

## محاسبه ویژگی های ترمودینامیکی خنککننده‌های R236ea, R245ca, R245fa

زهرا شرفی<sup>1\*</sup> و فاطمه موسوی<sup>2</sup>

<sup>1</sup>گروه شیمی، واحد مروشنت، دانشگاه آزاد اسلامی، مروشنت، ایران

<sup>2</sup>دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی فیزیک

(تاریخ دریافت: 1398/3/14 تاریخ پذیرش: 1398/12/23)

در این مقاله، از یک معادله حالت ساده، جهت پیش‌بینی ویژگی‌های حجمی و ترمودینامیکی خنک‌کننده‌ها استفاده شده است. ویژگی‌هایی مانند چگالی،  $\rho$ ، ضریب انبساط هم‌فشار،  $\alpha$  و تراکم‌پذیری همدما،  $\kappa$ ، برای خنک‌کننده‌های R245fa، R245ca و R236ea، بر اساس معادله حالت گوهرشادی-مرسلی-عباسپور، (GMA)، در محدوده‌ای از دما و فشار محاسبه و با داده‌های تجربی مقایسه شد. این پژوهش، به بررسی نظری ویژگی‌های ترمودینامیکی خنک‌کننده‌های مایع در محدوده دمایی 240-440 کلوین و تا فشار 580 اتمسفر اختصاص دارد. یافته‌ها نشان داد که معادله حالت GMA، دارای عملکرد قابل‌قبولی در پیش‌بینی ویژگی‌های ترمودینامیکی خنک‌کننده‌هاست. یافته‌های حاصل از محاسبه‌ها برای چگالی، ضریب انبساط هم‌فشار و تراکم‌پذیری همدما برای خنک‌کننده‌های یادشده، در توافق خوبی با داده‌های تجربی است. مقدارهای میانگین قدرمطلق‌های انحراف‌ها، AAD، نشان می‌دهد که معادله حالت GMA می‌تواند ویژگی‌های ترمودینامیکی خنک‌کننده‌ها را در محدوده دما و فشار مورد مطالعه، با دقت بالایی پیش‌بینی کند.

**کلید واژه:** خنک‌کننده‌های مایع، ویژگی‌های ترمودینامیکی، معادله حالت

### مقدمه

داده‌های کلیدی موردنیاز برای محاسبه و طراحی چرخه‌های سرمایش و تهویه مطبوع هستند. بازیافت گرمای اتلافی، نقش مهمی در مدیریت منابع انرژی ایفا می‌کند. از چرخه ارگانیک رانکین، می‌توان برای بازیابی حرارت اتلافی دما پایین استفاده نمود. در حال حاضر، خنک‌کننده 1،1،1،2،2،3-هگزا فلورو پروپان، R236ea، به‌عنوان یک سیال کاری در این چرخه نقش مهمی را ایفا می‌کند [21]. افزون‌براین، در سامانه‌های مبدل حرارتی نیز کاربرد دارد. 1،1،1،3،3-پنتا فلورو پروپان، R245fa، به‌عنوان خنک‌کننده دارای کمترین اثرات زیست‌محیطی از جمله ظرفیت بسیار پایین تخریب لایه ازن، ظرفیت پایین در گرمایش کره زمین (اثر گلخانه‌ای) و دمای بحرانی نسبتاً بالا است و می‌تواند یک جایگزین مناسب برای خنک‌کننده‌های کلردار مانند R11، R114 و R141b در سامانه‌های تهویه مطبوع، پمپ‌های گرمایی دما بالا به‌کار رود [22]. همچنین در حل حاضر، 1،1،2،2،3-پنتا فلورو پروپان، R245ca، به‌عنوان یک جایگزین مناسب برای خنک‌کننده‌های کلردار مانند R11 در چیلرها استفاده می‌شود.

### بخش نظری

معادله حالت عمومی که به‌تازگی توسط گوهرشادی و همکاران برای مایع‌ها ارائه شده است به‌صورت زیر بیان می‌شود [12]:

$$(2Z-1)V_m^3 = A(T) + B(T)\rho \quad (1)$$

به طوری که  $Z$  و  $V_m$ ،  $\rho$  به ترتیب عامل تراکم‌پذیری، حجم‌مولی و چگالی سیال هستند. عرض از مبدأ،  $A(T)$ ، و شیب معادله بالا،  $B(T)$ ، با معادله‌های زیر به دما وابسته هستند:

$$A(T) = A_0 - \frac{2A_1}{RT} + \frac{2A_2 \ln T}{R} \quad (2)$$

آگاهی و دانش به کارگیری معادله‌های حالت مناسب، همواره یکی از مسایل مهم در طراحی تجهیزات و بررسی مخازن هیدروکربوری بوده است. معادله‌های حالت ابزار قدرت‌مندی در علم شیمی و مهندسی شیمی هستند که می‌توان از آنها برای پیش‌بینی ویژگی‌های ترمودینامیکی و رفتار فازی سیال‌ها در محدوده گسترده‌ای از دما و فشار استفاده کرد. هدف از این پژوهش، درک دانش دقیق و پیش‌بینی ویژگی‌های ترموفیزیکی خنک‌کننده‌هاست که اهمیت زیادی برای ارزیابی عملکرد چرخه‌های سرمایش در حالت‌های خالص و مخلوط دارد. توسعه الگوها جهت ارائه و پیش‌بینی ویژگی‌های فیزیکی و تعادل‌های فازی و همچنین بهبود معادله‌های حالت موجود، نقش مهمی در صنعت سرمایش ایفا می‌کند. ویژگی‌های ترمودینامیکی خنک‌کننده‌ها، داده‌های کلیدی مورد نیاز برای محاسبه و طراحی چرخه‌های سرمایش و تهویه مطبوع هستند. عدم وجود معادله حالت دقیق در گستره وسیعی از دما و فشار جهت پیش‌بینی ویژگی‌های ترمودینامیکی سیال‌ها، پژوهشگران را به مطالعه و تحقیق بر روی معادله‌هایی با قدرت پیش‌بینی بالا سوق داده است. معادله‌های حالت تجربی متعددی برای خنک‌کننده‌های گوناگون ارائه شده است [1-11]. معمولاً محاسبه‌های انجام‌شده با معادله‌های تجربی، به‌وسیله روش‌های رگرسیون انجام می‌شود که نیازمند بخش وسیعی از داده‌های آزمایشگاهی برای به‌دقت رساندن خطاهای محاسباتی است. این‌گونه معادله‌ها معمولاً منحصر به مواد

محدودی هستند به طوری‌که به‌راحتی قابل تعمیم نیستند. اخیراً یک معادله حالت تعمیم‌یافته برای مایع‌ها بر اساس میانگین انرژی پتانسیل توسط گوهرشادی و همکارانش [12] گزارش شد که برای مایع‌های قطبی، غیرقطبی، مایع‌های خالص دارای پیوند هیدروژنی و مخلوط مایع-های پلیمری و غیرپلیمری معتبر است [12-20]. همان‌گونه که اشاره شد، ویژگی‌های ترمودینامیکی خنک‌کننده‌ها،

جدول 1. ویژگی های خنککننده های مورد مطالعه

$\rho_c$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )	$T_c$ (K)	نام تجاری	نام آیوپاک
564/97	412/44	R236ea	3،2،1،1،1،2-هگزا فلورو پروپان
525/47	447/57	R245ca	1،1،2،2،3-پنتا فلورو پروپان
519/44	427/01	R245fa	1،1،1،3،3-پنتا فلورو پروپان

جدول 2. مقدارهای عرض از مبدا (A)، شیب (B) و مربع ضریب همبستگی ( $R^2$ ) معادله (1) در یک محدوده فشاری مشخص برای خنککننده های مایع

Refrigerant	T (K)	-A ( $10^{-9} \text{ m}^9 \text{ mol}^{-3}$ )	B ( $10^{-12} \text{ m}^{12} \text{ mol}^{-4}$ )	$\Delta P$ (atm)
R236ea	260	$5/231130 \times 10^{-2}$	$5/07003 \times 10^{-3}$	1-550
	295	$4/142224 \times 10^{-2}$	$4/26199 \times 10^{-3}$	
	315	$3/576604 \times 10^{-2}$	$3/81894 \times 10^{-3}$	
	340	$2/961347 \times 10^{-2}$	$3/32626 \times 10^{-3}$	
	360	$2/531041 \times 10^{-2}$	$2/97430 \times 10^{-3}$	
	380	$2/146138 \times 10^{-2}$	$2/65360 \times 10^{-3}$	
	400	$1/797467 \times 10^{-2}$	$2/350730 \times 10^{-3}$	
	410	$1/635899 \times 10^{-2}$	$2/21872 \times 10^{-3}$	
R245ca	240	$5/718595 \times 10^{-2}$	$4/97424 \times 10^{-3}$	1-585
	270	$4/575559 \times 10^{-2}$	$4/14326 \times 10^{-3}$	
	300	$3/691952 \times 10^{-2}$	$3/49102 \times 10^{-3}$	
	330	$3/018939 \times 10^{-2}$	$2/99273 \times 10^{-3}$	
	360	$2/422689 \times 10^{-2}$	$2/53135 \times 10^{-3}$	
	390	$1/966845 \times 10^{-2}$	$2/18226 \times 10^{-3}$	
	410	$1/687460 \times 10^{-2}$	$1/96103 \times 10^{-3}$	
	420	$1/538568 \times 10^{-2}$	$1/83292 \times 10^{-3}$	
	430	$1/417313 \times 10^{-2}$	$1/73495 \times 10^{-3}$	
	440	$1/304418 \times 10^{-2}$	$1/64453 \times 10^{-3}$	
R245fa	240	$6/488053 \times 10^{-2}$	$1/79152 \times 10^{-3}$	1-585
	270	$5/012226 \times 10^{-2}$	$4/67635 \times 10^{-3}$	
	300	$3/987523 \times 10^{-2}$	$3/90362 \times 10^{-3}$	
	330	$3/183352 \times 10^{-2}$	$3/28629 \times 10^{-3}$	
	360	$2/524713 \times 10^{-2}$	$2/76766 \times 10^{-3}$	
	390	$1/975091 \times 10^{-2}$	$2/32285 \times 10^{-3}$	
	400	$1/800870 \times 10^{-2}$	$2/17512 \times 10^{-3}$	
	410	$1/634732 \times 10^{-2}$	$2/03202 \times 10^{-3}$	
	425	$1/437004 \times 10^{-2}$	$1/87418 \times 10^{-3}$	

داده‌های تجربی است. در اینجا، چگالی خنک‌کننده‌های مایع در محدوده وسیعی از فشار و دما با معادله حالت GMA محاسبه و یافته‌ها برای خنک‌کننده های R245ca و R245fa در شکل‌های 2 و 3 نشان داده شده است.

برای بسیاری از ترکیب‌ها، همدمای ضریب انبساط هم فشار،  $\alpha$  و عامل تراکم پذیری همدم،  $\kappa$  در برابر فشار، در یک نقطه مشترک همدیگر را قطع می‌کنند [11]. این نقطه‌های تقاطع مشترک یک روند منظم در فاز مایع ایجاد می‌کنند که در مورد خنک‌کننده‌های مورد مطالعه در این مقاله، بررسی شده است. همان‌گونه که از نمودارهای 4-6 پیداست، این قاعده برای معادله حالت GMA نیز برقرار است و این یکی دیگر از موفقیت‌های این معادله است. یافته‌ها نشان داد که همان‌گونه که در دمای ثابت، فشار افزایش می‌یابد، ضریب انبساط هم‌فشار،  $\alpha$ ، و عامل تراکم‌پذیری همدم،  $\kappa$ ، کاهش می‌یابند، چون قابلیت فشرده‌گی مایع کمتر می‌شود. این روند کاهشی با افزایش دما تسریع می‌شود.

توانایی معادله حالت GMA در پیش‌بینی ویژگی‌های ترمودینامیکی در فشارها و دماهای مختلف برای خنک‌کننده‌ها با سنجه میانگین قدرمطلق‌های انحراف‌ها ارزیابی می‌شود. این یافته‌ها در جدول 4 گزارش شده است.

این مقدارها نشان می‌دهد که معادله حالت GMA می‌تواند ویژگی‌های ترمودینامیکی خنک‌کننده‌ها را در محدوده دما و فشار مورد مطالعه، با دقت بالایی پیش‌بینی کند. همچنین، یافته‌ها با معادله حالت پنگ-رابینسون که کاربرد زیادی در علوم مهندسی دارد، مقایسه شده است. مقدارهای محاسبه‌شده برای چگالی ترکیب‌ها، با معادله حالت پنگ-رابینسون به صورت میانگین قدرمطلق‌های انحراف‌ها در جدول 4 گزارش شده است. بیشینه مقدار انحراف برای معادله پنگ-رابینسون، حدود 6/425 درصد و برای معادله GMA حدود 1/4 درصد گزارش شده است (جدول 4).

### نتیجه گیری

در این مقاله، با استفاده از معادله حالت نیمه تجربی GMA، ویژگی‌های ترمودینامیکی خنک‌کننده‌های مایع در محدوده وسیعی از فشار و دما محاسبه و تمام داده‌ها با مقدارهای تجربی مقایسه شد. انطباق بسیار خوب داده‌های محاسباتی با داده‌های تجربی نشان داد که ویژگی‌های ترمودینامیکی این ترکیب‌ها می‌تواند با معادله حالت GMA با دقت بسیار خوبی پیش‌بینی شود. صحت این معادله در پیش‌بینی چگالی با سنجه آماری میانگین قدرمطلق‌های انحراف‌ها تعیین می‌شود. همچنین، برای سنجش بیشتر اعتبار این معادله، مقایسه با معادله حالت پنگ-رابینسون صورت گرفت. بیشینه مقدار میانگین قدرمطلق‌های انحراف‌ها برای چگالی حدود 1/4 درصد و برای معادله حالت پنگ-رابینسون حدود 6/5 درصد به دست آمد. ضریب انبساط هم‌فشار و تراکم‌پذیری همدم برای خنک‌کننده‌های یادشده، با استفاده از معادله حالت GMA، در توافق خوبی با داده‌های تجربی بود. وجود نقطه‌های تقاطع مشترک در همدمای ضریب انبساط هم‌فشار،  $\alpha$ ، و عامل تراکم‌پذیری همدم،  $\kappa$ ، در برابر فشار (نمودارهای 4-6) نشان‌دهنده یک روند منظم در فاز مایع است به طوری که این ویژگی، موفقیت دیگری برای معادله حالت GMA محسوب می‌شود.

$$B(T) = B_0 - \frac{2B_1}{RT} + \frac{2B_2 \ln T}{R} \quad (3)$$

در معادله های 2 و 3، ضریب‌های  $A_0-A_2$  و  $B_0-B_2$  ثابت‌ها هستند. معادله 1 پیش‌بینی می‌کند که  $(2Z-1)V_m^3$  در برابر چگالی، برای تمام همدمای یک سیال، باید به‌صورت یک خط راست باشد. در این معادله باید ضریب‌های  $A$  و  $B$  مشخص شوند. برای پیدا کردن این سنج‌ها، باید نمودار  $(2Z-1)V_m^3$  در مقابل چگالی برای همدمای مختلف رسم و سپس عرض از مبدا،  $A(T)$ ، و شیب،  $B(T)$ ، نمودارها را تعیین کرد. شیب و عرض از مبدا خط‌های بعدست آمده را می‌توان با معادله های 2 و 3 برازش کرد که از این روش برای هر همدمای ثابت‌های  $A_0-A_2$  و  $B_0-B_2$  به‌دست می‌آید. چگالی و ویژگی‌های ترمودینامیکی مانند ضریب انبساط هم‌فشار  $\alpha = -(1/\rho)(\partial\rho/\partial T)_p$  و عامل تراکم‌پذیری همدمای خنک‌کننده‌های خالص مایع، در دماها و فشارهای مختلف محاسبه می‌شوند. توابع مورد استفاده برای محاسبه این ویژگی‌های ترمودینامیکی، با استفاده از معادله حالت GMA، بهتر تیب با معادله های 4-6 به‌دست می‌آیند:

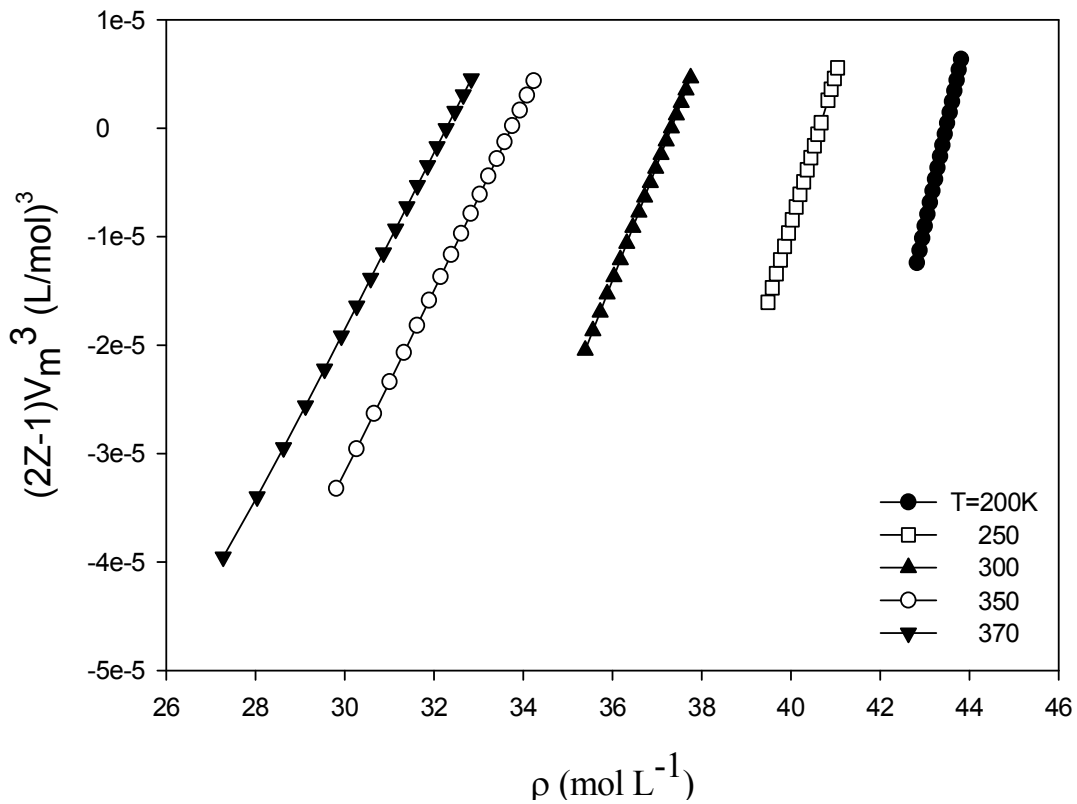
$$(B_0RT - 2B_1 + 2TB_2 \ln T) \frac{\rho^5}{2} + (A_0RT - 2A_1 + 2A_2T \ln T) \frac{\rho^4}{2} + \frac{\rho RT}{2} - P = 0 \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{(2B_1 + 2B_2T)\rho^5 + (2A_1 + 2A_2T)\rho^4 + 2P}{5\rho^5(RT^2B_0 - 2B_1T + 2T^2B_2 \ln T) + 4\rho^4(A_0RT^2 - 2A_1T + 2A_2T^2 \ln T) + RT^2\rho} \quad (5)$$

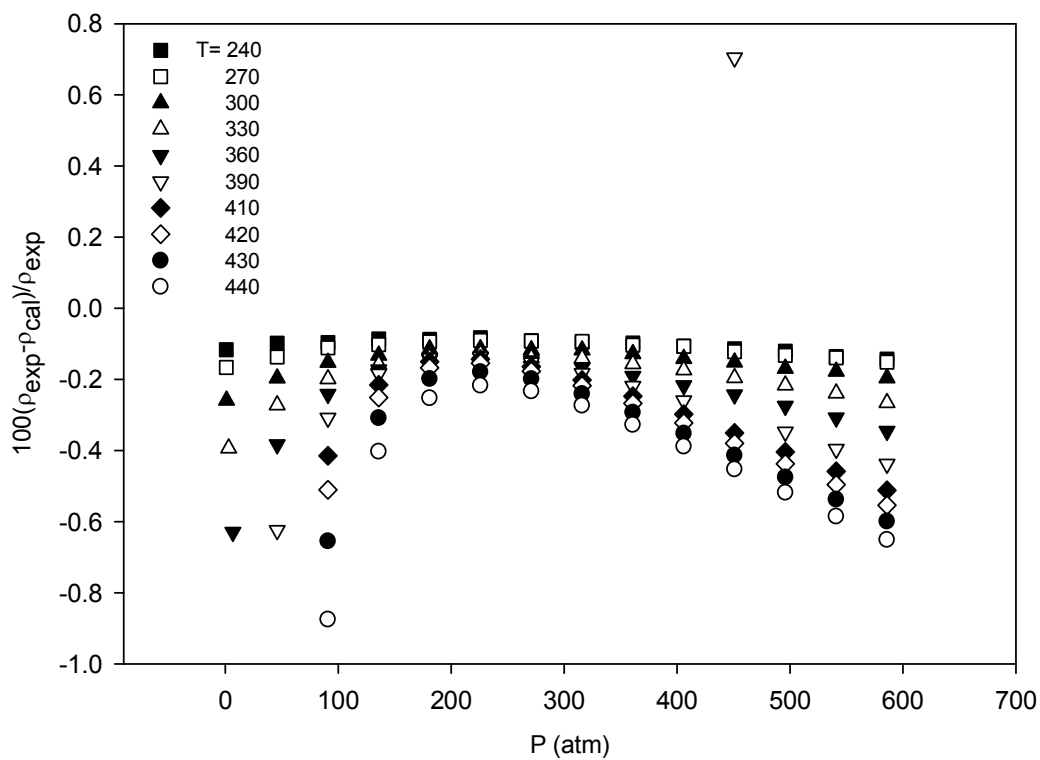
$$\kappa_T = \frac{2}{\rho RT + 4\rho^4(RTA_0 - 2A_1 + 2TA_2 \ln T) + 5\rho^5(B_0RT - 2B_1 + 2B_2T \ln T)} \quad (6)$$

### نتایج و بحث

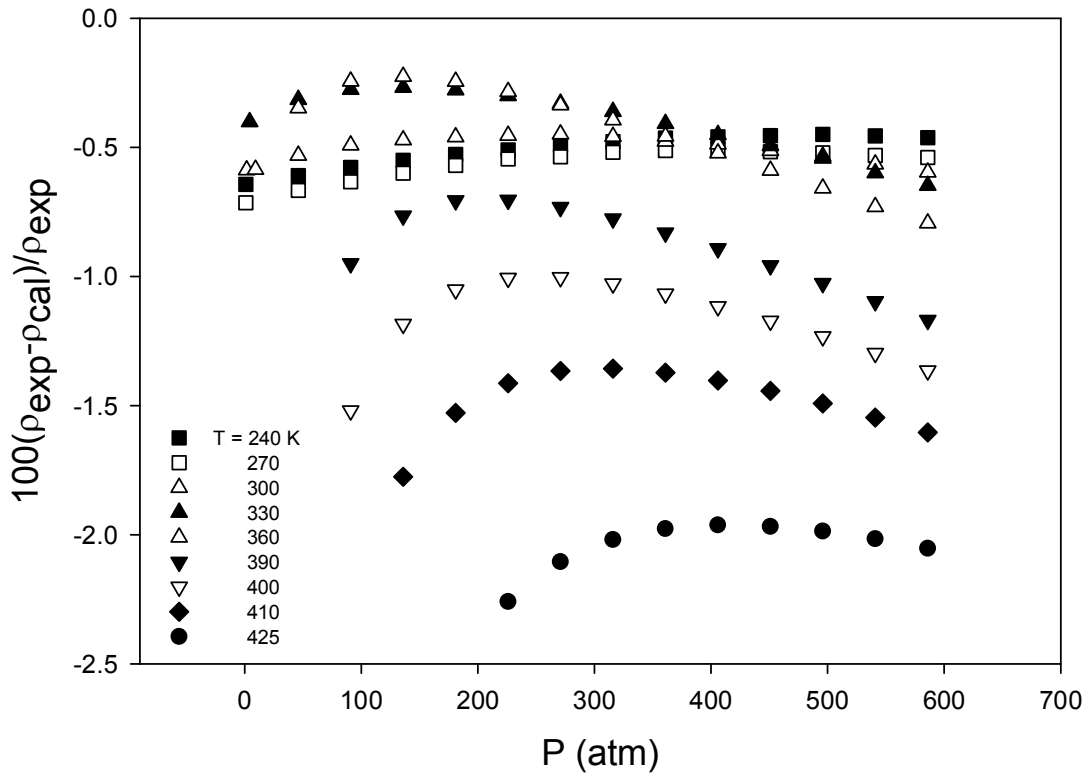
در این پژوهش، چگالی و ویژگی‌های ترمودینامیکی خنک‌کننده‌ها با استفاده از معادله حالت GMA محاسبه و با مقدارهای تجربی مقایسه شده است. در جدول 1، خنک‌کننده‌های مورد مطالعه همراه با نام آیوپاک، نام تجاری، فرمول شیمیایی و مقدارهای بحرانی آورده شده است. داده‌های  $PVT$  تجربی در چندین دما، جهت بررسی خطی بودن  $(2Z-1)V_m^3$  در مقابل  $\rho$  به‌کار می‌رود [23]. بررسی روند خطی این نمودارها در چندین دما به‌عنوان نمونه برای R236ea، در شکل 1 نشان داده شده است. همان‌گونه که این نمودارها نشان می‌دهند، خطی بودن برای تمام همدمای کاملاً برقرار و شیب و عرض از مبدا برای تمام خط‌ها به دما وابسته است. یافته‌ها برای تمام خنک‌کننده‌ها در جدول 2 آورده شده است که شامل عرض از مبدا و شیب تمام خط‌ها در هر دمایی هستند، همچنین مقدار ثابت‌ها در معادله های 2 و 3 نیز در جدول 3 آورده شده است. محدوده فشار و دما مشابه جدول 2 است. یک آزمون حساس‌تر برای معادله حالت، محاسبه چگالی در دماها و فشارهای متفاوت و مقایسه آن با



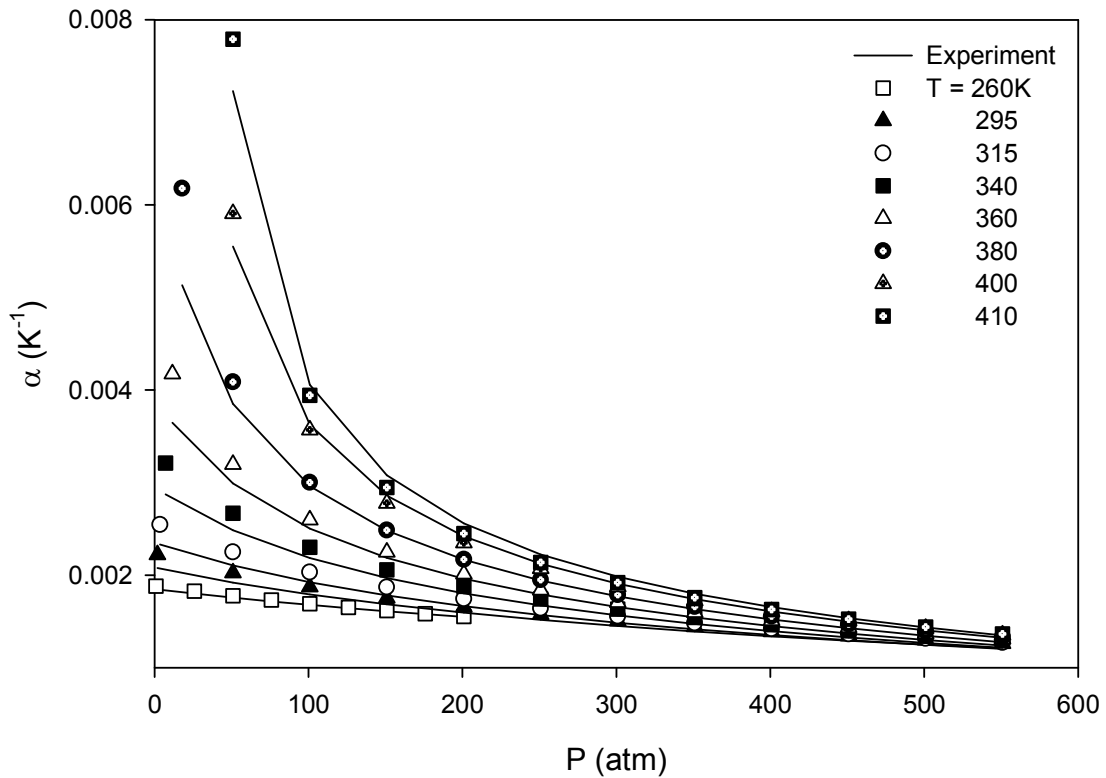
شکل 1. همدمهای  $(2Z-1)V_m^3$  در برابر چگالی  $\rho$ ، برای R236ea.



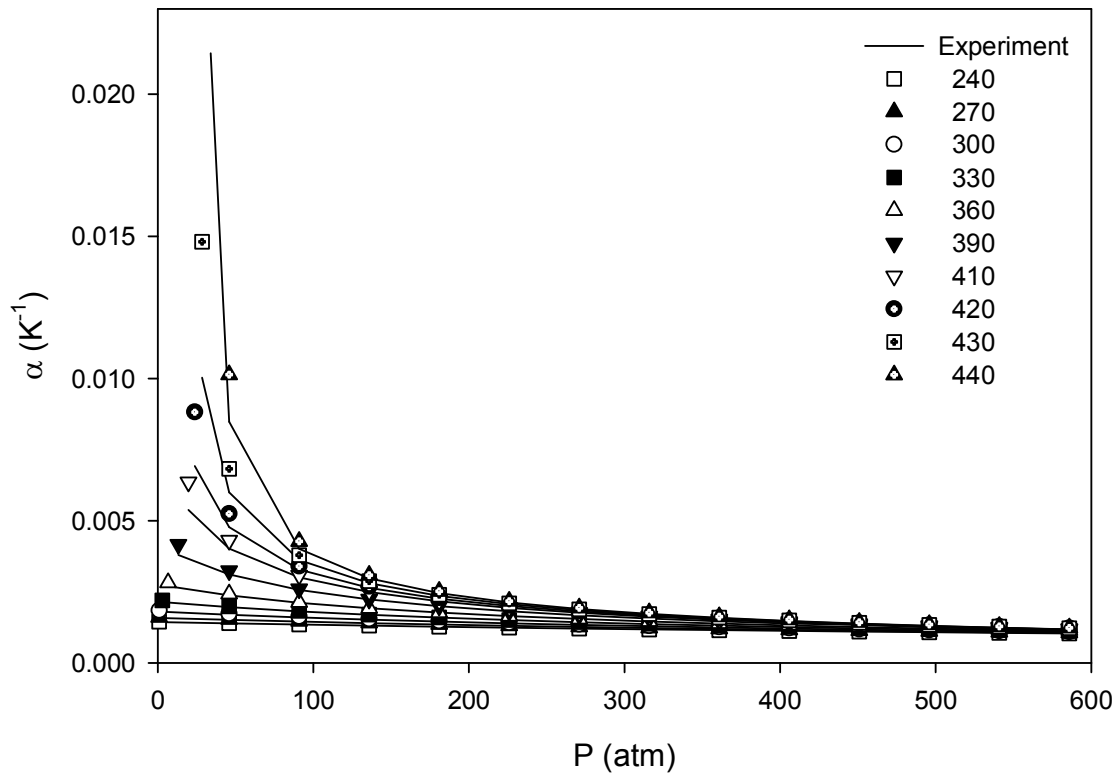
شکل 2. انحراف مقدارهای محاسبه شده چگالی،  $\rho$ ، برای R245ca با مقدارهای تجربی.



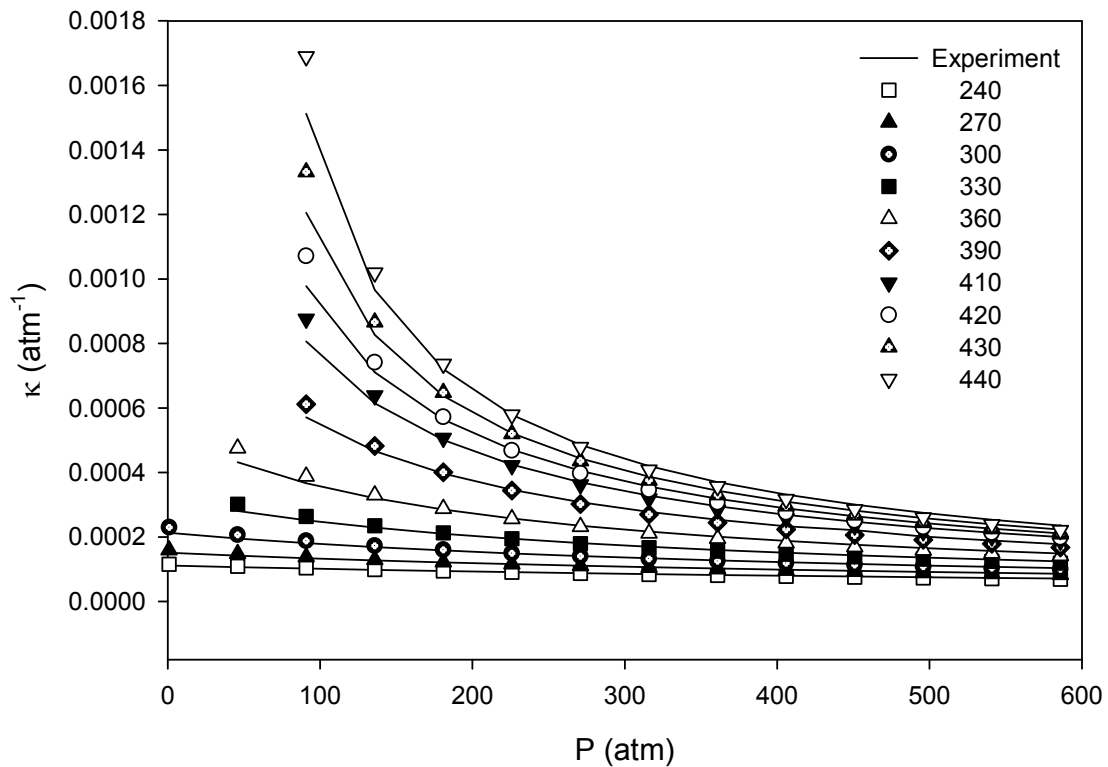
شکل 3. انحراف مقدار های محاسبه شده چگالی  $p$ ، برای R245fa با مقدار های تجربی.



شکل 4. همدمای ضریب انبساط،  $\alpha$  در برابر فشار برای R236ea.



شکل 5. همدماهای ضریب انبساط هم فشار،  $\alpha$  در برابر فشار برای R245ca.



شکل 6. همدماهای عامل تراکم پذیری،  $\kappa$  در برابر فشار برای R245ca.

جدول 3. مقدارهای ثابت‌های معادله‌های 2 و 3

Refrig.	$A_0$ ( $l^3 \text{ mol}^{-3}$ )	$A_1$ ( $l^4 \text{ atm mol}^{-4}$ )	$A_2$ ( $l^4 \text{ atm mol}^{-4} \text{ K}^{-1}$ )	$B_0$ ( $l^4 \text{ mol}^{-4}$ )	$B_1$ ( $l^5 \text{ atm mol}^{-5}$ )	$B_2$ ( $l^5 \text{ atm mol}^{-5} \text{ K}^{-1}$ )
R236ea	-0/18205	0/600728	$1/374709 \times 10^{-3}$	$3/23429 \times 10^{-2}$	$-1/450483 \times 10^{-2}$	$-2/114310 \times 10^{-4}$
R245ca	0/14223	1/150000	$-6/178220 \times 10^{-4}$	$-2/50430 \times 10^{-3}$	$-7/23010 \times 10^{-2}$	$1/091110 \times 10^{-6}$
R245fa	0/69793	2/398290	$-3/902163 \times 10^{-3}$	$-4/66740 \times 10^{-2}$	$-1/734614 \times 10^{-1}$	$2/621600 \times 10^{-4}$

جدول 4. مقدارهای میانگین قدرمطلق‌های انحراف‌ها برای ویژگی‌های ترمودینامیکی خنک‌کننده‌های مایع

خنک کننده	AAD	AAD	AAD	Peng-Robinson AAD
	( $\rho$ )	( $\alpha$ )	( $\kappa$ )	( $\rho$ )
R236ea	1/412	3/901	4/062	6/425
R245ca	0/162	0/908	3/248	4/080
R245fa	0/459	0/2150	4/552	4/294

## مراجع

- E.K. Goharshadi, A. Morsali, M. Abbaspour, Fluid Phase Equilib. 230 (2005) 170.
- E.K. Goharshadi, F. Moosavi, Fluid Phase Equilib. 238 (2005) 112.
- E.K. Goharshadi, M. Moosavi, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 6973.
- E.K. Goharshadi, A.R. Berenji, J. Nucl. Mater. 348 (2006) 40.
- E.K. Goharshadi, M. Moosavi, Thermochim. Acta 447 (2006) 64.
- E.K. Goharshadi, F. Moosavi, Int. J. Refrig. 30 (2007) 377.
- E.K. Goharshadi, M. Moosavi, Fluid Phase Equilib. 245 (2006) 109.
- A.R. Berenji, E.K. Goharshadi, Polymer 47 (2006) 4726.
- M. Moosavi, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 6662.
- X. Rui, J. Pan, Y. Wang, Fluid Phase Equilib. 341 (2013) 78.
- S. Liu, B. Dai, W. Zhang, X. Li, Energy Procedia 104 (2016) 419.
- E.W. Lemmon, M.O. McLinden, M.L. Huber, NIST Standard Reference Database 23 (REFPROP Version 7.0), National Institute of Standards and Echnology Boulder, Colorado 80305, 2002.
- L. Weber, A.R.H. Goodwin, J. Chem. Eng. Data 38 (1993) 254.
- D.R. Defibaugh, E. Carrillo-Nava, J.J. Hurly, M.R. Moldover, J.W. Schmidt, L.A. Weber, J. Chem. Eng. Data 42 (1997) 488.
- H.A. Duarte-Garza, C. Hwang, S.A. Kellerman, R.C. Miller, K.R. Hall, J.C. Holste, J. Chem. Eng. Data 42 (1997) 497.
- T. Sotani, H. Kubota, Fluid Phase Equilib. 161 (1999) 325.
- E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen, J. Phys. Chem. Ref. Data 29 (2000) 521.
- J.V. Widiatmo, K. Watanabe, Fluid Phase Equilib. 183 (2001) 31.
- G.D. Nicola, J. Chem. Eng. Data 48 (2003) 1332.
- J. Li, R. Tillner-Roth, H. Sato, K. Watanabe, Int. J. Thermophys 20 (1999) 1639.
- G. Giuliani, S. Kumar, P. Zazzini, F. Polonara, J. Chem. Eng. Data 40 (1996) 903.
- I.M. Astina, H. Sato, European Conference on Thermophysical Properties Proceeding, London, England, 2002, pp. 1-8.
- Z. Sharafi, F. Moosavi, Phys. Chem. Liq. 51 (2013) 349.



- Adv. 4 (2014) 31239.
- 28) B. Maleki, M. Baghayeri, RSC Adv. 5 (2015) 79746.
- 29) F. Tamaddon, H. Shooroki-Kargar, A.A. Jafari, J. Mol. Catal. A: Chem. 368 (2013) 66.
- 30) M.A. Zolfigol, A. Khazaei, A.R. Moosavi-Zare, A. Zare, V. Khakyzadeh, Appl. Catal. A: Gen. 400 (2011) 70.
- 24) K. Selvakumar, T. Shanmugaprabha, M. Kumaresan, P. Sami, Synth. Commun. 47 (2017) 2115.
- 25) T.L. Lambat, S.S. Deo, F.S. Inam, T.B. Deshmukh, A.R. Bhat, Karbala Int. J. Modern Sci. 2 (2016) 63.
- 26) H.R. Saadati-Moshtaghin, F.M. Zonoz, M.M. Amini, J. Solid State Chem. 260 (2018) 16.
- 27) A. Mouradzadegun, S. Elahi, F. Abadast, RSC