

# مدل سازی تشکیل هیدرات در برخی مبردها با استفاده از معادله حالت CPA جهت تعیین پارامترهای کیهارا

پژوهش نفت

سال بیست و سوم  
شماره ۷۵  
صفحه ۶۸-۷۷  
۱۳۹۲  
تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۱۱/۲۳  
تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۸/۱۴

امیر عباس ایزدپناه<sup>۱\*</sup>، فاطمه نیک‌بخت<sup>۱</sup> و فرشاد ورامینیان<sup>۲</sup>

۱- دانشگاه خلیج فارس بوشهر، دانشکده مهندسی گاز و پتروشیمی، گروه مهندسی شیمی

۲- دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

Izadpanah@pgu.ac.ir

## مقدمه

هیدرات‌های گازی جامداتی بلورین شبیه یخ هستند که در هر واحد سازنده آنها یک یا چند مولکول گاز به عنوان مهمان در قفسی از مولکول‌های آب به عنوان میزبان محصور شده است. هیدرات‌های گازی تشکیل می‌شود که برخی از گازها مانند اجزاء سبک گاز طبیعی یا مبردها با آب در شرایط مناسب دما و فشار در حال تماس باشند. در حال حاضر چهار نوع ساختار هیدرات به نام‌های ساختار نوع I، II، H و T شناخته شده است [۱].

هیدرات‌های گازی کاربردهای متفاوتی در مهندسی شیمی دارند. از جمله می‌توان به سیستم‌های تبرید و تهویه مطبوع، تصفیه آب و نمک‌زدایی، ذخیره‌سازی و انتقال گاز و تغلیظ مواد غذایی اشاره کرد. در حالی که معمولاً سیستم‌های تهویه مطبوع امروزه بر اساس ذخیره‌سازی سرما در یخ، آب سرد و الکترولیت ساخته شده و به کار برده می‌شوند [۲-۶].

## چکیده

در این تحقیق با استفاده از معادله حالت مکعبی به اضافه تجمعی (CPA) و مدل واندروالس-پلاتیو، شرایط تشکیل هیدرات برای مبردهای R-152a، R-141b، R-134b و R-152a مدل‌سازی شده است. پارامترهای کیهارا برای این مواد با استفاده از روش کمترین مجموع مربعات ضمنی با کمینه کردن اختلاف بین پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات و فاز مایع از طریق الگوریتم بهینه‌سازی ژنتیک به دست آورده شده است. در این مدل، پارامترهای گزارش شده توسط سلون برای حالت مرجع ساختار نوع I و II هیدرات به کار برده شده است. مقایسه مدل به کار رفته با نتایج حاصل با داده‌های آزمایشگاهی مطابقت بالایی را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: تشکیل هیدرات، مبرد، تابع پتانسیل کیهارا، معادله حالت

زیادی یافته است و با در نظر گرفتن نیروهای بین مولکولی ناشی از پیوند هیدروژنی، رفتار حجمی و فازی این نوع مواد را بهتر پیش‌بینی می‌کند، معادله حالت درجه سه به اضافه عبارت تجمعی می‌باشد [۱۴]. استفاده از این معادله در پیش‌بینی خواص موادی مثل آب، الکل‌ها، گلیکول‌ها هم به صورت خالص و هم به صورت مخلوط، یا سیستم‌هایی که این مواد در آنها وجود دارد، نتایج رضایت‌بخشی داشته است [۱۵-۱۷]. معادله حالت CPA<sup>۱</sup> با موفقیت برای پیش‌بینی شرایط فروپاشی هیدرات بدون حضور آب به صورت فاز مایع [۱۸ و ۱۹] و هم چنین برای پیش‌بینی شرایط فروپاشی هیدرات در حضور ممانعت‌کننده‌های ترمودینامیکی مثل متانول و گلیکول‌ها [۲۰ و ۲۱] به کار رفته است.

در این تحقیق با استفاده از معادله حالت مکعبی به اضافه تجمعی (CPA) رفتار ترمودینامیکی فازهای مایع و بخار شامل آب و مبردهای R141b، R134a و R-152a مدل‌سازی شده و سپس با استفاده از مدل واندروالس - پلاتیو، شرایط تشکیل هیدرات برای این مبردها در حضور آب خالص پیش‌بینی گردیده است. یکی از پارامترهای اصلی در مدل واندروالس - پلاتیو، پارامترهای تابع پتانسیل کیهارا می‌باشد که در این کار با استفاده از خواص مرجع هیدرات‌گازی ساختارهای I و II گزارش شده توسط سلون [۱] و کمینه کردن اختلاف بین پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات و فاز مایع با کمک الگوریتم ژنتیک، به دست آورده شده است.

### مدل‌سازی ترمودینامیکی

#### معادله حالت CPA

معادله حالت CPA از ترکیب یک معادله حالت درجه سه و یک عبارت تجمعی تشکیل شده است. معادله حالت درجه سه به کار رفته، معادله حالت SRK [۲۲] و عبارت تجمعی از تئوری ورثهیم [۲۳-۲۶] به دست آمده که در معادله حالت SAFT [۲۷] نیز به کار رفته است. مدل SRK اثر متقابل فیزیکی بین مولکول‌ها را در نظر می‌گیرد و عبارت

هیدرات مبردها به دلیل داشتن دمای ذوب مناسب ( $7^{\circ}\text{C} - 4$ )، دانسیته ویژه ذخیره‌سازی بالا ( $464 \text{ kJ/kg} - 302/4$ ) و ضریب انتقال حرارت مناسب [۷ و ۸] می‌تواند به عنوان یک منبع ذخیره سرما در سیستم‌های تبرید به همراه سیستم‌های تهویه مطبوع دو تکه برای خنک کردن منازل مسکونی در زمان‌هایی که اوج مصرف برق نیست، مورد استفاده قرار گیرد [۹]. به منظور پیش‌بینی رفتار فازی هیدرات در فرآیندهای ذخیره‌سازی سرمایشی، داشتن داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات برای مبردها و نیز یک مدل ترمودینامیکی مناسب، ضروری می‌باشد. لیانگ و همکاران [۱۰] داده‌های تعادلی شرایط تشکیل هیدرات برای مبردهای R141b، R143a و R-152a را به دست آوردند. آنها هم‌چنین پارامترهای کیهارا برای این مبردها را بر اساس داده‌های هولدر و همکاران [۱۱] بر اساس خواص مرجع هیدرات‌گازی ساختارهای I و II گزارش کردند. لی و همکاران [۱۲] نیز داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات برای R-134a را در حضور نانو ذرات مس و هم‌چنین آب خالص گزارش نمودند. اخیراً، اسلامی منش و همکاران نیز به کمک یک مدل ترمودینامیکی شرایط فروپاشی هیدرات برخی از مبردها را محاسبه کرده‌اند [۱۳].

معادلات حالت کلاسیک مانند SRK و PR که در دهه ۷۰ میلادی برای کاربردهای ساده به خصوص در مخلوط‌های هیدروکربنی ارائه شد، قادر به بیان خواص ترموفیزیکی و تعادلات فازی سیالات تجمعی (سیالاتی با قابلیت ایجاد پیوند هیدروژنی) نمی‌باشد. این معادلات در ابتدا برای تعیین خواص ذرات خالص و مجزا از هم (بدون پیوند) استفاده می‌شد. در این معادلات تنها دو نیروی جاذبه و دافعه بین مولکولی در نظر گرفته می‌شد. کنار هم قرار گرفتن برخی از مولکول‌ها و ایجاد یک ترکیب جدید با نیروی پیوندی قوی غیرقابل اغماض، باعث شد که استفاده از این معادلات بدون در نظر گرفتن نیروی جدید پیوندی دچار مشکل شود. بنابراین ایجاد معادلات جدیدی که بتواند این پیوند شیمیایی قوی را در محاسبات در نظر بگیرد، ضروری می‌نمود. در واقع وجود پیوند هیدروژنی، باعث ایجاد رفتارهای غیر عادی در خصوصیات ترمودینامیکی این نوع مواد می‌شود. یکی از معادلاتی که اخیراً کاربرد

1. Cubic Pluf Affociatiin (CPA)

ندارند، به معادله حالت درجه سه SRK تبدیل می شود. استفاده از معادله حالت CPA برای مخلوطها نیاز به قوانین اختلاط دارد که تنها برای پارامترهای بخش SRK استفاده می شود.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (5)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (6)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (7)$$

برای پارامترهای تجمعی  $\varepsilon^{A_i B_j}$  و  $\beta^{A_i B_j}$  قوانین ترکیب<sup>۳</sup> به کار برده می شود که به صورت معادلات زیر شده.

Combining Rule 1 (CR 1) (۸)

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon^{A_i A_i} + \varepsilon^{B_j B_j}}{2}, \quad \beta^{A_i B_j} = \sqrt{\beta^{A_i A_i} \beta^{B_j B_j}}$$

Combining Rule 2 (CR 2)

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \sqrt{\varepsilon^{A_i A_i} \varepsilon^{B_j B_j}}, \quad \beta^{A_i B_j} = \frac{\beta^{A_i A_i} + \beta^{B_j B_j}}{2}$$

Combining Rule 3 (CR 3)

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon^{A_i A_i} + \varepsilon^{B_j B_j}}{2}, \quad \beta^{A_i B_j} = \frac{\beta^{A_i A_i} + \beta^{B_j B_j}}{2}$$

Combining Rule 4 (CR 4)

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \sqrt{\varepsilon^{A_i A_i} \varepsilon^{B_j B_j}}, \quad \beta^{A_i B_j} = \sqrt{\beta^{A_i A_i} \beta^{B_j B_j}}$$

Elliot Rule (ER)

$$\Delta^{A_i B_j} = \sqrt{\Delta^{A_i A_i} \Delta^{B_j B_j}}$$

با استفاده از قوانین اختلاط ذکر شده و رابطه ساده شده ای که میکلسن و هندریک [۲۸] برای پتانسیل شیمیایی جزء  $i$  اثر تجمع به دست آوردند، ضریب فوگاسیته جزء  $i$  در مخلوط با استفاده از معادله حالت CPA به صورت زیر نوشته می شود:

$$\ln(\hat{\phi}_i) = -\ln\left(\frac{v-b}{v}\right) + \frac{b_i}{v-b} - \frac{a}{bRT} \left[ \frac{2 \sum_{j=1}^{nc} x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) - \frac{a}{bRT} \left( \frac{b_i}{v-b} \right) \quad (9)$$

$$+ \sum_{A_i}^{NS} \ln(X_{A_i}) - \frac{1}{2} \left( n \frac{\partial \ln(g)}{\partial n_i} \right) \sum_{j=1}^{nc} x_j \sum_{A_j}^{NS} (1 - X_{A_j}) - \ln(Z) \quad (10)$$

$$n \frac{\partial \ln(g)}{\partial n_i} = \frac{1.9b_i}{4v - 1.9b}, \quad Z = \frac{Pv}{RT} \quad (11)$$

### جایگاه های تجمعی:

همان طور که در رابطه ۲ مشاهده می شود، عبارت تجمعی معادله CPA به طرح انتخابی تجمعی و تعداد و نوع جایگاه های تجمعی وابسته است.

تجمعی اثر ناشی از پیوندهای هیدروژنی بین مولکول های مشابه (خود تجمعی)<sup>۱</sup> و مولکول های نامتشابه (تجمعی غیر همسان)<sup>۲</sup> را در این معادله لحاظ می کند.

معادله حالت CPA توسط میکلسن و هندریک [۲۸] به صورت مجموع معادله حالت SRK و عبارت تجمعی به شکل زیر بیان می شود:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} - \frac{RT}{2v} \left( 1 - v \frac{\partial \ln g}{\partial v} \right) \sum_{i=1}^{nc} x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (1)$$

$$a = a_0 \left[ 1 + c_1 (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2$$

در معادله ۱،  $v$  حجم مولی،  $x_i$  کسر مولی جزء  $i$  و  $X_{A_i}$  کسری از مولکول های  $i$  می باشد که از طریق سایت A پیوند برقرار نکرده است و یک ویژگی کلیدی در عبارت تجمعی می باشد و از طریق رابطه ۲ محاسبه می شود.

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \frac{1}{v} \sum_{j=1}^{nc} x_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (2)$$

$B_j$  نشان دهنده مجموع تمام مکان های قابل اتصال روی مولکول  $j$  می باشد.

$\Delta^{A_i B_j}$  قدرت تجمعی بین مکان A روی مولکول  $i$  و مکان B روی مولکول  $j$  می باشد و از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$\Delta^{A_i B_j} = g(v^{ref}) \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (3)$$

$\varepsilon^{A_i B_j}$  و  $\beta^{A_i B_j}$  به ترتیب انرژی تجمعی و حجم اثر متقابل بین مکان A روی مولکول  $i$  و مکان B روی مولکول  $j$  و  $g(v_m^{ref})$  تابع توزیع شعاعی برای سیال مرجع می باشد.

مقدار تابع توزیع شعاعی توسط کنتوجورجیس و همکاران [۲۹] به شکل زیر گزارش شده است:

$$g(v^{ref}) = \frac{1}{1 - 1.9\eta}, \quad \eta = \frac{b}{4v} \quad (4)$$

که  $\eta$  دانسیته کاهش یافته سیال است.

معادله حالت CPA برای اجزاء خالصی که خاصیت تجمعی دارند، دارای پنج پارامتر می باشد. سه پارامتر ( $c_1$  و  $b$ ،  $a_0$ ) مربوط به معادله حالت KRS و دو پارامتر  $\varepsilon^{A_i B_j}$  و  $\beta^{A_i B_j}$  مربوط به اثر تجمعی است. این پنج پارامتر برای اجزاء خالص معمولاً با برازش کردن داده های آزمایشگاهی فشار بخار و دانسیته مایع اشباع به دست می آیند. معادله حالت CPA برای مواد خالصی که اثرات و خاصیت تجمعی

1. Self - Association  
2. Cross - Association  
3. Combining Rule

و یخ خالص (و یا آب خالص به صورت مایع) با استفاده از معادله‌ای شبیه معادله ۱۱ می‌تواند محاسبه شود، یعنی:

$$\frac{\Delta\mu_w^{\beta-L}}{RT} = \frac{\mu_w^\beta(T,P)}{RT} - \frac{\mu_w^{L/L}(T,P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-L}}{RT^2} dT \quad (16)$$

$$+ \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_w^{\beta-L}}{RT} dP - \ln(\gamma_w x_w)$$

اگر از فاز یخ شروع کنیم، جمله آخر یعنی  $-\ln(\gamma_w x_w)$  وجود ندارد. در دمایی غیر از  $T_0$  برای به دست آوردن  $\Delta h_w^{\beta-L}$  از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$\Delta h_w^{\beta-L} = \Delta h_w^0 + \int_{T_0}^T \Delta c_p dT \quad (17)$$

$$\Delta c_p = \Delta c_p^0 + \alpha'(T - T_0) \quad (18)$$

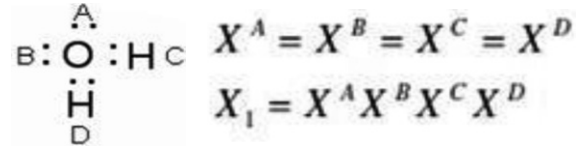
### نتایج و بحث

جدول ۱ پارامترهای معادله CPA استفاده شده در این کار برای آب را نشان می‌دهد [۳۱]. هم‌چنین خواص بحرانی مورد استفاده در این پژوهش برای آب و مبردهای R-141b، R-134a و R-152a در جدول ۲ آورده شده است [۳۲]. در این بررسی ضریب اثر متقابل بین دو جزء  $K_{ij}$  برابر با صفر در نظر گرفته شده است. در جدول ۳ پارامترهای لازم برای محاسبه پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات ارائه شده است.

در این تحقیق از روش کمترین مجموع مربعات ضمنی معرفی شده توسط کلارک و بیشنوی [۳۳] برای به دست آوردن پارامترهای کیهارا برای مبردهای R-134a، R-141b و R-152a استفاده شده است. مزیت استفاده از روش ضمنی برای به دست آوردن پارامترهای کیهارا این است که احتیاج به محاسبات تکراری و پر حجم تعادل فازی برای محاسبه فشار تشکیل هیدرات در یک دمای معین ندارد. در این روش از یک تابع مناسب از پارامترهای مورد نظر برای تشکیل تابع هدف جهت کمینه‌سازی استفاده می‌شود که معمولاً اختلاف بین فوگاسیته اجزاء در فازهای مختلف می‌باشد. به عنوان مثال تابع زیر توسط کلارک و بیشنوی [۳۳] برای به دست آوردن پارامترهای کیهارا برای متان و اتان استفاده شده است:

$$O.F. = \sum_{i=1}^N (\ln f_{w,i}^H - \ln f_{w,i}^L)^2 \quad (19)$$

هوانگ و رادوز [۲۷] هشت طرح متفاوت تجمعی را دسته‌بندی کرده‌اند. برای آب معمولاً از طرح تجمعی ۴C در معادله CPA استفاده می‌شود [۲۹]. در این حالت، تقارن پیوندی به این معناست که تمام کسر جایگاه‌های غیرپیوندی با هم برابر است. در شکل ۱ مدل 4C برای جایگاه تجمعی آب نشان داده شده است.



شکل ۱- مدل جایگاه‌های تجمعی 4C برای آب [۲۷]

### • مدل واندروالس - پلاتیو

بر اساس مدل واندروالس-پلاتیو [۳۰] اختلاف بین پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات و فاز هیدرات خالی مجازی از رابطه ۱۱ به دست می‌آید:

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = \mu_w^\beta - \mu_w^H = RT \sum_{m=1}^{N_{cavity}} v_m \ln \left( 1 + \sum_{j=1}^{NH} C_{jm} f_j \right) \quad (11)$$

واندروالس و پلاتیو از تئوری لnardجونز - دوانشایر<sup>۱</sup> استفاده کردند و نشان دادند که ضرایب لانگمویر از رابطه ۱۲ به دست می‌آید [۱].

$$C = \frac{4\pi}{kT} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{\omega(r)}{kT}\right] r^2 dr \quad (12)$$

همان‌طور که دیده می‌شود ضریب لانگمویر صرفاً تابع درجه حرارت است. می‌توان از تابع انرژی پتانسیل کیهارا که دارای سه پارامتر است و معمولاً شرایط تشکیل هیدرات را برای مواد مختلف بهتر از تابع پتانسیل لnardجونز پیش‌بینی می‌کند، به صورت زیر استفاده نمود:

$$\Gamma(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma^*}{r-2\alpha} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma^*}{r-2\alpha} \right)^6 \right] & r > 2\alpha \\ \infty & r < 2\alpha \end{cases} \quad (13)$$

محققین با استفاده از معادلات بالا، رابطه زیر را برای  $\omega(r)$  به دست آورده‌اند:

$$\omega(r) = 2Z\epsilon \left[ \frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left( \delta^{10} + \frac{\alpha}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left( \delta^4 + \frac{\alpha}{R} \delta^5 \right) \right] \quad (14)$$

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[ \left( 1 - \frac{r}{R} - \frac{\alpha}{R} \right)^{-N} - \left( 1 + \frac{r}{R} - \frac{\alpha}{R} \right)^{-N} \right] \quad (15)$$

در رابطه ۱۵ N می‌تواند مقادیر ۴، ۵، ۱۰ و ۱۱ را اختیار کند. اختلاف پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات خالی مجازی

جدول ۱- پارامترهای معادله CPA استفاده شده در این کار برای آب [۳۱]

ماده	$a_0 \text{ (bar}^2 \text{ mol}^{-2}\text{)}$	$b \text{ (l mol}^{-1}\text{)}$	$c_i$	$\varepsilon^{AB} \text{ (bar l mol}^{-1}\text{)}$	$\beta$
	۱/۲۲۷۷	۰/۰۱۴۵۱۵	۰/۶۷۳۵۹	۱۶۶/۵۵	۰/۰۶۹۲

جدول ۲- داده‌های بحرانی استفاده شده در این کار [۳۲]

ماده	$\omega$	$T_c \text{ (K)}$	$P_c \text{ (bar)}$
آب	۰/۳۴۴	۶۴۷/۱۳	۲۲۰/۵۵
R-134a	۰/۳۲۵۶	۳۷۴/۲	۴۰/۵۵
R-141b	۰/۲۰۵۴۶	۴۸۲/۷۳	۴۳/۵۸۷۷
R-152a	۰/۲۵۵۶۸	۳۸۶/۸۹	۴۴/۴۴۴۴

جدول ۳- داده‌های، ماکروسکوپی برای محاسبه اختلاف پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات خالی (مجازی) و آب به صورت یخ [۱]

ساختار H	ساختار II	ساختار I	
۱۱۸۷/۵	۸۸۳/۸	۱۲۶۳	$\Delta\mu_w^0 \text{ (J/mol)}$
۸۴۶/۵۷*	۱۰۲۵*	۱۳۸۹*	$\Delta h_w^0 \text{ (J/mol)}$
۳/۸۵**	۳/۴**	۳/۰**	$\Delta v_w^0 \text{ (cm}^3\text{/mol)}$
-۳۸/۱۲			$\Delta C_{pw}^0 \text{ (J/mol.K)}$
۰/۱۴۱			$a \text{ (J/mol.K}^2\text{)}$

\* برای آب مایع باید مقدار ۶۰۱۱ از اعداد فوق کم شود.  
\*\* برای آب به صورت مایع باید ۱/۶ به اعداد فوق اضافه شود.

برابر با ۱/۶۴، ۰/۷۹ و ۱/۸ می‌باشد که همگی کمتر از ۲٪ بوده و نشان دهنده دقت مدل به کار رفته در این پژوهش برای پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات مبردها می‌باشد.

برای مقایسه دقت نتایج حاصل از معادله حالت CPA، پارامترهای کیهارا برای این مبردها با استفاده از معادله RSK نیز محاسبه شده که در جدول ۵ به آنها اشاره شده است. همان‌طور که از جداول ۴ و ۵ پیدا است درصد خطای متوسط مطلق در پیش‌بینی داده‌های آزمایشگاهی برای معادله حالت RSK که خواص تجمعی آب را در نظر نمی‌گیرد، تقریباً ۳ برابر درصد خطای به دست آمده از معادله حالت CPA می‌باشد.

در این مطالعه از رابطه زیر استفاده شده است:

$$O.F. = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\Delta\mu_{w,i}^{\beta-H} - \Delta\mu_{w,i}^{\beta-L}}{RT_i} \right)^2 \quad (20)$$

برای به دست آوردن پارامترها باید تابع هدف کمینه گردد. در تحقیق حاضر از الگوریتم ژنتیک برای کمینه کردن تابع هدف استفاده شده است. به کمک برنامه‌نویسی فرترن و استفاده از کدهای نوشته شده توسط کارول [۳۴] برای الگوریتم ژنتیک، پارامترهای کیهارا برای مبردها به دست آمد که نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است.

درصد خطای به دست آمده برای فشار تشکیل هیدرات برای مبردهای R-152a، R-141b، R-134a به ترتیب

جدول ۴- مقادیر بهینه پارامترهای کیهارا با استفاده از معادله حالت CPA

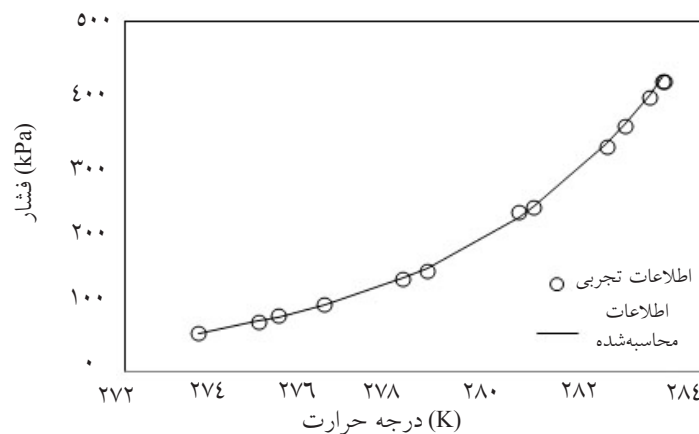
ماده	ساختار هیدرات	نوع حفره پر شده	$\varepsilon/k$ (K)	$\sigma$ (Å)	$\alpha$ (Å)	%AAD in P CPA
R-134a	sII	بزرگ	۲۳۵/۱۹	۲/۷۲۲۵	۱/۳۱۱۳	۱/۶۴
R-141b	sII	بزرگ	۲۳۷/۹۷	۳/۱۷۲۱	۰/۸۷۰۱	۰/۷۹
R-152a	sI	بزرگ	۲۰۲/۹۵	۲/۹۶۳۰	۰/۹۱۳۵	۱/۸

جدول ۵- مقادیر بهینه پارامترهای کیهارا با استفاده از معادله حالت SRK

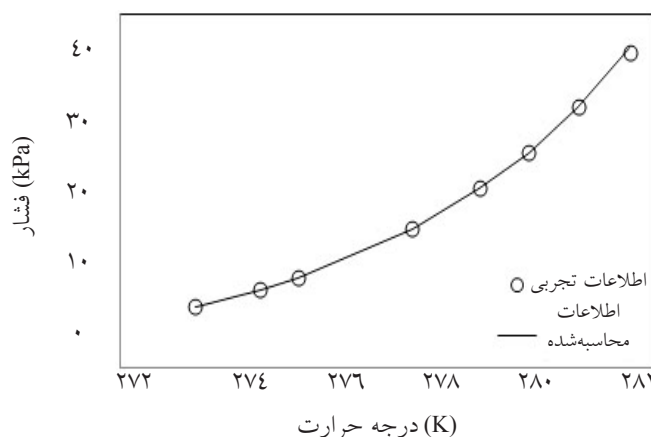
ماده	ساختار هیدرات	نوع حفره پر شده	$\varepsilon/k$ (K)	$\sigma$ (Å)	$\alpha$ (Å)	%AAD in P SRK
R-134a	sII	بزرگ	۲۵۴	۳/۰۷۲	۰/۶۷۷	۶/۴۱
R-141b	sII	بزرگ	۲۲۸/۰۳۷	۳/۰۹۹۵	۰/۹۳۸۷	۵/۱۲
R-152a	sI	بزرگ	۲۴۳/۲۹	۳/۲۴۴۸	۰/۷۳۵۸	۵/۴۶

مدل‌سازی شده حاصل از این کار با نتایج آزمایشگاهی هم‌خوانی خوبی نشان می‌دهد.

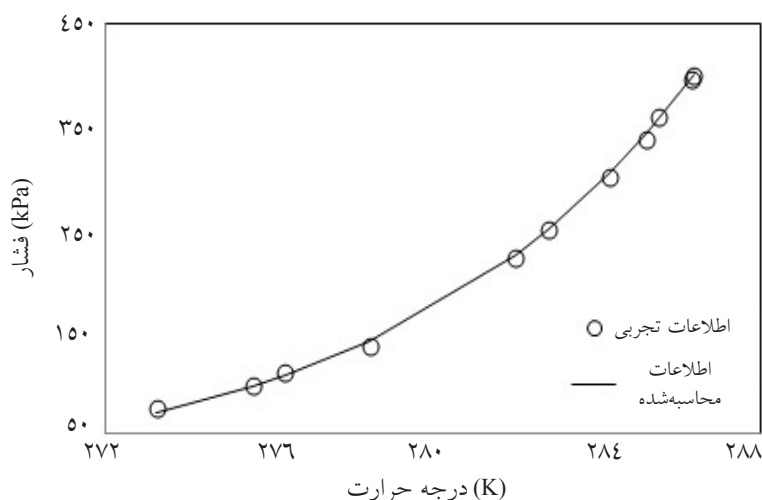
هم‌چنین در شکل‌های ۲ تا ۴ شرایط تشکیل هیدرات برای مبردهای R-152a و R141b R134a با استفاده از پارامترهای به دست آمده نشان داده شده است. نتایج



شکل ۲- مقایسه بین داده‌های آزمایشگاهی شرایط تشکیل هیدرات R134a اقباس شده از مرجع [۱۰] و نتایج به دست آمده در این کار



شکل ۳- مقایسه بین داده‌های آزمایشگاهی شرایط تشکیل هیدرات R-141b اقباس شده از مرجع [۱۰] و نتایج به دست آمده در این کار



شکل ۴ - مقایسه بین داده‌های آزمایشگاهی شرایط تشکیل هیدرات R-152a اقتباس شده از مرجع [۱۰] و نتایج به دست آمده در این کار

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق با استفاده از معادله حالت CPA برای فاز مایع و بخار، مدل واندروالس - پلاتیو برای فاز هیدرات و داده‌های مرجع گزارش شده توسط سلون و هم‌چنین داده‌های آزمایشگاهی شرایط تشکیل هیدرات در دماهای بالاتر از ۲۷۳ K، پارامترهای کیهارا برای مبردهای R141b، R134a و R-152a با استفاده از روش کمترین مجموع مربعات ضمنی محاسبه شده است. نتایج مدل‌سازی با استفاده از پارامترها مطابقت قابل قبولی با داده‌های آزمایشگاهی دارد. هم‌چنین نتایج مدل‌سازی با استفاده از این پارامترهای بهینه نشان می‌دهد که R-134a و R-141b حفره‌های بزرگ ساختار II و R-152a حفره‌های بزرگ ساختار نوع I را اشغال می‌کنند.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه خلیج فارس به دلیل حمایت مالی از این تحقیق تشکر و قدردانی می‌نمایند.

### علائم و نشانه‌ها

$a$ : عبارت انرژی در معادله حالت SRK ( $\text{bar L}^2 \text{mol}^{-2}$ )

$a_0$ : پارامتر معادله CPA ( $\text{bar L}^2 \text{mol}^{-2}$ )

$A_i$ : سایت A روی مولکول i

$b$ : پارامتر هم حجم ( $\text{L mol}^{-1}$ )

$B_j$ : سایت B روی مولکول j

$C$ : ثابت لانگمویر ( $\text{bar}^{-1}$ )

$C_f$ : پارامتر معادله CPA

$C_{jm}$ : ثابت لانگمویر جزء j در حفره نوع m ( $\text{bar}^{-1}$ )

$C_p$ : ظرفیت گرمایی ویژه ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

$f_i$ : فوگاسیته جزء i مولکول مهمان در فاز هیدرات ( $\text{bar}$ )

$g$ : تابع توزیع شعاعی

$\Delta h_w^{p-L}$ : تفاوت آنتالپی بین مولکول‌های آب هنگامی که در

یک شبکه هیدرات خالی مجازی قرار گیرند و یخ یا آب

مایع ( $\text{J mol}^{-1}$ )

$k$ : ثابت بولتزمن

$k_{ij}$ : ضریب اثر متقابل بین دو جزء i و j

$O.F.$ : تابع هدف

$P$ : فشار ( $\text{kPa}$ )

$r$ : متغیر نشان دهنده شعاع حفره Å

$R$ : شعاع حفره موجود در ساختمان هیدرات Å

$T$ : دما (K)

$T_0$ : دمای نقطه انجماد آب K ۲۷۳/۱۵

$T_r$ : دمای کاهیده

$x_i$ : کسر مولی جزء i در فاز مایع یا بخار

$X_{Ai}$ : کسری از مولکول i که از طریق سایت A اتصال برقرار

نکرده است

$Z$ : عدد همسایگی هر حفره، ضریب تراکم‌پذیری

## حروف یونانی

 $\alpha$ : شعاع مولکول کروی ( $^{\circ}\text{A}$ ) $\beta$ : پارامتر حجم تجمعی $\beta^{A:B_j}$ : پارامتر حجم تجمعی بین سایت A روی مولکول i و

سایت B روی مولکول j

 $\Delta$ : قدرت تجمعی $\Delta^{A:B_j}$ : قدرت تجمعی بین سایت A روی مولکول i و سایت

B روی مولکول j

 $\varepsilon$ : انرژی مشخصه (J) $\varepsilon^{A:B_j}$ : پارامتر انرژی تجمعی بین سایت A روی مولکول i وسایت B روی مولکول j ( $\text{bar Lmol}^{-1}$ ) $\phi_i$ : ضریب فوگاسیته جزء i در مخلوط $\gamma$ : ضریب فعالیت $\eta$ : دانسیته کاهیده سیال $\mu$ : پتانسیل شیمیایی $\mu_w^B$ : پتانسیل شیمیایی مولکول آب در شبکه هیدرات خالی

مجازی

 $\mu_w^H$ : پتانسیل شیمیایی مولکول آب در شبکه هیدرات $\mu_w^L$ : پتانسیل شیمیایی آب صورت یخ یا مایع $\Delta\mu_w^0$ : تفاوت پتانسیل شیمیایی بین مولکول‌های آب

هنگامی که در یک شبکه هیدرات خالی مجازی قرار گیرند

و یخ یا آب مایع در شرایط مرجع (دما  $273/15\text{ K}$  و فشارصفر بار) ( $\text{J mol}^{-1}$ ) $v_m$ : تعداد حفره نوع m به تعداد مولکول آب در ساختمان

## هیدرات

 $\rho$ : دانسیته مولی ( $\text{mol L}^{-1}$ ) $\sigma$ : قطر برخورد ( $^{\circ}\text{A}$ ) $v$ : حجم مولی ( $\text{L mol}^{-1}$ ) $\Delta v_w^{\beta-L}$ : تفاوت حجم بین مولکول‌های آب هنگامی که در

یک شبکه هیدرات خالی مجازی قرار گیرند و یخ یا آب

مایع ( $\text{L mol}^{-1}$ ) $\omega$ : ضریب بی مرکزی $\omega(r)$ : پتانسیل سلولی کروی متقارن (J)

## بالانویس

 $H$ : فاز هیدرات $L$ : فاز آب مایع $I$ : فاز آب جامد (یخ) $ref$ : حالت مرجع $\beta$ : فاز هیدرات خالی مجازی $0$ : حالت مرجع،  $273/15$  کلوین و صفر بار

## زیرنویس

 $i$ : ماده i $ij$ : اثر متقابل بین i و j $j$ : ماده j $m$ : نشان دهنده نوع حفره $w$ : آب

## مراجع

- [1]. Sloan E. D. Jr., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, New York: Marcel Dekker, 1998.
- [2]. Tomlinson J. J., in *Proceedings of the 17<sup>th</sup> IECEC Conference*, pp. 2060–2064, 1982.
- [3]. Knebel D. E., *ASHRAE J.* 1995; 37: 22–39.
- [4]. Tran N., Kreider J. F., Brothers P., *ASHRAE Trans.* 1989; 95: 1106–1112.
- [5]. Denkmann J. L., *ASHRAE Trans.* 1985; 91: 876–891.
- [6]. Hensel E. C., Robinson N. L., Buntain J., Glover J. W., Birdsell B. D. and Sohn C. W., *ASHRAE Trans.* 97: pp. 1151–1160, 1991.
- [7]. Douglas A. A., *ASHRAE J.* 1990; 32: 46–53.



- [8]. Ternes M. P., in *Proceedings of the DOE Physical and Chemical Energy Storage Annual Contractor's Review Meeting*, CONF-830974, 1983.
- [9]. Tomlinson J. J., Geist G. A. and Olszewski M., in *Proceedings of the 19<sup>th</sup> IECEC Conference*, 1984; 1201–1206.
- [10]. Liang D., Guo K., Wang R., and Fan S., *Hydrate equilibrium data of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), 1,1-dichloro-1-fluoroethane (HCFC-141b) and 1,1-difluoroethane (HFC-152a)*, *Fluid Phase Equilibria* 2001; 187–188: 61–70.
- [11]. Holder G. D., Gorbin G. and Papadopoulos K. D., "*Thermodynamic and Molecular Properties of Gas Hydrates from Mixtures Containing Methane, Argon, and Krypton*", *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 19: pp. 282–286, 1980.
- [12]. Li J., Liang D., Guo K., Wang R. and Fan S., "*Formation and dissociation of HFC134a gas hydrate in nano-copper suspension*", *Energy Conversion and Management*, 47: pp. 201-210, 2006.
- [13]. Eslamimanesh A., Mohammadi A. H. and Richon D., "*Thermodynamic model for predicting phase equilibria of simple clathrate hydrates of refrigerants*", *Chemical Engineering Science* 66; pp. 5439 –5445, 2011.
- [14]. Kontogeorgis G. M., Voutsas E. C., Yakoumis I. V., and Tassios D. P., "*An Equation of State for Associating Fluids*", *Ind. Eng. Chem. Res*, 35: pp. 4310–4318, 1996.
- [15]. Kontogeorgis G. M., Michelsen M. L., Folas G. K., Derawi S., von Solms N., and Stenby E. H., "*Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) equation of state. Part 1. Pure compounds and self-associating systems*", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45: pp. 4855-4868, 2006.
- [16]. Kontogeorgis G. M., Michelsen M. L., Folas G. K., Derawi S., von Solms N., and Stenby E. H., "*Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) equation of state. Part 2. Cross-associating and multicomponent systems*", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45: 4869-4878, 2006.
- [17]. Folas G. K., Derawi S. O., Michelsen M. L., Stenby E. H., and Kontogeorgis G. M., *Recent applications of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to industrially important systems*, *Fluid Phase Equilibria*, pp. 228-229: 121-126, 2005.
- [18]. Youssef Z., Barreau A., Mougin P., Jose J. and Mokb el I., "*Measurements of hydrate dissociation temperature of methane, ethane, and CO<sub>2</sub> in the absence of any aqueous phase and prediction with the cubic plus association equation of state*". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (8), pp. 4045-4050, 2009.
- [19]. Youssef Z., Barreau A., Mougin P., Jose J., Mokb el I., *Measurements of hydrate dissociation temperature of gas mixtures in the absence of any aqueous phase and prediction with the cubic-plus-association equation of state*. *J. Chem. Eng. Data*, 55 (8), 2809 e 2814, 2010.
- [20]. Haghghi H., Chapoy A., Burgess R., Mazloum S., Toh idi B., "*Phase equilibria for petroleum reservoir fluids containing water and aqueous methanol solutions: experimental measurements and modelling using the CPA equation of state*", *Fluid Phase Equilibria*, 278, pp. 109-116, 2009.
- [21]. Haghghi, H., Chapoy, A., Burgess, R., Mazloum, S., Tohidi, B., *Experimental and thermodynamic modelling of systems containing water and ethylene glycol: application to flow assurance and gas processing*. *Fluid Phase Equilibria*, 2009; 276, 24-30.
- [22]. Soave, G., *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*, *Chemical Engineering*

Science 1972; 27: 1197.

[23]. Wertheim M. S., "Fluids with highly directional attractive forces I. Statistical thermodynamics", Journal of Statistical Physics, pp. 35: 19, 1984.

[24]. Wertheim M. S., "Fluids with highly directional attractive forces II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations", J. Statist. Phys., pp. 35: 35, 1984.

[25]. Wertheim M. S., "Fluids with highly directional attractive forces III. Multiple attraction sites", J. Statist. Phys. pp.42: 459, 1986.

[26]. Wertheim M. S., "Fluids with highly directional attractive forces IV. Equilibrium polymerization", J. Statist. Phys. pp. 42: 477, 1986.

[27]. Huang S. H., and Radosz M., *Equation of state for small, large, polydisperse and associating molecules*, Ind. Eng. Chem. Res. 29: 2284, 1990.

[28]. Michelsen M. L., and Hendriks, E. M., "Physical properties from association models", Fluid Phase Equilibria, Vol. 180: pp. 165-174, 2001.

[29]. Kontogeorgis G. M., Yakoumis I. V., Meijer H., Hendriks E. M. and Moorwood T., Multicomponent phase equilibrium calculations for water – methanol – alkane mixtures, Fluid Phase Equilibria, pp. 158 – 160: 201, 1999.

[30]. van der Waals, J. H., Platteeuw, J. C., Clathrate solutions. Adv. Chem. Phys. 2, 1 e 57, 1959.

[31]. Folas G. K., Derawi S. O., Michelsen M. L., Stenby E. H. and Kontogeorgis G. M. "Application of the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State to Cross-Associating Systems" Fluid Phase Equilibria, Res. 44. pp. 3823:3833, 2005.

[32]. Sonntag R. E., Borgnakke C., Van Wylen. G. J., *Fundamental of Thermodynamics*, six<sup>th</sup> edition. New York, 2003.

[33]. Clarke M. A., Bishnoi P. R., "Development of an implicit least squares optimisation scheme for the determination of Kihara potential parameters using gas hydrate equilibrium data", Fluid Phase Equilibria, 211: 51–60, 2003.

[34]. Carroll D. L., CU Aerospace, *South Wright Street Extended*, Urbana, IL 61802, 4/2/2001, 2004.