪ و برای حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین برابر با ۰/۱۱۶٪ می‌باشند.

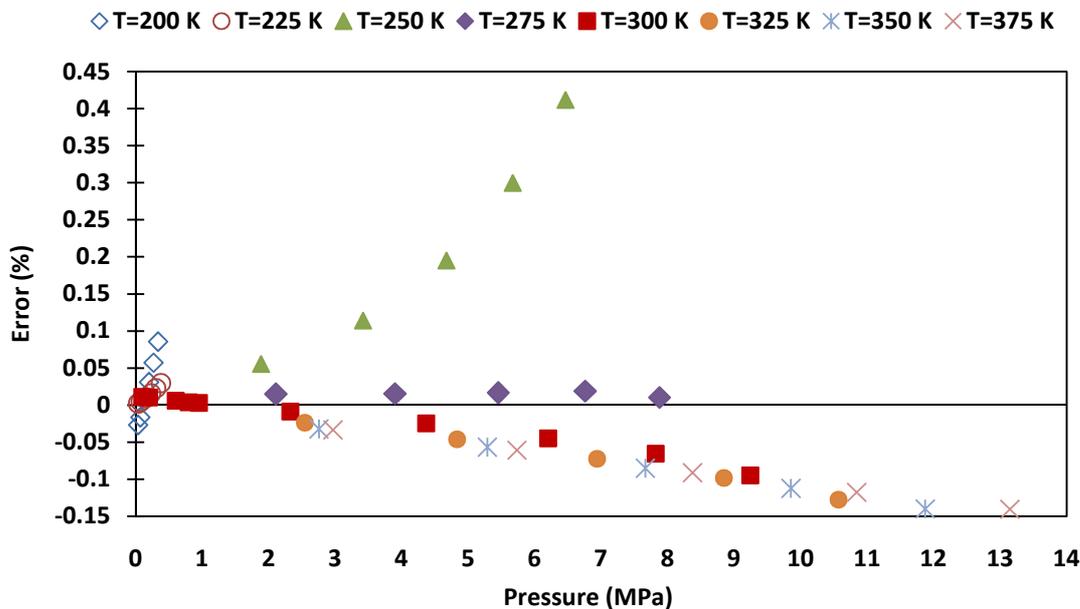


نمودار (۴-۲۰)- درصد خطا در محاسبه سرعت صوت برای متان خالص (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۵۰])

۴-۱-۶-۲- محاسبه سرعت صوت برای مخلوط Mix6

در این قسمت سرعت صوت برای مخلوط Mix6 با درصد مولی مشخص در جدول (۴-۹)، محاسبه شده است. محاسبات برای محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۳۷۵ کلوین و برای فشارهای تا ۱۴ مگاپاسکال، انجام شده‌اند. در نهایت درصد خطای محاسبات سرعت صوت نسبت به داده‌های آزمایشگاهی، محاسبه شده است. نمودار (۴-۲۱)، درصد خطا در محاسبات سرعت صوت را برای مخلوط Mix6 بر

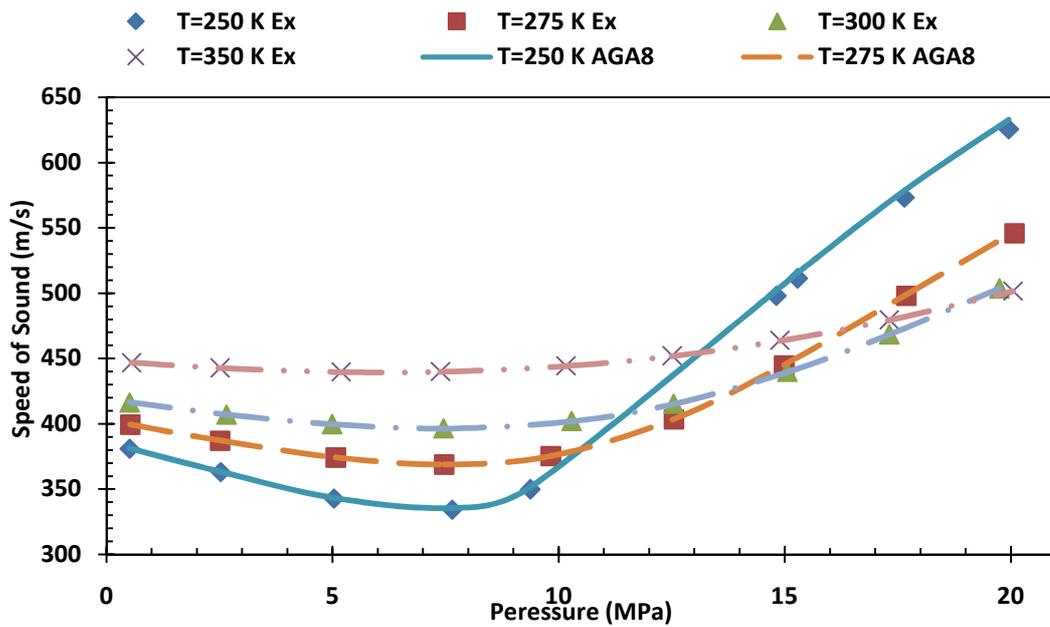
حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (۴-۲۱)، درصد خطای محاسبات در حالت کلی در محدوده $\pm 0.2\%$ قرار گرفته‌اند. این عدد نشان دهنده دقت بالای محاسبات سرعت صوت برای مخلوط مورد نظر، می‌باشد.



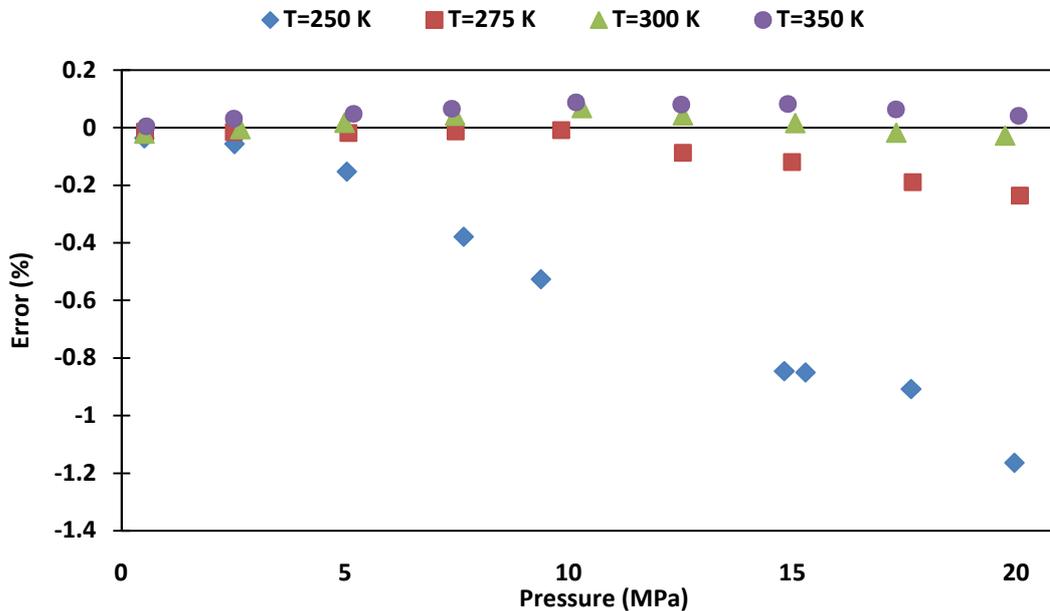
نمودار (۴-۲۱) - درصد خطا در محاسبه سرعت صوت مخلوط Mix6 (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۵۱])

۴-۱-۶-۳ - محاسبه سرعت صوت برای مخلوط Mix7

در این قسمت سرعت صوت برای مخلوط Mix7، مخلوط دوتایی متان - اتان با درصد مولی مشخص در جدول (۴-۹)، محاسبه شده و با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی خطای محاسبات و انحراف محاسبات از داده‌های آزمایشگاهی محاسبه شده‌اند. محاسبات برای چهار حالت دما ثابت و برای فشارهای تا ۲۰ مگاپاسکال انجام شده است. نمودار (۴-۲۲)، سرعت صوت را برای مخلوط Mix7، برای حالت‌های دما ثابت و بر حسب فشار، بدست آمده از آزمایش و محاسبه شده از معادله حالت AGA8 را نشان می‌دهد. در نمودار (۴-۲۲)، اشکال، سرعت صوت بدست آمده از آزمایش و خطوط، سرعت صوت بدست آمده از معادله حالت AGA8، می‌باشند. نمودار (۴-۲۳)، درصد خطای محاسبات سرعت صوت برای مخلوط Mix7 را نسبت به داده‌های آزمایشگاهی، نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (۴-۲۳)، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین برابر با $1/16\%$ ، برای حالت دما ثابت ۲۷۵ کلوین برابر با $0/24\%$ ، برای حالت دما ثابت ۳۰۰ کلوین برابر با $0/068\%$ و برای حالت دما ثابت ۳۵۰ کلوین برابر با $0/088\%$ می‌باشند.



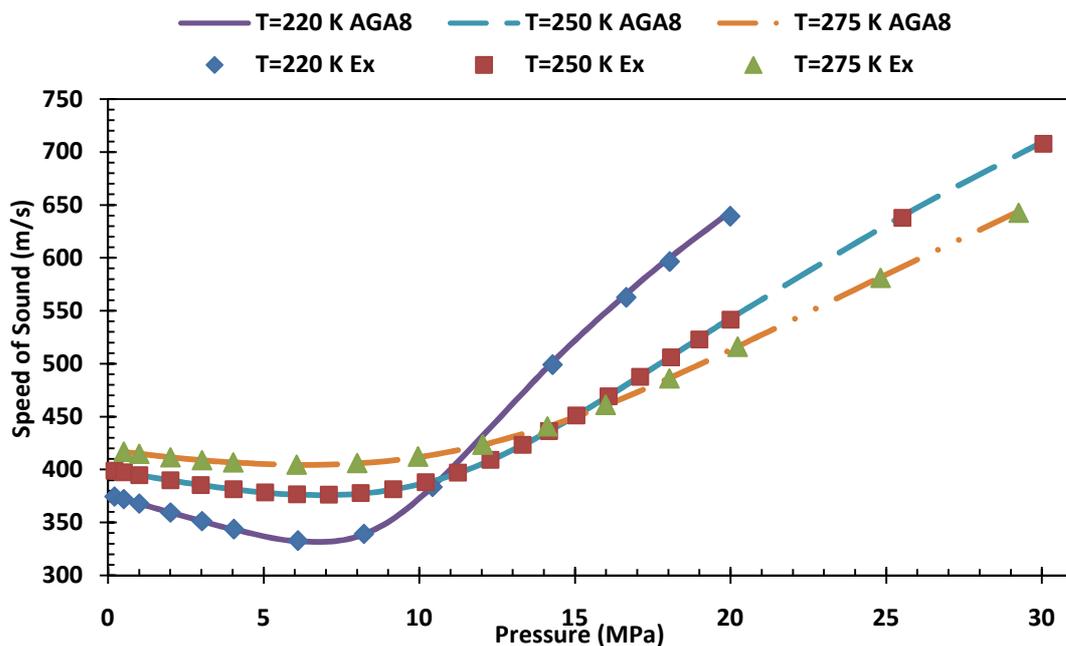
نمودار (۴-۲۲) - سرعت صوت برای مخلوط Mix7 محاسبه شده از معادله حالت AGA8 و داده های آزمایشگاهی (داده های آزمایشگاهی مرجع [۵۲])



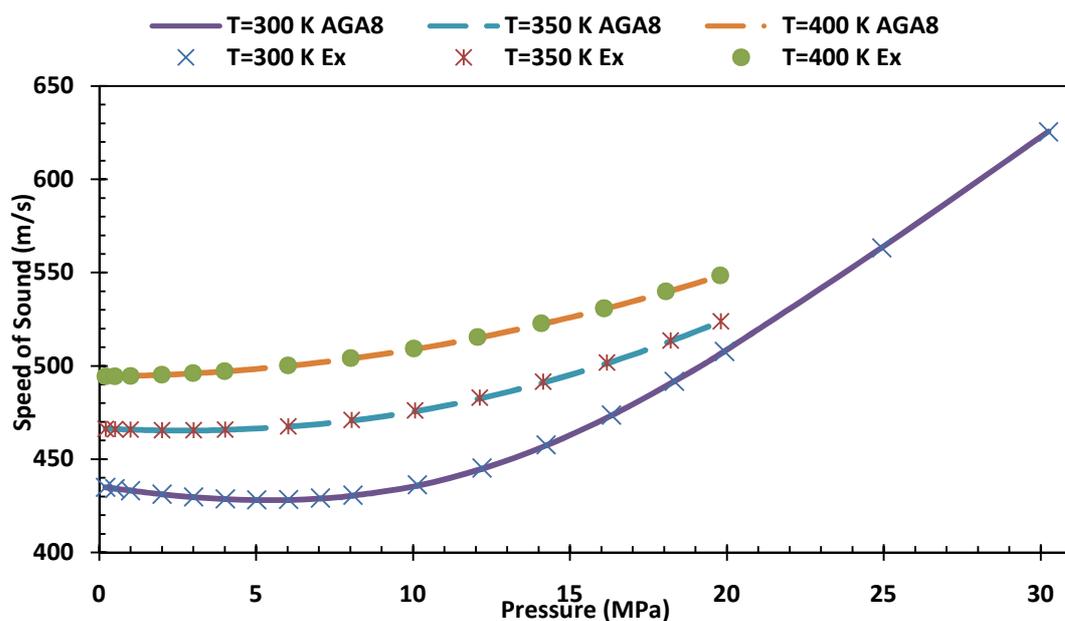
نمودار (۴-۲۳) - درصد خطا برای محاسبه سرعت صوت مخلوط Mix7

۴-۶-۱-۴- محاسبه سرعت صوت برای مخلوط Mix8 و Mix9

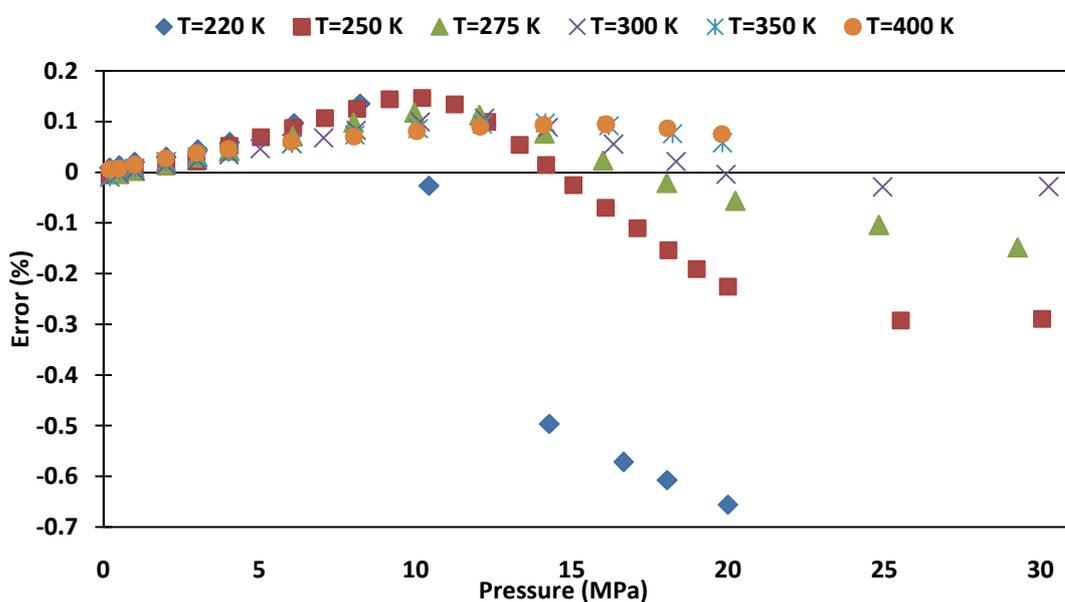
در این قسمت سرعت صوت برای مخلوط Mix8 و Mix9، که مخلوط‌های دوتایی متان - نیتروژن می‌باشند، محاسبه شده است. درصد مولی اجزای این دو مخلوط در جدول (۴-۹)، نشان داده شده است. در نهایت با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی خطای محاسبات و انحراف محاسبات از داده‌های آزمایشگاهی محاسبه شده است. محاسبات برای شش حالت دما ثابت در محدوده ۲۰۰ تا ۴۰۰ کلوین و برای فشارهای تا ۳۰ مگاپاسکال انجام شده است. نمودارهای (۴-۲۴) و (۴-۲۵)، سرعت صوت را برای مخلوط Mix8 بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت، بدست آمده از آزمایش و محاسبه شده از معادله حالت AGA8 را نشان می‌دهند. نمودار (۴-۲۶)، درصد خطای محاسبات سرعت صوت برای مخلوط Mix8 را نسبت به داده‌های آزمایشگاهی، نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (۴-۲۶)، درصد خطای محاسبات سرعت صوت برای مخلوط Mix8، اکثراً در محدوده $\pm 0.2\%$ ، قرار داشته که نشان دهنده دقت بالای روش ارائه شده برای محاسبه سرعت صوت با استفاده از معادله حالت AGA8، می‌باشد.



نمودار (۴-۲۶) - سرعت صوت برای مخلوط Mix8 محاسبه شده از روش AGA8 و داده‌های آزمایشگاهی (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۵۳])



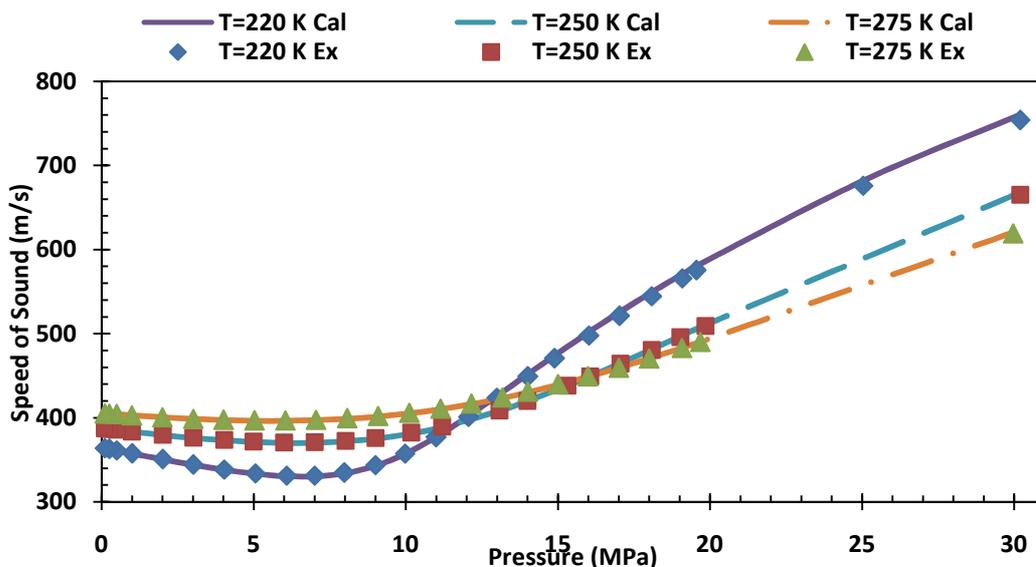
نمودار (۴-۲۵) - سرعت صوت برای مخلوط Mix8 محاسبه شده از روش AGA8 و داده های آزمایشگاهی (داده های آزمایشگاهی مرجع [۵۳])



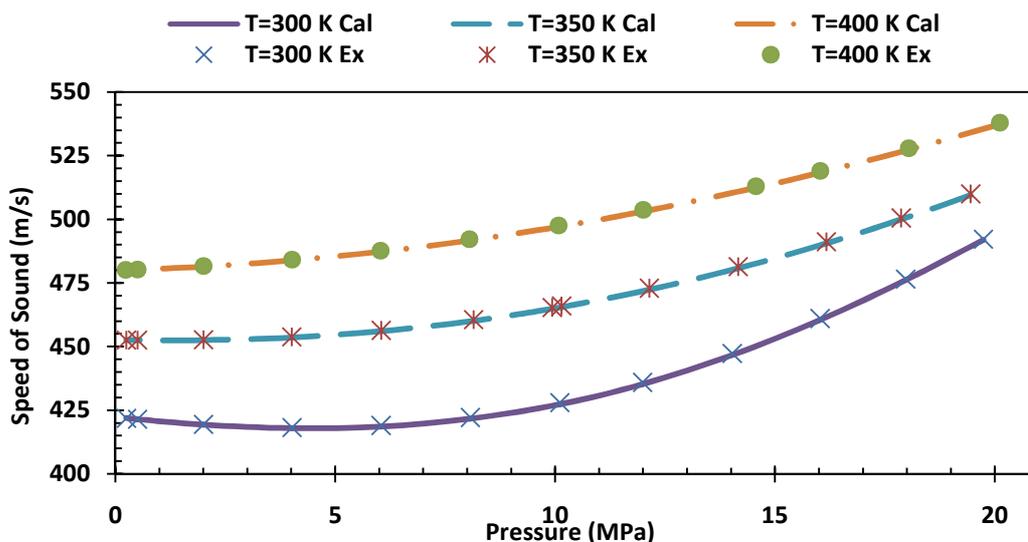
نمودار (۴-۲۶) - درصد خطا برای محاسبه سرعت صوت مخلوط Mix8

نمودارهای (۴-۲۷) و (۴-۲۸)، سرعت صوت را برای مخلوط Mix9 بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت، بدست آمده از آزمایش و محاسبه شده از معادله حالت AGA8 را نشان می‌دهند. نمودار (۴-۲۹)، درصد خطای محاسبات سرعت صوت برای مخلوط Mix9 را نسبت به داده های آزمایشگاهی، نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (۴-۲۹)، درصد خطای محاسبات سرعت صوت برای مخلوط Mix9،

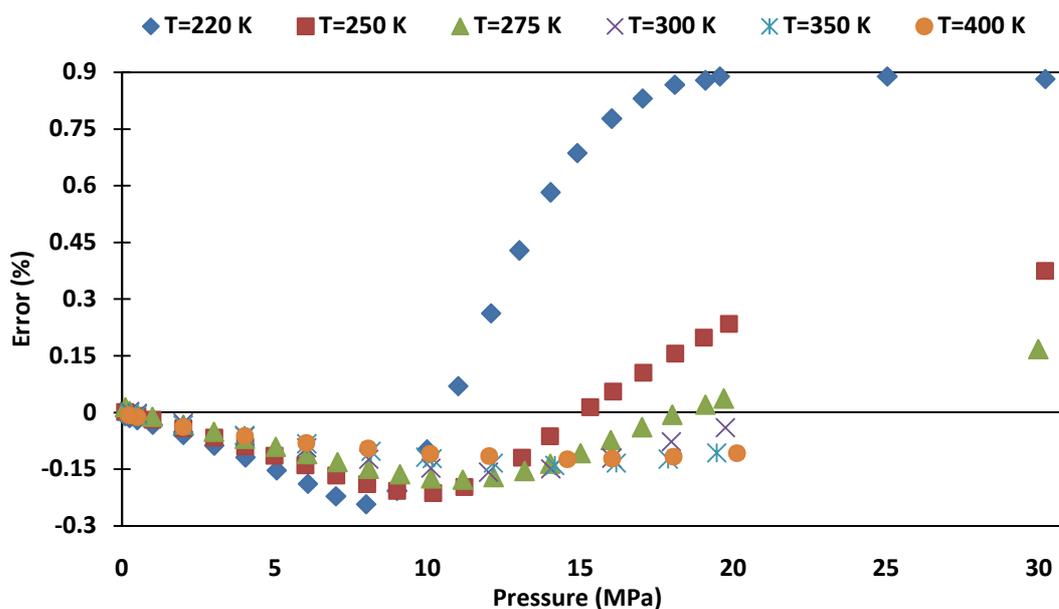
برای کلیه حالت‌های دما ثابت بجز حالت دما ثابت ۲۲۰ کلوین، در محدوده $\pm 0.3\%$ ، قرار داشته که نشان دهنده دقت بالای روش ارائه شده برای محاسبه سرعت صوت با استفاده از معادله حالت AGA8، می‌باشد. در حالت دما ثابت ۲۲۰ کلوین و در فشارهای بالاتر از ۱۵ مگاپاسکال، درصد خطا از 0.3% افزایش پیدا کرده که این امر به عدم قطعیت روش AGA8، که در شکل (۱-۲)، توضیح داده شده است، بر می‌گردد.



نمودار (۴-۲۷) - سرعت صوت برای مخلوط Mix9 محاسبه شده از روش AGA8 و داده‌های آزمایشگاهی (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۵۳])



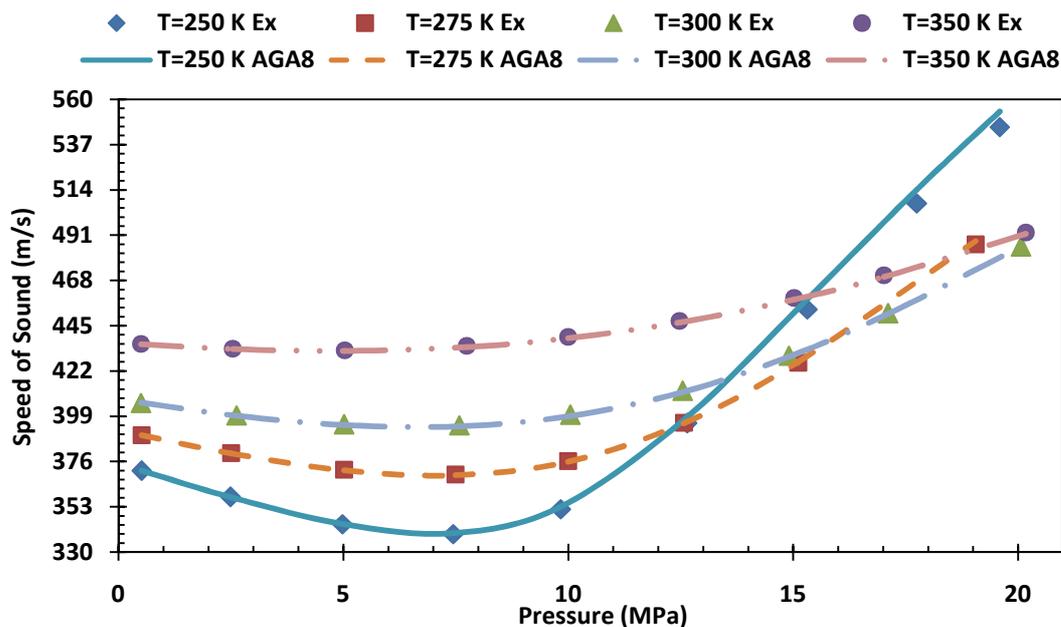
نمودار (۴-۲۸) - سرعت صوت برای مخلوط Mix9 محاسبه شده از روش AGA8 و داده‌های آزمایشگاهی (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۵۳])



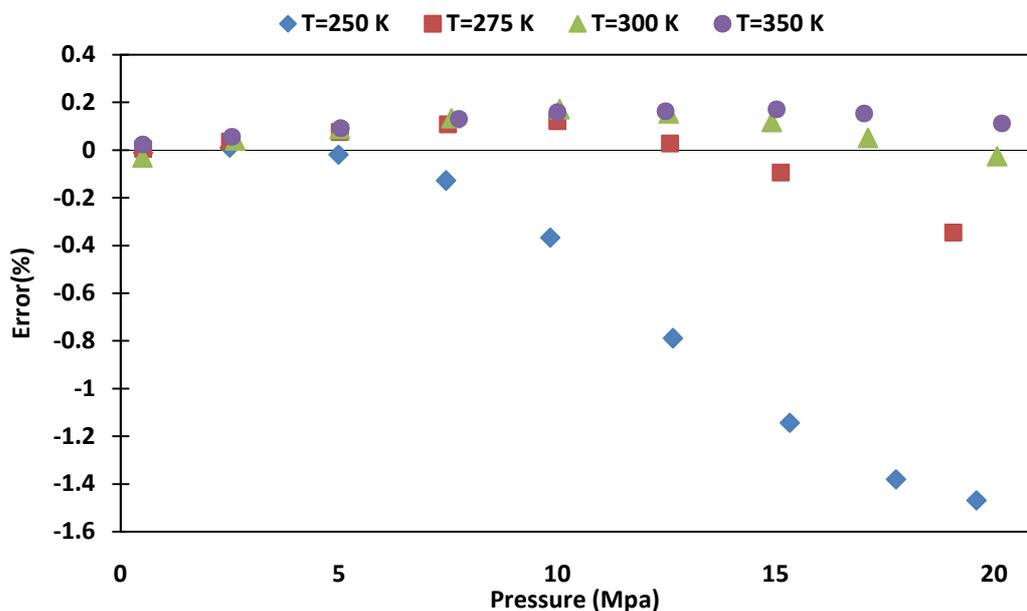
نمودار (۴-۲۹) - درصد خطا برای محاسبه سرعت صوت مخلوط Mix9

۴-۱-۶-۵ - محاسبه سرعت صوت برای مخلوط Mix10

در این قسمت سرعت صوت برای مخلوط Mix10 که شبیه گاز طبیعی می باشد، محاسبه شده و با استفاده از داده های آزمایشگاهی خطای محاسبات و انحراف محاسبات از داده های آزمایشگاهی برای این مخلوط، محاسبه شده اند. درصد مولی ترکیبات این مخلوط در جدول (۴-۹)، آورده شده است. محاسبات برای چهار حالت دما ثابت و برای فشارهای تا ۲۰ مگاپاسکال انجام شده است. نمودار (۴-۳۰)، سرعت صوت را برای مخلوط Mix10، برای حالت های دما ثابت و بر حسب فشار، بدست آمده از آزمایش و محاسبه شده از معادله حالت AGA8 را نشان می دهد. نمودار (۴-۳۱)، درصد خطای محاسبات سرعت صوت برای مخلوط Mix10 را نسبت به داده های آزمایشگاهی، نشان می دهد. با توجه به نمودار (۴-۳۱)، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین برابر با ۱/۴۷٪، برای حالت دما ثابت ۲۷۵ کلوین برابر با ۰/۳۴٪، برای حالت دما ثابت ۳۰۰ کلوین برابر با ۰/۱۶٪ و برای حالت دما ثابت ۳۵۰ کلوین برابر با ۰/۱۷٪ می باشند



نمودار (۴-۳۰) - سرعت صوت برای مخلوط Mix10 محاسبه شده از روش AGA8 و داده های آزمایشگاهی (داده های آزمایشگاهی مرجع [۵۲])



نمودار (۴-۳۱) - درصد خطا برای محاسبه سرعت صوت مخلوط Mix10

جدول (۴-۱۰)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) محاسبات سرعت صوت برای مخلوطهای مورد بحث را نشان می دهد. با توجه به داده های جدول (۴-۱۰)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD)، برای ۳۹۱ داده آزمایشگاهی برابر با ۰/۱۲۶٪ می باشد. بنابراین محاسبات سرعت صوت با استفاده از معادله حالت AGA8، دارای درصد انحرافی کمتر از ۰/۱۳٪ نسبت به داده های آزمایشگاهی

می باشد که نشان دهنده دقت بالای روش ارائه شده برای محاسبه سرعت صوت دارد. درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) محاسبات Nasrifar و Bolland [۱۶]، در محاسبات سرعت صوت برای ۳۷۱ داده آزمایشگاهی، برابر با ۰/۷٪ گزارش شده است. این عدد در مقایسه با محاسبات ارائه شده در این تحقیق، نشان دهنده دقت بالای محاسبات سرعت صوت با استفاده از معادله حالت AGA8، نسبت به محاسبات سرعت صوت با استفاده از معادلات حالت درجه سه، می باشد.

جدول (۴-۱۰) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) در محاسبات سرعت صوت

Mixture	Ref	Number of Data	T Range [K]	P Range [MPa]	AAPD (%)
Pure Methane	Trusler and Zarari [50]	64	125-250	0.02-1.6	0.09
Mix6	Trusler [51]	47	200-375	0.1-14	0.063
Mix7	Costa Gomes and Trusler [52]	36	250-350	0.5-21	0.18
Mix8	Estela-Urbe et al [53]	100	220-400	0.1-30	0.09
Mix9	Estela-Urbe et al [53]	109	220-400	0.1-30	0.16
Mix10	Costa Gomes and Trusler [52]	35	250-350	0.51-20	0.23
Sum		391			0.126

۴-۱-۷- معبرسازی محاسبات آنتالپی

در این قسمت، با استفاده از روش گفته شده برای محاسبه آنتالپی، افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت و افت دمای ایجاد شده در طی فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی، محاسبه شده و در نهایت محاسبات با داده های آزمایشگاهی مقایسه شده و خطای محاسبات و انحراف محاسبات از داده های آزمایشگاهی محاسبه شده است.

۴-۱-۷-۱- افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت

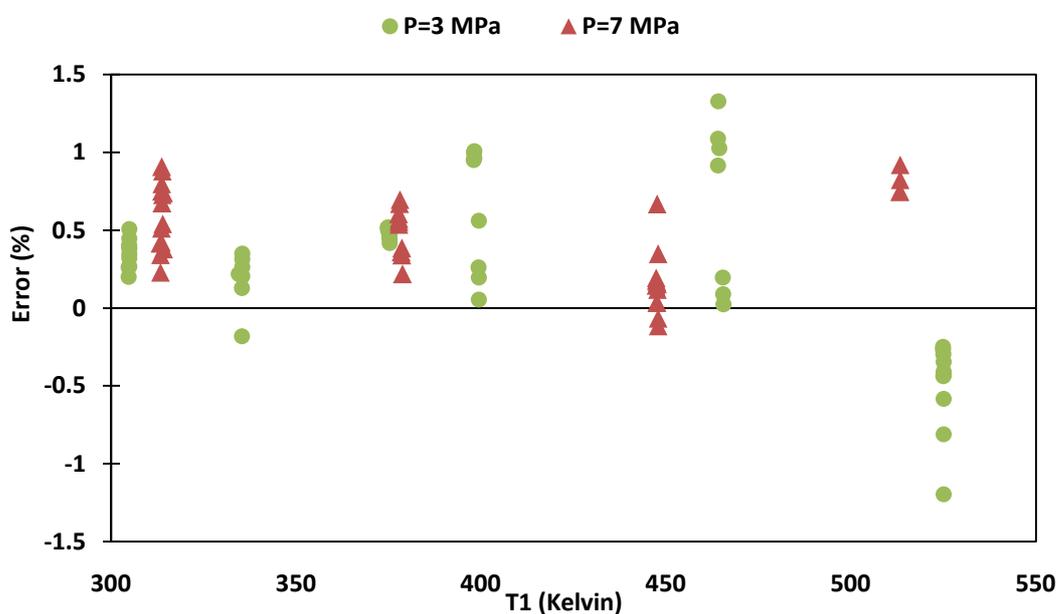
در این قسمت افزایش آنتالپی در یک فرآیند فشار ثابت برای متان خالص، دو ترکیب دو تایی متان - اتان و یک مخلوط شبیه گاز طبیعی، با استفاده از معادله حالت AGA8، محاسبه شده است. محاسبات با داده های آزمایشگاهی مقایسه شده و درصد خطا و درصد انحراف مطلق میانگین محاسبات نسبت به داده های آزمایشگاهی، محاسبه شده است. روند محاسبات بدین گونه است که، در نقطه ۱ با معلوم بودن دما، فشار و کسر مولی اجزاء، آنتالپی محاسبه شده است. سپس در نقطه ۲ با معلوم بودن دما، کسر مولی اجزاء و با توجه برابر بودن فشار نقطه ۲ با فشار نقطه ۱، آنتالپی محاسبه شده است. در نهایت افزایش آنتالپی از رابطه (۴-۳) محاسبه می شود :

$$\Delta H_m(1 \rightarrow 2) = h_m(T_2, P) - h_m(T_1, P) \quad (3-4)$$

در معادله (۳-۴)، ΔH_m افزایش آنتالپی بر مبنای مولار طی فرآیند فشار ثابت P از دمای T_1 به دمای T_2 می باشد.

۴-۱-۷-۱-۱- افزایش آنتالپی برای متان خالص

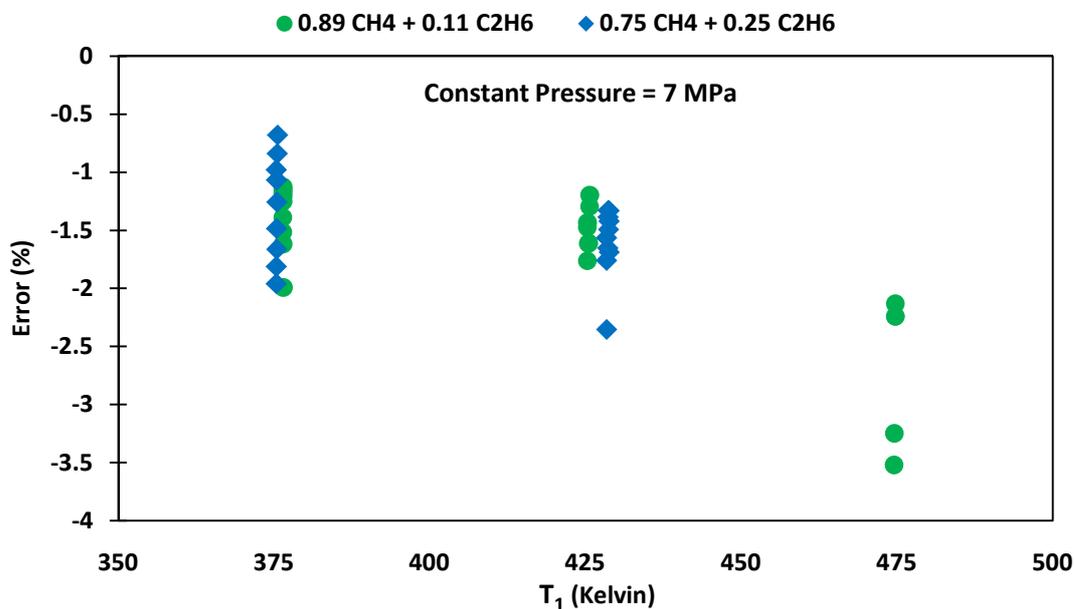
در این قسمت افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت برای متان خالص برای دو حالت فشار ثابت ۳ و ۷ مگاپاسکال با استفاده از معادله حالت AGA8، بدست آمده و درصد خطای محاسبات نسبت به داده های آزمایشگاهی محاسبه شده است. محدوده دمای ورودی T_1 بین ۳۰۰ تا ۵۵۰ کلوین و محدوده دمای خروجی T_2 بین ۳۲۰ تا ۵۳۵ کلوین می باشند. نمودار (۴-۳۲)، درصد خطا برای افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت برای متان خالص را در دو حالت فشار ثابت ۳ و ۷ مگاپاسکال بر حسب دمای ورودی نشان می دهد. با توجه به نمودار (۴-۳۲)، درصد خطای محاسبات نسبت به داده های آزمایشگاهی بین $\pm 1/5$ ، می باشند.



نمودار (۴-۳۲) - درصد خطا در محاسبه افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت برای متان خالص بر حسب دمای ورودی (داده های آزمایشگاهی مرجع [۵۴])

۴-۱-۷-۱-۲- افزایش آنتالپی برای مخلوط دوتایی متان- اتان

در این قسمت افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت برای دو مخلوط دوتایی متان - اتان، برای حالت فشار ثابت ۷ مگاپاسکال با استفاده از معادله حالت AGA8، بدست آمده و درصد خطای محاسبات نسبت به داده‌های آزمایشگاهی محاسبه شده است. محدوده دمای ورودی T_1 بین ۳۵۰ تا ۵۰۰ کلوین و محدوده دمای خروجی T_2 بین ۳۹۰ تا ۵۲۵ کلوین می‌باشند. نمودار (۴-۳۳)، درصد خطا برای افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت برای دو مخلوط دوتایی متان - اتان را در حالت فشار ثابت ۷ مگاپاسکال و بر حسب دمای ورودی نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (۴-۳۳)، درصد خطای محاسبات نسبت به داده‌های آزمایشگاهی زیر ۴-٪ می‌باشند.

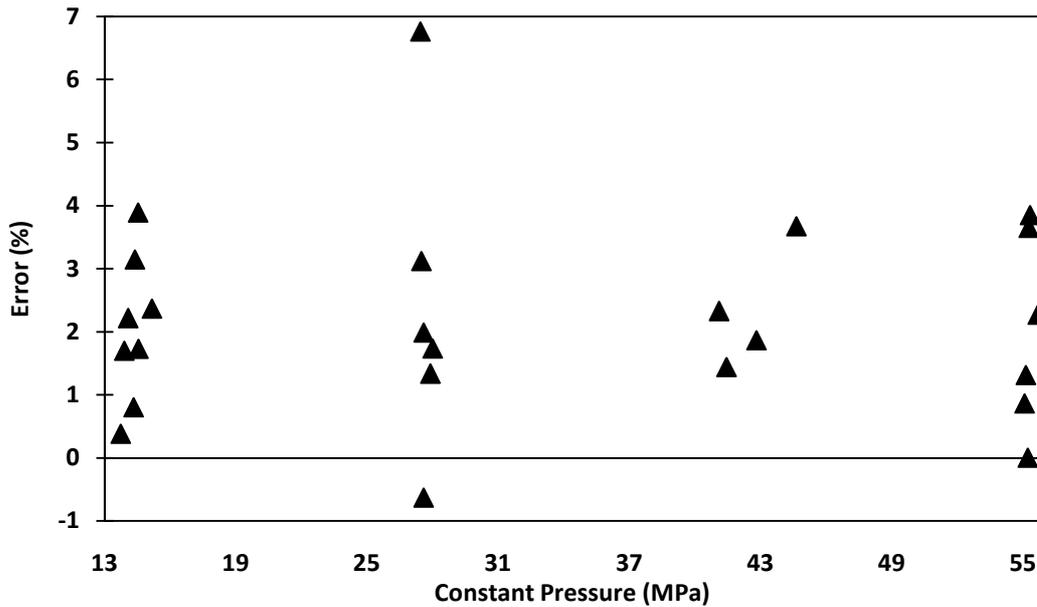


نمودار (۴-۳۳) - درصد خطا در محاسبه افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت برای مخلوطهای متان - اتان بر حسب دمای ورودی (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۵۴])

۴-۱-۷-۱-۳- افزایش آنتالپی برای مخلوط شبیه گاز طبیعی

در این قسمت افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت برای مخلوطی شبیه گاز طبیعی و برای فشارهای مختلف، محاسبه شده است. این مخلوط شامل متان، اتان، پروپان، نیتروژن، ایزو بوتان و نرمال بوتان با درصدهای مختلف می‌باشد. محدوده درصد مولی اجزای تشکیل دهنده این مخلوط عبارت است از: متان بین ۸۹ تا ۹۲٪، اتان بین ۲/۳۱ تا ۲/۳۳٪، پروپان بین ۰/۴ تا ۰/۴۸٪، نیتروژن بین ۴/۴۵ تا ۸

٪، ایزو بوتان بین ۰/۳ تا ۰/۴٪ و نرمال بوتان بین ۰/۰۴ تا ۰/۰۵٪. محدوده دمای ورودی T_1 ، بین ۳۶۱ تا ۳۶۷ کلوین و محدوده دمای خروجی T_2 ، بین ۱۹۵ تا ۲۵۵ کلوین می باشند. نمودار (۴-۳۴)، درصد خطای محاسبات برای افزایش آنتالپی را برای این مخلوط (مخلوط Mix11)، بر حسب فشار ثابت. با توجه به این شکل درصد خطای محاسبات نسبت به داده های آزمایشگاهی بین ۴٪ و -۱٪ می باشند.



نمودار (۴-۳۴) - درصد خطا در محاسبه افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت برای مخلوط Mix11 بر حسب فشار (داده های آزمایشگاهی مرجع [۲۷])

جدول (۴-۱۱)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) را برای محاسبات افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت، نشان می دهد. با توجه به داده های جدول (۴-۱۱)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) برای محاسبات افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت برای ۱۵۶ داده آزمایشگاهی برابر با ۱/۰۳٪ بوده که نشان دهنده دقت قابل قبول محاسبات آنتالپی با استفاده از معادله حالت AGA8، می باشد.

جدول (۴-۱) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) برای محاسبات افزایش آنتالپی در فرآیند فشار ثابت

	Ref	Number of Data	T_1 [K]	Constant P [MPa]	AAPD (%)
Pure CH_4	Day et al [54]	51	304-525	3	0.474
Pure CH_4	Day et al [54]	40	313-513	7	0.468
$0.89CH_4 + 0.11C_2H_6$	Day et al [54]	21	376-474	7	1.72
$0.75CH_4 + 0.25C_2H_6$	Day et al [54]	20	375-428	7	1.44
Mix 11	Ashton and Haselden [27]	24	361-367	13-55	2.211
Sum		156			1.03

۴-۱-۷-۲- افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی

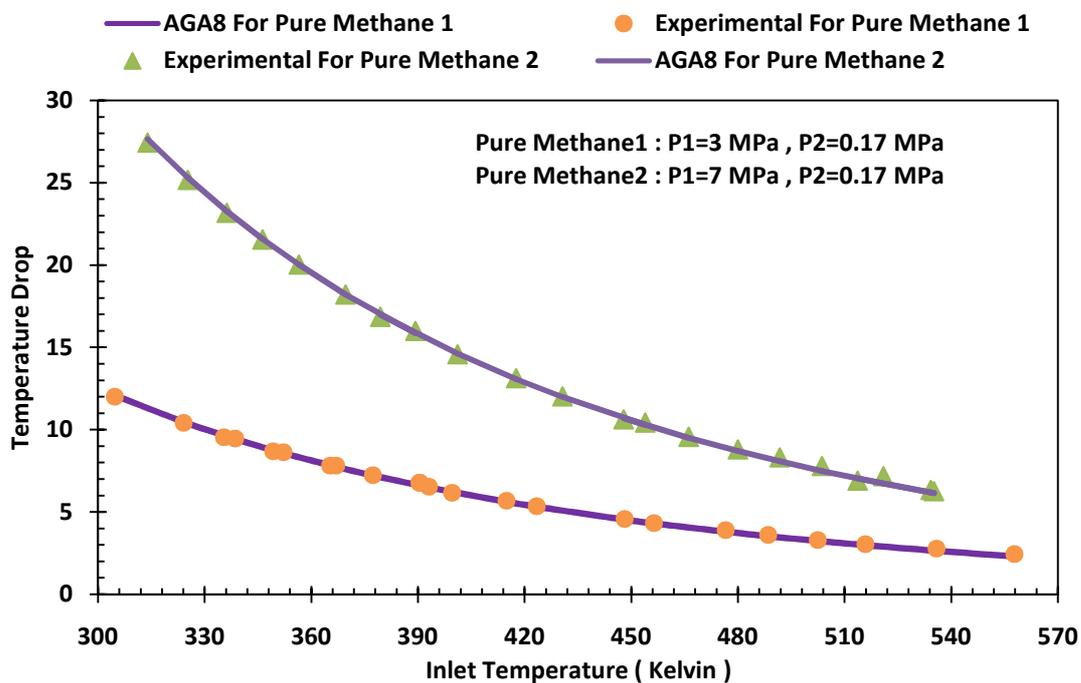
در این قسمت افت دما در حین فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی در یک شیر اختناق، برای متان خالص و دو ترکیب دوتایی متان - اتان، با استفاده از روش معرفی برای محاسبه آنتالپی با استفاده از معادله حالت AGA8، محاسبه شده است. روند محاسبات بدین ترتیب است که، در نقطه ۱ با مشخص بودن دما، فشار و کسر مولی اجزاء، آنتالپی محاسبه شده است. با توجه به اینکه فرآیند فشارشکنی فرآیندی آنتالپی ثابت می باشد، آنتالپی در نقطه ۲ با آنتالپی در نقطه ۱ برابر می باشد. در نهایت در نقطه ۲، با مشخص بودن فشار، کسر مولی اجزاء و آنتالپی، با استفاده از روش سعی و خطا، دمای نقطه ۲ محاسبه شده و از آنجا افت دما محاسبه شده است. رابطه (۴-۴)، روند محاسبات را نشان می دهد.

$$h_m(T_2, P_2) = h_m(T_1, P_1) \Rightarrow T_2 = \text{Calculated}, \Delta T = T_2 - T_1 \quad (4-4)$$

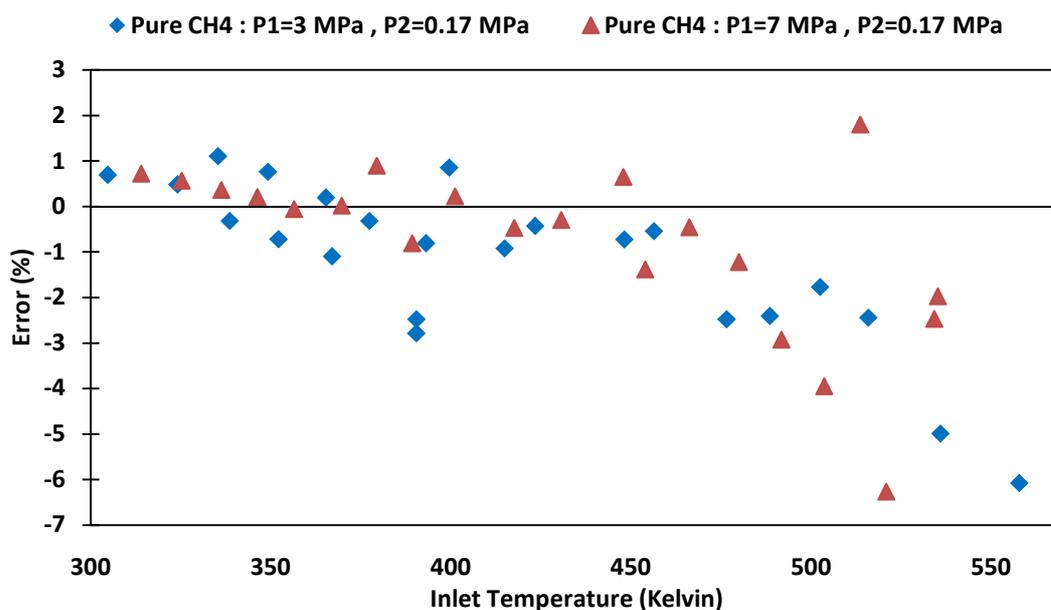
۴-۱-۷-۲-۱- افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی برای متان خالص

در این قسمت افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی برای متان خالص با استفاده از معادله حالت AGA8، محاسبه شده است. محاسبات برای دو فرآیند فشار شکنی با فشار ورودی ۳ و ۷ مگاپاسکال تا فشار خروجی ۰/۱۷ مگاپاسکال انجام شده است. در نهایت، درصد خطای محاسبات نسبت به داده های آزمایشگاهی محاسبه شده است. محدوده دمای ورودی T_1 بین ۳۰۰ تا ۵۷۰ کلوین و محدوده افت دما ΔT بین ۵ تا ۲۸ کلوین می باشند. نمودار (۴-۳۵)، افت دما در حین فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی را بر حسب دمای ورودی و برای متان خالص نشان می دهد. در نمودار (۴-۳۵)، شکل ها

داده‌های آزمایشگاهی و خطوط محاسبات با استفاده از معادله حالت AGA8، می‌باشند. نمودار (۴-۳۶)، درصد خطا برای محاسبات افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی برای متان خالص را در دو حالت افت فشار از ۳ و ۷ مگاپاسکال تا ۰/۱۷ مگاپاسکال بر حسب دمای ورودی، نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (۴-۳۶)، درصد خطای محاسبات نسبت به داده‌های آزمایشگاهی بین ۲٪ و ۷٪ می‌باشند. با توجه به نمودار (۴-۳۶)، درصد خطای محاسبات اکثراً در محدوده $\pm 3\%$ ، قرار گرفته است. این عدد نشان دهنده دقت قابل قبول محاسبات، افت دما با استفاده از آنتالپی و معادله حالت AGA8، می‌باشد.



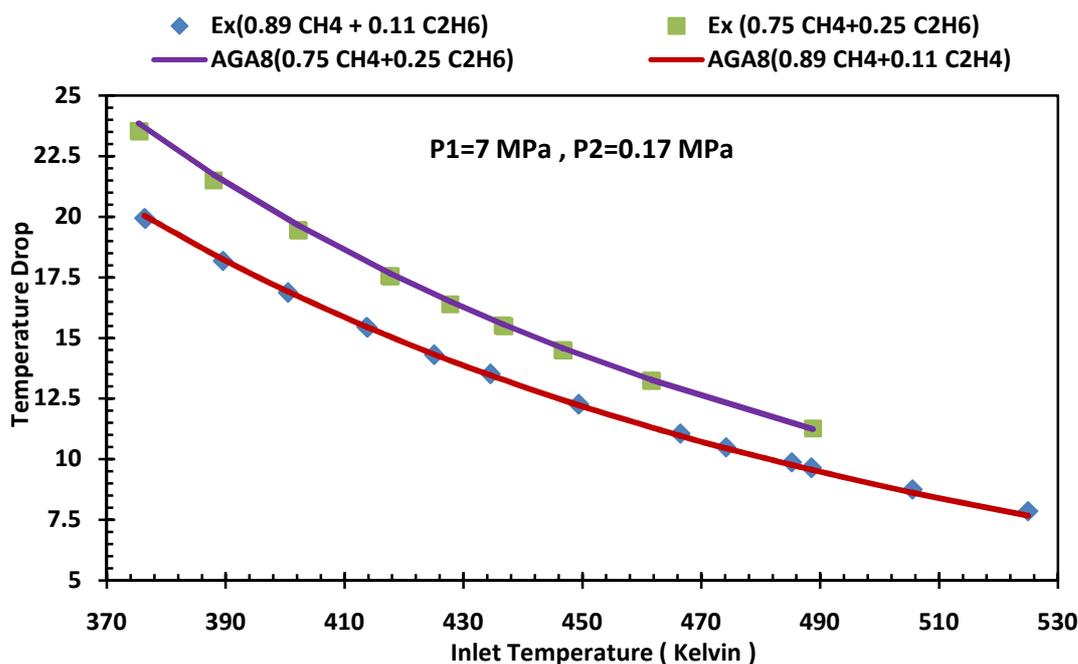
نمودار (۴-۳۵) - افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت برای متان خالص بر حسب دمای ورودی (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۵۴])



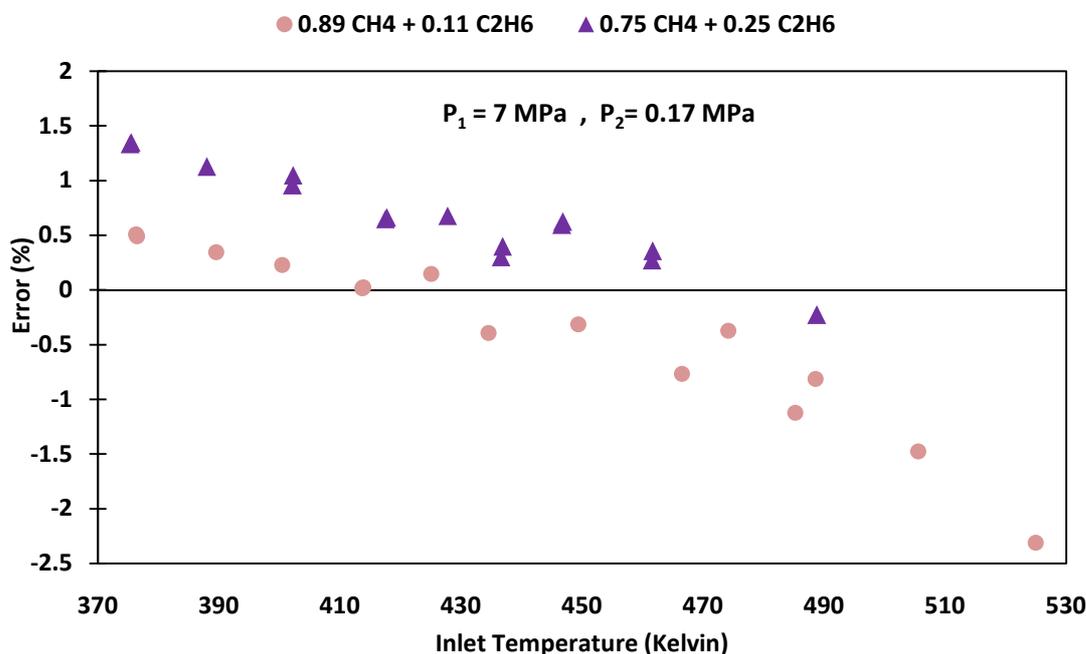
نمودار (۴-۳۶) - درصد خطا در محاسبه افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت برای متان خالص بر حسب دمای ورودی (داده های آزمایشگاهی مرجع [۵۴])

۴-۱-۲-۲-۲- افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی برای مخلوط دوتایی متان - اتان

در این قسمت افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی برای دو مخلوط دوتایی متان - اتان، با استفاده از معادله حالت AGA8، محاسبه شده است. محاسبات برای فرآیند فشار شکنی با فشار ورودی ۷ مگاپاسکال تا فشار خروجی ۰/۱۷ مگاپاسکال انجام شده است. در نهایت درصد خطای محاسبات نسبت به داده های تجربی محاسبه شده است. محدوده دمای ورودی T_1 بین ۳۷۰ تا ۵۳۰ کلوین و محدوده افت دما ΔT بین ۷ تا ۲۴ کلوین می باشند. نمودار (۴-۳۷)، افت دما را بر حسب دمای ورودی در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی نشان می دهد. در این نمودار افت دما برای دو مخلوط دوتایی متان - اتان با درصد مولی متفاوت، محاسبه شده است. شکل ها، افت دما بدست آمده از داده های آزمایشگاهی و خطوط افت دما محاسبه شده توسط معادله حالت AGA8 را نشان می دهند. نمودار (۴-۳۸)، درصد خطا برای افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت برای دو مخلوط شبیه گاز طبیعی را در حالت افت فشار از ۷ مگاپاسکال تا ۰/۱۷ مگاپاسکال بر حسب دمای ورودی نشان می دهد. با توجه به نمودار (۴-۳۸)، درصد خطای محاسبات نسبت به داده های آزمایشگاهی در حالت کلی بین $\pm 1/5\%$ ، می باشند.



نمودار (۴-۳۷) - افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی برای مخلوطهای دوتایی متان - اتان (داده های آزمایشگاهی مرجع [۵۴])



نمودار (۴-۳۸) - درصد خطا در محاسبه افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی برای مخلوطهای دوتایی متان - اتان برحسب دمای ورودی (داده های آزمایشگاهی مرجع [۵۴])

جدول (۴-۱۲)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) را برای محاسبات افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی، نشان می دهد. با توجه به داده های جدول (۴-۱۲)، درصد انحراف مطلق میانگین

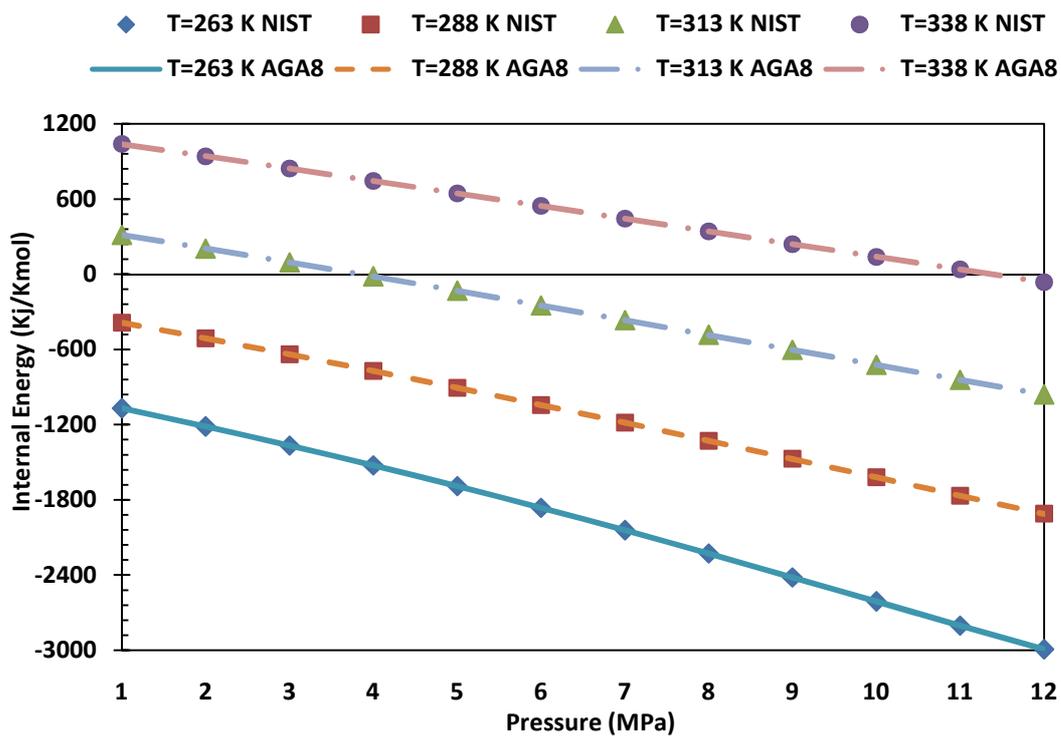
(AAPD) برای محاسبات افت دما برای ۷۴ داده آزمایشگاهی برابر با ۱/۱۲٪ بوده که نشان دهنده دقت قابل قبول محاسبات با استفاده از معادله حالت AGA8 می باشد.

جدول (۴-۱۲) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) برای محاسبات افت دما در فرآیند آنتالپی ثابت فشارشکنی

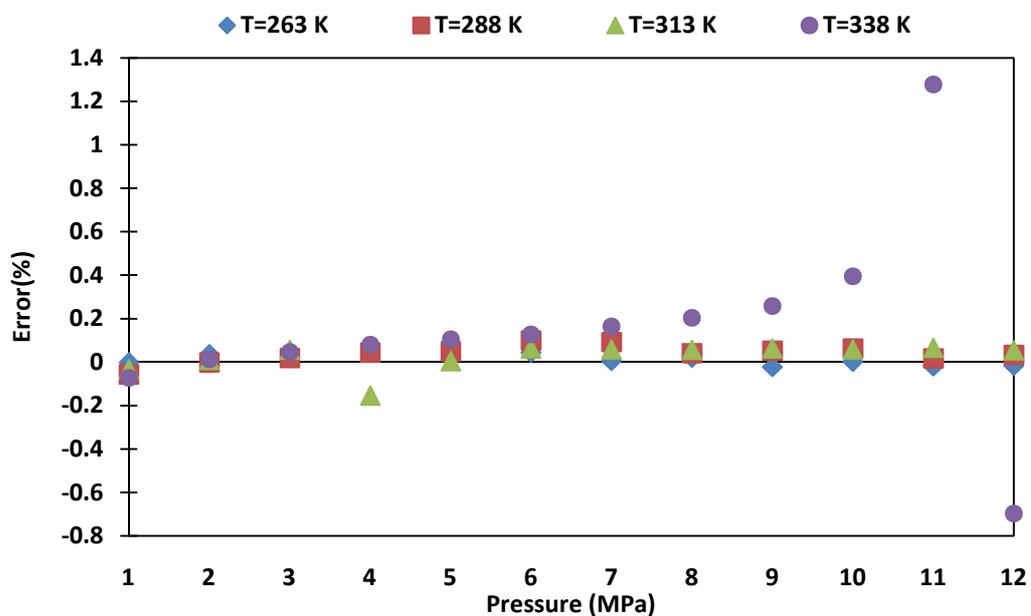
	Number of Data	Inlet Temperature [K]	Pressure Drop [MPa]	AAPD (%)
Pure CH_4	23	304-557	3-0.17	1.54
Pure CH_4	21	313-535	7-0.17	1.32
$0.89CH_4 + 0.11C_2H_6$	15	376-524	7-0.17	0.62
$0.75CH_4 + 0.25C_2H_6$	15	375-488	7-0.17	0.7
Sum	74			1.12

۴-۱-۸ - معبرسازی محاسبات انرژی داخلی

در این قسمت محاسبات مربوط به انرژی داخلی برای متان خالص انجام گرفته است. به علت کمبود داده های آزمایشگاهی موجود برای انرژی داخلی مخلوط ها، محاسبات را برای متان خالص انجام داده ایم و در نهایت محاسبات را با داده های NIST، که استاندارد معتبر برای محاسبه خواص ترمودینامیکی مواد خالص می باشد، مقایسه کرده و درصد خطا و درصد انحراف محاسبات را مقایسه کرده ایم. نمودار (۴-۳۹)، انرژی داخلی مولار را برای متان خالص و برای چهار حالت دما ثابت و برای فشارهای تا ۱۲ مگاپاسکال نشان می دهد. در نمودار (۴-۳۹)، خطوط محاسبات انرژی داخلی با استفاده از معادله حالت AGA8 بوده و اشکال، انرژی داخلی بدست آمده از داده های NIST، می باشند. در این حالت محدوده دما بین ۲۶۳ تا ۳۳۸ کلوین، می باشد. نمودار (۴-۴۰)، درصد خطا در محاسبات انرژی داخلی برای متان خالص را بر حسب فشار و برای حالت های دما ثابت، نشان می دهد. با توجه به نمودار (۴-۴۰)، درصد خطای محاسبات انرژی داخلی برای متان خالص، در محدوده $\pm 0.4\%$ ، قرار داشته که نشان دهنده دقت قابل قبول معادله حالت AGA8 برای محاسبه انرژی داخلی، می باشد.

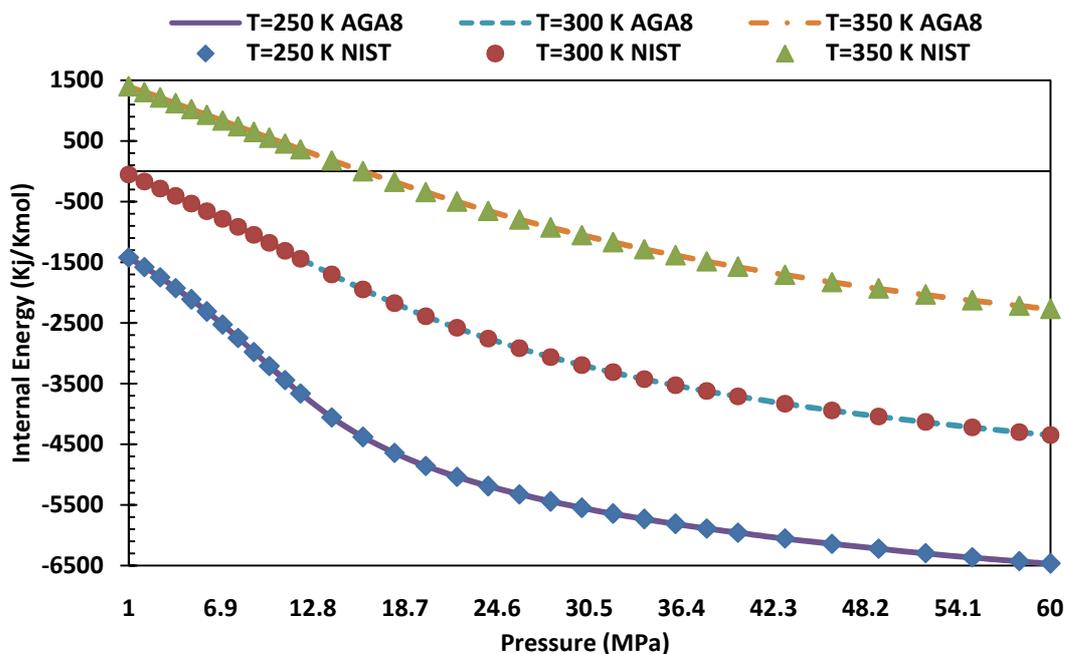


نمودار (۴-۳۹) - انرژی داخلی برای متان خالص بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۵۵])



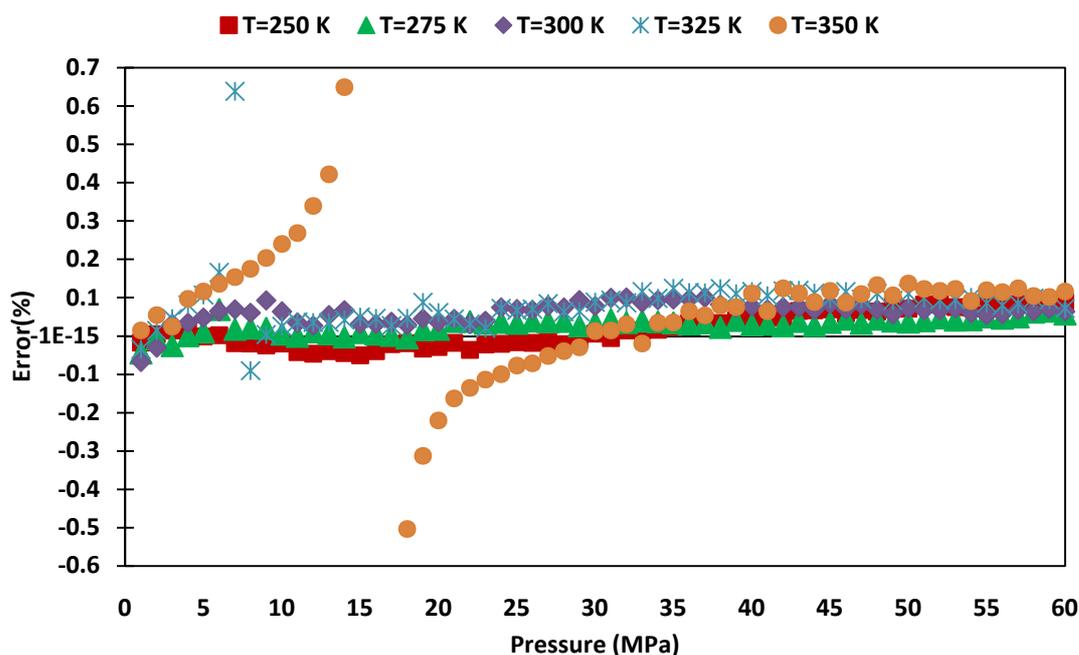
نمودار (۴-۴۰) - درصد خطا در محاسبات انرژی داخلی برای متان خالص (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۵۵])

نمودار (۴-۴۱)، انرژی داخلی مولار را برای متان خالص و برای سه حالت دما ثابت، ۲۵۰، ۳۰۰ و ۳۵۰ کلوین و برای فشارهای تا ۶۰ مگاپاسکال، نشان می‌دهد. در نمودار (۴-۴۱)، خطوط محاسبات انرژی داخلی با استفاده از معادله حالت AGA8 بوده و اشکال، انرژی داخلی بدست آمده از داده‌های NIST، می‌باشند.



نمودار (۴-۴۱) - انرژی داخلی برای متان خالص بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۵۵])

نمودار (۴-۴۲)، درصد خطای محاسبات انرژی داخلی را بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت، نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (۴-۴۲)، درصد خطای محاسبات انرژی داخلی با استفاده از معادله حالت AGA8، در حالت کلی در محدوده $\pm 0.4\%$ قرار دارد. برای دماهای بالا و فشارهای در محدوده ۱۰ تا ۲۰ مگاپاسکال، خطا افزایش پیدا کرده ولی این افزایش مقدار چشمگیری ندارد.



نمودار (۴-۴) - درصد خطا در محاسبات انرژی داخلی برای متان خالص
(داده های آزمایشگاهی مرجع [۵۵])

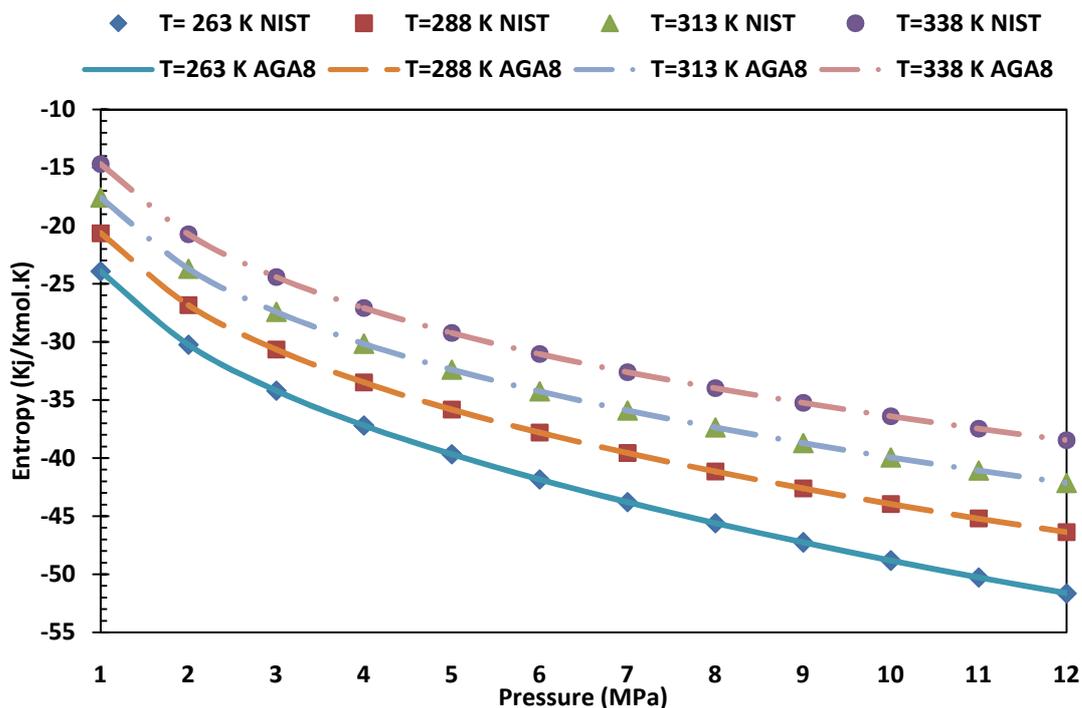
جدول (۴-۱۳)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) را برای محاسبات انرژی داخلی برای متان خالص، نشان می دهد. با توجه به داده های جدول (۴-۱۳)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) برای محاسبات انرژی داخلی برای ۲۹۹ داده آزمایشگاهی برابر با ۰/۰۷۸٪ بوده که نشان دهنده دقت بسیار بالای محاسبات انرژی داخلی با استفاده از معادله حالت AGA8، می باشد.

جدول (۴-۱۳) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) ۱ برای محاسبات انرژی داخلی برای متان خالص

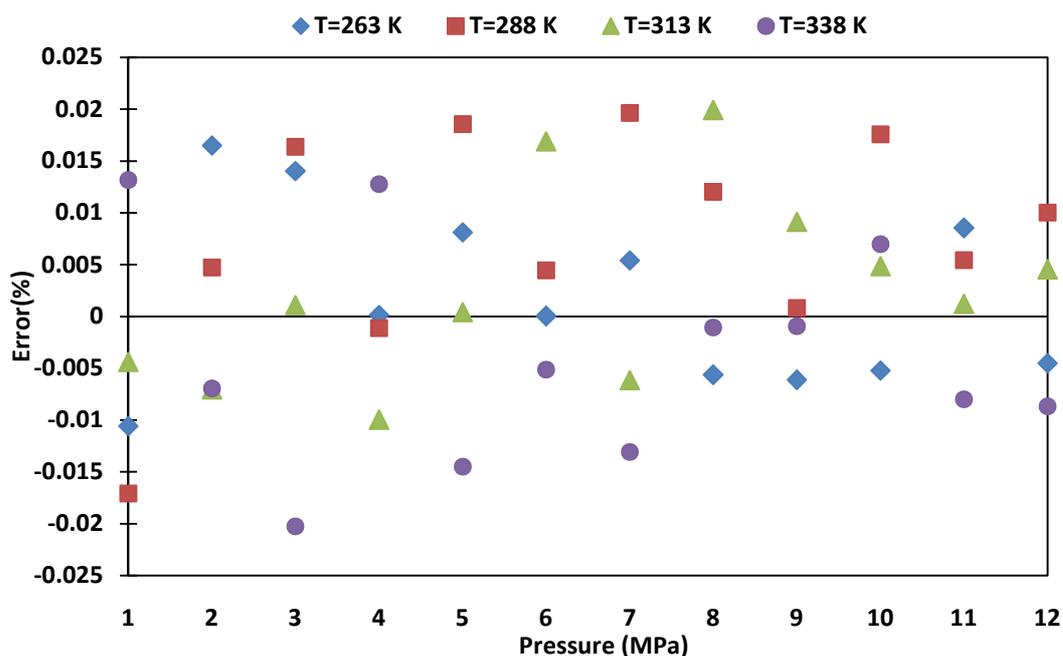
	Ref	Number of Data	T Range [K]	P Range [MPa]	AAPD (%)
Pure CH ₄	NIST Data [56]	299	250-350	1-60	0.078

۹-۱-۴- معبرسازی محاسبات آنروپی

در این قسمت محاسبات مربوط به آنروپی برای متان خالص انجام گرفته است. به علت کمبود داده های آزمایشگاهی موجود برای آنروپی مخلوط ها، محاسبات را برای متان خالص انجام داده ایم و در نهایت محاسبات را با داده های NIST، که استاندارد معتبر در محاسبه خواص ترمودینامیکی مواد خالص می باشد، مقایسه کرده و درصد خطا و درصد انحراف محاسبات را مقایسه کرده ایم. نمودار (۴-۴۳)، آنروپی مولار را برای متان خالص و برای چهار حالت دما ثابت و برای فشارهای تا ۱۲ مگاپاسکال نشان می دهد. در نمودار (۴-۴۳)، خطوط محاسبات آنروپی با استفاده از معادله حالت AGA8 بوده و اشکال، آنروپی بدست آمده از داده های NIST، می باشند. در این حالت محدوده دما بین ۲۶۳ تا ۳۳۸ کلوین، می باشد. نمودار (۴-۴۴)، درصد خطا در محاسبات آنروپی برای متان خالص را بر حسب فشار و برای حالت های دما ثابت، نشان می دهد. با توجه به نمودار (۴-۴۴)، درصد خطای محاسبات انرژی داخلی برای متان خالص، در محدوده $\pm 0.25\%$ ، قرار داشته که نشان دهنده دقت بسیار بالای معادله حالت AGA8 برای محاسبه آنروپی، می باشد.



نمودار (۴-۴۳) - آنروپی برای متان خالص بر حسب فشار و برای حالت های دما ثابت (داده های آزمایشگاهی مرجع [۵۵])

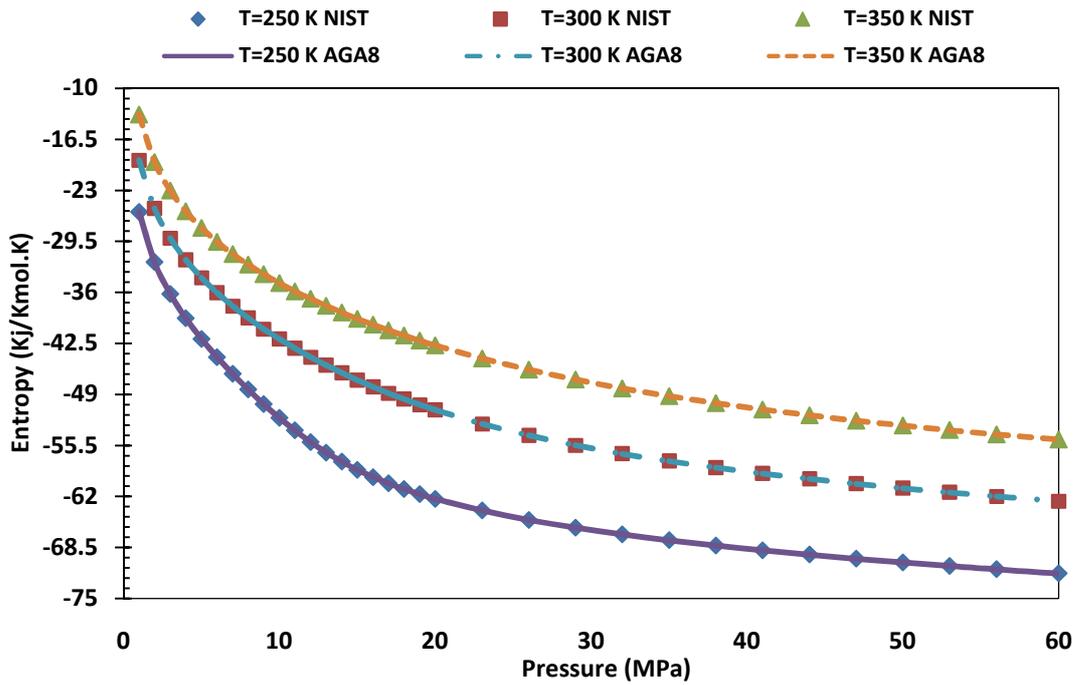


نمودار (۴-۴۴) - درصد خطا در محاسبات آنترופی برای متان خالص
(داده های آزمایشگاهی مرجع [۵۵])

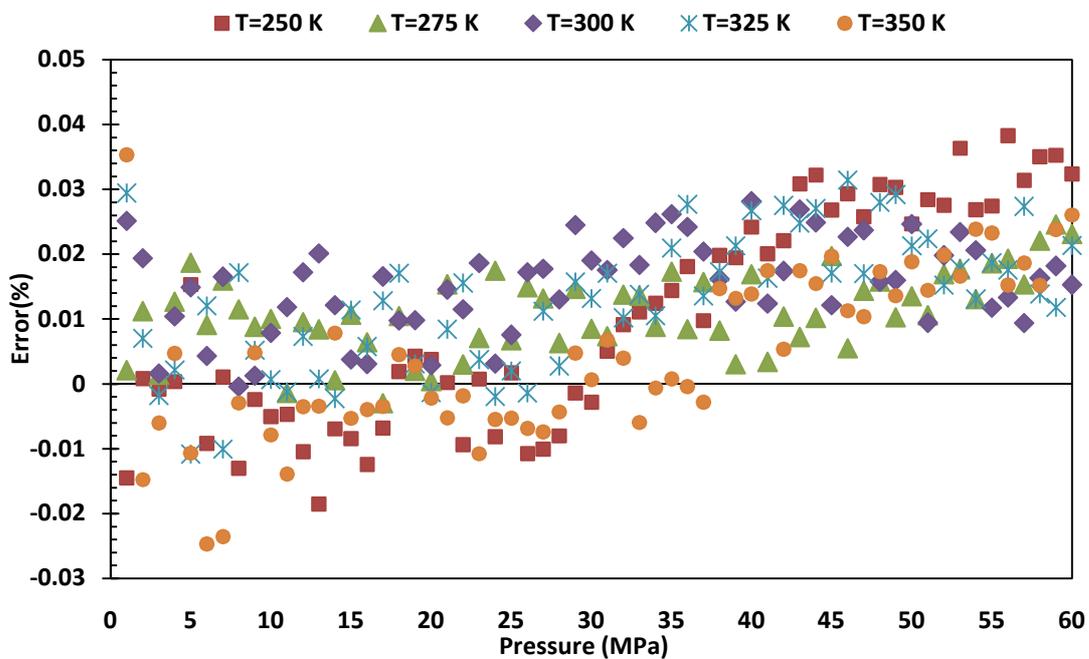
نمودار (۴-۴۵)، آنترופی مولار را برای متان خالص و برای سه حالت دما ثابت، ۲۵۰، ۳۰۰ و ۳۵۰ کلوین و برای فشارهای تا ۶۰ مگاپاسکال، نشان می دهد. در نمودار (۴-۴۵)، خطوط محاسبات آنترופی با استفاده از معادله حالت AGA8 بوده و اشکال، آنترופی بدست آمده از داده های NIST، می باشند. نمودار (۴-۴۶)، درصد خطای محاسبات آنترופی را بر حسب فشار و برای حالت های دما ثابت، نشان می دهد. با توجه به نمودار (۴-۴۶)، درصد خطای محاسبات آنترופی با استفاده از معادله حالت AGA8، در حالت کلی در محدوده $\pm 0.04\%$ ، قرار دارد. جدول (۴-۱۴)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) را برای محاسبات آنترופی برای متان خالص، نشان می دهد. با توجه به داده های جدول (۴-۱۳)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) برای محاسبات آنترופی برای ۳۰۰ داده آزمایشگاهی برابر با 0.133% بوده که نشان دهنده دقت بسیار بالای محاسبات آنترופی با استفاده از معادله حالت AGA8، می باشد.

جدول (۴-۱۴) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) برای محاسبات آنترופی برای متان خالص

	Ref	Number of Data	T Range [K]	P Range [MPa]	AAPD (%)
Pure CH4	NIST Data [56]	300	250-350	1-60	0.0133



نمودار (۴-۴۵) - آنترופی برای متان خالص بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت
(داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۵۵])

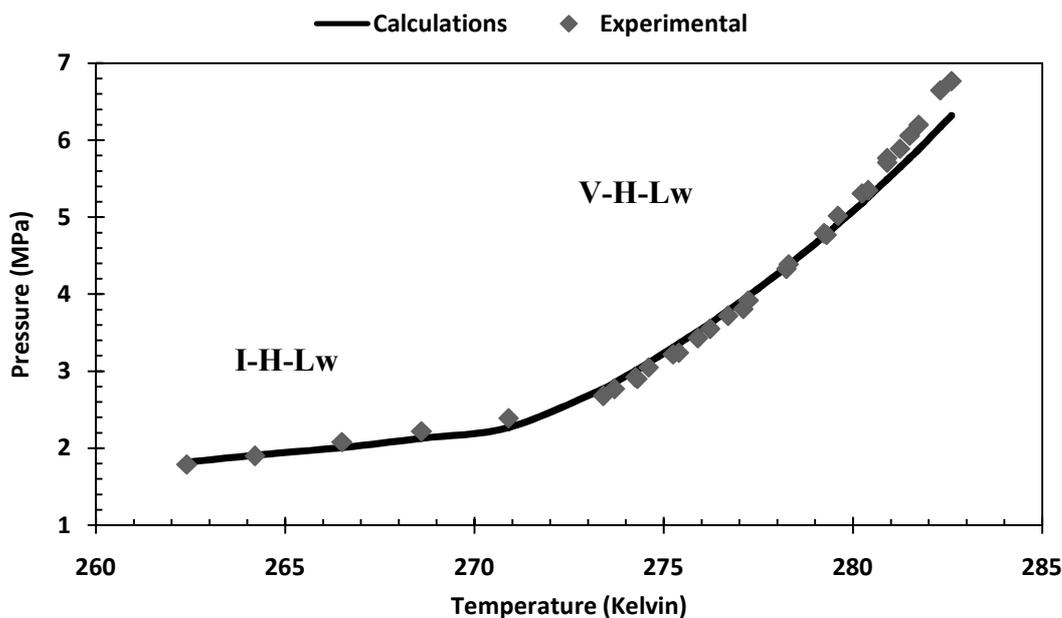


نمودار (۴-۴۶) - درصد خطا در محاسبات آنترופی برای متان خالص
(داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۵۵])

۴-۱-۱۰- معبرسازی محاسبات هیدرات های گازی

در این قسمت، محاسبات مربوط به تعادل هیدرات های گازی با استفاده از داده های آزمایشگاهی، معبرسازی شده است. محاسبات برای متان خالص و سه ترکیب دوتایی شامل: متان- اتان، متان - پروپان و متان- نیتروژن، انجام شده است. محاسبات با استفاده از روش گفته شده در فصل ۳، انجام شده و در نهایت درصد انحراف مطلق میانگین محاسبات نسبت به داده های آزمایشگاهی محاسبه شده است.

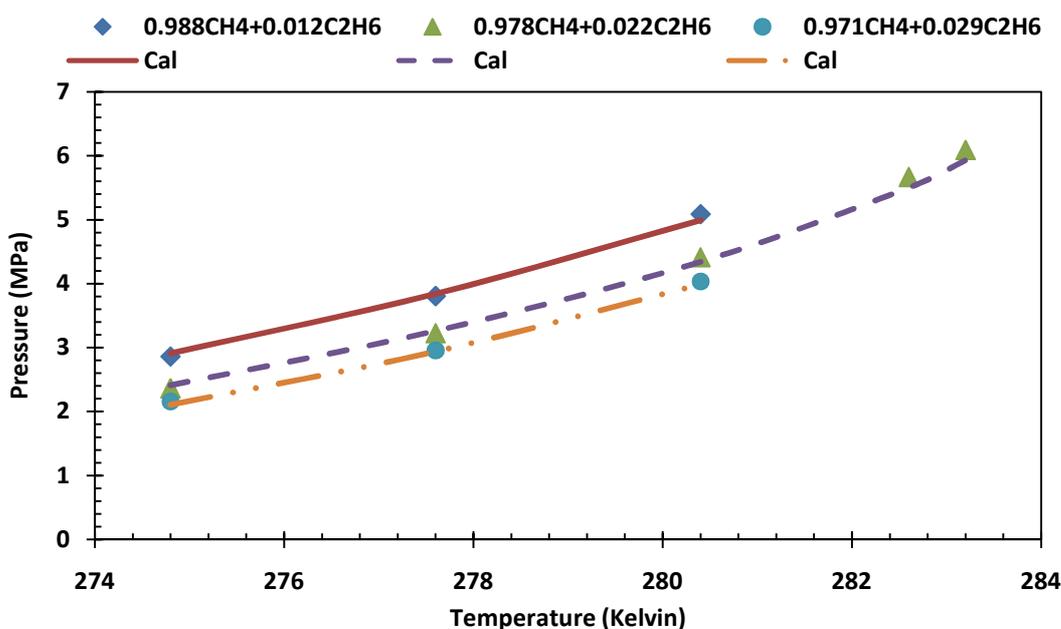
نمودار (۴-۴۷)، نمودار تعادلی دما - فشار را برای متان خالص، نشان می دهد. در نمودار (۴-۴۷)، شکل ها، داده های آزمایشگاهی و خطوط، محاسبات می باشند. محاسبات تعادلی شامل فاز های I-H- Lw و V-H-Lw می باشند.



نمودار (۴-۴۷) - نمودار تعادلی دما- فشار برای متان خالص
(داده های آزمایشگاهی مرجع [۳۴])

با توجه به نمودار (۴-۴۷)، در فشارها دماهای بالا، محاسبات نسبت به داده های آزمایشگاهی دارای خطای بیشتری می باشند. علت این امر را می توان به مدل محاسبه فوگاسیته در فاز هیدرات در فاز، جستجو کرد. یکی دیگر از علت های اختلاف به معادله حالت VPT برمی گردد که در فشارهای بالا توانایی لازم را برای محاسبه ضریب ترکم پذیری و فوگاسیته اجزاء در فاز مایع و بخار، ندارد.

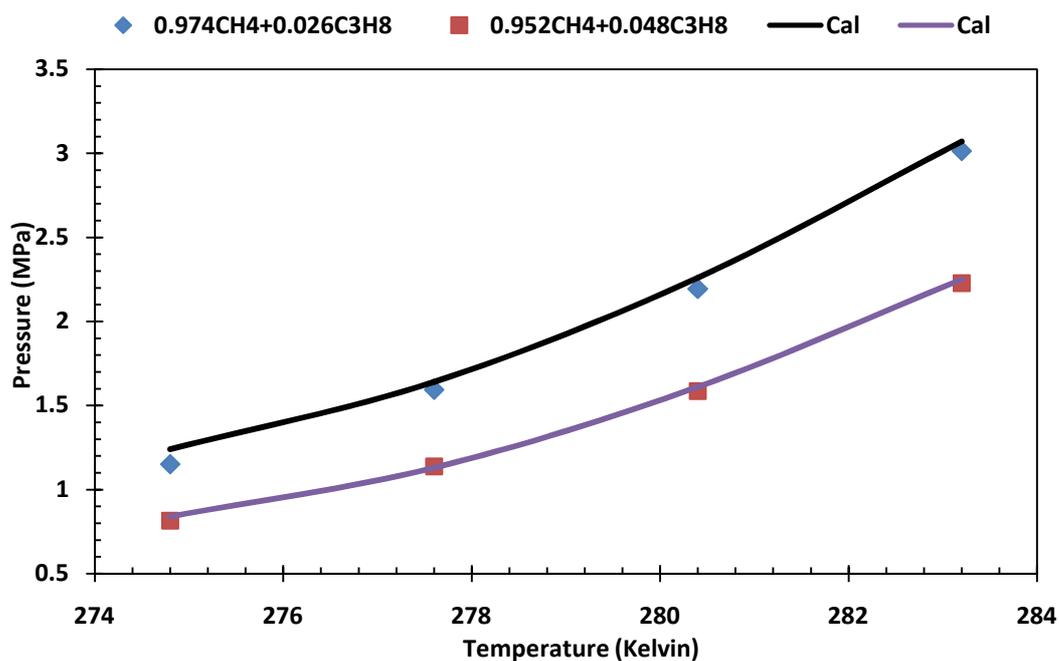
نمودار (۴-۴۸)، نمودار تعادلی دما - فشار را برای مخلوط‌های دوتایی متان - اتان با درصد مولی متفاوت را نشان می‌دهد. محاسبات تعادلی شامل فاز V-H-Lw، می‌باشد. با توجه به نمودار (۴-۴۸)، با کاهش درصد متان در مخلوط، در یک دمای مشخص، فشار تعادلی هیدرات کاهش پیدا می‌کند. لازم به توضیح است که مخلوط‌های دوتایی متان - اتان، ساختار نوع I هیدرات را تشکیل می‌دهند.



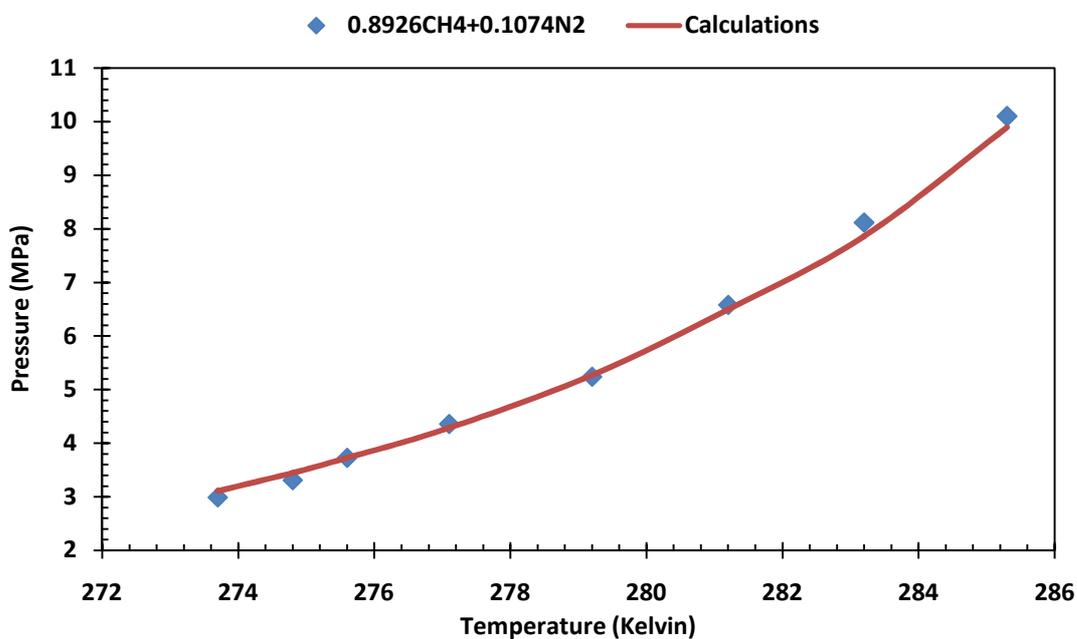
نمودار (۴-۴۸) - نمودار تعادلی دما-فشار برای مخلوط‌های متان-اتان
(داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۳۴])

نمودار (۴-۴۹)، نمودار تعادلی دما - فشار را برای مخلوط‌های دوتایی متان - پروپان با درصد مولی متفاوت را نشان می‌دهد. محاسبات تعادلی شامل فاز V-H-Lw، می‌باشد. با توجه به نمودار (۴-۴۹)، با کاهش درصد متان در مخلوط، در یک دمای مشخص، فشار تعادلی هیدرات کاهش پیدا می‌کند. لازم به توضیح است که مخلوط‌های دوتایی متان - پروپان، ساختار نوع II هیدرات را تشکیل می‌دهند.

نمودار (۴-۵۰)، نمودار تعادلی دما - فشار را برای مخلوط دوتایی متان - نیتروژن، نشان می‌دهد. محاسبات تعادلی شامل فاز V-H-Lw، می‌باشد. لازم به توضیح است که مخلوط دوتایی متان - نیتروژن، ساختار نوع I هیدرات را تشکیل می‌دهند.



نمودار (۴-۴۹) - نمودار تعادلی دما- فشار برای مخلوط های متان- پروپان
(داده های آزمایشگاهی مرجع [۳۴])



نمودار (۴-۵۰) - نمودار تعادلی دما- فشار برای مخلوط متان- نیتروژن
(داده های آزمایشگاهی مرجع [۳۴])

جدول (۴-۱۵)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) را در محاسبات تعادلی هیدرات های گازی نشان می دهد. با توجه به داده های جدول (۴-۱۵)، درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) محاسبات نسبت به داده های آزمایشگاهی برای ۵۸ داده، برابر با ۲/۶٪ می باشد.

جدول (۴-۱۵) - درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) در محاسبات تعادلی هیدرات

	Ref	Number of Data	AAPD (%)
Pure Methane	Solan [34]	31	2.98
Methane-Ethane	Solan [34]	11	1.69
Methane-Propane	Solan [34]	8	2.76
Methane-Nitrogen	Solan [34]	8	2.115
Sum	Solan [34]	58	2.6

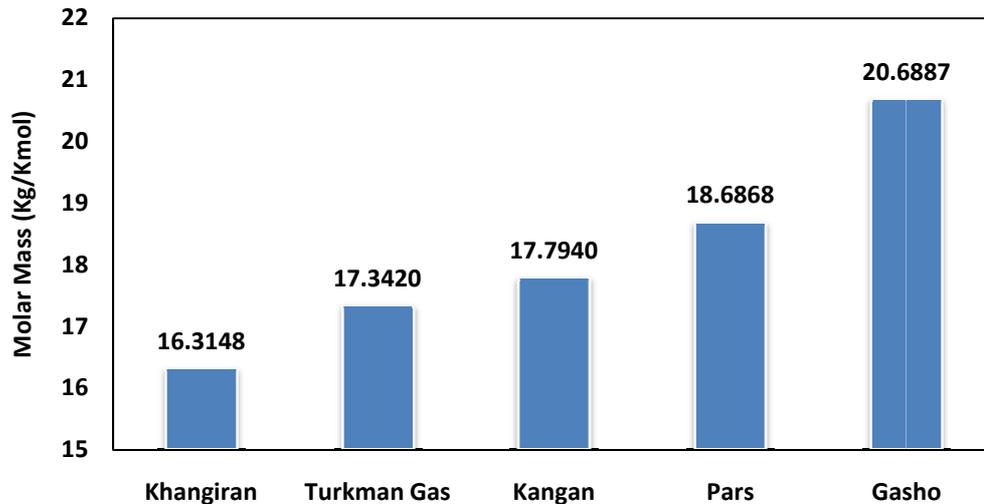
۴-۲- محاسبه خواص ترمودینامیکی مناطق گازی ایران

در این قسمت، خواص ترمودینامیکی برای چند حوزه گازی ایران، محاسبه شده و تاثیر ترکیب گاز طبیعی بر روی خواص مهم ترمودینامیکی، بررسی شده است. جدول (۴-۱۶)، درصد مولی ترکیبات گاز طبیعی مناطق مختلف ایران را نشان می دهد [۵۶].

جدول (۴-۱۶) - درصد مولی اجزای گاز طبیعی مناطق مختلف ایران

Component	Mole Fraction (%)				
	Khangiran	Turkman Gas	Kangan	Pars	Gasho
CH_4	98.6	94.21	90.04	87	79.08
C_2H_6	0.59	2.25	3.69	5.4	0.91
C_3H_8	0.09	0.53	0.93	1.7	0.36
<i>iso</i> - C_4H_{10}	0.02	0.63	0.2	0.3	0.09
<i>n</i> - C_4H_{10}	0.04	-	0.29	0.45	0.18
<i>iso</i> - C_5H_{12}	0.02	0.26	0.14	0.13	0.08
<i>n</i> - C_5H_{12}	0.02	-	0.08	0.11	0.07
<i>n</i> - C_6H_{14}	0.07	0.17	0.14	0.07	0.69
C_7^+	-	0.18	0.01	0.03	-
N_2	0.56	1.9	4.48	3.1	5.14
CO_2	-	0.14	-	1.85	7.08
H_2S	-	-	-	-	6.32

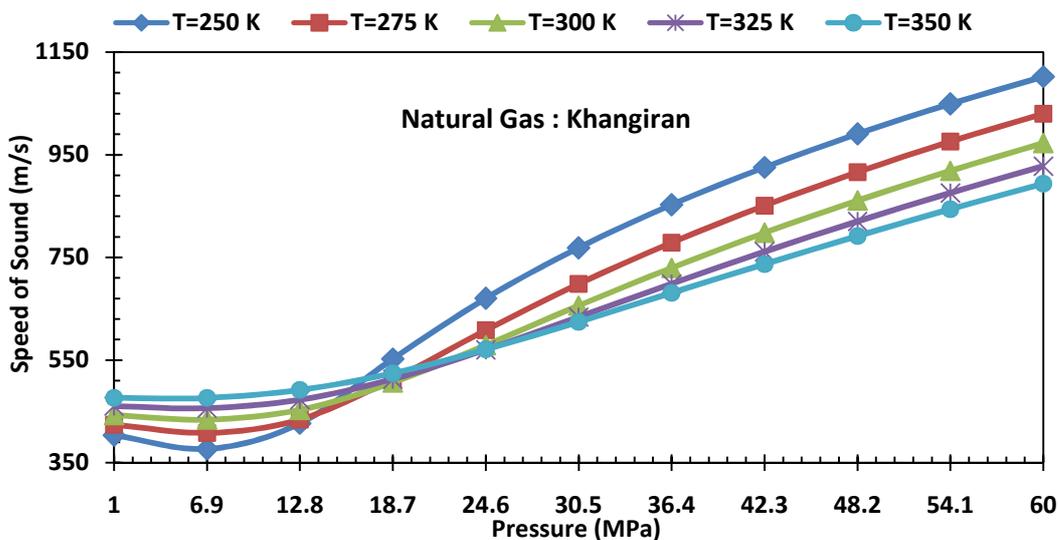
نمودار (۴-۵۱)، وزن مولکولی گازهای مناطق مختلف ایران را نشان می دهد.



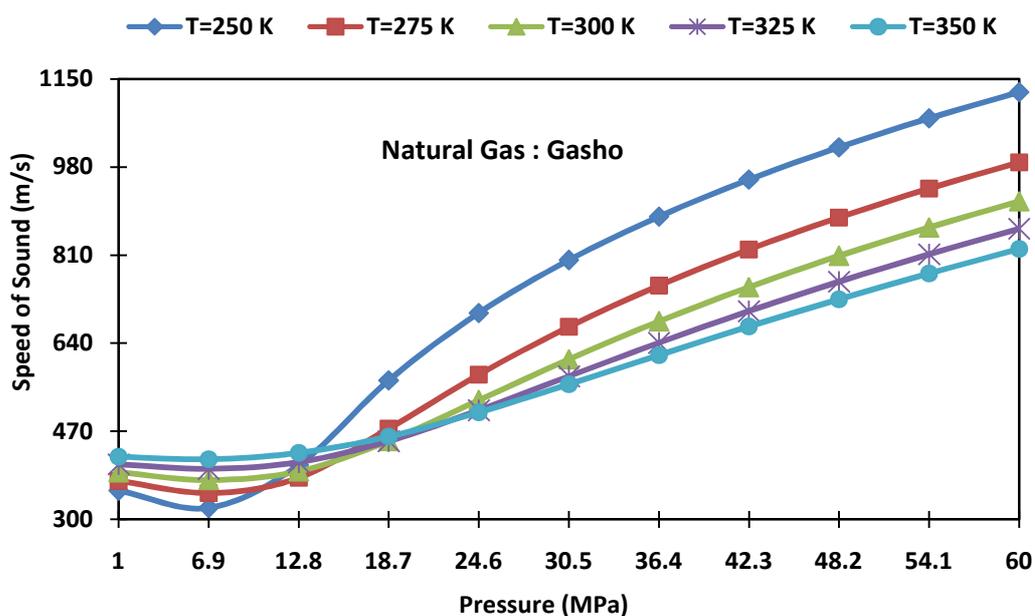
شکل (۴-۵۱)- وزن مولکولی برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران

۴-۲-۱- محاسبه سرعت صوت مناطق گازی ایران

نمودارهای (۴-۵۲) و (۴-۵۳)، سرعت صوت را برای مناطق خانگیران و قشور، بر حسب فشار و برای حالت های دما ثابت، نشان می دهد. محاسبات برای ۵ حالت دما ثابت و برای فشارهای تا ۶۰ مگاپاسکال انجام شده است. با دقت در نمودارهای (۴-۵۲) و (۴-۵۳)، متوجه می شویم که با افزایش دما سرعت صوت کاهش پیدا می کند، ضمن اینکه این کاهش در سرعت صوت برای حوزه گازی گشو با درصد کمتر متان در اجزای گاز طبیعی نسبت به پالایشگاه خانگیران، بیشتر می باشد.

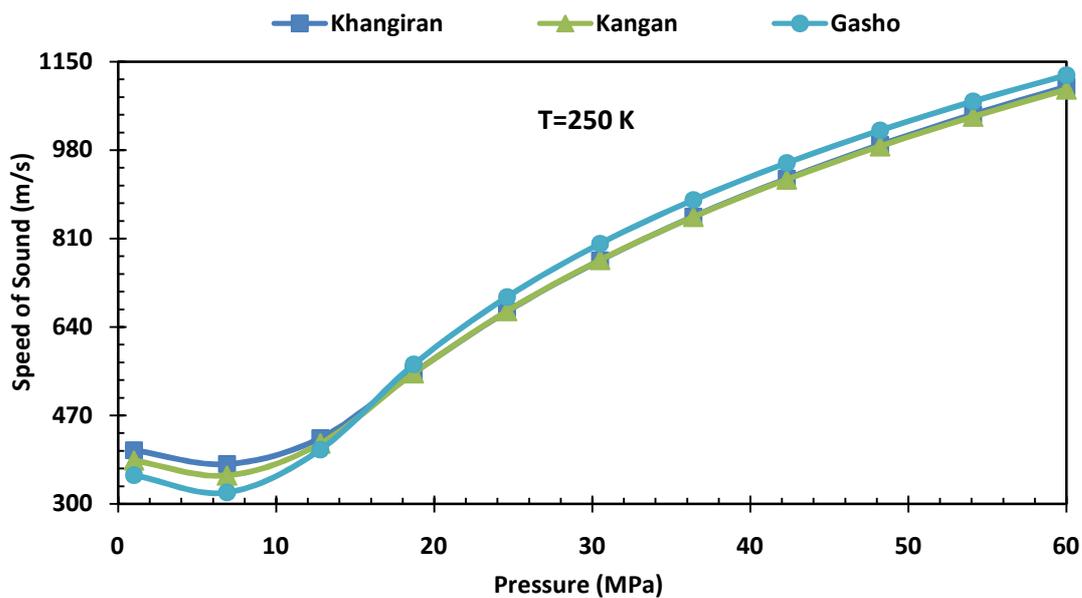


نمودار (۴-۵۲)- سرعت صوت برای گاز طبیعی پالایشگاه خانگیران برای حالت های دما ثابت و بر حسب فشار

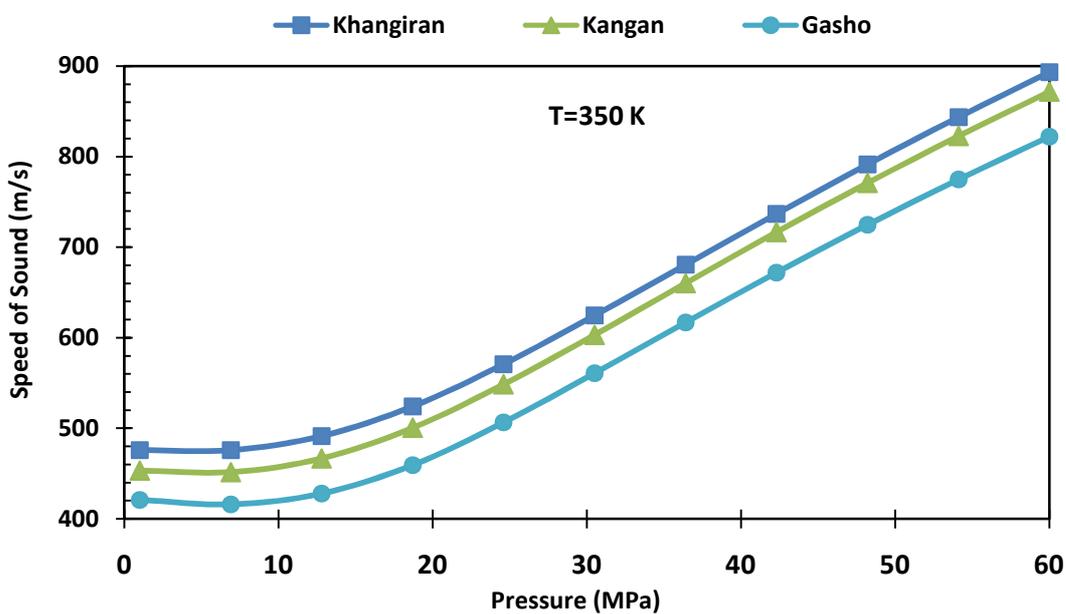


نمودار (۴-۵۳) - سرعت صوت برای گاز طبیعی منطقه گشو برای حالت‌های دما ثابت و بر حسب فشار

نمودارهای (۴-۵۴) و (۴-۵۵)، سرعت صوت را برای مناطق خانگی، کنگان و قشو بر حسب فشار و برای دو حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین و ۳۵۰ کلوین نشان می‌دهند. با توجه به نمودار (۴-۵۴)، با کاهش درصد متان در اجزای گاز طبیعی سرعت صوت برای فشارهای زیر ۱۳ مگاپاسکال کاهش و برای فشارهای بالاتر از ۱۳ مگاپاسکال سرعت صوت افزایش پیدا می‌کند. افزایش در سرعت صوت بسیار کم و غیر قابل ملاحظه بوده به طوریکه می‌توان گفت در دماهای پایین و فشارهای بالا ترکیب گاز طبیعی، تاثیر چندانی در سرعت صوت نخواهد داشت. با توجه به نمودار (۴-۵۵)، سرعت صوت با کاهش درصد متان در اجزای گاز طبیعی برای کلیه فشارها کاهش یافته است. این کاهش سرعت صوت حدوداً ۱۱٪ بوده که مقدار قابل توجهی می‌باشد. به عنوان یک اصل کلی برای دماهای بالاتر از ۲۵۰ کلوین سرعت صوت با کاهش درصد متان، کاهش پیدا می‌کند. برای دمای ۲۵۰ کلوین و کمتر بسته به فشار گاز طبیعی، سرعت صوت با کاهش درصد متان، می‌تواند افزایش یا کاهش پیدا کند.



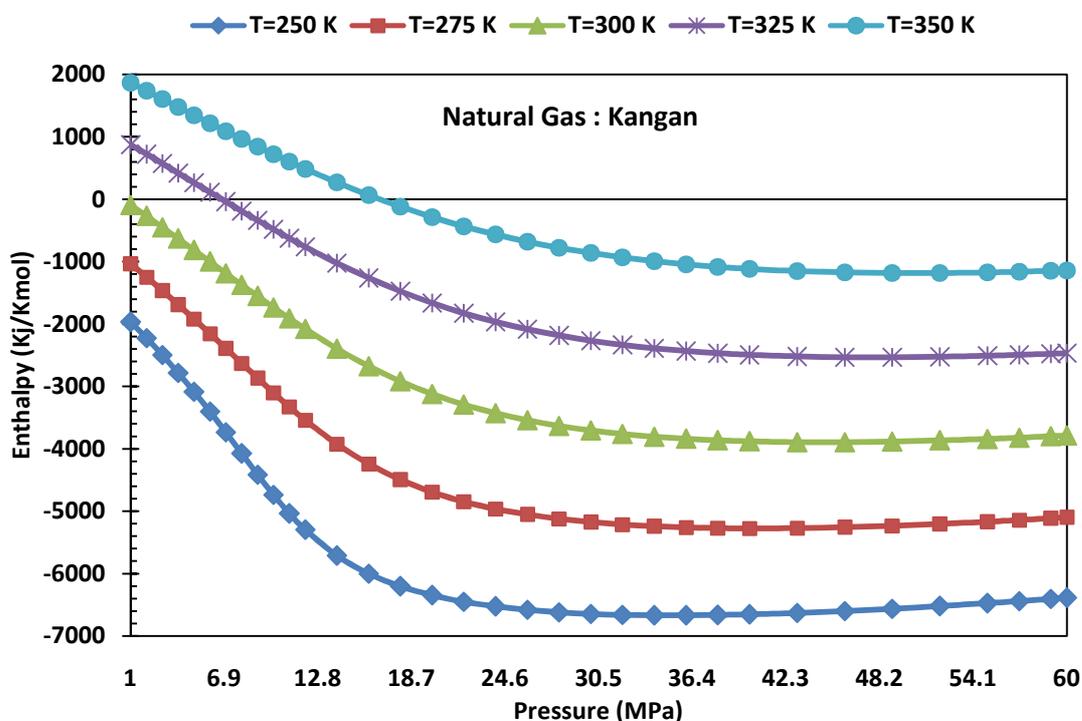
نمودار (۴-۵۴) - سرعت صوت برای گاز طبیعی مناطق مختلف بر حسب فشار و در دمای ثابت ۲۵۰ کلوین



نمودار (۴-۵۵) - سرعت صوت برای گاز طبیعی مناطق مختلف بر حسب فشار و در دمای ثابت ۳۵۰ کلوین

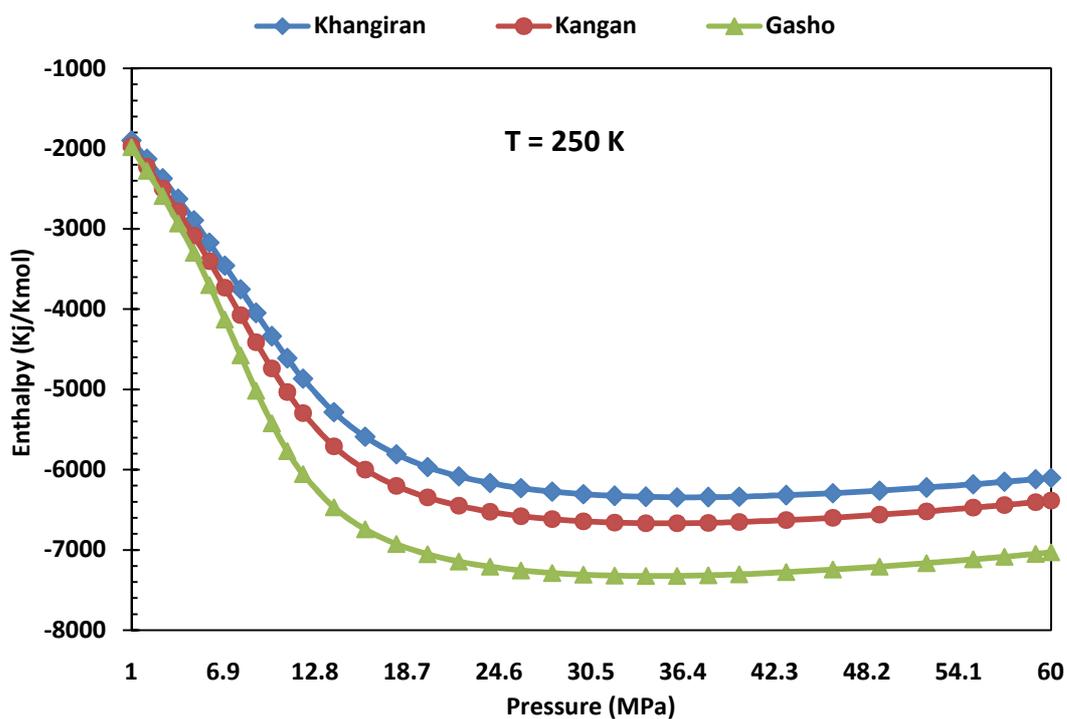
۲-۲-۴- محاسبه آنتالپی مناطق گازی ایران

در این قسمت، آنتالپی مولار برای گاز طبیعی منطقه کنگان بر حسب فشار و برای حالت های دما ثابت، محاسبه شده است. آنتالپی مولار برای فشارهای تا ۶۰ مگاپاسکال و برای پنج حالت دما ثابت ۲۵۰، ۲۷۵، ۳۰۰، ۳۲۵ و ۳۵۰ کلوین، محاسبه شده است. نمودار (۴-۵۶)، آنتالپی مولار گاز طبیعی منطقه کنگان را بر حسب فشار و برای حالت های دما ثابت، نشان می دهد. با توجه به نمودار (۴-۵۶)، با افزایش دما، آنتالپی گاز طبیعی افزایش پیدا خواهد کرد. با افزایش فشار در یک دمای خاص، آنتالپی ابتدا و تا فشارهای ۲۵ مگاپاسکال کاهش پیدا کرده و بعد از این فشار تاثیر چندانی در آنتالپی مشاهده نمی شود.

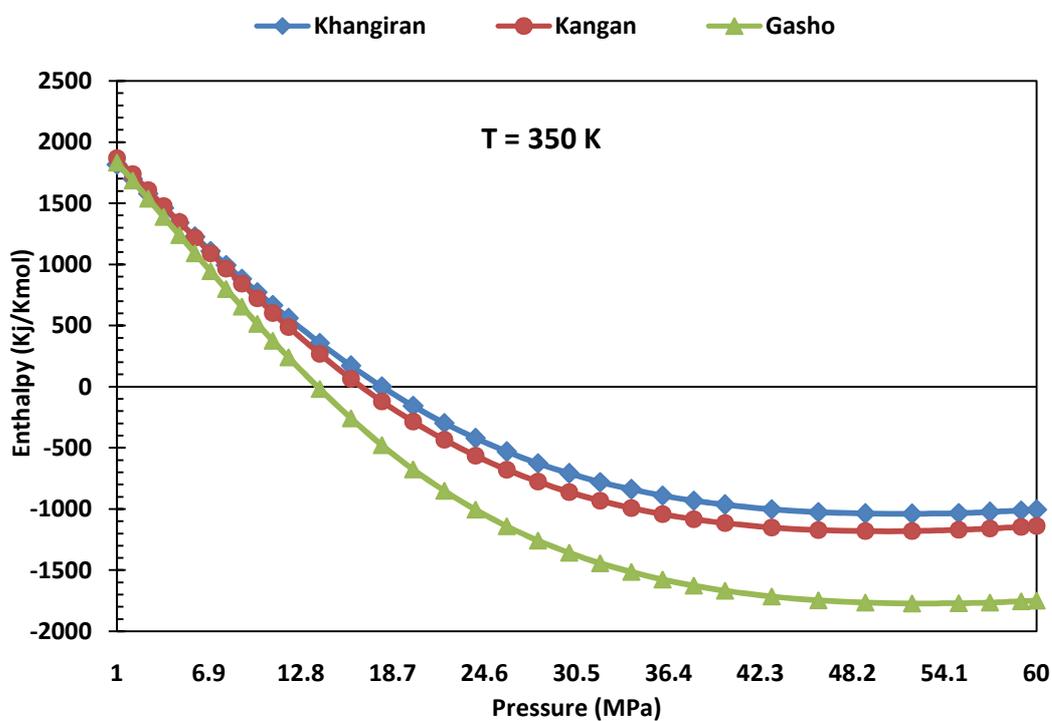


نمودار (۴-۵۶) - آنتالپی گاز طبیعی بر حسب فشار در برای حالت های دما ثابت برای حوزه گازی کنگان

نمودار (۴-۵۷) و (۴-۵۸)، آنتالپی گاز طبیعی مناطق خانگیران، کنگان و قشور را بر حسب فشار و برای دو حالت دما ثابت ۲۵۰ و ۳۵۰ کلوین، نشان می دهند. با توجه به این نمودارها، با کاهش درصد متان در اجزای گاز طبیعی، آنتالپی گاز طبیعی، کاهش یافته است. این کاهش در آنتالپی تقریباً در همه دماها، اتفاق می افتد با این تفاوت که در دماهای پایینتر مانند ۲۵۰ کلوین، اختلاف آنتالپی همواره مقدار ثابتی می باشد. در دماهای بالاتر مانند ۳۵۰ کلوین با افزایش فشار، اختلاف بین آنتالپی گاز طبیعی مناطق مختلف بیشتر می گردد.



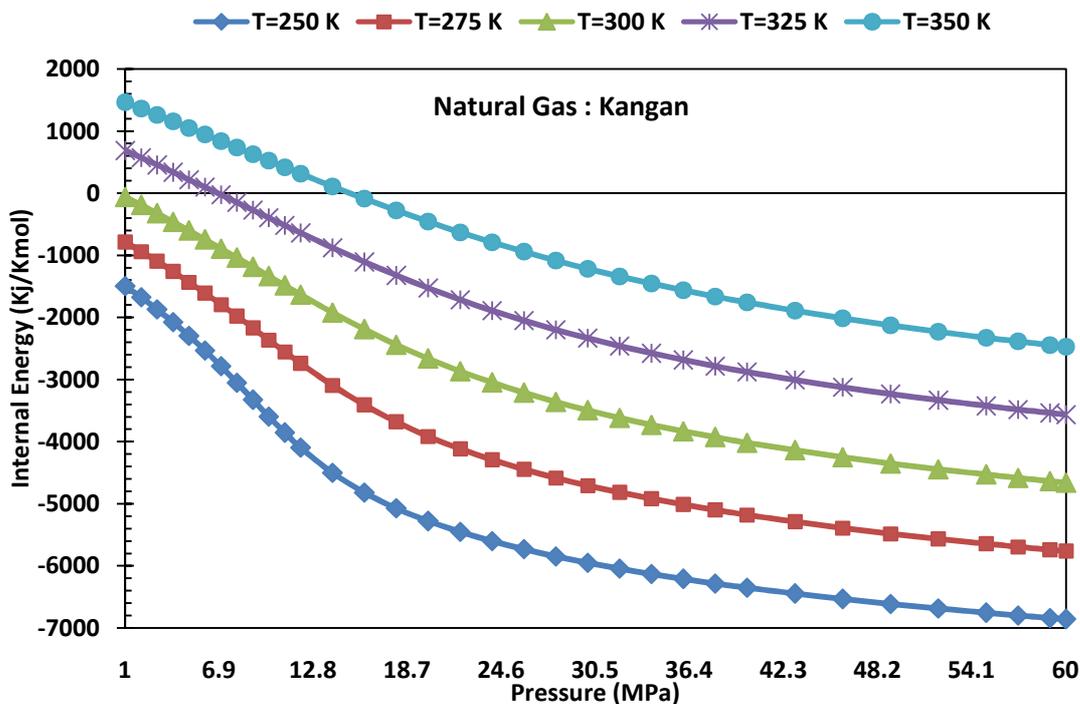
نمودار (۴-۵۷) - آنتالپی گاز طبیعی مناطق مختلف بر حسب فشار و در حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین



نمودار (۴-۵۸) - آنتالپی گاز طبیعی مناطق مختلف بر حسب فشار و در حالت دما ثابت ۳۵۰ کلوین

۳-۲-۴- محاسبه انرژی داخلی مناطق گازی ایران

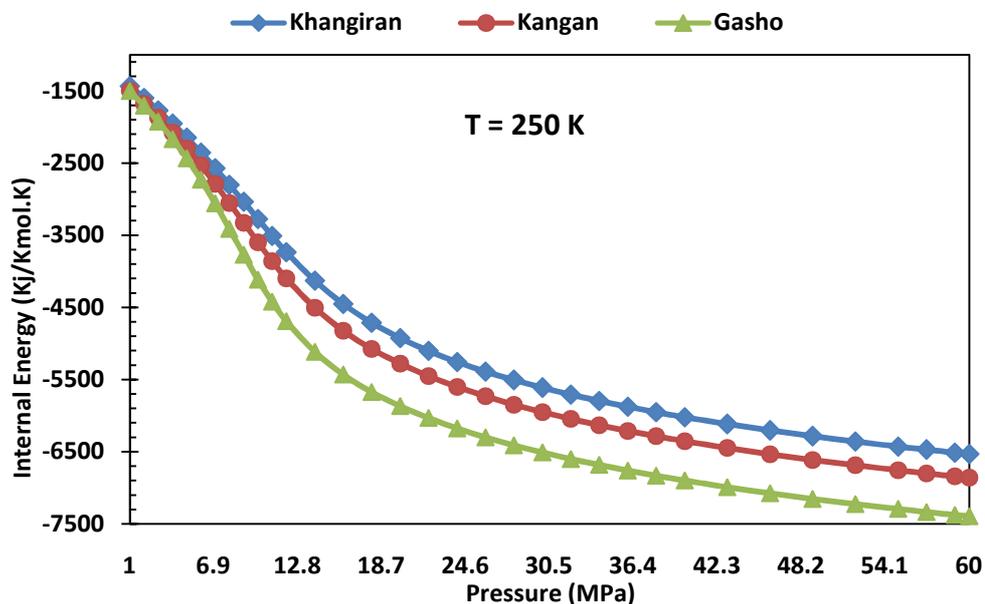
در این قسمت، انرژی داخلی مولار برای گاز طبیعی منطقه کنگان بر حسب فشار و برای حالت های دما ثابت، محاسبه شده است. انرژی داخلی مولار برای فشارهای تا ۶۰ مگاپاسکال و برای پنج حالت دما ثابت ۲۵۰، ۲۷۵، ۳۰۰، ۳۲۵ و ۳۵۰ کلوین، محاسبه شده است. نمودار (۴-۵۹)، انرژی داخلی مولار گاز طبیعی منطقه کنگان را بر حسب فشار و برای حالت های دما ثابت، نشان می دهد. با توجه به نمودار (۴-۵۹)، با افزایش دما، انرژی داخلی گاز طبیعی افزایش پیدا خواهد کرد. با افزایش فشار در یک دمای خاص، انرژی داخلی همواره کاهش پیدا می کند. شیب کاهش انرژی داخلی، با افزایش فشار کاهش پیدا می کند.



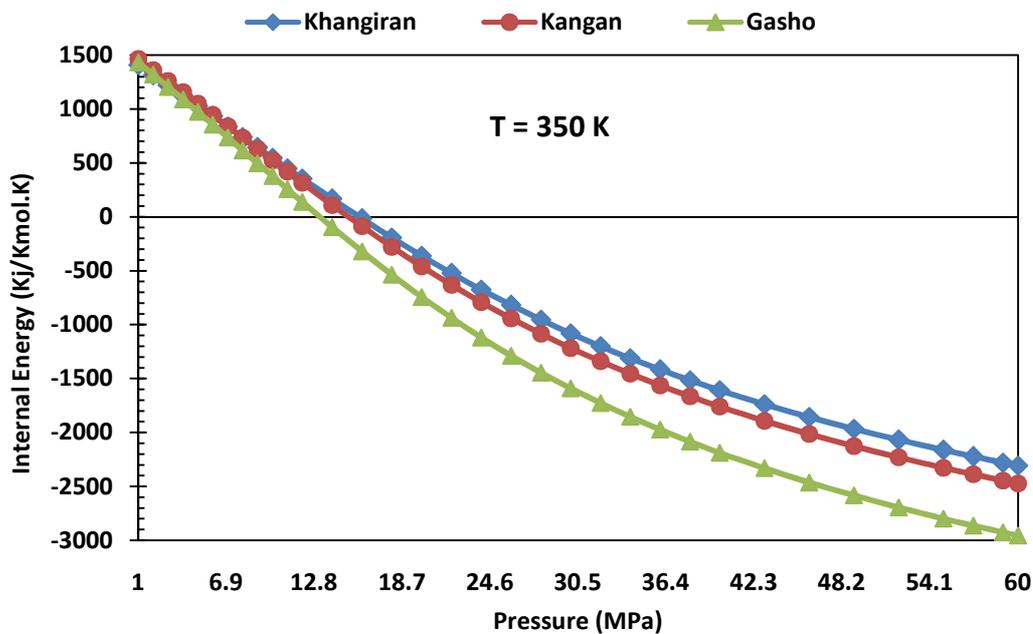
نمودار (۴-۵۹)- انرژی داخلی گاز طبیعی بر حسب فشار در برای حالت های دما ثابت برای حوزه گازی کنگان

نمودار (۴-۶۰) و (۴-۶۱)، انرژی داخلی گاز طبیعی مناطق خانگیران، کنگان و قشور را بر حسب فشار و برای دو حالت دما ثابت ۲۵۰ و ۳۵۰ کلوین، نشان می دهند. با توجه به این نمودارها، با کاهش درصد متان در اجزای گاز طبیعی، انرژی داخلی گاز طبیعی، کاهش یافته است. این کاهش در انرژی داخلی تقریباً در همه دماها، اتفاق می افتد با این تفاوت که در دماهای پایینتر مانند ۲۵۰ کلوین،

اختلاف انرژی داخلی همواره مقدار ثابتی می باشد. در دماهای بالاتر مانند ۳۵۰ کلوین با افزایش فشار، اختلاف بین انرژی داخلی گاز طبیعی مناطق مختلف بیشتر می گردد.



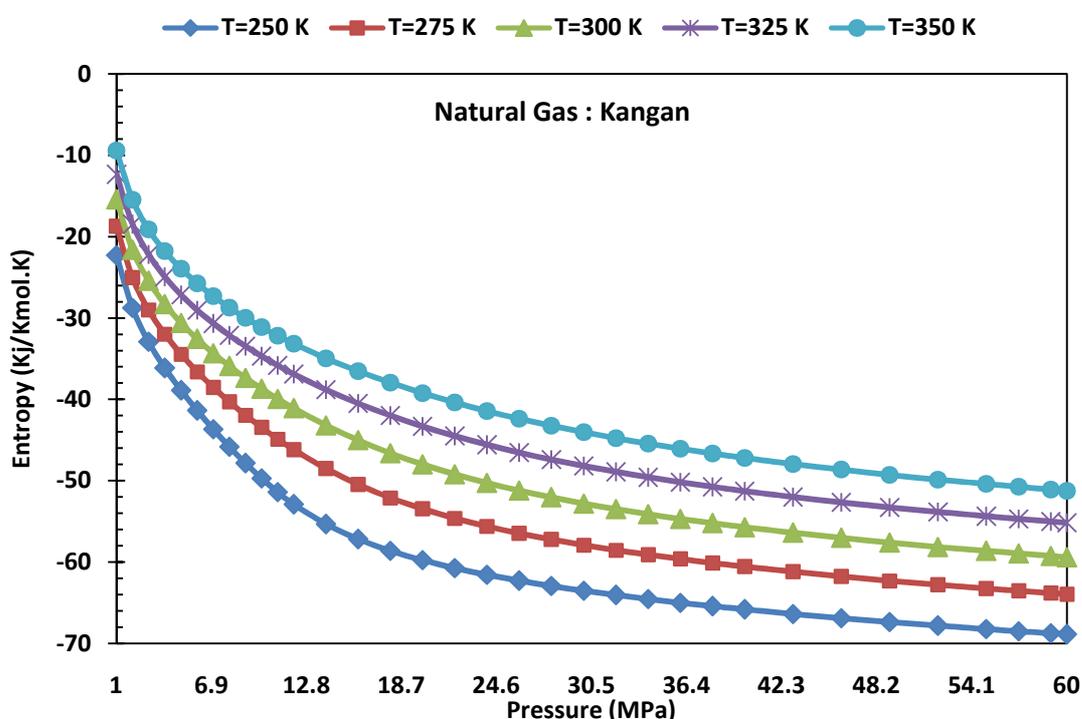
نمودار (۴-۶۰)- انرژی داخلی گاز طبیعی مناطق مختلف بر حسب فشار و در حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین



نمودار (۴-۶۱)- انرژی داخلی گاز طبیعی مناطق مختلف بر حسب فشار و در حالت دما ثابت ۳۵۰ کلوین

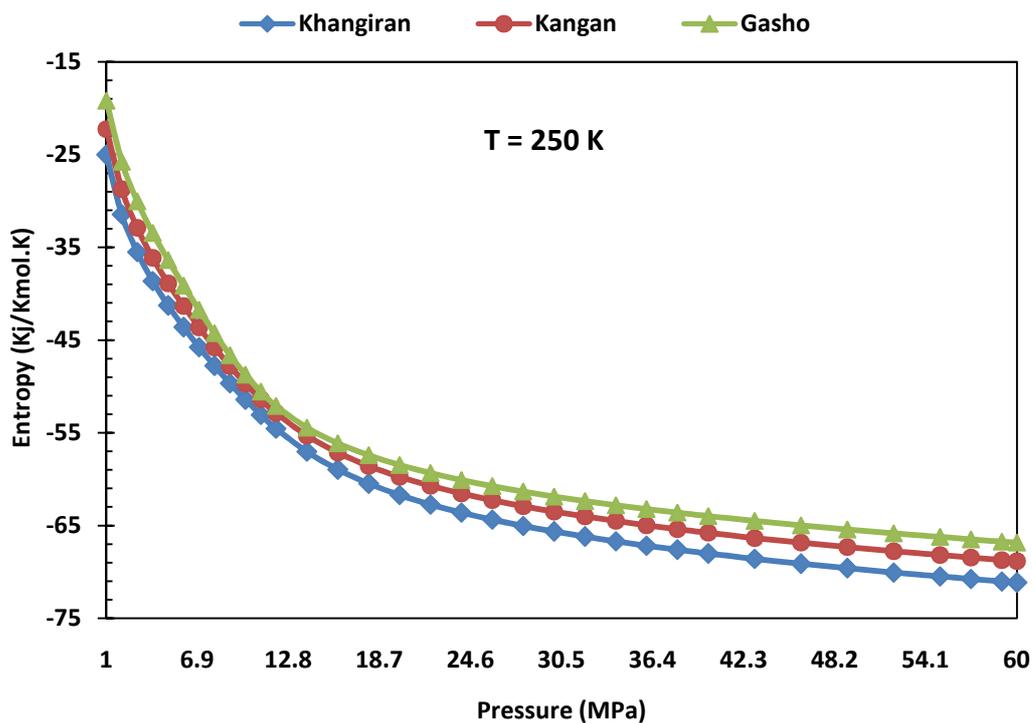
۴-۲-۴- محاسبه آنتروپی مناطق گازی ایران

در این قسمت، آنتروپی مولار برای گاز طبیعی منطقه کنگان بر حسب فشار و برای حالت های دما ثابت، محاسبه شده است. آنتروپی مولار برای فشارهای تا ۶۰ مگاپاسکال و برای پنج حالت دما ثابت ۲۵۰، ۲۷۵، ۳۰۰، ۳۲۵ و ۳۵۰ کلوین، محاسبه شده است. نمودار (۴-۶۲)، آنتروپی مولار گاز طبیعی منطقه کنگان را بر حسب فشار و برای حالت های دما ثابت، نشان می دهد. با توجه به نمودار (۴-۶۲)، با افزایش دما، آنتروپی گاز طبیعی افزایش پیدا خواهد کرد. با افزایش فشار در یک دمای خاص، آنتروپی همواره کاهش پیدا می کند.

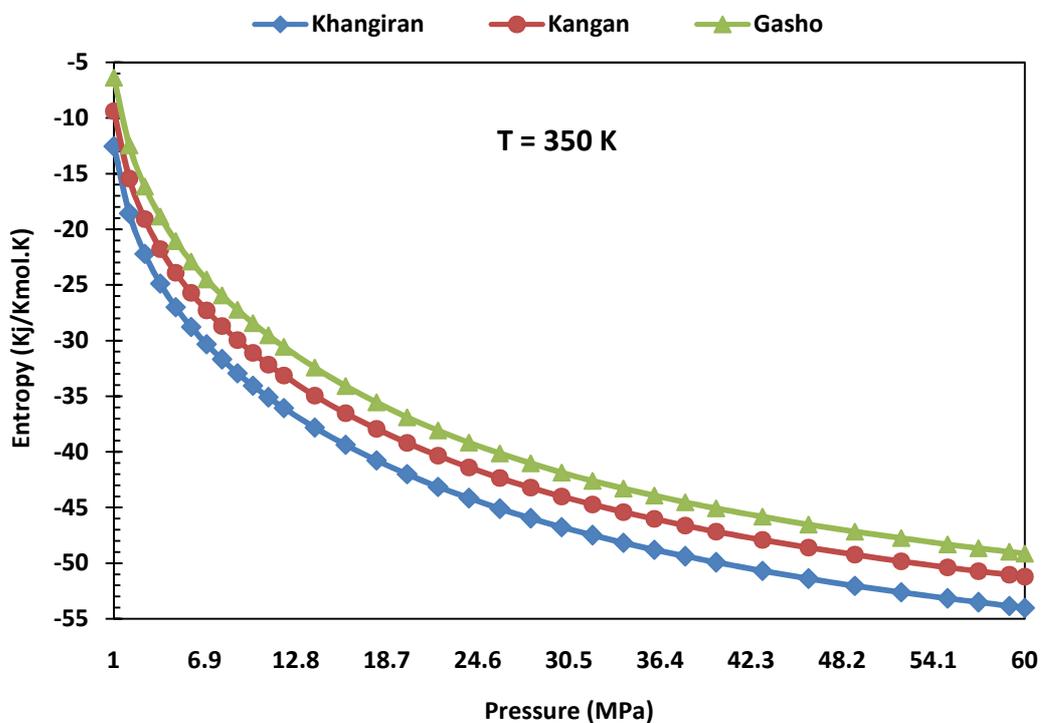


نمودار (۴-۶۲)- آنتروپی گاز طبیعی بر حسب فشار در حالت های دما ثابت برای حوزه گازی کنگان

نمودارهای (۴-۶۳) و (۴-۶۴)، آنتروپی مولار برای گاز طبیعی مناطق خانگیران، کنگان و گشو بر حسب فشار و برای حالت های دما ثابت ۲۵۰ و ۳۵۰ کلوین، نشان می دهند. با توجه به نمودارهای (۴-۶۳) و (۴-۶۴)، با کاهش درصد متان در اجزای گاز طبیعی، آنتروپی افزایش پیدا خواهد نمود. این افزایش در دماهای پایین، در فشارهای بالا اتفاق می افتد. اما در دماهای بالا، این افزایش همواره و در تمامی فشارها اتفاق افتاده و با افزایش فشار، بیشتر می گردد.



نمودار (۴-۶۳) - آنتروپی گاز طبیعی مناطق مختلف بر حسب فشار و در حالت دما ثابت ۲۵۰ کلوین



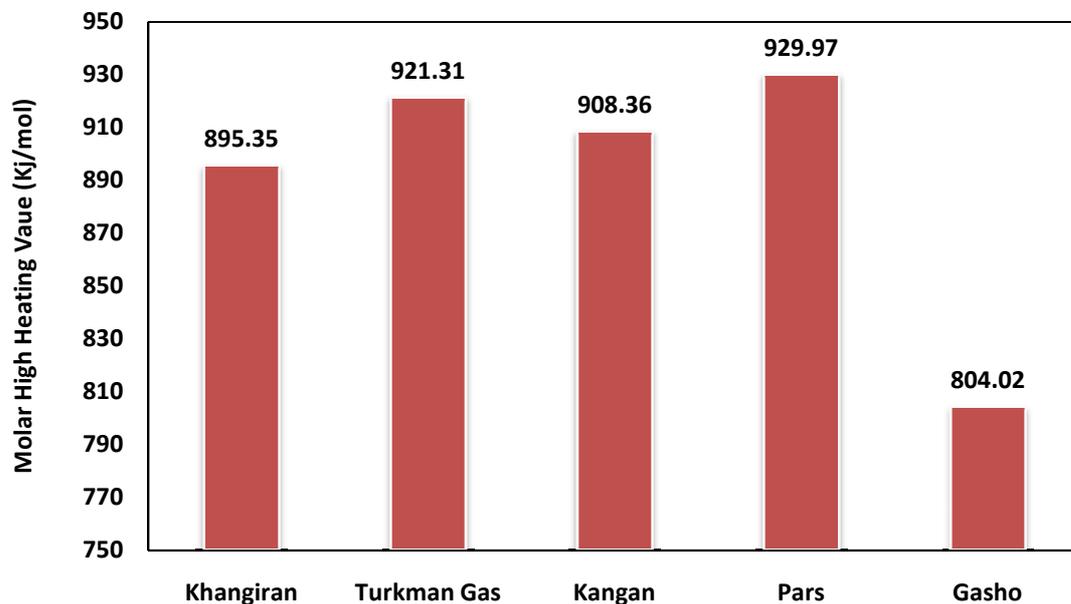
نمودار (۴-۶۴) - آنتروپی گاز طبیعی مناطق مختلف بر حسب فشار و در حالت دما ثابت ۳۵۰ کلوین

۴-۲-۵- محاسبه ارزش های حرارتی مناطق گازی ایران

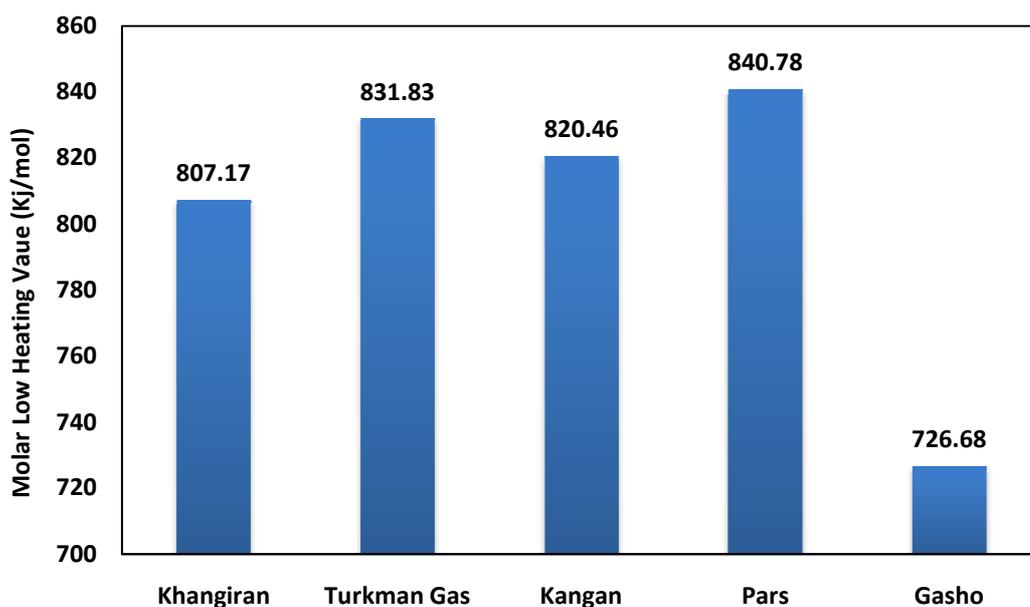
در این قسمت، ارزش های حرارتی گازهای طبیعی مناطق مختلف، با توجه به مطالب گفته شده در فصل دوم، محاسبه شده است. ارزش های حرارتی بالا و پایین برای مناطق مختلف گاز طبیعی محاسبه شده و تاثیر ترکیب گاز طبیعی بر روی ارزش های حرارتی و برای گازهای مناطق مختلف، بررسی و مقایسه گردیده است.

۴-۲-۵-۱- ارزش حرارتی مولار مناطق مختلف

نمودارهای (۴-۶۵) و (۴-۶۶)، به ترتیب، ارزش حرارتی بالا و پایین مولار برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران را در دمای 25°C و فشار 101.325Kpa نشان می دهند. با توجه به نمودارهای (۴-۶۵) و (۴-۶۶)، گاز طبیعی منطقه پارس دارای بیشترین و گاز طبیعی منطقه قشوقه دارای کمترین، میزان ارزش حرارتی مولار را دارا می باشند. علت بالا بودن ارزش حرارتی گاز طبیعی منطقه پارس به بیشتر بودن درصد مولی هیدروکربن های سنگین در ترکیب گاز طبیعی این منطقه، نسبت به گاز طبیعی مناطق دیگر مربوط می باشد.



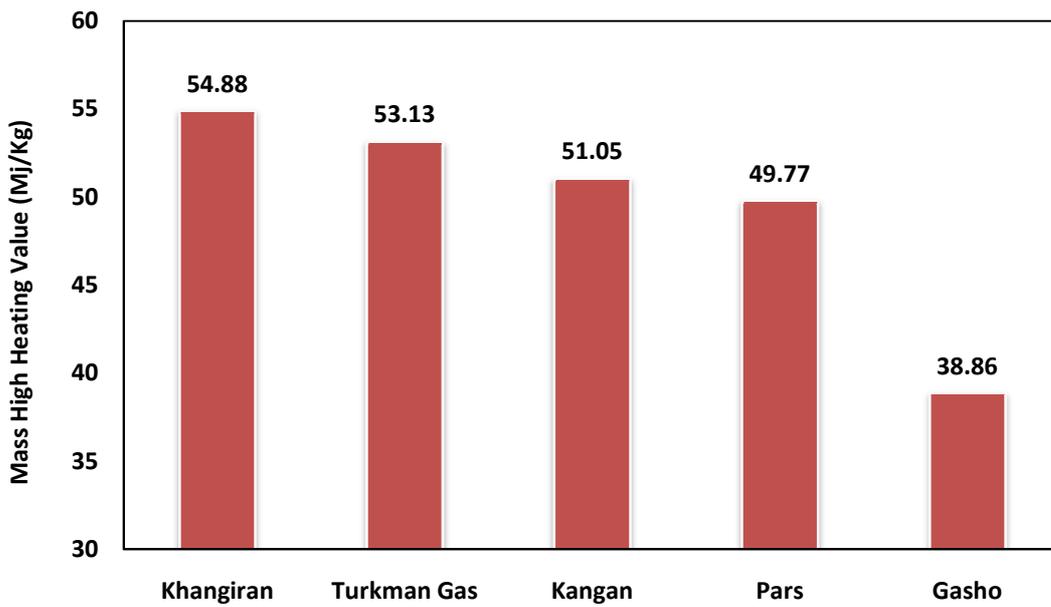
نمودار (۴-۶۵)- ارزش حرارتی بالای مولار برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران



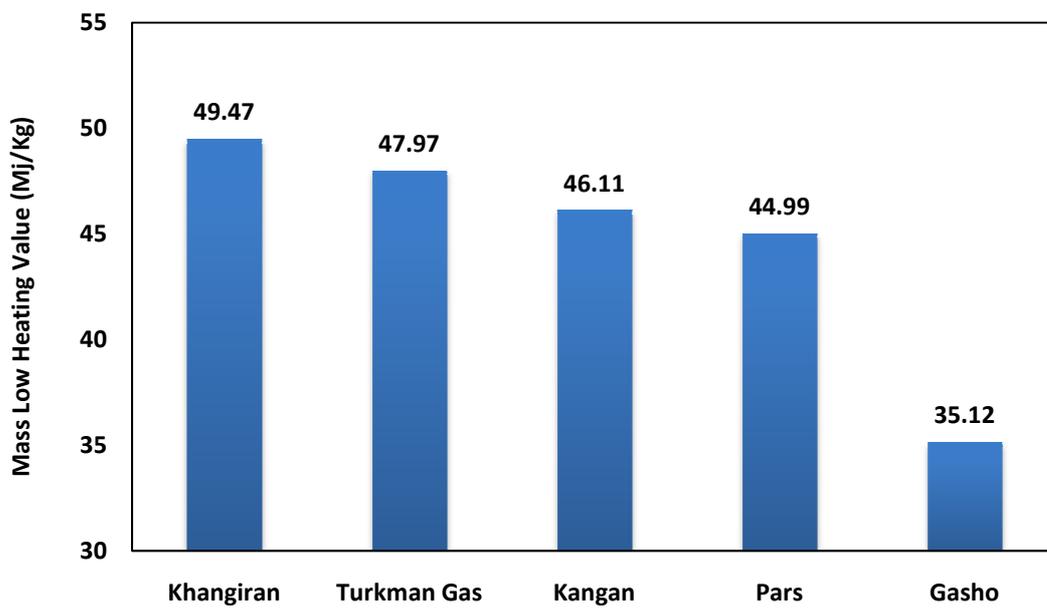
نمودار (۴-۶۶)- ارزش حرارتی پایین مولار برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران

۴-۲-۵-۲- ارزش حرارتی جرمی مناطق مختلف

نمودارهای (۴-۶۷) و (۴-۶۸)، به ترتیب، ارزش حرارتی جرمی بالا و پایین گاز طبیعی مناطق مختلف ایران را در دمای 25°C و فشار 101.325Kpa نشان می‌دهند. با توجه به نمودارهای (۴-۶۷) و (۴-۶۸)، گاز طبیعی منطقه خانگیران دارای بیشترین و گاز طبیعی منطقه قشو دارای کمترین، میزان ارزش حرارتی جرمی را دارا می‌باشند. علت بالا بودن ارزش حرارتی جرمی گاز طبیعی منطقه خانگیران به پایین بودن وزن مولکولی گاز طبیعی این منطقه مربوط می‌شود. بنابراین گازهای طبیعی با وزن‌های مولکولی کمتر از ارزش حرارتی جرمی بیشتری برخوردار می‌باشند. اختلاف بین بیشترین و کمترین ارزش حرارتی جرمی بین ۱۴ تا ۱۶ مگاژول برای هر کیلوگرم می‌باشد که نشان دهنده تاثیر بسیار بالای ترکیب گاز طبیعی بر روی میزان انرژی آزاد شده توسط گاز طبیعی، می‌باشد.



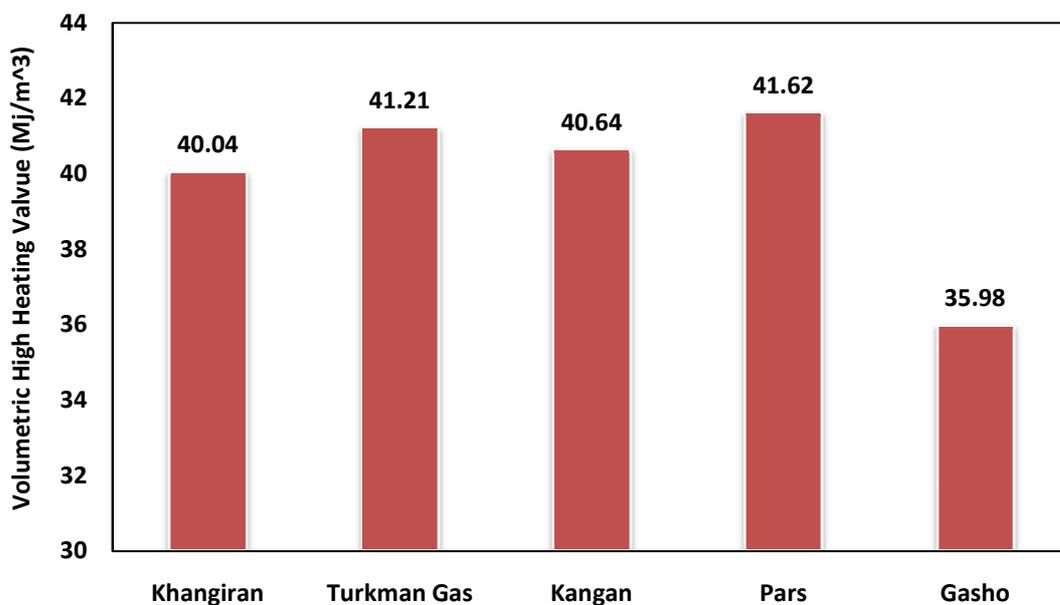
نمودار (۴-۶۷) - ارزش حرارتی بالای جرمی برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران



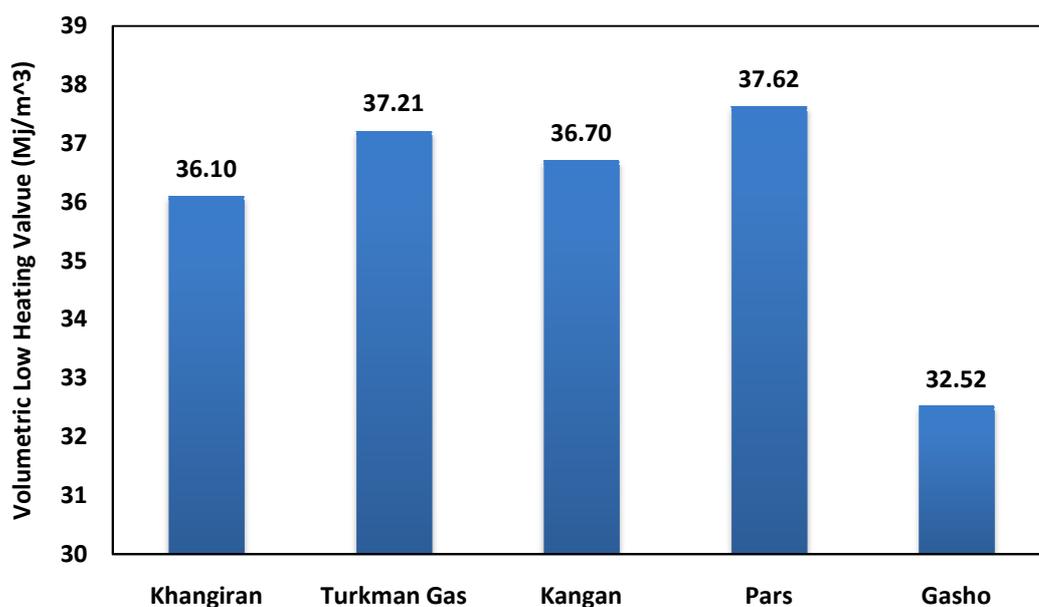
نمودار (۴-۶۸) - ارزش حرارتی پایین جرمی برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران

۴-۲-۵-۳- ارزش حرارتی حجمی مناطق مختلف

نمودارهای (۴-۶۹) و (۴-۷۰)، به ترتیب، ارزش حرارتی حجمی بالا و پایین گاز طبیعی مناطق مختلف ایران را در دمای 25°C و فشار 101.325Kpa و در شرایط مرجع (اندازه گیری) با دمای 0°C و فشار 101.325Kpa، نشان می دهند. ارزش حرارتی حجمی وابسته به چگالی و ارزش حرارتی مولار گاز طبیعی، می باشد. با توجه به نمودارهای (۴-۶۹) و (۴-۷۰)، ارزش حرارتی مناطق پارس و ترکمن گاز نسبت به سایر مناطق از ارزش حرارتی حجمی بیشتری برخوردار می باشند. دلیل بالا بودن ارزش حرارتی حجمی این مناطق، به بیشتر بودن ارزش حرارتی مولار گاز طبیعی این مناطق برمی گردد. اختلاف بین بیشترین و کمترین مقدار ارزش حرارتی حجمی بین ۵ تا ۶ مگاژول برای هر متر مکعب گاز طبیعی بوده که مقدار قابل توجهی می باشد.



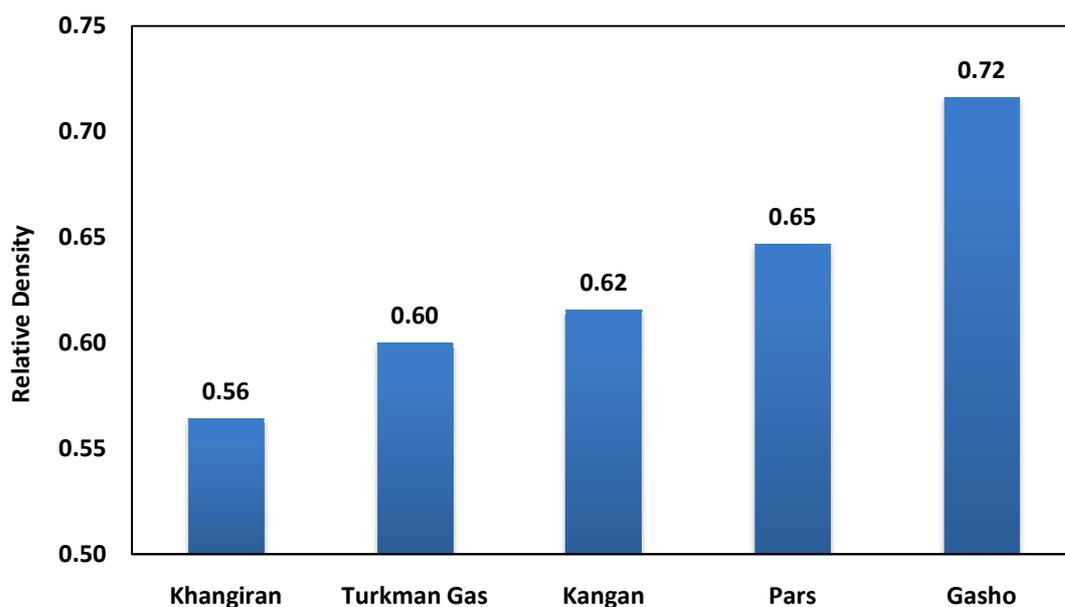
نمودار (۴-۶۹) - ارزش حرارتی بالای حجمی برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران



نمودار (۴-۷۰) - ارزش حرارتی پایین حجمی برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران

۴-۲-۵-۴ - چگالی نسبی مناطق مختلف

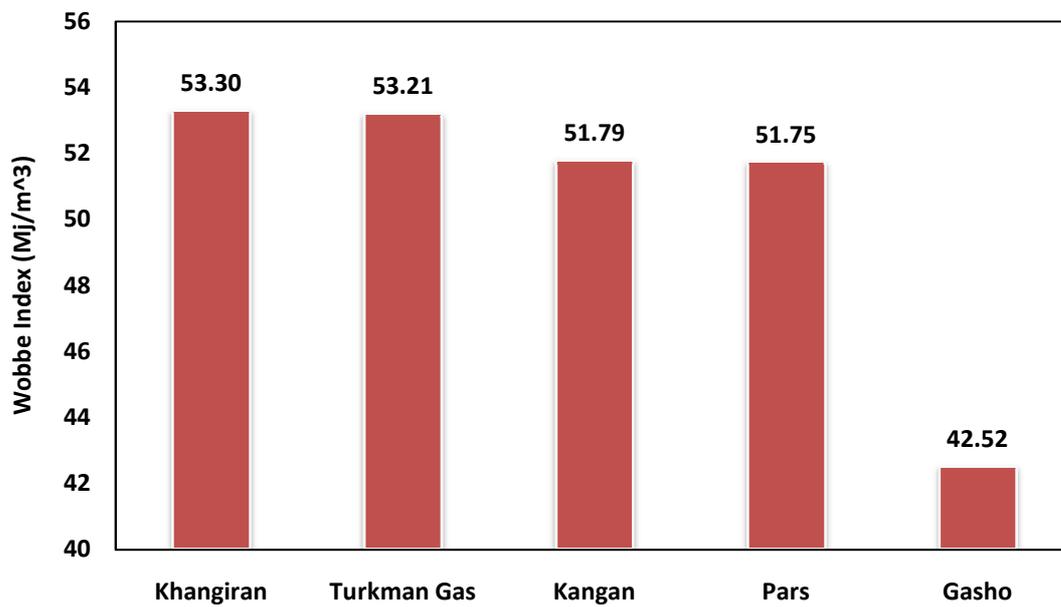
نمودار (۴-۷۱)، چگالی نسبی را برای گاز طبیعی مناطق مختلف ایران و در شرایط مرجع (اندازه گیری) با دمای 0°C و فشار 101.325Kpa، نشان می دهد. با توجه به نمودار (۴-۷۱)، گاز طبیعی منطقه قشو دارای بیشترین و گاز طبیعی منطقه خانگیران دارای کمترین، میزان چگالی نسبی، می باشند. علت این امر، بالا بودن وزن مولکولی گاز طبیعی منطقه قشو می باشد. در حالت کلی با افزایش وزن مولکولی، چگالی نسبی گاز طبیعی افزایش پیدا خواهد کرد. با توجه به نمودار (۴-۷۱)، با افزایش وزن مولکولی به اندازه ۰.۲۵٪، چگالی نسبی به اندازه ۰.۲۸٪ افزایش پیدا کرده است.



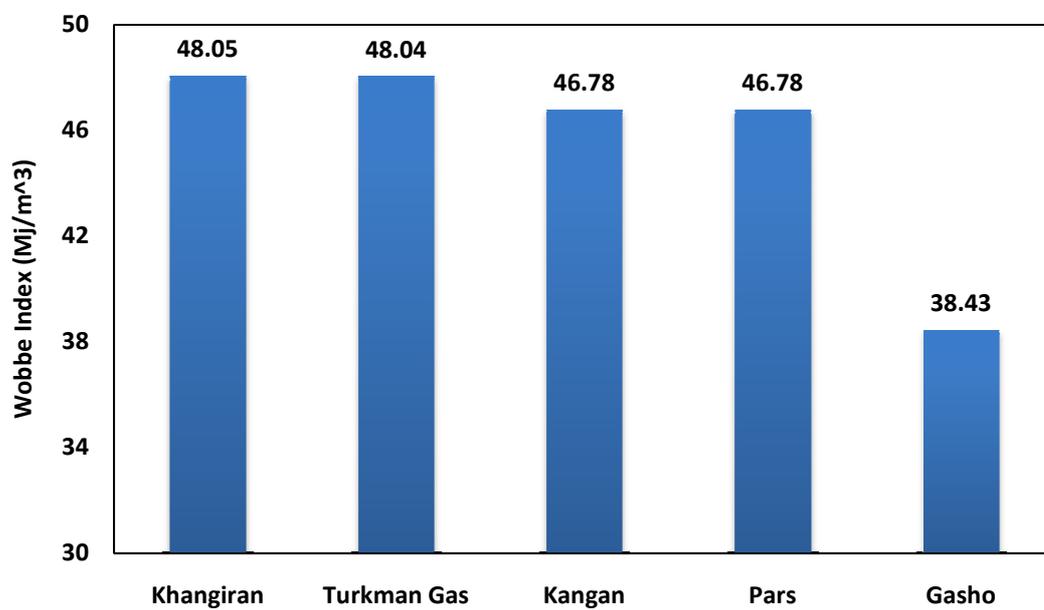
نمودار (۴-۷۱) - چگالی نسبی برای گاز طبیعی مناطق مختلف ایران

۴-۲-۵-۵ - شاخص وی مناطق مختلف

نمودارهای (۴-۷۲) و (۴-۷۳)، به ترتیب، شاخص وی بالا و پایین گاز طبیعی مناطق مختلف ایران را در دمای 25°C و فشار 101.325Kpa و در شرایط مرجع (اندازه‌گیری) با دمای 0°C و فشار 101.325Kpa ، نشان می‌دهند. شاخص وی وابسته به ارزش حرارتی حجمی و چگالی نسبی گاز طبیعی، می‌باشد. با توجه به نمودارهای (۴-۷۲) و (۴-۷۳)، مناطق خانگیران و ترکمن گاز نسبت به سایر مناطق از میزان شاخص وی بیشتری برخوردار می‌باشند. دلیل بالا بودن شاخص وی این مناطق، به بیشتر بودن ارزش حرارتی حجمی و کمتر بودن چگالی نسبی گاز طبیعی این مناطق، مربوط می‌شود. اختلاف بین بیشترین و کمترین مقدار شاخص وی بین ۱۰ تا ۱۱ مگاژول برای هر متر مکعب گاز طبیعی بوده که مقدار قابل توجهی می‌باشد. همچنین گاز طبیعی مناطق خانگیران و ترکمن گاز، تقریباً از شاخص وی یکسانی برخوردار می‌باشند در حالیکه دارای ترکیب و درصد مولی متفاوتی هستند. بنابراین می‌توان گفت این دو گاز از نظر معیار ارزش حرارتی با یکدیگر برابر بوده و می‌توان آنها را در صورت لزوم با یکدیگر تعویض کرد. مطلب فوق را می‌توان برای گاز طبیعی مناطق کنگان و پارس نیز تعمیم داد.



نمودار (۴-۷۲) - شاخص وبی (بالا) برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران



نمودار (۴-۷۳) - شاخص وبی (پایین) برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران

۳-۴- معادلات استخراج شده برای محاسبه خواص ترمودینامیکی

در این قسمت، با استفاده از محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی مناطق مختلف ایران، معادلاتی برای محاسبه بعضی از خواص ترمودینامیکی از جمله: چگالی، آنتالپی و انرژی داخلی، بدست آمده است. برای محاسبه معادلات فرض بر این است که هر خاصیت ترمودینامیکی، تابعی از سه خاصیت قابل اندازه گیری می باشد. این سه خاصیت عبارتند از: ۱- دما، ۲- فشار و ۳- وزن نسبی گاز.

وزن نسبی گاز تابعی از ترکیب گاز بوده و در حالت کلی با استفاده از رابطه زیر تعریف می شود:

$$\gamma = \frac{\text{Molecular Weight of Natural Gas}}{\text{Molecular Weight of Air}} = \frac{M_w}{28.966} \quad (۵-۴)$$

جائیکه در رابطه (۵-۴)، γ وزن نسبی می باشد.

محدوده دما، فشار، وزن مولکولی یا وزن نسبی برای معادلات ارائه شده به شرح زیر می باشد:

$$1 \leq P(\text{MPa}) \leq 25; 250 \leq T(\text{kelvin}) \leq 350 \quad (۶-۴)$$

$$16.3164 \leq M_w \left(\frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}} \right) \leq 20.68875 \text{ Or } 0.5633 \leq \gamma \leq 0.7142 \quad (۷-۴)$$

معادله ارائه شده در حالت کلی به شکل زیر می باشد:

$$\begin{aligned} \text{Properties}(T', P', \gamma') \\ = A_1(T', \gamma')P'^4 + A_2(T', \gamma')P'^3 + A_3(T', \gamma')P'^2 + A_4(T', \gamma')P' \\ + A_5(T', \gamma') \end{aligned} \quad (۸-۴)$$

در رابطه (۸-۴)، $A_i(T', \gamma')$; $i = 1, \dots, 5$ ، به صورت زیر تعریف می شود:

$$A(T', \gamma') = B_1(T')\gamma'^2 + B_2(T')\gamma' + B_3(T') \quad (۹-۴)$$

در رابطه (۹-۴)، $B_j(T')$; $j = 1, 2, 3$ ، به صورت زیر تعریف می شود:

$$B(T') = C_1T'^2 + C_2T' + C_3 \quad (۱۰-۴)$$

پارامترهای T', P', γ' نیز به صورت زیر تعریف شده اند:

$$P' = \frac{P - 13}{7.3598}; T' = \frac{T - 300}{50}; \gamma' = \frac{\gamma - 0.62541}{0.07894} \quad (۱۱-۴)$$

با مشخص بودن دما، فشار و کسر مولی اجزاء و محاسبه وزن مولکولی و وزن نسبی، با استفاده از روابط (۴-۸) تا (۴-۱۱) می توان خواص ترمودینامیکی را برای گاز طبیعی محاسبه نمود.

جدول (۴-۱۷)، درصد انحراف مطلق میانگین چگالی گاز طبیعی مناطق مختلف ایران، محاسبه شده با استفاده از روابط ارائه شده را نشان می دهد. درصد انحراف نسبت به محاسبات معادله حالت AGA8، محاسبه شده است.

جدول (۴-۱۷) - درصد انحراف مطلق میانگین محاسبات چگالی با استفاده از روابط ارائه شده

	Number of Data	AAPD (%)
Khangiran	125	1.2559
Kangan	125	1.3684
Pars	125	2.9786
Gasho	125	1.909
Sum	500	1.8779

با توجه به داده های جدول (۴-۱۷)، درصد انحراف مطلق میانگین برای کل داده ها، کمتر از ۰.۲٪ بوده که دقتی قابل قبول برای کاربردهای مهندسی می باشد.

جدول (۴-۱۸)، درصد انحراف مطلق میانگین آنتالپی گاز طبیعی مناطق مختلف ایران، محاسبه شده با استفاده از روابط ارائه شده را نشان می دهد. درصد انحراف نسبت به محاسبات معادله حالت AGA8، محاسبه شده است.

جدول (۴-۱۸) - درصد انحراف مطلق میانگین محاسبات آنتالپی با استفاده از روابط ارائه شده

	Number of Data	AAPD (%)
Khangiran	123	1.21
Kangan	125	1.7571
Pars	123	3.32
Gasho	124	1.4
Sum	495	1.92

با توجه به داده های جدول (۴-۱۸)، درصد انحراف مطلق میانگین برای تعداد ۴۹۵ داده، کمتر از ۰.۲٪ بوده که دقتی قابل قبول برای کاربردهای مهندسی می باشد. لازم به تذکر است که درصد انحراف برای تک تک گازهای طبیعی محاسبه شده است و درصد انحراف برای کل داده ها، مورد بررسی قرار گرفته است.

جدول (۴-۱۹)، درصد انحراف مطلق میانگین انرژی داخلی گاز طبیعی مناطق مختلف ایران، محاسبه شده با استفاده از روابط ارائه شده را نشان می‌دهد. درصد انحراف نسبت به محاسبات معادله حالت AGA8، محاسبه شده است.

جدول (۴-۱۹) - درصد انحراف مطلق میانگین محاسبات انرژی داخلی با استفاده از روابط ارائه شده

	Number of Data	AAPD (%)
Khangiran	125	2.1
Kangan	125	1.9207
Pars	122	2.566
Gasho	124	1.43
Sum	496	2.002

با توجه به داده‌های جدول (۴-۱۹)، درصد انحراف مطلق میانگین برای تعداد ۴۹۶ داده، تقریباً برابر با ۲٪ بوده که دقتی قابل قبول برای کاربردهای مهندسی می‌باشد.

نتیجه گیری و پیشنهادات

در این قسمت، با توجه به نتایج بدست آمده که به طور مفصل در فصل چهارم، مورد بررسی قرار گرفت، نتایجی را به عنوان نتیجه کار این پایان نامه ارائه خواهیم کرد.

۵-۱- نتیجه گیری

در این پایان نامه، خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی با استفاده از یک معادله حالت معتبر در زمینه گاز طبیعی به نام معادله حالت AGA8، محاسبه شده است. معتبرسازی محاسبات نسبت به داده‌های آزمایشگاهی نشان دهنده دقت قابل قبول روش مورد نظر و معادله حالت AGA8، برای محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی می‌باشند. در نهایت و با استفاده از روش گفته شده برای محاسبه خواص ترمودینامیکی و با مبنا قرار دادن معادله حالت AGA8، نرم‌افزاری برای تعیین خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی، ارائه شده است. در نهایت، با استفاده از نرم‌افزار و معادله حالت AGA8، بعضی از کاربردهای مورد نظر در صنعت گاز طبیعی مورد مطالعه قرار گرفته و فرآیندهای ذکر شده در آن به طور دقیق مورد بررسی قرار گرفته است.

در معتبرسازی محاسبات نسبت به داده‌های آزمایشگاهی موجود و محاسبه درصد خطا و درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD)، نتایج جالب توجهی بدست آمده که به شرح زیر می‌باشند:

۱- درصد انحراف مطلق میانگین (AAPD) برای محاسبه چگالی و ضریب تراکم‌پذیری نسبت به داده‌های آزمایشگاهی کمتر از ۰/۲٪ می‌باشد. بنابراین معادله حالت AGA8 دقت بالایی برای محاسبه این دو خاصیت مهم، دارد. لزوماً هدف از ارائه معادله حالت AGA8، محاسبه چگالی و ضریب تراکم‌پذیری بوده است.

۲- در محاسبه خواص ترمودینامیکی مانند ظرفیت‌های گرمایی در فشار و حجم ثابت و سرعت صوت گاز طبیعی، روش ارائه شده بر مبنای معادله حالت AGA8، دقتی کمتر از ۱٪ را برای محاسبات نشان می‌دهند. بنابراین برای محاسبه این خواص معادله حالت AGA8، از دقت بالایی برخوردار می‌باشد.

۳- در محاسبه ضریب ژول - تامسون، دقت معادله حالت AGA8، نزدیک به ۲٪ می‌باشد. این عدد برای فشارهای تا ۳۰ مگاپاسکال بدست آمده است. در فشارهای پایین‌تر و در محدوده کاربرد مهندسی دقت محاسبات ضریب ژول - تامسون، به کمتر از ۱٪ نیز خواهند رسید. البته لازم به تذکر است که در محاسبه ضریب ژول - تامسون با استفاده از معادلات حالت درجه سه خطا در بهترین حالت برابر با ۵٪ گزارش شده است. این عدد نشان دهنده دقت بالای دقت معادله حالت AGA8 در محاسبه ضریب ژول - تامسون، نسبت به معادلات حالت درجه سه، می‌باشد.

۴- در محاسبه خواص مهم ترمودینامیکی گاز طبیعی مانند آنتالپی، آنترپی و انرژی داخلی، دقت محاسبات برابر با ۱٪ می‌باشند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این سه خاصیت را می‌توان با دقت قابل قبول با استفاده از معادله حالت AGA8، محاسبه نمود.

۵- یکی از معایب اصلی معادله حالت AGA8، این است که این معادله حالت قادر به توانایی پوشش فازهای دیگر از جمله فاز مایع را نداشته و تنها در محدوده فاز گاز از دقت بالایی برخوردار می‌باشد. با توجه به این امر، برای محاسبه هیدرات‌های گازی و شرایط تشکیل آنها از معادلات حالت درجه سه، معادله حالت VPT، استفاده شده است.

۶- با شبیه‌سازی بعضی از فرآیندهای مربوط به گاز طبیعی، این نتیجه بدست آمده است که: خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی علاوه بر دما و فشار، بسیار وابسته به ترکیب گاز طبیعی می‌باشند و با تغییر در ترکیب گاز طبیعی، خواص ترمودینامیکی با تغییر قابل توجهی مواجه خواهد شد. در

مطالعات گذشته معمولاً گاز طبیعی به صورت ایده آل یا در صورت گاز واقعی از متان به عنوان نماینده گاز طبیعی، در شبیه سازی فرآیندها استفاده شده است. با استفاده از نرم افزار طراحی شده و معادله حالت AGA8، می توان گاز طبیعی با هر ترکیب دلخواه را مورد بررسی قرار داده و در فرآیندها رفتار واقعی گاز طبیعی را مورد بررسی قرار دهیم.

۵-۲- پیشنهاداتی برای تحقیقات آینده

با توجه به اینکه در یک مدت زمان محدود نمی توان هیچ مسئله ای را به طور کامل، تجزیه و تحلیل نمود، بنابراین پیشنهاداتی برای تحقیقات آینده در این قسمت ارائه شده تا در صورت لزوم محققان بعدی با استفاده از آن بتوانند موضوع مورد بحث را از زوایای دیگری مورد بحث و بررسی قرار بدهند.

در محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی، فرض بر آن است که دما، فشار و کسر مولی اجزاء به عنوان ورودی به نرم افزار داده شوند و خاصیت ترمودینامیکی محاسبه شود. در اکثر فرآیندهای ترمودینامیکی برای گاز طبیعی وضعیت به گونه دیگری می باشد. به عبارت دیگر ممکن است یک خاصیت ترمودینامیکی مثلاً آنتالپی، در دمای مشخص موجود بوده و مجهول مسئله، فشار گاز طبیعی در فرآیند باشد. در این صورت باید از روش های سعی و خطا استفاده نمود. به عبارت دیگر با مشخص بودن کسر مولی اجزاء و دو خاصیت دلخواه بتوان تمامی خواص ترمودینامیکی را محاسبه نمود. برای محاسبه چنین حالتی نیاز به یک حدس اولیه برای خواص ترمودینامیکی، داریم. این سعی اولیه می تواند محاسبات متان خالص باشد که با استفاده از نرم افزار طراحی شده در این تحقیق، می تواند به راحتی محاسبه گردد.

طراحی نرم افزار و کاربردها

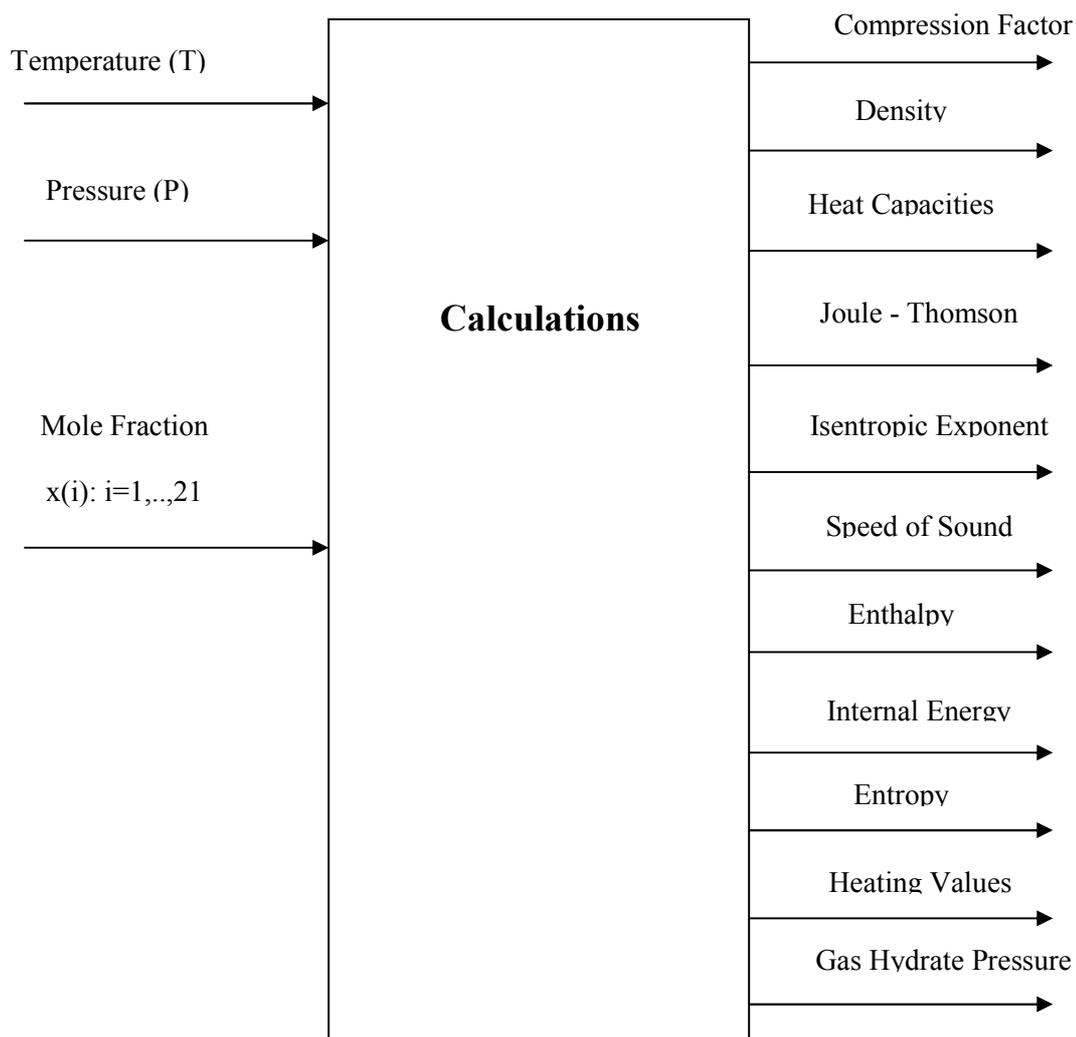
الف-۱- طراحی نرم افزار

در این فصل توضیحاتی مربوط به طراحی نرم افزار مورد استفاده برای محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی، آورده شده است. نرم افزار محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی با استفاده از نرم افزار Microsoft Visual Basic 2005 Express Edition، نوشته شده است. یکی از دلایل استفاده از نرم افزار نامبرده شده برای طراحی نرم افزار محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی، سرعت بالای این نرم افزار در اجرا و صرفه جویی در وقت می باشد.

ورودی های نرم افزار شامل: دما، فشار و کسر مولی ترکیبات گاز طبیعی در مخلوط گاز شامل ۲۱ عنصر گازی، می باشند. خروجی ها عبارتند از: ضریب تراکم پذیری، چگالی، ظرفیت های گرمایی در فشار و حجم ثابت، ضریب ژول - تامسون، توان آیزنتروپیک، سرعت صوت، آنتالپی، انرژی داخلی، آنتروپی، ارزش های حرارتی و خواص وابسته به آن و فشار تعادلی هیدرات های گازی.

شکل (الف-۱)، شکل شماتیکی از ورودی‌ها و خروجی‌های نرم افزار مورد بحث را نشان می‌دهد. هر خاصیت ترمودینامیکی به صورت یک تابع^{۶۸}، نوشته شده است. برای محاسبه هر خاصیت ترمودینامیکی نیاز به دما، فشار و کسر مولی اجزای گاز طبیعی، می‌باشد.

با استفاده از نرم افزار طراحی شده برای محاسبه خواص، می‌توان با سرعت بسیار بالا و دقت قابل قبول، خواص ترمودینامیکی مخلوط گاز طبیعی را با ترکیب‌های مختلف، محاسبه نمود.



شکل (الف-۱) - شماتیکی از ورودی‌ها و خروجی‌های نرم افزار محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی

شکل (الف-۲)، صفحه ورودی کسر مولی اجزای گاز طبیعی را نشان می‌دهد. در این قسمت کسر مولی اجزاء شامل ۲۱ عنصر، وارد نرم افزار می‌شود. از آنجائیکه جمع کسر مولی اجزاء در ترکیب گاز

⁶⁸- Function

باید برابر با یک باشد، ابتدا نرم افزار این شرط را چک کرده و در صورتی که مجموع کسر مولی کمتر از یک یا بیشتر از یک باشد، آنرا نرمال می کند. شکل (الف-۳)، صفحه ای است که اطلاعات مربوط به دما و فشار، وارد نرم افزار می شود. بعد از ورود اطلاعات اولیه دما، فشار و کسر مولی اجزاء، خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی، محاسبه می شوند. شکل (الف-۴) و شکل (الف-۵)، به ترتیب، ارزش های حرارتی گاز طبیعی و فشار تعادلی هیدرات های گازی را محاسبه می کنند. شکل های (الف-۲) تا (الف-۵) در صفحات آینده آمده است.

Input Mole Fractions		Thermodynamics Properties		Heating Value And Other Properties	
Methane	1	n-Butane	0		
Nitrogen	0	i-Pentane	0		
Carbon Dioxide	0	n-Pentane	0		
Ethane	0	n-Hexane	0		
Propane	0	n-Heptane	0		
Water	0	n-Octane	0		
Hydrogen Sulfide	0	n-Nonane	0		
Hydrogen	0	n-Decane	0		
Carbon Monoxide	0	Helium	0		
Oxygen	0	Argon	0		
i-Butane	0				

Normalize

Molecular Weigth (Kg/Kmol)

شکل (الف-۲) - ورودی کسر مولی اجزای گاز طبیعی در نرم افزار طراحی شده

Natural Gas Thermodynamics Properties : AGA8 EOS

Input Mole Fractions | **Thermodynamics Properties** | Heating Value And Other Properties

Pressure (Mpa) Temperature (Kelvin)

Calculation

Common Properties

Compression Factor

Molar Density (kmol/m³)

Mass Density (Kg/m³)

Cv,m (Kj/Kmol.K)

Cp,m (Kj/Kmol.K)

Isentropic Exponet

JT coefficient (K/Mpa)

Speed Of Sound (m/s)

Important Properties

Tref (Kelvin)

Pref (MPa)

Internal Energy (Kj/Kmol)

Enthalpy (Kj/Kmol)

Entropy (Kj/Kmol.K)

شکل (الف-۳) - ورودی دما و فشار و محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی در نرم افزار طراحی شده

Natural Gas Thermodynamics Properties : AGA8 EOS

Termodynamics Properties Heating Value And Other Properties Gas Hydrate

Lowering Heating Value High Heating Value

Ph (MPa)

Th (C)

Th1 (C)

Calculations

Heating Value

Molar Heating Value (Kj/Mol)

Mass Heating Value (Mj/Kg)

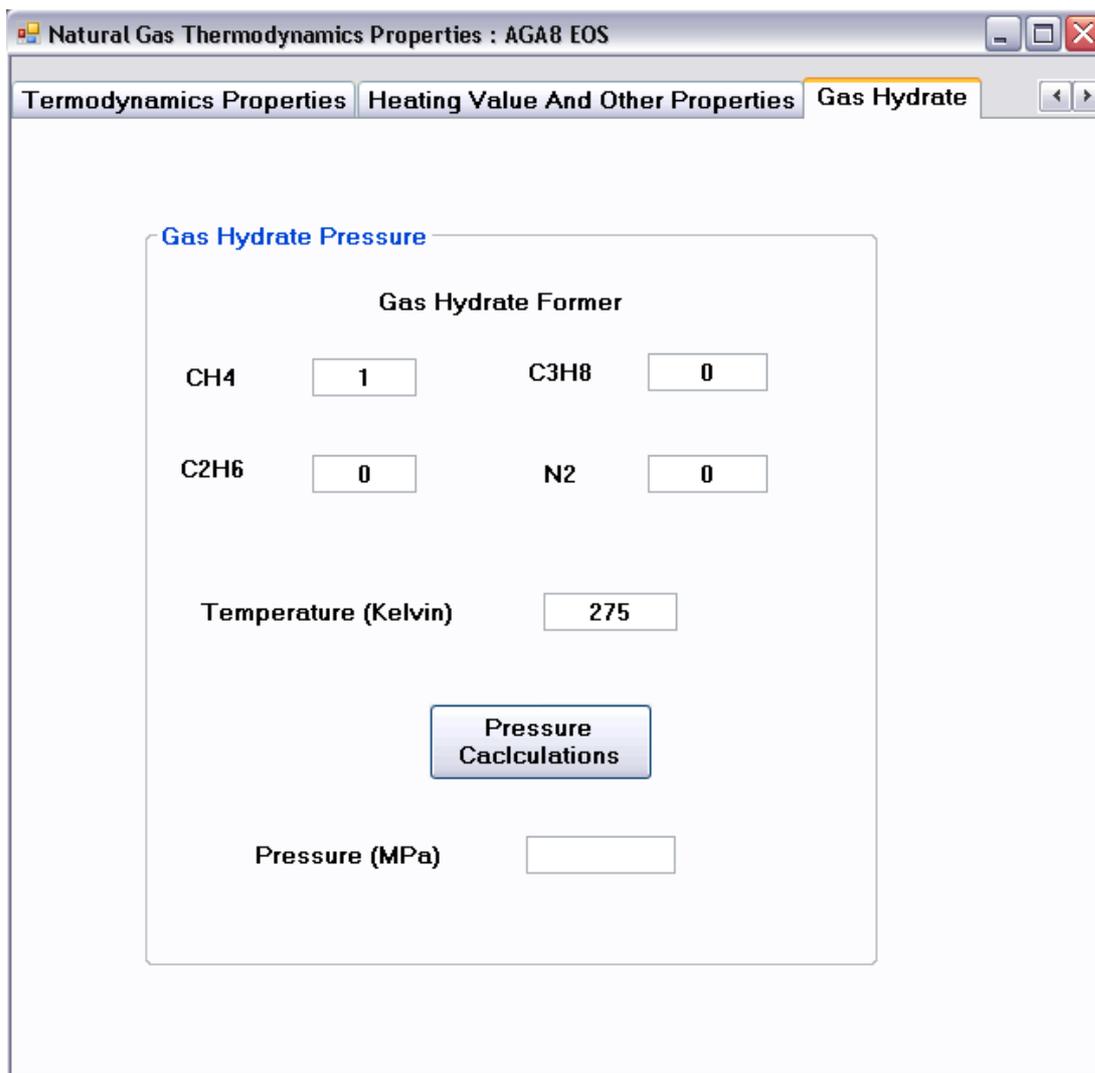
Volumetric Heating Value (Mj/m³)

Other Properties

Relative Density

Wobbe Index (Mj/m³)

شکل (الف-۴) - محاسبه ارزش های حرارتی گاز طبیعی و خواص وابسته به آنها در نرم افزار طراحی شده



شکل (الف-۵) - محاسبه فشار تعادلی هیدرات های گاز طبیعی در نرم افزار طراحی شده

الف-۲- کاربردها

در این قسمت بعضی از کاربردهای معادله حالت AGA8، آورده شده است. این کاربردها شامل: میزان پیمایش خودروهای گازسوز، میزان قابلیت کاردهی در ایستگاه‌های تقلیل فشار گاز طبیعی و کار خالص خروجی در این ایستگاه‌ها، می‌باشد.

الف-۲-۱- میزان پیمایش خودروهای گازسوز

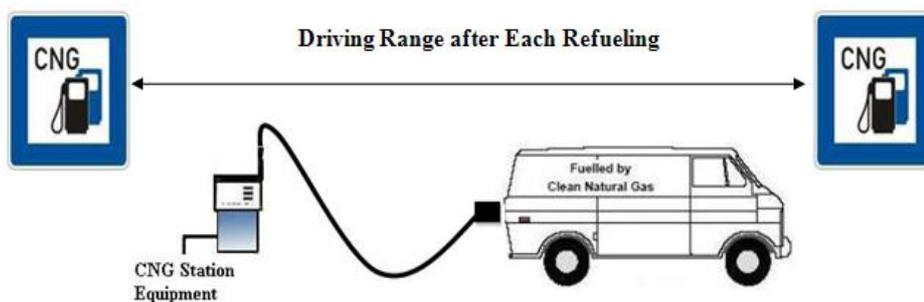
استفاده از خودروهای گازسوز، برای اولین بار در اواسط سال ۱۹۳۰ میلادی در ایتالیا آغاز شد. بطور خاص بعد از بحران انرژی در سال ۱۹۷۰، خودروهای گازسوز به سرعت توسط دولتهای کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه، گسترش و توسعه یافتند. امروزه بیش از ۵/۱ میلیون خودروی گازسوز و نزدیک به ۹۰۰۰ جایگاه سوخت‌گیری در کل جهان وجود دارد [۵۷]. گاز طبیعی به عنوان سوخت در خودروهای مختلفی استفاده می‌شود که عبارتند از: خودروهای شخصی، کامیون‌های مخصوص کار سنگین، کامیون حمل زباله و اتوبوس‌ها. در ایران و در سال ۱۹۷۵ میلادی پروژه خودروهای گازسوز با تبدیل ۱۲۰۰ تاکسی و خودروی شخصی به این نوع خودروها آغاز شد. تا اواخر سال ۲۰۰۷ میلادی تعداد خودروهای گازسوز در ایران هزار دستگاه بوده است. تعداد این خودروها در ایران تا پایان سال ۲۰۰۸ میلادی یک میلیون و تا پایان سال ۲۰۰۹ میلادی ۱/۵ میلیون خودرو بوده است [۵۸]. از مزایای خودروهای گازسوز میتوان به: آلودگی کمتر محیط زیست نسبت به دیگر خودروها، هزینه سوخت کمتر نسبت به بنزین، عدد اکتان بالا و افزایش عمر مفید خودرو، اشاره کرد. همچنین معایب خودروهای گازسوز عبارتند از: هزینه بر بودن و پیچیدگی راه اندازی ایستگاه‌های سوخت‌گیری گاز طبیعی، توان و گشتاور پایین تر نسبت به خودروهای بنزینی و میزان پیمایش کمتر بعد از هر بار سوخت‌گیری نسبت به خودروهای بنزینی. یکی از مهمترین عوامل منفی در رشد و توسعه خودروهای گازسوز، میزان پیمایش پایین این خودروها بعد از هر بار سوخت‌گیری بوده که صنایع گاز طبیعی درصد رفع این عیب مهم می‌باشند.

دو پارامتر بیشترین تاثیر را بر روی میزان پیمایش خودروهای گازسوز دارند: ۱- جرم گاز طبیعی ذخیره شده در مخزن خودرو، ۲- ارزش حرارتی گاز طبیعی.

جرم گاز طبیعی ذخیره شده در مخزن خودرو به عنوان یک پارامتر تاثیرگذار بر روی پیمایش خودرو بوده که برای محاسبه و بررسی شرایط ترمودینامیکی گاز طبیعی بر روی آن، از معادله حالت AGA8

استفاده شده است. ارزش حرارتی سوخت نیز یک پارامتر مهم در میزان انرژی آزاد شده توسط سوخت بوده که اثر مستقیم بر روی میزان پیمایش خودرو دارد.

شرایط ترمودینامیکی گاز طبیعی ذخیره شده در مخزن خودرو (دما و فشار نهایی گاز طبیعی بعد از سوختگیری) و ترکیب گاز طبیعی، از عوامل مهم و تاثیرگذار بر روی جرم و ارزش حرارتی گاز طبیعی بوده، بنابراین تاثیر بسزایی بر روی میزان پیمایش خودروهای گازسوز دارند. شکل (الف-۶)، شماتیکی از تعریف میزان پیمایش را نشان می دهد.

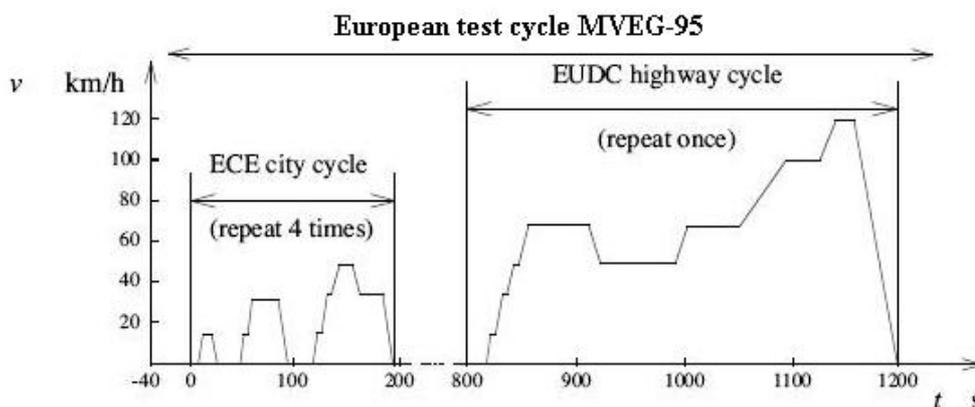


شکل (الف-۶) - شکل شماتیکی از میزان پیمایش یک خودرو گازسوز

برای محاسبه مقدار جرم سوخت مورد نیاز خودرو برای مقدار معینی پیمایش، ابتدا مقدار انرژی مکانیکی مورد نیاز محاسبه شده و سپس با توجه به این انرژی مکانیکی و در نظر گرفتن مقادیر معقولی بازده برای سیستم انتقال قدرت، میزان انرژی که موتور خودرو باید تامین کند، محاسبه خواهد گردید. سپس با توجه به نمودار تجربی بازده تبدیل سوخت موتور مورد بررسی، میزان انرژی سوخت مورد نیاز محاسبه خواهد گردید. با محاسبه ارزش حرارتی سوخت در انتها، می توان میزان جرم سوخت مصرفی را محاسبه نمود.

برای محاسبه مقدار انرژی مکانیکی مورد نیاز خودرو از سیکل های آزمایشی استفاده می شود. این سیکل ها متشکل از پروفیل های استاندارد شده سرعت و ارتفاع از سطح دریا، بوده که برای مقایسه مقدار آلودگی خودروهای مختلف مورد استفاده قرار می گیرند. علاوه بر کاربرد اشاره شده، سیکل های مشابه ای برای محاسبه مصرف سوخت خودروها وجود دارند. در عمل، با استفاده از دینامومتری که بر روی شاسی خودرو قرار گرفته و با شبیه سازی شرایط اولیه برای خودرو، پروفیل سرعت خودرو بدست می آید [۵۹]. سیکل های آزمایشی مختلفی وجود دارند که از معمولی ترین این نوع سیکل ها

می‌توان به سیکل‌های مورد استفاده در ایالات متحده (FTP-75) و سیکل‌های آزمایشی مورد استفاده در قاره اروپا (ECE) اشاره کرد [۵۹]. در سال ۱۹۹۵، با ترکیب سیکل حرکت شهری (ECE) و سیکل حرکت خارج از شهر (EUDC) خودروهای اروپا، سیکل حرکت MVEG-95، توسط کمپانی Motor Vehicle Expert Group برای خودروهای اروپایی ارائه شد [۵۹]. شکل (الف-۷)، سیکل حرکت MVEG-95 را نشان می‌دهد. مشخصات سیکل عبارتند از: طول کل سیکل ۱۱.۴ Km و سرعت متوسط خودرو در داخل شهر ۵.۱۲m/s، خارج شهر ۱۸.۱۴m/s و در حالت کلی ۹.۷۲m/s، می‌باشند. هم‌چنین اثر تغییر ارتفاع از سطح آزاد دریا برای این سیکل محاسبه نشده است.



شکل (الف-۷) - سیکل حرکت MVEG-95

مقدار انرژی مکانیکی مورد نیاز خودرو در حین حرکت، صرف‌گلبه بر سه نیروی مقاوم در حرکت خودرو می‌شود. این نیروها عبارتند از: ۱- نیروی اصطکاک آیرودینامیکی ۲- نیروی اصطکاک چرخ‌ها و ۳- نیروی مقاومت شتاب خودرو. برای اکثر سیکل‌های آزمایشی می‌توان رابطه‌ای تقریبی برای انرژی مورد نیاز خودرو در طی یک فاصله دلخواه بدست آورد. برای سیکل حرکت MVEG-95 رابطه زیر برای مقدار انرژی مکانیکی خودرو در طی مسافت ۱۰۰ Km ارائه شده است [۵۹]:

$$E \approx A_f \cdot C_d \cdot 19 + m_v \cdot C_r \cdot 0.84 + m_v \cdot 0.011 \left(\frac{Mj}{100Km} \right) \quad (\text{الف-۱})$$

که در آن E مقدار انرژی مکانیکی مورد نیاز خودرو، A_f مساحت جلوی خودرو، C_d ضریب درگ خودرو، m_v وزن خودرو، C_r ضریب اصطکاک جاده می‌باشند. با استفاده از رابطه (الف-۱)، انرژی مکانیکی خودرو در طی فاصله ۱۰۰ کیلومتر محاسبه شده، سپس با مشخص بودن سرعت متوسط

خودرو در حین حرکت (سیکل MVEG-95)، می‌توان توان و نیروی مورد نیاز خودرو در طی این فاصله دلخواه را محاسبه نمود.

برای بدست آوردن مقدار جرم سوخت مورد نیاز خودرو، ابتدا لازم است تلفات خودرو در حین حرکت در نظر گرفته شوند. این تلفات عبارتند از: ۱- تلفات ایجاد شده در گیربکس ۲- تلفات ایجاد شده در کلاچ و وسائل کمکی (برای تبدیل انرژی الکتریکی و غیره) و ۳- تلفات ایجاد شده در موتور احتراق داخلی. برای هر یک از تلفات نامبرده شده مقدار قابل قبولی بازده یا توان اتلافی در نظر گرفته شده است.

برای در نظر گرفتن بازده موتور احتراق داخلی، از اطلاعات موتور احتراق داخلی پایه گازسوز EF7، استفاده شده است. موتور احتراق داخلی پایه گازسوز EF7، موتور ملی ایران بوده که با همکاری شرکت ایران خودرو IKCO و شرکت آلمانی FEV در سال ۲۰۰۵ میلادی توسعه و بسط داده شده است.

با در نظر گرفتن اتلافات نامبرده بر روی توان مورد نیاز برای ۱۰۰ کیلومتر، با استفاده از سیکل MVEG-95، توان سوخت مورد نیاز برای ۱۰۰ کیلومتر پیمایش محاسبه می‌شود. دبی جرمی سوخت مورد نیاز برای ۱۰۰ کیلومتر پیمایش از رابطه (الف-۲) محاسبه می‌شود:

$$\dot{m}_f = \frac{P_f}{LHV(T_1 = 25^\circ\text{C})} \quad (\text{الف-۲})$$

که در آن P_f توان سوخت مورد نیاز و LHV ارزش حرارتی پایین سوخت می‌باشند. با مشخص دبی سوخت و با دانستن سرعت متوسط خودرو، جرم سوخت مورد نیاز برای ۱۰۰ کیلومتر پیمایش، از رابطه (الف-۳)، محاسبه می‌شود.

$$m_f = \frac{\dot{m}_f}{\bar{V}} * 10^5 \left(\frac{Kg}{100Km} \right) \quad (\text{الف-۳})$$

که در آن m_f جرم سوخت مورد نیاز در ۱۰۰ کیلومتر پیمایش و \bar{V} سرعت متوسط خودرو می‌باشند. ارزش حرارتی گاز طبیعی تابعی از ترکیب اجزای گاز بوده که با استفاده از روابط گفته شده در فصل دوم، محاسبه شده است.

جرم گاز طبیعی ذخیره شده در مخزن خودرو تابعی از شرایط ترمودینامیکی گاز طبیعی (دما و فشار نهایی) بعد از اتمام فرآیند سوختگیری و ترکیب گاز طبیعی می‌باشد. با مشخص بودن دما و فشار

نهایی گاز طبیعی، چگالی گاز طبیعی با استفاده از معادله حالت AGA8 محاسبه می شود. سپس با فرض اینکه حجم مخزن سوخت خودرو ۷۰ لیتر می باشد، جرم گاز طبیعی ذخیره شده در مخزن از حاصلضرب چگالی گاز طبیعی و حجم مخزن محاسبه می شود.

در نهایت با مشخص بودن جرم گاز طبیعی ذخیره شده در مخزن خودرو و مقدار سوخت مورد نیاز برای ۱۰۰ کیلومتر پیمایش، میزان پیمایش خودرو بعد از هر بار سوختگیری از رابطه (الف-۴) محاسبه می شود:

$$Driving\ Range(Km) = \frac{m}{m_f} * 100 \quad (الف-۴)$$

که در آن m جرم گاز طبیعی ذخیره شده در مخزن و m_f جرم سوخت مورد نیاز در ۱۰۰ کیلومتر پیمایش، می باشند.

جدول (الف-۱)، مشخصات خودرو مورد بررسی را نشان می دهد. با فرض اینکه خودرو مورد نظر دارای وزن ۱۲۰۰ کیلوگرم بوده و با فرض داشتن چهار سرنشین با وزن تقریبی ۷۵ کیلوگرم برای هر سرنشین، در مجموع وزن خودرو برابر ۱۵۰۰ کیلوگرم در نظر گرفته شده است. همچنین اطلاعات مربوط به ضریب درگ، مساحت جلوی خودرو و ضریب اصطکاک جاده نیز در جدول (الف-۱)، آورده شده است. با توجه به خودروهای موجود در ایران، این مقادیر با توجه به مشخصات خودروی سمند انتخاب گردیده است.

جدول (الف-۱) - مشخصات خودرو مورد بررسی

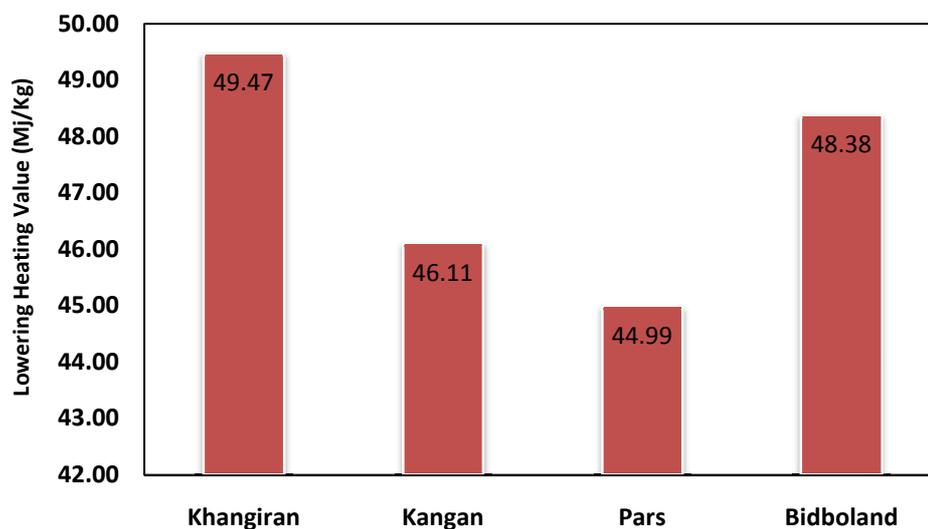
Parameter	$m_v(Kg)$	$A_f \cdot C_d (m^2)$	C_r	$E \left(\frac{Mj}{100Km} \right)$
Value	1500	0.8	0.013	48

جدول (الف-۲)، درصد مولی اجزای گاز طبیعی مناطق مختلف ایران برای محاسبه میزان پیمایش، را نشان می دهد. میزان پیمایش خودرو برای گازهای طبیعی با ترکیبات آورده شده در جدول (الف-۲)، محاسبه شده و تاثیر ترکیب گاز بر روی میزان پیمایش خودرو، بررسی شده است.

جدول (الف-۲)- درصد مولی اجزای گاز طبیعی مناطق مختلف ایران برای محاسبه میزان پیمایش

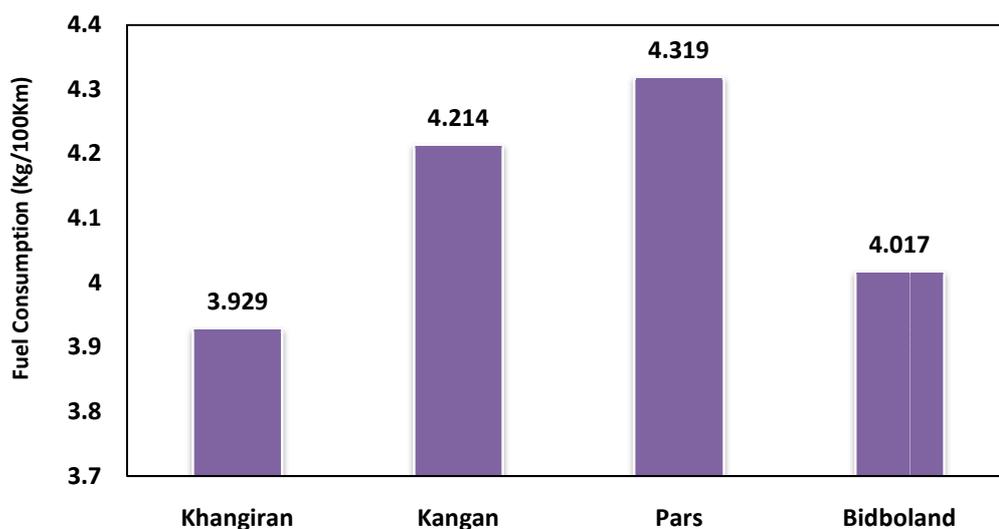
Component	Mole Fraction (%)			
	Khangiran	Kangan	Pars	Bidboland
CH_4	98.6	90.04	87	85.01
C_2H_6	0.59	3.69	5.4	9.38
C_3H_8	0.09	0.93	1.7	3.49
$iso - C_4H_{10}$	0.02	0.2	0.3	0.34
$n - C_4H_{10}$	0.04	0.29	0.45	0.65
$iso - C_5H_{12}$	0.02	0.14	0.13	0.1
$n - C_5H_{12}$	0.02	0.08	0.11	0.09
$n - C_6H_{14}$	0.07	0.14	0.07	0.09
C_7^+	0	0.01	0.03	0
N_2	0.56	4.48	3.1	0.44
CO_2	0	0	1.85	0.41

نمودار (الف-۱)، ارزش حرارتی پایین جرمی گاز طبیعی مناطق مختلف ایران را در دما و فشار مرجع (دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و فشار یک اتمسفر) نشان می‌دهد. با دقت در نمودار (الف-۱)، متوجه می‌شویم که گاز پالایشگاه خانگیران دارای بیشترین و گاز منطقه پارس دارای کمترین ارزش حرارتی جرمی می‌باشند.



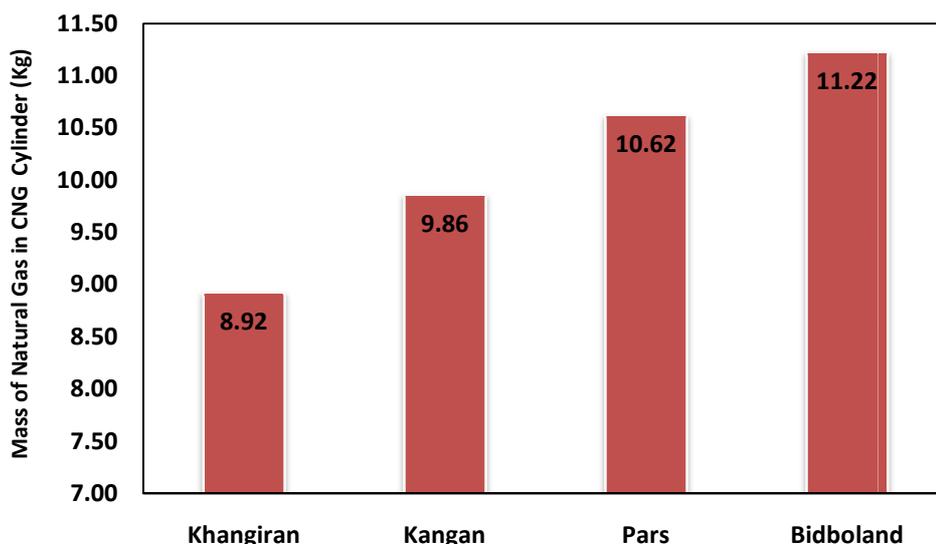
نمودار (الف-۱)- ارزش حرارتی جرمی گاز طبیعی مناطق مختلف ایران برای محاسبه میزان پیمایش

نمودار (الف-۲)، مقدار جرم مورد نیاز خودرو مورد بحث را در ۱۰۰ کیلومتر پیمایش و برای گازهای مناطق مختلف ایران، نشان می‌دهند. در نمودار (الف-۲)، حالت کلی و سرعت متوسط خودرو 35Km/h یا 9.72m/s می‌باشد. چنانچه مشاهده می‌شود گاز منطقه پارس دارای بیشترین و گاز پالایشگاه خانگیران دارای کمترین مقدار جرم مورد نیاز برای ۱۰۰ کیلومتر پیمایش در هر حالتی می‌باشند. این بدان دلیل است که گاز منطقه پارس دارای کمترین و گاز منطقه خانگیران دارای بیشترین ارزش حرارتی می‌باشند



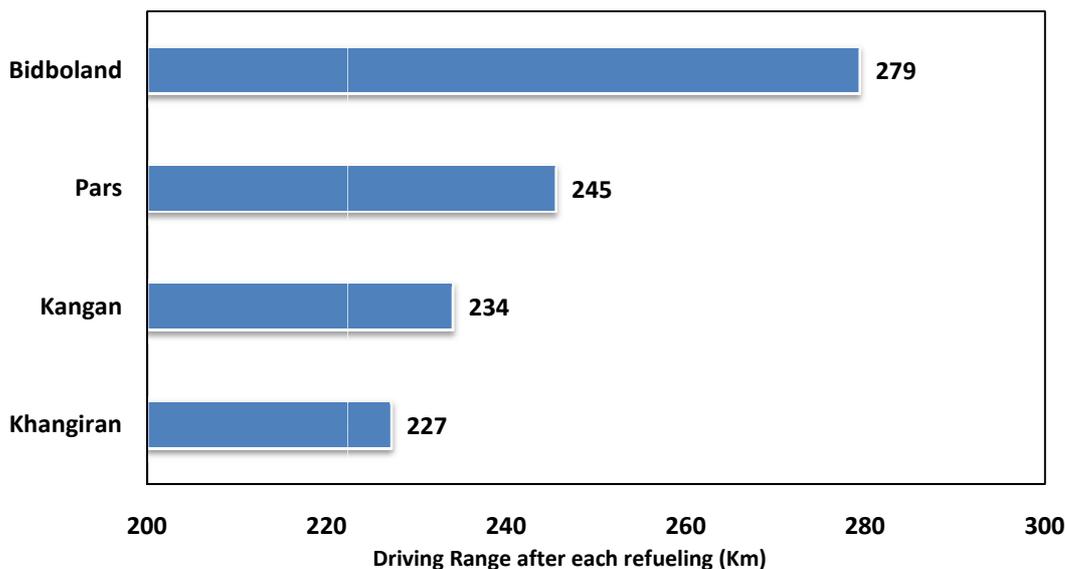
نمودار (الف-۲)- مقدار جرم سوخت مورد نیاز برای ۱۰۰ کیلومتر پیمایش و برای گاز طبیعی مناطق مختلف

نمودار (الف-۳)، جرم گاز طبیعی را برای شرایط ترمودینامیکی مبنا (دمای ۳۴۰ کلوین و فشار ۲۰ مگاپاسکال) و برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران نشان می‌دهد. با توجه به نمودار (الف-۳)، خودرویی که با گاز منطقه بیدبلند اقدام به پرکردن مخزن نماید، بیشترین مقدار جرم گاز را در مخزن ذخیره خواهد نمود در صورتی که با گاز منطقه خانگیران کمترین دریافتی سوخت را خواهد داشت. اختلاف این دو بیشتر از ۲۰٪ بوده که قابل ملاحظه می‌باشد.



نمودار (الف-۳) - مقدار جرم گاز طبیعی ذخیره شده در مخزن خودرو و برای مناطق مختلف

با مشخص بودن جرم گاز طبیعی ذخیره شده در مخزن و جرم مورد نیاز خودرو در ۱۰۰ کیلومتر پیمایش، میزان پیمایش خودرو بعد از هر بار سوختگیری محاسبه می شود. نمودار (الف-۴)، میزان پیمایش بعد از هر بار سوختگیری برای خودرو مورد بحث و برای گازهای طبیعی مناطق مختلف ایران نشان می دهد. در نمودار (الف-۴)، سرعت متوسط خودرو 35Km/h یا 9.72m/s می باشد. با توجه به نمودار (الف-۴)، گاز منطقه بید بلند دارای بیشترین مقدار پیمایش و گاز منطقه خانگیران دارای کمترین مقدار پیمایش بعد از هر بار سوخت گیری می باشند. اختلاف میزان پیمایش بین بیشترین و کمترین منطقه، ۵۲ کیلومتر بوده که مقدار قابل ملاحظه ای می باشند. علت افزایش میزان پیمایش برای گاز منطقه بیدبلند به بیشتر بودن جرم گاز طبیعی ذخیره شده در مخزن آن بر می گردد.



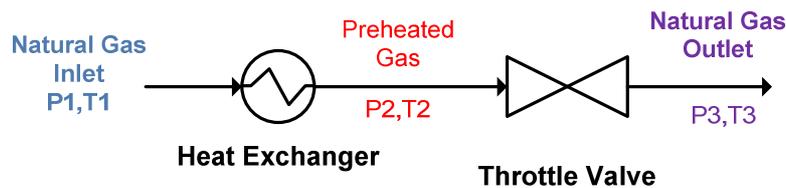
نمودار (الف-۴) - میزان پیمایش خودرو برای گاز طبیعی مناطق مختلف ایران

الف-۲-۲- قابلیت کاردهی و کار خالص خروجی در ایستگاه های تقلیل فشار

گاز طبیعی در خطوط انتقال دارای فشار نسبتاً بالایی بین ۵ تا ۷ مگاپاسکال می باشد. برای اینکه گاز طبیعی به دست مصرف کننده برسد، فشار آن باید کاهش پیدا کند. اولین مرحله از فرآیند فشارشکنی در ایستگاههای تقلیل فشار برون شهری انجام شده و فشار گاز طبیعی تا حدود ۱/۵ تا ۲ مگاپاسکال کاهش پیدا می کند. سپس فشار گاز طبیعی در ایستگاههای تقلیل فشار درون شهری حدوداً تا فشار ۰/۴ مگاپاسکال کاهش پیدا می کند. گاز طبیعی در هنگام ورود به ایستگاه در فشار بالا دارای قابلیت کاردهی بالایی می باشد اما در حین فرآیند فشارشکنی در شیر اختناق عملاً کار مفیدی انجام نشده و تمامی این قابلیت کاردهی از بین می رود. یکی از راههای تولید کار خالص در ایستگاههای تقلیل فشار، استفاده از توربین های انبساطی می باشد. با استفاده از توربین انبساطی علاوه بر اینکه فشار گاز طبیعی کاهش پیدا می کند، مقدار قابل توجهی کار خالص نیز تولید می شود.

در این قسمت، ابتدا میزان قابلیت کاردهی یا نرخ نابودی انرژی در ایستگاه های تقلیل فشار بررسی شده است. سپس با استفاده از توربین های انبساطی کار خالص تولید شده در ایستگاه های تقلیل فشار گاز طبیعی محاسبه شده است. در نهایت تاثیر ترکیب گاز طبیعی بر روی قابلیت کاردهی و میزان کار خالص خروجی در ایستگاه های تقلیل فشار گاز طبیعی، مورد بررسی قرار گرفته است.

شکل (الف-۸)، فرآیندهای صورت گرفته در یک ایستگاه تقلیل فشار گاز طبیعی با شیر اختناق را نشان می دهد. گاز طبیعی در دمای محیط و با فشار بالا وارد ایستگاه شده (نقطه ۱)، سپس در فرایند فشار ثابت پیش گرم شده و دمای آن افزایش پیدا می کند (نقطه ۲). هدف از پیش گرم کردن گاز ورودی به شیر اختناق جلوگیری از تشکیل هیدرات های گازی است که باعث تشکیل رسوب در خطوط انتقال گاز و مسدود شدن آنها می شود. در نهایت فشار گاز طبیعی با عبور از شیر اختناق کاهش یافته و از ایستگاه خارج می شود.



شکل (الف-۸) - فرآیندهای انجام شده در یک ایستگاه تقلیل فشار با شیر اختناق

قانون اول و دوم ترمودینامیک برای فرآیند SSSF، فشارشکنی در شیر اختناق به صورت زیر نوشته می شوند:

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{m} \left(h_2 + \frac{V_2^2}{2} + gz_2 \right) - \dot{m} \left(h_3 + \frac{V_3^2}{2} + gz_3 \right) \quad (\text{الف-۹})$$

$$\dot{S}_{gen} = \dot{m}s_3 - \dot{m}s_2 \geq 0 \quad (\text{الف-۱۰})$$

جائیکه در رابطه (الف-۹)، \dot{Q} گرما، \dot{W} کار، h انتالپی، \dot{m} دبی جرمی، V سرعت و z ارتفاع می باشند. با صرف نظر از انرژی جنبشی و پتانسیل و با توجه به اینکه کار خالصی صورت نگرفته و در فرآیند فشارشکنی گرمایی به سیستم وارد یا از آن خارج نشده است، قانون اول به شکل ساده زیر در می آید:

$$h_2 = h_3 \quad (\text{الف-۱۱})$$

اگرژی برای یک جریان به صورت زیر تعریف می شود:

$$ex = h - h_0 - T_0(s - s_0) \quad (\text{الف-۱۲})$$

پانویس ۰، برای حالت مرجع بوده که شرایط دما و فشار آن به صورت زیر فرض شده است:

$$T_0 = 25^\circ\text{C}, P_0 = 101.325 \text{ Kpa} \quad (\text{الف-۱۳})$$

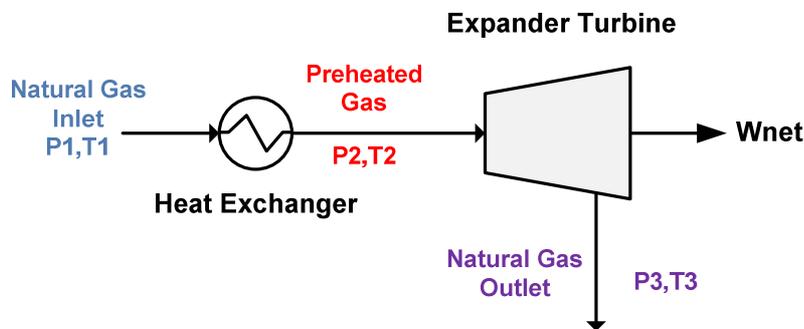
ماکزیمم کار مفید برای فرآیند فشارشکنی مورد نظر، به صورت زیر محاسبه می شود :

$$W_{rev} = \dot{m}(ex_2 - ex_3) \quad (\text{الف-۱۴})$$

با استفاده از رابطه (الف-۱۱) و با توجه به تعریف اگزرژی در رابطه (الف-۱۳)، ماکزیمم کار مفید در فرآیند فشارشکنی در شیر اختناق به صورت زیر محاسبه می شود:

$$W_{rev} = \dot{m}(-T_0(s_2 - s_3)) \quad (\text{الف-۱۵})$$

شکل (الف-۹)، فرآیندهای صورت گرفته در یک ایستگاه تقلیل فشار گاز طبیعی با استفاده از توربین انبساطی را برای تولید کار خالص در حین فرآیند فشارشکنی، نشان می دهد.



شکل (الف-۹)- فرایندهای انجام شده در یک ایستگاه تقلیل فشار با توربین انبساطی

قانون اول برای فرآیند SSSF، فشارشکنی در توربین انبساطی مانند رابطه (الف-۹) می باشد. با صرفنظر از انرژی جنبشی و پتانسیل و با فرض آیاباتیک بودن فرآیند انجام شده در توربین، قانون اول به شکل ساده زیر در می آید :

$$\dot{W}_{net} = \dot{m}(h_2 - h_3) \quad (\text{الف-۱۶})$$

با استفاده از رابطه (الف-۱۶)، کار خالص انجام شده ضمن فرآیند فشارشکنی محاسبه می شود. می توان توربین انبساطی را به صورت آیزنتروپیک فرض کرده یا برای آن بازده آیزنتروپیک تعریف کرد. بازده آیزنتروپیک (بازده قانون دوم) توربین های انبساطی معمولاً بین ۸۴ تا ۸۶٪ می باشند که در اینجا، ۸۵٪ در نظر گرفته شده است. بازده آیزنتروپیک توربین انبساطی، به صورت زیر تعریف می شود:

$$\eta_{TEEx} = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_{3s}} \quad (\text{الف-۱۷})$$

در ایستگاههای تقلیل فشار گاز طبیعی در ایران گاز در فشاری بین 550-1000 Psi (3.74-6.8MPa) و در دمای محیط وارد ایستگاه می شود. سپس گاز طبیعی پیش گرم شده و با عبور از شیر اختناق فشار آن تا 250 Psi (1.7MPa)، کاهش پیدا می کند. دمای خروجی از شیر اختناق معمولاً ۵ درجه بیشتر از دمای هیدراته شدن گاز طبیعی در شرایط خروجی از شیر اختناق می باشد. با توجه به شکل های (۵-۸) و (۵-۹)، شرایط ترمودینامیکی گاز طبیعی در نقاط مختلف ایستگاه به صورت زیر می باشد:

$$\text{Pointe 1: } \begin{cases} P_1 = 3.74 - 6.8 \text{ MPa} \\ T_1 = \text{Ambient Temperature} \end{cases} \quad \text{Pointe 2: } \begin{cases} P_1 = 3.74 - 6.8 \text{ MPa} \\ T_2 = ? \end{cases}$$

$$\text{Pointe 3: } \begin{cases} P_3 = 1.7 \text{ MPa} \\ T_3 = T_{Hydrate} + 5 \end{cases}$$

با توجه به شرایط ایستگاه، دما در نقطه ۲، یعنی دمای پیش گرم کردن گاز طبیعی مجهول بوده که بسته به نوع فرآیند انجام شده در ایستگاه محاسبه می شود.

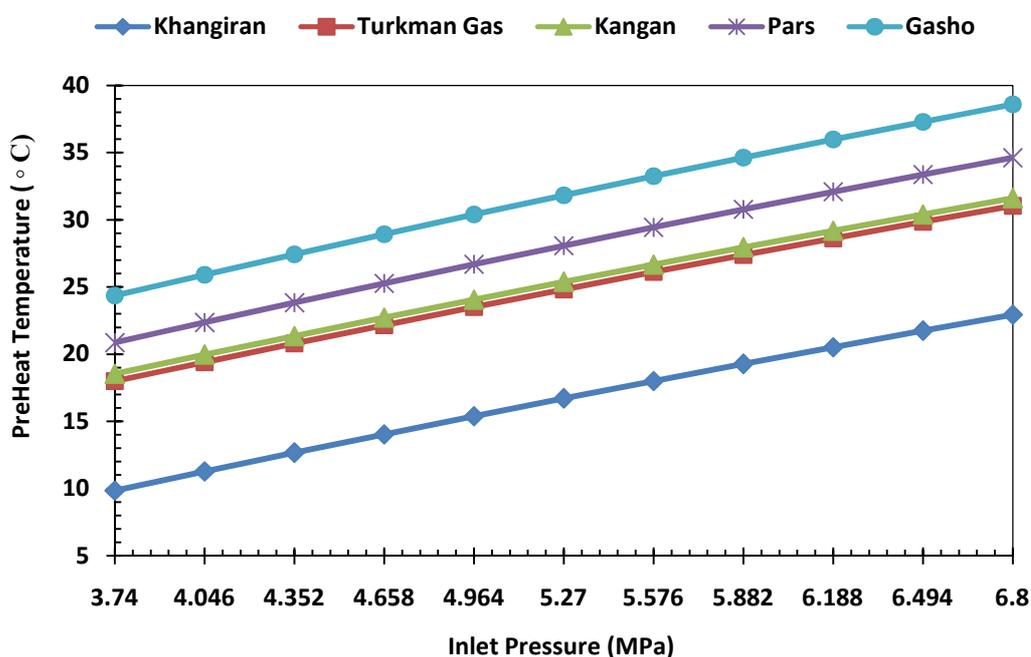
برای محاسبه انرژی گاز طبیعی در فرآیند فشارشکنی در شیر اختناق ابتدا باید دمای پیش گرم کردن گاز طبیعی را محاسبه کنیم. در این حالت با مشخص بودن دما، فشار و کسر مولی اجزای گاز طبیعی در خروجی ایستگاه یعنی نقطه ۳، با استفاده از معادله حالت AGA8، آنتالپی محاسبه می شود. از طرفی با توجه به رابطه (الف-۱۱)، فرآیند فشارشکنی در شیر اختناق یک فرآیند آنتالپی ثابت می باشد. بنابراین در نقطه ۲، فشار، کسر مولی اجزاء و آنتالپی موجود می باشند و با استفاده از سعی و خطا دمای نقطه ۲ محاسبه می گردد:

$$h_m(T_2, P_2) = h_m(T_3, P_3) \Rightarrow T_2 = \text{Calculated}$$

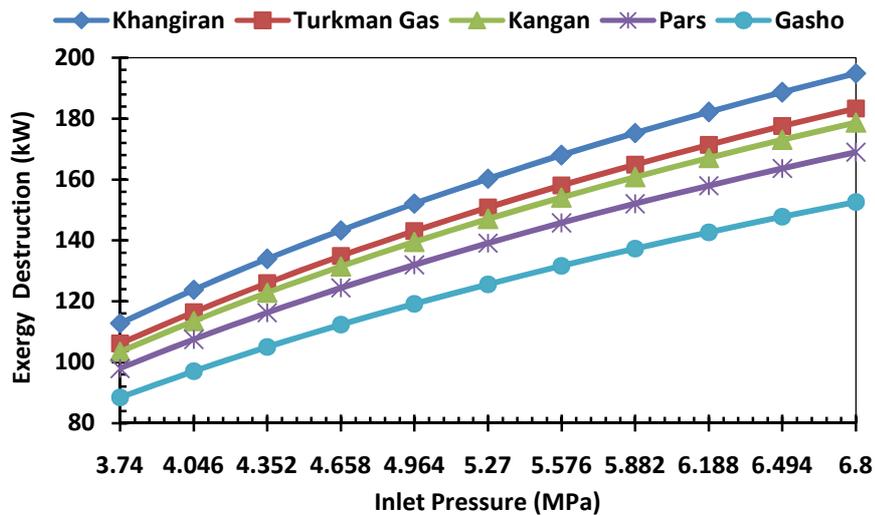
با مشخص شدن دما در نقطه ۲، با استفاده از معادله حالت AGA8، آنتروپی برای نقاط ۲ و ۳ محاسبه می شود. در نهایت انرژی گاز طبیعی با استفاده از معادله (الف-۱۵) محاسبه شده است. نمودار (الف-۵)، دمای پیش گرم کردن گاز طبیعی ورودی به ایستگاه را بر حسب فشار ورودی به ایستگاه و برای گاز طبیعی مناطق مختلف ایران نشان می دهد. با توجه به نمودار (الف-۵)، با کاهش درصد متان در اجزای گاز طبیعی، دمای پیش گرم کردن افزایش می یابد. اختلاف دمای پیش گرم

کردن برای گاز طبیعی با درصد متان ۷۹٪ بین ۱۴ تا ۱۵ درجه بیشتر از گاز طبیعی با درصد متان ۹۸٪ بوده که نشان دهنده تاثیر بسیار بالای ترکیب گاز طبیعی در محاسبات، می باشد. همچنین با افزایش فشار ورودی به ایستگاه نیز دمای پیش گرم کردن افزایش پیدا کرده که این افزایش برای گازهای مختلف روند یکسانی دارد.

نمودار (الف-۶)، اگزرژی گاز طبیعی را برای فرآیند فشارشکنی در شیر اختناق بر حسب فشار ورودی به ایستگاه و برای گاز طبیعی مناطق مختلف نشان می دهد. با توجه به نمودار (الف-۶)، با کاهش درصد متان در اجزای گاز طبیعی، اگزرژی گاز طبیعی کاهش پیدا می کند. همچنین با افزایش فشار، اگزرژی افزایش پیدا کرده که برای گاز طبیعی مناطق مختلف تاثیر یکسانی دارد. با توجه به نمودار (الف-۶)، برای دبی جرمی واحد (1Kg/s)، اختلاف بین اگزرژی گاز طبیعی بین گاز منطقه خانگیران با درصد متان ۹۸٪ و گاز طبیعی منطقه قشو با درصد متان ۷۹٪ بین ۲۴ تا ۴۲ کیلو وات می باشد. به عبارت دیگر با کاهش ۱۹٪ متان در اجزای گاز طبیعی، اگزرژی بین ۲۲ تا ۲۵٪ کاهش پیدا می کند.

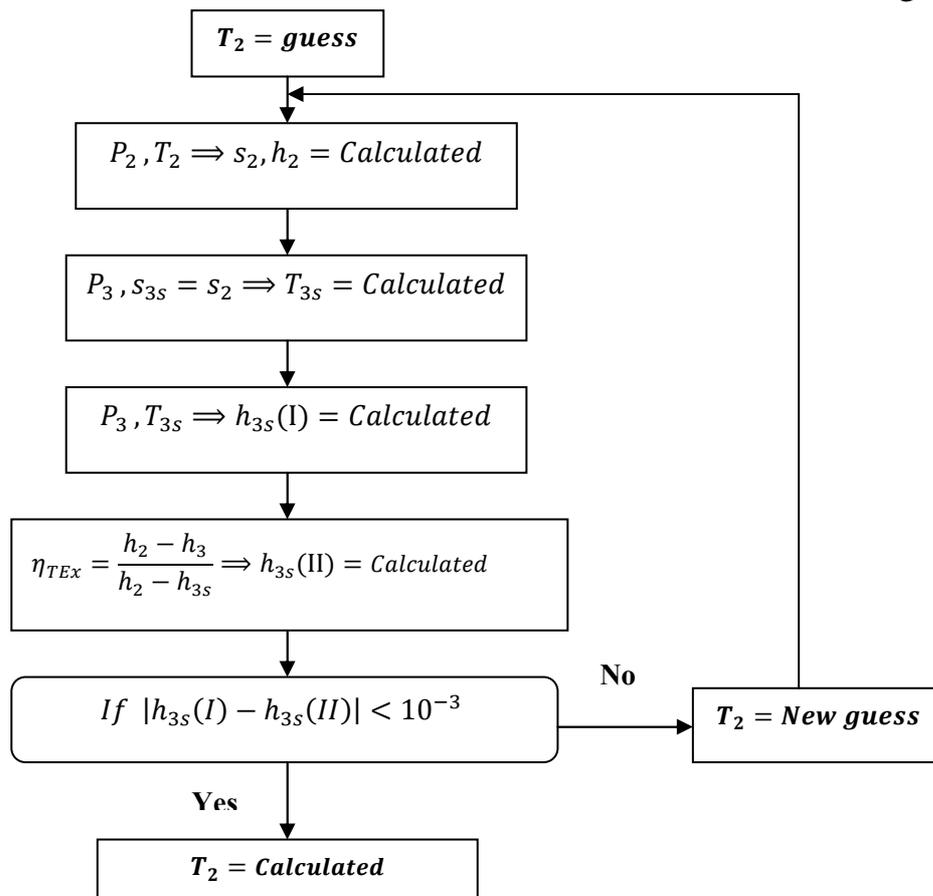


نمودار (الف-۵) - دمای پیش گرم کردن گاز طبیعی بر حسب فشار ورودی به ایستگاه تقلیل فشار با شیر اختناق و برای گاز طبیعی مناطق مختلف



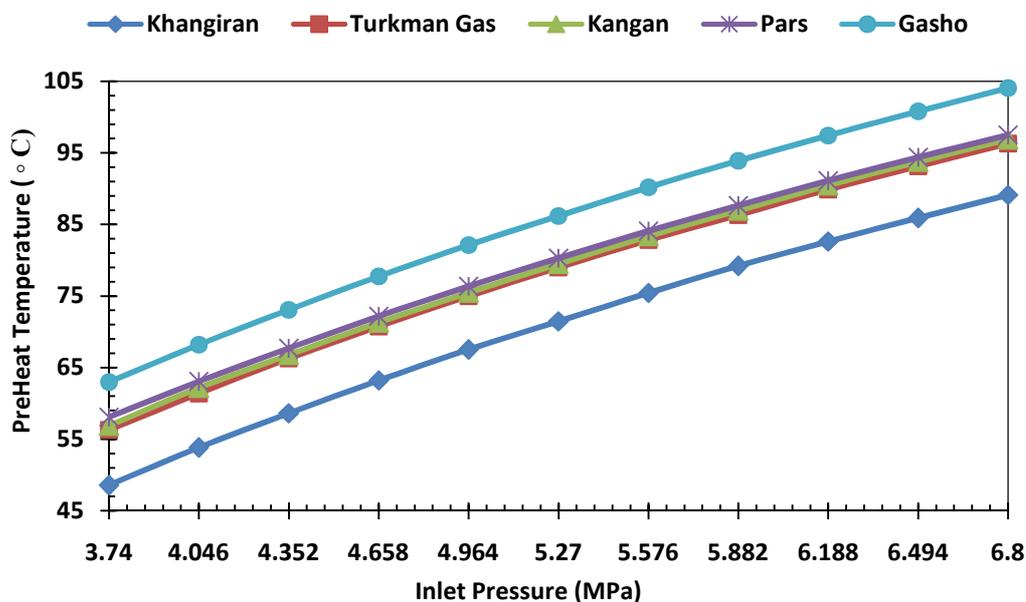
نمودار (الف-۶) - انگرژی گاز طبیعی بر حسب فشار ورودی به ایستگاه و برای گاز طبیعی مناطق مختلف (دبی جرمی واحد)

برای محاسبه کار خالص خروجی، ابتدا باید دمای پیش گرم کردن گاز طبیعی یا دمای ورودی به توربین انبساطی، محاسبه شود. شکل (الف-۱۰)، روند محاسبه دمای پیش گرم کردن گاز طبیعی را نشان میدهد:



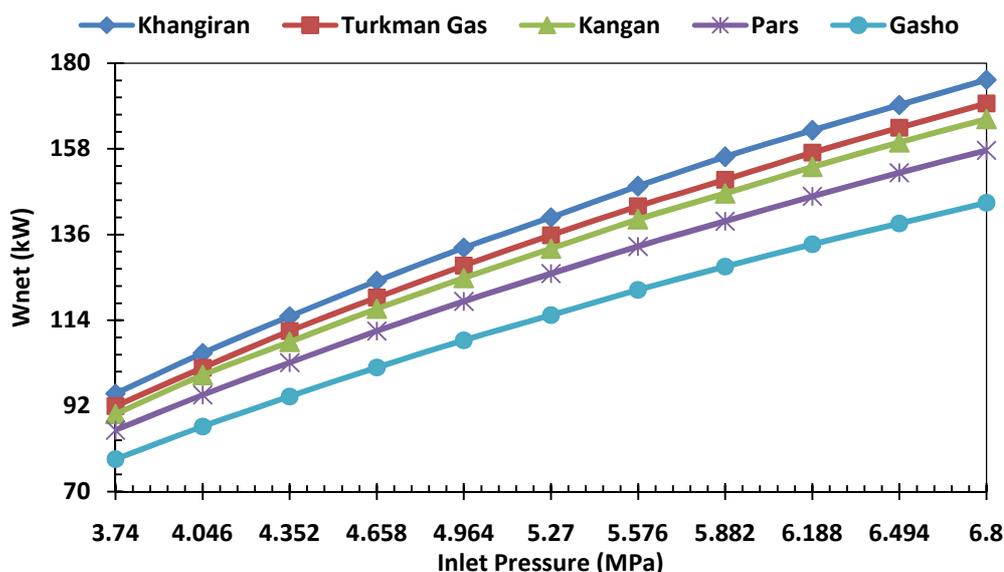
شکل (الف-۱۰) - نمودار محاسبه دمای پیش گرم کردن گاز طبیعی در ایستگاه تقلیل فشار با توربین انبساطی

بعد از محاسبه دمای پیش گرم کردن (نقطه ۲)، با استفاده از رابطه (الف-۱۶)، کار خالص خروجی در ایستگاه تقلیل فشار محاسبه می گردد. نمودار (الف-۷)، دمای پیش گرم کردن گاز طبیعی در ایستگاه تقلیل فشار با توربین انبساطی را بر حسب فشار ورودی به ایستگاه و برای گاز طبیعی مناطق مختلف نشان می دهد. با توجه به نمودار (الف-۷)، با کاهش درصد متان، دمای پیش گرم کردن گاز طبیعی افزایش پیدا کرده است. با کاهش ۱۹٪ متان در اجزای گاز طبیعی دمای پیش گرم کردن گاز طبیعی بین ۱۴/۵ تا ۱۵ درجه افزایش پیدا کرده است. همچنین برای دستیابی به کار خالص خروجی، گاز طبیعی باید تا درجه حرارت بالاتری نسبت به حالتی که از شیر اختناق برای فشارشکنی استفاده می کنیم، گرم شود. این افزایش حرارتی بسته به نوع گاز طبیعی و فشار ورودی، بین ۳۵ تا ۱۱۰ درجه می باشد.



نمودار (الف-۷) - دمای پیش گرم کردن گاز طبیعی بر حسب فشار ورودی به ایستگاه تقلیل فشار با توربین انبساطی و برای گاز طبیعی مناطق مختلف

نمودار (الف-۸)، کار خالص خروجی بدست آمده از توربین انبساطی را بر حسب فشار ورودی به ایستگاه و برای گاز طبیعی مناطق مختلف نشان می دهد. با توجه به نمودار (الف-۸)، با کاهش درصد متان در اجزای گاز طبیعی، کار خالص خروجی نیز کاهش پیدا کرده است. بطوریکه با کاهش ۱۹٪ متان در اجزای گاز طبیعی کار خالص بین ۱۷ تا ۱۸٪ کاهش پیدا می کند. همچنین با افزایش فشار ورودی به ایستگاه، کار خالص خروجی افزایش پیدا می کند. این افزایش برای گازهای طبیعی مختلف روند یکسانی دارد.



نمودار (الف-۸) - کار خالص خروجی بر حسب فشار ورودی به ایستگاه تقلیل فشار با توربین انبساطی و برای گاز طبیعی مناطق مختلف (دبی جرمی واحد)

مراجع

- [1] Gallagher James E. *Natural gas measurement handbook*. Copyright by Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 2006.
- [2] Sengers J.V., Kayser R.F., Perers C.J., White H.J. *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*. ELSEVIER, 2000.
- [3] Redlich, O., Kwong, J.N.S. *On the thermodynamics of solutions: V. An equation of state: Fugacities of gaseous solutions*. Chem. Rev. 1949, 44, 233–244.
- [4] Soave, G. *Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state*. Chem. Eng. Sci. 1972, 27, 1197–1203.
- [5] Peng, D.-Y., Robinson, D.B. *A new two-constant equation of state*. Ind. Eng. Chem. Fundam, 1976, 15, 59–64.
- [6] Valderrama J. O. *A generalized Patel-Teja equation of state for polar and non-polar fluids and their mixtures* J. Chem. Eng. Japan 23, 1990, 87-91.
- [7] McCarty. R. D. *Extended Corresponding States as a Tool for the Prediction of the Thermodynamic Properties of Mixtures*. International Journal of Thermophysics, Vol. 7, No. 4, 1986.
- [8] Estela-Uribe J.F., Trusler J.P.M. *Extended corresponding states equation of state for natural gas systems*. Fluid Phase Equilibria 183–184 (2001) 21–29.

- [9] Estela-Uribe J.F., De Mendoza A., Trusler J.P.M. *Extended corresponding states model for fluids and fluid mixtures II. Application to mixtures and natural gas systems.* Fluid Phase Equilibria 216 (2004) 59–84.
- [10] Jaeschke, M., Audibert, S., van Caneghem, P., Humphreys, A.E., Janssen-van Rosmalen, R., Pellei, Q., Michels, J.P., Schouten, J.A., ten Seldam, C.A., *MGERG-88. High accuracy compressibility factor for natural gases and similar mixtures by use of a truncated virial equation.* GERG Technical Monograph, vol. TM2. 1989.
- [11] Kunz, O.; Klimeck, R.; Wagner, W.; Jaeschke, M. *The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures.*; Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 6, No. 557; VDI Verlag.
- [12] Neubauer B., Tavitian B. , Boutin A., Ungerer P. *Molecular simulations on volumetric properties of natural gas.* Fluid Phase Equilibria 161,1999. 45–62.
- [13] Elsharkawy A.D, Yousef S. Kh. Hashem S., and Alikhan A.A. *Compressibility Factor for Gas Condensates.* Energy & Fuels 2001, 15, 807-816.
- [14] Elsharkawy A.M. *Efficient methods for calculations of compressibility, density and viscosity of natural gases.* Fluid Phase Equilibria 218 ,2004, 1–13.
- [15] Wendland, M.; Saleh, B.; Fischer, J. *Accurate Thermodynamic Properties from the BACKONE Equation for the Processing of Natural Gas.* Energy Fuels, 2004, 18, 938-951.
- [16] Nasrifar Kh., Bolland O. *Prediction of thermodynamic properties of natural gas mixtures using 10 equations of state including a new cubic two-constant equation of state.* Journal of Petroleum Science and Engineering 51 (2006) 253–266.
- [17] Martinez S. A., Hall R. K., *Thermodynamic Properties of Light Synthetic Natural Gas Mixtures Using the RK-PR Cubic Equation of State.* Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 3684-3692.
- [18] AGA8-DC92 EoS. *Compressibility and super compressibility for natural gas and other hydrocarbon gases, Transmission Measurement Committee Report No. 8,* AGA Catalog No. XQ 1285, Arlington,VA,1992.
- [19] ISO-12213-2. *Natural gas- Calculation of compression factor-Part 2: Calculation using molar-composition analysis,* ISO, Ref. No. ISO- 12213-2:1997(E).
- [20] Steven. C., Chapra, Raymond. P. *Numerical method for engineers.* McGraw -Hill, 2005.
- [21] Winterbone D. E . *Advanced Thermodynamics for Engineers.* A member of the Hodder Headline Group ,1997.

- [22] Marić I. *A procedure for the calculation of the natural gas molar heat capacity, the isentropic exponent, and the Joule–Thomson coefficient*. Flow Measurement and Instrumentation 18 (2007) 18–26.
- [23] DIPPR® 801. *Evaluated standard thermophysical property values*. Design Institute for Physical Properties. Sponsored by AIChE. 2004.
- [24] Marić I, Galović A, Šmuc T. *Calculation of natural gas isentropic exponent*. Flow Measurement and Instrumentation 2005;16(1):13–20.
- [25] Marić I. *The Joule–Thomson effect in natural gas flow-rate measurements*. Flow Measurement and Instrumentation 2005;16:387–95.
- [26] Barry Alpha O., Kallagulne Serge C., Ramalho Rubens S., *Ternary System Methane-Carbon Dioxide-Hydrogen Sulfide. Excess Enthalpy Data by Flow Calorimetry*. J. Chem. Eng. Data 1983, 28, 375-381.
- [27] Ashton G.J. , Haselden G.G. *Measurements of enthalpy and phase equilibrium for simulated natural gas mixtures and correlation of the results by a modified Starling equation* , CRYOGENICS. JANUARY 1980,41-47.
- [28] Grini Per G., Owren Geir A., Mæhlum Harald. *Isobaric enthalpy increment and isenthalpic Joule–Thomson effect measurements on synthetic gas containing binary, or ternary mixtures of methane, ethane, propane, and nitrogen*. J. Chem. Thermodynamics 1998, 30, 1011-1027.
- [29] Setzmann, U., Wagner W. *.A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa..* J. Phys. Chem. Ref. Data, 1991, 20(6), pp. 1061-1155.
- [30] ISO 6976 International Standard. *Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition*, 1997.
- [31] ASTM D 3588-89. *Calculating heat value, compressibility factor, relative density (specific gravity) of gaseous fuels*. Am. Soc. Test. Mater., Philadelphia, PA, 1989.
- [32] Davy, H. The Bakerian Lecture, *On Some of the Combinations of Oxymuriatic Gas & Oxygen, and on the Chemical Relations of these Principles to Inflammable Bodies* .Philos. Trans. R. Soc. London, 101, part I, 1-35, 1811.
- [33] Hammerschmidt, E. G. *Formation of Gas Hydrate in Natural Gas Transmission Lines* , Ind. Eng. Chem. 26(8), pp.851-855, 1934.
- [34] Sloan, E. D. *Clathrate Hydrate of Natural Gases*, 2nd edition, Marcel Dekker, Inc. 1998.
- [35] Van der Waals, J. H., and Platteeuw, J.C. *Clathrate Solutions*, Adv. Chem. Phys., 2, pp. 1-57, 1959.

- [36] Muller, H. R. Von Stackelberg, M. Naturwiss, 39, 20, 1954.
- [37] Ripmeester, J. A. Tse, J. A. Ratcliffe, C. I., Powell, B. M., Nature, 325, 135, 1987.
- [38] Avlonitis, D. Danesh, A. & Todd, A. C. *Prediction of VL & VLL Equilibria of Mixture Containing Petroleum Reservoir Fluids & Methanol with a Cubic EOS*. Fluid Phase Equilibria, vol. 94, pp. 181-216, 1994.
- [39] Parish, W. R., Prausnitz, *Dissociation Pressure of Gas Hydrate Formed by Gas Mixture*. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., vol. 11, no. 1, 1972.
- [40] Klauda Jeffery B. , Sandler Stanley I. *A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria*, Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 3377-3386.
- [41] Whitson Curtis H., *PHASE BEHAVIOR*, First Printing Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME Society of Petroleum Engineers Inc. Richardson, Texas 2000.
- [42] MCELROY P. J., BATTIN R., DOWD M. K. *Compression-factor measurements on methane, carbon dioxide, and (methane+ carbon dioxide) using a weighing method*. J. Chem. Thermodynamics 1989, 21, 1287-1300.
- [43] Staby A., Mollerup Jorgen M. *Measurement of the Volumetric Properties of a Nitrogen-Methane-Ethane Mixture at 275, 310, and 345 K at Pressures to 60 MPa*. J. Chem. Eng. Data 1991, 36, 09-91.
- [44] Capla L., Buryan P., Jedelský J., Rottner M., Rottner M., Linek J. *Isothermal PVT measurements on gas hydrocarbon mixtures using a vibrating-tube apparatus*. J. Chem. Thermodynamics 2002, 34, 657–667.
- [45] Patil P., Ejaz S., Atilhan M., Cristancho D., Holste J., R. Hall K. *Accurate density measurements for a 91% methane natural gas-like mixture*. J. Chem. Thermodynamics 39 (2007) 1157–1163.
- [46] Hwang C.-A., Simon P. P., Hou H., Hall K. R., J. C. Holste and K. N. Marsh. *Burnett and pycnometric (p,V ,T) measurements for natural gas mixtures*. J. Chem. Thermodynamics 1997, 29, 1455-1472.
- [47] Ernst G., Keil B, Wirbser H., Jaeschke M. *Flow-calorimetric results for the massic heat capacity cp and the Joule–Thomson coefficient of CH4, of .0.85 CH4+0.15 C2H6, and of a mixture similar to natural gas*. J. Chem. Thermodynamics 2001, 33, 601–613.
- [48] Barreau A., Janneteau P., Gaillard K. *Isobaric heat capacity of natural gases. Measurements and modeling*. Fluid Phase Equilibria 127 ,1997, 155-171.
- [49] MAYRATH J. E., MAGEE J. W. *Measurements of molar heat capacity at constant volume: $C_{vm}\{xCH_4+(1-x)C_2H_6\}$* . J Chem. Thermodynamics 1989, 21. 499-513.

- [50] Trusler, J.P.M. , Zarari, M.P,1995. *Second and third acoustic virial coefficients of methane at temperatures between 125 K and 375 K. J. Chem. Thermodynamics*, 16,PP. 660-667.
- [51] Trusler J. P. M. *The speed of sound in (0.8CH₄+0.2C₂H₆) at temperature between 200 K and 375 K. J. Chem. Thermodynamics*, 1994, 26, pp. 751-763
- [52] Costa Gomes M. F., Trusler J. P. M. *The speed of sound in two methane-rich gas mixtures at temperatures between 250K and 350K and at pressures up to 20 MPa. J. Chem. Thermodynamics* 1998, 30, 1121-1129.
- [53] Estela-Uribe J.F, Trusler J.P.M, Chamorro C.R., Segovia J.J., Martin M.C., Villamanan M.A. *Speeds of sound in $\{(1 - x)CH_4 + xN_2\}$ with $x = (0.10001, 0.19999, \text{and } 0.5422)$ at temperatures between 170 K and 400 K and pressures up to 30 MPa. J. Chem. Thermodynamics* 38, 2006, 929–937.
- [54] Day C., Stephan M., Oellrich L. R., *A new flow calorimeter for the measurement of the isobaric enthalpy increment and the insenthalpic Joule_Thomson effect Results for methane and "methane-ethane*, J. Chem. Thermodynamics ,1997,29,949-971.
- [55] National Institute of Standards and Technology (NIST).available at: <http://www.nist.gov>
- [56] National Iran Gas Company website available at: <http://www.NIGC.ir>
- [57] IANGV, 2006a. Latest International NGV Statistics: <http://www.iangv.org/content/view/17/35/>.
- [58] IANGV, Iran – Natural Gas Vehicle Country Report Update Sept 2006, Written by Iranian Fuel Conservation Organization (IFCO), <http://www.iangv.org/tools-resources/ngvs-by-country/iran.html>
- [59] Guzzella, L., Sciarretta, A. *Vehicle propulsion systems modeling and optimization* . 2nd. Ed, Springer Verlag (2007).

Abstract

In this study, thermodynamic properties of natural gas have been calculated using AGA8 Equation of State (EOS). Natural gas is a mixture of different gases with various properties, natural gas properties strongly influence properties of its component. Therefore, as composition of natural gas changing, natural gas thermodynamic properties are changed as well. In order to calculate the thermodynamic properties of natural gas, we need to have the equation of state to calculate thermodynamic properties of natural gas according to its components. AGA8 EOS presented by the American Gas Association, by considering the interaction properties of natural gas component in the gas mixture, has been offered very accurate models for calculating natural gas compression factor. In this research, using AGA8 EOS and using certain thermodynamic relations between the natural gas components in the gas mixture, natural gas thermodynamic properties have been calculated. Calculations have been validated with experimental data. Validations showed AGA8 EOS has high accuracy in calculation thermodynamic properties of natural gas.

Thermodynamic properties calculated for different regions of Iran's gas fields and effect of natural gas compositions on the thermodynamic properties have been investigated. Also, effect of natural gas composition on these processes has been analysis.

Finally, software for calculation thermodynamic properties of natural gas has been presented. With known of the temperature, pressure and mole fraction of natural gas components in the gas mixtures, the thermodynamic properties of natural gas can be calculated using designed software.

Keywords:

Natural Gas – Thermodynamic Properties – AGA8 Equation of State – Thermodynamic Relationship

In The Name of God



Shahrood University of Technology

Faculty of Mechanical Engineering

Calculation Thermodynamic Properties of Natural Gas Using AGA8 Equation of State

Hamid Reza Rahbari

**Supervisor:
Dr. Mahmood Farzaneh Gord**

January 2011