

# مدل سازی ترمودینامیکی تعادل فازی هیدرات گازهای تبریدی با استفاده از معادله حالت PRSV2

محمد جواد قنبری، غلامرضا مرادی\*<sup>+</sup>

کرمانشاه، دانشگاه رازی کرمانشاه، دانشکده فنی - مهندسی، مرکز تحقیقات کاتالیست

**چکیده:** در این مقاله توانایی معادله حالت مکعبی PRSV2 برای پیش‌بینی فشار تشکیل هیدرات مبردهای کلرودی‌فلورومتان (R22)، تری‌فلورومتان (R23)، دی‌فلورومتان (R32)، پنتا‌فلورواتان (R125)، ۱،۱،۱-۲-تترافلورواتان (R134a)، ۱،۱-دی‌فلورواتان (R152a) و کربن‌دی‌اکسید (R744) در دما و فشارهای گوناگون در آب خالص مورد بررسی قرار گرفته است. برای محاسبه فوگاسیته اجزا در فازهای مایع و بخار، از روش  $\phi-\phi$  با استفاده از معادله حالت PRSV2 به همراه قانون اختلاط دو پارامتری مارگولس استفاده شده است. مدل ارائه شده برای فاز هیدرات براساس تساوی فوگاسیته آب در فازهای مایع و هیدرات می‌باشد. پارامترهای ثابت لانگمویر با استفاده از داده‌های تجربی تعادل سه‌فازی بخار - مایع - هیدرات به دست آمده‌اند. برای بهینه‌سازی پارامترهای موجود در مدل از الگوریتم نلدر - مید استفاده شده است. توافق قابل قبولی بین فشارهای پیش‌بینی شده توسط این مدل و داده‌های تجربی دیده شد. درصد میانگین خطای مطلق برای این مدل بین ۰/۲۴ درصد برای تری‌فلورومتان تا ۱/۳۴ درصد برای پنتا‌فلورواتان می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** مبردها؛ معادله حالت PRSV2؛ مدل ترمودینامیکی؛ هیدرات گازی؛ ثابت لانگمویر.

**KEYWORDS:** Refrigerants; PRSV2 equation of state; Thermodynamic model; Gas hydrates, Langmuir constant..

## مقدمه

پدیده تشکیل هیدرات تا مدت‌ها به‌عنوان معضلی در صنعت گاز طبیعی که منجر به توقف و یا کاهش تولید فرآورده‌ها می‌شود، شناخته می‌شد. اما هیدرات افزون بر مضراتی که دارد، دارای کاربردهای صنعتی فراوانی نیز می‌باشد. به تازگی هیدرات‌های گازی به‌طور چشمگیری در شاخه‌های گوناگون ذخیره‌سازی انرژی سرمایه‌ی، انتقال گاز، سامانه‌های تهویه مطبوع و شیرین‌سازی آب دریا [۱] توسعه پیدا کرده‌اند. بنابراین آگاهی از ویژگی‌های مربوط به شرایط ترمودینامیکی، سینتیکی، انتقال جرم و دما تشکیل و تفکیک هیدرات ضروری می‌باشد [۲،۳]. از میان مولکول‌های گازی گوناگون

هیدرات گازی ترکیب کریستالی جامدی است که از ترکیب آب و گاز به وجود می‌آید و جزء خانواده کلاتریت‌ها محسوب می‌شود. در پدیده تشکیل هیدرات، مولکول‌های آب می‌توانند یک ساختار چند وجهی توسط پیوندهای هیدروژنی تشکیل دهند. هیدرات‌های گازی شامل سه ساختار اصلی به نام ساختار I، ساختار II و ساختار H هستند که در اندازه و شکل حفره باهم متفاوتند. مولکول‌های گازی مهمان درون حفره‌های شبکه آب (میزبان)، به دام می‌افتند. نمونه بارز این مولکول‌های گازی ترکیب‌های کوچک‌تر از پنتان موجود در گاز طبیعی مانند متان، اتان، پروپان و کربن‌دی‌اکسید می‌باشد.

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: moradi\_m@yahoo.com

فوگاسیته اجزا در فازهای مایع و بخار، از معادله حالت PRSV2 به همراه قانون اختلاط دو پارامتری مارگولس استفاده شده است. محاسبه‌های مربوط به فاز هیدرات نیز با استفاده از تساوی فوگاسیته آب در فازهای مایع و هیدرات صورت گرفته است. فوگاسیته آب در فاز هیدرات به اختلاف پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات توخالی و توپر مربوط می‌باشد. از نظریه محلول جامد و اندروالس و پلاتیو برای محاسبه پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات استفاده شده است. برای محاسبه ثابت لانگمویر رابطه پیشنهاد شده توسط دو و گو [۹] به کار گرفته شده و از یک روش بهینه‌سازی برای برازش ثابت‌های این رابطه استفاده شده است.

### بخش نظری

#### مدل‌سازی ترمودینامیکی

#### مدل‌سازی تعادل بخار - مایع

در این مقاله محاسبه‌های تعادلی بخار - مایع براساس ضریب‌های فوگاسیته می‌باشد. فوگاسیته اجزا با استفاده از معادله حالت PRSV2 محاسبه شده است. این معادله حالت مکعبی بوده و به صورت زیر می‌باشد [۱۰]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (1)$$

که در آن:

$$a = \left( \frac{0.457235R^2 T_c^2}{P_c} \right) \alpha \quad (2)$$

$$b = \left( \frac{0.077796RT_c}{P_c} \right) \quad (3)$$

$$\alpha = \left[ 1 + \kappa \left( 1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (4)$$

$$\kappa = \kappa_0 \left[ \kappa_1 + \kappa_2 \left( \kappa_3 - T_r \right) \left( 1 - T_r \right)^{-1} \right] \times \left( 1 + T_r^{-1} \right) \left( 0.7 - T_r \right) \quad (5)$$

$$\kappa_0 = 0.378893 - 1.4897152\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.196544\omega^3 \quad (6)$$

در معادله‌های بالا  $\kappa_1$ ،  $\kappa_2$  و  $\kappa_3$  پارامترهای قابل تنظیم برای هر ترکیب خالص می‌باشند این پارامترها بدون بعد بوده و مقادیر آنها برای اجزای مورد بررسی در این پژوهش، در جدول ۱ گزارش شده است.

که می‌توانند تشکیل هیدرات دهند، هیدرات‌های گازهای تبریدی، به دلیل داشتن دمای ذوب مناسب (۲۷۴ تا ۲۸۰ کلوین)، دانسیته ویژه ذخیره‌سازی بالا (۴۶۴kJ/kg - ۳۰۲/۴) و ضریب انتقال دما مناسب و تشکیل در فشارهای کم تا متوسط در شرایط دلخواهی می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند [۴،۵]. این هیدرات‌ها در دهه گذشته مطرح شده‌اند. از سویی طیف گسترده‌ای از مبردها در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند، که به طور کلی رایج‌ترین مبردها در صنعت به سه گروه CFC، HCFC و HFC تعلق دارند. گروه CFC، مبردهای کلروفلوروکربن مانند R11 می‌باشند. این مبردها باعث افزایش اثرهای گلخانه‌ای می‌شوند و به عنوان زیان‌بارترین مبردها برای لایه ازون نیز شناخته شده‌اند. گروه HCFC مبردهای هیدروکلروفلوروکربن هستند، که خطر آنها برای لایه ازون از گروه CFC کم‌تر است. گروه HFC مبردهای هیدروفلوروکربن، مانند R32، R134a و R152a می‌باشند. این گروه، مبردهای جدیدی هستند که به دلیل نبود اتم کلر در آنها برای لایه ازون خطرناک نیستند و همچنین اثرهای گلخانه‌ای آنها بسیار کم‌تر از دو دسته دیگر می‌باشد، زیرا گروه HFC شامل اتم‌های هیدروژن بیش‌تری هستند و عمر اتمسفری کوتاه‌تری دارند. بنابراین گسترش جایگزین‌هایی برای HCFC و HFCها برای حفظ محیط زیست جهانی امری ضروری است. گروه هیدروکلروفلوروکربن‌ها که شامل اتم کلر نیستند، به عنوان جایگزین خوبی برای دیگر مبردها انتخاب شده‌اند [۶،۷].

به منظور کاربرد بهینه هیدرات گازهای تبریدی در فرایندهای گوناگون، پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات برای این ترکیب‌ها و نیز یک مدل ترمودینامیکی مناسب، ضروری می‌باشد. از سویی معادله‌های حالت مکعبی نقش مهمی در مهندسی شیمی بازی می‌کنند و از آنها در مطالعه تعادل فازی مخلوط‌های سیال استفاده می‌شود. بیش‌تر پیش‌بینی‌های تعادل فازی با استفاده از معادله‌های حالت کلاسیک همچون معادله‌های حالت SRK و PR صورت می‌گرفت. با این حال توانایی مناسب معادله حالت PRSV2 برای مخلوط‌های به‌شدت غیرایده‌آل شامل ترکیب‌های غیرقطبی، قطبی و تجمعی پیش‌تر به اثبات رسیده است [۸].

هدف اصلی در این پژوهش، پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات گازهای تبریدی کلرودی‌فلورومتان (R22)، تری‌فلورومتان (R23)، دی‌فلورومتان (R32)، پنتا‌فلورواتان (R125)، ۲،۱،۱ - تترا‌فلورواتان (R134a)، ۱،۱ - دی‌فلورواتان (R152a) و کربن‌دی‌اکسید (R744) در دما و فشارهای گوناگون در آب خالص می‌باشد. برای محاسبه

جدول ۱- پارامترهای مورد نیاز در معادله حالت PRSV2.

ترکیب	$k_1$	$k_2$	$k_3$
آب	۰٫۰۶۶۳۵	۰٫۰۱۹۹	۰٫۴۴۳
R744	۰٫۰۴۲۸۵	۰	۰
R22	-۰٫۰۶۲۲۶	-۱٫۰۳۷۵۸۲	۰٫۱۷۰۹۲
R23	-۰٫۰۶۹۵۳	-۱٫۱۳۴۵۷	۰٫۳۰۳۸۶
R32	-۰٫۱۱۰۰۱۱	-۱٫۳۸۹۵۹	۰٫۳۲۴۸۶۹
R125	-۰٫۵۸۰۵۸	-۰٫۴۵۴۲۵	-۰٫۵۶۶۱۶
R134a	-۰٫۰۹۱۲۴۷	-۱٫۲۴۸۰۱	۰٫۱۲۵۱۵۲
R152a	۰٫۰۷۹۳۵	-۰٫۷۹۴۲	۰٫۱۳۶۴۷

تابع هدف زیر برای به دست آوردن بهترین مقادیرهای پارامترهای برهم کنش دوتایی با استفاده از داده‌های تجربی، کمینه شده است.

$$OF = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{x_i^{exp} - x_i^{caic}}{x_i^{exp}} \right| \times 100 \quad (10)$$

در معادله‌ی بالا  $N$  تعداد داده‌های تجربی، و  $x$  ترکیب درصد اجزا در فاز مایع می‌باشد.

#### مدل سازی فاز هیدرات

تساوی فوگاسیته یا پتانسیل شیمیایی آب در فازهای مایع و هیدرات اساس مدل سازی فاز هیدرات می‌باشد [۱۲].

$$f_w^{Liquid} = f_w^{Hydrate} \quad (11)$$

فوگاسیته آب در فاز هیدرات به صورت زیر به اختلاف پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات توخالی و توپر مربوط می‌باشد [۱۲]:

$$f_w^H(T,P) = f_w^\beta(T,P) \exp\left(-\frac{\Delta\mu_w^H(T,P)}{RT}\right) \quad (12)$$

در این معادله  $f_w^\beta$  فوگاسیته‌ی آب در شبکه هیدرات خالی فرضی، می‌باشد، که می‌تواند به صورت زیر محاسبه شود:

در این پژوهش از قانون اختلاط دوپارامتری مارگولس استفاده شده است. شکل کلی این قانون اختلاط به صورت زیر می‌باشد [۱۰]:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (7)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (8)$$

در معادله‌های بالا  $a_{ij}$ ،  $b_i$  و  $b_j$  همان پارامترهای مربوط به اجزای خالص هستند. پارامتر  $a_{ij}$  برای فاز مایع از معادله زیر حساب می‌شود:

$$a_{ij} = a_{ji} = \sqrt{a_i a_j} (1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji}) \quad (9)$$

در معادله‌ی بالا  $k_{ij}$  و  $k_{ji}$  پارامترهای برهم کنش دوتایی بین اجزا هستند. برای به دست آوردن این پارامترها برای یک سامانه دوتایی، بایستی داده‌های تعادلی مایع - بخار مربوط به آن سامانه موجود باشد. سپس با استفاده از این داده‌ها و اعمال یک روش بهینه‌سازی مناسب، می‌توان این ضریب‌ها را به گونه‌ای به دست آورد که بیش‌بینی مدل، کم‌ترین انحراف را از داده‌های تجربی داشته باشد. برای بهینه‌سازی این پارامترها از داده‌های تجربی حالات مبردهای یاد شده در آب از مراجع [۷، ۱۱] استخراج شده است. در این پژوهش برای تخمین این پارامترها از الگوریتم بهینه‌سازی نلدر - مید، با کمینه‌سازی خطای بین داده‌های تجربی و نظری استفاده شده است. برای این منظور

میان آب - گاز در حفره را بیان می‌نماید. دو و گو [۹] برای محاسبه ثابت لانگمویر یک معادله با سه پارامتر، به صورت زیر پیشنهاد دادند:

$$C_{ij}(T) = \left( \frac{A_{ij}}{T} \right) \exp \left( \frac{B_{ij}}{T} + \frac{D_{ij}}{T^2} \right) \quad (18)$$

در معادله بالا T دمای مطلق می‌باشد. پارامترهای  $A_{ij}$ ،  $B_{ij}$  و  $D_{ij}$  در معادله (۱۸) توسط برازش با داده‌های تجربی به دست می‌آیند. برای دستیابی به این هدف، تابع هدف زیر توسط الگوریتم نلدر - مید کمینه شده است.

$$O.F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{calc}}}{P_i^{\text{exp}}} \right| \quad (19)$$

در معادله بالا  $P^{\text{calc}}$  و  $P^{\text{exp}}$  به ترتیب فشار محاسبه شده و تجربی و N تعداد داده‌های نقطه‌ای می‌باشد.

### روش انجام محاسبات

۱- برای سامانه مورد نظر ابتدا ویژگی‌های اجزای خالص مانند دما و فشار بحرانی از جدول‌های مربوطه موجود در کتاب‌های ترمودینامیکی و هندبوک‌ها به دست می‌آید.

۲- فشار تعادلی حدس زده می‌شود و با استفاده از دمای سامانه و با کمک معادله حالت به همراه قانون اختلاط، محاسبه‌های تعادل بخار - مایع (تبخیر آبی) انجام شده و فوگاسیته اجزا در فازهای مایع و بخار به دست می‌آید.

۳- فوگاسیته آب در فاز هیدرات با استفاده از معادله‌های مربوطه در مدل محاسبه می‌شود.

۴- اگر اختلاف بین فوگاسیته آب در فازهای مایع و هیدرات کمتر از یک تیرانس قابل قبول (در اینجا  $10^{-4}$ ) باشد، فشار تعادلی همان فشار فرض شده خواهد بود. در غیر این صورت به مرحله ۲ بازگشته و با حدس فشار جدید، روند محاسبه‌ها تا مشخص شدن فشار تعادلی ادامه پیدا می‌کند. در هر مرحله برای محاسبه فشار (دما) جدید از روشی مانند نیوتن - رافسون استفاده می‌شود.

سرانجام دما و فشار تشکیل هیدرات مشخص می‌شود. این روند به صورت شمایی در شکل ۱ نشان داده شده است.

$$f_w^\beta(T, P) = \quad (13)$$

$$P_w^{\text{sat},\beta}(T) \varphi_w^{\text{sat},\beta}(T) \exp \left( \frac{V_w^\beta(T, P) (P - P_w^{\text{sat},\beta}(T))}{RT} \right)$$

که  $P_w^{\text{sat},\beta}(T)$  فشار بخار آب در شبکه هیدرات خالی می‌باشد. ضریب فوگاسیته در شرایط اشباع  $(\varphi_w^{\text{sat},\beta})$  برابر یک فرض می‌شود، زیرا فشار بخار آب در دمای تشکیل هیدرات بسیار کم هستند. برای محاسبه فشار بخار آب در شبکه هیدرات تو خالی ساختار I از معادله‌ی زیر استفاده شده است [۱۳]:

$$P_w^{\text{sat},\beta} = 0.1 \exp \left( 17.440 - \frac{60.39}{T} \right) \quad (14)$$

و برای هیدرات‌های ساختار II:

$$P_w^{\text{sat},\beta} = 0.1 \exp \left( 17.332 - \frac{60.176}{T} \right) \quad (15)$$

در معادله‌های بالا واحدهای دما و فشار به ترتیب کلوین و مگاپاسکال می‌باشد. اختلاف پتانسیل شیمیایی میان آب در حالت شبکه هیدرات تو خالی ( $\beta$ ) و شبکه هیدرات پر شده (H)، یعنی  $\Delta\mu_w^H$ ، مبین تأثیر پایدارکننده جذب مولکول‌های گازی درون شبکه هیدرات می‌باشد و به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta\mu_w^H(T, P) = -RT \sum_{i=1}^{N_c} \lambda_i \ln \left( 1 - \sum_{j=1}^N \Theta_{ij} \right) \quad (16)$$

در معادله بالا،  $\lambda_i$  تعداد حفره‌های نوع i (بزرگ و کوچک) در مولکول آب در شبکه هیدرات؛  $N_c$  تعداد حفره‌ها در واحد شبکه هیدرات، که برای هیدرات ساختارهای I و II برابر ۲ و برای ساختار H برابر ۳ می‌باشد. N تعداد اجزای گازی است که می‌توانند به ساختار شبکه هیدرات وارد شوند.  $\Theta_{ij}$  احتمال اشغال حفره نوع i توسط مولکول‌های مهمان نوع j می‌باشد که توسط نظریه جذب لانگمویر به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\Theta_{ij}(T, P) = \frac{C_{ij}(T) f_j(T, P)}{1 + \sum_{j=1}^N C_{ij}(T) f_j(T, P)} \quad (17)$$

در معادله بالا،  $f_j(T, P)$  فوگاسیته مهمان z در فاز مایع و یا بخار می‌باشد که توسط معادله حالت محاسبه می‌شود و  $C_{ij}(T)$  ثابت جذب لانگمویر حفره نوع i برای مهمان z بوده و برهم‌کنش‌های

با استفاده از اطلاعات‌های تجربی تعادل سه فاز بخار - هیدرات - مایع موجود در مراجع [۱۹-۱۴] بهینه‌سازی شده‌اند.

خطای دیده شده در مدل برای مبردهای کلرودی‌فلورومتان (R22)، تری‌فلورومتان (R23)، دی‌فلورومتان (R32)، پنتا‌فلورواتان (R125)، ۱،۱،۱-تترافلورواتان (R134a)، ۱،۱-دی‌فلورواتان (R152a) و کربن‌دی‌اکسید (R744) در دما و فشارهای گوناگون در آب خالص به ترتیب برابر ۱،۳۳٪، ۰،۲۴٪، ۰،۷۱٪، ۱،۳۴٪، ۰،۸۴٪، ۰،۹۹٪ و ۰،۹۷٪ می‌باشد. همان‌گونه که دیده می‌شود توافق قابل قبولی بین فشارهای پیش‌بینی شده توسط این مدل و داده‌های تجربی وجود دارد.

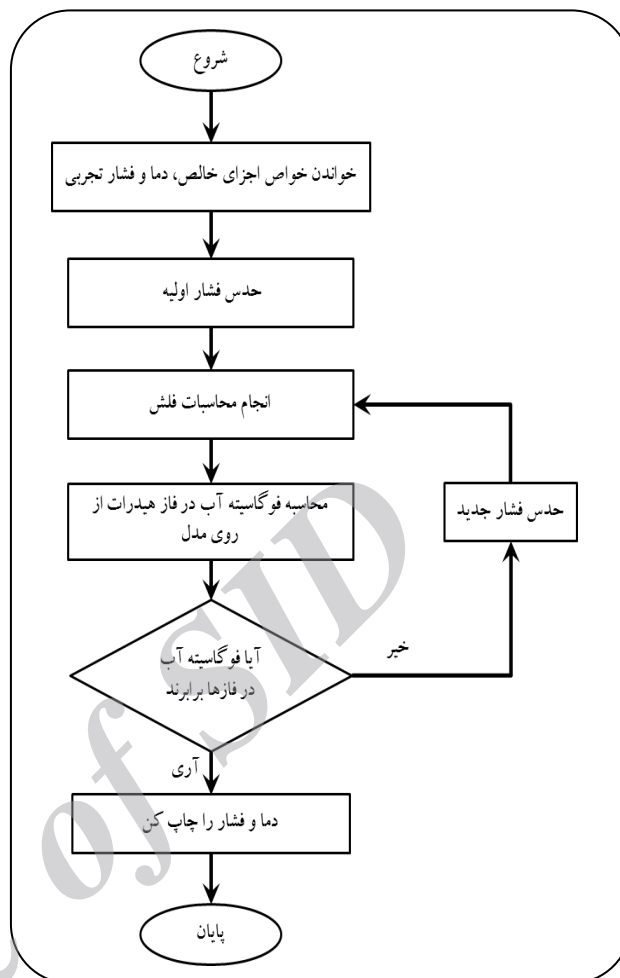
در جدول ۳ خلاصه‌ای از نتیجه‌های به دست آمده در این پژوهش برای ۷ گونه از گازهای تبریدی به‌همراه بازه‌های دما و فشار آن‌ها و همچنین نوع ساختار تشکیل شده حاصل از هر گاز آورده شده است.

### نتیجه‌گیری

در این مقاله توانایی معادله حالت مکعبی PRSV2 برای پیش‌بینی فشار تشکیل هیدرات مبردهای کلرودی‌فلورومتان (R22)، تری‌فلورومتان (R23)، دی‌فلورومتان (R32)، پنتا‌فلورواتان (R125)، ۱،۱،۱-تترافلورواتان (R134a)، ۱،۱-دی‌فلورواتان (R152a) و کربن‌دی‌اکسید (R744) در دما و فشارهای گوناگون در آب خالص مورد بررسی قرار گرفت. برای محاسبه فوگاسیته اجزا در فازهای مایع و بخار، از روش  $\phi$ - $\phi$  با استفاده از معادله حالت PRSV2 به‌همراه قانون اختلاط دو پارامتری مارگولس استفاده شده است. مدل ارائه شده برای فاز هیدرات براساس تساوی فوگاسیته آب در فازهای مایع و هیدرات بود. پارامترهای ثابت لانگمویر با استفاده از داده‌های تجربی تعادل سه‌فازی بخار - مایع - هیدرات به‌دست آمده‌اند. برای بهینه‌سازی پارامترهای موجود در مدل از الگوریتم نلدر - مید استفاده شده است. توافق قابل قبولی بین فشارهای پیش‌بینی شده توسط این مدل و داده‌های تجربی دیده شده است. درصد میانگین خطای مطلق برای این مدل بین ۰،۲۴ درصد برای تری‌فلورومتان تا ۱،۳۴ درصد برای پنتا‌فلورواتان می‌باشد.

### فهرست نمادها

f	فوگاسیته
C	ثابت جذب لانگمویر
R	ثابت جهانی گاز



شکل ۱- شمای کلی روند انجام محاسبات.

### نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش، برای مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از مدل با داده‌های تجربی از درصد متوسط خطای مطلق (AAD%) به صورت معادله زیر استفاده شده است.

$$AAD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}}{P_i^{\text{exp}}} \right| \times 100 \quad (20)$$

در معادله بالا  $P^{\text{cal}}$  و  $P^{\text{exp}}$  به ترتیب فشار تجربی و محاسباتی تشکیل هیدرات می‌باشد و N تعداد داده‌ها است.

تخمین مقادیر دقیق و قابل اطمینان برای ضریب‌های لانگمویر، بسیار مهم می‌باشد. در این‌جا، این ضریب‌ها برای مبردهای مورد مطالعه، با استفاده از رابطه پیشنهادی دو و گو محاسبه شده‌اند. پارامترهای قابل تنظیم مربوط به این رابطه در جدول ۲ درج شده‌است. این پارامترها برای مبردهای یاد شده

جدول ۲- پارامترهای ثابت لانگمویر مربوط به معادله (۱۸).

$D_{ij} (K^2)$	$B_{ij} (K)$	$A_{ij} (K/pa)$	نوع حفره	ترکیب تشکیل دهنده هیدرات
$-5,62785 \times 10^{-5}$	$4,47001 \times 10^{-3}$	$10,7672 \times 10^{-3}$	کوچک	کربن دی اکسید (R744)
$-4,40574 \times 10^{-5}$	$1,5164 \times 10^{-3}$	$9,90229 \times 10^{-5}$	بزرگ	
$3,97348 \times 10^{-2}$	$4,27346 \times 10^{-1}$	$3,0043 \times 10^{-3}$	کوچک	کلرودی فلورومتان (R22)
$3,95359 \times 10^{-5}$	$5,96648 \times 10^{-3}$	$5,51946 \times 10^{-10}$	بزرگ	
$3,78837 \times 10^{-5}$	$-8,22561 \times 10^{-3}$	$2,26308 \times 10^{-5}$	کوچک	تری فلورومتان (R23)
$-2,03641 \times 10^{-5}$	$5,32993 \times 10^{-3}$	$1,65919 \times 10^{-10}$	بزرگ	
$3,10430$	$1,25029 \times 10^{-3}$	$1,14715 \times 10^{-3}$	کوچک	دی فلورومتان (R32)
$-2,064826$	$3,41560 \times 10^{-3}$	$4,93063 \times 10^{-7}$	بزرگ	
.	.	.	کوچک	پنتا فلورواتان (R125) <sup>+</sup>
$3,53314 \times 10^{-3}$	$4,66508 \times 10^{-3}$	$1,07480 \times 10^{-7}$	بزرگ	
.	.	.	کوچک	۲،۱،۱-تترافلورواتان (R134a) <sup>+</sup>
$2,099174 \times 10^{-5}$	$4,68891 \times 10^{-3}$	$1,30918 \times 10^{-8}$	بزرگ	
.	.	.	کوچک	۱،۱-دی فلورواتان (R152a) <sup>+</sup>
$3,19596 \times 10^{-5}$	$2,71133 \times 10^{-3}$	$2,31186 \times 10^{-7}$	بزرگ	

جدول ۳- نتیجه‌های به دست آمده از مدل ارایه شده در این پژوهش برای پیش‌بینی فشار تشکیل هیدرات برخی از گازهای تبریدی.

AAD(%)*	ساختار هیدرات تشکیل شده	محدوده فشار (bar)	محدوده دما (K)	ترکیب تشکیل دهنده هیدرات
۰.۹۷٪	I	۱۲,۳۴ - ۴۵,۰۲	۲۷۳,۴ - ۲۸۳,۲	کربن دی اکسید (R744)
۱,۳۳٪	II	۱,۵۴ - ۷,۷۳	۲۷۷,۸ - ۲۸۹,۴	کلرودی فلورومتان (R22)
۰,۲۴٪	I	۳,۵۳ - ۳۶,۵	۲۷۳,۶ - ۲۹۱,۸	تری فلورومتان (R23)
۰,۷۱٪	I	۲,۰ - ۱۰,۹	۲۷۵,۵ - ۲۹۰,۷	دی فلورومتان (R32)
۱,۳۴٪	II	۱,۱۷ - ۸۹,۷۰	۲۷۴,۹ - ۲۸۳,۷	پنتا فلورواتان (R125)
۰,۸۴٪	II	۰,۶۲ - ۴,۱۲	۲۷۵,۰ - ۲۸۳,۲	۲،۱،۱-تترافلورواتان (R134a)
۰,۹۹٪	I	۰,۸-۴,۴	۲۷۵,۰ - ۲۸۷,۸	۱،۱-دی فلورواتان (R152a)

دمای مطلق

فشار

T

P

تعداد حفره‌های نوع i در هر مولکول آب

احتمال اشغال حفره

 $\lambda_i$  $\Theta$ 

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۱/۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۱۹

## مراجع

- [۱] کرمدین، مریم؛ ورامینیان، فرشاد؛ فرایند شیرین‌سازی آب با استفاده از هیدرات‌های گازی، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال دوازدهم، ۷۱: ۹۰ تا ۹۸ (۱۳۹۲).
- [2] Sloan, E.D., Koh, C.A., "Clathrate Hydrates of Natural Gases", Third Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, (2008).
- [3] Karamoddin, Maryam., Varaminian, Farshad., Solubility of R22, R23, R32, R134a, R152a, R125 and R744 Refrigerants in Water by Using Equations of State, *International Journal of Refrigeration*, **36**: 1681-1688 (2013).
- [4] Fatemeh Nikbakht, Amir A. Izadpanah, Farshad Varaminian, Amir H. Mohammadi, Thermodynamic Modeling of Hydrate Dissociation Conditions for Refrigerants R-134a, R-141b and R-152a, *International Journal of Refrigeration*, **35**, 1914- 920 (2012).
- [۵] ایزدپناه، امیر عباس؛ نیکبخت، فاطمه؛ ورامینیان، فرشاد؛ مدل‌سازی تشکیل هیدرات در برخی مبردها با استفاده از معادله حالت CPA جهت تعیین پارامترهای چهارا، پژوهش نفت، سال بیست و سوم ۵۷: ۶۸ تا ۷۷ (۱۳۹۲).
- [6] Fialho P.S., Nieto de Castro C.A., Prediction of Halocarbon Liquid Densities by a Modified Hard Sphere De Santis Equation of State, *Fluid Phase Equilibria*, **118**: 103-114 (1996).
- [7] Miguel A.F., Ferreira G.M., Fonseca M.A., Solubilities of Some New Refrigerants in Water, *Fluid Phase Equilibria*, **173**: 97-107 (2000).
- [8] Tatsuhiko Ohta, Prediction of Ternary Phase Equilibria by the PRSV2 Equation of State with the NRTL Mixing Rule, *Fluid Phase Equilibria*, **41**: 1-15 (1989).
- [9] Yaho Du., Tian-Min Guo., Prediction of Hydrate Formation for Systems Containing Methanol, *Chemical Engineering Science*, **45**: 893-900 (1990).
- [10] Stryjek R., Vera J.H., PRSV2: A Cubic Equation of State for Accurate Vapor-Liquid Equilibria Calculations, *Can. J. Chem. Eng.*, **64**: 820-826 (1986c).
- [11] Da-Qing Zheng, Tian-Min Guo, Helmut Knapp., Experimental and Modeling Studies on the Solubility of CO<sub>2</sub>, CHClF<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> in Water and Aqueous NaCl Solutions Under Low Pressures, *Fluid Phase Equilibria*, **129**: 197-209 (1997).
- [12] Klauda J.B., Sandler S.I., A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**: 3377-3386(2000).
- [13] Mohammadi A.H., Richon D., Thermodynamic Model for Predicting Liquid Water-Hydrate Equilibrium of the Water-Hydrocarbon System, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**: 1346-1350 (2008).
- [14] Jafar Javanmardi, Shahabedin Ayatollahi, Razieh Motealleh, Mahmood Moshfeghian, Experimental Measurement and Modeling of R22 (CHClF<sub>2</sub>) Hydrates in Mixtures of Acetone + Water, *J. Chem. Eng. Data*, **49**: 886-889 (2004).
- [15] Hironobu Kubota, Kunihiko Shimizu, Yoshiyuki Tanaka, Tadashi Makita, Thermodynamic Properties of R13 (CIF<sub>3</sub>), R23 (HF<sub>3</sub>), R152a (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub>), and Propane Hydrates for Desalination of Sea Water, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **17**: 423-429 (1984).

- [16] Shunsuke Hashimoto, Hiroshi Miyauchi, Yoshiro Inoue, Kazunari Ohgaki, Thermodynamic and Raman Spectroscopic Studies on Difluoromethane (HFC32) + Water Binary System, *J. Chem. Eng. Data*, **55**: 2764-2768(2010).
- [17] Shunsuke Hashimoto, Takashi Makino, Yoshiro Inoue, Kazunari Ohgaki, Three-Phase Equilibrium Relations and Hydrate Dissociation Enthalpies for Hydrofluorocarbon Hydrate Systems: HFC-134a, -125, and -143a Hydrates, *J. Chem. Eng. Data*, **55**: 4951-4955 (2010).
- [18] Sugahara T., Endo A., Miyauchi H., An Choi S., Matsumoto Y., Yasuda K., Hashimoto S., Ohgaki K., High-Pressure Phase Equilibrium and Raman Spectroscopic Studies on the 1,1-Difluoroethane (HFC-152a) Hydrate System, *J. Chem. Eng. Data*, **56**: 4592-4596 (2011).
- [19] Hashemi H., Babae S., Mohammadi A.H., Naidoo P., Ramjugernath D., Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling of Refrigerant Hydrates Dissociation Conditions, *J. Chem. Thermodynamics*, **80**: 30-40 (2015).

Archive of SID