

Molecular Design of Working Fluids for a Solar Organic Rankine Cycle (ORC) Considering Hot Source Temperature Variations

Amirreza Khayyat¹, Saeed Eini^{*,2}, Mohammadamir Fardian³

¹ M.Sc. Student, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

² Assistant Professor, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

³ M.Sc. Student, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

***Corresponding Author**

Email: saeed.eini@sharif.edu

Address: Tehran, Sharif University of Technology, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Process Systems Engineering Lab.

Abstract

In solar Organic Rankine Cycles (ORCs), the process directly influenced by solar radiation intensity and weather conditions. However, in many previous studies, the selection or design of working fluids has been performed based on fixed conditions, while the effect of collector outlet temperature variations on the nature of the optimal fluid has received less attention. In this study, a Computer-Aided Molecular Design (CAMD) framework was developed for the design of ORC working fluids at six hot source temperatures between 50°C and 200°C. The design problem was formulated and solved as a mixed-integer nonlinear programming (MINLP) model. In the proposed framework, molecular structural constraints, thermodynamic constraints, operational pressure limitations, and environmental and safety indicators including global warming potential, toxicity, flash point, and minimum ignition energy were considered. The turbine work output was defined as the primary objective function. The results demonstrated that variations in hot source temperature can lead to the design of two completely different fluids. For the low-temperature scenarios, a fluorinated hydrocarbon was identified as the optimal fluid, whereas for the high-temperature scenarios, a hydrocarbon was selected as the optimal candidate. Turbine power output varied between 1 and 51 kW, with significant shifts in operating conditions, including stream pressures and mass flow rates (ranging from 9 to 111 kmol/h). These findings indicate that the selection of working fluids for solar ORC systems should not be carried out independently of hot source temperature variations. Final fluid selection requires comprehensive process flexibility analysis, annual performance analysis, and property uncertainty assessment.

Keywords

ORC; Working fluid design; CAMD; Heat-source variation; Group-contribution method; Molecular optimization.

طراحی مولکولی سیال عامل چرخه آلی رانکین (چرخال) خورشیدی با در نظر گرفتن تغییرات دمای منبع گرم

امیررضا خیاط^۱، سعید عینی^{۲*}، محمدمیر فردیان^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

^۲ استادیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

* نویسنده مسئول

ایمیل: saeed.eini@sharif.edu

آدرس: تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، آزمایشگاه مهندسی سیستم‌های فرایندی

چکیده

در چرخه‌های آلی رانکین (چرخال) خورشیدی، شرایط فرایندی از شدت تابش خورشید، شرایط آب‌وهوایی، ساعت روز و فصل تأثیر می‌پذیرد. در بسیاری از مطالعات انتخاب یا طراحی سیال عامل بر اساس شرایط ثابت انجام شده و اثر تغییرات دمای منبع بر ماهیت سیال بهینه کمتر بررسی شده است. در این پژوهش، یک چارچوب طراحی ماده به کمک کامپیوتر (طراما)، برای طراحی سیال عامل چرخال خورشیدی در سطوح متفاوت دمایی منبع گرم (بین ۵۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) توسعه داده شد. مسئله طراحی در قالب یک مدل برنامه‌ریزی غیرخطی با متغیرهای پیوسته و گسسته فرمول‌بندی شد. در مدل پیشنهادی، قیود ساختاری مولکول، قیود ترمودینامیکی، محدودیت‌های فشار عملیاتی، و شاخص‌های ایمنی و زیست‌محیطی شامل پتانسیل گرمایش جهانی، سمیت، نقطه اشتعال و حداقل انرژی اشتعال و تابع هدف این مطالعه مقدار کار تولیدی در توربین در نظر گرفته شدند. نتایج نشان داد که تغییر دمای منبع گرم می‌تواند به طراحی دو سیال کاملاً متفاوت منجر شود. برای سناریوهای دما پایین یک هیدروکربن فلوئوردار و برای سناریوی دمای بالا یک هیدروکربن به‌عنوان گزینه بهینه شناسایی شدند. میزان کار تولیدی در سناریوهای مختلف بین ۱ تا ۵۱ کیلووات متغیر بود. همچنین شرایط عملیاتی چرخه شامل فشار و دما جریان‌ها و به ویژه دبی جریانی در سناریوهای مختلف تغییرات قابل توجهی داشت (از ۹ تا ۱۱۱ کیلومول در ساعت). این یافته نشان می‌دهد که انتخاب سیال عامل برای چرخه‌های خورشیدی نباید مستقل از تغییرات دمایی منبع گرم انجام شود. انتخاب نهایی سیال نیازمند شبیه‌سازی کامل فرایندی، تحلیل سالانه عملکرد و بررسی عدم قطعیت خواص است.

واژه‌های کلیدی

چرخه آلی رانکین خورشیدی؛ چرخال؛ سیال عامل؛ طراحی ماده به کمک کامپیوتر؛ طراما؛ تغییرات دمای منبع گرم.

۱- مقدمه

گذار به منابع تجدیدپذیر به عنوان یکی از مسیرهای کلیدی کاهش وابستگی به سوخت‌های فسیلی مطرح می‌شود [۱]. در میان گزینه‌های در دسترس، انرژی خورشیدی به دلیل دسترسی گسترده، پاک بودن و قابلیت تبدیل به انرژی حرارتی یا الکتریکی، جایگاه ویژه‌ای در سامانه‌های نوین تولید توان با استفاده از چرخه‌های آلی رانکین^۱ (چرخال) یافته است [۲،۳].

در سامانه‌های چرخال خورشیدی، کلکتورهای خورشیدی تابش دریافتی را به انرژی حرارتی تبدیل کرده و این انرژی از طریق یک سیال انتقال حرارت، مانند آب، روغن حرارتی یا نمک مذاب، به تبخیرکننده چرخه منتقل می‌شود. در این بخش، سیال عامل آلی تبخیر شده و پس از انبساط در توربین، توان مکانیکی و سپس الکتریکی تولید می‌کند [۳،۴].

ساختارهای فرایندی چرخال خورشیدی را می‌توان از چند منظر طبقه‌بندی کرد. ساده‌ترین آرایش، چرخه پایه است که از پمپ، تبخیرکننده، توربین و چگالنده تشکیل می‌شود و به دلیل سادگی، هزینه کمتر و قابلیت کاربرد در مقیاس‌های کوچک و متوسط، بیشترین استفاده را دارد [۵-۸]. در مقابل، در چرخه بازیاب‌دار^۲، یک مبدل حرارتی داخلی به کار می‌رود تا بخشی از گرمای بخار خروجی از توربین برای پیش‌گرمایش سیال عامل پیش از ورود به تبخیرکننده استفاده شود؛ این آرایش می‌تواند بازده حرارتی را افزایش دهد، هرچند اثربخشی آن به نوع سیال، سطح دمای منبع گرم و شرایط عملیاتی وابسته است [۹]. علاوه بر این دوساختار متداول، ساختارهای متنوع دیگری نیز ارائه شده اند که دارای پیچیدگی‌های مختلفی از نظر یکپارچه‌سازی حرارتی، تنوع سیالات عامل، و سطوح عملیاتی مختلف دمایی و فشاری هستند [۳].

در سامانه‌های چرخال خورشیدی، آرایش فرایندی می‌تواند به صورت اتصال مستقیم به کلکتور، اتصال غیرمستقیم از طریق سیال انتقال حرارت، یا همراه با ذخیره‌ساز حرارتی (به منظور کاهش اثر نوسان تابش و پایداری عملکرد چرخه) باشد [۵،۱۰].

مزیت اصلی چرخال در مقایسه با چرخه رانکین بخار، استفاده از سیالات آلی با نقطه جوش پایین‌تر است که امکان بهره‌برداری مؤثر از منابع گرمایی کم‌دما و میان‌دما را فراهم می‌سازد [۳،۵]. از این رو، ترکیب کلکتورهای خورشیدی با چرخال، به ویژه در مقیاس‌های کوچک تا متوسط و در کاربردهایی مانند تولید برق، گرمایش هم‌زمان، نمک‌زدایی و سامانه‌های چندتولیدی، به عنوان گزینه‌ای انعطاف‌پذیر و پایدار مورد توجه قرار گرفته است [۳،۸،۱۱].

¹ Organic Rankine Cycle (ORC)

² Recuperative ORC

انتخاب سیال عامل یکی از تعیین‌کننده‌ترین مراحل طراحی چرخال‌های خورشیدی است، زیرا خواص ترمودینامیکی سیال باید با سطح دمایی کلکتور، دمای تبخیر، فشار کاری، بازده توربین و الزامات ایمنی و زیست‌محیطی سازگار باشد. در سامانه‌های خورشیدی کم‌دما، به‌ویژه در آرایش‌های مبتنی بر کلکتور صفحه تخت و لوله خلأ، سیالاتی مانند ۱،۱،۳،۳-پنتافلوئوروپروپان^۳، ۱،۱،۲-تترافلوئورواتان^۴ و ۲،۲-دی‌کلرو-۱،۱،۱-تری‌فلوئورواتان^۵ به‌طور گسترده استفاده شده‌اند. زیرا نقطه جوش پایین و رفتار ترمودینامیکی مناسب آن‌ها امکان استفاده از منابع حرارتی با دمای پایین را فراهم می‌کند [۳،۸،۱۲].

در سامانه‌های با دمای متوسط و بالاتر، به‌ویژه در چرخه‌های متصل به کلکتورهای سهموی خطی یا سامانه‌های متمرکزکننده، سیالاتی مانند تولوئن، سیکلوهگزان و نرمال پنتان به‌دلیل پایداری حرارتی بهتر و انطباق مناسب‌تر با دمای منبع گرم مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳،۷].

در سال‌های اخیر، توجه به سیالات کم‌اثر از نظر زیست‌محیطی افزایش یافته است؛ از این‌رو، سیالات با شاخص پتانسیل گرمایش جهانی پایین، هیدروکربن‌ها و مخلوط‌های ژئوتروپیک به‌عنوان گزینه‌هایی برای بهبود انطباق حرارتی با منبع گرم و کاهش تلفات اگزرژی بررسی شده‌اند [۱۳]. همچنین در مطالعات تجربی و عددی، سیالاتی مانند ۱،۱،۳،۳-پنتافلوئوروپروپان^۶، ۱،۱،۲-تترافلوئورواتان^۷، دی‌فلوئورومتان^۸، نرمال اکتان و سیکلوهگزان برای ارزیابی عملکرد، توان خروجی و بازده چرخه‌های خورشیدی بررسی شده‌اند [۴،۵،۱۱]. همانطور که مطالعات انجام شده نشان می‌دهند هیچ سیال عاملی به‌صورت مطلق بهینه نیست و انتخاب آن باید متناسب با دمای منبع گرم، پیکربندی چرخه، شرایط اقلیمی و اهداف طراحی انجام شود.

انتخاب سیال عامل در چرخه آلی رانکین معمولاً با غربال‌گری تعداد محدودی از سیالات موجود انجام می‌شود. این در حالی است که این رویکرد می‌تواند فضای جست‌وجو را محدود کرده و مانع دستیابی به سیالاتی شود که به‌طور خاص برای یک منبع گرمایی مشخص طراحی شده‌اند [۱۴،۱۵]. طراحی ماده به کمک کامپیوتر (طراما)^۹ این محدودیت را برطرف می‌کند، زیرا به‌جای انتخاب از میان سیالات شناخته‌شده، ساختار مولکولی سیال عامل را بر اساس گروه‌های عاملی، قیود ساختاری، خواص ترمودینامیکی، الزامات ایمنی و شاخص‌های زیست‌محیطی تولید و ارزیابی می‌کند [۱۶،۱۷]. در این روش، خواص کلیدی مانند دمای جوش، دمای بحرانی، فشار بحرانی، ظرفیت گرمایی، فشار بخار و شاخص‌های زیست‌محیطی و ایمنی با استفاده از مدل‌های مشارکت گروهی^{۱۰} یا

³ R245f

⁴ R134a

⁵ R123

⁶ R245f

⁷ R134a

⁸ R32

⁹ Computer-Aided Molecular Design (CAMD)

¹⁰ Group-Contribution (GC) models

معادلات حالت پیش‌بینی می‌شوند [۱۸،۱۹]. اهمیت اصلی طراما در آن است که طراحی سیال و در نظر گرفتن ملاحظات فرایندی چرخال می‌توانند به صورت هم‌زمان انجام شوند و بر این اساس، وابستگی شدید میان خواص سیال، دمای منبع گرم، فشار تبخیر و بازده چرخه در همان مرحله طراحی لحاظ می‌شود [۱۵،۱۷]. این ویژگی، طراما را به ابزاری مناسب برای طراحی سیالات عامل اختصاصی در چرخال‌های خورشیدی تبدیل می‌کند، جایی که دمای منبع گرم تابع تابش متغیر خورشید است.

فلورس^{۱۱} و همکاران ابتدا طراما را برای طراحی سیالات آلی مناسب بازیافت حرارت کم‌دما به کار گرفتند و نشان دادند که ترکیب گروه‌های عاملی در قالب یک مسئله بهینه‌سازی می‌تواند به تولید سیالاتی با بازده بهتر و سمیت کمتر منجر شود [۲۰]. این ایده در کار بعدی آن‌ها توسعه یافت و طراحی سیال و شرایط عملیاتی چرخه به صورت هم‌زمان انجام شد؛ نتیجه اصلی آن بود که جداسازی طراحی سیال از طراحی چرخه می‌تواند به پاسخ‌های زیربهبهینه منتهی شود [۱۶].

در همین مسیر، سیگنیتی^{۱۲} و همکاران و سپس شیلینگ^{۱۳} و همکاران نشان دادند که یکپارچه‌سازی طراحی سیال و فرایند، به‌ویژه با استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی متنوعی، امکان لحاظ کردن وابستگی شدید میان خواص مولکولی، فشار و دمای تبخیر، توان خالص و قیود زیست‌محیطی را فراهم می‌کند [۱۵،۱۸].

با توجه به اینکه خروجی مسائل طراما معمولاً مولکول‌هایی هستند که ممکن است به صورت فیزیکی تولید نشده باشند یا داده‌های آزمایشگاهی کاملی در دسترس نباشد، عدم قطعیت در نتایج می‌تواند قابل توجه باشد. بر همین مبنا، مارتینز^{۱۴} و همکاران و فروتیجر^{۱۵} و همکاران بر ضرورت توجه به عدم قطعیت در پیش‌بینی خواص با روش‌های مشارکت گروهی تأکید کردند، زیرا خطای پیش‌بینی می‌تواند رتبه‌بندی و انتخاب نهایی سیال را تغییر دهد [۱۹،۲۱].

با وجود این پیشرفت‌ها، اغلب مطالعات طراما برای چرخال بر منابع گرمایی ثابت یا شرایط طراحی مشخص متمرکز بوده‌اند. این در حالی است که در چرخه‌های خورشیدی، دمای سیال خروجی از کلکتور در اثر تغییرات تابش روزانه و فصلی تغییر می‌کند و مستقیماً دمای ورودی منبع گرم به تبخیرکننده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین، برای طراحی واقع‌بینانه سیال عامل در چرخال خورشیدی، لازم است اثر تغییرات دمای منبع گرم نه تنها در عملکرد چرخه، بلکه در مرحله انتخاب و طراحی مولکولی سیال نیز به طور کامل بررسی شود. با توجه به وابستگی مستقیم عملکرد چرخه آلی رانکین خورشیدی به دمای منبع گرم، هدف اصلی پژوهش حاضر بررسی اثر تغییر دمای سیال

¹¹ Flores

¹² Cignitti

¹³ Schilling

¹⁴ Martínez

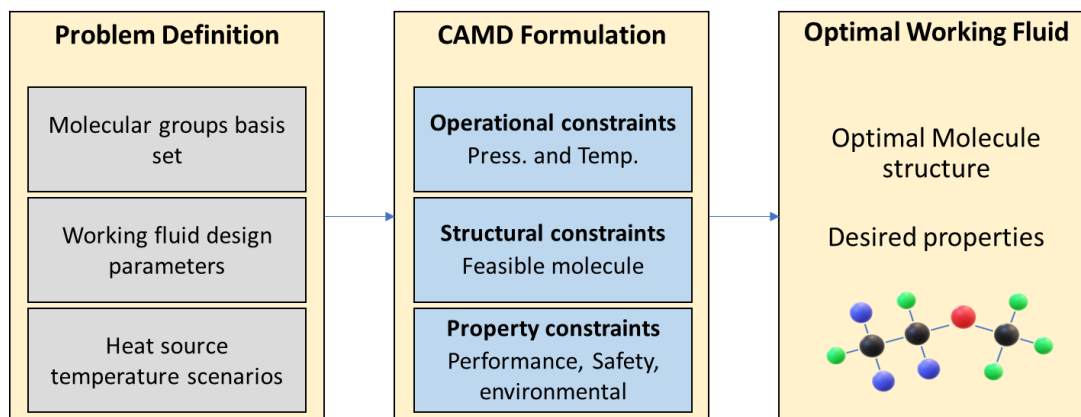
¹⁵ Frutiger

خروجی از کلکتور خورشیدی بر انتخاب و طراحی سیال عامل است. به همین منظور، در این پژوهش از طراحی ماده به کمک کامپیوتر (طراما) برای طراحی سیال عامل در چند سطح دمایی متفاوت منبع گرم استفاده شده است. عملکرد سیال عامل در مقیاس فرایندی نیز بررسی و در هر سطح دمایی سیال عامل با بیشترین توان تولیدی انتخاب می‌شود. نوآوری اصلی کار حاضر، پیوند دادن تغییرپذیری حرارتی سامانه خورشیدی با مرحله طراحی مولکولی سیال عامل است که تغییرات سیال بهینه در مقیاس مولکولی را نشان دهد.

در ادامه در بخش دوم، چارچوب و مدل طراما برای طراحی سیال عامل ارائه می‌شود. در بخش سوم، سیال عامل بهینه طراحی شده در شش دمای مختلف مقایسه شده و اثر دمای منبع گرم بر خواص مولکولی و معیارهای انتخاب سیال تحلیل می‌شود. در نهایت، بخش چهارم جمع‌بندی نتایج، نوآوری‌ها و پیشنهادهایی برای مطالعات پژوهشی آینده ارائه می‌دهد.

۲- شرح مسئله و مدل‌سازی ریاضی طراحی ماده

هدف پژوهش حاضر مدل‌سازی و طراحی سیال عامل برای چرخه آلی رانکین (چرخال) با استفاده از انرژی گرمایی خورشیدی است. با توجه به تغییرات شدت تابش خورشید در روزهای مختلف، دمای سیال در خروجی کلکتورهای خورشیدی تغییرات قابل توجهی می‌کند. به همین دلیل، سیال عامل باید با در نظر گرفتن عملکرد چرخال در کل بازه زمانی در سال طراحی و انتخاب شود. رویه کلی این پژوهش در شکل (۱) نشان داده شده است.



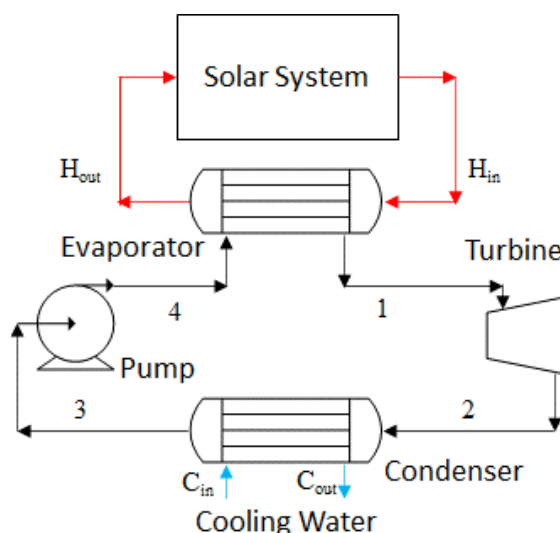
شکل ۱. رویه طراحی سیال عامل برای چرخال خورشیدی

Figure 1. Working Fluid Design Procedure for Solar ORC

۲-۱- قیود فرایندی

در این پژوهش، سطوح دمایی مختلف بین ۵۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد برای سیال خروجی از کلکتور در نظر گرفته و اثر آن روی سیال عامل بهینه بررسی می‌شود. به این منظور، شش سطح دمایی ۵۰، ۸۰، ۱۱۰، ۱۴۰، ۱۷۰ و ۲۰۰ درجه سانتی گراد برای دمای سیال ورودی به تبخیرکننده (جریان H_{in} در شکل (۲)) در نظر گرفته

می شود. منبع سرد آب خنک و دمای ورودی آن ۲۵ درجه سانتی گراد در نظر گرفته می شود (جریان C_{in} در شکل (۲)).



شکل ۲. سامانه فرایندی چرخال با منبع گرمایی خورشیدی پژوهش حاضر
Figure 2. Solar ORC System in this study

جریان خروجی از تبخیر کننده (جریان ۱) به صورت بخار اشباع و جریان خروجی از چگالنده (جریان ۳) به صورت مایع اشباع در نظر گرفته می شود [۱۸]. با در نظر گرفتن مقدار ۵ درجه سانتی گراد اختلاف دما در مبدل بین جریان گرم و سرد قیود دمایی برای سیال عامل در تبخیر کننده (جریان ۱) و چگالنده (جریان ۳) به صورت روابط (۱) و (۲) مدل سازی می شود.

$$T_1 \leq T_{H_{in}} - 5^\circ C \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$T_3 \leq T_{C_{in}} + 5^\circ C \quad \text{رابطه (۲)}$$

به منظور اطمینان از عملکرد ایمن و نیز جلوگیری از افزایش هزینه تجهیزات، دو قید برای سطوح فشاری بالا و پایین به صورت زیر در نظر گرفته می شود [۱۷].

$$P_{Low} \geq 1.0 \text{ bar} \quad \text{رابطه (۳)}$$

$$P_{High} \leq 50 \text{ bar} \quad \text{رابطه (۴)}$$

همچنین به منظور جلوگیری از عملیات در نقطه بحرانی سیال عامل در تبخیر کننده، قید زیر برای فشار سطح بالا در نظر گرفته می شود.

$$P_{High} \leq 0.9 \times P_C \quad \text{رابطه (۵)}$$

۲-۲- تابع هدف طراحی سیال عامل

در این پژوهش به منظور بررسی عملکرد سیال عامل طراحی شده، در مقیاس فرایندی کار تولیدی توسط توربین در فرایند چرخال به عنوان تابع هدف در نظر گرفته می‌شود. مقدار کار تولیدی در چرخال تابع دبی سیال عامل و اختلاف آنتالپی جریان‌های ورودی و خروجی توربین است. برای محاسبه دبی سیال عامل لازم است بار حرارتی قابل جذب در تبخیرکننده مشخص باشد. به همین منظور، در این پژوهش دبی آب گرم خروجی از کلکتورها (جریان H_{in} در شکل ۲) مقدار ۵۰ لیتر در دقیقه و دمای خروجی آن ۳۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته می‌شود. بر این اساس، با تغییر دمای ورودی این جریان، با توجه به تغییر میزان حرارت در دسترس، میزان دبی سیال عامل ورودی به تبخیرکننده نیز مطابق رابطه (۶) تغییر می‌کند.

$$m_{\text{working fluid}} = \frac{\dot{m}_{\text{hot water}} C_p (T_{H_{in}} - T_{H_{out}})}{Enthalpy_1 - Enthalpy_4} \quad \text{رابطه (۶)}$$

در این رابطه $\dot{m}_{\text{hot water}}$ و C_p به ترتیب دبی (معادل ۵۰ لیتر در دقیقه) و ظرفیت گرمایی (معادل ۴/۴ کیلوژول بر کیلوگرم کلونین) آب گرم خروجی از مجموعه کلکتورها است. دمای خروجی آب گرم معادل ۳۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته می‌شود. کمیت $Enthalpy_1$ آنتالپی سیال عامل خروجی از تبخیرکننده و $Enthalpy_4$ آنتالپی سیال عامل ورودی به تبخیرکننده است. آنتالپی جریان‌ها با استفاده از رابطه (۷) محاسبه می‌شود.

$$Enthalpy(T, P) = Enthalpy_T^{\text{ideal gas}} + Enthalpy_{(T, P)}^{\text{residual}} \quad \text{رابطه (۷)}$$

در این رابطه $Enthalpy_T^{\text{ideal gas}}$ آنتالپی گاز ایده‌آل در دمای جریان و $Enthalpy_{(T, P)}^{\text{residual}}$ آنتالپی باقی‌مانده در دما و فشار جریان است. آنتالپی گاز ایده‌آل با استفاده از رابطه (۸) محاسبه می‌شود.

$$Enthalpy_T^{\text{ideal gas}} = \int C_p^{\text{ideal gas}} dT \quad \text{رابطه (۸)}$$

برای محاسبه فشار بخار در روابط (۳) و (۴) و همچنین آنتالپی باقی‌مانده در رابطه (۷) معادله حالت پنگ-رابینسون استفاده می‌شود. لازم به ذکر است در این پژوهش عملکرد توربین به صورت هم‌آنتروپی (ایزونتروپیک) فرض می‌شود.

با در نظر گرفتن معادلات فوق، می‌توان کار تولیدی چرخال توسط سیال عامل طراحی شده در رویکر طراما را محاسبه کرد. در رویکرد طراما، سیال عامل از ترکیب گروه‌های عاملی مختلف ساخته می‌شود. فرض می‌شود مجموعه‌ای از گروه‌های عاملی در دسترس است و مدل باید تعیین کند که چه گروه‌هایی، با چه تعداد و چه ساختاری، مولکول سیال عامل را تشکیل دهند.

در ادامه قیود مورد استفاده در طراحی سیال عامل با استفاده از مدل ارائه شده توسط فلورس و همکاران) توضیح داده می‌شود [۱۵، ۱۹].

۲-۳- قیود ساختاری طراحی سیال عامل

در رویکرد طراحی ماده به کمک کامپیوتر (طراما)، نخست باید یک مجموعه اولیه^{۱۶} از گروه‌های ساختاری مجاز^{۱۷} تعریف شود. سیال عامل نهایی از ترکیب این گروه‌ها ساخته می‌شود و قیود ساختاری تضمین می‌کنند که مولکول تولید شده از نظر اتصال گروه‌ها، ظرفیت شیمیایی و یکتایی ساختار، یک مولکول آلی معتبر و قابل قبول باشد. در این پژوهش تعداد ۱۷ گروه مولکولی شامل گروه‌های ارائه شده در جدول (۱) به عنوان مجموعه اولیه مسئله طراحی ماده در نظر گرفته می‌شود.

مطابق رویکرد طراما، این قیود بر پایه متغیرهای دودویی^{۱۸} انتخاب گروه و اتصال گروه‌ها نوشته می‌شوند. فرض می‌شود مجموعه اولیه شامل m گروه ساختاری باشد و حداکثر تعداد گروه‌های مجاز در مولکول برابر با $n_{\max}$ در نظر گرفته شود.

جدول ۱. گروه‌های مولکولی مورد استفاده در پژوهش حاضر

Table 1. Molecular groups considered in the present research

Molecular Group	Valance	Molecular Weight
CH ₃ -	1	15
CH ₂ <	2	14
>CH-	3	13
>C<	4	12
CH ₂ =CH-	1	27
-CH=CH-	2	26
CH ₂ =C<	2	26
-CH=C<	3	25
>C=C<	4	39
CH ₂ =C=CH-	1	31
CH ₃ -O-	1	30
-CH ₂ -O-	2	29
>CH-O-	3	69
CF ₃ -	1	50
CF ₂ <	2	31
>CF-	3	19
F-	1	24

برای نمایش ریاضی ساختار مولکول، لازم است انتخاب گروه‌های سازنده و همچنین الگوی اتصال میان آن‌ها به صورت صریح در مدل وارد شود. از این رو، در فرمول‌بندی مورد نظر از متغیرهای دودویی استفاده می‌شود. بخشی از این متغیرها مشخص می‌کنند که هر جایگاه مولکولی با کدام گروه از مجموعه اولیه پر شده است، و بخش دیگر

¹⁶ Basis Set

¹⁷ Feasible

¹⁸ Binary variable

نحوه برقراری پیوند میان جایگاه‌های مختلف مولکول را نشان می‌دهد. بر این اساس، دو نوع متغیر اصلی برای توصیف ساختار مولکولی تعریف می‌شود: (۱) متغیر انتخاب گروه از مجموعه اولیه برای جایگذاری در مولکول y_{ik} ، مقدار این متغیر برابر یک خواهد بود اگر گروه i^{th} در مولکول، گروه k^{th} در مجموعه اولیه باشد و در غیر اینصورت برابر با صفر خواهد بود) و (۲) متغیر اتصال گروه‌های مختلف در مولکول z_{ijp} ، این متغیر برابر یک خواهد بود اگر موقعیت j^{th} مربوط به گروه i^{th} در مولکول، به گروه p^{th} در مولکول متصل باشد و در غیر اینصورت برابر با صفر خواهد بود). در این فرمول‌بندی، اندیس k به نوع گروه انتخاب شده از مجموعه اولیه اشاره دارد، در حالی که اندیس‌های i و p موقعیت گروه‌ها را در ساختار مولکول مشخص می‌کنند. همچنین اندیس j بیانگر یکی از موقعیت‌های اتصال یا والانس‌های موجود در گروه i است که می‌تواند برای ایجاد پیوند با گروه واقع در موقعیت p به کار رود. علاوه بر متغیرهای انتخاب و اتصال، برای کنترل پیوستگی ساختار و جلوگیری از ایجاد جایگاه‌های خالی نامنظم در مولکول، یک متغیر دودویی دیگر نیز تعریف می‌شود (w_i) . این متغیر نشان می‌دهد که آیا موقعیت i در مولکول توسط یک گروه ساختاری اشغال شده است یا خیر. به‌طور مشخص، اگر در موقعیت i هیچ گروهی قرار نگیرد، مقدار این متغیر برابر یک خواهد بود؛ در غیر این صورت، یعنی زمانی که موقعیت مذکور با یکی از گروه‌های مجاز پر شود، مقدار آن صفر در نظر گرفته می‌شود.

برای تکمیل فرمول‌بندی قیود ساختاری، لازم است چند پارامتر ثابت در مدل تعریف شود که اندازه فضای جست‌وجوی مولکولی و محدودیت‌های اتصال گروه‌ها را مشخص می‌کنند. در این چارچوب، m بیانگر تعداد کل گروه‌های ساختاری موجود در مجموعه اولیه است. S_{max} بیشینه تعداد موقعیت‌های اتصال یا والانس در میان همه گروه‌های موجود در این مجموعه را نشان می‌دهد. Π_{max} حداکثر تعداد گروه‌هایی است که مجازند در ساختار مولکول نهایی حضور داشته باشند. V_k تعداد موقعیت‌های اتصال یا والانس مربوط به گروه k در مجموعه اولیه را مشخص می‌کند. در ادامه قیود ساختاری مسئله طرماً توضیح داده می‌شوند.

برای جلوگیری از ایجاد موقعیت‌های پراکنده در مولکول، موقعیت اول الزاماً باید اشغال شود:

$$w_1 = 0 \quad \text{رابطه (۹)}$$

ترتیب پرشدن موقعیت‌ها باید به‌گونه‌ای باشد که اگر موقعیت $i+1$ اشغال شده است، موقعیت i نیز پیش از آن اشغال شده باشد. دو قید زیر این شرط را محقق می‌کنند.

$$w_i \leq w_{i+1}, \quad i = 1 \text{ to } n_{max} - 1 \quad \text{رابطه (۱۰)}$$

$$\sum_{k=1}^m y_{ik} - \sum_{k=1}^m y_{i-1,k} \leq 0, \quad i = 2 \text{ to } n_{max} \quad \text{رابطه (۱۱)}$$

برای کنترل اندازه مولکول و جلوگیری از تولید ساختارهای بسیار بزرگ یا نامطلوب، تعداد کل گروه‌های موجود در مولکول محدود می‌شود:

$$n_{\min} \leq \sum_{i=1}^{n_{\max}} \sum_{k=1}^m y_{ik} \leq n_{\max} \quad \text{رابطه (۱۲)}$$

تعداد استفاده از هر گروه خاص نیز می‌تواند محدود شود:

$$\sum_{i=1}^{n_{\max}} y_{ik} \leq n_{k,\max} \quad \text{رابطه (۱۳)}$$

قید مهم دیگر مربوط به ظرفیت یا والانس گروه‌های ساختاری است. اگر v_k تعداد موقعیت‌های اتصال گروه k باشد، تعداد کل اتصالات هر گروه باید با ظرفیت آن سازگار باشد:

$$\sum_{p=1}^{n_{\max}} \sum_{j=1}^{s_{\max}} z_{ijp} = \sum_{k=1}^m y_{ik} v_k, \quad i = 1 \text{ to } n_{\max} \quad \text{رابطه (۱۴)}$$

این رابطه در عمل قاعده ظرفیت شیمیایی را اعمال می‌کند و مانع باقی‌ماندن پیوند باز در مولکول می‌شود. همچنین هر موقعیت اتصال از یک گروه نمی‌تواند به بیش از یک گروه دیگر متصل شود:

$$\sum_{p=1}^{n_{\max}} z_{ijp} \leq 1, \quad i = 1 \text{ to } n_{\max}, \quad j = 1 \text{ to } s_{\max} \quad \text{رابطه (۱۵)}$$

برای ایجاد یک ساختار پیوسته و جلوگیری از تشکیل چند مولکول جدا از هم، هر گروه اشغال شده پس از موقعیت اول باید حداقل به یکی از گروه‌های قبلی متصل باشد:

$$\sum_{p=1}^{i-1} \sum_{j=1}^{s_{\max}} z_{ijp} \geq -w_i, \quad i = 2 \text{ to } n_{\max} \quad \text{رابطه (۱۶)}$$

برای جلوگیری از اتصال یک گروه به خودش، رابطه زیر اعمال می‌شود:

$$\sum_{j=1}^{s_{\max}} z_{iji} = 0, \quad i = 1 \text{ to } n_{\max} \quad \text{رابطه (۱۷)}$$

از طرف دیگر، اتصال میان دو گروه باید دوطرفه باشد؛ یعنی اگر گروه i به گروه p متصل شود، گروه p نیز باید از یکی از موقعیت‌های اتصال خود به گروه i متصل باشد:

$$\sum_{j=1}^{s_{\max}} z_{ijp} = \sum_{j=1}^{s_{\max}} z_{pji}, \quad i = 1 \text{ to } n_{\max} - 1, \quad p = i + 1 \text{ to } n_{\max} \quad \text{رابطه (۱۸)}$$

قید کلی تعداد پیوندها نیز به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\sum_{i=1}^{n_{\max}} \sum_{k=1}^m (2 - v_k) y_{ik} = 2q \quad \text{رابطه (۱۹)}$$

که در آن $q=1$ برای مولکول‌های غیرحلقوی، $q=0$ برای مولکول‌های تک‌حلقه‌ای و $q=-1$ برای مولکول‌های دوحلقه‌ای است. در این پژوهش فقط مولکول‌های غیرحلقوی در نظر گرفته می‌شود.

با در نظر گرفتن قیود ۵ تا ۱۵ می‌توان اطمینان حاصل کرد در مسئله طراحی سیال عامل با ساختار مولکولی مشخص تولید خواهد شد.

۲-۴- قیود مربوط به خواص سیال عامل

پس از تضمین امکان‌پذیری ساختار مولکولی، خواص سیال عامل باید بر اساس ساختار آن محاسبه و سپس با محدوده‌های مجاز طراحی مقایسه شوند. در این پژوهش خواص ارائه شده در جدول (۲) در نظر گرفته شده و با استفاده از روش مشارکت گروهی محاسبه می‌شوند. به منظور بررسی پایداری شیمیایی ساختارهای مولکولی دو مشخصه انرژی آزاد گیبس تشکیل^{۱۹} و دمای احتراق آبی^{۲۰} در نظر گرفته می‌شوند.

جدول ۲: مشخصات مورد نظر برای طراحی سیال عامل چرخال خورشیدی

Table 2. Desired specifications for solar ORC working fluid molecular design

Property	Symbol	Unit	Range	Description	Reference
Critical Temperature	TC	°C	–	Used for thermodynamic calculations	[22]
Critical Pressure	PC	bar	–	Used for thermodynamic calculations	[22]
Acentric Factor	ω	–	–	Used for thermodynamic calculations	[22]
Global Warming Potential	GWP	kg CO ₂ -equivalent	Less than 150	To ensure the design of environmentally friendly substances	[17,23]
Toxicity	- Log(LC50)	– log(mol/L)	Between 0 and 5	To ensure the design of safe and environmentally friendly substances	[14,23]
Flash Point	FP	°C	Better than propane (greater than -104)	To ensure the design of safe substances	[22]
Minimum Ignition Energy	MIE	mJ	Better than propane (greater than 0.305)	To ensure the design of safe substances	[24]
Gibbs Free Energy of Formation	G _f	kJ/mole	Less than 0.0	To ensure the design of stable substances	[22,16]
Auto Ignition Temperature	AIT	°C	Greater than 105 °C	To ensure the design of stable substances	[22,25]
Ideal Gas Heat Capacity	C _p ^{ideal gas}	kJ/(kg.K)	–	Used for thermodynamic calculations	[26]

¹⁹ Gibbs Free Energy of Formation

²⁰ Auto Ignition Temperature

۳- نتایج و بحث

با توجه به ماهیت مسئله طرما، مدل شامل متغیرهای پیوسته برای محاسبه خواص مولکولی و قیود ترمودینامیکی، و متغیرهای دودویی برای نمایش انتخاب گروه‌های ساختاری و نحوه اتصال آن‌ها در مولکول است. بنابراین، مسئله نهایی در قالب یک مدل برنامه‌ریزی غیرخطی با متغیرهای پیوسته و گسسته^{۲۱} فرمول‌بندی شد. مدل فرموله شده در محیط نرم‌افزار GAMS پیاده‌سازی و مسئله بهینه‌سازی حاصل با استفاده از حل‌گر^{۲۲} DICOPT حل شد. به منظور بررسی کیفیت جواب به‌دست‌آمده و اطمینان از سراسری بودن بهینه، مدل با حدس‌های اولیه مختلف حل شد. در این بررسی، مقادیر اولیه متفاوتی برای دمای تبخیر و چگالش سیال عامل و همچنین ترکیب‌های متنوعی از مقادیر اولیه متغیرهای دودویی مربوط به انتخاب و اتصال گروه‌های ساختاری در نظر گرفته شد. در تمامی موارد، مدل به همان جواب بهینه همگرا گردید و هیچ‌گونه تغییری در ساختار مولکولی سیال بهینه و مقدار تابع هدف مشاهده نشد. این نتیجه اطمینان معقولی از کیفیت جواب به‌دست‌آمده فراهم می‌سازد.

برای بررسی اثر تغییر دمای منبع گرم خورشیدی بر طراحی سیال عامل، مدل به‌صورت مستقل برای شش سناریوی دمای خروجی کلکتور حل شد. سیال‌های عامل بهینه به دست آمده در جدول (۳) ارائه شده‌اند. جدول (۴) نیز مقدار تابع هدف و شاخص‌های ایمنی و زیست‌محیطی سیال‌های عامل بهینه را نشان می‌دهد.

جدول ۳. مشخصات سیال عامل بهینه در سناریوهای دمایی

Table 3. Optimal working fluid specifications in the temperature scenarios

Scenario NO.	T _{H,in} (°C)	Optimal working fluid	T _c (°C)	P _c (bar)
Sc1	50	CH ₃ CH ₂ CF(CH ₃)CH ₃	73.22	41.36
Sc2	80	CH ₃ CH ₂ CF(CH ₃)CH ₃	73.22	41.36
Sc3	110	CH ₃ CH ₂ CF(CH ₃)CH ₃	73.22	41.36
Sc4	140	CH ₃ -C(-CH ₃)(-CH ₃)-CH ₃	103.16	41.04
Sc5	170	CH ₃ -C(-CH ₃)(-CH ₃)-CH ₃	103.16	41.04
Sc6	200	CH ₃ -C(-CH ₃)(-CH ₃)-CH ₃	103.16	41.04

نتایج طراحی سیال عامل برای دو سناریوی دمایی منبع گرم نشان می‌دهد که تغییر سطح دمایی سیال خروجی از کلکتور خورشیدی می‌تواند به انتخاب دو مولکول کاملاً متفاوت منجر شود. در سناریوی‌های اول تا سوم، سیال بهینه یک هیدروکربن فلوئوردار است، در حالی‌که در سناریوهای چهارم تا ششم، سیال هیدروکربن (نئوپنتان) است. این تفاوت ساختاری نشان می‌دهد که انتخاب سیال عامل برای چرخال خورشیدی را نمی‌توان مستقل از دمای منبع گرم انجام داد.

²¹ Mixed Integer Nonlinear Programming (MINLP)

²² Solver

جدول ۴. شرایط بهینه چرخال و مشخصات ایمنی و زیست محیطی

Table ۴. Optimal ORC conditions and working fluid properties

Parameter	Unit	Sc1	Sc2	Sc3	Sc4	Sc5	Sc6
Objective function (Power generation)	kW	1.1	10.4	18.2	31.9	41.5	51.1
Evaporator pressure	bar	22.9	37.2	37.2	36.9	36.9	36.9
Condenser pressure	bar	18.2	18.2	18.2	15.4	15.4	15.4
Evaporator outlet temperature (T1)	°C	45	68	68	97	97	97
Condenser outlet temperature (T3)	°C	30	30	30	55	55	55
Working fluid flowrate	kmol/h	9.4	30.2	52.9	69.4	90.3	111.1
GWP	kg CO ₂ -equivalent	1.24	1.24	1.24	14.59	14.59	14.59
-Log(LC50)	-log(mol/L)	2.78	2.78	2.78	2.73	2.73	2.73
FP	K	260.71	260.71	260.71	231.55	231.55	231.55
MIE	mJ	0.833	0.833	0.833	0.468	0.468	0.468
G _f	kJ/mole	-44.61	-44.61	-44.61	-19.52	-19.52	-19.52
AIT	K	995.77	995.77	995.77	642.78	642.78	642.78

در سناریو اول، با توجه به اختلاف بسیار پایین دمای منبع گرم (آب گرم کلکتورها، ۵۰ درجه سانتی گراد) و منبع سرد (آب خنک کننده، ۳۰ درجه سانتی گراد) مقدار پایینی کار در توربین قابل تولید است. با این حال با افزایش دمای منبع گرم و به تبع آن افزایش میزان گرمای در دسترس در تبخیر کننده، میزان تولید کار نیز افزایش می یابد. شایان ذکر است در سناریو سوم دمای منبع گرم ۱۱۰ درجه سانتی گراد است اما با توجه به اینکه دمای بحرانی سیال بهینه این سناریو ۷۳ درجه سانتی گراد و فشار بحرانی آن ۴۱/۴ بار است، فشار تبخیر کننده در مقدار ۳۷/۲ بار به دست آمده است که قید فاصله از نقطه بحرانی ارائه شده در رابطه ۵ حفظ شود. با توجه به این محدودیت در سناریوهای چهارم تا ششم که دمای منبع گرم به مراتب بالاتر می رود، سیال بهینه مسئله تغییر کرده است که بتواند حداکثر تولید توان را در توربین داشته باشد. با این حال، با توجه به اینکه دما در این سناریوها بالاتر از دمای بحرانی سیال بهینه است فشار تبخیر کننده در هر سه سناریو معادل ۹۰ درصد فشار بحرانی این سیال به دست آمده است.

با مقایسه ویژگی های ایمنی و زیست محیطی این دو سیال در جدول ۴، می توان دریافت که سیال اول و دوم از نظر سمیت تفاوت چندانی ندارند. با این حال، سیال اول در سایر مشخصات (شاخص گرمایش جهانی، دمای اشتعال و حداقل انرژی اشتعال) شرایط مناسب تری دارد.

این نتایج نشان می دهد که هیچ یک از دو سیال از همه جنبه ها برتری مطلق ندارد؛ بلکه انتخاب نهایی نیازمند موازنه میان عملکرد ترمودینامیکی، ایمنی، زیست محیطی و محدودیت های عملیاتی است.

در سناریوهای دمایی مختلف، هرچقدر دمای منبع گرم بالاتر می‌رود، با توجه به اینکه میزان گرمای در دسترس در تبخیرکننده بیشتر خواهد بود، دبی جریان‌ی بیشتری از سیال عامل مورد نیاز خواهد بود. این موضوع نشان می‌دهد اندازه تجهیزات و به تبع آن هزینه سرمایه‌گذاری نیز افزایش می‌یابد.

نکته کلیدی این نتایج آن است که یک سیال بهینه برای یک سطح دمایی الزاماً برای سطح دمایی دیگر مناسب نیست. در سامانه‌های خورشیدی، دمای منبع گرم تابع تابش، ساعت روز، فصل، شرایط ابری، نوع کلکتور و اقلیم محل نصب است. بنابراین، انتخاب سیال عامل نباید فقط بر اساس یک نقطه طراحی انجام شود. برای تصمیم‌گیری نهایی، لازم است تحلیل فرایندی کامل در افق زمانی طولانی مدت و بر اساس داده‌های ساعتی تابش و دمای محیط انجام شود. در چنین تحلیلی، باید عملکرد هر سیال در تمام بازه‌های دمایی منبع گرم بررسی شده و سیالی انتخاب شود که نه در یک شرایط آب و هوایی خاص، بلکه در مجموع عملکرد سالانه، بهترین پاسخ را ارائه دهد. سیال عامل مناسب می‌تواند به شدت وابسته به موقعیت جغرافیایی نیز وابسته باشد. بنابراین، طراحی سیال عامل برای چرخال خورشیدی باید اقلیم‌محور باشد و نمی‌توان یک سیال واحد را به عنوان گزینه عمومی برای همه مناطق معرفی کرد.

در نهایت باید تأکید کرد که مولکول‌های گزارش شده خروجی مسئله طراحی ماده هستند. این موضوع لزوماً به معنی وجود تجاری، امکان سنتز، دسترسی صنعتی یا وجود داده‌های تجربی دقیق برای آن سیال نیست. از این رو، پیش از هرگونه انتخاب نهایی، باید تحلیل عدم قطعیت خواص انجام شود. بنابراین، نتایج حاضر باید به عنوان مرحله غربال‌گری و طراحی در مقیاس ماده تفسیر شوند و انتخاب نهایی سیال عامل تنها پس از شبیه‌سازی و آنالیز انعطاف‌پذیری کامل فرایند در سناریوهای مختلف، تحلیل سالانه، ارزیابی اقتصادی، بررسی عدم قطعیت خواص و ارزیابی امکان‌پذیری سنتز قابل دفاع خواهد بود.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر تغییر دمای منبع گرم خورشیدی بر طراحی سیال عامل چرخه آلی رانکین (چرخال) با استفاده از چارچوب طراحی ماده به کمک کامپیوتر (طراما) بررسی شد. نتایج نشان داد که تغییر دمای سیال خروجی از کلکتور از ۵۰ به ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تنها موجب تغییر مقدار خواص ترمودینامیکی نمی‌شود، بلکه می‌تواند ساختار مولکولی سیال بهینه را نیز به طور کامل تغییر دهد. برای سناریوهای دمای پایین، یک هیدروکربن فلوئوردار با فشار تبخیر ملایم‌تر و شاخص‌های زیست‌محیطی و ایمنی مطلوب‌تر از نظر پتانسیل گرمایش جهانی، دمای اشتعال و حداقل انرژی اشتعال شناسایی شد. در مقابل، برای سناریوهای دمای بالا، یک هیدروکربن به عنوان سیال بهینه به دست آمد که با وجود فشار تبخیر بالاتر و مشخصات ایمنی و زیست‌محیطی بدتر، در شرایط دمایی بالاتر می‌تواند کار بیشتری تولید کند. یافته‌های این مطالعه تأکید می‌کنند که هیچ سیال عاملی را نمی‌توان به صورت

عمومی و مستقل از شرایط خورشیدی بهینه دانست. بنابراین، طراحی سیال عامل برای چرخال‌های خورشیدی باید با در نظر گرفتن تغییرات تابش، اقلیم محل نصب و توزیع سالانه دمای منبع گرم انجام شود. انتخاب نهایی سیال مستلزم تحلیل کامل انعطاف‌پذیری فرایندی، شبیه‌سازی با تغییرات در افق یک‌ساله، ارزیابی اقتصادی، بررسی امکان سنتز و تحلیل عدم قطعیت خواص پیش‌بینی‌شده است که به عنوان فرصت‌های پژوهشی آتی پیشنهاد می‌شوند. لازم به ذکر است که در سامانه‌های چرخال علاوه بر تغییرات شرایط منبع حرارتی، بسته به نوع منبع سرد مورد استفاده (آب خنک‌کننده یا هوا) ، ممکن است شرایط منبع سرد نیز تغییر کند که این تغییرات بر عملکرد این سامانه‌ها تأثیر مستقیم دارد. پیشنهاد می‌شود در مطالعات آینده این موضوع نیز بررسی شود.

- [1] Ge, Z., Chen, X., Li, J., Yu, M., & Yang, F. (2025). Thermodynamic and economic multi-objective optimization of geothermal and solar combined power system. *Results in Engineering*, 28, 108057. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.108057>
- [2] Fatigati, F., Di Bartolomeo, M., & Cipollone, R. (2025). Model-based optimisation of solar-assisted ORC-based power unit for domestic micro-cogeneration. *Energy*, 308, 132785. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.132785>
- [3] Unguresan, P. V., Balan, M. C., & Ioan, F. (2024). A Comprehensive Review on Enhancing Seasonal Energy Storage Systems through Energy Efficiency Perspectives. *Applied Thermal Engineering*, 246, 131400. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2024.131400>
- [4] Shi, X., Jiang, W., Wang, X., & Zhang, C. (2025). Experimental and numerical investigations of an ORC power generation system based on solar concentration and heat collection technology. *Applied Thermal Engineering*, 281, 128642. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2025.128642>
- [5] Permana, D. I., Mahardika, M. A., & Rusirawan, D. (2024). Utilization of small solar ORC integrated with phase change material in Indonesia condition. *Journal of Energy Storage*, 92, 112123. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112123>
- [6] Zhang, H., & Mao, H. (2026). Multi-objective optimisation and comparison of solar-liquefied natural gas expansion cycle combined organic Rankine cycles under three distribution pressures. *Energy*, 342, 139788. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2025.139788>
- [7] Yu, H., Helland, H., Yu X., Gundersen, T., & Sin G. (2021). Optimal design and operation of an Organic Rankine Cycle (ORC) system driven by solar energy with sensible thermal energy storage. *Energy Conversion and Management*, 244, 114494. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114494>
- [8] Xu, X., Zhang, L., Zhang, H., Ma, J., & Sambatmaryde, K. (2024). Performance analysis of a novel small-scale integrated solar-ORC system for power and heating. *Solar Energy*, 274, 112605. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2024.112605>
- [9] Mansouri, S., Sadeghi, J., Birjandi, M. R. S., Koohestanian, E. (2025). Improving Sustainability in Cement Manufacturing through Waste Heat Recovery, Case Study: Khash Cement Company. *Iranian Chemical Engineering Journal*, [In Persian]. <https://doi.org/10.22034/ijche.2025.500293.1491>
- [10] Petrollese, M., & Cocco, D. (2020). A multi-scenario approach for a robust design of solar-based ORC systems. *Renewable Energy*, 161, 1184–1194. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.07.120>
- [11] Awadh, B., Al-zahrani, A., Refaey, H. A., Attia, E., & Fouda, A. (2023). Energy analysis of a novel solar tri-generation system using different ORC working fluids. *Case Studies in Thermal Engineering*, 45, 102918. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2023.102918>
- [12] Siyadat, M., Shahraki, F., Bidar, B., & Sardashti Birjandi, M. R. (2026). Investigation of Effective Factors in Reducing Energy Consumption of Magnesium Carbonate Calcination Process. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(142), 79-98, [In Persian]. <https://doi.org/10.22034/ijche.2025.491263.1469>
- [13] Wang, Y., Song, J., Anna, M., Sunny, N., Simpson, M. C., Wang, J., & Markides, C. N. (2021). A holistic thermoeconomic assessment of small-scale, distributed solar organic Rankine cycle (ORC) systems: Comprehensive comparison of configurations, component and working fluid selection. *Energy Conversion and Management*, 248, 114618. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114618>
- [14] Hu, X., Ma, T., Dong, S., Zhang, C., Zhuang, W., & Zhang, T. (2025). Design and selection of working fluids for ORC system using computer-aided molecular design and group contribution method. *Applied Thermal Engineering*, 274, 126593. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2025.126593>
- [15] Cignitti, S., Andreasen, J. G., Haglind, F., Woodley, J. M., & Abildskov, J. (2017). Integrated

- working fluid-thermodynamic cycle design of organic Rankine cycle power systems for waste heat recovery. *Applied Energy*, 203, 442–453. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.06.031>
- [16] Palma-flores, O., Flores-tlacuahuac, A., & Canseco-melchor, G. (2016). Simultaneous molecular and process design for waste heat recovery. *Energy*, 99, 32–47. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.01.024>
- [17] Schilling, J., Lampe, M., Gross, J., & Bardow, A. (2017). 1-stage CoMT-CAMD: An approach for integrated design of ORC process and working fluid using PC-SAFT. *Chemical Engineering Science*, 159, 217–230. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.04.048>
- [18] Wang, E., Mao, J., Zhang, B., & Wang, Y. (2023). On the CAMD method based on PC-SAFT for working fluid design of a high-temperature organic Rankine cycle. *Energy*, 263, 125935. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125935>
- [19] Frutiger, J., Cignitti, S., Abildskov, J., Woodley, J. M., & Sin, G. (2019). Computer-aided molecular product-process design under property uncertainties – A Monte Carlo based optimization strategy. *Computers & Chemical Engineering*, 122, 247–257. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2018.08.021>
- [20] Palma-flores, O., Flores-tlacuahuac, A., & Canseco-melchor, G. (2015). Optimal molecular design of working fluids for sustainable low-temperature energy recovery. *Computers & Chemical Engineering*, 72, 334–349. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2014.04.009>
- [21] Andre, O., & Flores-tlacuahuac, A. (2018). Optimal Molecular Design of Low-Temperature Organic Fluids under Uncertain Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(14), 5058-5069. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00302>
- [22] Hukkerikar, A. S., Sarup, B., Kate, A. T., Abildskov, J., & Sin, G. (2012). Group-contribution + (GC+) based estimation of properties of pure components: Improved property estimation and uncertainty analysis. *Fluid Phase Equilibria*, 321, 25–43. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.02.010>
- [23] Hukkerikar, A. S., Kalakul, S., Sarup, B., Young, D. M., Sin G., & Gani, R. (2012). Estimation of environment-related properties of chemicals for design of sustainable processes: development of group-contribution+ (GC+) property models and uncertainty analysis. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 52(11), 2823–2839. <https://doi.org/10.1021/ci300350r>
- [24] Eini, S., Jhamb, S., Sharifzadeh, M., Rashtchian, D., & Kontogeorgis, G. M. (2020). Developing group contribution models for the estimation of Atmospheric Lifetime and Minimum Ignition Energy. *Chemical Engineering Science*, 226, 115866. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115866>
- [25] Preißinger, M., Schwöbel, J. A., Klamt, A., & Brüggemann, D. (2017). Multi-criteria evaluation of several million working fluids for waste heat recovery by means of Organic Rankine Cycle in passenger cars and heavy-duty trucks. *Applied Energy*, 206, 887-899. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.212>
- [26] Joback, K. G., & Reid, R. C. (1987). Estimation of pure-component properties from group-contributions. *Chemical Engineering Communications*, 57(1-6), 233-243. <https://doi.org/10.1080/00986448708960487>.