

## محاسبه چگالی و سرعت صوت متان خالص در فاز مایع با استفاده از معادله حالت

### GERG-2008

محمود فرزانه گرد  
استاد دانشگاه فردوسی مشهد  
M.farzanehgord@um.ac.ir

جلال زنگنه  
دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی شاهرود  
Zanganeh\_1371@yahoo.com

علی جباری مقدم  
دانشیار دانشگاه صنعتی شاهرود  
alijabari@shahroodut.ac.ir

#### چکیده

در این تحقیق خواص ترمودینامیکی گاز متان از قبیل چگالی و سرعت صوت، در فاز مایع با استفاده از معادله حالت GERG-2008 بدست آمده است. از آنجا که تولید گاز طبیعی مایع (LNG) نسبت به گازوئیل ارزانتر می‌باشد و همچنین سوخت بهتر و پاکتری است، اطلاع از خواص ترمودینامیکی گاز طبیعی در فاز مایع در صنعت LNG کاربرد فراوانی دارد. تاکنون معادلات حالت مختلف و متنوعی جهت بدست آوردن خواص ترمودینامیکی گازها در فازهای مختلف معرفی شده اند، اما برای محاسبه خواص ترمودینامیکی گازها در فاز مایع، معادله حالتی که خواص ترمودینامیکی گازها را با استفاده از آنالیز دقیق اجزای تشکیل دهنده آن بیان نماید مورد نیاز می‌باشد. در ادامه به بررسی دقت معادله حالت GERG-2008 در محاسبه خواص نام برده پرداخته شده است. در نهایت اثر تغییرات در دما و فشار گازها بر روی خواص ذکر شده بدست آمده است و از مقایسه مقادیر و نمودارهای بدست آمده نتایج مفید و قابل استنادی اخذ شده است.

**کلمات کلیدی:** گاز طبیعی، معادله حالت GERG-2008، خواص ترمودینامیکی، گاز طبیعی مایع (LNG).

#### مقدمه

خواص ترمودینامیکی نشان‌دهنده حالت یک سیستم در یک فرایند ترمودینامیکی می‌باشد. برای محاسبه خواص ترمودینامیکی یک ماده خالص دو خاصیت ترمودینامیکی مستقل از هم نیاز است. برای ترکیبات مانند گاز طبیعی، علاوه بر دو خاصیت ترمودینامیکی مستقل از هم، ترکیب گاز یا به عبارتی درصد مولی اجزای تشکیل‌دهنده آن در مخلوط گاز، نیز مورد نیاز است. برای تعیین خواص ترمودینامیکی هر مخلوطی دو روش اصلی وجود دارد: ۱- استفاده از روش‌های آزمایشگاهی، ۲- استفاده از معادلات حالت. روش‌های آزمایشگاهی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی دارای دقت بالایی هستند، اما تعدادی از خواص ترمودینامیکی مانند آنتالپی، آنتروپی و انرژي داخلی، قابل‌اندازه‌گیری نبوده و بنابراین با استفاده از روش‌های

آزمایشگاهی قابل‌محاسبه نیستند. همچنین روش آزمایشگاهی غالباً روشی پرهزینه بوده و دارای محدودیت‌های خاص خود می‌باشد. روش دوم روش استفاده از معادلات حالت است که با استفاده از آن تمامی خواص ترمودینامیکی با دقت بسیار خوب و با هزینه ناچیز و صرف وقت اندک قابل‌محاسبه می‌باشد. از این‌رو، استفاده از معادلات حالت جهت تعیین خواص ترمودینامیکی به خصوص در صنعت گاز طبیعی، در سال‌های اخیر گسترش زیادی داشته است.

آپاریسیو-مارتینز و هال [۱]، با بکار بردن معادله حالت ردلیج و ونگ و پینگ-رابینسون (RK/PR) خواص ترمودینامیکی ترکیبات سبکی از گاز طبیعی را محاسبه کردند. استلا-اورایب و تروسلا [۲]، 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 را برای گاز طبیعی، محاسبه کرده‌اند. درصد خطای محاسبات آن‌ها نسبت به داده‌های تجربی بین  $\pm 0.36\%$ ، گزارش شده است. استلا-اورایب و همکاران [۳]، 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 محاسبات آن‌ها برای چگالی  $0.3\%$  و  $0.12\%$  و برای محاسبات سرعت صوت  $0.16\%$  و  $0.3\%$ ، نسبت به داده‌های آزمایشگاهی، گزارش شده است. معادله حالت ECS، برای محاسبه خواص ترمودینامیکی ترکیبات دوتایی، بسیار مفید هستند. به همین دلیل، معمولاً از آن‌ها برای محاسبه خواص ترمودینامیکی ترکیبات پیچیده‌ای مانند گاز طبیعی با کسرهای مولی بالا، استفاده نمی‌شود. پیشرفت‌هایی در مکانیک آماری باعث توسعه معادلات حالت بر پایه مبانی مولکولی شد که این معادلات از دقت بالاتری نسبت به معادلات گذشته جهت محاسبه خواص ترمودینامیکی در بازه‌های گسترده‌تر دمایی و فشاری برخوردار است. معادله حالت PC-SAFT یکی از معادلات حالت آماری می‌باشد. دیاملر و همکاران [۴]، با به‌کارگیری معادله حالت PC-SAFT و مقایسه آن با SRK نتایج تعادل فاز مایع-مایع-بخار را برای گاز طبیعی با داده‌های تجربی مقایسه کردند و نتیجه گرفتند که PC-SAFT از مقبولیت بیشتری برخوردار است. سنول [۵] با کمی تغییرات در پارامترهای PC-SAFT چگالی موادی همچون پروپان، اتیلن، و هیدروژن را زیر منطقه فوق بحرانی حساب کرد. فرزانه گرد و همکاران [۶]، با استفاده از معادله حالت AGA8، خواص حرارتی مخلوط پیچیده گاز طبیعی همچون آنتالپی، انرژی داخلی و ضریب تراکم‌پذیری را برای بیش از ده مخلوط متنوع گاز طبیعی با دقت بالایی محاسبه کردند. معادله حالت AGA8 معادله‌ای است که توسط انجمن گاز آمریکا ارائه شده است، ولی این معادله نیز با بعضی از مشکلات معادلات مکعبی مواجه می‌باشد و در فشارهای بالا، دماهای پایین، سیستم دوفازی، سه فازی، و یا دارای ساختارهای پیچیده مولکولی دقیق نمی‌باشد. ضمناً این معادله حالت جهت محاسبه هیدروکربن‌های خالص کارایی ندارد و فقط در ترکیباتی که درصد مولی متان موجود در ترکیب، بالاتر از ۵۰ درصد می‌باشد می‌توان از این معادله

حالت استفاده کرد. بنابراین، استفاده از این معادله حالت برای محاسبه خواص ترمودینامیکی بیوگاز که درصد متان آنها معمولاً حدود ۵۰٪ می‌باشد مناسب نیست. واضح است که معادله حالتی با توصیف و آنالیز خواص سیستم‌های چند جزئی می‌تواند مفهوم بهتری را مهیا کند. جوشک و همکاران [۷] در سال ۱۹۸۹ میلادی، معادله حالتی را برای محاسبه ضریب تراکم‌پذیری گاز طبیعی برای موسسه GERG، ارائه کردند. این معادله حالت برای محاسبه ضریب تراکم‌پذیری مخلوط گاز طبیعی در مصارف انتقال، کاربرد فراوانی داشت. کانز و همکاران [۸]، 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 آزاد هلمهولتز و بر اساس چگالی، دما و ترکیب گاز، تحت عنوان معادله حالت GERG-2004 می‌باشد. این مدل، به صورت بسیار گسترده برای مبردها و گاز طبیعی، ترکیبات شبیه گاز طبیعی و مخلوط‌های دیگر کاربرد دارد. کانز و همکاران [۸]، در سال ۲۰۰۸ معادله حالت GERG-2004 را که فقط ۱۸ جزء از ۲۱ جزء گاز طبیعی را پوشش می‌داد اصلاح کرده و سه عنصر دیگر به آن اضافه کردند و نسخه اصلاح‌شده را تحت عنوان معادله حالت GERG-2008 معرفی نمودند. این معادله حالت یک ورژن توسعه‌یافته از معادله GERG-2004 می‌باشد. این معادله به‌طور رسمی در سال ۲۰۰۷ ارائه و در سال ۲۰۰۸ به‌روز شد. برای مخلوط‌های شامل ۱۸ جزئی که توسط معادله GERG-2004 پوشش داده می‌شود، معادله حالت GERG-2008 نیز نتایج تقریباً یکسانی به دست می‌دهد. هر دو معادله با فرمول‌های ریاضی یکسانی محاسبه می‌شوند و تنها تفاوت آن‌ها در مقدار N است که نشان‌دهنده تعداد اجزاء می‌باشد. اجزای گازی پوشش داده‌شده توسط این معادله حالت به صورت زیر می‌باشد:

متان، نیتروژن، کربن دی‌اکسید، اتان، پروپان، ان-بوتان، ایزو بوتان، ان-پنتان، ایزوپنتان، ان-هگزان، ان-هپتان، ان-اکتان، ان-نونان، ان-دکان، هیدروژن، اکسیژن، کربن مونواکسید، آب، هیدروژن سولفید، هلیوم و آرگون.

گستره نرمال اعتبار این معادله در بازه‌ی دمایی ۹۰ تا ۴۵۰ کلوین و فشار تا ۳۵ مگاپاسکال می‌باشد. همچنین معادله GERG-2008، از معادله AGA8 عملکرد بهتری داشته و بازه دمایی، فشاری و ترکیب معادله حالت GERG-2008 از معادله AGA8 گسترده‌تر است. معادله GERG-2008 بر مبنای انرژی آزاد هلمهولتز، یک فرمولاسیون که همه خواص ترمودینامیکی با توجه به دما، چگالی و ترکیب مولی و مشتقات مربوط به انرژی آزاد هلمهولتز به دست می‌دهد را ارائه می‌کند.

هراندز گومز و همکاران [۹]، رفتار ترمودینامیکی مخلوط شبیه بایو گاز مصنوعی تشکیل‌شده از متان (۵۰٪)، کربن دی‌اکسید (۳۵٪)، نیتروژن (۱۰٪) و کربن مونواکسید (۵٪) را مطالعه و با داده‌های آزمایشگاهی تطبیق داده‌اند. چگالی در دماهای بین ۲۷۵ تا ۴۰۰ کلوین و در فشارهای تا ۲۰ مگاپاسکال اندازه‌گیری شده است. سپس داده‌های آزمایشگاهی به‌دست‌آمده را با چگالی به‌دست‌آمده از معادله حالت GERG-2008 مقایسه کرده‌اند که خطای آن در حدود ۰/۲٪ بوده است. توماس جی. هوگس و همکاران [۱۰]، خواص ترمودینامیکی را در فشارهای تا ۹ مگاپاسکال و دماهای ۲۰۳ تا ۲۷۳

کلوین برای ترکیبات شامل  $CH_4$ ،  $C_2H_6$ ،  $C_3H_8$ ،  $iC_4H_{10}$ ،  $nC_4H_{10}$  و یا نیتروژن گزارش کردند. در فاصله‌های دور از نقطه بحرانی مخلوط، پیش‌بینی‌های معادله حالت GERG-2008 از پیش‌بینی‌های معادله حالت Peng-Robinson دقیق‌تر است. دیوید گوئرو زاراته و همکاران [۱۱]، برای محاسبه نقاط بحرانی ترکیبات گاز طبیعی از معادله حالت GERG-2008 استفاده کردند. سپس داده‌ها را با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه کردند. ماکزیمم خطا برای دما و فشار به ترتیب ۱/۳۰۱٪ و ۱۱/۰۸۷٪ بوده است. همچنین معادله حالت GERG-2008 را با معادلات حالت دیگر نظیر PR، SRK، PSRK، SPHCT و PC-SAFT مقایسه کردند. نتایج نشان می‌دهد که معادله حالت GERG-2008 برای پیش‌بینی نقاط بحرانی مناسب‌تر است و نتایج به‌دست‌آمده از آن به داده‌های آزمایشگاهی نزدیک‌تر می‌باشد. هرناندز گومز و همکاران [۱۲]، رفتار یک مخلوط بایومتان شامل چهار جزء متان (۹۶،۴۸٪)، با مقدار کمی کربن دی‌اکسید (۲٪)، نیتروژن (۱/۵٪) و مقدار بسیار کمی اکسیژن (۰/۲٪) را با استفاده از داده‌های دقیق تجربی مطالعه کردند. وی با استفاده از روش‌های آزمایشگاهی چگالی ترکیب موردنظر با دقت بالا در بازه دمایی (۲۴۰-۳۵۰) کلوین و فشار تا ۱۴ مگاپاسکال محاسبه کرد. سپس داده‌های تجربی حاصل را با چگالی محاسبه‌شده از معادلات حالت GERG-2008 و AGA8-DC92 مقایسه کرد. انحراف بین داده‌های تجربی و چگالی محاسبه‌شده از معادله GERG-2008 در حدود  $\pm 0.03\%$  برای همه دماها بود که نشان‌دهنده عملکرد خوب این معادله حالت برای گاز طبیعی، وقتی که می‌خواهیم یک مخلوط بایومتان را توصیف کنیم می‌باشد. انحراف بین داده‌های تجربی و چگالی‌های محاسبه‌شده از معادله حالت AGA-8 در دمای ۲۵۰ کلوین و فشار بیشتر از ۱۰ مگاپاسکال و همچنین برای دمای ۲۴۰ کلوین و فشار بیشتر از ۹ مگاپاسکال بیشتر از  $0.04\%$  بودند. هرناندز گومز نتیجه گرفت که انحرافات مربوط به محاسبه چگالی از معادله حالت AGA8-DC92 نسبت به انحرافات مربوط به محاسبه چگالی از معادله حالت GERG-2008 بزرگ‌تر می‌باشد. در این مقاله، با توجه به برتری‌های معادله حالت GERG-2008 نسبت به دیگر معادلات حالت مشابه و اهمیت اطلاع از خواص ترمودینامیکی، به محاسبه خواص ترمودینامیکی ترکیبات بیوگاز پرداخته شده است. در ابتدا روابط و نحوه محاسبه خواص مورد نظر بیان شده، سپس معتبر سازی نتایج با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی موجود صورت پذیرفته است و در نهایت نمودارهای مربوط به خواص مورد نظر ارائه شده است.

## نتویری معادله حالت GERG-2008

در این قسمت ابتدا انرژی آزاد هلمهولتز معرفی شده و نحوه محاسبه آن بیان گردیده است. در ادامه با استفاده از تعریف انرژی آزاد هلمهولتز و معادله حالت GERG-2008، روابط ریاضی مربوط به محاسبه خواص ترمودینامیکی مورد نظر بیان گردیده است.

## انرژی آزاد هلمهولتز:

انرژی آزاد هلمهولتز مخلوط یک گاز طبیعی در یک دما  $T$ ، چگالی  $\rho$  و ترکیب مولی داده شده  $\bar{x}$  به صورت ترکیبی از قسمت ایده آل ( $a^o$ ) و قسمت باقیمانده ( $a^r$ ) به صورت زیر می‌باشد:

$$a(\rho, T, \bar{x}) = a^o(\rho, T, \bar{x}) + a^r(\rho, T, \bar{x}) \quad (1)$$

خاصیت باقیمانده یک گاز به صورت اختلاف بین خاصیت یک گاز یا مخلوط همگنی از یک گاز در حالت واقعی نسبت به خاصیت آن در حالت ایده آل در دما و چگالی یکسان تعریف می‌شود.

## انرژی آزاد هلمهولتز کاهیده:

با در نظر گرفتن فرم بی بعد انرژی آزاد هلمهولتز به صورت  $\alpha = \frac{a}{RT}$ ، انرژی آزاد هلمهولتز کاهیده به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$\alpha(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha^o(\rho, T, \bar{x}) + \alpha^r(\delta, T, \bar{x}) \quad (2)$$

در این معادله، انرژی آزاد هلمهولتز به صورت تابعی از چگالی مخلوط کاهیده (بی بعد)  $\delta$  و معکوس دمای مخلوط کاهیده (بی بعد)  $\tau$  می‌باشد. همچنین  $\delta$  و  $\tau$  به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_r(\bar{x})} \quad (3)$$

$$\tau = \frac{T_r(\bar{x})}{T} \quad (4)$$

که در آن  $T_r$  و  $\rho_r$  توابع کاهیده برای چگالی و دمای مخلوط بوده به طوری که فقط به ترکیب مولی مخلوط وابسته هستند و روابط مربوط برای محاسبه آن‌ها به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{1}{\rho_r(\bar{x})} = \sum_{i=1}^N x_i^2 \frac{1}{\rho_{c,i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N 2x_i x_j \beta_{v,ij} \gamma_{v,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{v,ij} x_i + x_j} \left[ \frac{1}{8} \right] \left( \frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3 \quad (5)$$

$$T_r(\bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i^2 T_{c,i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij} x_i + x_j} (T_{c,i} T_{c,j})^{0.5} \quad (6)$$

پارامترهای دودویی در معادلات بالا، انحراف بین رفتار مخلوط واقعی و رفتار ترکیب ایده آل را در نظر می‌گیرد. مقادیر پارامترهای دودویی  $\beta_{v,ij}$ ،  $\gamma_{v,ij}$ ،  $\beta_{T,ij}$ ،  $\gamma_{T,ij}$  در معادلات بالا برای همه مخلوط‌های دودویی در استاندارد ISO 20765-2 داده شده است.  $T_{c,i}$  و  $\rho_{c,i}$  پارامترهای بحرانی مواد خالص بوده و مقدار آن‌ها در استاندارد ISO 20765-2 داده شده است.

معادله مربوط برای محاسبه انرژی آزاد هلمهولتز کاهیده گاز ایده آل،  $\alpha^o$  برای یک مخلوط در یک چگالی داده شده  $\rho$ ،  $T$  و ترکیب مولی مخلوط  $\bar{x}$ ، به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\alpha^o(\rho, T, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i [\alpha_{oi}^o(\rho, T) + \ln x_i] \quad (7)$$

در این معادله  $\alpha_{oi}^o$  فرم بی بعد انرژی آزاد هلمهولتز گاز ایده آل جزء  $i$ ام می‌باشد و به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\alpha_{oi}^o(\rho, T) = \ln \left( \frac{\rho}{\rho_{c,i}} \right) + \frac{R^*}{R} \left[ n_{oi,1}^o + n_{oi,2}^o \frac{T_{c,i}}{T} + n_{oi,3}^o \ln \left( \frac{T_{c,i}}{T} \right) + \sum_{k=4,6} n_{oi,k}^o \ln \left| \sinh \left( g_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right| - \sum_{k=5,7} n_{oi,k}^o \ln \left| \cosh \left( g_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right| \right] \quad (8)$$

در معادله (۸)  $\rho_{c,i}$  و  $T_{c,i}$  پارامترهای بحرانی اجزای خالص می‌باشند و  $R = 8.314472 J.mol^{-1}.K^{-1}$  ثابت مولی گاز می‌باشد. مقادیر ضرایب  $n_{oi,k}^o$ ،  $g_{oi,k}^o$  و  $R^*$  برای همه اجزاء در استاندارد ISO 20765-2 آورده شده است.

### انرژی آزاد هلمهولتز کاهیده بخش باقیمانده:

بخش باقیمانده انرژی آزاد هلمهولتز نیز به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i \alpha_{oi}^r(\delta, \tau) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij}^r \alpha_{ij}^r(\delta, \tau) \quad (9)$$

در معادله (۹)، پارامتر  $\alpha_{oi}^r(\delta, \tau)$  انرژی آزاد هلمهولتز باقیمانده جزء  $i$  ام نام دارد که در کسر مولی مطابق با ماده خالص ضرب شده است و با متغیرهای مخلوط کاهشدهنده  $\delta$  و  $\tau$  محاسبه می‌شوند و به صورت زیر بیان می‌گردد:

$$\alpha_{oi}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{k_{pol.i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} + \sum_{k=k_{pol.i}+1}^{k_{pol.i}+k_{Exp.i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} e^{-\delta^{e_{oi,k}}} \quad (10)$$

مقادیر مربوط به ضرایب  $n_{oi,k}$  و توان‌های  $d_{oi,k}$ ،  $t_{oi,k}$  و  $e_{oi,k}$  برای همه اجزاء در استاندارد ISO 20765-2 داده شده است.

تابع  $\alpha_{ij}^r(\delta, \tau)$  تنها به متغیرهای کاهشدهنده  $\delta$  و  $\tau$  وابسته است و به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\alpha_{ij}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{k_{pol.ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} + \sum_{k=k_{pol.ij}+1}^{k_{pol.ij}+k_{Exp.ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} e^{-\eta_{ij,k}(\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta - \gamma_{ij,k})} \quad (11)$$

مقادیر  $n_{ij,k}$  و توان‌های  $d_{ij,k}$ ،  $t_{ij,k}$ ،  $\eta_{ij,k}$ ،  $\varepsilon_{ij,k}$ ،  $\beta_{ij,k}$  و  $\gamma_{ij,k}$  همگی در استاندارد ISO 20765-2 داده شده است.

## چگالی:

جهت محاسبه چگالی، بعد از محاسبه انرژی آزاد هلمهولتز، رابطه زیر را در نظر می‌گیریم:

$$\frac{P}{\rho RT} = Z \quad (12)$$

که  $P$  فشار مطلق،  $T$  دمای مطلق و  $Z$  ضریب تراکم‌پذیری می‌باشد. ضریب تراکم‌پذیری یا ضریب تراکم گاز، یک ضریب تصحیح است که میزان انحراف رفتار گاز واقعی از گاز ایده آل را مشخص می‌کند. این ضریب به سادگی به عنوان نسبت حجم مولی گاز نسبت به حجم مولی همان گاز در حالت ایده آل در یک دما و فشار یکسان تعریف می‌شود. این یک خاصیت

ترمودینامیکی مناسب برای اصلاح قانون گاز ایده آل است تا رفتار واقعی گاز را حساب کند و رابطه آن به صورت زیر می‌باشد:

$$Z = 1 + \delta\alpha'_\delta \quad (13)$$

با جایگذاری رابطه ضریب تراکم‌پذیری در معادله (۱۲) و با توجه به اینکه ورودی‌های ما اساساً برحسب دما، فشار و ترکیب گاز می‌باشد، به یک معادله غیرخطی دست پیدا می‌کنیم که تنها مجهول آن چگالی است. پس با استفاده از روش‌های حل معادلات غیرخطی نظیر نیوتن-رافسون، معادله (۱۲) را حل می‌نماییم. بدین ترتیب چگالی محاسبه می‌شود.

### سرعت صوت:

معادله سرعت صوت که از انرژی آزاد هلمهولتز و با استفاده از معادله حالت GERG-2008 طبق استاندارد Iso20765-2 محاسبه شده است به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{(Sos)^2(\delta, \tau, \bar{x})M}{RT} = 1 + 2\delta\alpha'_\delta + \delta^2\alpha''_{\delta\delta} - \frac{(1 + \delta\alpha'_\delta - \delta\tau\alpha'_{\delta\tau})^2}{\tau^2(\alpha''_{\tau\tau} + \alpha'_{\tau\tau})} \quad (14)$$

در این معادله M وزن مولکولی مخلوط می‌باشد و مقدار آن از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$M(\bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i \quad (15)$$

### نتایج و بحث روی نتایج

در این قسمت برای اینکه به درستی روابط و همچنین اعتبار نتایج معادله حالت GERG-2008 جهت تعیین خواص ترمودینامیکی متان خالص مایع پی ببریم، نتایج به دست آمده را با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه کرده‌ایم. همچنین سعی شده است که در تعیین خواص ترمودینامیکی، از دو پارامتر خطا و انحراف مطلق میانگین AAD که به صورت زیر تعریف می‌شود، استفاده شود:

$$\text{Error}(\%) = 100 * \frac{\text{Property}_{\text{Experimental}} - \text{Property}_{\text{calculate}}}{\text{Property}_{\text{Experimental}}} \quad (16)$$

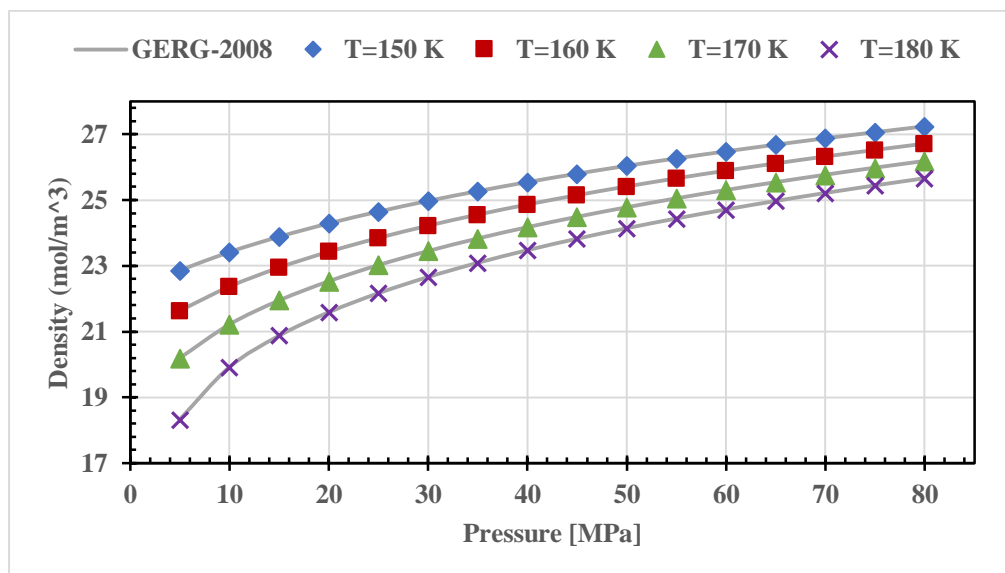
$$\text{AAD}(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\text{Property}_{\text{Experimental}} - \text{Property}_{\text{calculate}}}{\text{Property}_{\text{Experimental}}} \right| \quad (17)$$



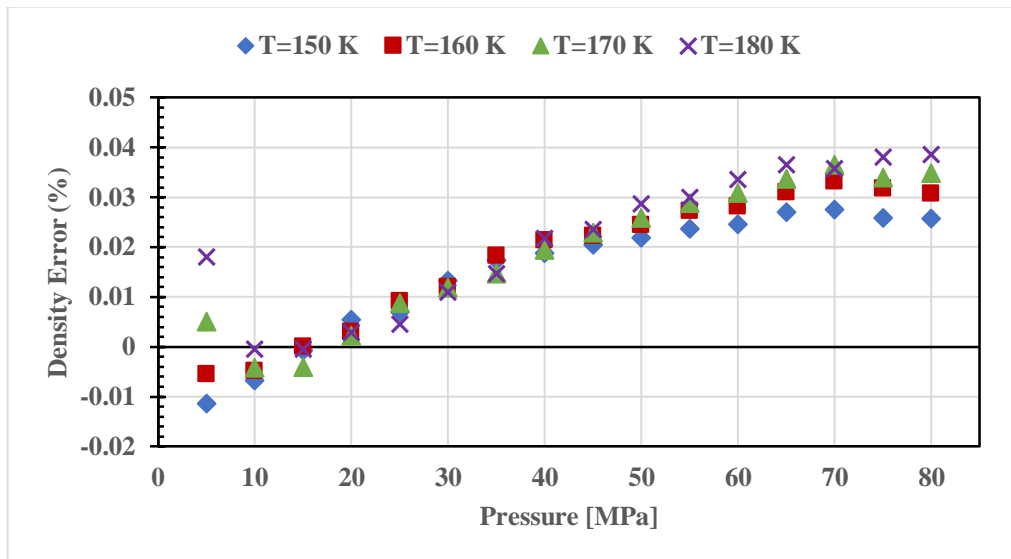
## اعتبار سنجی محاسبه چگالی متان خالص در فاز مایع

در این قسمت محاسبات چگالی را برای متان خالص در فاز مایع ارائه خواهیم کرد. اعتبار سنجی حاصله را در ۴ دمای ثابت و به ازای فشارهای مختلف محاسبه خواهیم کرد. دقت بالای نتایج حاصله مخصوصاً در نمودارهای خطای مطلق، از دقت بالای معادله GERG-2008 در تعیین چگالی مواد می‌باشد.

شکل (۱) نشان‌دهنده محاسبات چگالی متان خالص مایع و شکل (۲) مربوط به درصد خطای این محاسبات است که برای به دست آوردن خطا مقادیر محاسبه شده را با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه کرده‌ایم. با توجه به این شکل، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۱۵۰ کلوین برابر با ۰/۰۲۷۵، برای حالت دما ثابت ۱۶۰ کلوین برابر با ۰/۰۳۳۱، برای حالت دما ثابت ۱۷۰ کلوین برابر با ۰/۰۳۶۵ و برای حالت دما ثابت ۱۸۰ کلوین ۰/۰۳۸۶ می‌باشد.



شکل (۱) نمودار چگالی متان خالص مایع بر حسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت محاسبه شده به صورت آزمایشگاهی و معادله حالت GERG-2008 (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۱۳]).



شکل (۲) میزان خطا در محاسبات چگالی متان خالص مایع

مقادیر انحراف مطلق میانگین مربوط به محاسبات چگالی متان خالص را می‌توانید در جدول (۱) ملاحظه نمایید.

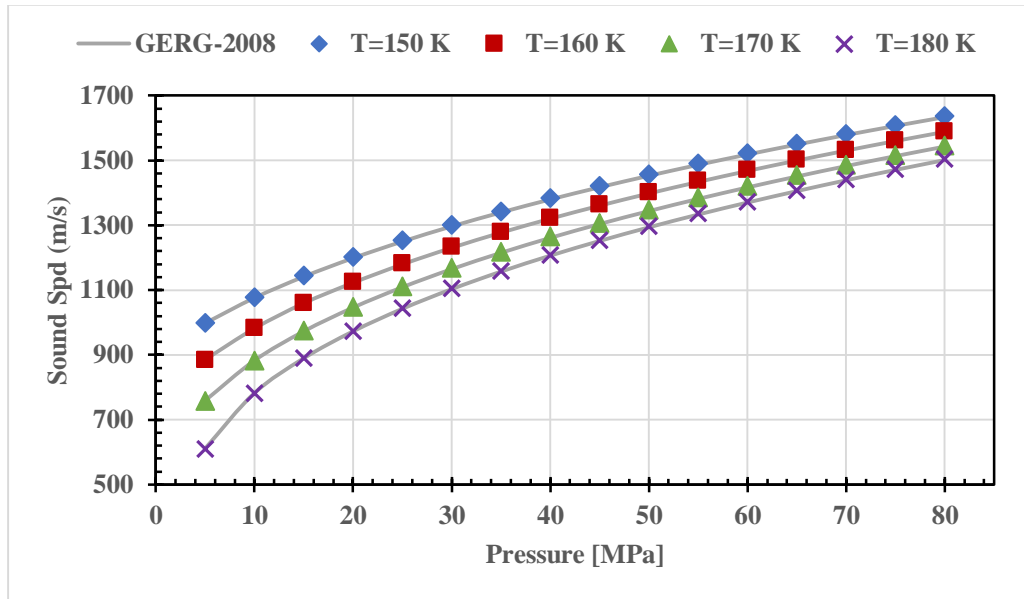
جدول (۱) انحراف مطلق میانگین در محاسبه چگالی متان خالص

| دما (کلوین) | ۱۸۰    | ۱۷۰    | ۱۶۰    | ۱۵۰    |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| AAD (%)     | ۰/۰۲۱۱ | ۰/۰۱۹۸ | ۰/۰۱۸۹ | ۰/۰۱۷۳ |

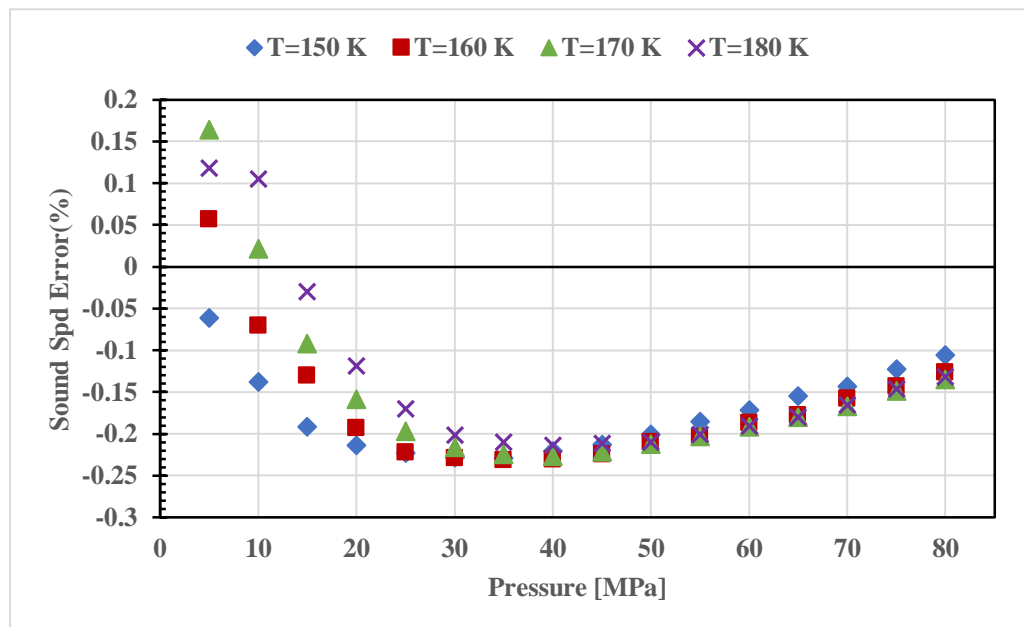
### اعتبار سنجی محاسبه سرعت صوت متان خالص در فاز مایع:

در این قسمت محاسبات سرعت صوت را برای متان خالص ارائه خواهیم کرد. اعتبار سنجی حاصله را در ۴ دمای ثابت و به ازای فشارهای مختلف محاسبه خواهیم کرد. دقت بالای نتایج حاصله، از دقت بالای معادله GERG-2008 در تعیین سرعت صوت مواد می‌باشد.

شکل (۳) نشان‌دهنده محاسبات سرعت صوت متان خالص مایع و شکل (۴) مربوط به درصد خطای این محاسبات است که برای به دست آوردن خطا مقادیر محاسبه شده را با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه کرده‌ایم. با توجه به این شکل، بیشترین درصد خطا برای حالت دما ثابت ۱۵۰ کلوین برابر با ۰/۲۲۸۹-، برای حالت دما ثابت ۱۶۰ کلوین برابر با ۰/۲۳۱۲-، برای حالت دما ثابت ۱۷۰ کلوین برابر با ۰/۲۲۶۵- و برای حالت دما ثابت ۱۸۰ کلوین برابر با ۰/۲۱۳۶- می‌باشد.



شکل (۳) نمودار سرعت صوت برای متان خالص مایع برحسب فشار و برای حالت‌های دما ثابت محاسبه‌شده به‌صورت آزمایشگاهی و معادله حالت GERG-2008 (داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۱۴]).



شکل (۴) درصد خطای محاسبه‌شده سرعت صوت برای متان خالص مایع

مقادیر انحراف مطلق میانگین مربوط به محاسبات این بخش را می‌توانید در جدول (۲) ملاحظه نمایید:

جدول (۲) انحراف مطلق میانگین در محاسبه سرعت صوت متان خالص

|        |        |        |       |             |
|--------|--------|--------|-------|-------------|
| ۱۸۰    | ۱۷۰    | ۱۶۰    | ۱۵۰   | دما (کلوین) |
| ۰/۱۶۲۶ | ۰/۱۷۲۴ | ۰/۱۶۶۵ | ۰/۱۷۵ | AAD (%)     |

## نتیجه گیری:

در این مقاله، چگالی و سرعت صوت متان خالص در فاز مایع محاسبه گردیده است. جهت معتبرسازی محاسبات، نتایج معادله حالت GERG-2008 را با داده های آزمایشگاهی مقایسه کرده ایم. نتایج نشان می دهند معادله حالت GERG-2008 نتایجی به مراتب دقیق تر نسبت به معادلات حالت مشابه خود و معادلات مکعبی ارائه می کند. همچنین تعیین دقیق خواص در فشارهای بالا و دماهای پایین از نقاط قوت این معادله حالت می باشد.

درصد انحراف مطلق میانگین بدست آمده برای محاسبه چگالی متان خالص مایع با استفاده از معادله حالت GERG-2008، ۰/۰۲۱۱ درصد محاسبه گردیده است. همچنین این مقدار برای محاسبه سرعت صوت متان خالص، ۰/۱۷۵ درصد محاسبه شده است که هر دوی این مقادیر نشان دهنده دقت بسیار بالای محاسبات می باشد.

نتایج بدست آمده نشان می دهند GERG-2008 یکی از مناسب ترین معادلات حالت جهت محاسبه دقیق خواص ترمودینامیکی ترکیبات هیدروکربنی در فاز مایع می باشد. دقت بالای این معادله حالت در شرایط فشار بالا و دمای پایین و ترکیبات پیچیده، امکان استفاده از این معادله حالت را جهت محاسبه خواص ترمودینامیکی، فراهم می کند.

## منابع

- [1] S. A. Martinez, K. R. J. I. Hall, and e. c. research, "Thermodynamic Properties of Light Synthetic Natural Gas Mixtures Using the RK- PR Cubic Equation of State," vol. 45, no. 10, pp. 3684-3692, 2006.
- [2] J. Estela-Urbe and J. J. F. p. e. Trusler, "Extended corresponding states equation of state for natural gas systems," vol. 183, pp. 21-29, 2001.
- [3] J. Estela-Urbe, A. De Mendoza, and J. J. F. p. e. Trusler, "Extended corresponding states model for fluids and fluid mixtures: II. Application to mixtures and natural gas systems," vol. 216, no. 1, pp. 59-84, 2004.
- [4] D. N. Justo-García, F. García-Sánchez, N. L. Díaz-Ramírez, and E. J. F. P. E. Díaz-Herrera, "Modeling of three-phase vapor-liquid-liquid equilibria for a natural-gas system rich in nitrogen with the SRK and PC-SAFT EoS," vol. 298, no. 1, pp. 92-96,

- 2010.
- [5] I. J. d. Senol, "Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) Parameters for Propane, Ethylene, and Hydrogen under Supercritical Conditions," vol. 2, p. 1, 2011.
- [6] M. Farzaneh-Gord, A. Khamforoush, S. Hashemi, H. J. I. J. o. C. E. Pourkhadem, and Applications, "Computing thermal properties of natural gas by utilizing AGA8 equation of state," vol. 1, no. 1, p. 20, 2010.
- [7] M. Jaeschke *et al.*, *High accuracy compressibility factor calculation for natural gases and similar mixtures by use of a truncated virial equation*. VDI-Verlag Düsseldorf, 1989.
- [8] O. Kunz, W. J. J. o. c. Wagner, and e. data, "The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: an expansion of GERG-2004," vol. 57, no. 11, pp. 3032-3091, 2012.
- [9] R. Hernández-Gómez, T. E. Fernández-Vicente, M. M. González, M. Mondéjar, and C. J. T. J. o. C. T. Chamorro, "Integration of biogas in the natural gas grid: Thermodynamic characterization of a biogas-like mixture," vol. 84, pp. 60-66, 2015.
- [10] T. J. Hughes *et al.*, "High pressure multi-component vapor-liquid equilibrium data and model predictions for the LNG industry," vol. 113, pp. 81-90, 2017.
- [11] D. Guerrero-Zárate, A. Estrada-Baltazar, and G. A. J. F. P. E. Iglesias-Silva, "Calculation of critical points for natural gas mixtures with the GERG-2008 equation of state," vol. 437, pp. 69-82, 2017.
- [12] R. Hernández-Gómez, T. Fernández-Vicente, D. del Campo, M. Vařková, M. Chytil, and C. J. F. Chamorro, "Characterization of a biomethane-like synthetic gas mixture through accurate density measurements from (240 to 350) K and pressures up to 14 MPa," vol. 206, pp. 420-428, 2017.
- [13] R. Hernández-Gómez, T. E. Fernández-Vicente, M. M. González, M. Mondéjar, and C. J. T. J. o. C. T. Chamorro, "Integration of biogas in the natural gas grid: Thermodynamic characterization of a biogas-like mixture," vol. 84, pp. 60-66, 2015.
- [14] D. Lozano Martín, "Speeds of sound in biogas mixture CH<sub>4</sub>+ N<sub>2</sub>+ CO<sub>2</sub>+ CO from T=(273,325) and P=(1, 12) MPa measured with a spherical resonator," 2015.