



بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و  
نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه  
متعلق به دانشگاه رازی است.



دانشکده فنی مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

گرایش طراحی فرآیند

**عنوان پایان نامه**

**استفاده از مواد معدنی متخلخل در مخازن ذخیره گاز**

استاد راهنما:

پروفسور مسعود رحیمی

نگارش:

وحید زرعی

بهمن ماه ۱۳۹۰

باتشكر از راهنمائي هاي ارزشمند  
استاد فرهيخته و معلم اخلاق جناب  
آقاي دكتر مسعود رحيمي

در سالهای اخیر ، تلاشهای قابل توجهی برای شناخت روش های نوین و توسعه تکنولوژی در جهت جایگزینی سوختهای جدید به جای سوختهای مرسوم ، مثل بنزین و گازوئیل در صنعت حمل و نقل صورت پذیرفته است. این امر به منظور کاهش وابستگی به این سوختها ( به دلیل محدودیت در منابع موجود و نوسانات قیمت آنها) و همچنین کاهش آلودگی محیط زیستی ایجاد شده در اثر مصرف بی رویه این سوختها انجام می شود. در میان گزینه های موجود هیدروژن بعنوان پاکترین سوخت و گاز طبیعی بدلیل قیمت ارزان و تولید بسیار کم آلاینده ها و وجود منابع عظیم ، از اهمیت بسزایی برخوردار می باشند. اما بدلیل پایین بودن دانسیته انرژی حجمی این گازها( در مورد گاز طبیعی معادل ۱۱،۰٪ نسبت به بنزین) ، مسافت طی شده توسط خودرو به ازای مصرف واحد حجم سوخت بسیار کم است. بدین منظور برای ذخیره سازی گاز از روشهایی از قبیل فشردن گاز، مایع کردن گاز و جذب گاز در محیطهای متخلخل استفاده می شود. فشردن گاز بدلیل نیاز به فشارهای بالا ( ۲۵ MPa -۲۰ ) و استفاده از کمپرسورهای چند مرحله ای و مایع نمودن گاز به خاطر شرایط دمای بسیار پایین ( حدود ۱۶۰- درجه سانتیگراد) کمتر مورد توجه بوده و تمرکز اصلی بر روی ذخیره سازی گاز در جاذبههای متخلخل می باشد.

مواد جاذبی که تاکنون مورد مطالعه قرار گرفته اند ، عمدتاً زئولیتها و مواد کربنی می باشند. زئولیتها بدلیل جذب آب و محدودیت در ایجاد تخلخل وسطوح جاذب دارای ظرفیت ذخیره سازی کمی هستند. اما مواد نانو کربنی فعال شده ، بخاطر ویژگیهای منحصر بفرد خود از قبیل وجود حفره های بسیار زیاد و با اندازه های یکسان ، بر خورداری از سطح جذب بسیار زیاد و پتانسیل بالای جذب سطحی بسیار مورد توجه می باشند. اما این مواد بدلیل نیاز به تکنولوژی خاص و تولید محدود ، گرانیقیمت بوده واز این جهت مناسب نمی باشند.

در این تحقیق سعی بر آن است که از مواد معدنی متخلخل که علاوه بر بر خورداری از حفره های بسیار و سطح نسبتاً زیاد، بسیار ارزان قیمت بوده و دارای مقاومت مکانیکی خوب ، دانسیته کم و همچنین فراوانی زیادی باشند ، برای جذب و ذخیره سازی گاز استفاده شود. در میان این مواد دو گزینه مورد مطالعه پوکه معدنی و لیکا میباشد.

در این تحقیق اثرات آماده سازی های اولیه از قبیل اسید شویی ، قلیا شویی و کاهش اندازه دانه ها و همچنین تغییر فشار ذخیره سازی در سه حالت ( فشارهای کمتر از ۶ بار- فشار ۱۰ بار و فشارهای از ۱۰ تا ۳۵ بار) و اثر زمان بر روی ذخیره سازی گاز های نیتروژن و متان بررسی شده است.

آزمایشات نشان میدهند که با انجام آماده سازی های اولیه مناسب و دانه بندی بهینه در این مواد ، میتوان از آنها بعنوان محیطی برای جذب و ذخیره سازی گاز استفاده نمود.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: پیشگفتار.....
۲	۱-۱ - شوک اول نفتی .....
۳	۱ ۴ - شوک دوم نفتی .....
۳	۱ ۳ - شوک سوم نفتی .....
۴	۱-۴ - سوختهای جایگزین .....
۴	۱-۴-۱- مزیت‌های گاز طبیعی .....
۴	۱-۴-۲- ارزان تر بودن .....
۵	۱-۴-۳- سوخت پاک .....
۵	۱-۴-۴- بازدهی بالا .....
۵	۱-۴-۵- ایمنی بیشتر و غیر سمی بودن .....
۶	۱-۴-۶- بررسی اقتصادی .....
۷	۱-۴-۷- مزیت ذخیره سازی در فشار کم .....
۸	۱-۵- چرا وبه چه دلیل گاز ذخیره می شود .....
۱۰	۱-۶- انواع گازهای سوختی .....
۱۰	۱-۶-۱- گاز ساختگی .....
۱۰	۱-۶-۲- گاز سنتز .....
۱۱	۱-۶-۳- گاز شهری .....

۱۱	..... ۴-۶-۱- گاز شیرین
۱۱	..... ۵-۶-۱- گاز طبیعی
۱۱	..... ۶-۶-۱- گاز طبیعی فشرده
۱۳	..... ۷-۶-۱- مایعات گاز طبیعی
۱۳	..... ۸-۶-۱- گاز طبیعی مایع
۱۴	..... ۹-۶-۱- گاز مایع
۱۵	..... ۷-۱- روشهای ذخیره سازی گاز
۱۵	..... ۱-۷-۱- گاز طبیعی مایع شده
۱۶	..... ۲-۷-۱- معایب استفاده از LNG
۱۶	..... ۳-۷-۱- مزایای استفاده از LNG
۱۷	..... ۴-۷-۱- مزیت‌های استفاده از LNG به جای CNG
۱۹	..... ۵-۷-۱- عوامل عدم پذیرش LNG به عنوان سوخت خودرو
۲۰	..... ۸-۱- گاز طبیعی فشرده
۲۱	..... ۹-۱- گاز طبیعی جذب شده
۲۵	..... ۱-۹-۱- مواد جاذب
۲۹	..... ۲-۹-۱- ویژگیهای جاذب گاز
۳۰	..... ۱۰-۱- تعاریف واصطلاحات
۳۰	..... ۱-۱۰-۱- ظرفیت



۳۰	..... مقدار گاز قابل آزاد شدن ۲-۱۰-۱
۳۱	..... ظرفیت های حجمی ووزنی ۳-۱۰-۱
۳۲	..... فاکتور بهبودی ۴-۱۰-۱
۳۲	..... دانسیته پرکنندگی ۵-۱۰-۱
۳۳	..... تقسیم بندی مواد متخلخل ۶-۱۰-۱
۳۴	..... ۱۱-۱-تشریح چگونگی ساختار حفره های مواد جاذب
۳۵	..... ۱-۱۱-۱- زئولیتها
۳۵	..... ۲-۱۱-۱- زئولیت های طبیعی
۳۶	..... ۱۲-۱- کربنها
۳۹	..... ۱۳-۱- جذب همدم
۴۱	..... ۱۴-۱- اثرات حرارتی در حین سوختگیری در ظرف ذخیره سازی
۴۲	..... ۱۵-۱- اثرات حرارتی در حین تخلیه ظرف ذخیره سازی
۴۴	..... ۱۶-۱- تاثیر ترکیب گاز طبیعی
۴۵	..... ۱۷-۱- ظرف ذخیره سازی جاذب
۴۷	..... فصل دوم : مروری برمطالعات انجام شده
۴۸	..... ۱-۲- مروری برمطالعات انجام شده
۸۵	..... ۲-۲- جاذبهای نوظهور

۳-۲ - مطالعات شبیه سازی .....	۸۶
۴-۲ - روند انجام تحقیق .....	۸۹
<b>فصل سوم: مواد متخلخل مورد مطالعه .....</b>	
۱-۳ - لیکا .....	۹۱
۱-۱-۳ - تاریخچه لیکا .....	۹۲
۲-۱-۳ - روش تولید لیکا .....	۹۳
۳-۱-۳ - مشخصات لیکا .....	۹۴
۴-۱-۳ - آنالیز شیمیایی دانه های لیکا .....	۹۵
۲-۳ - پوکه معدنی .....	۹۷
<b>فصل چهارم : معرفی دستگاه آزمایش .....</b>	
۱-۴ - شرح دستگاه آزمایش .....	۹۹
۲-۴ - بخشهای مختلف دستگاه .....	۱۰۰
۱-۲-۴ - منبع تامین گاز .....	۱۰۱
۲-۲-۴ - ظرف نمونه آزمایش .....	۱۰۲
۳-۲-۴ - پمپ خلاء .....	۱۰۳
۴-۲-۴ - شیر سه طرفه .....	۱۰۴

۱۰۴	..... ۴-۲-۵ - رگولاتور گاز
۱۰۵	..... ۴-۲-۶ - مخازن فولادی تخلیه ..
۱۰۶	..... ۴-۲-۷ - سنسور فشار
۱۰۶	..... ۴-۲-۸ - شلنگ اتصال
۱۰۷	..... ۴-۲-۹ - نمایشگر فشار
۱۰۸	..... ۴-۳ - روش انجام آزمایش

### فصل پنجم : آزمایشات و بحث و بررسی پیرامون نتایج ..... ۱۱۰

۱۱۱	..... ۵-۱ - آزمایش شناسایی فیزیکی
۱۱۴	..... ۵-۲ - آزمایشات شیمیایی
۱۱۸	..... ۵-۳ - آزمایشات ذخیره سازی
۱۱۹	..... ۵-۳-۱ - فشار ۱ تا ۶ بار
۱۲۹	..... ۵-۳-۲ - فشار ۱۰ بار
۱۳۲	..... ۵-۳-۳ - فشار بالای ۱۰ بار
۱۳۷	..... ۵-۳-۴ - بررسی تاثیر زمان

### فصل ششم : نتیجه گیری و پیشنهادات ..... ۱۳۸

۱۳۹	..... ۶-۱ - نتیجه گیری
-----	------------------------

صفحه	عنوان
۱۴۰	۲-۶- پیشنهادات
۱۴۲	فصل هفتم : ضمائم
۱۴۳	۱-۷ - روش محاسبه
۱۴۴	۲-۷- ضرایب تبدیل در ANG
۱۴۵	مراجع

## فهرست شکل ها

صفحه

عنوان

### فصل اول: پیشگفتار

- ۱-۱ - شبیه سازی مولکولی جذب متان در یک مدل جاذب کربنی که از جنس گرافیت..... ۲۳
- ۱-۲ - مشخصات ابعاد حجمهای موجود در یک جاذب مورد استفاده در ذخیره سازی..... ۲۶
- ۱-۳ - مقایسه جذب متان در یک جاذب و ظرف تحت فشار ۴ Mpa ..... ۲۸
- ۱-۴ - منحنی جذب برای ۳ جاذب مختلف در مقایسه با گاز فشرده شده ..... ۴۰
- ۱-۵ - روشی برای سوختگیری ..... ۴۲
- ۱-۶ - توزیع دمای شعاعی در سیلندر در حین تخلیه گاز جذب شده در آن ..... ۴۳
- ۱-۷ - شکل پیشنهادی با سلهای مثلثی برای مخازن ذخیره ..... ۴۶

### فصل دوم: مروری بر مطالعات انجام شده

- ۲-۱ - تاثیر زمان ذخیره سازی فشار بر روی ظرفیت آزاد سازی متان در CNTs ..... ۴۹
- ۲-۲ - تصاویر HRTEM مورفولوژی نمونه MWNTs آماده شده ..... ۵۰
- ۲-۳ - کوتاه تر شدن طول نانو لوله ها در اثر عملیات مکانیکی ..... ۵۰
- ۲-۴ - تغییرات ظرفیت ذخیره سازی متان بر حسب حجم میکرو حفره ها ..... ۵۲
- ۲-۵ - تغییرات دانسیته پرکنندگی با حجم میکرو حفره ها ..... ۵۲
- ۲-۶ - تصویر مواد کربنی مختلف ..... ۵۳
- ۲-۷ - تغییرات تجربی ظرفیت جذب وزنی متان در ۵۰۰ و ۲۹۸ کلوین ..... ۵۴
- ۲-۸ - تغییرات جذب متان با سطح جاذب ..... ۵۵
- ۲-۹ - ظرفیت مخصوص جذب متان در مواد مختلف در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۳۵ بار مطلق ..... ۵۶

- ۱۰-۲- تصویر SEM از نمونه ساخته شده CPO-27- Ni ..... ۵۷
- ۱۱-۲- مدل مورد استفاده برای شبیه سازی جذب گاز ..... ۵۹
- ۱۲-۲- شبیه سازی جذب همدمای گاز برای نیتروژن در ۷۷ کلوین و H<sub>2</sub> در ۷۷ کلوین  
و CO<sub>2</sub> در ۲۷۳ کلوین و CH<sub>4</sub> در ۲۹۸ کلوین برای حفره هایی با اندازه های مختلف ..... ۵۹
- ۱۳-۲- نتایج تجربی بدست آمده از آزمایشات ..... ۶۰
- ۱۴-۲- تجهیزات آزمایشگاهی برای بررسی فرآیند پر شدن/ تخلیه ..... ۶۳
- ۱۵-۲- تصاویر SEM از نمونه های ساخته شده ..... ۶۴
- ۱۶-۲- تصاویر TEM از نمونه ها ..... ۶۵
- ۱۷-۲- نتایج حاصل از آزمایش ذخیره سازی هیدروژن در نانو کربن ها ..... ۶۸
- ۱۸-۲- وزن H<sub>2</sub> جذب شده برای نمونه های SWNT و تغییرات فشار برحسب زمان جذب ..... ۷۰
- ۱۹-۲- تاثیر نسبت وزنی KOH به کربن بر روی اندازه سطح جاذب ..... ۷۱
- ۲۰-۲- رابطه بین حداکثر جذب هیدروژن با اندازه سطح جاذب ..... ۷۱
- ۲۱-۲- رابطه بین حداکثر جذب هیدروژن با حجم میکرو حفره ها ..... ۷۲
- ۲۲-۲- جذب هیدروژن در SWNTs با خلوص ۸۰٪ ..... ۷۳
- ۲۳-۲- تصویر TEM از SWNTs با خلوص ۹۰٪ ..... ۷۳
- ۲۴-۲- فاکتور ذخیره سازی بر حسب دانسیته توده ای برای نمونه های مختلف ..... ۷۴
- ۲۵-۲- ایزوترمهای مربوط به جذب و دفع هیدروژن و دوتریوم در ۷۷ کلوین ..... ۷۷
- ۲۶-۲- تغییرات ظرفیت جذب هیدروژن در ۷۷ کلوین با حجم میکرو حفره ها برای جاذبهای کربنی  
در مراجع مختلف ..... ۷۷

- ۲۷-۲- قابلیت ذخیره سازی هیدروژن در نمونه های مختلف ..... ۷۸
- ۲۸-۲- جذب همدمای N<sub>2</sub> بر روی کربنهای فعال شده پس از اصلاح ..... ۸۰
- ۲۹-۲- توزیع حفره های کربن فعال اصلاح شده ..... ۸۱
- ۳۰-۲- جذب متان در ۷۷ کلوین و تشکیل اتصالات مختلف ..... ۸۱

### فصل سوم : مواد متخلخل مورد مطالعه

- ۱-۳- تصویری از لیکا ..... ۹۲
- ۲-۳- تصویر مربوط به لیکا در حالت پودر (بالا) و گرانول (پایین) ..... ۹۶
- ۳-۳- تصویری از پوکه معدنی ..... ۹۸

### فصل چهارم : معرفی دستگاه آزمایش

- ۱-۴- شکل شماتیک دستگاه آزمایش ..... ۱۰۰
- ۲-۴- تصویر دستگاه آزمایش ..... ۱۰۱
- ۳-۴- ظرف نمونه آزمایش ..... ۱۰۲
- ۴-۴- پمپ خلاء ..... ۱۰۳
- ۵-۴- تصویر شیر سه طرفه واتصال آن به ظرف نمونه ..... ۱۰۴
- ۶-۴- کیسولهای گاز و رگولاتورها ..... ۱۰۵
- ۷-۴- مخازن تخلیه گاز و اتصالات مربوطه ..... ۱۰۵
- ۸-۴- تصویر نمایشگر فشار ..... ۱۰۷

## فصل پنجم: آزمایشات و بحث و بررسی پیرامون نتایج

- ۱-۵- نمونه های انتخابی از پوکه ها ..... ۱۱۱
- ۲-۵- تصاویر مربوط به سطح نمونه های پوکه معدنی ..... ۱۱۲
- ۳-۵- نتایج ذخیره سازی گاز در نمونه ۱۵۰ گرمی ..... ۱۱۹
- ۴-۵- نتایج مربوط به استفاده از توری و ایجاد فضای خالی ..... ۱۲۰
- ۵-۵- نتایج آزمایش با مخزن تحت خلاء ..... ۱۲۱
- ۶-۵- نتایج تاثیر دانه بندی نمونه روی ذخیره سازی ..... ۱۲۲
- ۷-۵- نتایج تاثیر دانه بندی در ذخیره سازی متان ..... ۱۲۳
- ۸-۵- نتایج تاثیر اسید شویی بر ظرفیت ذخیره سازی ..... ۱۲۴
- ۹-۵- نتایج برای نمونه جدید سیاه رنگ ..... ۱۲۵
- ۱۰-۵- نتایج مربوط به نمونه لیکا ی خرد شده ..... ۱۲۶
- ۱۱-۵- نتایج استفاده از توری با ماده لیکا ..... ۱۲۷
- ۱۲-۵- تصویر نمونه های مورد آزمایش ..... ۱۲۹
- ۱۳-۵- نتایج بدست آمده از نمونه های مختلف در فشار ۱۰ بار ..... ۱۲۹
- ۱۴-۵- نتایج نمونه های مختلف لیکا در فشار ۱۰ بار ..... ۱۳۱
- ۱۵-۵- نتایج مربوط به نمونه های پوکه در فشار بالای ۱۰ بار ..... ۱۳۳
- ۱۶-۵- تصویری از لیکا ی مورد استفاده ..... ۱۳۴
- ۱۷-۵- نتایج حاصل از آزمایش نمونه های لیکا ..... ۱۳۵
- ۱۸-۵- نمودار تغییر ظرفیت با زمان در نمونه لیکا ..... ۱۳۷



## فهرست جداول

صفحه	عنوان
۶	۱-۱ - خواص فیزیکی متان .....
۹	۱-۴ - مقایسه سوخته‌های مختلف .....
۲۴	۱-۳ - ظرفیت جذب جاذبه‌های کربنی .....
۲۴	۱-۴ - دانسیته انرژی سوخته‌های مختلف .....
۲۷	۱-۵ - شرایط و خواص روش های مختلف ذخیره سازی متان .....
۳۸	۱-۶ - ظرفیت جذب متان بر روی کربنهای متخلخل در دمای محیط و فشار ۵۰۰ psig .....
۴۴	۱-۷ - ترکیب گاز طبیعی .....

### فصل دوم: مروری بر مطالعات انجام شده

۶۳	۲-۱- مشخصات گاز طبیعی .....
۶۶	۲-۲- مشخصات سطح جذب، حجم میکرو حفره ها و اندازه حفره ها در نمونه های مختلف .....
۶۷	۲-۳- نتایج حاصل از ذخیره سازی هیدروژن در نمونه ها .....
۶۹	۲-۴- خلاصه نتایج ظرفیت جذب هیدروژن در نانو کربنهای لوله ای گزارش شده .....
۸۰	۲-۵- ظرفیت جذب هیدروژن در کربنهای مختلف .....
۸۲	۲-۶- مقدار مایع باقیمانده در دماهای مختلف .....

### فصل سوم: مواد متخلخل مورد مطالعه

۹۵	۳-۱- مشخصات لیکا و آنالیز شیمیایی آن .....
----	--

۹۷ ..... ۲-۳- آنالیز شیمیایی پوکه معدنی خشک

#### فصل چهارم : معرفی دستگاه آزمایش

۱۰۶ ..... ۱-۴- جدول مشخصات سنسورهای فشار

#### فصل پنجم : آزمایشات و بحث و بررسی پیرامون نتایج

۱۱۴ ..... ۵- ۱- مشخصات فیزیکی نمونه ها

۱۱۶ ..... ۵- ۲- نتایج اثر مواد شیمیایی بر روی نمونه ها

۱۳۶ ..... ۵- ۳- درصد افزایش ظرفیت نمونه ها نسبت به ظرف خالی

# فصل اول

## پیشگفتار

## پیشگفتار

در قرن بیستم در عرصه‌ی بین‌المللی چندین شوک یا بحران نفتی رخ داد که تأثیرات فراوانی هم برای کشورهای صادرکننده و هم برای کشورهای واردکننده‌ی نفت به همراه داشت. در ادامه به سه مورد مهم این شوک‌ها اشاره می‌کنیم.

### شوک اول نفتی

شوک اول نفتی در سال ۱۹۷۳م به علت چهارمین جنگ اعراب و اسرائیل رخ داد. در تاریخ ۶ اکتبر ۱۹۷۳م (۱۴ مهر ۱۳۵۲) که مصادف با یوم کبیور بزرگترین عید مذهبی یهودیان بود، نیروهای مصر و سوریه برای باز پس گرفتن اراضی اشغالی اسرائیل در جنگ ۱۹۶۷م (۱۳۴۶ش) به اسرائیل حمله نمودند و بدین ترتیب چهارمین جنگ اعراب و اسرائیل آغاز شد. جنگ اکتبر ۱۹۷۳م، زمینه‌ی سیاسی بسیار مناسبی برای کشورهای عربی تولیدکننده‌ی نفت، فراهم آورد تا از نفت به-عنوان سلاح سیاسی علیه کشورهای اروپایی و ایالات متحده‌ی امریکا استفاده کنند. این جنگ دو سازمان اوپک و آپک را به یکدیگر نزدیک ساخت. آپک سازمان کشورهای عربی صادرکننده‌ی نفت بود که در سال ۱۹۶۸م در کویت و با هدف حفظ منافع و تعیین طریق هم‌کاری بین کشورهای عربی صادرکننده‌ی نفت به اشکال گوناگون فعالیت‌های اقتصادی، در زمینه صنعت نفت تشکیل گردید و اعضای آن عبارت بودند از: امارات متحده‌ی عربی (ابوظبی و دبئی)، الجزایر، بحرین، کویت، عراق، قطر، عربستان سعودی، سوریه، مصر، لیبی.

در شانزدهم اکتبر ۱۹۷۳م کشورهای عرب عضو آپک یک اجلاس فوق‌العاده در کویت تشکیل دادند و تصمیم گرفتند تا وقتی اسرائیل از سرزمین اشغالی اعراب خارج نشود، برای مدت نامعلومی هر ماه به میزان پنج درصد از تولید نفت خود را خواهند کاست تا بدین ترتیب غرب و حامیان اسرائیل را برای مجبور ساختن اسرائیل به خروج از سرزمین‌های اشغالی وادار سازند. کمیته‌ی وزیران اوپک نیز افزایش بهای نفت صادراتی خود را از بشکه‌ای (۱۵۹/۲ لیتر) ۳/۱۰ دلار به ۵/۱۲ دلار اعلام داشت.

اوپک کشورهای مصرف‌کننده‌ی نفت را به سه گروه تقسیم کرد:

۱- دوست: شامل انگلستان، فرانسه، اسپانیا، لبنان، اردن، مصر، تونس، ترکیه، مالزی و همه‌ی کشورهای افریقایی که به اسرائیل تذکر داده بودند. به این کشورها سهمیه کافی نفت داده می‌شد.

۲- بی‌طرف: کشورهایی که مداخله‌ای نمی‌کردند. که سهم قابل توجهی از نفت اعراب را می‌بردند.

۳- دشمن: کشورهایی که روابط نزدیکی با اسرائیل داشتند و از آن رژیم حمایت می‌کردند که شامل امریکا، پرتغال، هلند، آفریقای جنوبی، ژاپن و کشورهای عضو جامعه‌ی اقتصادی اروپا می‌شدند. که این کشورها مورد تحریم قرار می‌گرفتند.