ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΨΥΚΤΙΚΩΝ ΚΥΚΛΩΝ ΜΕ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΜΜΩΝΙΑ/ΙΟΝΤΙΚΟ ΥΓΡΟ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΟΡΔΟΝΟΥΡΗΣ ΜΙΧΑΗΛ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΒΟΥΤΣΑΣ ΕΠΑΜΕΙΝΩΝΔΑΣ

ΑΘΗΝΑ 2019

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ψύξη είναι μια διαδικασία άρρηκτα συνδεδεμένη με την εξέλιξη της επιστήμης. Τόσο στην καθημερινότητα, όσο και σχεδόν σε όλες τις βιομηχανίες, είναι απαραίτητη η μετάβαση ενός ρεύματος ή ενός χώρου σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Όμως, η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση για τεράστια ποσά ενέργειας παγκοσμίως, έχει οδηγήσει στην ανάγκη της ενεργειακής βελτιστοποίησης ενεργοβόρων διεργασιών. Επομένως, επιζητείται διαρκώς η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων της διεργασίας της ψύξης, με παράλληλη μεγιστοποίηση του ψυκτικού της φορτίου, του ποσού ενέργειας δηλαδή που ανταλλάσσεται άμεσα κατά την ψύξη.

Οι ψυκτικές μηχανές που χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον είναι οι μηχανές με συμπίεση ατμών, οι οποίες για τη λειτουργία τους απαιτούν υψηλή κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας.

Ως εναλλακτική λύση έχουν προταθεί και χρησιμοποιούνται οι μηχανές ψύξης με απορρόφηση, στις οποίες ο συμπιεστής έχει αντικατασταθεί από ένα σύστημα απορρόφησης/ εκρόφησης του ψυκτικού με χρήση ενός στερεού ή υγρού ως μέσο απορρόφησης. Το σημαντικό πλεονέκτημα αυτού του τύπου των ψυκτικών μηχανών είναι ότι απαιτούν ενέργεια χαμηλής ποιότητας, η οποία μπορεί να προέρχεται είτε από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, είτε από απορριπτέα ενέργεια βιομηχανιών, που είναι οικονομικότερη και διαθέσιμη σε μεγαλύτερες ποσότητες.

Σημαντική παράμετρος στο σχεδιασμό και τη λειτουργία ενός τέτοιου συστήματος είναι η επιλογή τόσο του ψυκτικού μέσου όσο και του μέσου απορρόφησης.

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η ψύξη με απορρόφηση με χρήση ιοντικών υγρών ως μέσο προσρόφησης της αμμωνίας σε αντικατάσταση του νερού που χρησιμοποιείται συνήθως. Τα ιοντικά υγρά έχουν ορισμένα πλεονεκτήματα, όπως η πολύ χαμηλή τάση ατμών τους, με αποτέλεσμα τον εύκολο διαχωρισμό τους από την αμμωνία κατά το στάδιο της αναγέννησης τους, με χαμηλότερες απαιτήσεις σε ενέργεια από τις αντίστοιχες για το μίγμα νερό/αμμωνία.

Στην παρούσα εργασία εξετάζονται τρία ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά, [bmim][BF4], [bmim][PF6] και [hmim][BF4], τα οποία έχουν επιλεγεί ώστε να διερευνηθεί η επίδραση του ανιόντος αλλά και του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του αλκυλικού υποκαταστάτη του ιμιδαζολικού δακτυλίου στις παραμέτρους απόδοσης του συστήματος ψύξης.

Για τη μελέτη και βελτιστοποίηση της λειτουργίας των συστημάτων ψύξης πραγματοποιείται προσομοίωση τους με χρήση του εμπορικού λογισμικού Unisim Design.

Η επιτυχημένη προσομοίωση των συστημάτων ψύξης, όπως και κάθε άλλης διεργασίας, προϋποθέτει την ακριβή περιγραφή της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ουσιών και των μιγμάτων που συμμετέχουν σε αυτά. Για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων των μιγμάτων αμμωνίας/ιοντικού υγρού, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας NRTL για την υγρή φάση και η καταστατική εξίσωση SRK για την αέρια. Οι απαιτούμενες παράμετροι αλληλεπίδρασης υπολογίστηκαν με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας υγρού-ατμού των αντίστοιχων μιγμάτων αμμωνίας/ιοντικού υγρού. Για τον υπολογισμό των υπόλοιπων απαιτούμενων ιδιοτήτων στα στοιχεία του συστήματος ψύξης, όπως η θερμοχωρητικότητα, η πυκνότητα, το ιξώδες και η τάση ατμών, έγινε προσαρμογή κατάλληλων εξισώσεων σε πειραματικά δεδομένα.

Η αξιολόγηση των ιοντικών υγρών ως μέσα απορρόφησης βασίστηκε στην εξέταση παραμέτρων απόδοσης , όπως ο συντελεστής απόδοσης (coefficient of performance, COP), ο λόγος κυκλοφορίας του πυκνού διαλύματος ως προς το ψυκτικό (circulation ratio, f) και η ροή πυκνού διαλύματος ανά μονάδα ψυκτικού φορτίου (R).

Επίσης διερευνήθηκε η επίδραση βασικών λειτουργικών παραμέτρων όπως η θερμοκρασίες στον αναγεννητή, στον εξατμιστήρα και στον συμπυκνωτήρα του ψυκτικού στην απόδοση του συστημάτων. Όσο αφορά την καταλληλότητα των ιοντικών υγρών ως απορροφητικά μέσα, την καλύτερη επίδοση εμφανίζει το [bmim][BF4] με το οποίο επιτυγχάνονται υψηλότερα COP αλλά και χαμηλότεροι λόγοι κυκλοφορίας, ενώ τη χειρότερη απόδοση έχει το [hmim][BF4].

Με αύξηση της θερμοκρασίας του αναγεννητή παρατηρείται αρχικά σημαντική αύξηση του COP ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο παραμένει πρακτικά σταθερός εμφανίζοντας μια μικρή μείωση. Με αύξηση της θερμοκρασίας στον εξατμιστήρα ο COP αυξάνεται μονότονα ενώ αντίθετα με αύξηση της θερμοκρασίας στον συμπυκνωτήρα ο COP μειώνεται μονότονα.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε σύγκριση των τριών συστημάτων των ιοντικών υγρών με την αμμωνία, με το συμβατικό σύστημα αμμωνίας νερού. Αναφορικά με τη σύγκριση τους, ως καταλληλότερα κρίθηκαν το [bmim][BF4] και το συμβατικό σύστημα NH3/H2O. Ανάλογα με τις συνθήκες που επιλέγονται ανά περίπτωση, το κάθε σύστημα έχει προβάδισμα έναντι του άλλου. Παρότι τα ιοντικά εν γένει παρουσιάζουν υψηλότερο COP, οι πολύ υψηλές τιμές ενεργειακών φορτίων που παρουσιάζει το συμβατικό σύστημα, σε συνδυασμό με την πολύ υψηλή διαλυτότητα της αμμωνίας στο νερό, καθιστούν το συμβατικό σύστημα ιδιαίτερα ενδιαφέρον.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

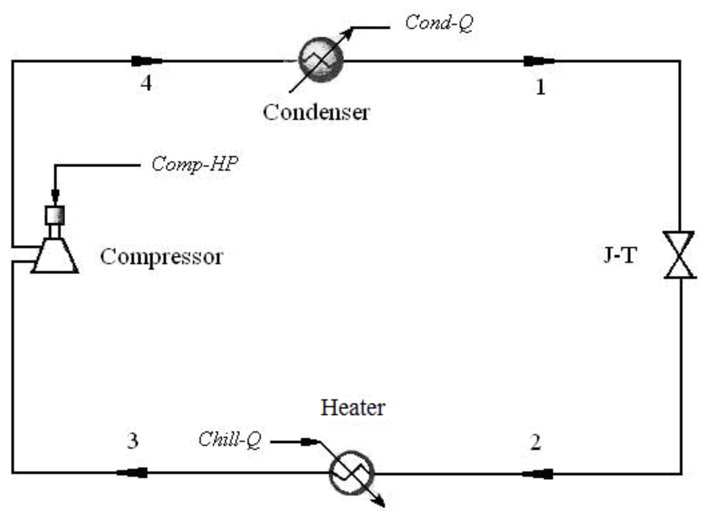
Η ιδιαίτερα ταχεία αύξηση της παγκόσμιας ζήτησης για ενέργεια, καθώς και η επιτακτική ανάγκη της μείωσης της παραγωγής των λεγόμενων “αέριων του Θερμοκηπίου”, έχει προκαλέσει ένα συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για ορθή και αποδοτική χρήση της παραγόμενης ενέργειας. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην παγκόσμια βιομηχανία παρουσιάζουν οι διαδικασίες ψύξης. Η σημασία τους επομένως, εκτείνεται τόσο στην οικονομική σκοπιά, όσο και στην περιβαλλοντική. Παγκοσμίως, η συμβατική μέθοδος ψύξης πραγματοποιείται μέσω της συμπίεσης ατμού. Η μέθοδος αυτή απαιτεί την τροφοδότησή της ψυκτικής μηχανής με τεράστια ποσά ηλεκτρικής ενέργειας, τα οποία κρίνονται πολύτιμα, ενώ παράλληλα επιβαρύνεται το περιβάλλον, και ιδιαίτερα ο ατμοσφαιρικός αέρας, με επιβλαβή καυσαέρια. Συγκεκριμένα, οι περισσότερες εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη – αντιδραστήρια ορυκτά καύσιμα, όπως άνθρακα και φυσικό αέριο. Παρότι παρουσιάζουν πλεονεκτήματα, καθώς είναι οικονομικά, εύκολα προσβάσιμα και επί σειράς ετών δοκιμασμένα, από την καύση τους παράγονται τοξικά αέρια (CO_2 και NO_x). Αυτά, εκτός από επιβλαβή για το περιβάλλον, επηρεάζουν αρνητικά και όλους του έμβιους οργανισμούς. Είναι επομένως απαραίτητη η εύρεση εναλλακτικών πηγών ενέργειας, με τα οποία να τροφοδοτούνται τα συστήματα ψύξης, ώστε να αντιμετωπισθούν τα προβλήματα που παρουσιάζονται με τη χρήση της συμβατικής μεθόδου. Απόρροια αυτών, αποτελεί το σύστημα ψύξης με απορρόφηση. Η πρώτη παρατήρηση που οδήγησε σε αυτό το συμπέρασμα είναι πως τα συστήματα αυτά, χρειάζονται για να λειτουργήσουν ενέργεια χαμηλής ποιότητας, χαμηλότερης ακόμα και από την απορριπτέα ενέργεια πολλών εργοστασίων. Ως αντίκτυπο αυτού, κρίνεται η μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, αφού δεν απαιτείται η περιβαλλοντικά επιζήμια καύση ορυκτών καυσίμων, που ως γνωστόν συνοδεύονται από την παραγωγή CO_2. Τέλος, τα δύο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα συστήματα ρευστών για την ψύξη με απορρόφηση, είναι τα φιλικά προς το περιβάλλον αμμωνία/νερό και νερό/βρωμιούχο λίθιο.

1.1 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΨΥΞΗΣ

1.1.1 Ψυκτική μηχανή συμπίεσης ατμού

Η πρώτη διαδεδομένη ψυκτική μηχανή, που βρήκε εφαρμογή στη βιομηχανία, είναι η μηχανή συμπίεσης ατμού. Η μηχανή αυτή αποτελείται από συμπιεστή, συμπυκνωτή, βαλβίδα εκτόνωσης και εξατμιστήρα, όπως παρουσιάζονται στην εικόνα 1. Αυτή η διάταξη, με τις ανάλογες προσαρμόσεις της στις διάφορες συνθήκες που παρουσιάζονται, είναι και η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη ψυκτική μηχανή. Η απλότητα της, σε συνδυασμό με την απουσία καταλληλότερων και πιο εύχρηστων μεθόδων ψύξης συντέλεσαν σε αυτό. Όμως, η ανάγκη για ενεργειακή βελτιστοποίηση αυτής της μεθόδου, οδήγησε στην παρατήρηση πως το απαιτούμενο έργο για την ολοκλήρωση της διεργασίας συμπίεσης του ατμού του εν λόγω κύκλου, είναι αρκετά υψηλό. Αργότερα αποδείχθηκε πως τα ψυκτικά μέσα που χρησιμοποιούνταν είναι ιδιαίτερα επιβλαβή για το περιβάλλον, όπως για παράδειγμα οι περιβόητοι χλωροφθοράνθρακες (CFCs), οι οποίοι, αν και αποτελούσαν τα πιο διαδεδομένα και αποτελεσματικότερα ψυκτικά, συντελούν σε πολύ μεγάλο βαθμό στη επιδείνωση της τρύπας του όζοντος.
Το έργο της συμπίεσης, σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης ισούται με το ολοκλήρωμα του vdp, όπου v, p οι ειδικός όγκος και η ειδική πίεση του συμπιεζόμενου αερίου αντίστοιχα. Δεδομένου ότι τα όρια της

πίεσης (και άρα και του ολοκληρώματος) του ρεύματος που μελετάται περιορίζονται από τις θερμοκρασίες κορεσμού του εξατμιστήρα και του συμπυκνωτήρα, η μόνη παράμετρος που μπορεί να τροποποιηθεί είναι ο ειδικός όγκος του ρευστού. Το ρευστό, καθ' όλη τη διεργασία βρίσκεται σε κατάσταση υπέρθερμου ατμού και επομένως ο ειδικός του όγκος είναι ιδιαίτερα υψηλός. Για το λόγο αυτό, θεωρήθηκε σκόπιμο να δημιουργηθεί μία ψυκτική μηχανή, στην οποία το ρευστό να ρέει σε υγρή μορφή, ώστε ο ειδικός όγκος του να μειωθεί όσο δυνατόν περισσότερο. Έτσι, σχεδιάστηκε και μελετήθηκε η ψυκτική μηχανή με απορρόφηση. Στη διεργασία αυτή, συμμετέχει και ένα δεύτερο ρευστό, που λειτουργεί ως απορροφητικό μέσο.

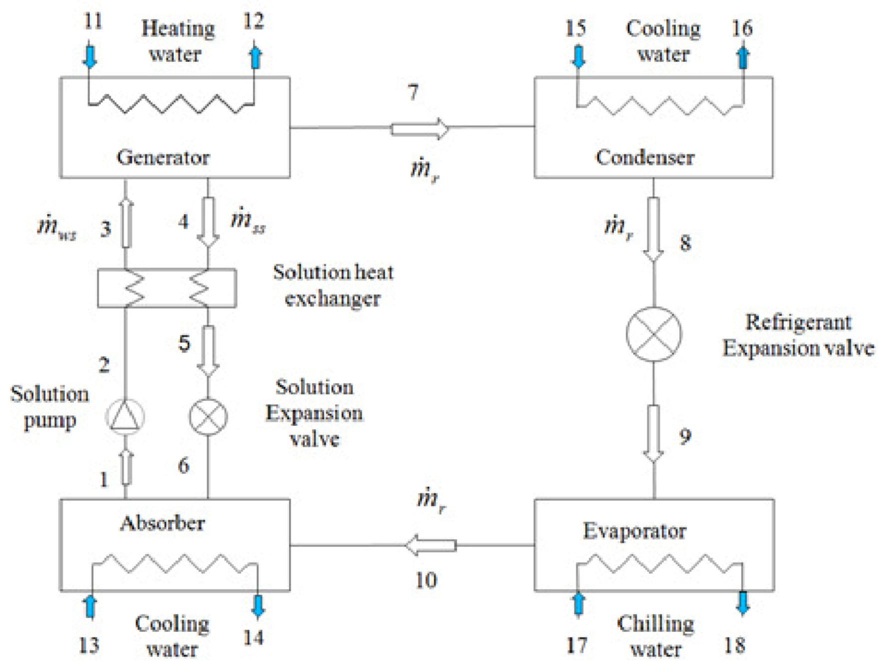


Εικόνα 1: Σχηματικό διάγραμμα ροής συστήματος ψύξης με συμπίεση ατμού

1.1.2 Ψυκτική μηχανή με απορρόφηση

Τα προαναφερθέντα μειονεκτήματα του συστήματος ψύξης με συμπίεση ατμού, οδήγησαν στη δημιουργία του συστήματος ψύξης με απορρόφηση. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, στο σύστημα αυτό, που αποτελεί τροποποίηση του συμβατικού συστήματος, ρέει ένα μίγμα δύο ρευστών. Το ένα εξ αυτών έχει το ρόλο του ψυκτικού υγρού, και το άλλο δρα ως απορροφητικό μέσο. Προκύπτει άμεσα από το όνομα του ενός ρευστού, πως στο σύστημα λαμβάνει χώρα η διαδικασία της απορρόφησης, που πρακτικά αντικαθιστά το τμήμα της συμπίεσης. Στην απορρόφηση το ψυκτικό διαλύεται μέσα στο απορροφητικό μέσο, επομένως μια προδιαγραφή για να θεωρηθεί ένα ζευγάρι ρευστών ως ικανοποιητικό, είναι η διαλυτότητα του ψυκτικού μέσα στο απορροφητικό μέσο. Σε επόμενη παράγραφο, πραγματοποιείται εκτενής αναφορά για τις ιδιότητες αυτές που αποτελούν κριτήρια της καταλληλότητας ενός ζευγαριού ρευστών.

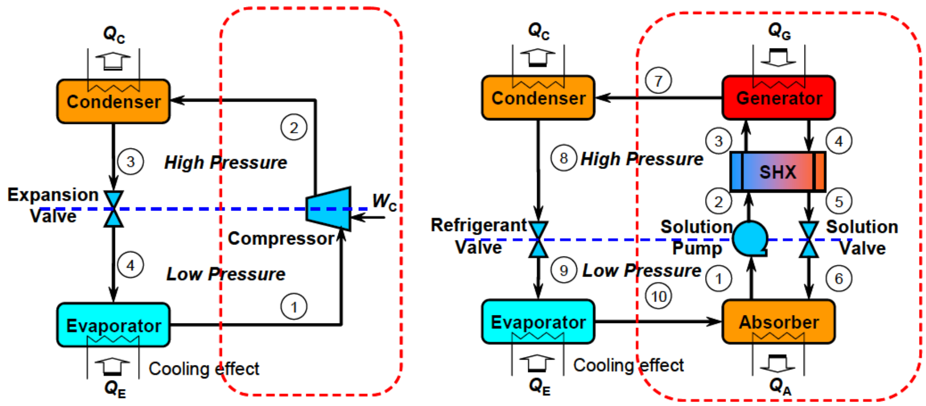
Ένα εκ των βασικών πλεονεκτημάτων της ψύξης με απορρόφηση, σε αντίθεση με το συμβατικό σύστημα συμπύκνωσης ατμών, είναι η πηγή ενέργειας που απαιτείται, προκειμένου να λειτουργήσει. Στα συστήματα ψύξης με απορρόφηση, είναι δυνατή η χρήση ενέργειας χαμηλής ποιότητας (waste energy). Ως ενέργεια χαμηλής ποιότητας ορίζεται η ενέργεια η οποία προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (όπως είναι η ηλιακή ή η γεωθερμική), καθώς και η απορριπτέα από διάφορες εργοστασιακές εγκαταστάσεις ενέργεια. Υπό άλλες συνθήκες θα έμενε ανεκμετάλλευτη, γεγονός που υπογραμμίζει τη σημασία της εύρεσης τρόπου αξιοποίησης της. Κατέχει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην αύξηση της απόδοσης ενός συστήματος, καθώς και στη μείωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης και της παραγωγής καυσαερίων. Επιπλέον, η χρήση της μειώνει την ανάγκη για ηλεκτρική ενέργεια, που όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, μέσω της παραγωγής της επιβαρύνει σε μεγάλο βαθμό το περιβάλλον. Συνεπώς, μειώνεται αισθητά το κόστος λειτουργίας της ψυκτικής μηχανής. Σε μικρά συστήματα πραγματοποιείται η χρήση και άλλων πηγών ενέργειας, όπως το φυσικό αέριο, η κηροζίνη κλπ. Επιπλέον, τα ρευστά που χρησιμοποιούνται είναι "φυσικά" ρευστά, δηλαδή είναι ρευστά που χαρακτηρίζονται από φιλική συμπεριφορά προς το περιβάλλον. Τα συστήματα αυτά χαρακτηρίζονται επίσης από απουσία δονήσεων και θορύβου, ειδικά όταν επιτύχουν τις μόνιμες συνθήκες λειτουργίας τους. Όπως και στο σύστημα συμπύκνωσης ατμών, ο κύκλος βασίζεται στην αλλαγή φάσης κατά την εξάτμιση και την συμπύκνωση. Η αλλαγή φάσης προφανώς οφείλεται στην μεταβολή θερμοκρασίας και πίεσης στα στάδια αυτά. Το διάγραμμα ροής του μοντέλου της ψύξης με απορρόφηση παρουσιάζεται στην εικόνα 2.



Εικόνα 2: Σχηματικό διάγραμμα ροής συστήματος ψύξης με απορρόφηση

1.1.3 Διαφορές Ψύξης με απορρόφηση – Ψύξη με συμπίεση ατμών

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το σύστημα ψύξης με απορρόφηση αποτελεί τροποποιημένη μορφή του συστήματος ψύξης με συμπίεση ατμών. Και στα δύο συστήματα το ψυκτικό καθήκον του κύκλου προσδίδεται κατά τη διαδικασία της εξάτμισης, ενώ αποδίδεται ενέργεια στο περιβάλλον κατά τη συμπύκνωση του ψυκτικού. Παρακάτω, συνοψίζονται οι σημαντικότερες διαφορές των δύο κύκλων ψύξης.

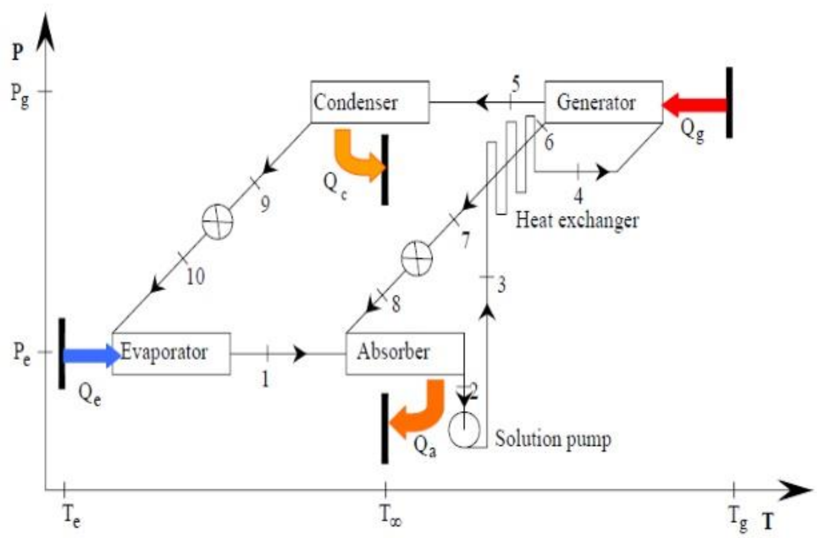


Εικόνα 3: (α) Σύστημα ψύξης με συμπίεση,(β) Σύστημα ψύξης με απορρόφηση

1. Η βασικότερη διαφορά που παρατηρείται είναι η ύπαρξη του συμπιεστή στον κύκλο της ψύξης με συμπίεση, με σκοπό να μεταφερθεί το σύστημα από την χαμηλή, στην υψηλή πίεση. Ο συμπιεστής, είναι ένα ιδιαίτερα ενεργοβόρο στοιχείο, το οποίο απαιτεί μεγάλη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Η ηλεκτρική ενέργεια, είναι με τη σειρά της ακριβότερη από τις πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται στο σύστημα ψύξης με απορρόφηση. Ο συμπιεστής αντικαθίσταται από ένα υποσύστημα αποτελούμενο από τον αναγεννητή, τον απορροφητή, μία αντλία και μια βαλβίδα εκτόνωσης, ενώ συμμετέχει και ένας εναλλάκτης θερμότητας.
2. Αναφέρθηκε και προηγουμένως, πως το έργο της συμπίεσης υπέρθερμων ατμών είναι ιδιαίτερα υψηλό, για αυτό και αντικαθίσταται από ένα υποσύστημα που διαρρέεται από υγρό, που έχει μικρότερο ειδικό όγκο.
3. Παρότι μία διάταξη ψύξης με απορρόφηση αποτελείται από περισσότερα στοιχεία από ένα σύστημα ψύξης με συμπίεση ατμών, η χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις λειτουργίας του, την καθιστά οικονομικότερη. Συγκεκριμένα, η ύπαρξη του αναγεννητή και του απορροφητή αυξάνει τον όγκο του συστήματος, όμως παράλληλα μειώνει ιδιαίτερα την κατανάλωση ενέργειας.
4. Εξίσου σημαντική διαφορά αποτελεί ο τρόπος με τον οποίο η ενέργεια προσδίδεται στα δύο συστήματα. Στην ψυκτική μηχανή με συμπίεση ατμού, η ενέργεια προσδίδεται ως μηχανικό έργο, το οποίο καταναλώνεται για να λειτουργήσει ο συμπιεστής. Η ενέργεια αυτή, ως επί των πλείστων είναι ηλεκτρική. Στο σύστημα ψύξης με απορρόφηση, η ενέργεια προσδίδεται ώστε να διαχωριστεί το μίγμα στον αναγεννητή. Οι πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται είναι ανανεώσιμες πηγές, ή απορριπτέα ενέργεια από εργοστάσια όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως.
5. Το μόνο κινούμενο μέρος της διάταξης της ψύξης με απορρόφηση είναι η αντλία, επομένως επιτυγχάνεται μείωση του θορύβου της μηχανής, ενώ παρατηρείται και χαμηλότερη ένταση των δονήσεων.
6. Τέλος, σημαντική διαφορά αποτελεί πως στην ψύξη με συμπίεση ατμών ρέει μόνο το ψυκτικό υγρό, ενώ στο σύστημα ψύξης με απορρόφηση ρέει ένα ζεύγος ρευστών. Είναι επομένως απαραίτητη η εύρεση κατάλληλων ρευστών, που όχι μόνο να έχουν ικανοποιητικές ιδιότητες σαν καθαρά συστατικά, αλλά και να αλληλεπιδρούν κατάλληλα, δημιουργώντας ρευστά που να ευνοούν την λειτουργία του συστήματος.

1.1.4 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα

Η μέθοδος της ψύξης με απορρόφηση έδωσε τη δυνατότητα να ερευνηθεί μια οικονομικότερη και περιβαλλοντικά φιλικότερη προσέγγιση της ψύξης ενός ρεύματος. Πιο συγκεκριμένα, αποδείχθηκε πως τόσο το λειτουργικό κόστος των μηχανών αυτών, όσο και το κόστος συντήρησης είναι χαμηλότερα, άρα η περίοδος αποπληρωμής της αγοράς της μηχανής μειώνεται. Από την μελέτη που ακολούθησε αυτή την ιδέα, αποδείχθηκε πως υπάρχουν ορισμένα μειονεκτήματα. Τα μειονεκτήματα αυτά, αφορούσαν κυρίως την απόδοση των μηχανών αυτών, αφού δεν προέκυπταν τιμές ανάλογες με αυτές των αντίστοιχων ψυκτικών μηχανών με συμπίεση. Η απόδοση μιας ψυκτικής μηχανής με συμπίεση είναι υψηλότερη. Αυτό πρακτικά σημαίνει πως, υπό τις ίδιες συνθήκες, το ψυκτικό φορτίο που μπορεί να αποδοθεί από το σύστημα ψύξης με απορρόφησης είναι χαμηλότερο, ή πως οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι υψηλότερες. Επιπροσθέτως, η υλοποίηση μιας τέτοιας διάταξης σε εργοστασιακή κλίμακα είναι ιδιαίτερα δαπανηρή, οπότε απαιτείται αρκετά μεγαλύτερο αρχικό κεφάλαιο. Η αποτελεσματικότητα μιας μηχανής, τόσο πρακτικά, όσο και η θεωρητική μεγιστοποίηση της, είναι πολλές φορές σημαντικότερες ακόμα και από την άμεση βελτιστοποίηση του οικονομικού σχεδιασμού ενός έργου. Αυτό εξηγείται απλά, αν σκεφτούμε πως ένα προϊόν μπορεί να επιφέρει τεράστια οικονομικά κέρδη, αν είναι εξαιρετικό ή ιδιαιτέρως καινοτόμο, παρότι πιθανώς η παρασκευή του να είναι πολύ δαπανηρή. Λιγότερα σημαντικά μειονεκτήματα, είναι η πιο αργή εκκίνηση του συστήματος, που θα δημιουργήσει πρόβλημα σε περίπτωση που (λόγω π.χ. βλάβης) απαιτηθεί η διακοπή της λειτουργίας και κατά συνέπεια η αποκατάσταση των μόνιμων συνθηκών θα καθυστερήσει περισσότερο. Τέλος, η αμμωνία που χρησιμοποιείται ως επί των πλείστων ως ψυκτικό μέσο, σε περίπτωση διαρροής δημιουργεί δυσμενές περιβάλλον εργασίας, εξαιτίας της έντονης μυρωδιάς της.



Εικόνα 4: Σχηματικό διάγραμμα ροής συστήματος ψύξης με απορρόφηση συναρτήσει της πίεσης και της θερμοκρασίας

1.2 ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΖΕΥΓΗ ΡΕΥΣΤΩΝ

1.2.1 Συνηθέστερα ζεύγη ρευστών

Έχει προταθεί και χρησιμοποιηθεί μεγάλη ποικιλία ζευγαριών ψυκτικού - απορροφητικού υγρού, τόσο οργανικών όσο και ανόργανων. Τα πιο συνήθη συμβατικά συστήματα είναι το σύστημα νερού–βρωμιούχου λιθίου (H_20/LiBr), καθώς και το σύστημα αμμωνίας–νερού (NH_3/H_20), όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως.

H_2O/LiBr

Το πρώτο ζευγάρι χρησιμοποιείται σε συστήματα ψύξης από τη δεκαετία του 1930. Χρησιμοποιείται κυρίως για θερμοκρασία ψύξης άνω των 5^oC. Στην προκειμένη περίπτωση το νερό χρησιμοποιείται ως ψυκτικό, ενώ το LiBr δρα ως απορροφητικό μέσο. Το ζευγάρι αυτό παρουσιάζει εξαιρετικά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα, το απορροφητικό μέσο (LiBr) χαρακτηρίζεται από χαμηλή πτητικότητα, ενώ το ψυκτικό (νερό) έχει υψηλή ενθαλπία εξάτμισης (2489 kJ/kg στους 5^oC). Η χαμηλή πτητικότητα του απορροφητικού μέσου κάνει το διαχωρισμό πολύ λιγότερο απαιτητικό ενεργειακά, ενώ παράλληλα η υψηλή ενθαλπία εξάτμισης συμβάλει στον υψηλό βαθμό απόδοσης του συστήματος. Επιπλέον, το LiBr είναι μη τοξικό και μη εύφλεκτο, επομένως κρίνεται ασφαλές και εύκολο συστατικό για χρήση. Τέλος, η χημική συγγένεια των δύο συστατικών είναι πολύ υψηλή.

Παρόλα αυτά, το εν λόγω σύστημα παρουσιάζει και πολύ σοβαρά μειονεκτήματα. Αρχικά, το LiBr είναι μια διαβρωτική ουσία, μια ιδιότητα που επηρεάζει το χρόνο ζωής των εξαρτημάτων. Όταν η σύσταση ενός ρεύματος αυξηθεί πολύ ως προς το άλας LiBr, και ξεπεράσει τα όρια διαλυτότητας του στο νερό, δημιουργούνται κρυσταλλικές δομές, οι οποίες μπορεί να μπλοκάρουν τη ροή των ρευστών, δημιουργώντας έτσι τεράστιο πρόβλημα στο σύστημα. Επίσης, το ζευγάρι αυτό χρησιμοποιείται για θερμοκρασίες ψύξης άνω του σημείου πήξης (freezing point) του νερού, δηλαδή για θερμοκρασίες άνω των 0^oC.

NH_3/H_2O

Όσον αφορά το δεύτερο ζευγάρι συστατικών (NH_3/H_2O), χρησιμοποιείται επίσης από τα μέσα του 19ου αιώνα. Το σύστημα αυτό δεν παρουσιάζει σε κανένα σημείο τον κίνδυνο δημιουργίας στερεής μάζας, οπότε δεν υπάρχει ο φόβος της κρυσταλλοποίησης, όπως προηγουμένως. Επιπλέον, θεωρείται ιδιαίτερα σταθερό σύστημα, τόσο θερμικά όσο και χημικά, για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων. Η υψηλή ενθαλπία εξάτμισης (1262 kJ/kg στους 0^oC) και το πολύ χαμηλό σημείο πήξης (-77^oC), καθιστούν την αμμωνία ένα ιδανικό ψυκτικό. Χαρακτηρίζεται ως ένα πολύ φιλικό προς το περιβάλλον σύστημα, καθώς δεν παράγονται απαέρια, ενώ είναι και ιδιαίτερα φιλικό προς τη στοιβάδα του όζοντος. Πιο συγκεκριμένα, το σύστημα έχει χαρακτηριστεί με μηδενικές τιμές στα μεγέθη μέτρησης της επικινδυνότητας προς το περιβάλλον, Global Warming Potential (GWP) και Ozone Depletion Potential (ODP) [1]. Σε αντίθεση όμως με το LiBr, η αμμωνία είναι τοξική ουσία, απαιτείται επομένως ιδιαίτερη προσοχή στο χειρισμό. Επιπλέον, το απορροφητικό μέσο της διεργασίας, το νερό, είναι πτητική ουσία. Χρειάζεται επομένως η χρήση μιας στήλης απογύμνωσης (rectifier), με σκοπό τη μείωση της ποσότητας νερού που εισέρχεται στον συμπυκνωτή (condenser). Για αυτό το λόγο, η αμμωνία δεν απομονώνεται εύκολα από το νερό, χαρακτηριστικό που επηρεάζει αρνητικά την απόδοση του κύκλου. Συγκεκριμένα, απαιτούνται θερμοκρασίες άνω των 110^oC, για να είναι ο ψυκτικός χώρος σε όσο το δυνατόν χαμηλότερα επίπεδα. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της ύπαρξης όσο δυνατόν μεγαλύτερης ποσότητας ψυκτικού υγρού σε σχέση με το απορροφητικό μέσο, στο ρεύμα κορυφής του αναγεννητή. Πέραν αυτών των δύο συστημάτων, έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί και άλλα συστήματα, τόσο δυαδικά όσο και τριαδικά. Όμως, ως καταλληλότερα εκ των συμβατικών ζευγών ρευστών κρίνονται τα δύο προαναφερθέντα. Παρακάτω παρουσιάζονται τα κριτήρια με βάση τα οποία γίνεται η σύγκριση για την καταλληλότητα ενός ζεύγους χρησιμοποιούμενων ρευστών.

1.2.2 Χαρακτηριστικά καταλληλότητας ζεύγους χρησιμοποιούμενων ρευστών

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η ψύξη με απορρόφηση βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στην αλλαγή φάσης των μιγμάτων κατά τις διαδικασίες της εξάτμισης και της συμπύκνωσης. Η αλλαγή φάσης αυτή, εξαρτάται από το ζευγάρι των ρευστών που έχουν επιλεχθεί, και επομένως η καταλληλότητά τους κρίνεται ως ζωτικής σημασίας για το σύστημα. Πέρα από τις διάφορες ιδιότητες που παίζουν ρόλο για την απόδοση και λειτουργία του ψυκτικού κύκλου, ιδιαίτερη σημασία έχει το αρχικό απαιτούμενο κόστος, καθώς και το κόστος λειτουργίας της μηχανής. Τα μεγέθη αυτά επηρεάζονται επίσης από το μίγμα που ρέει τη διάταξη. Είναι επομένως απαραίτητη η ορθή επιλογή του καταλληλότερου ζεύγους, και παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένα χαρακτηριστικά που αποτελούν τις βασικές προδιαγραφές για να κριθεί ένα ζευγάρι ως κατάλληλο:

1. Έλλειψη στερεής φάσης

   Η δημιουργία στερεής φάσης κατά τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος θα μπορούσε να δημιουργήσει πρόβλημα στην ομαλή λειτουργία του, καθώς θα σχημάτιζε εμπόδια στη ροή των ρευστών και ως εκ τούτου θα επηρέαζε το χρόνο ζωής του εξοπλισμού, ενώ θα μείωνε και την απόδοση της μηχανής. Είναι επομένως απαραίτητο για το ζευγάρι ρευστών που επιλέγεται, να μην σχηματίζει στερεή φάση, τουλάχιστον στο εύρος των συνθηκών που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί.

2. Μεγάλη απόκλιση σημείων βρασμού

   Βασική προϋπόθεση για να κριθεί ένα ζεύγος ρευστών ως κατάλληλο, είναι το απορροφητικό μέσο να είναι αρκετά λιγότερο πτητικό από το ψυκτικό υγρό. Με αυτό τον τρόπο καθίσταται δυνατός και μη ενεργειακά απαιτητικός ο διαχωρισμός τους, μέσω θέρμανσης. Επομένως, είναι θεμιτό η διαφορά των σημείων βρασμού των δύο καθαρών συστατικών να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη. Φυσικά, τα σημεία βρασμού προσδιορίζονται και συγκρίνονται στην ίδια πίεση.

3. Χημική συγγένεια και διαλυτότητα

   Η διαλυτότητα του ψυκτικού στο απορροφητικό μέσο, καθώς και η χημική τους συγγένεια στις συνθήκες απορρόφησης είναι ιδιαιτέρως σημαντικές. Όσο υψηλότερη είναι η χημική συγγένεια, τόσο λιγότερη ποσότητα απορροφητικού μέσου ανά μονάδα ψυκτικού φορτίου απαιτείται. Ένα μειονέκτημα της υψηλής χημικής συγγένειας είναι πως δυσχεραίνει τον διαχωρισμό των δύο ουσιών. Ιδανικά, σε χαμηλές θερμοκρασίες (θερμοκρασία απορρόφησης ~ 30^oC) η χημική συγγένεια πρέπει να είναι υψηλή, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες (θερμοκρασία διαχωρισμού ~100^oC), να μειώνεται.

4. Επιθυμητές ιδιότητες μεταφοράς

   Ιδιότητες μεταφοράς ονομάζονται οι ιδιότητες που επηρεάζουν, ή ακόμη και καθορίζουν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και ενέργειας. Τέτοιες ιδιότητες είναι το ιξώδες, η θερμική αγωγιμότητα κ.ά.. Το ιξώδες κατέχει εξέχουσα σημασία στη διάταξη, καθώς και υψηλό ιξώδες του απορροφητικού μέσου μπορεί να προκαλέσει υψηλή πτώση πίεσης, γεγονός που θα αυξήσει αισθητά το έργο της αντλίας [2].

5. Μέτριες πιέσεις λειτουργίας

   Η χρήση μέτριων πιέσεων συμβάλλει στην αποφυγή χρήσης ιδιαίτερα “ενεργοβόρου” εξοπλισμού, καθώς δεν απαιτούνται συστήματα που πραγματοποιούν μεγάλη μεταβολή της πίεσης. Επιπλέον, η εφαρμογή κενού απαιτεί ειδικό εξοπλισμό, που πέρα από υψηλή ενεργειακή ανάγκη, χαρακτηρίζεται και από πολύ μεγάλο όγκο.

6. Υψηλή θερμότητα εξάτμισης

   Η ενέργεια εξάτμισης του ψυκτικού στον κύκλο απορρόφησης θα πρέπει να είναι υψηλή, έτσι ώστε η ποσότητα του ψυκτικού που απαιτείται να ρέει στη σύστημα να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη. Όμως, η υψηλή θερμότητα εξάτμισης οδηγεί σε υψηλότερες πιέσεις λειτουργίας, οι οποίες προκαλούν μεγαλύτερο έργο αντλίας.

7. Λόγος των ενθαλπιών διάλυσης και εξάτμισης

   Οι τιμή του λόγου αυτού πρέπει να είναι όσο δυνατόν μικρότερη, ει δυνατόν αρνητική. Όμως, σε περιπτώσεις πολυπλοκότερων συστημάτων (multiple effect), οι πολύ χαμηλές τιμές πρέπει να αποφευχθούν, ώστε να μην απαιτείται ιδιαίτερα υψηλή θερμοκρασία στον απορροφητή.

8. Χημική και θερμική σταθερότητα

   Η υψηλή χημική σταθερότητα απαιτείται προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός ανεπιθύμητων αερίων, στερεών και διαβρωτικών μορφών ύλης. Επιπλέον, η θερμική σταθερότητα αποτρέπει την αποσύνθεση των ουσιών.

9. Μη διαβρωτικές ιδιότητες

   Πέραν της προφανούς δυσχέρειας που προκαλεί η ύπαρξη διαβρωτικών ουσιών, προκαλείται η ανάγκη αγοράς εξοπλισμού προκειμένου να εξομαλυνθεί η επίδραση της ουσίας αυτής. Αυτό, αφενός αυξάνει το κόστος αγοράς και συντήρησης του συστήματος, και αφετέρου ενδέχεται να επηρεάσει την απόδοσή του.

10. Ασφάλεια

   Ιδιαίτερη σημασία για την επιλογή των χρησιμοποιούμενων ρευστών έχει ο βαθμός επικινδυνότητάς τους. Τα επιλεγόμενα ρευστά θα πρέπει να μην είναι εύφλεκτα και τοξικά, ενώ δεν θα πρέπει να επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τόσο το περιβάλλον τους, όσο και όσους εργάζονται σε αυτό. Ακόμα και σε περιπτώσεις που δεν υπάρχει άμεση επαφή των ρευστών με το περιβάλλον, πρέπει να έχουν μελετηθεί αυτοί οι παράγοντες, ώστε να καλυφθεί και η περίπτωση διαρροής εξαιτίας κάποιου σφάλματος.

11. Οικονομικές πρώτες ύλες

   Οι ουσίες που θα επιλεχθούν θα πρέπει αρχικά να είναι οικονομικά ανεκτές, και να μην αυξάνουν σε μεγάλο βαθμό το κεφάλαιο της επένδυσης. Επιπλέον, σημαντική είναι η οικονομική μελέτη όλων των ιδιοτήτων, ώστε να αποφευχθούν οι μελλοντικές δαπάνες, όπως για παράδειγμα σε περιπτώσεις γρήγορης και καταστροφικής διάβρωσης κάποιου εξαρτήματος της μηχανής.

1.3 ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

1.3.1 Γενικά

Τα ιοντικά υγρά είναι άλατα, που σε αντίθεση με τα συνηθισμένα άλατα, βρίσκονται σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Συχνότερα χρησιμοποιούνται σε θερμοκρασίες από -20 μέχρι 100 ^oC. Πολύ σημαντική ιδιότητα για τη χρήση τους στα συστήματα ψύξης είναι η αμελητέα τάση ατμών που παρουσιάζουν. Λόγω αυτού δεν μπορούν να εξατμιστούν και ως εκ τούτου δεν παράγονται εκπομπές αερίων προς το περιβάλλον. Είναι πολύ ευσταθείς ουσίες, τόσο χημικά όσο και θερμικά, ενώΣ είναι ανακυκλώσιμες και επαναχρησιμοποιήσιμες. [3].

1.3.2. Βασικές ιδιότητες ιοντικών υγρών

- Δομή
  Τα ιοντικά υγρά αποτελούνται από ένα μεγάλο οργανικό κατιόν, και συνήθως από ένα μικρότερο ανόργανο ανιόν. Το ανιόν αυτό σπάνια μπορεί να είναι και αυτό οργανικό. Η έλλειψη συμμετρίας του μορίου, κάνει τα ιοντικά υγρά μη κρυσταλλικά. Αυτός είναι και ο λόγος, που σε αντίθεση με όλα τα υπόλοιπα άλατα, τα ιοντικά υγρά παραμένουν υγρά σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος γύρω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Είναι δυνατή η χρήση ενός πολύ μεγάλου συνδυασμού ανιόντος-κατιόντος, επομένως η ποικιλία δομών και ιδιοτήτων που παρουσιάζουν είναι τεράστια. Κάθε συνδυασμός μπορεί να εμφανίσει διαφορετικές

ιδιότητες, ανάλογα με τη εφαρμογή που θα έχει. Επομένως, η χρήση των ιοντικών προσφέρει τη δυνατότητα ελέγχου και επιλογής των κατάλληλων κάθε φορά ιδιοτήτων, για τις διάφορες εφαρμογές. Μέσω αυτού του χαρακτηριστικού της δομής, θεωρείται δυνατό να εξαλειφθούν πολλές από τις ανεπιθύμητες ιδιότητες των συμβατικών συστημάτων, για αυτό και μελετώνται ιδιαίτερα.

- <u>Σημαντικές ιδιότητες</u>
  Τα ιοντικά υγρά χαρακτηρίζονται από αμελητέα τάση ατμών, επομένως είναι αδύνατο να εξατμιστούν, και επομένως δεν βλάπτουν το περιβάλλον μέσω εκπομπών. Επιπλέον, είναι χημικά και φυσικά σταθερές ουσίες, ανακυκλώσιμες και επαναχρησιμοποιούμενες. Επίσης, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, διατηρούνται υγρά σε πολύ μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.
  Οι ουσίες αυτές χαρακτηρίζονται ως πολικοί διαλύτες. Ο βαθμός της πολικότητας τους ποικίλει ανάλογα με το είδος των ιόντων που απαρτίζουν το μόριο. Όσον αφορά τη σχέση τους με το νερό, και τη διαλυτότητα του, αυτή έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς υπάρχουν
  πλήρως αναμίξιμα με το νερό ιοντικά υγρά, υπάρχουν όμως και τελείως αδιάλυτα σε αυτό. Η πολικότητα και η διαλυτότητα μπορούν να ελεγχθούν με την επιλογή διαφορετικών συνδυασμών ανιόντος κατιόντος.

- <u>Προβλήματα κατά την χρήση</u>
  Οι τιμές των ιοντικών υγρών είναι κατά πολύ ακριβότερες σε σχέση με τις τιμές άλλων διαλυτών. Η τιμή όμως, ποικίλει ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες, την καθαρότητα και την παραγωγή. Εδώ αξίζει βέβαια να αναφερθεί, πως η επαναχρησιμοποίηση και η ανακύκλωση των ιοντικών υγρών, καθώς και η μεγαλύτερη εκλεκτικότητα των ιοντικών υγρών, τελικά μειώνουν το κόστος χρήσης τους. Επιπλέον, ένα ιδιαίτερα σημαντικό μειονέκτημα των ιοντικών υγρών είναι η έλλειψη πλήθους δοκιμών, και κατά συνέπεια η αβεβαιότητα της καταλληλότητάς τους. Η σχετικά πρόσφατη μελέτη και χρήση των ιοντικών υγρών έχει ως συνέπεια την απουσία πειραματικών δεδομένων για τις ιδιότητες των ιοντικών υγρών. Παρότι οι ιδιότητες που φαίνεται ως τώρα να έχουν είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικές για τη χρήση τους, θα πρέπει να υπάρξουν μακροχρόνιες και πολλές διαφορετικές έρευνες, ώστε να υπάρξει σιγουριά πως μπορούν να αντικαταστήσουν εξ ολοκλήρου τα ήδη υπάρχοντα συστήματα που αναφέρθηκαν παραπάνω. Αυτά ισχύουν και για τις βασικές ιδιότητες για τη χρήση τους στις ψυκτικές μηχανές, την τοξικότητα και την περιβαλλοντική συμβατότητα τους. Επιπλέον, περιορισμένες γνώσεις είναι διαθέσιμες και για την σταθερότητα των ιοντικών υγρών, τόσο την θερμική όσο και τη χημική.

  Επιγραμματικά αναφέρεται πως τα ιοντικά υγρά δεν είναι κατάλληλα για οποιαδήποτε αντίδραση, λόγω του υψηλού ιξώδους που παρουσιάζουν. Πολλές φορές, χρησιμοποιούνται και άλλες ουσίες σαν συν-διαλύτες, προκειμένου να μειωθεί το ιξώδες. Τέλος, ιδιαίτερη δυσκολία παρουσιάζει η ανάκτηση ενός προϊόντος από το ιοντικό υγρό. Για τον λόγο αυτό, προτείνεται η χρήση υπερκρίσιμου CO_2 ως διαλύτη για τις εκχυλίσεις προϊόντων από τα ιοντικά υγρά.

1.3.3 Χρήση ιοντικών υγρών σε συστήματα ψύξης με απορρόφηση

Το σύστημα της αμμωνίας (ψυκτικό) με τα διάφορα ιοντικά υγρά (απορροφητικό μέσο), αρχικά μελετήθηκε από τους Yokozeki και Shiflett το 2007[12]. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων τους, μέχρι και σήμερα αποτελούν βασική πηγή δεδομένων για τα ιοντικά υγρά και τη διαλυτότητα της αμμωνίας σε αυτά. Οι Yokozeki και Shiflett, μέσω τον πειραμάτων τους, συμπέραναν πως η αμμωνία παρουσιάζει καλή διαλυτότητα στα εξεταζόμενα ιοντικά υγρά, που θα μπορούσε να συγκριθεί ακόμα και με το σύστημα αμμωνίας – νερού, για τα ιοντικά [bmim][PF6], [hmim][Cl], [DMEA][Ac]. Ακόμα ένα σημαντικό συμπέρασμα των Yokozeki και Shiflett είναι πως η αμμωνία και τα ιοντικά υγρά δεν αντιδρούν μεταξύ τους, τουλάχιστον όχι στο συγκεκριμένο εύρος συνθηκών που μας ενδιαφέρει και που μελετάται στην για τα συστήματα ψύξης με απορρόφηση. Εν συνεχεία, οι Li et al [13] εξέτασαν την διαλυτότητα της αμμωνίας σε ιοντικά της μορφής [C_nMIM][BF4] ,όπου το n λαμβάνει τιμές 2, 4, 6 και 8., εξετάζοντας έτσι την επίδραση της μεταβολής του κατιόντος στη διαλυτότητα του ιοντικού υγρού. Το συμπέρασμα που εξήχθη από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων είναι πως η διαλυτότητα της αμμωνίας στα ιοντικά υγρά, αυξάνεται με την αύξηση της αλυσίδας του κατιόντος. Αυτό, εξηγείται από το γεγονός πως αύξηση της αλυσίδας του κατιόντος σημαίνει μείωση της πυκνότητας του ιοντικού υγρού, και επομένως περισσότερος ελεύθερος χώρος διαθέσιμος για τη διάλυση της αμμωνίας. Εν συνεχεία, πολλά είναι τα πειράματα που έλαβαν χώρα αναφορικά με τα ιοντικά υγρά, καθώς τα αποτελέσματα που λαμβάνονταν ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά για μελλοντική χρήση τους, σε διάφορες εφαρμογές. Στην παρούσα εργασία επιχειρήθηκε η μελέτη τριών ιοντικών υγρών, κατά τη χρήση τους ως απορροφητικά μέσα σε ένα σύστημα ψύξης με απορρόφηση. Τα ιοντικά υγρά, έχουν όλα ως βάση το ιμιδαζόλιο, και επιλέχθηκαν ώστε να ελεγχθεί η επίδραση που έχει η μεταβολή στο μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του ανιόντος, και η επιλογή του κατιόντος. Έτσι, τα ιοντικά υγρά που επιλέχθηκαν βρίσκονται στον πίνακα 1, μαζί με το χημικό τους τύπο και την ονομασία τους κατά IUPAC.

Ιοντικό Υγρό	Χημικός τύπος	Ονομασία κατά IUPAC
[bmim][BF4]	C8H15N2BF4	1-butyl-3-methilimidazolium tetrafluoroborate
[bmim][PF6]	C8H15N2PF6	1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat
[hmim][BF4]	C10H19N2BF4	1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

Πίνακας 1: Χημικός τύπος και ονοματολογία κατά IUPAC των ιοντικών υγρών που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία

2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

Ιδιαίτερη σημασία για την προσομοίωση ενός συστήματος έχει η σωστή πρόβλεψη των θερμοδυναμικών μεγεθών των συστατικών. Οι ιδιότητες οι οποίες ενδιαφέρουν περισσότερο στην παρούσα εργασία, είναι η πυκνότητα, το ιξώδες, και η θερμοχωρητικότητα. Βασική προϋπόθεση για να κριθεί μια προσομοίωση ως έγκυρη, είναι η όσο δυνατόν καλύτερη πρόβλεψη της ισορροπίας υγρού ατμού των δύο συστατικών, καθώς και ο προσδιορισμός της τάσης ατμών. Ενώ οι ιδιότητες αυτές είναι γνωστές και διαθέσιμες για τις συμβατικές ουσίες (τόσο όσον αφορά τα καθαρά συστατικά, όσο και την αλληλεπίδραση), για τα ιοντικά υγρά υπάρχουν ορισμένες δυσκολίες. Εν γένει, λόγω της πρόσφατης ανακάλυψης και εκτεταμένης χρήσης των ιοντικών, τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα για τις διάφορες ιδιότητες τους είναι λίγα, ενώ χαρακτηρίζονται και από έλλειψη εγκυρότητας. Οι αποκλίσεις που παρατηρούνται είναι μεγάλες, ακόμα και σε πολύ κοντινές χρονικά έρευνες, ενώ το εύρος των θερμοκρασιών και πιέσεων που υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα είναι πολύ περιορισμένος. Τέλος, ιδιαίτερα όσον αφορά την τάση ατμών των ιοντικών, οι πρακτικά μηδενικές τιμές της, καθιστούν πολύ δύσκολο τον πειραματικό προσδιορισμό της.

2.1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1.1 Ισορροπία υγρού-ατμού

Ιδιαίτερη σημασία για την προσομοίωση και μελέτη ενός συστήματος με διεργασίες διαχωρισμού και απορρόφησης έχει η σωστή πρόβλεψη της ισορροπίας υγρού ατμού (Vapour Liquid Equilibrium-VLE). Βάση της μελέτης της σύστασης ενός υγρού και ενός ατμού που βρίσκονται σε ισορροπία σε ορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι ο συντελεστής ενεργότητας γ, εφόσον η ανάλυση περιορίζεται σε χαμηλές πιέσεις. Ο συντελεστής ενεργότητας αποτελεί μέτρο της μη ιδανικότητας της υγρής φάσης. Για τον υπολογισμό του, έχουν εφαρμοστεί διάφορες εξισώσεις, η κάθε μία από τις οποίες "ειδικεύεται" σε μια συγκεκριμένη ομάδα συστατικών. Στην περίπτωση του ιδανικού διαλύματος, όλοι οι συντελεστές ενεργότητας θεωρούνται ίσοι με τη μονάδα, και η εξίσωση που εφαρμόζεται είναι ο νόμος του Raoult. Όμως, κάτι τέτοιο στην παρούσα εργασία δεν μπορεί να θεωρηθεί έγκυρο. Επομένως, απαιτείται η επιλογή μιας εξίσωσης που να προβλέπει ικανοποιητικά τον συντελεστή ενεργότητας του εκάστοτε συστήματος.

Όταν ένα διφασικό σύστημα φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας για δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, τότε εξισώνονται οι τάσεις διαφυγής των δύο φάσεων, για κάθε συστατικό. Πρακτικά αυτό σημαίνει πως στη μονάδα χρόνου, όση ποσότητα του κάθε συστατικού μετατρέπεται από υγρό σε ατμό, τόση ποσότητα ακολουθεί την αντίθετη πορεία.

Έτσι, στην περίπτωση της ισορροπίας ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$\boxed{\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V} \ (2.1) \text{ ή } \boxed{x_i \hat{\varphi}_i^L = y_i \hat{\varphi}_i^V} \ (2.2),$$

όπου x_i και y_i το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στην υγρή και στην αέρια φάση και φ_i^L, φ_i^V οι αντίστοιχοι συντελεστές τάσης διαφυγής

Επομένως, για να βρεθούν οι συστάσεις σε κάθε φάση για κάθε συστατικό, αρκεί να εφαρμοστεί ένα θερμοδυναμικό μοντέλο, π.χ. μια καταστατική εξίσωση, για τον υπολογισμό των συντελεστών τάσης διαφυγής. Στην περιοχή των χαμηλών πιέσεων, όπως αυτές που ενδιαφέρουν στην παρούσα διπλωματική, ακολουθείται συνήθως η μεθοδολογία γ-φ, σύμφωνα με την οποία, η τάση διαφυγής των ατμών δίνεται από τη σχέση :

$$\boxed{\hat{f}_i^V = y_i \phi_i P} \quad (2.3),$$

Όπου ϕ_i ο συντελεστής διαφυγής για τους ατμούς,

y_i η σύσταση της ατμώδους φάσης και

P η πίεση της ατμώδους φάσης.

Επίσης, η τάση διαφυγής της υγρής φάσης εκφράζεται μέσω της τάσης διαφυγής πρότυπης κατάστασης. Η αντίστοιχη σχέση είναι η εξής:

$$\boxed{\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i^o = x_i \gamma_i P_i^s \varphi_i^s exp\left(\frac{V_i(P - P_i^s)}{RT}\right)} \quad (2.4) ,$$

όπου γ_i ο συντελεστής ενεργότητας,

P_i^s η τάση ατμών του καθαρού i σε θερμοκρασία T,

φ_i^s ο συντελεστής τάσης διαφυγής του κορεσμένου καθαρού υγρού i σε θερμοκρασία T (υπολογισμένο από την καταστατική εξίσωση στην εν λόγω φάση),

V_i ο μέσος γραμμομοριακός όγκος του καθαρού υγρού i σε θερμοκρασία T και στο εύρος πιέσεων από P_i^s έως P, και

ο εκθετικός όρος απεικονίζει την επίδραση Poynting, $(Pe)_i$.

Για τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας, χρησιμοποιούνται συνήθως μοντέλα τοπικής σύστασης, βασιζόμενα στη θεωρία που πρότεινε ο Wilson το 1964. Συνοπτικά, σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, σε ένα -έστω δυαδικό- σύστημα υπάρχουν δύο είδη κυττάρων: το ένα σχηματίζεται από τα μόρια που περιβάλλουν το ένα μόριο του συστατικού 1, ενώ το άλλο από τα μόρια που περιβάλλουν ένα μόριο του συστατικού 2. Οι διαφορετικές διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται εξαιτίας της ανομοιομορφίας των μορίων, οδηγούν σε διαφορετικές “τοπικές” συστάσεις, οι οποίες δεν ταυτίζονται με την ολική σύσταση. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία διατύπωσε την εξίσωση Wilson, η οποία αποτέλεσε βάση της εξίσωσης NRTL. Η συγκεκριμένη εξίσωση (NRTL) χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική, προκειμένου να περιγραφεί η υγρή φάση των μιγμάτων των ιοντικών υγρών με την αμμωνία.

2.1.1.1 Εξίσωση NRTL

Η Non-Random Two Liquid είναι μια εμπειρική εξίσωση που διατυπώθηκε από τους Renon και Prausnitz, και είναι βασισμένη στην έκφραση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs των υγρών μιγμάτων.

Στην NRTL η ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs δίνεται από τη σχέση:

$$\boxed{G^E = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1+x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2+x_1G_{12}}\right)} \quad (2.5),$$

όπου οι παράμετροι G_{12} και G_{21} δίνονται από τη σχέση $G_{ij} = exp\left(-a_{ij}\tau_{ij}\right)$, και οι παράμετροι τ_{ij} υπολογίζονται από τη σχέση:

$$\boxed{\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} + E_{ij}ln(T) + F_{ij}T} \quad (2.6)\ ,$$

όπου οι A, B, E, F είναι σταθερές, που προκύπτουν από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων. Η παράμετρος a_{ij} δίνεται από τη σχέση $a_{ij} = C_{ij} + D_{ij}T$, με C_{ij}=C_{ji} και D_{ij}=D_{ji}. Στην παρούσα εργασία η παράμετρος D, που δηλώνει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της παραμέτρου α θεωρείται ίση με 0. Τέλος, ο συντελεστής ενεργότητας γ των δύο συστατικών δίνεται από τη σχέση :

$$\boxed{ln(\gamma_i) = x_j^2\left[\frac{\tau_{ji}G_{ji}^2}{\left(x_i+x_jG_{ji}\right)^2} + \frac{\tau_{ij}G_{ij}^2}{\left(x_j+x_iG_{ij}\right)^2}\right]} \quad (2.7).$$

Για τις παραμέτρους και τον υπολογισμό τους θα γίνει εκτενής αναφορά στην παράγραφο 2.2.2. Να τονιστεί πως οι εξισώσεις NRTL χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή μόνο της υγρής φάσης στο σύστημα των ιοντικών με την αμμωνία, και όχι για την περιγραφή του συστήματος αμμωνίας νερού. Για το δεύτερο σύστημα γίνεται ανάλυση στη συνέχεια.

2.1.1.2 Καταστατικές εξισώσεις

Αναφορικά με το συντελεστή τάσης διαφυγής της ατμώδους φάσης, αυτός μπορεί να υπολογιστεί με ικανοποιητική ακρίβεια μέσω της χρήσης μιας καταστατικής εξίσωσης. Για συστήματα μη πολικών/ελαφρά πολικών μιγμάτων συνίσταται η χρήση είτε της Soave – Redlich - Kwong (SRK), είτε της Peng-Robinson (PR), ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η εξίσωση van der Waals. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση SRK για να υπολογιστεί ο συντελεστής τάσης διαφυγής της ατμώδους φάσης, στην προσομοίωση με τα ιοντικά υγρά. Η PR χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή της ισορροπίας υγρού ατμού για το σύστημα με εργαζόμενες ρευστά την αμμωνία και το νερό. Και οι δύο καταστατικές εξισώσεις αντλήθηκαν από το λογισμικό Unisim Design R451. [15]

Εξίσωση SRK

Η καταστατική εξίσωση SRK δίνεται από τη σχέση:

$$\boxed{P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha}{V(V+b)}} \quad (2.8)$$

όπου $b = \sum_{i=1}^{n} x_i\, b_i$ (α), $b_i = 0{,}08664\left(\frac{PT_{ci}}{P_{ci}}\right)$

$A = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} x_i\, x_j \left(a_i a_j\right)^{0.5}\left(1-k_{ij}\right)$ (β), $a_i = a_{ci}\alpha_i$ (γ), $a_{ci} = 0{,}42747\frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}}$,

$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i(1 - T_r^{0.5})$ (δ),

$m_i = 0{,}48 + 1{,}574\omega_i - 0176\omega_i^2$,

με V_m τον μολαρικό όγκο,
 k_{ij} = ο συντελεστής αλληλεπίδρασης
 $T_r = T/T_c$ και
 ω ο ακεντρικός παράγοντας.

Ο συντελεστής τάσης διαφυγής για την εξίσωση SRK είναι η εξής:

$$\boxed{ln(\phi_\iota) = \frac{B_i}{B}(z-1) - ln(z-B) - \frac{A}{B}\left(\frac{2\sum(x_j A_{ij})}{A} - \frac{B_i}{B}\right) ln\left(1+\frac{B}{z}\right)} \quad (2.9)$$

όπου z ο συντελεστής συμπιεστότητας,

$A = \frac{\alpha P}{(RT)^2}$ (ε), $A_{ij} = \frac{a_{ij}P}{(RT)^2}$, με $\alpha_{ij} = \left(1-k_{ij}\right)\left(a_{ii}a_{jj}\right)^{1/2}$, $a = \sum\sum x_i x_j a_{ij}$
$B_i = \frac{b_i P}{RT}$, $B = \frac{bP}{RT}$ (στ).

Εξίσωση Peng Robinson

Η καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\boxed{P = \left(\frac{RT}{V_m - b}\right) - \frac{A}{V_m^2 + 2V_m - b^2}} \quad (2.10)$$

όπου $a_{ci} = 0{,}457235\frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}}$, $b_i = 0{,}077796\left(\frac{PT_{ci}}{P_{ci}}\right)$

$m_i = 0{,}37464 + 1{,}54226\omega_i - 0{,}26992\omega_i^2$, και χρησιμοποιούνται οι σχέσεις (α) – (δ) για τα υπόλοιπα μεγέθη,

με V_m τον μολαρικό όγκο,

k_{ij} = -0,25330 (για το σύστημα αμμωνία νερό)
$T_r = T/T_c$ και
ω ο ακεντρικός παράγοντας.

Τέλος, η εξίσωση μέσω της οποίας υπολογίζεται ο συντελεστής διαφυγής κάθε συστατικού στην αντίστοιχη φάση είναι:

$$\boxed{ln(\phi_i) = Z - 1 - ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} ln\left(\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B}\right)} \quad (2.11)$$

όπου τα A και B προκύπτουν από τις σχέσεις (ε) και (στ), και

Z ο παράγοντας συμπιεστότητας.

2.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ/ΑΜΜΩΝΙΑΣ

2.2.1 Μη θερμοκρασιακά εξαρτημένες ιδιότητες καθαρών ιοντικών υγρών

Η εφαρμογή των καταστατικών εξισώσεων απαιτεί την γνώση των κρίσιμων ιδιοτήτων. Αναφορικά με τις ιδιότητες αυτές, αντλήθηκαν από τους Valderrama και Rojas [4], και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Πέραν των κρίσιμων ιδιοτήτων, χρησιμοποιήθηκαν και το μολαρικό βάρος (Mr), καθώς και η κανονική θερμοκρασία βρασμού. Για τις ιδιότητες αυτές, χρησιμοποιήθηκε η ίδια βιβλιογραφική πηγή. Οι τιμές των παραπάνω ιδιοτήτων για τα τρία ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, βρίσκονται στον πίνακα 2.

Ιοντικό Υγρό	Mr	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm^3/mol)	ω
[bmim][BF4]	226	495.2	643.2	20.4	655	0.8877
[bmim][PF6]	284.2	554.6	719.4	17.3	762.5	0.7917
[hmim][BF4]	198	449.5	596.2	23.6	540.8	0.8087

Πίνακας 2: Κρίσιμες ιδιότητες ιοντικών υγρών (Valderrama 2007)

Για την ποσοτικοποίηση της απόκλισης ενός μεγέθους από τα πειραματικά δεδομένα, χρησιμοποιείται η μέση απόλυτη απόκλιση (Average Absolute Deviation – AAD).

Η AAD, σε ποσοστό επί τοις εκατό, δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\boxed{AAD(\%) = \frac{100}{n_{pts}} \sum_{i=1}^{n_{pts}} \left| \frac{X_i^{exp} - X_i^{calc}}{X_i^{exp}} \right|} \quad .$$

2.2.2. Θερμοκρασιακά εξαρτημένες ιδιότητες καθαρών ιοντικών υγρών-αμμωνία

Ιδιαίτερη σημασία στην προσομοίωση κατέχουν οι ιδιότητες των ιοντικών υγρών που μεταβάλλονται με την θερμοκρασία. Οι σχέσεις για τον υπολογισμό αυτών των ιδιοτήτων αναφορικά με τα ιοντικά υγρά δεν είναι γνωστές. Οι ιδιότητες που εξετάστηκαν και προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία για τα τρία ιοντικά υγρά είναι η θερμοχωρητικότητα Cp, το ιξώδες n, η πυκνότητα ρ και η τάση ατμών. Αυτές ιδιότητες είναι εξαρτημένες από τη θερμοκρασία, ενώ οι Cp, n και ρ παρουσιάζουν μεταβολή και με τη μεταβολή της πίεσης, η οποία όμως είναι αμελητέα, και για αυτό το λόγο δεν εξετάστηκε στην παρούσα εργασία. Ο ορθός υπολογισμός τους παρουσιάζει ιδιαίτερη σημασία, καθώς συμμετέχουν σε διάφορα στοιχεία της ίδιας της προσομοίωσης. Για παράδειγμα, το ιξώδες καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το έργο της αντλίας, ενώ το Cp και η πυκνότητα καθορίζουν την μεταφερόμενη ενέργεια και τον διαχωρισμό αντίστοιχα. Είναι επομένως κατανοητό, πώς η πρόβλεψη της συμπεριφοράς κρίνεται απαραίτητη. Όπως είναι λογικό, απαιτείται η χρήση πειραματικών δεδομένων των ιδιοτήτων αυτών. Για τις ιδιότητες αυτές, ο υπολογισμός των παραμέτρων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Unisim Design R451. Για να περιγραφούν τα τρία αυτά μεγέθη χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές εξισώσεις. Η πρώτη εκφράζεται με τον παρακάτω τύπο:

$$\boxed{X = \sum_{n=1}^{5} X_n (T + 273{,}15)^{(n-1)}} \quad (2.12),$$

όπου X είναι οποιοδήποτε από τα παραπάνω μεγέθη.
Μόνο στην περίπτωση του υπολογισμού του ιξώδους, χρησιμοποιήθηκε μια μορφή της εξίσωσης Antoine (Anto1 όπως αναφέρεται στο Unisim Design R451), η οποία εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\boxed{ln(Y) = a + \frac{b}{X} + c\, ln(X) + dX^e} \quad (2.13),$$

όπου εδώ ως Y ορίζεται το υπολογιζόμενο θερμοδυναμικό μέγεθος, ενώ X είναι η θερμοκρασία σε K.
Τέλος, σημειώνεται πως τα απαιτούμενα πειραματικά δεδομένα για όλα τα θερμοδυναμικά μεγέθη αντλήθηκαν από το NIST [15] ως επί το πλείστον.

1. Τάση ατμών p^{LV}

Όπως αναφέρθηκε, η τάση ατμών των ιοντικών υγρών είναι αμελητέα, καθώς είναι αδύνατο να ατμοποιηθούν. Η αδυναμία ατμοποίησής τους όμως, καθιστά αδύνατο τον προσδιορισμό της πραγματικής τιμής της τάσης ατμών των ιοντικών υγρών. Παρότι στη βιβλιογραφία υπάρχουν διαθέσιμες τιμές των αντίστοιχων παραμέτρων, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και αυθαίρετες τιμές, αρκεί η προκύπτουσα τάση ατμών να είναι αμελητέα. Συνήθως, για τον υπολογισμό της τάσης ατμών μια καθαρής ουσίας χρησιμοποιείται η εξίσωση Antoine. Έτσι, και στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η εκτεταμένη εξίσωση Antoine, η σχέση της οποίας είναι η εξής:

$$\boxed{lnp^{VL} = D_1 + \frac{D_2}{T+D_3} + D_4T + D_5 lnT + D_6 T^{D_7}} \quad (2.14),$$

όπου η θερμοκρασία είναι σε K και η πίεση (τάση ατμών) σε atm.

Στη συνέχεια παρατίθεται ο πίνακας των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν και για τα τρία ιοντικά υγρά.

Παράμετροι Antoine	
D_1	6,02
D_2	-5196,34
D_3	-88,63
D_4	0
D_5	0
D_6	0
D_7	0

Πίνακας 3: Παράμετροι της εκτεταμένης εξίσωσης Antoine για όλα τα ιοντικά υγρά που χρησιμοποιήθηκαν

2. Ισόχωρη Θερμοχωρητικότητα Cp

Η σημασία της θερμοχωρητικότητας είναι πολύ μεγάλη, καθώς η διαδικασία της ψύξης με απορρόφηση βασίζεται κυρίως σε φαινόμενα μεταφοράς ενέργειας μεταξύ ρευμάτων. Η ιδιότητα αυτή παίζει κομβικό ρόλο σε όλες τις θερμικές αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα (απορρόφηση, διαχωρισμός, εναλλάκτες θερμότητας κλπ). Υπενθυμίζεται πως κατά την ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ δύο ρευμάτων, το ενεργειακό περιεχόμενο της ανταλλαγής ισούται με $\dot{m}C_p\Delta T$.

Στον πίνακα παρακάτω παρατίθενται οι τιμές της θερμοχωρητικότητας για τέσσερεις θερμοκρασίες των τριών ιοντικών που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, με βάση τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, που βρίσκονται επίσης στον ίδιο πίνακα.

Θερμοκρασία (C)	Θερμοχωρητικότα (J/mol*K)		
	[bmim][BF4]	[bmim][PF6]	[hmim][BF4]
0	356.4	-	-
25	367	399	429.8
50	378.9	409	443.7
100	400	430	-
Πειραματικά Δεδομένα	[5]	[6]	[7]

Πίνακας 4: Πειραματικά δεδομένα θερμοχωρητικότητας για τα ιοντικά [bmim][BF4], [bmim][PF6], [hmim][BF4]

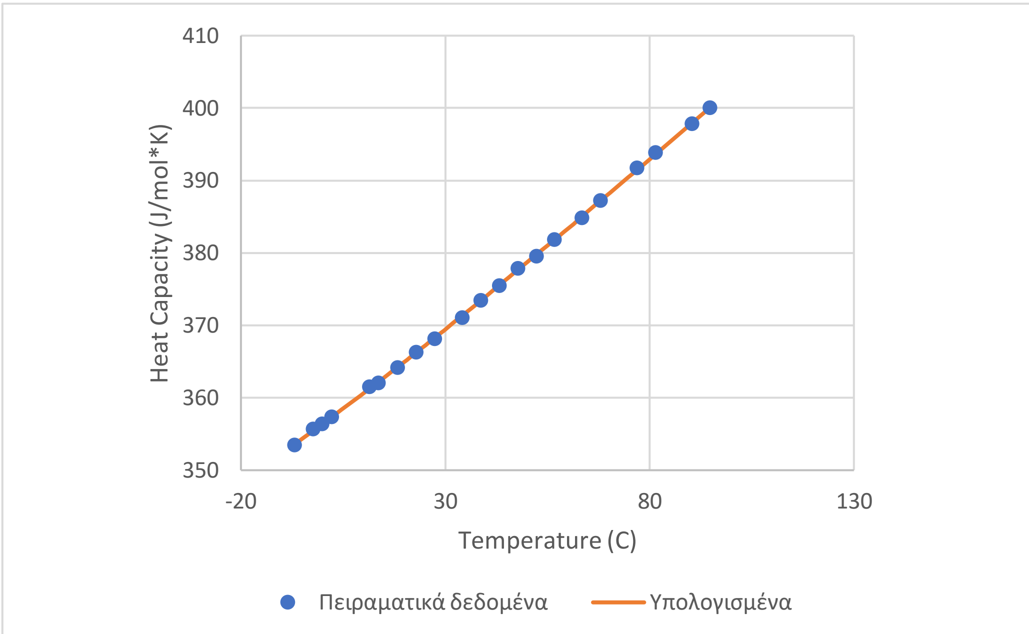
Στον πίνακα 4 γίνεται σαφής η απουσία πειραματικών δεδομένων σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Όμως, με βάση τα υπάρχοντα δεδομένα, επιχειρήθηκε πρόβλεψη των απαραίτητων τιμών. Τα απαιτούμενα πειραματικά δεδομένα για το [bmim][BF4] αντλήθηκαν από την εργασία των Paulechka et al [5]., ενώ για το [bmim][PF_6] χρησιμοποιήθηκαν τα πειράματα των Zhang et al [6]. Για το

[hmim][BF4], τα πειραματικά δεδομένα αντλήθηκαν από την εργασία των Sanmamed et al [7]. Στην περιγραφή και των τριών ιοντικών υγρών χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση (2.13). Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν βρίσκονται στον πίνακα 12.

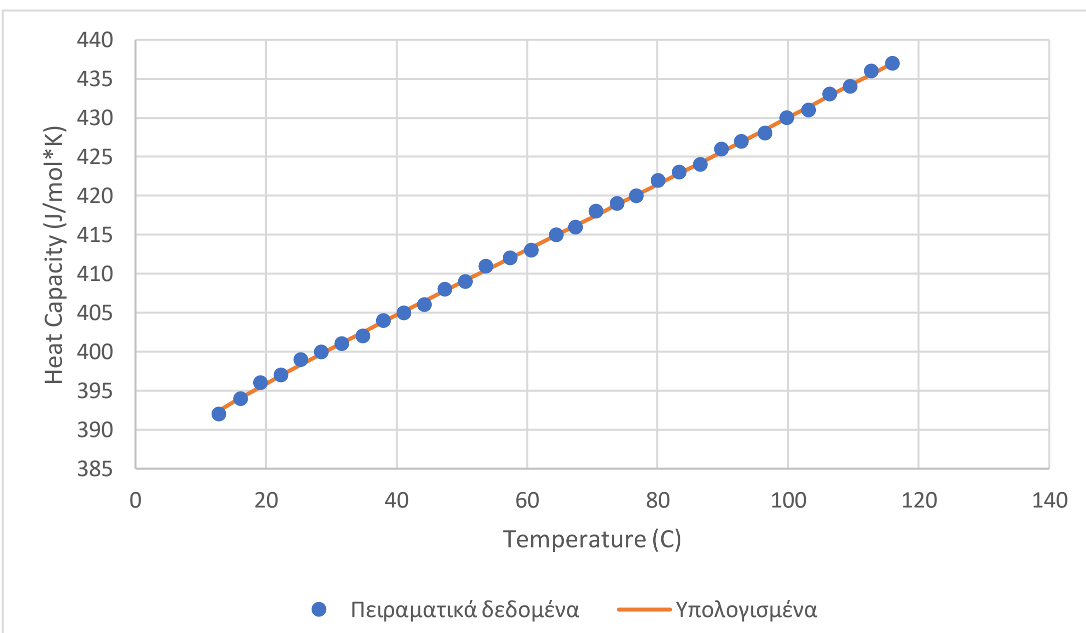
Παράμετρος	[bmim][BF4]	[bmim][PF6]	[hmim][BF4]
1	273.6	307.5	273.124
2	0.261	0.302	0.523167
3	0	0	0
4	0	0	0
5	0	0	0
AAD(%)	0.05	0.06	0.01

Πίνακας 5: Παράμετροι για τον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας για τα [bmim][BF4], [bmim][PF6], [hmim][BF4], και η μέση τυπική απόκλιση τους από τα πειραματικά δεδομένα

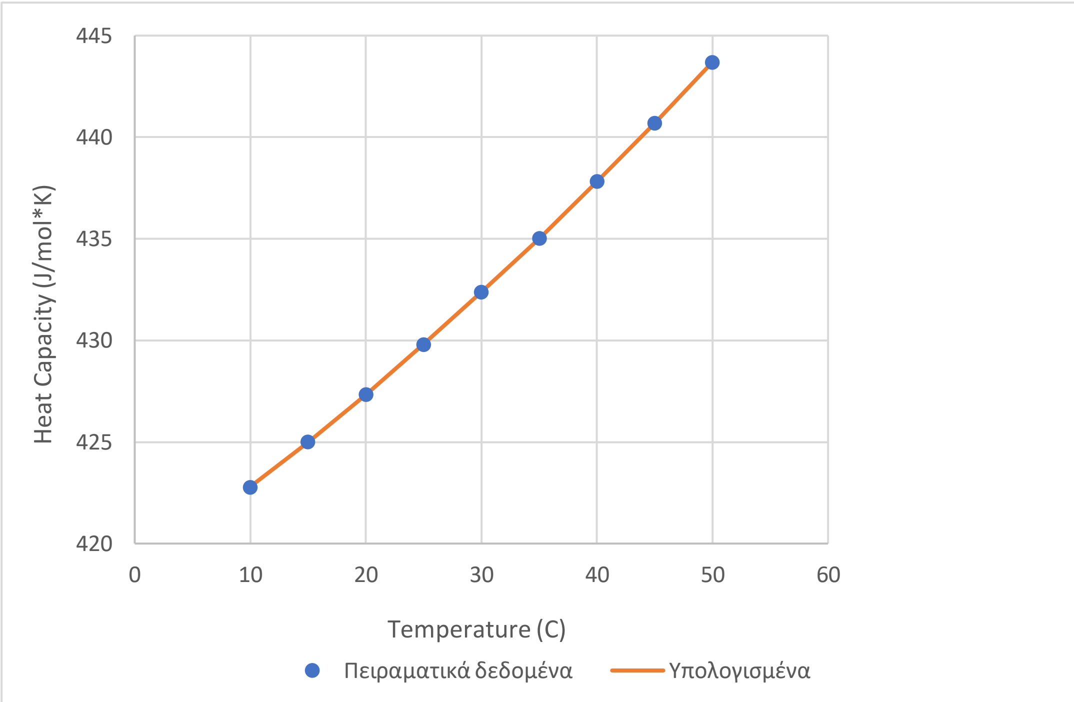
Και για τα τρία ιοντικά, οι παράμετροι που βρέθηκαν είχαν εξαιρετική εφαρμογή στα εκάστοτε πειραματικά δεδομένα, και οι αποκλίσεις που προέκυψαν ήταν αμελητέες, της τάξης του 0,05%. Ακολουθούν τα σχετικά διαγράμματα:



Διάγραμμα 1: Συγκριτικό διάγραμμα πειραματικών δεδομένων θερμοχωρητικότητας με τα αντίστοιχα υπολογισμένα από το Unisim για το [bmim][BF4]



Διάγραμμα 2: Συγκριτικό διάγραμμα πειραματικών δεδομένων θερμοχωρητικότητας με τα αντίστοιχα υπολογισμένα από το Unisim για το [bmim][PF6]



Διάγραμμα 3: Συγκριτικό διάγραμμα πειραματικών δεδομένων θερμοχωρητικότητας με τα αντίστοιχα υπολογισμένα από το Unisim για το [hmim][BF4]

3. Πυκνότητα ρ

Στο σύστημα της ψύξης με απορρόφηση η πυκνότητα του μέσου απορρόφησης είναι ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα, καθώς επηρεάζει τη διαλυτότητα του ψυκτικού σε αυτό. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, μείωση της πυκνότητας ενός απορροφητικού μέσου σημαίνει αύξηση του όγκου, που θα τεθεί διαθέσιμος για την διάλυση του ψυκτικού. Στον παρακάτω πίνακα βρίσκονται οι πειραματικές τιμές, και τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα από τα οποία αντλήθηκαν. Το εύρος των θερμοκρασιών περιορίστηκε, λόγω της έλλειψης διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων.

Θερμοκρασία (C)	**Πυκνότητα (kg/ m^3)**		
	[bmim][BF4]	**[bmim][PF6]**	**[hmim][BF4]**
0	1219.5	1388.9	-
25	1201	1367.4	1145.47
50	1183.7	1346.8	1128.3
80	1162.9	1322.4	-
Πειραματικά Δεδομένα	[8]	[9]	[10]

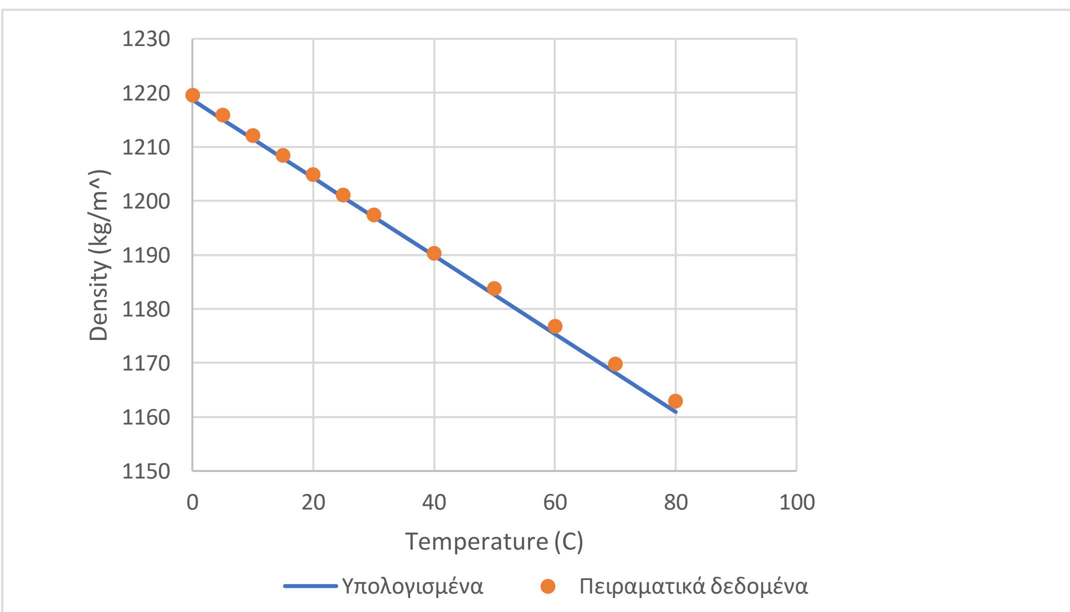
Πίνακας 6: Πειραματικά δεδομένα πυκνότητας για τα ιοντικά [bmim][BF4], [bmim][PF6], [hmim][BF4]

Για τον υπολογισμό της πυκνότητας και των τριών ιοντικών χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση (2.13). Οι παράμετροι της πυκνότητας αντλήθηκαν από την εργασία του Ariyadi για τα [bmim][BF4] και [bmim][PF_6]. Αντίθετα, για το [hmim][BF4] πραγματοποιήθηκε regression, χρησιμοποιώντας ως πειραματικά δεδομένα την εργασία των Sanmamed et al. Στον πίνακα βρίσκονται οι τιμές των παραμέτρων για κάθε ιοντικό, καθώς και η τυπική απόκλιση από τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα.

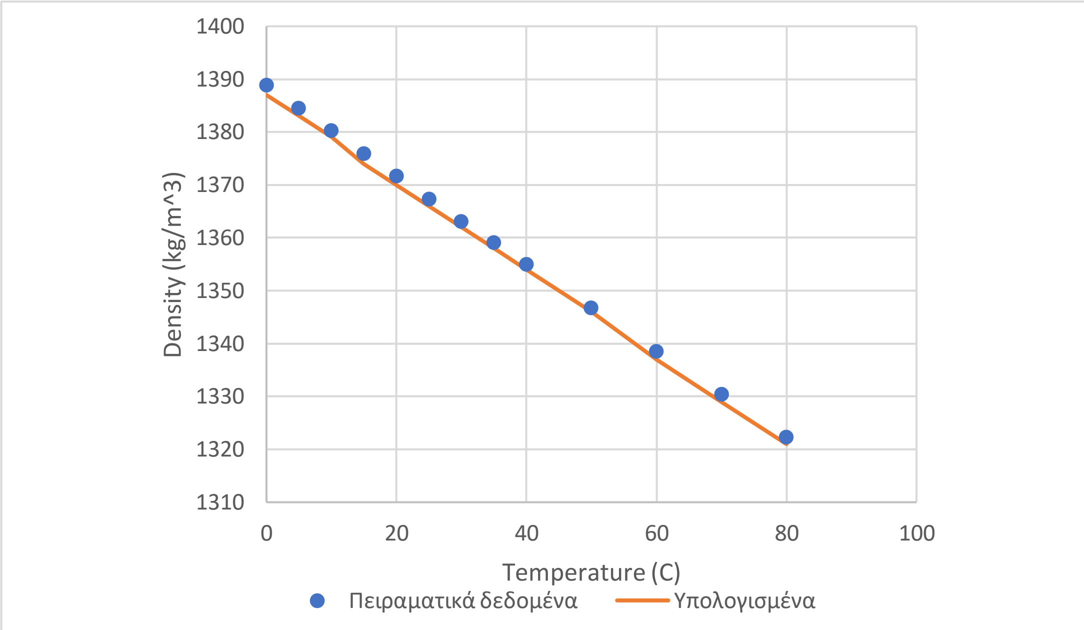
Παράμετρος	[bmim][BF4]	[bmim][PF6]	[hmim][BF4]
1	6.266	5.6724	5.32E+00
2	-3.20E-03	-2.90E-03	-2.72E-03
3	0	0	0
4	0	0	0
5	0	0	0
AAD(%)	0.07	0.10	0.05

Πίνακας 7: Παράμετροι για τον υπολογισμό της πυκνότητας για τα [bmim][BF4], [bmim][PF6], [hmim][BF4], και η μέση τυπική απόκλιση τους από τα πειραματικά δεδομένα

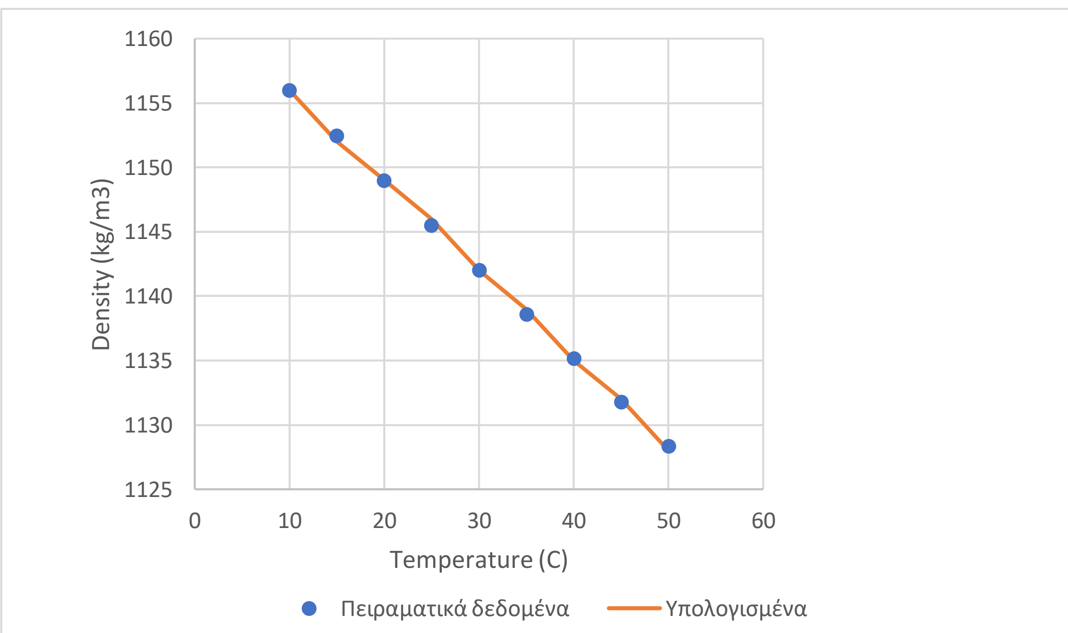
Στη συνέχεια βρίσκονται τα αντίστοιχα διαγράμματα.



Διάγραμμα 4: Συγκριτικό διάγραμμα πειραματικών δεδομένων πυκνότητας με τα αντίστοιχα υπολογισμένα από το Unisim για το [bmim][BF4]



Διάγραμμα 5: Συγκριτικό διάγραμμα πειραματικών δεδομένων πυκνότητας με τα αντίστοιχα υπολογισμένα από το Unisim για το [bmim][PF6]



Διάγραμμα 6: Συγκριτικό διάγραμμα πειραματικών δεδομένων πυκνότητας με τα αντίστοιχα υπολογισμένα από το Unisim για το [hmim][BF4]

4. Ιξώδες η

Το ιξώδες είναι μια σημαντική ιδιότητα για τα συστήματα ψύξης με απορρόφηση. Η αύξηση του ιξώδους του απορροφητικού μέσου (ιοντικό υγρό) επιφέρει μεγάλη πτώση πίεσης της χαμηλής πίεσης της διεργασίας, επομένως θα απαιτηθεί μεγαλύτερο έργο της αντλίας ώστε να την επαναφέρει στην υψηλή τιμή της. Επίσης, συμμετέχει σε μεγάλο βαθμό στη συνολική ποσότητα της θερμότητας και στη μεταφορά μάζας, κατά τη διαδικασία της απορρόφησης. Στον πίνακα 8 βρίσκεται ο πίνακας με πειραματικές τιμές του ιξώδους σε διάφορες θερμοκρασίες για τα τρία ιοντικά υγρά. Από τις τιμές του πίνακα συμπεραίνουμε πως το ιξώδες των ιοντικών υγρών είναι ιδιαίτερα υψηλό. Για να γίνει σαφές αυτό, ενδεικτικά η τιμή του ιξώδους του νερού στους 30^oC είναι 0,79 cP.

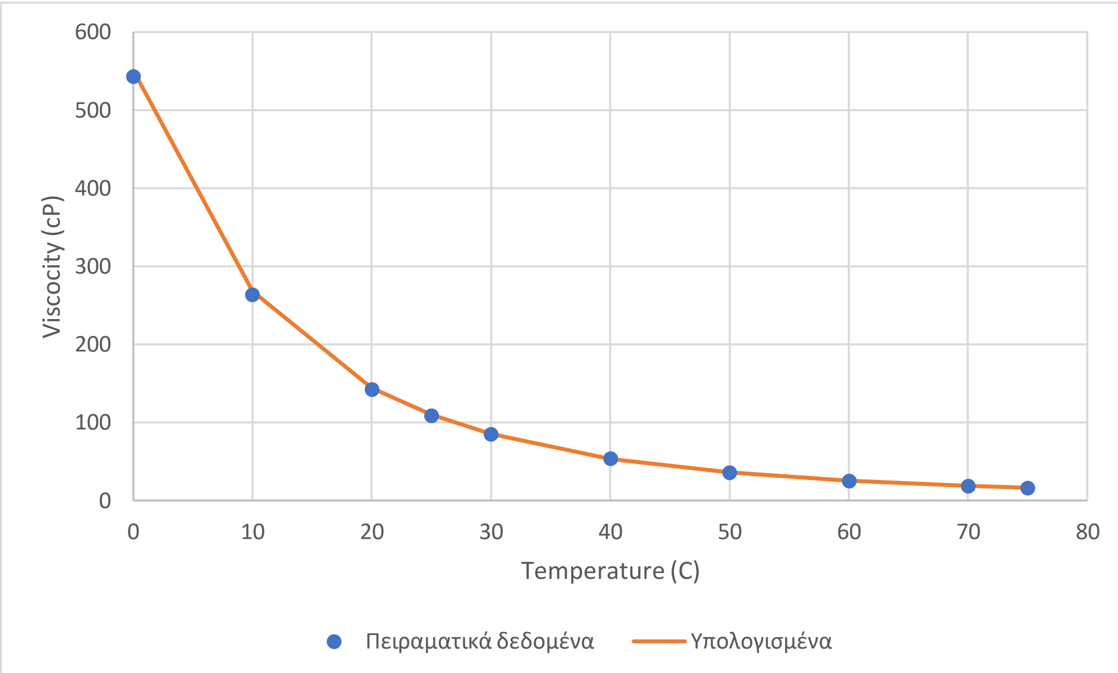
Θερμοκρασία (C)	**Ιξώδες (cP)**		
	[bmim][BF4]	**[bmim][PF6]**	**[hmim][BF4]**
10	263.7	755	422.5
25	108.5	273	168.8
50	35.8	74	67.45
75	16	29.7	-
Πειραματικά Δεδομένα	[8]	[9]	[10]

Πίνακας 8: Πειραματικά δεδομένα ιξώδους για τα ιοντικά [bmim][BF4], [bmim][PF6], [hmim][BF4]

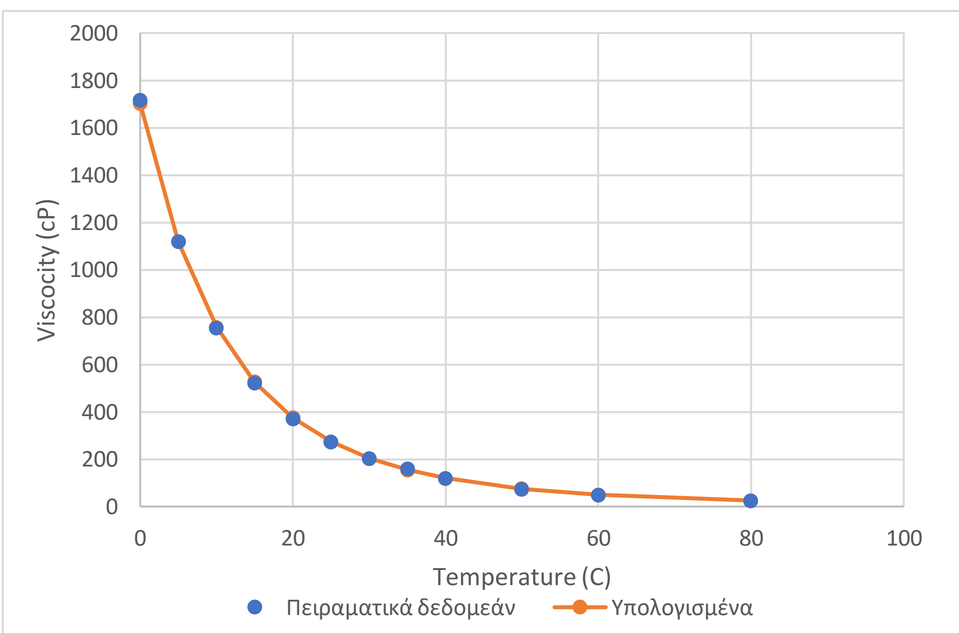
Τα πειραματικά δεδομένα στην περίπτωση του ιξώδους των [bmim][BF4] και [bmim][PF_6] αντλήθηκαν από δύο εργασίες των Harris et al [8-9]., ενώ για το [hmim][BF4] από την εργασία των Sanmamed et al [10]. Όπως προαναφέρθηκε, για τον υπολογισμό του ιξώδους και των τριών ιοντικών υγρών εφαρμόστηκε η εξίσωση (2.14). Στη συνέχεια βρίσκονται τα αντίστοιχα διαγράμματα.

Παράμετρος	**[bmim][BF4]**	**[bmim][PF6]**	**[hmim][BF4]**
1	-641	-536.685	-157.962
2	2.82E+04	2.55E+04	1.14E+04
3	98.49	81.416	21.92
4	-1.12E-04	-7.95E-05	0
5	2	2	2
AAD(%)	1.12	0.93	0.67

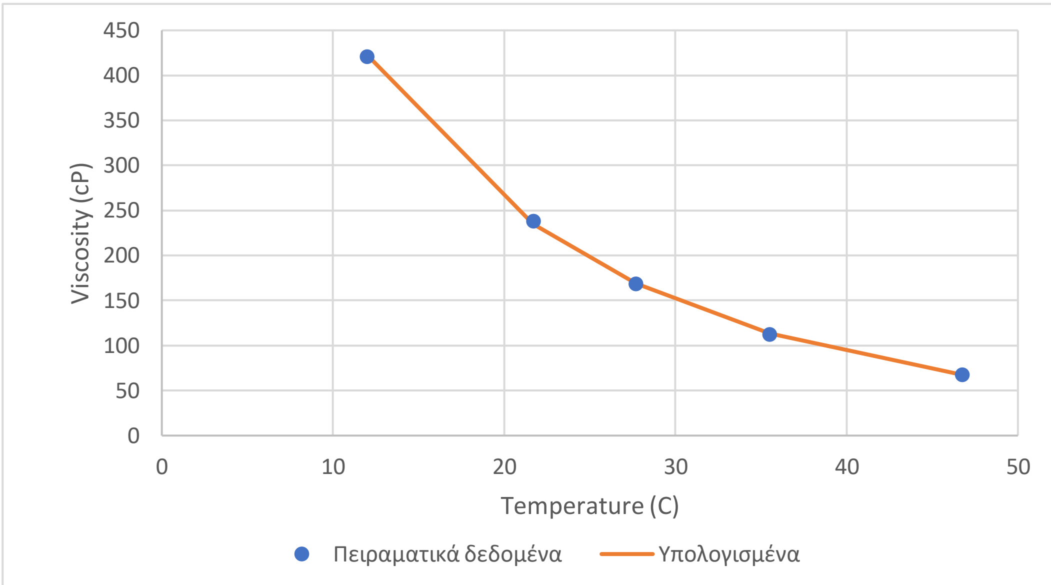
Πίνακας 9: Παράμετροι για τον υπολογισμό του ιξώδους για τα [bmim][BF4], [bmim][PF6], [hmim][BF4], και η μέση τυπική απόκλιση τους από τα πειραματικά δεδομένα



Διάγραμμα 7: Συγκριτικό διάγραμμα πειραματικών δεδομένων ιξώδους με τα αντίστοιχα υπολογισμένα από το Unisim για το [bmim][BF4]



Διάγραμμα 8: Συγκριτικό διάγραμμα πειραματικών δεδομένων ιξώδους με τα αντίστοιχα υπολογισμένα από το Unisim για το [bmim][PF6]



Διάγραμμα 9: Συγκριτικό διάγραμμα πειραματικών δεδομένων ιξώδους με τα αντίστοιχα υπολογισμένα από το Unisim για το [hmim][BF4]

<u>2.2.2 Παράμετροι NRTL</u>

Για τη χρήση της NRTL, όπως αναφέρθηκε, απαιτείται η εισαγωγή των κατάλληλων, για το κάθε σύστημα ρευστών, παραμέτρων. Οι παράμετροι αυτές, αφορούν την αλληλεπίδραση των δύο συστατικών που αναμιγνύονται στη διάταξη, δηλαδή του εκάστοτε ιοντικού και της αμμωνίας, στην παρούσα εργασία. Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν ακόμα αυτές οι παράμετροι, απόρροια του ελάχιστου αριθμού πειραμάτων που έχουν διεξαχθεί. Για το λόγο αυτό, απαιτείται ο υπολογισμός των παραμέτρων της NRTL, μέσω προσαρμογής τους σε διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων υγρού ατμού.

a) [bmim][BF4]

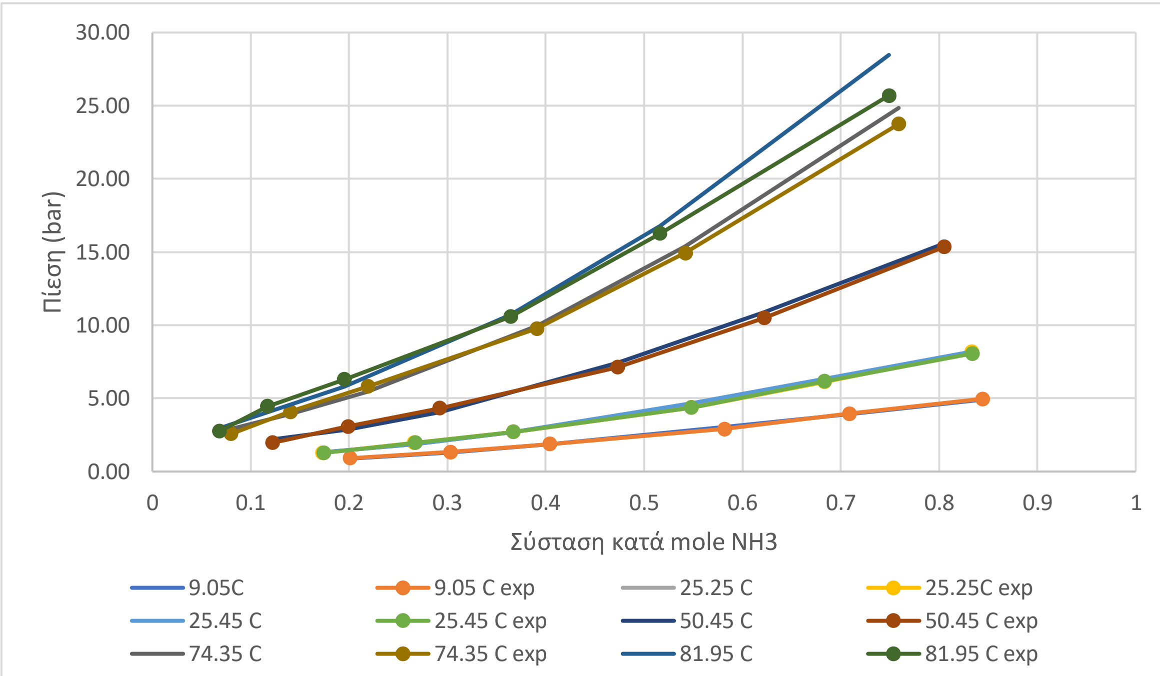
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ως αρχικές τιμές των παραμέτρων χρησιμοποιήθηκαν αυτές που είναι διαθέσιμες στην εργασία του Ariyadi [14]. Οι παράμετροι που προκύπτουν από την εργασία αυτή, δημιουργών ένα σφάλμα της τάξης του 4%. Οι παράμετροι αυτές οδηγούν σε μεγάλα σφάλματα (της τάξης του 10-12%). Αυτό πιθανώς να οφείλεται στην διαφορετική καταστατική που χρησιμοποιήθηκε για να περιγραφεί η αέρια φάση. Στην εργασία του Ariyadi δεν καθίσταται σαφές ποια εφαρμόστηκε. Σε όλους τους πίνακες, ο δείκτης i αντιστοιχεί στην αμμωνία, και ο δείκτης j στο εκάστοτε ιοντικό.

Έχοντας αυτές τις παραμέτρους για αρχικές τιμές, θέτοντας ως δυνατότητα μεταβολής ορισμένες (μία ή δύο τη φορά) και τις άλλες σταθερές, προκύπτει το συμπέρασμα πως η πιο ικανοποιητική προσέγγιση γίνεται με τον συνδυασμό της NRTL με την SRK, για C=0.5. Όπως παρατηρείται εύκολα, στην εργασία του Ariyadi[14] για ιοντικό [bmim][BF4], οι τιμές των c και d δεν συμβαδίζουν με την παραδοχή που είχε γίνει στην αρχή της παραγράφου, περί μηδενισμού της D. Έτσι, δοκιμάστηκαν διάφορες τιμές της C, ώστε να βρεθεί η πιο ρεαλιστική. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές 0,2 0,3 0,5 0,7. Από αυτές, το 0,2 προέκυψαν πολύ μεγάλα σφάλματα (10-12%), ενώ για 0,3 και 0,5 τα σφάλματα ήταν αισθητά χαμηλότερα, και έφτασαν και περίπου το 4%. Να σημειωθεί πως, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια πειραματικά δεδομένα με την εργασία του Ariyadi.
Καταλήγουμε επομένως στο συμπέρασμα επομένως, πως το σύστημα θα προσομοιωθεί με το συνδυασμό της NRTL με την SRK, με τις παραμέτρους που βρίσκονται στον πίνακα 12.

Θερμοκρασια C	**Εύρος συγκεντρώσεων NH3 (mol)**	**Εύρος Πίεσεων (bar)**	**AAD (%) Ανά θερμοκρασία Unisim Design**
9.05	0,2 – 0,85	0,91 – 4,97	2.03
25.25	0,173 – 0,833	1,28 – 8,18	2.86
25.45	0,174 – 0,834	1,27 – 8,07	3.17
50.45	0,122 – 0,805	1,96 – 15,35	5.61
74.35	0,08 – 0,759	2,57 – 23,75	5.52
81.95	0,068 – 0,749	2,75 – 25,7	6.49
Total AAD (%)			**4.28**

Πίνακας 10: Αποτελέσμάτα προσομοίωσης των δεδομένων Ισορροπίας υγρού-ατμού για το [bmim][BF4], και προκύπτον σφάλμα από το Unisim Design

Επίσης, ο πίνακας 10 έχει ως στόχο την εξέταση της σύγκλισης των δύο προγραμμάτων, έχοντας ίδια δεδομένα. Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, τα δύο προγράμματα εμφανίζουν σχεδόν ταυτόσημα αποτελέσματα, οπότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια το Unisim με τις εν λόγω παραμέτρους. Η όποια διαφορά, λόγω της αμελητέας τιμής της μπορεί να αποδοθεί ασφαλώς στην εκ φύσης διαφορά των δύο προγραμμάτων προσομοίωσης. Ως εκ τούτου θεωρείται αμελητέα και δεν απαιτείται περαιτέρω μελέτη.



Διάγραμμα 10: Περιγραφή της πίεσης σημείου φυσαλίδας για το μίγμα NH3/[bmim][BF4] με την εξίσωση NRTL

Η αντίστοιχη διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για τα υπόλοιπα ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν. Δηλαδή για τα [bmim][PF6] και το [hmim][BF4]. Η επιλογή των ιοντικών έγινε, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της μεταβολής καθενός από των δύο τμημάτων που απαρτίζουν ένα ιοντικό υγρό, το κατιόν του και το ανιόν του. Επειδή η διαδικασία που ακολουθήθηκε προκειμένου να βρεθούν οι κατάλληλες παράμετροι της NRTL δεν παρουσιάζουν καμία διαφοροποίηση και αναφέρθηκε προηγουμένως, παρακάτω θα παρουσιαστούν μόνο τα αποτελέσματά τους. Η εύρεση των παραμέτρων για το [bmim][PF6] έγινε επίσης με το Aspen Plus, ενώ για το [hmim][BF4] χρησιμοποιήθηκε κατευθείαν το πρόγραμμα Unisim Design R451. Για το [bmim][PF6] ως πειραματικά VLE δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν πάλι τα αποτελέσματα των πειραμάτων των Yokozeki και Schiflett [12], ενώ για το [hmim][BF4] χρησιμοποιήθηκαν τα πειράματα των Li et al [13].

b) [bmim][PF6]

Όσον αφορά τη διαδικασία του regression του ιοντικού υγρού [bmim][PF6], ως αρχικές τιμές χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές που βρίσκονται στην εργασία του Ariyadi [14]. Εκεί, παρατηρήθηκε πως οι τιμές F_{ij} και E_{ij} είναι μηδενικές. Επομένως, η εύρεση της καλύτερου δυνατού συνδυασμού παραμέτρων έγκειται στην αλλαγή της τιμής της παραμέτρου C. Οι σταθερές που προέκυψαν βρίσκονται στον πίνακα 12.

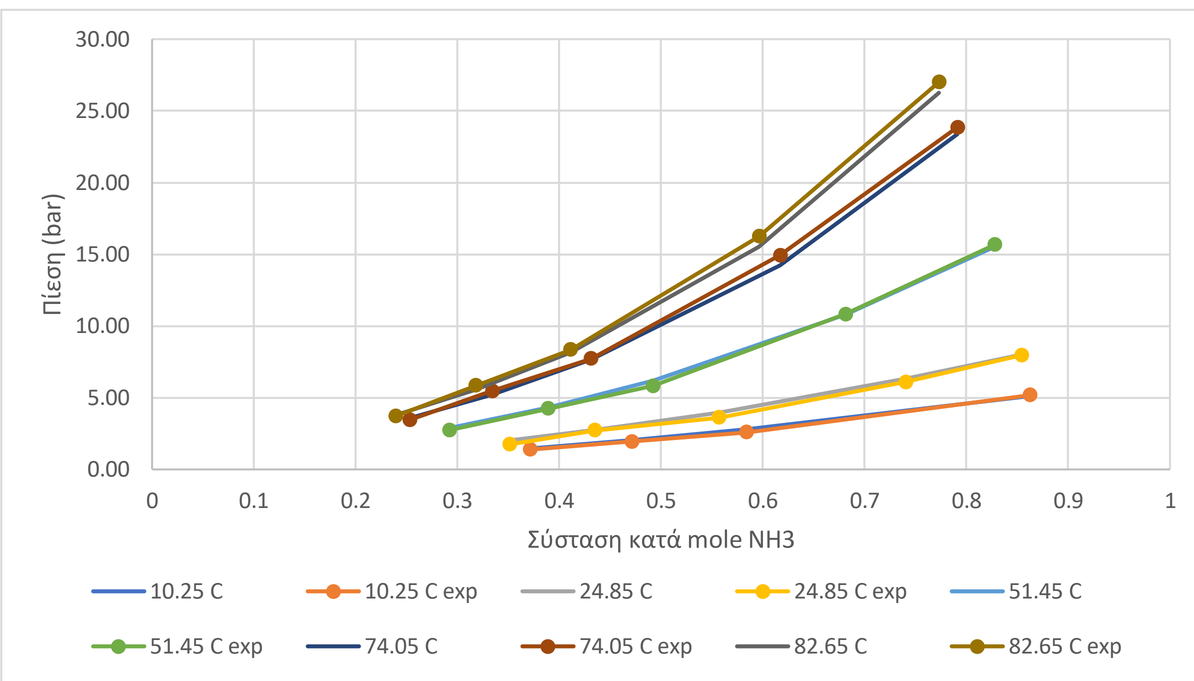
Στον πίνακα παρακάτω παρουσιάζεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την εφαρμογή των παραμέτρων της NRTL σε Aspen Plus και Unisim Design R451 μεταξύ τους, καθώς και

με τα πειραματικά δεδομένα. Όπως και προηγουμένως, τα αποτελέσματα μπορούν με ασφάλεια να θεωρηθούν ταυτόσημα, και οι όποιες αποκλίσεις δικαιολογούνται με βάση τα διαφορετικά προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν. Όμως, να σημειωθεί πως στις δύο υψηλότερες θερμοκρασίες (74,05 και 82,65 ^oC) παρατηρείται απόκλιση μεταξύ των υπολογισμένων τιμών από Aspen Plus και Unisim Design, όμως και πάλι οι αποκλίσεις με τα πειραματικά δεν είναι ανησυχητικές.
Υπενθυμίζεται πως τα πειραματικά δεδομένα πάρθηκαν από τη βιβλιογραφία, και συγκεκριμένα από τα αποτελέσματα των πειραμάτων των Yokozeki και Schfliett [12].

Θερμοκρασια C	**Εύρος συγκεντρώσεων NH3 (mol)**	**Εύρος Πίεσεων (bar)**	**AAD (%) Ανά θερμοκρασία Unisim Design**
10.25	0,371 – 0,862	1,38 – 5,17	4.79
24.85	0,351 – 0,854	1,74 – 7,96	6.11
25.45	0,344 – 0,853	1,84 – 8,22	3.67
51.45	0,292 - 0,828	2,74 – 15,67	2.82
74.05	0,253 – 0,791	3,45 – 23,85	3.08
82.65	0,239 – 0,773	3,71 – 27	3.27
Total AAD (%)			**3.96**

Πίνακας 11: Αποτελέσματα προσομοίωσης των δεδομένων Ισορροπίας υγρού-ατμού για το [bmim][PF6],και προκύπτον σφάλμα από το Unisim Design

Τέλος, παρακάτω βρίσκεται το διάγραμμα σημείου φυσαλίδας για το σύστημα [bmim][PF6]/NH3. Παρατηρούμε πως, όπως φαίνεται και από τις αποκλίσεις στον πίνακα 11, τα αποτελέσματα είναι άκρως ικανοποιητικά.



Διάγραμμα 11: Περιγραφή της πίεσης σημείου φυσαλίδας για το μίγμα NH3/[bmim][PF6] με την εξίσωση NRTL

c) [hmim][BF4]

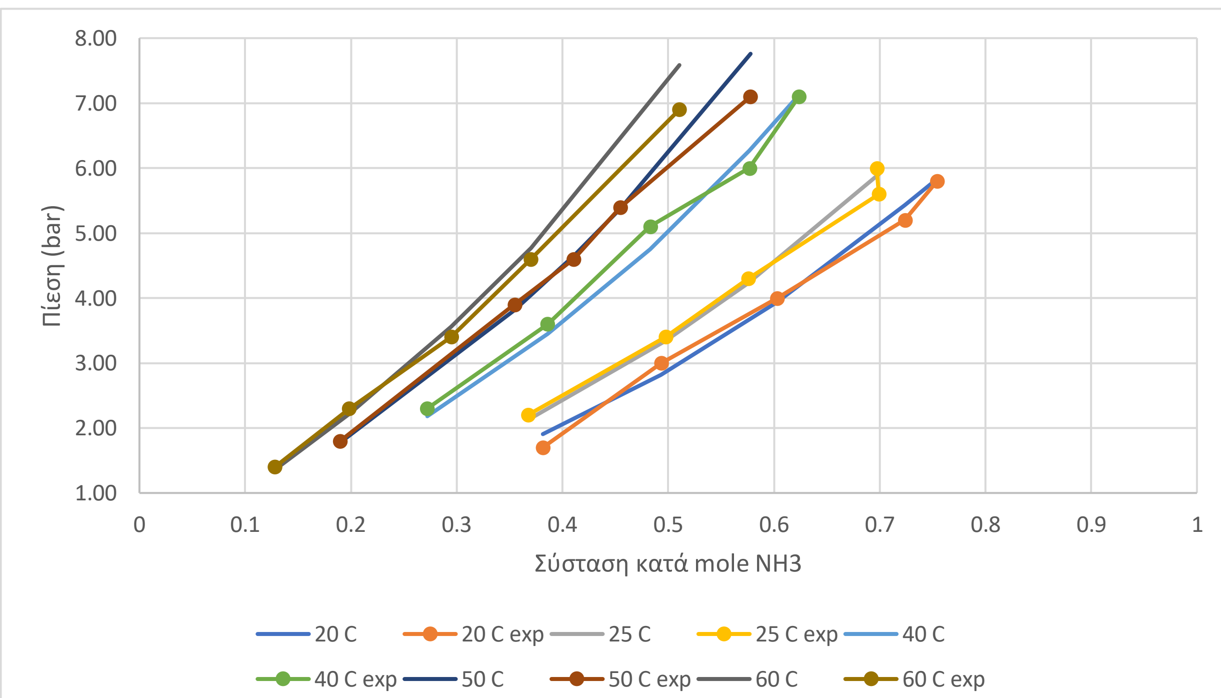
Όπως προαναφέρθηκε για τη διαδικασία του regression αναφορικά με το [hmim][BF4], αυτή πραγματοποιήθηκε έχοντας ως βάση τα πειραματικά δεδομένα των Li et al [13], ενώ το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε είναι το Unisim Design R451.

Στην προκειμένη διαδικασία regression, λόγω έλλειψης αρχικών τιμών για την εκκίνηση της διαδικασίας του regression, χρησιμοποιήθηκαν τυχαίες τιμές. Συγκεκριμένα, θεωρήθηκαν οι τιμές D, E και F ως μηδενικές -προς απλοποίηση του συστήματος- , και οι υπόλοιπες ορίστηκαν αυθαίρετα. Επίσης, η παράμετρος C πήρε τιμές από 0,3 ως 0,7. Οι τιμές των παραμέτρων για τις οποίες παρουσιάστηκε το βέλτιστο σφάλμα, ίσο με 3,50%, βρίσκονται παρακάτω. Επιπλέον, στον διπλανό πίνακα βρίσκεται η σύγκριση των τιμών που προέκυψαν από το Unisim Design με τα πειραματικά δεδομένα των Li et al, καθώς και η μέση τυπική απόκλιση ανά θερμοκρασία, και συνολικά.

Θερμοκρασια C	Εύρος συγκεντρώσεων NH3 (mol)	Εύρος Πίεσεων (bar)	AAD (%) Ανά θερμοκρασία Unisim Design
20	0,38 – 0,75	1,7 – 5,8	6.04
25	0,37 – 0,7	2,2 – 6	2.87
40	0,27 – 0,62	2,3 – 7,1	4.23
50	0,19 – 0,58	1,8 – 7,1	2.85
60	0,128 – 0,51	1,4 – 6,9	5.02
Total AAD (%)			**3.50**

Πίνακας 12: Αποτελέσματα προσομοίωσης των δεδομένων Ισορροπίας υγρού-ατμού για το [hmim][BF4], και προκύπτον σφάλμα από το Unisim Design

Στη συνέχεια βρίσκεται το αντίστοιχο διάγραμμα ισορροπίας υγρού ατμού.



Διάγραμμα 12: Περιγραφή της πίεσης σημείου φυσαλίδας για το μίγμα NH3/[hmim][BF4] με την εξίσωση NRTL

Στον πίνακα 13 παρατίθενται συγκεντρωτικά όλες οι παράμετροι της NRTL ανά ιοντικό υγρό, όπως αυτές προέκυψαν από τις αντίστοιχες διαδικασίες προσαρμογής παραμέτρων.

Παράμετροι	**Ιοντικό Υγρό (2)**		
	[bmim][BF4]	**[bmim][PF6]**	**[hmim][BF4]**
AIJ	24.731	-0.1591	-10.675
AJI	80	-2.4525	-1.049
BIJ	980	477.2214	3845.674
BJI	469.95846	215.7605	-73.478
CIJ	0.5	0.3	0.7
DIJ	0	0	0
EIJ	-6.47640386	0	0
EJI	-14.7608917	0	0
FIJ	0.0268	0	0
FJI	0.0224	0	0

Πίνακας 13: Συγκεντρωτικός πίνακας παραμέτρων της NRTL για τα συστήματα της αμμωνίας με τα ιοντικά υγρά

3. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΨΥΚΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΗΣ ΜΕ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ

Στο παρόν κεφάλαιο μελετάται η συμπεριφορά ενός συστήματος ψύξης με απορρόφηση, χρησιμοποιώντας ως ψυκτικό του συστήματος την Αμμωνία (NH3), ενώ ως απορροφητικά μέσα χρησιμοποιούνται τα ιοντικά υγρά [bmim][BF4], [bmim][PF6], και [hmim][BF4]. Επιπλέον, για λόγους σύγκρισης χρησιμοποιείται και το νερό, ως απορροφητικό μέσο. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν με το λογισμικό Unisim Design R451. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε η παραμετρική ανάλυση της προσομοίωσης, μεταβάλλοντας ορισμένα μεγέθη, ώστε να παρατηρηθεί και να αξιολογηθεί η συμπεριφορά του συστήματος. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν τα μεγέθη COP, f και R ώστε να μελετηθεί η επίδραση της μεταβολής των παραμέτρων αυτών στη διεργασία. Στο τέλος του κεφαλαίου αυτού βρίσκονται τα συμπεράσματα της ανάλυσης.

3.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

Προκειμένου να αναλυθεί η ποιοτική και ποσοτική εξάρτηση του συστήματος από ορισμένες παραμέτρους, χρειάστηκε να χρησιμοποιηθούν ορισμένα μεγέθη. Οι ποσότητες αυτές, είναι ο συντελεστή απόδοσης COP, ο λόγος κυκλοφορίας f (circulation ratio), και η ροή μάζας του πυκνού διαλύματος ανά μονάδα ψυκτικού φορτίου R. Παρακάτω, γίνεται μια ανάλυση των μεγεθών αυτών.

3.1.1 COP

Το **C**oefficient **O**f **P**erformance (ή εν συντομία **COP**) αποτελεί τη βασική ένδειξη για την απόδοση ενός μηχανήματος, ή ακόμα και μιας ολόκληρης διάταξης, όπως στην συγκεκριμένη περίπτωση. Σε ένα σύστημα ψύξης, το μέγεθος αυτό ορίζεται ως ο λόγος του ψυκτικού φορτίου, προς το άθροισμα των ενεργειών που απαιτούνται για την λειτουργία της αποστακτικής στήλης, ή εν γένει της διεργασίας διαχωρισμού και για τη λειτουργία της αντλίας. Το έργο της αντλίας στα συστήματα ψύξης με απορρόφηση είναι πολύ μικρότερο συγκριτικά με τα άλλα δύο ενεργειακά μεγέθη του COP, και για αυτό μπορεί να θεωρηθεί αμελητέο. Ως εκ τούτου, θεωρείται ασφαλές να παραληφθεί από τους υπολογισμούς. Στόχος της ανάλυσης ενός συστήματος ψύξης είναι προφανώς η μεγιστοποίηση του COP.

Η σχέση που υπολογίζει το COP είναι η εξής:

$$\boxed{COP = \frac{Q_{evaporator}}{Q_{generator}+Q_{pump}} = \frac{Q_{evaporator}}{Q_{generator}}} \quad (3.1) ,$$

όπου Qevaporator το ψυκτικό φορτίο,

Qgenerator το ενεργειακό φορτίο του αναγεννητής

Qpump το ενεργειακό φορτίο της αντλίας

3.1.2 Λόγος κυκλοφορίας f (kg_s/kg_r)

Ο λόγος κυκλοφορίας f ορίζεται ως ο λόγος της0020ροής μάζας του πυκνού διαλύματος, προς τη ροή μάζας του ψυκτικού. Η ροή μάζας του ψυκτικού έχει ιδιαίτερη σημασία, καθώς συμβάλλει στη μεταφορά θερμότητας που πραγματοποιείται στον εξατμιστήρα. Συγκεκριμένα, η ποσότητα ενέργειας που θα μεταφερθεί από το θερμό ρεύμα στο περιβάλλον από τον εξατμιστήρα, ισούται με $Q_{evap} = \dot{m}C_p\Delta T$. Από τη σχέση αυτή συμπεραίνεται πως όσο μεγαλύτερη είναι η ροή μάζας του ψυκτικού, τόσο αυξάνεται το ψυκτικό φορτίο, ή τόσο μειώνεται η απαιτούμενη θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ εισόδου και εξόδου του ψυκτικού από τον εξατμιστήρα. Κατ’ αντιστοιχία, αυξάνεται η ποσότητα που μπορεί να ψυχθεί, ή αυξάνεται η θερμοκρασιακή διαφορά που μπορεί να επιτευχθεί. Όσον αφορά τη ροή μάζας του πυκνού διαλύματος, αυτή αποτελεί τη συνολική μάζα που ρέει μέσα στο σύστημα. Όσο μικρότερη είναι η τιμή της, τόσο μικρότερο είναι το μέγεθος του εξοπλισμού, αλλά και οι ενεργειακές απαιτήσεις στον αναγεννητή και στην αντλία.. Υπενθυμίζεται πως ένας από τους λόγους που το σύστημα ψύξης με απορρόφηση τείνει να αντικαταστήσει το συμβατικό σύστημα συμπύκνωσης, είναι πως στο συμβατικό σύστημα η ύπαρξη ατμών οδηγεί σε πολύ μεγάλο όγκο του διαρρέοντος ρευστού. Οπότε, κρίνεται σημαντική η ελαχιστοποίηση του. Αποτελεί έναν δείκτη της διαλυτότητας, καθώς αύξηση του σημαίνει πως το απορροφητικό μέσο χαρακτηρίζεται από μικρή ικανότητα προσρόφησης. Υπενθυμίζεται πως, σε όλα τα συστήματα που μελετώνται στην παρούσα εργασία, το απορροφητικό μέσο είναι το εκάστοτε ιοντικό υγρό, ενώ γίνεται σύγκριση και με το νερό ως απορροφητικό μέσο.

Η σχέση που το υπολογίζει είναι η εξής:

$$\boxed{f = \frac{\dot{m}_s}{\dot{m}_r}} \quad (3.2),$$

όπου ο δείκτης s αναφέρεται στο πυκνό διάλυμα (strong solution) και
ο δείκτης r στο ψυκτικό (refrigerant).

3.1.3 Ροή μάζας πυκνού διαλύματος ανά μονάδαψυκτικού φορτίου R (kg_s / kW*s)

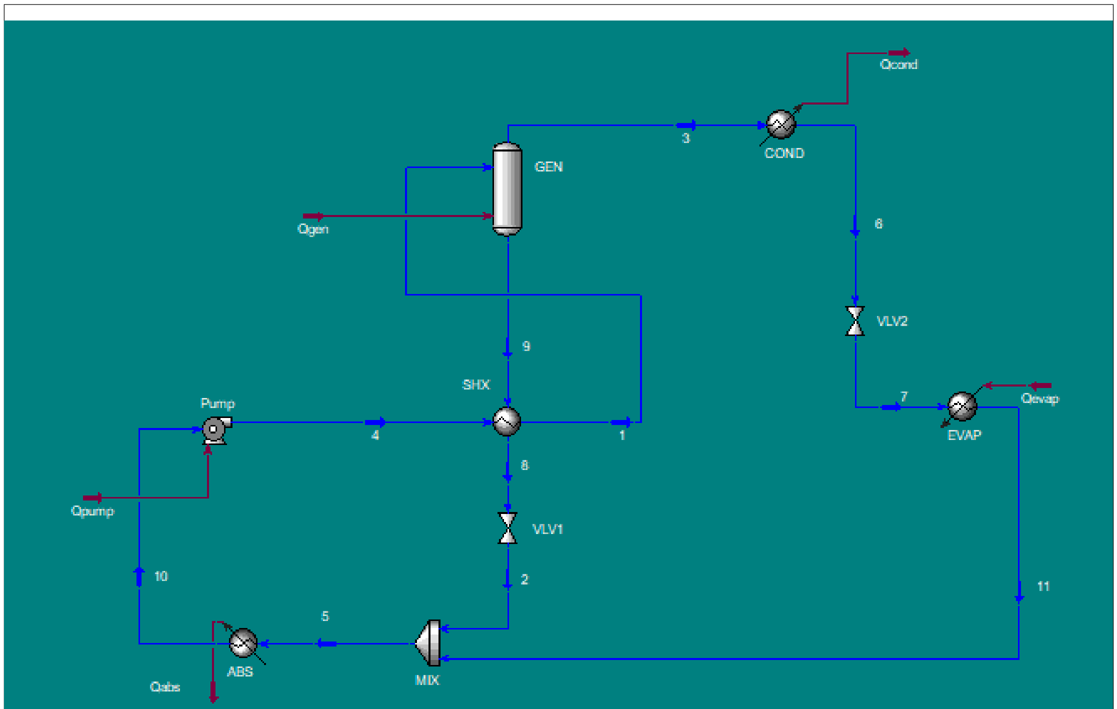
Η παράμετρος αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική για την αξιολόγηση μίας ψυκτικής μηχανής, και ορίζεται ως ο λόγος της παροχής του πυκνού ρεύματος προς το ψυκτικό φορτίο της διάταξης. Η σχέση από την οποία υπολογίζεται είναι η εξής :

$$\boxed{R = \frac{\dot{m}_s}{Q_{evap}}} \quad (3.3).$$

Εκφράζει την ποσότητα πυκνού διαλύματος που απαιτείται ώστε να αποδοθεί στον εξατμιστήρα μία μονάδα ψυκτικού φορτίου. Η ιδιότητα αυτή είναι παρόμοιας μορφής με τον λόγο κυκλοφορίας του κύκλου. Είναι επομένως επιθυμητό, να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη η τιμή της, καθώς έτσι αντιστοιχεί στην ίδια ποσότητα πυκνού διαλύματος, περισσότερο ψυκτικό φορτίο.

3.2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΨΥΞΗΣ ΜΕ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΜΕ ΕΡΓΑΖΟΜΕΝΟ ΜΕΣΟ NH3/ΙΟΝΤΙΚΟ ΥΓΡΟ

3.2.1 Γενική περιγραφή της διεργασίας



Εικόνα 5: Διάγραμμα ροής συστήματος Ιοντικών υγρών/NH3

Παρακάτω, βρίσκεται μια αναλυτικότερη παρουσίαση, τόσο της διεργασίας καθ' αυτής, όσο και των τμημάτων που την απαρτίζουν. Επιπλέον, στην Εικόνα 5 που βρίσκεται παραπάνω, παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής που χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να προσομοιωθεί το σύστημα ψύξης NH3-ιοντικά υγρά.

Στο εν λόγω σύστημα ως ψυκτικό χρησιμοποιείται η αμμωνία και ως απορροφητικό μέσο το εκάστοτε ιοντικό υγρό. Το πλούσιο σε αμμωνία ρεύμα (1) εισέρχεται στο δοχείο flash (Generator).Εκεί πραγματοποιείται ένας διαχωρισμός του ρεύματος, από τον οποίο προκύπτουν δύο νέα ρεύματα, το προϊόν κορυφής (3) και το προϊόν πυθμένα (9). Το προϊόν κορυφής είναι κορεσμένος ατμός, Το ρεύμα αυτό, που αποτελείται αποκλειστικά από αμμωνία, εισέρχεται στη συνέχεια στον συμπυκνωτή της διεργασίας (Condenser). Εκεί πραγματοποιείται συμπύκνωση του ρεύματος, μέσω ψύξης του υπό σταθερή πίεση σταθερή πίεση, ώστε στη συνέχεια να περάσει από βαλβίδα, προς την πτώση της πίεσης του. Οι διεργασίες αυτές πραγματοποιούνται με σκοπό να γίνει δυνατή και όσο δυνατόν αποδοτικότερη η εξάτμισή του στον **εξατμιστήρα (Evaporator).** Η μεταβολή της ενέργειας του ρεύματος αποτελεί την ενέργεια που απάγεται από το ρεύμα που θα ψυχθεί. Η ενέργεια που αποδίδεται στο ρεύμα για την θέρμανσή του αποτελεί το ψυκτικό καθήκον όλης της διεργασίας. Η ενέργεια αυτή, αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό μέγεθος για τη διεργασία, καθώς είναι η ποσότητα της ενέργειας που μεταφέρεται, προς την απόδοση της ψύξης, που είναι ο κύριος στόχος της διεργασίας. Μετά την βαλβίδα, το ρεύμα διέρχεται από τον εξατμιστήρα, όπου και θερμαίνεται. Το θερμό ρεύμα (8) που εξέρχεται από τον εξατμιστήρα, οδηγείται προς τον **Απορροφητή (Absorber).** Στον απορροφητή μέσω της διεργασίας της απορρόφησης αναμιγνύεται με ένα ρεύμα (1), που προκύπτει από το προϊόν πυθμένα της αποστακτικής στήλης, αφότου αυτό έχει πρώτα διέλθει από έναν **εναλλάκτη θερμότητας,** ώστε να προθερμάνει την τροφοδοσία του αναγεννητή με αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας του. Το θερμαινόμενο ρεύμα του εναλλάκτη θα προσδιοριστεί παρακάτω. Τα δύο ρεύματα (8 και 1) αναμιγνύονται και το προκύπτον ρεύμα (10) εξέρχεται από τον απορροφητή. Ως απορροφητής χρησιμοποιείται ένα σύστημα mixer σε συνδυασμό με έναν εναλλάκτη θερμότητας (cooler). Τέλος, το εξερχόμενο από την απορρόφηση ρεύμα περνά από μία **αντλία,** από την οποία αυξάνεται η πίεση του, και το ρεύμα (4) που εξέρχεται αποτελεί το δεύτερο ρεύμα του εναλλάκτη θερμότητας που αναφέρθηκε προηγουμένως. Το ρεύμα αυτό θερμαίνεται στον εναλλάκτη θερμότητας (1), και αποτελεί την είσοδο της αποστακτικής στήλης, και έτσι ολοκληρώνεται ο κύκλος ψύξης. Όπως αναφέρθηκε, η διεργασία πραγματοποιείται με σκοπό να απορροφηθεί ενέργεια στον εξατμιστήρα, ώστε να ψυχθεί ένα ρεύμα ή ένας χώρος, από το οποίο θα προέρχεται η ενέργεια (υπό μορφή θερμότητας), που αποτελεί και το ψυκτικό φορτίο της διεργασίας. Στη συνέχεια, αναλύεται θεωρητικά το κάθε εξάρτημα της διεργασίας, ώστε να γίνει πιο κατανοητή η χρησιμότητά του.

3.2.2 Στοιχεία εξοπλισμού

Στοιχεία Εξοπλισμού	UniSim block
Generator	Flash Separator
Absorber	Mixer & Cooler Block
Condenser	Cooler
Evaporator	Heater
Solution Heat Exchanger	Heat Exchanger
Valves	Valve
Pump	Pump

Πίνακας 14: Στοιχεία εξοπλισμού συστήματος ιοντικών υγρών/NH3

Αναγεννητής - Generator

Ο αναγεννητής ορίζεται στην προσομοίωση ως ένα δοχείο διαχωρισμού flash. Εκεί, πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του ψυκτικού από το απορροφητικό μέσο. Στο προϊόν κορυφής περιέχεται αποκλειστικά αμμωνία, που είναι το ψυκτικό της διεργασίας. Η δυνατότητα τέλειου διαχωρισμού της αμμωνίας από το κάθε ιοντικό υγρό οφείλεται στην τεράστια διαφορά πτητικότητας που έχουν οι δύο ουσίες. Η αμελητέα τάση ατμών που χαρακτηρίζει τα ιοντικά, καθιστά δυνατό τον εύκολο και άκρως αποδοτικό διαχωρισμό τους από την αμμωνία, και μάλιστα σε όχι πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Όπως θα αποδειχθεί και παρακάτω, ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο ιοντικό υγρό, η ελάχιστη δυνατή θερμοκρασία έναρξης του διαχωρισμού κυμαίνεται από 62-66 ^{o}C. Όπως είναι φυσικό, το γεγονός πως ο διαχωρισμός δεν είναι ιδιαίτερα απαιτητικός, συμβάλλει στην αύξηση της απόδοσης του ψυκτικού κύκλου, και αποτελεί μια εκ των βασικών ιδιοτήτων, για τις οποίες τα ιοντικά υγρά θεωρούνται πολύ αποδοτικά, για τη χρήση τους σε διεργασίες που απαιτούν διαχωρισμό με πολύ υψηλή καθαρότητα. Επιπλέον, το γεγονός πως το ψυκτικό απομονώνεται πλήρως στο προϊόν κορυφής, οδηγεί σε αποδοτικότερη ψύξη, καθώς το καθαρό ψυκτικό έχει καλύτερες ιδιότητες ψύξης, από οποιοδήποτε μίγμα του. Για την προσομοίωση, επιλέχθηκε η μη ισοθερμοκρασιακή λειτουργία του δοχείου, μέσω της χρήσης ενός ενεργειακού φορτίου. Το ενεργειακό φορτίο αυτό, αποτελεί τον παρανομαστή του δείκτη απόδοσης COP, επομένως η ελαχιστοποίησή του είναι ιδιαίτερα σημαντική. Πρακτικά, η μη ισοθερμοκρασιακή λειτουργία σημαίνει πως τα ρεύματα εξόδου δε θα βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία με την τροφοδοσία.

Απορροφητής

Στον απορροφητή πραγματοποιείται η ανάμειξη των δύο ρευμάτων που εξέρχονται από την αποστακτική, αφού πρώτα αυτά διέλθουν από άλλα στάδια, όπως δείχνει και το διάγραμμα ροής της διεργασίας (εικόνα 1). Το ρεύμα που εξέρχεται από τον απορροφητή, διέρχεται από αντλία προς την αύξηση της πίεσης του, και εν συνεχεία θερμαίνεται από τον εναλλάκτη θερμότητας SHX, ώστε να αποτελέσει την εκ νέου τροφοδοσία της αποστακτικής στήλης. Υπενθυμίζεται πως το απορροφητικό μέσο κατά την απορρόφηση είναι το νερό, επομένως η αμμωνία διαλύεται και απορροφάται από αυτό. Η απορρόφηση, στην προκειμένη περίπτωση, είναι μια διεργασία εξώθερμη. Στην προσομοίωση στο Unisim Design χρησιμοποιήθηκαν σε συνδυασμό μια συσκευή ανάμειξης -mixer- με έναν εναλλάκτη θερμότητας. Εν προκειμένω, με σκοπό την απλοποίηση της προσομοίωσης, χρησιμοποιήθηκε ένας ψύκτης -cooler-, μιας και το ρεύμα ψύχεται. Η θερμοκρασία εξόδου από τον απορροφητή, σε συνδυασμό με τη θερμοκρασία εισόδου καθορίζουν την απαιτούμενη ενέργεια του απορροφητή. Προφανώς, όσο μικρότερη είναι η θερμοκρασιακή διαφορά εισόδου και εξόδου του ρεύματος, τόσο μικρότερη είναι αυτή η ενέργεια. Δεδομένου ότι η αντίδραση της απορρόφησης είναι εξώθερμη, τόσο για την αμμωνία με το νερό, όσο και για την αμμωνία με το ιοντικό ([bmim][BF_4]), η θερμοκρασία εξόδου είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία εισόδου εν γένει. Η θερμοκρασία εξόδου έχει οριστεί ίση με 30 ^{o}C. Αυτό έχει ως συνέπεια, αν η εκλυόμενη ενέργεια από την απορρόφηση δεν είναι αρκετή για να εξέλθει το ρεύμα σε αυτή τη θερμοκρασία, να απαιτείται η χρήση ενός εναλλάκτη θερμότητας, για να αναπαραχθούν και στην πράξη τα δεδομένα της παρούσας εργασίας. Υπενθυμίζεται πως, η ενέργεια αυτή δεν συνυπολογίζεται στη μελέτη του COP, οπότε οι συνέπειές της πιθανώς να μην γίνονται άμεσα αισθητές.

Συμπυκνωτής

Σκοπός του εν λόγω τμήματος είναι να συμπυκνώσει και να ψύξει το ρεύμα κορυφής, ώστε να μετατραπεί σε κορεσμένο υγρό. Ο λόγος χρήσης του είναι να τροποποιήσει τις συνθήκες του ρεύματος κορυφής, ώστε να αποδοθεί το μέγιστο δυνατό ψυκτικό φορτίο κατά την εξάτμισή του.
Στην περίπτωση του συστήματος με το ιοντικό υγρό και την αμμωνία, ο condenser ψύχει το ρεύμα κορυφής του flash separator, στους 30 ^oC. Η θερμοκρασία καθορίστηκε τόση, θεωρώντας θερμοκρασία περιβάλλοντος περίπου ίση με 20^oC. Συνεπώς, η θερμοκρασία εξόδου υπολογίστηκε με την εξής εμπειρική παραδοχή/σχέση :

$$\boxed{T_{cond} = T_{amb} + 10^o C}.$$

Εξατμιστήρας

Στον εξατμιστήρα αποδίδεται το ψυκτικό φορτίο. Εκτός της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης του ψυκτικού για τη θέρμανση του, απαιτείται και ένα ποσό θερμότητας, το οποίο απελευθερώνεται από την ψύξη του ρεύματος. Χάριν απλούστευσης της προσομοίωσης χρησιμοποιείται ένας heater (μιας και το ρεύμα που υπάρχει στη διάταξη θερμαίνεται), όμως στην πράξη είναι προφανώς ένας εναλλάκτης θερμότητας. Το ενεργειακό φορτίο ισούται με mCpΔT, όπως σε κάθε εναλλάκτη θερμότητας. Επομένως, είναι εμφανές πως παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο, πέρα από τη ροή μάζας και τη θερμοχωρητικότητα του ψυκτικού, και η μεταβολή της θερμοκρασίας του, πριν και μετά τον εξατμιστήρα. Ιδιαίτερη αναφορά χρειάζεται να γίνει για την θερμοκρασία που έχει το ρεύμα εξερχόμενο του εξατμιστήρα. Η θερμοκρασία αυτή, όπως θα αναφερθεί εκτενέστερα και κατά την ανάλυση της επίδρασης της συγκεκριμένης μεταβλητής στην προσομοίωση, καθορίζει τη θερμοκρασία ψύξης του άλλου ψυχώμενου ρεύματος. Γίνεται άμεσα αντιληπτό, πως αυτό η θερμοκρασία πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται και η αμμωνία ως ψυκτικό, αφού η δομή της προσφέρει τη δυνατότητα να φτάσει πολύ χαμηλές θερμοκρασίας, ακόμα και αρκετά χαμηλότερες από το 0 ^oC. Η μείωση όμως της θερμοκρασίας, οδηγεί και σε μείωση της πίεσης. Η πίεση αυτή, καθορίζει την πίεση του απορροφητή. Η χαμηλή πίεση στον απορροφητή οδηγεί σε ακόμα υψηλότερο απαιτούμενο έργο για την αύξηση της θερμοκρασίας στους 30 ^oC. Συνεπώς, είναι σημαντικό για την ανάλυση της διεργασίας, η πίεση μετά τον εξατμιστήρα να μην είναι ιδιαίτερα χαμηλή, αν δεν είναι απαραίτητο. Στην περίπτωση που η διεργασία χρησιμοποιείται για την ψύξη ρευμάτων σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (και άρα πολύ χαμηλές πιέσεις), είναι αναγκαία η περαιτέρω ανάλυση του απαιτούμενο έργου για τη λειτουργία του απορροφητή.

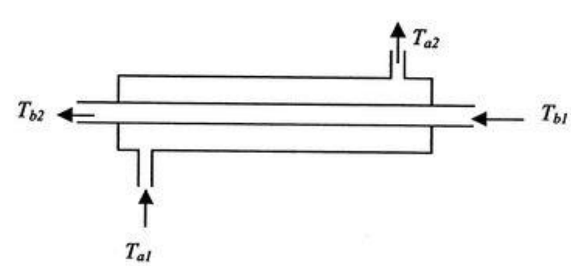
Εναλλάκτης θερμότητας

Ο εναλλάκτης θερμότητας που χρησιμοποιείται στην προσομοίωση, πραγματοποιεί ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ του ρεύματος που εξέρχεται από την αντλία, και οδηγείται προς την αποστακτική στήλη, και του προϊόντος πυθμένα αυτής. Έτσι, επιτελεί διπλό ρόλο στη διεργασία. Αφενός αυξάνει τη θερμοκρασία της τροφοδοσίας της αποστακτικής στήλης, ώστε να μειωθεί η θερμοκρασιακή διαφορά προϊόντος-τροφοδοσίας στην αποστακτική στήλη, μειώνοντας την απαιτούμενη ενέργεια για να πραγματοποιηθεί η διεργασία, αυξάνοντας έτσι το COP. Αφετέρου, ψύχει το προϊόν πυθμένα, ώστε να γίνει πιο διαχειρίσιμο, μιας και στη θερμοκρασία που είναι, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για τη θέρμανση άλλων ρευμάτων. Υπενθυμίζεται, πως μετά τον εναλλάκτη και μία βαλβίδα, αναμιγνύεται με την έξοδο του εξατμιστήρα, ώστε να απορροφηθεί η αμμωνία από το νερό. Στην προσομοίωση χρησιμοποιείται ο πλέον διαδεδομένος τύπος εναλλάκτη, δηλαδή ο εναλλάκτης Shell&Tube. Φυσικά, τα δύο ρεύματα ρέουν στο εσωτερικό κατ’ αντιρροή.

Το μέγεθος που ποσοτικοποιεί την απόδοση του εναλλάκτη θερμότητας είναι ο παράγοντας απόδοσης ε, που ορίζεται ως εξής:

$$\boxed{\varepsilon_{HX} = \frac{T_{a1} - T_{a2}}{T_{a1} - T_{b1}}} \quad (3.4),$$

όπου οι θερμοκρασίες του τύπου επεξηγούνται πλήρως από την παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 6: Εναλλάκτης θερμότητας κατ' αντιρροή

3.2.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΨΥΞΗΣ ΜΕ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΓΙΑ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ NH3/ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

Με βάση όλα τα παραπάνω, σχεδιάστηκε η προσομοίωση του συστήματος ψύξης με απορρόφηση, με εργαζόμενα μέσα NH3/ιοντικά υγρά. Υπενθυμίζεται πως για την μοντελοποίηση του συστήματος με τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση NRTL για την περιγραφή της υγρής φάσης, ενώ για την ατμώδη φάση η SRK. Πραγματοποιήθηκε η παραμετρική ανάλυση της απόδοσης του συστήματος αυτού, μέσω της αξιολόγησης του στις μεταβολές ορισμένων θερμοκρασιών. Οι θερμοκρασίες αυτές είναι οι θερμοκρασίες του αναγεννητή (ρεύμα πυθμένα), του συμπυκνωτήρα, του εξατμιστήρα και του απορροφητή. Για την αξιολόγηση του συστήματος χρησιμοποιήθηκαν ο συντελεστής COP, το λόγος κυκλοφορίας f και ο λόγος R. Στην ανάλυση της προσομοίωσης που ακολουθεί, πέρα από τα δεδομένα που εισήχθησαν ως δεδομένα σχεδιασμού και αναφέρονται παρακάτω στους σχετικούς πίνακες, θεωρήθηκαν και ορισμένα άλλα δεδομένα.

- Το ρεύμα που εισέρχεται στην αντλία είναι κορεσμένο υγρό.
- Το ρεύμα που εξέρχεται από τον εξατμιστήρα είναι κορεσμένος ατμός.
- Το ρεύμα που εξέρχεται από τον συμπυκνωτή είναι κορεσμένο υγρό.
- Το ρεύμα εισόδου στην αποστακτική στήλη (NH_3 – H_2O) εισέρχεται στον reboiler (κατώτατη βαθμίδα), στην ίδια πίεση.

3.2.3.1 Αξιολόγηση του συστήματος ψύξης με απορρόφηση

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε μια αξιολόγηση σε τυπικές συνθήκες για ένα σύστημα ψύξης. Συγκεκριμένα, οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν βρίσκονται στον πίνακα παρακάτω.

Δεδομένα input	
Tcond (C)	*30*
Tabs (C)	*30*
Tgen (C)	*100*
Tevap (C)	*5*
ε SHX	*0.8*
Παροχή ιοντικού υγρού (kg/s)	*1*

Πίνακας 15: Δεδομένα input προσομοίωσης συστήματος ψύξης με απορρόφηση με NH3/Ιιοντικά υγρά

Υπενθυμίζεται πως η σχέση που υπολογίζει τον βαθμό απόδοσης ενός εναλλάκτη θερμότητας είναι η εξής:

$$\boxed{\varepsilon_{SHX} = \frac{T_9 - T_8}{T_9 - T_4}} \quad (3.5),$$

όπου οι δείκτες αντιπροσωπεύουν το αντίστοιχο ρεύμα στο διάγραμμα ροής. Επίσης, θεωρείται πως η ροή μάζας του ιοντικού ίση με 1 kg/s ως βάση των υπολογισμών.

Μέγεθος	**ΙΟΝΤΙΚΟ ΥΓΡΟ**				
	bmimBF4		**bmimPF6**		**hmimBF4**
	Παρούσα Εργασία	**Ariyadi**	**Παρούσα Εργασία**	**Ariyadi**	**Παρούσα Εργασία**
Απόδοση					
COP	0.64	0.67	0.61	0.70	0.56
f (kg/kg)	19.3	18.2	25.2	21.1	28.4
R (kg/MW*s)	16.7	16.4	21.8	19.0	24.7
Ενεργειακό Φορτίο (kW)					
Qevap	65.0	66.6	50.0	57.7	45.7
Qgen	101.6	99.2	81.8	82.9	81.5
Qabs	90.7	88.1	73.5	73.3	74.0
Qcond	76.6	78.3	58.8	67.9	53.9
Wp	0.64	0.69	0.58	0.58	0.65
Συγκέντρωση (% w/w IL)					
Xabs	92.00	91.75	91.70	91.29	88.70
Xgen	97.03	97.08	95.49	95.83	91.90

Πίνακας 16: Αποτελέσματα προσομοίωσης συστήματος ψύξης με απορρόφηση των ιοντικών υγρών με την αμμωνία αναφορικά με την απόδοση, το ενεργειακό φορτίο και τις συγκεντρώσεις

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης βρίσκονται στον πίνακα 16, σε αντιστοιχία με την προσομοίωση του Ariyadi [14].

Τα αποτελέσματα για το [bmim][BF_4] βρίσκονται σε ικανοποιητικό σημείο ταύτισης, και κάθε απόκλιση μπορεί να θεωρηθεί αποτέλεσμα του διαφορετικού προγράμματος προσομοίωσης, καθώς και της διαφοράς μεταξύ των χρησιμοποιούμενων παραμέτρων (π.χ. στην NRTL, Cp, ιξώδες κλπ). Σε κάθε περίπτωση, κρίνεται πως μπορούν ασφαλώς να θεωρηθούν αμελητέα. Όσον αφορά το ιοντικό [bmim][PF_6], παρατηρείται αρκετά μεγάλη απόκλιση μεταξύ των δύο προσομοιώσεων. Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν είναι ίδια, όπως και η εξίσωση περιγραφής της κατάστασης ισορροπίας στην υγρή φάση, η μόνη διαφορά έγκειται στην καταστατική εξίσωση που περιγράφει την αέρια φάση. Η υπόθεση αυτή αποδεικνύεται και από τον προηγούμενο πίνακα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα αυτού, παρατηρούμε πως οι αποκλείσεις είναι υψηλές μόνο στα ενεργειακά φορτία που αντιστοιχούν σε ατμώδη φάση, και δη όταν υπάρχει καθαρή αμμωνία (αφού το ιοντικό δεν ατμοποιείται).
Με δεδομένο ότι στην εργασία του Ariyadi, δεν αναφέρεται εμφανώς ποια καταστατική εξίσωση χρησιμοποιήθηκε για την ατμώδη φάση, η απόκλιση κρίνεται λογική, και μπορεί να θεωρηθεί ασφαλώς πως η προσομοίωση αποκρίνεται καλώς, με βάση τα χρησιμοποιούμενα πειραματικά δεδομένα.
Για το [hmim][BF_4] δε βρέθηκε στη βιβλιογραφία προσομοίωση, ώστε να χρησιμοποιηθεί για σύγκριση.
Η θεώρηση πως η παροχή στη διάταξη είναι καθορισμένη, δεν επηρεάζει το COP της διεργασίας, και κατά συνέπεια γενικά την απόδοσή της. Απλά, καθορίζει την τιμή των ενεργειών ανάλογα. Θα μπορούσε δηλαδή να θεωρηθεί σταθερό για παράδειγμα το ψυκτικό φορτίο, και να υπολογιστεί από το πρόγραμμα αντίστοιχα η συνολική παροχή που διέρχεται.

3.2.3.2. Παραμετρική ανάλυση της διεργασίας

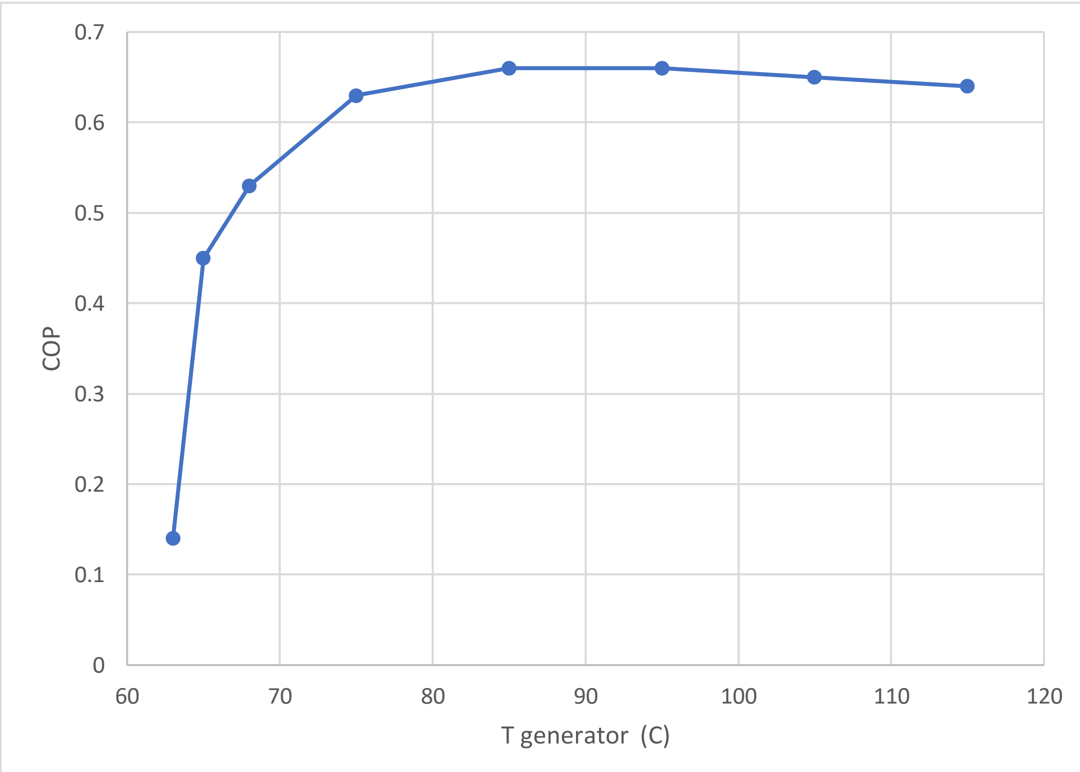
i. **Εργαζόμενο μέσο [bmim][BF_4]/NH_4**

Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση της επίδρασης ορισμένων παραμέτρων του συστήματος, έχοντας ως βάση τις τιμές του πίνακα 15. Ο όρος συνολική παροχή αναφέρεται στην ροή μάζας του ρεύματος τροφοδοσίας του δοχείου εκτόνωσης. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε και για τα τρία συστήματα που περιέχουν ιοντικά υγρά.

Επίδραση της θερμοκρασίας του δοχείου εκτόνωσης

Όπως αναφέρθηκε, στην ανάλυση του συστήματος ιοντικών υγρών με την αμμωνία, ως θερμοκρασία του Generator ορίζεται η θερμοκρασία που έχει το ρεύμα του πυθμένα της αποστακτικής στήλης. Όμως, επειδή στη διάταξη αυτή αντί της αποστακτικής στήλης χρησιμοποιείται δοχείο διαχωρισμού flash, η θερμοκρασία του αναγεννητή ταυτίζεται με τη θερμοκρασία και του ρεύματος κορυφής. Υπενθυμίζονται οι υπόλοιπες συνθήκες, οι οποίες για την συγκεκριμένη ανάλυση θεωρούνται σταθερές. T_{ABS}=30 ^oC, T_{COND} =30 ^oC, T_{EVAP} =5 ^oC και ε_{SHX}=0,8, καθώς και συνολική παροχή πυκνού ίση με 1 kg/s.
Εν γένει, οι θερμοκρασίες διαχωρισμού που χρησιμοποιούνται για τα ιοντικά υγρά δεν είναι ιδιαίτερα ψηλές, καθώς η αμελητέα τάση ατμών των ιοντικών κάνουν τον διαχωρισμό ιδιαίτερα εύκολο. Από την παραμετρική ανάλυση της θερμοκρασίας διαχωρισμού, παρατηρήθηκε πως ο διαχωρισμός είναι δυνατός μόνο για θερμοκρασίες άνω των 63 ^oC. Η τιμή αυτή είναι χαρακτηριστική του ζευγαριού

συστατικών που χρησιμοποιούνται. Εν γένει, για ένα σύστημα ιοντικού υγρού – αμμωνίας, η τιμή αυτή κυμαίνεται από 62 μέχρι 65 ^oC [14]. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα των COP, f, R συναρτήσει της θερμοκρασίας διαχωρισμού.

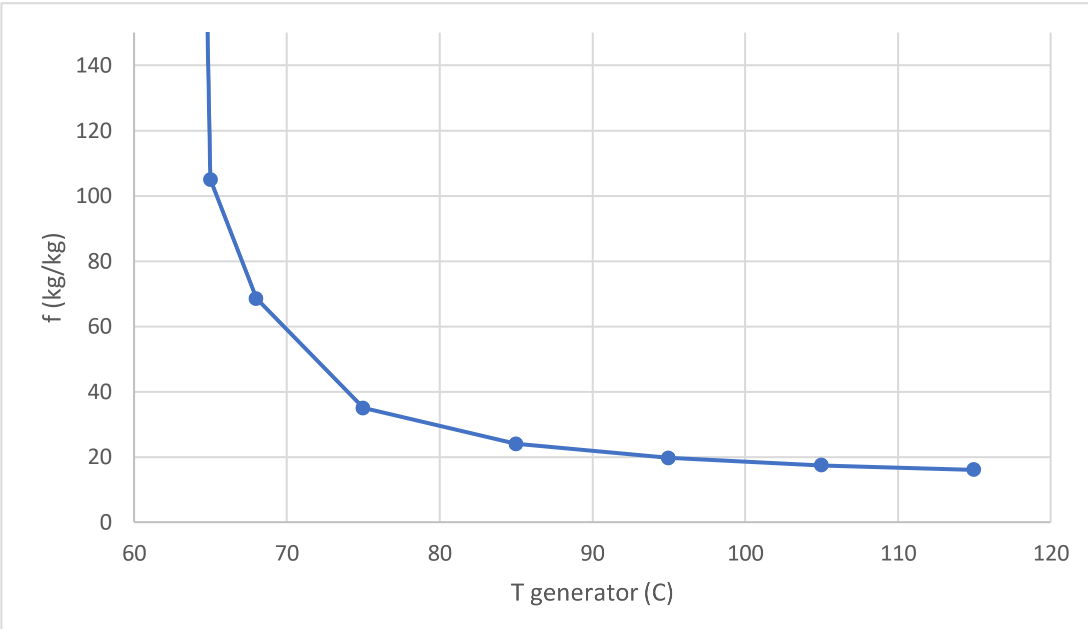


Διάγραμμα 13:Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του αναγεννητή στον COP για το σύστημα [bmim][BF4]/NH3

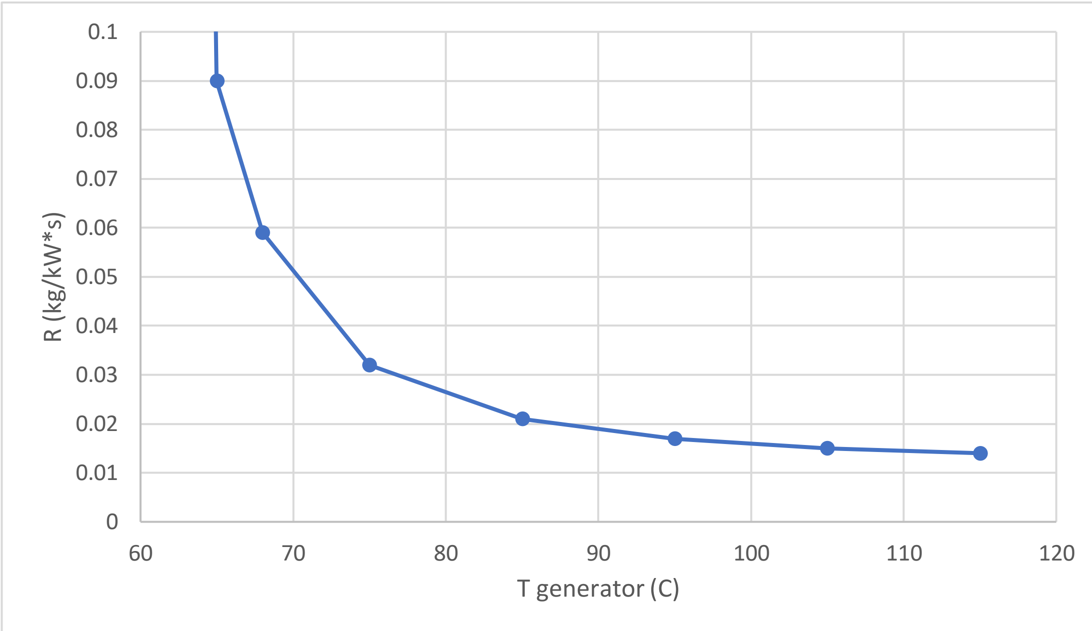
Όπως συμπεραίνεται από το διάγραμμα 13, το COP αυξάνεται με την αύξηση για θερμοκρασίες μικρότερες των 90 ^oC. Από εκείνο το σημείο και μετά παρατηρείται στασιμότητα, η οποία σε υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγεί σε μικρή μείωση.

Όσον αφορά το τμήμα της αύξησης του COP, μέχρι τους 75 ^oC, η αύξηση είναι απότομη, ενώ στη συνέχεια ο ρυθμός της μειώνεται, μέχρι που μηδενίζεται. Τέλος, παρατηρείται πως στην ελάχιστη δυνατή θερμοκρασία (63 ^oC) ο συντελεστής COP είναι απαγορευτικά μικρός, καθώς παίρνει τιμή λίγο μεγαλύτερη του 0,1. Συμπεραίνουμε επομένως πως, αναφορικά με θερμοκρασίες μικρότερες της βέλτιστης, όσο μικρότερη η θερμοκρασία τόσο πιο δύσκολα πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των δύο συστατικών. Για θερμοκρασίες ανώτερες της βέλτιστης, το COP διατηρείται στα ίδια επίπεδα, παρουσιάζοντας, όπως αναφέρθηκε, μικρή μείωση. Η μέγιστη τιμή στις δεδομένες συνθήκες παρατηρήθηκε σε θερμοκρασίες παραπλήσιες των 85 ^oC, όπου έφτασε το 0,66. Η θερμοκρασία αυτή θεωρείται και η βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας του αναγεννητή (Optimum Generator Temperature –OGT).

Στην συνέχεια βρίσκονται τα διαγράμματα (14-15) που απεικονίζουν την εξάρτηση από τη μεταβολή της θερμοκρασίας διαχωρισμού του circulation ratio f και του R. Είναι εμφανές πως τα διαγράμματα έχουν παρόμοια μορφή, για αυτό το λόγο και μελετώνται παράλληλα. Στην περίπτωση αυτή, παρατηρείται μείωση τους με τη μείωση της θερμοκρασίας του αναγεννητή.



Διάγραμμα 14: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του αναγεννητή στο λόγο κυκλοφορίας για το σύστημα [bmim][BF4]/NH3



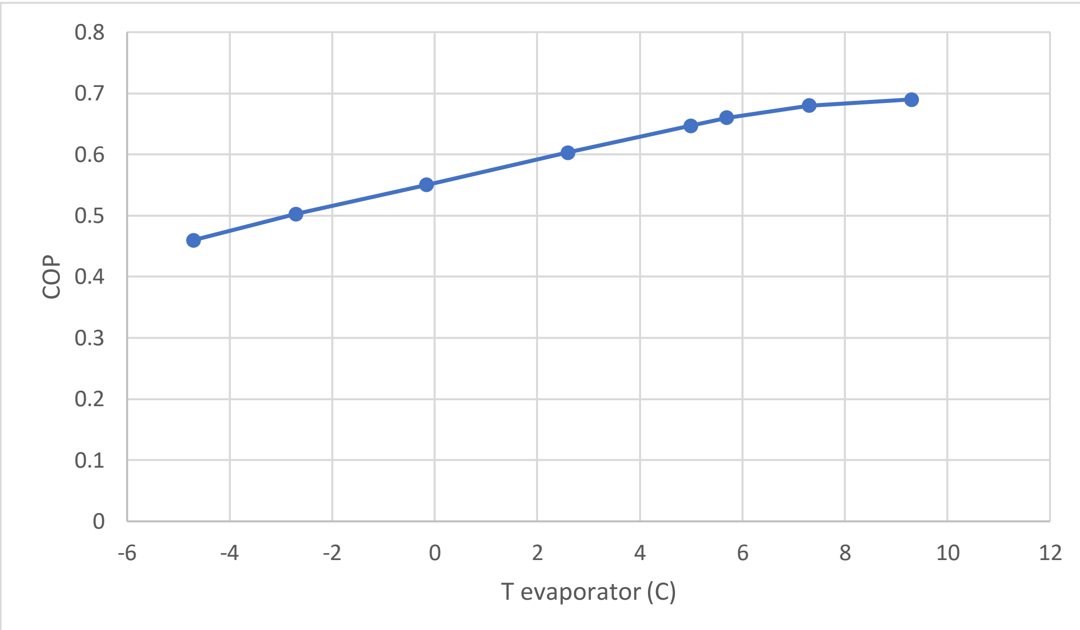
Διάγραμμα 15: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του αναγεννητή στον λόγο R για το σύστημα [bmim][BF4]/NH3

Αρχικά, παρατηρείται και πάλι πολύ υψηλός ρυθμός μείωσης για θερμοκρασίες πολύ κοντινές της ελάχιστης δυνατής θερμοκρασίας διαχωρισμού. Συγκεκριμένα, κοντά στους 63 ^oC η τιμές των δύο αυτών παραμέτρων είναι ιδιαίτερα υψηλές, τόσο που η απεικόνιση τους στο διάγραμμα κρίνεται ανούσια. Αρκεί να αναφερθεί πως για θερμοκρασία ίση με 63 ^oC, f=591,3 kg/kg και R=0,513 kg/kWs. Όπως και στο διάγραμμα του COP, μέχρι τους 75 ^oC παρατηρείται αισθητή μείωση, ενώ μετά ο ρυθμός μειώνεται, χωρίς όμως να δείχνει πως μηδενίζεται, ή να αντιστρέφεται η φορά του, όπως στην περίπτωση του COP. Υπενθυμίζεται πως οι τιμές των f και R είναι αρκετά χαμηλές, λόγω της διαλυτότητας μεταξύ ιοντικού και αμμωνίας. Στην OGT (85 ^oC) οι τιμές των f και R είναι 24 kg/kg και 0,021 kg/kWs αντίστοιχα.

Επίδραση της θερμοκρασίας του Εξατμιστήρα

Η θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το ρεύμα μετά την έξοδο από τον εξατμιστήρα, έχει ιδιαίτερη σημασία. Αρχικά, εν μέρει καθορίζει τη θερμοκρασία στην οποία θα βρίσκεται το θερμό ρεύμα, μετά την ψύξη του (καθορίζεται επίσης και από τις ροές μάζας, και τον λόγο των Cp των δύο ρευμάτων). Επίσης, η τιμή της θερμοκρασίας αυτής συμβάλλει κατά μεγάλο βαθμό στο COP. Επίσης, μεταβάλλει και τα f και R. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε ένα εύρος από -5 έως 10 ^oC, ενώ υπολογίστηκαν και οι τιμές για T_{EVAP}= -15 ^oC, όμως η απόδοση είναι ιδιαίτερα χαμηλή συγκριτικά με τις υπόλοιπες τιμές, για αυτό και δεν συμπεριλήφθηκε στο διάγραμμα. Συγκεκριμένα, το COP βρέθηκε ίσο με 0,02, ενώ για

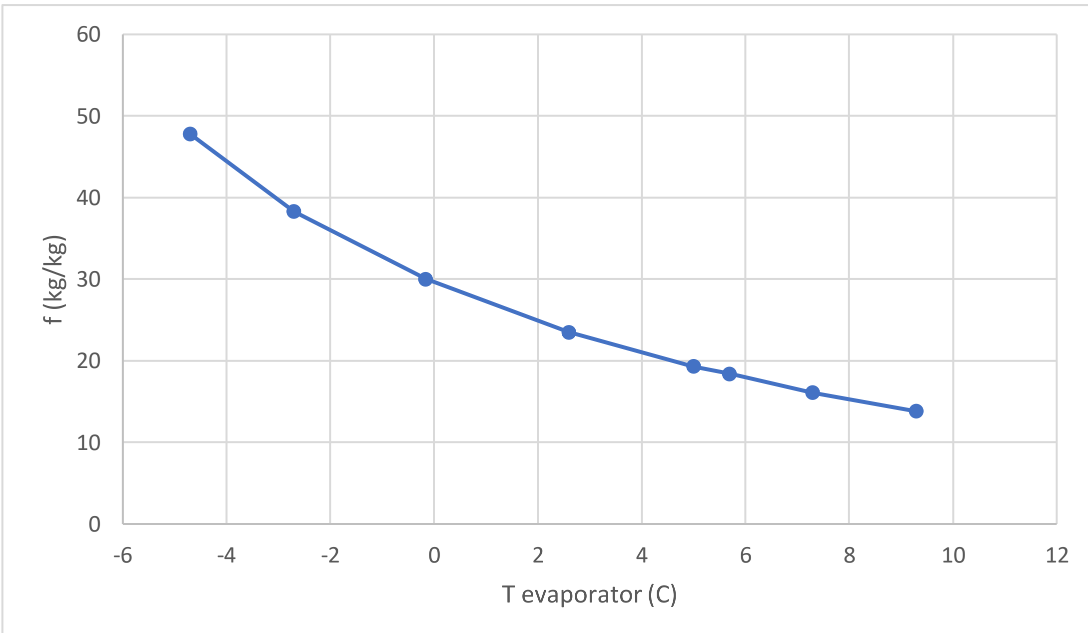
τις θερμοκρασίες της μελέτης η ελάχιστη τιμή είναι μεγαλύτερη από 0,4. Το ίδιο ισχύει και για τις τιμές και των f και R, απλά σε αυτή την περίπτωση οι τιμές ήταν ιδιαίτερα ψηλές. Αναφορικά, για T_{EVAP} = -15 ^oC, f = 3165 kg/kg, R = 2,8 kg/kWs, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 16, είναι κατά πολύ μεγαλύτερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες για το εύρος που πραγματοποιείται η ανάλυση.
Όπως και προηγουμένως, οι υπόλοιπες συνθήκες θεωρούνται σταθερές.



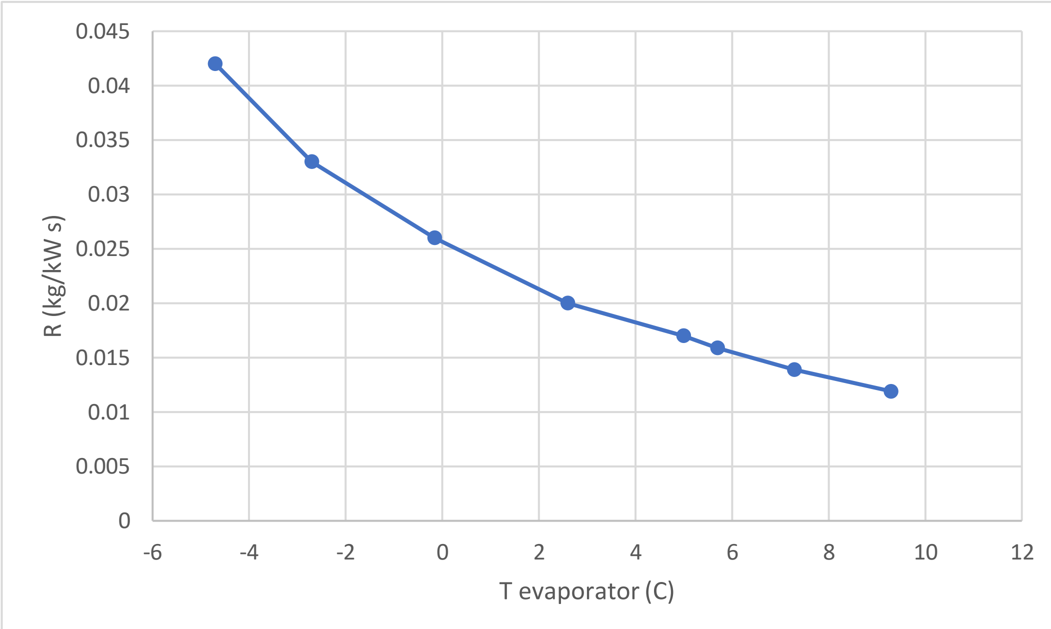
Διάγραμμα 16: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα στον COP για το σύστημα [bmim][BF4]/NH3

Στο διάγραμμα 16 απεικονίζεται η εξάρτηση του COP από τη μεταβολή της θερμοκρασίας του ρεύματος εξόδου από τον εξατμιστήρα. Παρατηρείται αύξηση σχεδόν σταθερού ρυθμού του COP με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό είναι κάτι αναμενόμενο, καθώς όσο πιο μεγάλη η θερμοκρασιακή μεταβολή που ζητείται να επιτευχθεί από το σύστημα, τόσο μεγαλύτερη η ποσότητα ενέργειας που απαιτείται (ή αποβάλλεται αντίστοιχα), δεδομένης της σταθερής ροής μάζας στο σύστημα. Προφανώς η μέγιστη τιμή του COP επιτυγχάνεται στη μεγαλύτερη θερμοκρασία που μελετήθηκε. Όμως, η μελέτη υψηλότερων θερμοκρασιών είναι ανούσια, καθώς το θερμό ρεύμα δε θα είναι δυνατόν να ψυχθεί σε ικανοποιητικά χαμηλές θερμοκρασίες, αν η τελική θερμοκρασία του ψυχρού είναι υψηλή. Η μέγιστη τιμή του COP που επιτεύχθηκε είναι 0,7, για θερμοκρασία κοντά στους 10 ^oC.
Όπως και προηγουμένως, τα διαγράμματα 17-18 που περιγράφουν την εξάρτηση του f και του R από τη θερμοκρασία εξόδου του θερμού ρεύματος από τον εξατμιστήρα θα σχολιαστούν παράλληλα, καθώς η μορφή τους είναι παραπλήσια. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται μείωση. Αυτό

σημαίνει πως, στην περίπτωση του circulation ratio απαιτείται μεγαλύτερη αναλογία του πυκνού διαλύματος ως προς το ψυκτικό, ώστε να επιτευχθεί χαμηλή θερμοκρασία, και στην περίπτωση του R, πως χαμηλή θερμοκρασία σημαίνει μεγαλύτερη ανάγκη μεταφοράς ενέργειας από το πυκνό διάλυμα, ώστε να αποδοθεί ως ψυκτικό φορτίο. Και στις δύο περιπτώσεις, όπως και στην περίπτωση του COP, τα συμπεράσματα έχουν έναν κοινό παρανομαστή, που είναι η αυξανόμενη δυσκολία για το σύστημα, όταν απαιτείται χαμηλότερη θερμοκρασία ψύξης.



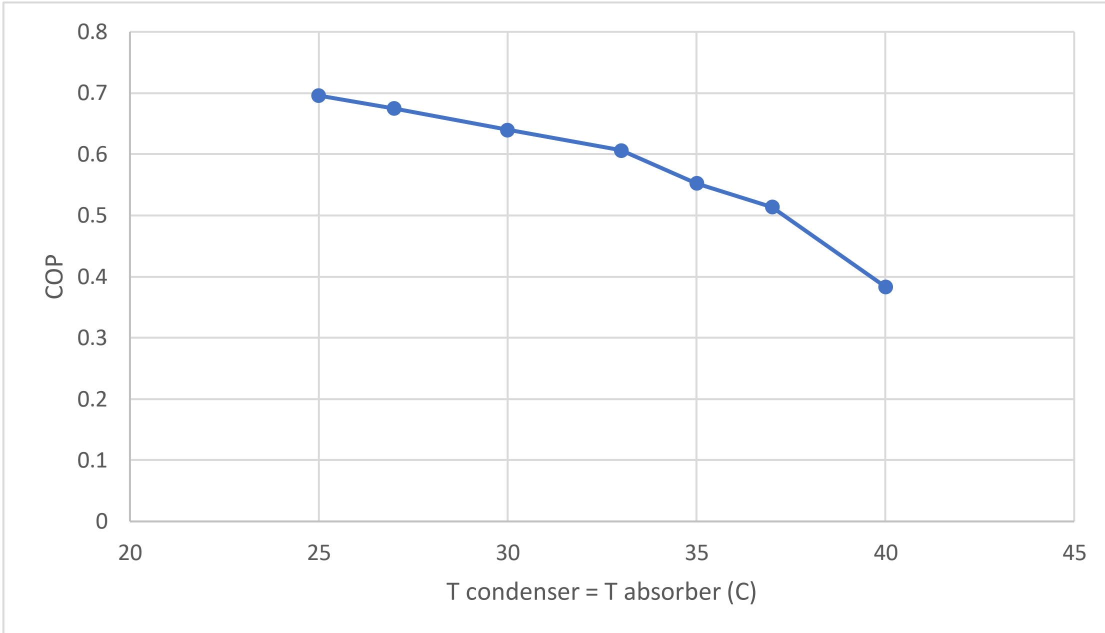
Διάγραμμα 17: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα στον λόγο κυκλοφορίας για το σύστημα [bmim][BF4]/NH3



Διάγραμμα 18: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα στον λόγο R για το σύστημα [bmim][BF4]/NH3

Επίδραση της θερμοκρασίας των Συμπυκνωτή και Απορροφητή

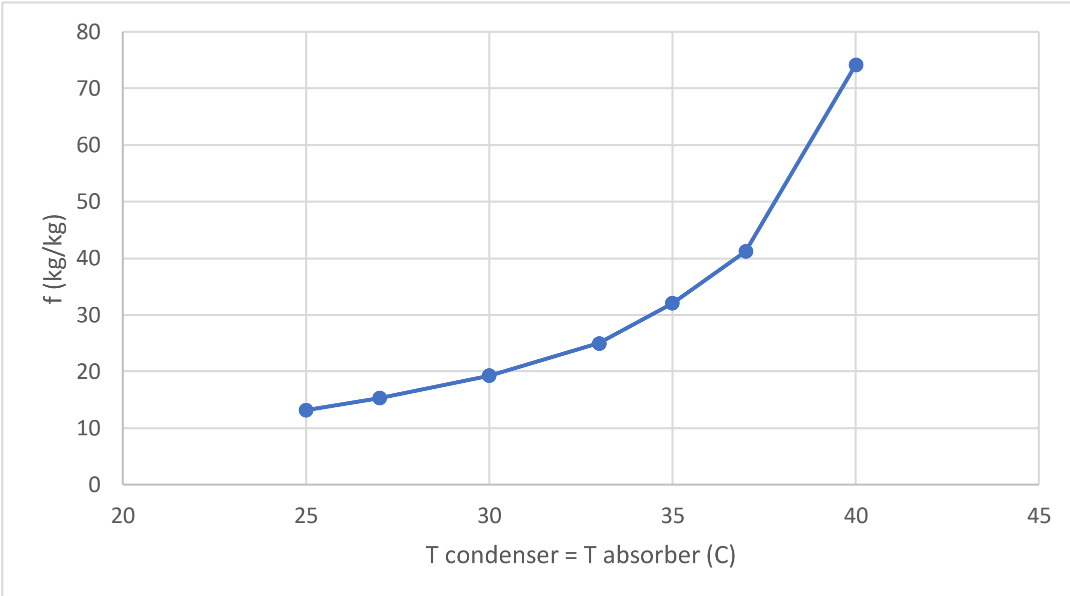
Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της ταυτόχρονης μεταβολής των θερμοκρασιών του συμπυκνωτήρα και του απορροφητή. Οι θερμοκρασίες αυτές στα συστήματα ψύξης συνήθως θεωρούνται ίσες, για αυτό το λόγο και θα λογισθούν ως ίσες και στην παρούσα ανάλυση. Το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε είναι από 25 έως 40 ^{o}C. Από τα διαγράμματα που βρίσκονται παρακάτω, παρατηρείται μείωση της του COP και αύξηση των f και R, με την ταυτόχρονη αύξηση των δύο θερμοκρασιών. Οι υπόλοιπες συνθήκες είναι σταθερές.



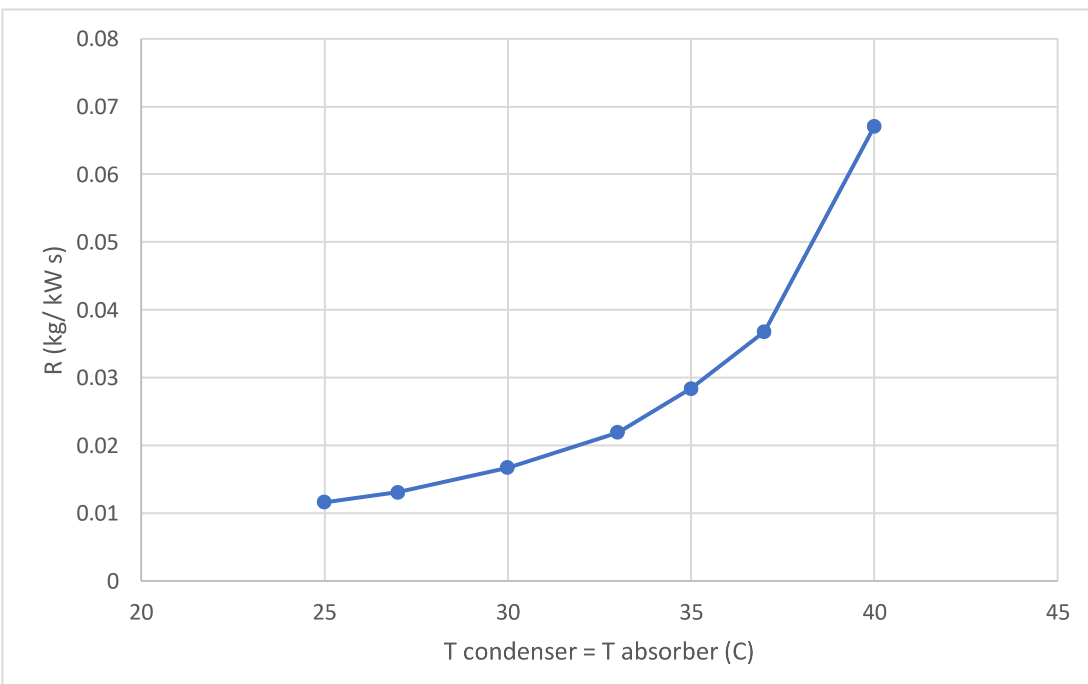
Διάγραμμα 19: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον COP για το σύστημα [bmim][BF4]/NH3

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 19, όπου παρουσιάζεται η μεταβολή του COP συναρτήσει της θερμοκρασίας των απορροφητή και συμπυκνωτήρα, με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται ο COP. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως η θερμοκρασιακή μεταβολή του ρεύματος από την έξοδο του συμπυκνωτήρα μέχρι την έξοδο του εξατμιστήρα είναι μεγαλύτερη. Αυτό, οδηγεί σε ανάγκη για υψηλότερο φορτίο εναλλαγής θερμότητας, που στην προκειμένη περίπτωση ταυτίζεται με το ψυκτικό φορτίο της διεργασίας. Η μέγιστη τιμή του COP είναι 0,7, και παρατηρείται για θερμοκρασία ίση με 25 ^{o}C.

Η τιμή των f και R αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας(διαγράμματα 20-21). Αυτό, έρχεται σε αντίθεση με τις άλλες δύο περιπτώσεις, όπου η αύξηση των αντίστοιχων θερμοκρασιών οδηγούσε σε μείωση των f και R. Τα αντίστοιχα διαγράμματα βρίσκονται παρακάτω. Η βέλτιστη τιμή της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα και απορροφητή, στο εύρος που μελετήθηκε είναι οι 25 ^{o}C, συμπέρασμα που προκύπτει και από τα τρία διαγράμματα. Όμως, η περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας μετά τον συμπυκνωτήρα δεν πραγματοποιείται εύκολα, καθώς το ρεύμα βρίσκεται στους 100 ^{o}C πριν την είσοδο του στον συμπυκνωτήρα, οπότε η ψύξη του σε θερμοκρασίες κάτω των 25-20 ^{o}C θα είναι αρκετά απαιτητικές. Συνήθως, η θερμοκρασία που επιλέγεται είναι κοντά στους 30 ^{o}C.



Διάγραμμα 20: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον λόγο κυκλοφορίας για το σύστημα [bmim][BF4]/NH3



Διάγραμμα 21: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον λόγο R για το σύστημα [bmim][BF4]/NH3

Σχέση μεταξύ της ροής του πυκνού διαλύματος του ψυκτικού φορτίου

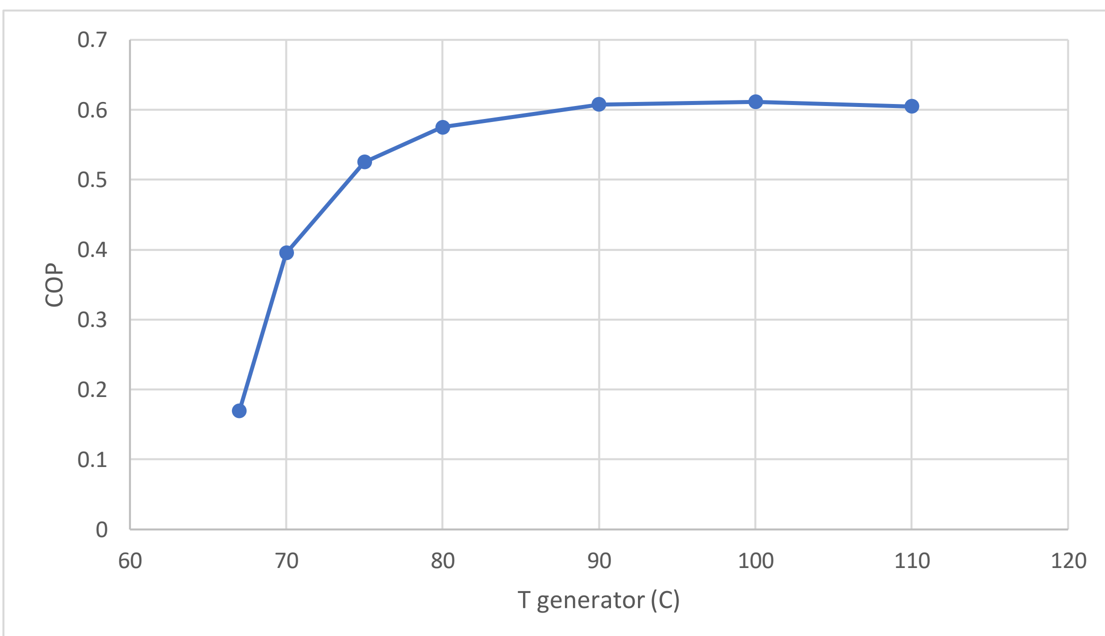
Η ροή μάζας του πυκνού διαλύματος που διέρχεται μέσα στη διάταξη συνδέεται άμεσα με το αποδιδόμενο ψυκτικό φορτίο. Πιο συγκεκριμένα, αύξηση της ροής του διαλύματος, για σταθερές συνθήκες λειτουργίας των επιμέρους στοιχείων της ψυκτικής μηχανής, δηλαδή των θερμοκρασιών και πιέσεων λειτουργίας, έχει ως αποτέλεσμα την ανάλογη αύξηση όλων των μαζικών ροών, αλλά και των ενεργειακών φορτίων. Συνεπώς, οι παράμετροι που καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της ψυκτικής μηχανής, δηλαδή τα COP, f και R παραμένουν αμετάβλητα, καθώς αποτελούν λόγους ενεργειακών φορτίων και μαζικών παροχών. Έτσι, ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες, μπορεί να οριστεί οποιαδήποτε τιμή από οποιοδήποτε εκ των δύο μεγεθών, και να υπολογιστούν οι υπόλοιπες συνθήκες.

ii. Εργαζόμενο μέσο [bmim][PF6]/NH3

Πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση του συστήματος [bmim][PF6], υπό τις ίδιες συνθήκες με την προηγούμενη ανάλυση, και στο παρόν κεφάλαιο θα παρατεθούν και θα αναλυθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν. Υπενθυμίζονται οι υπόλοιπες συνθήκες, οι οποίες για την συγκεκριμένη ανάλυση θεωρούνται σταθερές, και βρίσκονται στον πίνακα 15.

Επίδραση της θερμοκρασίας του δοχείου εκτόνωσης

Αρχικά, έγινε ανάλυση αναφορικά με τη θερμοκρασία διαχωρισμού στο δοχείο flash, και το διάγραμμα της εξάρτησης του COP από τη συγκεκριμένη θερμοκρασία βρίσκεται παρακάτω.

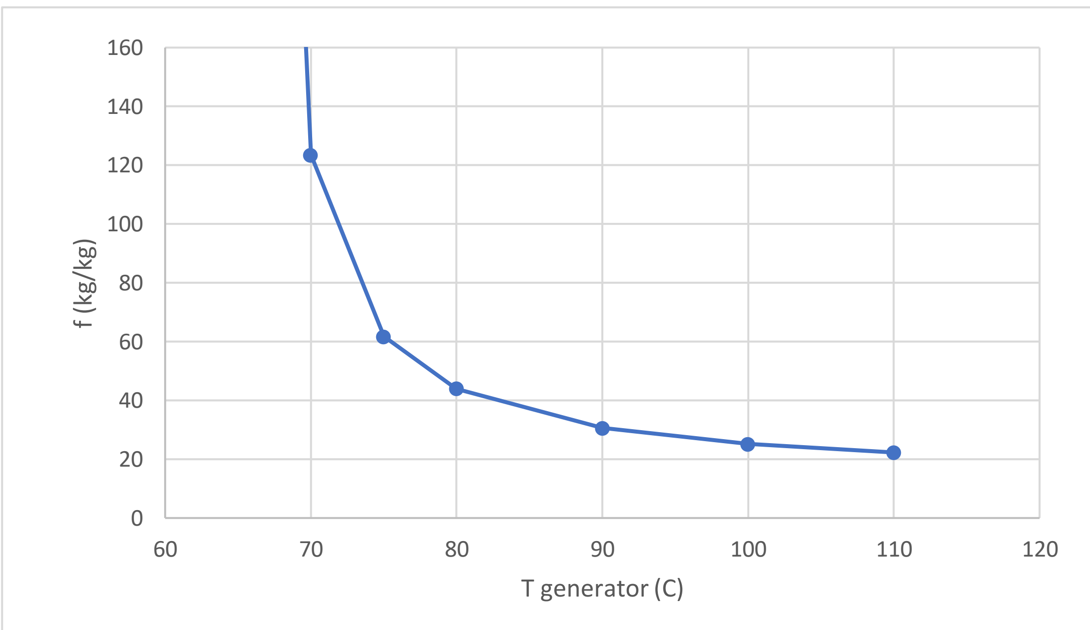


Διάγραμμα 22: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του αναγεννητή στον COP για το σύστημα [bmim][PF6]/NH3

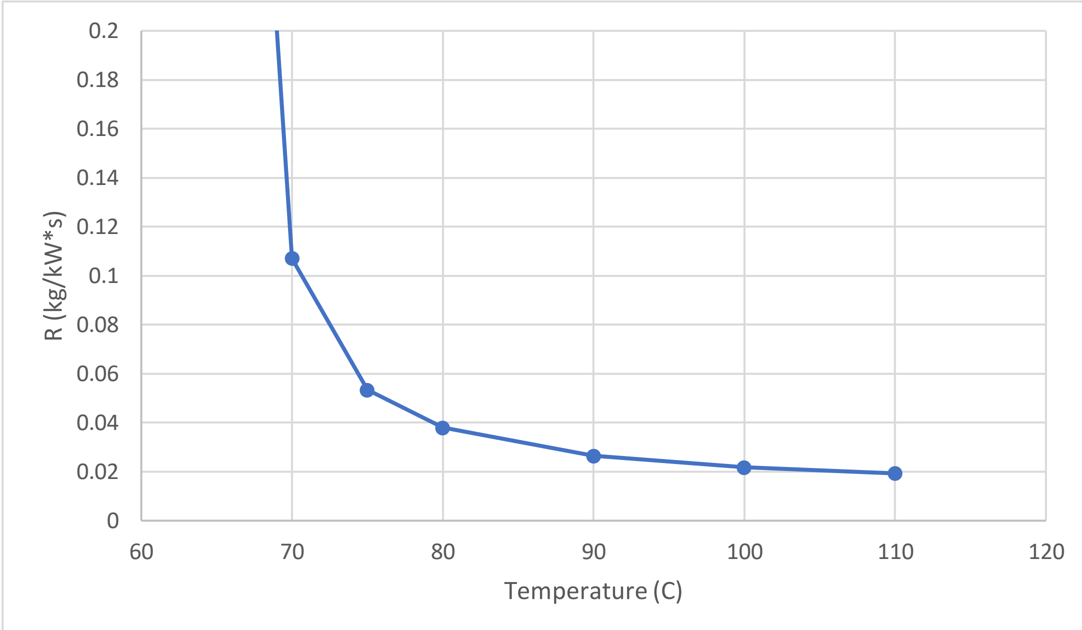
Όπως συμπεραίνεται από το διάγραμμα 22, το COP αυξάνεται με την αύξηση για θερμοκρασίες μικρότερες των 90 ^oC. Από εκείνο το σημείο και μετά παρατηρείται στασιμότητα, η οποία σε υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγεί σε μικρή μείωση. Η μέγιστη τιμή στις δεδομένες συνθήκες παρατηρήθηκε σε θερμοκρασίες παραπλήσιες των 100 ^oC, όπου έφτασε το 0,61. Η θερμοκρασία αυτή θεωρείται και η βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας του generator (Optimum Generator Temperature – OGT).

Όσον αφορά το τμήμα της αύξησης του COP, μέχρι τους 80 ^oC, η αύξηση είναι απότομη, ενώ στη συνέχεια ο ρυθμός της μειώνεται (μέχρι τους 90^oC), μέχρι που μηδενίζεται. Τέλος, παρατηρείται πως στην ελάχιστη δυνατή θερμοκρασία (67 ^oC) ο συντελεστής COP είναι πολύ μικρός, καθώς φτάνει το 0,17. Συμπεραίνουμε επομένως πως, αναφορικά με θερμοκρασίες μικρότερες της βέλτιστης, όσο μικρότερη η θερμοκρασία τόσο πιο δύσκολα πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των δύο συστατικών. Για θερμοκρασίες ανώτερες της βέλτιστης, το COP διατηρείται στα ίδια επίπεδα, παρουσιάζοντας, όπως αναφέρθηκε, μικρή μείωση.

Στην συνέχεια βρίσκονται τα διαγράμματα 23-24 που απεικονίζουν την εξάρτηση από τη μεταβολή της θερμοκρασίας διαχωρισμού του circulation ratio f και του R.



Διάγραμμα 23: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του αναγεννητή στον λόγο κυκλοφορίας για το σύστημα [bmim][PF6]/NH3

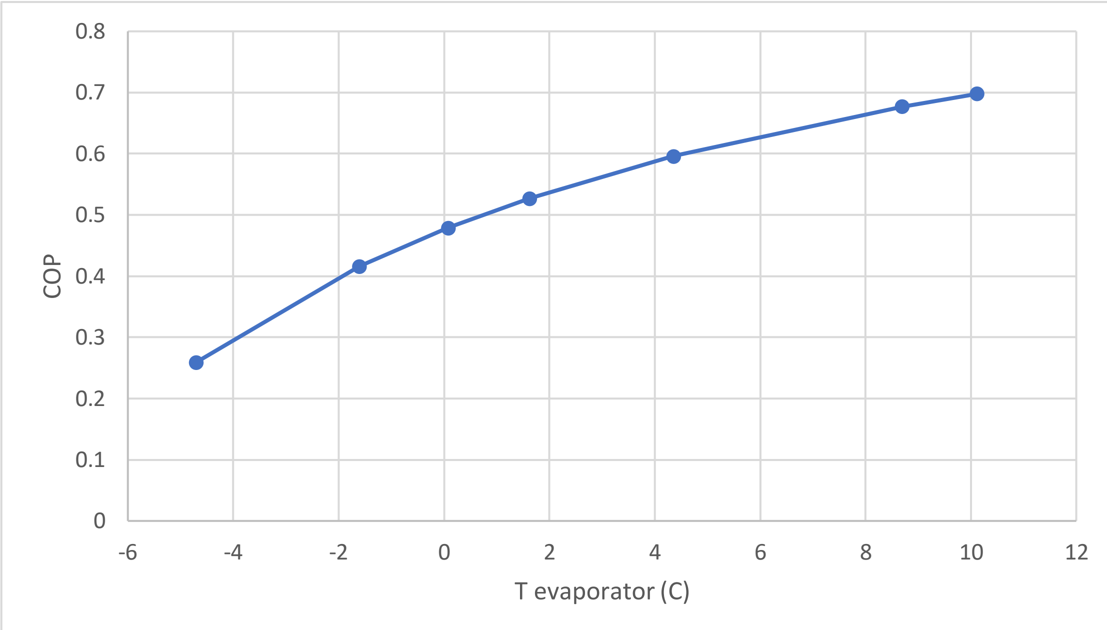


Διάγραμμα 24: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του αναγεννητή στον λόγο R για το σύστημα [bmim][PF6]/NH3

Αρχικά, παρατηρείται και πάλι πολύ υψηλός ρυθμός μείωσης για θερμοκρασίες πολύ κοντινές της ελάχιστης δυνατής θερμοκρασίας διαχωρισμού. Συγκεκριμένα, κοντά στους 67 ^oC η τιμές των δύο αυτών παραμέτρων είναι ιδιαίτερα υψηλές, σε βαθμό που η απεικόνιση τους στο διάγραμμα κρίνεται ανούσια. Όπως και στο διάγραμμα του COP, μέχρι τους 85 ^oC παρατηρείται αισθητή μείωση, ενώ μετά ο ρυθμός μειώνεται. Στην OGT (100 ^oC) οι τιμές των f και R είναι 25,18 kg/kg και 0,0218 kg/kW*s αντίστοιχα.

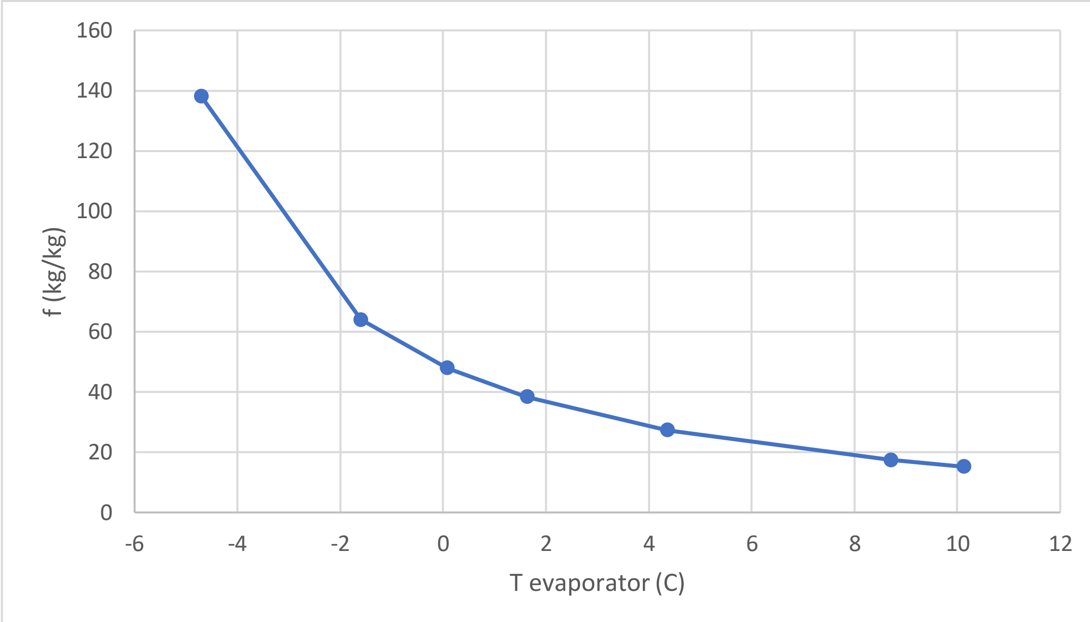
Επίδραση της θερμοκρασίας του Εξατμιστήρα

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε και πάλι σε εύρος από -5 έως 10 ^oC, ενώ υπολογίστηκαν και οι τιμές για T_{EVAP}= -15 ^oC. Αυτό όμως, δεν κατέστη δυνατό, καθώς απαιτείται η τροφοδοσία του δοχείου flash να είναι ανώτερη του 95% σε ιοντικό υγρό. Τόσο χαμηλή θερμοκρασία επιτεύχθηκε μόνο με μείωση της θερμοκρασίας του απορροφητή, και αύξηση της θερμοκρασίας στον αναγεννητή, για να διευκολυνθεί ο διαχωρισμός. Συγκεκριμένα, για Tabs = 13 ^oC και Tgen=130 ^oC, το COP βρέθηκε ίσο με 0,25, ενώ οι τιμές και των f και R ήταν 85,56kg/kg και 0,0769kg/kWs αντίστοιχα. Όπως και προηγουμένως, οι υπόλοιπες συνθήκες της ανάλυσης θεωρούνται σταθερές.

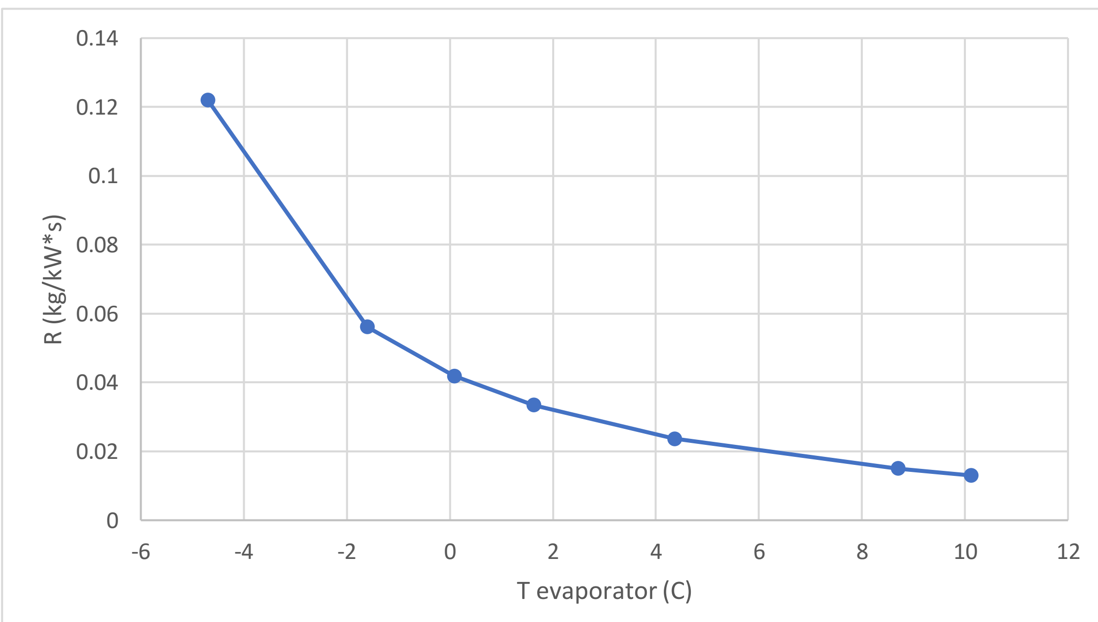


Διάγραμμα 25: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα στον COP για το σύστημα [bmim][PF6]/NH3

Στο διάγραμμα 25 απεικονίζεται η εξάρτηση του COP από τη μεταβολή της θερμοκρασίας του ρεύματος εξόδου από τον εξατμιστήρα. Παρατηρείται αύξηση του COP με την αύξηση της θερμοκρασίας και η μέγιστη τιμή του COP επιτυγχάνεται στη υψηλότερη θερμοκρασία που μελετήθηκε. Η μελέτη υψηλότερων θερμοκρασιών είναι ανούσια, καθώς το θερμό ρεύμα δε θα είναι δυνατόν να ψυχθεί σε ικανοποιητικά χαμηλές θερμοκρασίες, αν η τελική θερμοκρασία του ψυχρού είναι υψηλή. Η μέγιστη τιμή του COP που επιτεύχθηκε είναι 0,7, για θερμοκρασία κοντά στους 10 ^{o}C.



Διάγραμμα 26: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα στον λόγο κυκλοφορίας για το σύστημα [bmim][PF6]/NH3

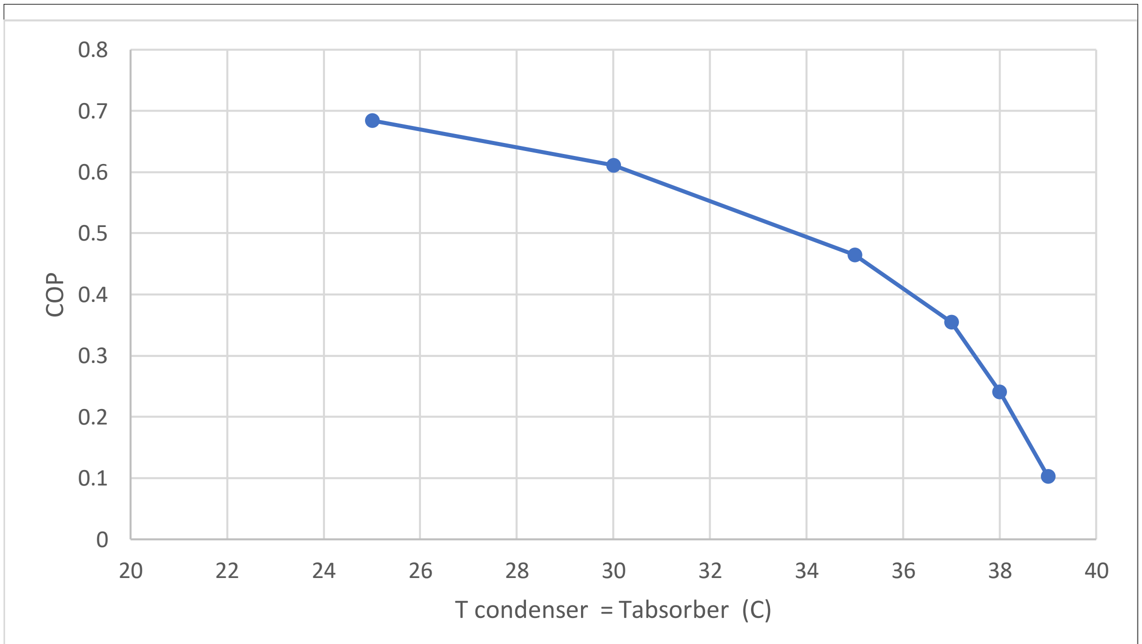


Διάγραμμα 27: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα στον λόγο R για το σύστημα [bmim][PF6]/NH3

Όπως και προηγουμένως, με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται μείωση σταθερού ρυθμού των f και R. Αυτό σημαίνει πως, στην περίπτωση του circulation ratio απαιτείται μεγαλύτερη αναλογία του πυκνού διαλύματος ως προς το ψυκτικό, ώστε να επιτευχθεί χαμηλή θερμοκρασία, και στην περίπτωση του R, πως χαμηλή θερμοκρασία σημαίνει μεγαλύτερη ανάγκη μεταφοράς ενέργειας από το πυκνό διάλυμα, ώστε να αποδοθεί ως ψυκτικό φορτίο.

Επίδραση της θερμοκρασίας των Συμπυκνωτή και Απορροφητή

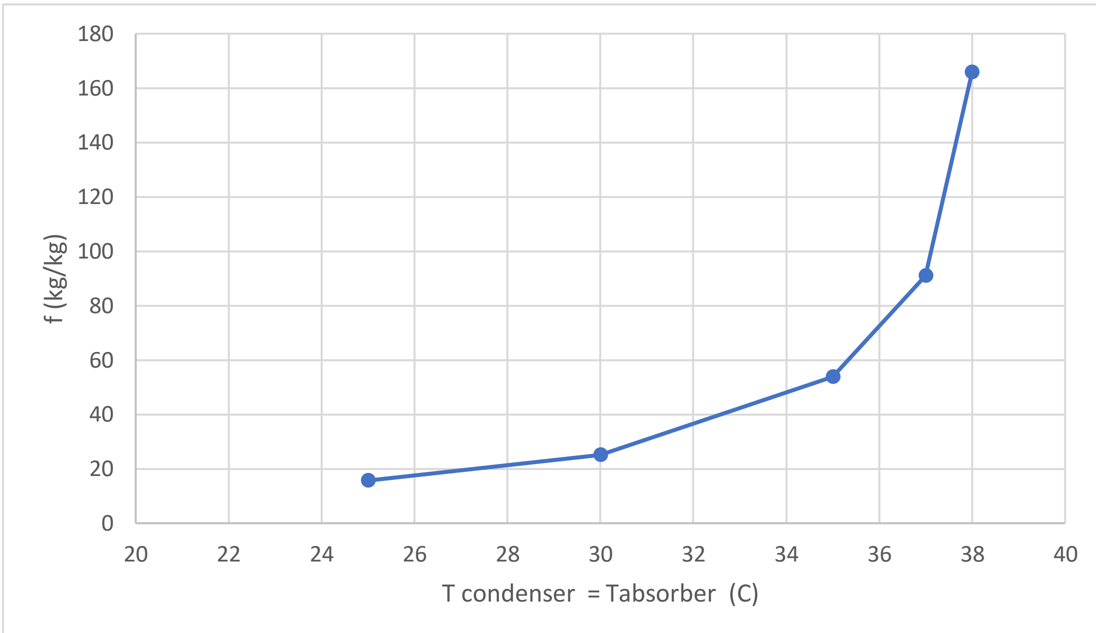
Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της ταυτόχρονης μεταβολής των θερμοκρασιών του συμπυκνωτήρα και του απορροφητή. Το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε είναι από 25 έως 39 ^oC. Από τα διαγράμματα που βρίσκονται παρακάτω, παρατηρείται μείωση της του COP και αύξηση των f και R, με την ταυτόχρονη αύξηση των δύο θερμοκρασιών. Με τις δεδομένες συνθήκες η μέγιστη θερμοκρασία για την οποία ήταν δυνατή η εύρεση λύσης είναι 39^oC. Οι υπόλοιπες συνθήκες είναι σταθερές.



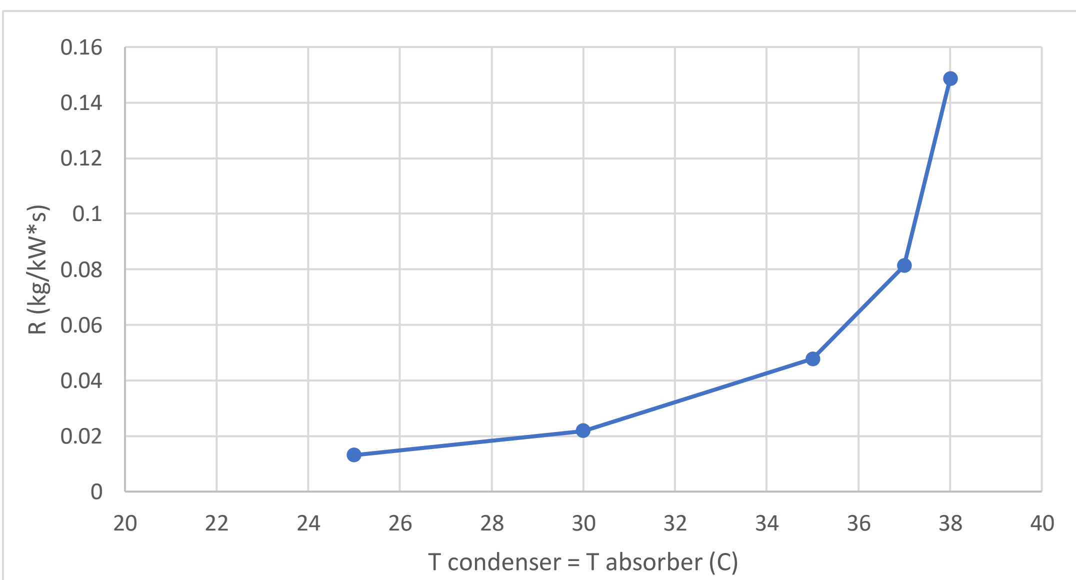
Διάγραμμα 28: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον COP για το σύστημα [bmim][PF6]/NH3

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 28, με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται το COP. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως η θερμοκρασιακή μεταβολή του ρεύματος από την έξοδο του συμπυκνωτήρα μέχρι την έξοδο του εξατμιστήρα είναι μεγαλύτερη. Αυτό, οδηγεί σε ανάγκη για υψηλότερο φορτίο εναλλαγής θερμότητας, που στην προκειμένη περίπτωση ταυτίζεται με το ψυκτικό φορτίο της διεργασίας. Η μέγιστη τιμή του COP είναι 0,68, και παρατηρείται για θερμοκρασία ίση με 25^oC.

Από τα διαγράμματα 29-30 των f και R που ακολουθούν, παρατηρείται πως η ελάχιστη τιμή του f (και του R) επιτυγχάνεται για θερμοκρασία 25^{o}C, και αυτή θα θεωρηθεί η βέλτιστη τιμή της. Όμως, όπως εξηγήθηκε και προηγουμένως, η θερμοκρασία που επιλέγεται είναι συνήθως οι 30^{o}C.



Διάγραμμα 29: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον λόγο κυκλοφορίας για το σύστημα [bmim][PF6]/NH3



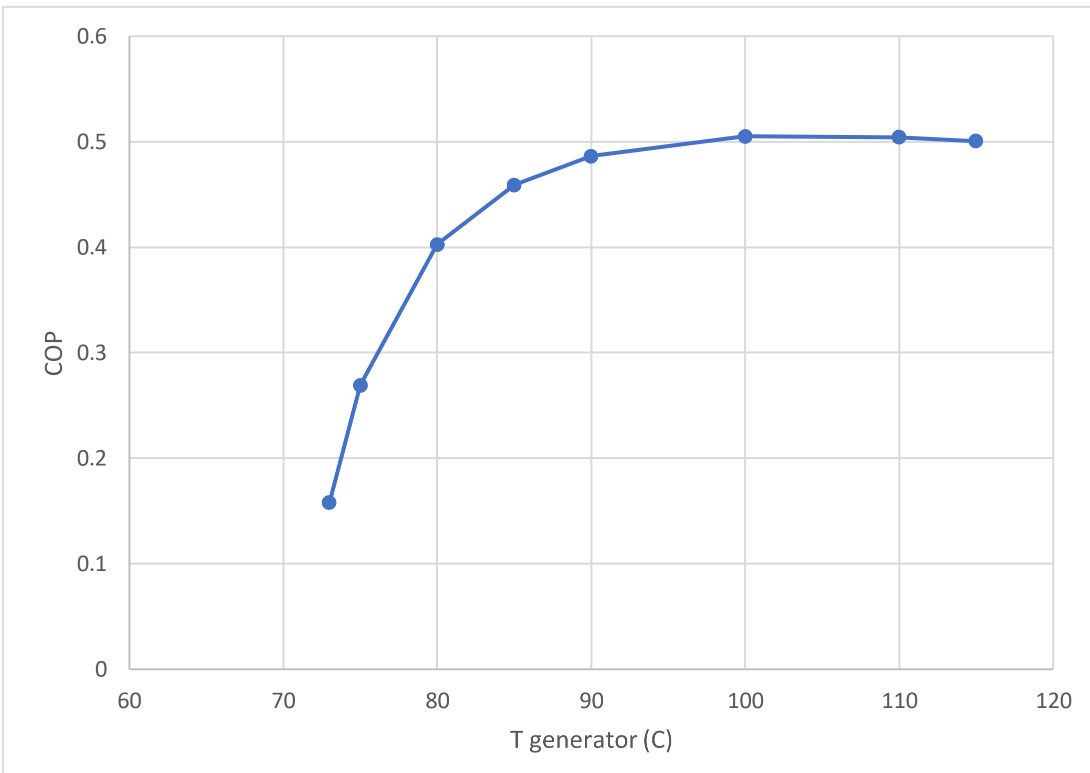
Διάγραμμα 30: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον λόγο R για το σύστημα [bmim][PF6]/NH3

iii. Εργαζόμενο μέσο [hmim][BF4]/NH3

Πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση του συστήματος [hmim][BF4] και στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται και αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν. Υπενθυμίζονται οι υπόλοιπες συνθήκες, οι οποίες για την συγκεκριμένη ανάλυση θεωρούνται σταθερές, και βρίσκονται στον πίνακα 15. .

Επίδραση της θερμοκρασίας του δοχείου εκτόνωσης

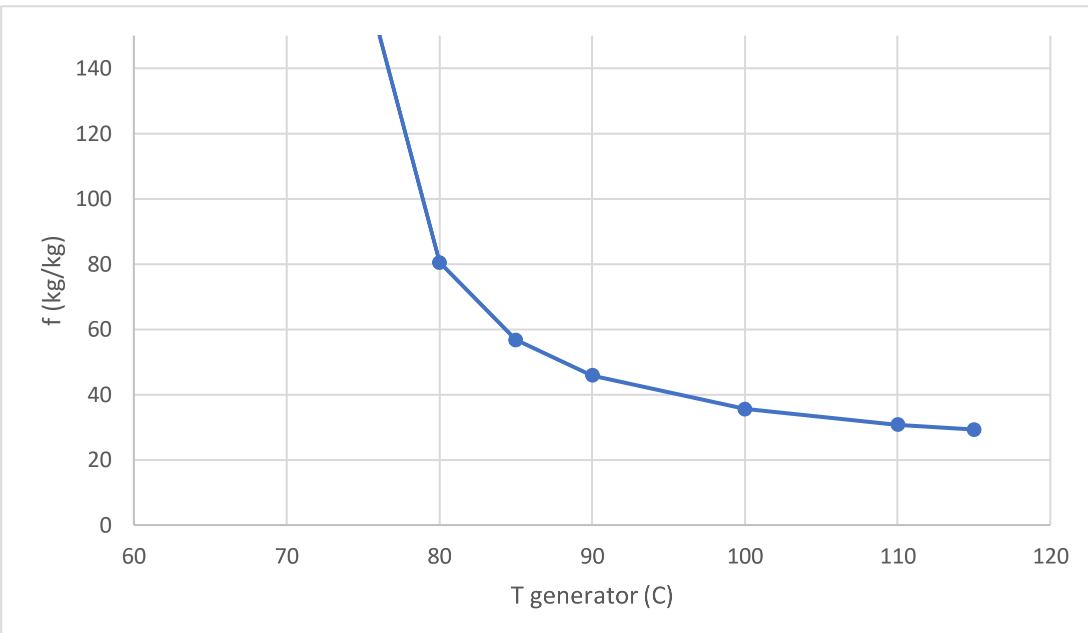
Αρχικά, παρατίθεται το διάγραμμα (31) της εξάρτησης του COP από τη μεταβολή της θερμοκρασίας του αναγεννητή.



Διάγραμμα 31: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του αναγεννητή στον COP για το σύστημα [hmim][BF4]/NH3

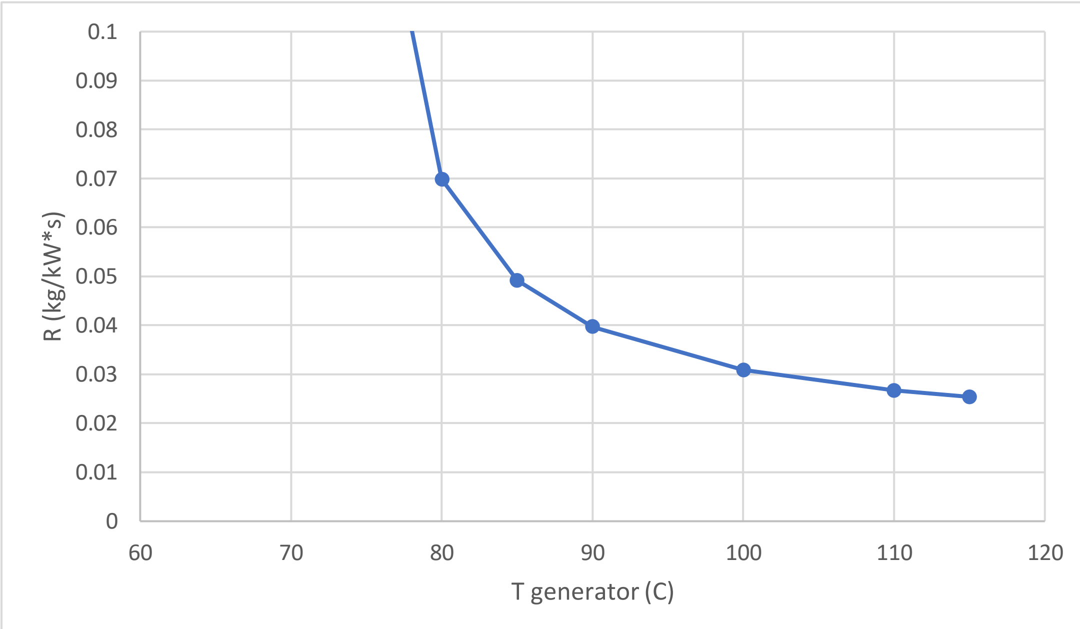
Πρώτη παρατήρηση είναι η μέγιστη τιμή του COP, η οποία βρίσκεται κοντά στο 0,5. Αυτό σημαίνει πως η χρήση του ως απορροφητικό μέσο δεν συνίσταται, τουλάχιστον σε πρώτη προσέγγιση. Παρατηρείται επίσης, πως η μορφή του διαγράμματος είναι η ίδια με προηγουμένως. Μέχρι τους $100^{o}C$ η τιμή του COP αυξάνεται. Η θερμοκρασία αυτή είναι υψηλότερη και από τις δύο αντίστοιχες θερμοκρασίες των άλλων δύο ιοντικών, και αποτελεί τη βέλτιστη θερμοκρασία διαχωρισμού (OGT). Επιπλέον, παρατηρείται πως η ελάχιστη δυνατή θερμοκρασία για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός είναι αρκετά υψηλή (73^oC), για αυτό και το διάγραμμα ξεκινάει από αυτή τη θερμοκρασία.

Παρακάτω βρίσκονται και τα διαγράμματα (32-33) του λόγου κυκλοφορίας f και του λόγου R.



Διάγραμμα 32: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του αναγεννητή στον λόγο κυκλοφορίας για το σύστημα [hmim][BF4]/NH3

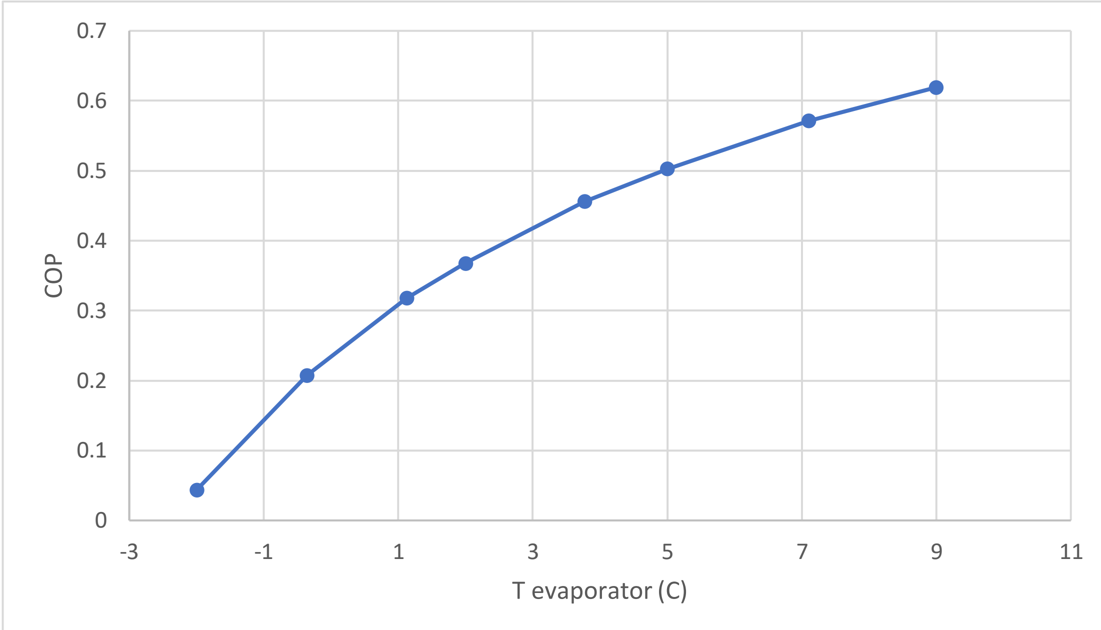
Τα διαγράμματα και πάλι είναι παρόμοιας μορφής, τόσο μεταξύ τους όσο και με τα αντίστοιχα διαγράμματα των άλλων δύο ιοντικών. Και από τα δύο διαγράμματα προκύπτει πως η ελάχιστη τιμή είναι το άνω όριο του εύρους ανάλυσης (115^{o}C), μια θερμοκρασία αρκετά υψηλή για τον συγκεκριμένο διαχωρισμό. Στην OGT (100 ^{o}C) οι τιμές των f και R είναι 35,6 kg/kg και 0,031 kg/kW*s αντίστοιχα.



Διάγραμμα 33: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του αναγεννητή στον λόγο R για το σύστημα [hmim][BF4]/NH3

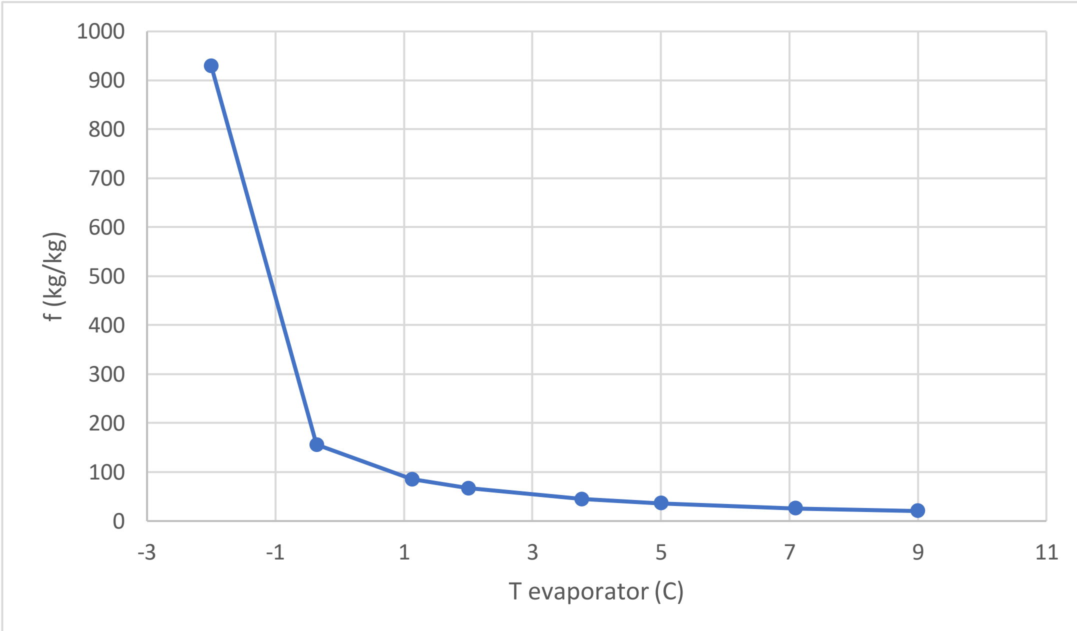
Επίδραση της θερμοκρασίας του Εξατμιστήρα

Η ανάλυση της επίδρασης της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα πραγματοποιήθηκε και πάλι σε εύρος από -5 έως 10 ^{o}C. Επιχειρήθηκε και πάλι η επίτευξη θερμοκρασίας Tevap = -15 ^{o}C, όμως αυτό δεν κατέστη δυνατό. Αυτό, οφείλεται στο γεγονός πως δεν ήταν δυνατός ο διαχωρισμός ενός ρεύματος αμμωνίας ιοντικού, με σύσταση άνω του 93% σε ιοντικό, στις συγκεκριμένες συνθήκες. Επίτευξη τόσο χαμηλής θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε μόνο όταν η θερμοκρασία Tabs μειώθηκε στους 18 ^{o}C, και η θερμοκρασία διαχωρισμού αυξήθηκε στους 130^{o}C. Τότε, το COP έφτασε πολύ χαμηλές τιμές, κοντά στο 0,01.Όπως και προηγουμένως, οι υπόλοιπες συνθήκες θεωρούνται σταθερές.

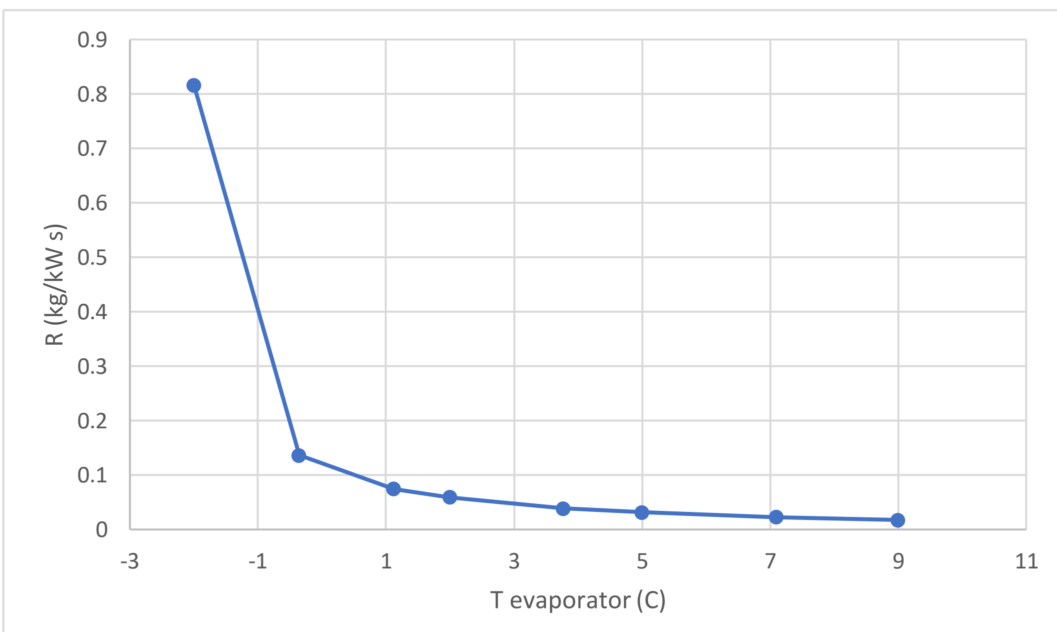


Διάγραμμα 34: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα στον COP για το σύστημα [hmim][BF4]/NH3

Στο διάγραμμα 34 απεικονίζεται η εξάρτηση του COP από τη μεταβολή της θερμοκρασίας του ρεύματος εξόδου από τον εξατμιστήρα. Παρατηρείται αύξηση σχεδόν σταθερής κλίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όπως και στις άλλες δύο περιπτώσεις, η μέγιστη τιμή του COP επιτυγχάνεται στη μεγαλύτερη θερμοκρασία που μελετήθηκε. Όμως, και πάλι η μελέτη υψηλότερων θερμοκρασιών δεν συνίσταται. Η μέγιστη τιμή του COP που επιτεύχθηκε είναι 0,62, για θερμοκρασία κοντά στους 9 ^{o}C.



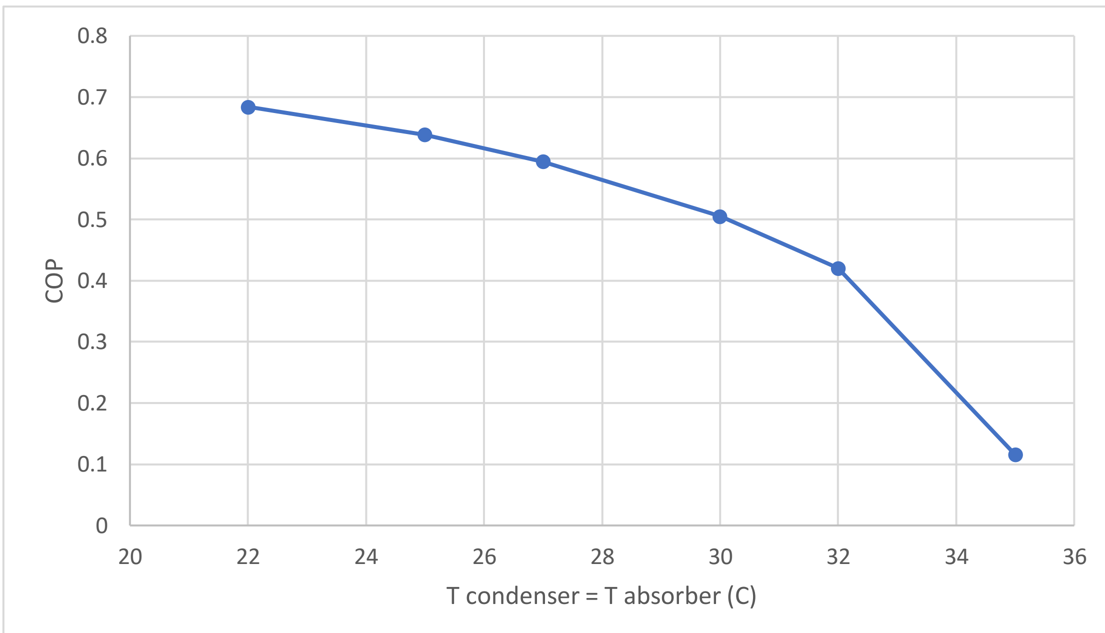
Διάγραμμα 35: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα στον λόγο κυκλοφορίας για το σύστημα [hmim][BF4]/NH3



Διάγραμμα 36: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα στον λόγο R για το σύστημα [hmim][BF4]/NH3

Επίδραση της θερμοκρασίας των Συμπυκνωτή και Απορροφητή

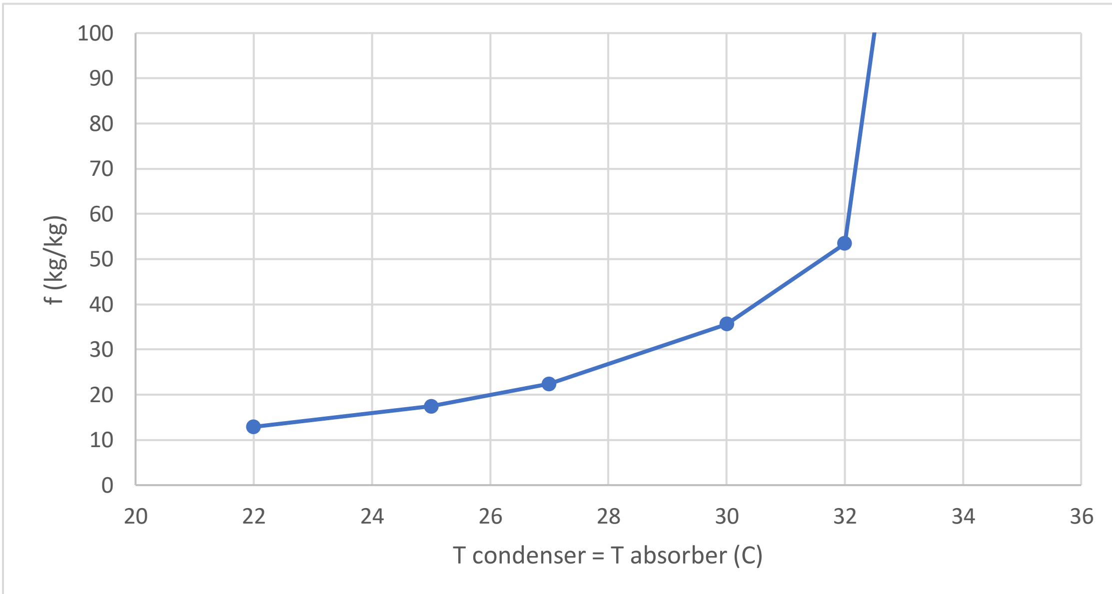
Στην παράγραφο αυτή μελετήθηκε η επίδραση της ταυτόχρονης μεταβολής των θερμοκρασιών του συμπυκνωτήρα και του απορροφητή. Οι θερμοκρασίες αυτές θα λογισθούν ως ίσες και στην παρούσα ανάλυση. Το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε είναι από 22 έως 35 ^oC. Το εύρος ανάλυσης μεταβλήθηκε σε σχέση με προηγουμένως. Αυτό, οφείλεται στο γεγονός πως για θερμοκρασία ίση με 40 ^oC, το COP του [hmim][BF4] είναι ιδιαίτερα μικρό, και θεωρήθηκε πως δε χρειάζεται να συμπεριληφθεί στους υπολογισμούς. Επίσης, 22^oC είναι η ελάχιστη θερμοκρασία για την οποία προέκυψε λύση του συστήματος, ενώ Tabs = Tcond. Οι υπόλοιπες συνθήκες είναι σταθερές.



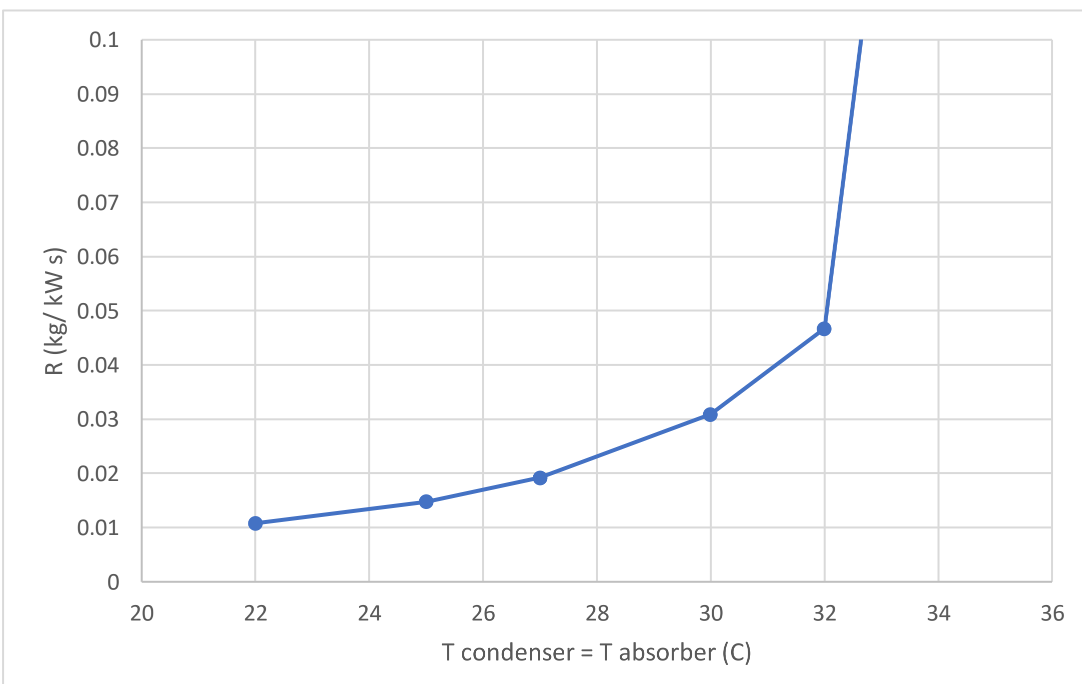
Διάγραμμα 37: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον COP για το σύστημα [hmim][BF4]/NH3

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 37, με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται το COP, όπως και στα προηγούμενα διαγράμματα. Η μέγιστη τιμή του COP είναι 0,7, και παρατηρείται για θερμοκρασία ίση με 22^oC.

Στη συνέχεια παρατίθενται τα αντίστοιχα διαγράμματα (38-39) για τα f και R.



Διάγραμμα 39: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον λόγο κυκλοφορίας για το σύστημα [hmim][BF4]/NH3



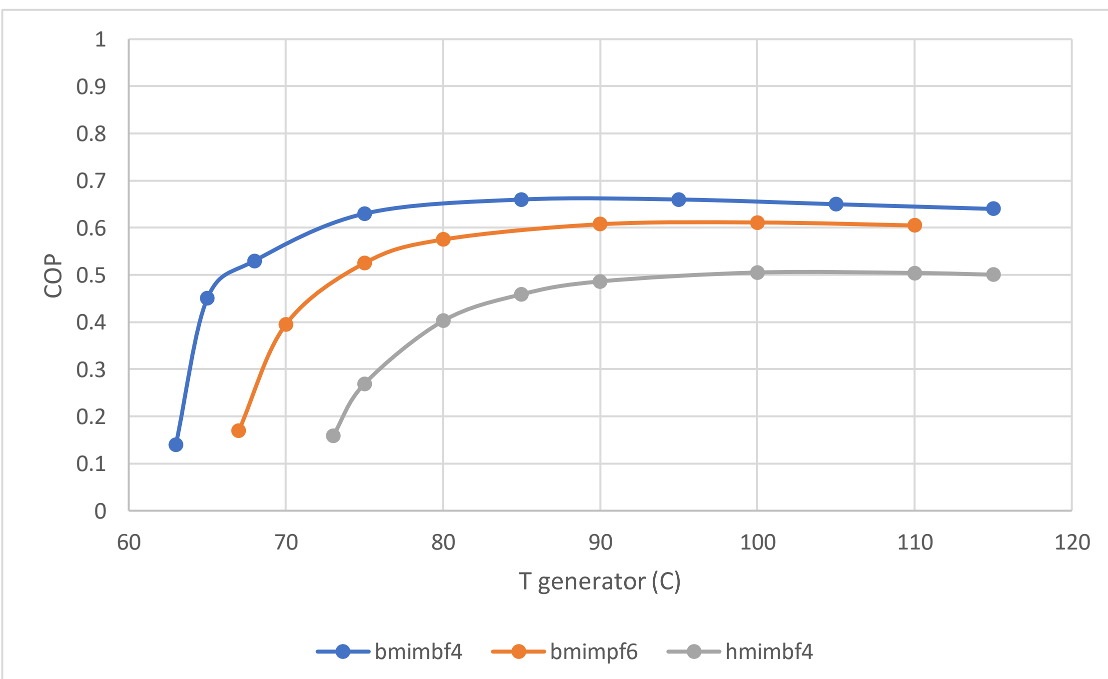
Διάγραμμα 38: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον λόγο R για το σύστημα [hmim][BF4]/NH3

Από τα διαγράμματα των f και R παρατηρείται πως η ελάχιστη τιμή του f (και του R) επιτυγχάνεται για θερμοκρασία ίση με 22 ^oC, και αυτή θα θεωρηθεί η βέλτιστη τιμή της. Όμως, όπως εξηγήθηκε και προηγουμένως, η θερμοκρασία που επιλέγεται είναι συνήθως οι 30^{o}C.

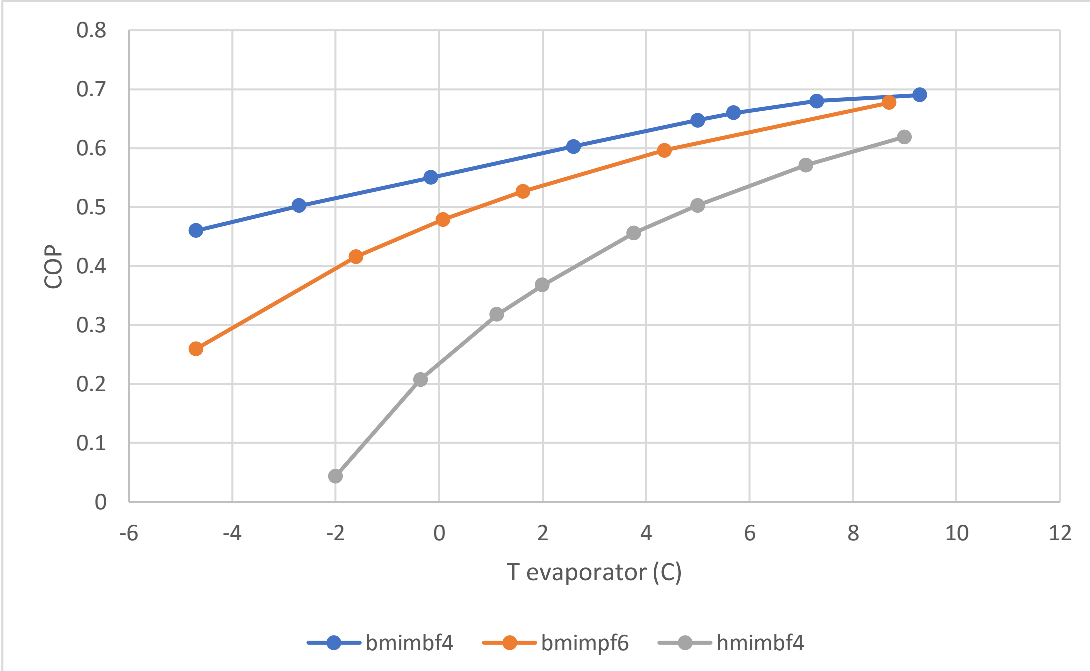
<u>3.2.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων με εργαζόμενο σύστημα ιοντικά υγρά/NH3</u>

Στο παρόν χωρίο της εργασίας συνοψίζονται και συγκρίνονται τα αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης των ιοντικών υγρών που παρουσιάστηκε προηγουμένως, ενώ γίνεται και επιλογή του καταλληλότερου ιοντικού υγρού, από τα τρία που μελετήθηκαν. Η επιλογή θα γίνει με βάση τις παραμέτρους που αναλύθηκαν και προηγουμένως, δηλαδή τα COP, f και R.

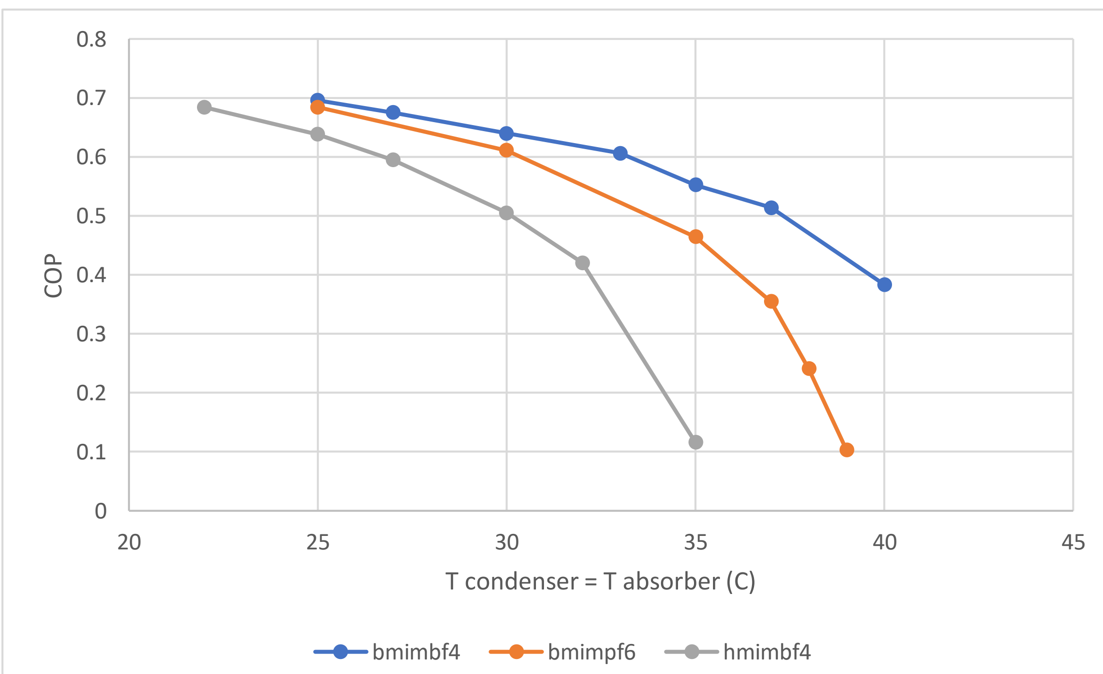
Αρχικά, παρατίθενται τα διαγράμματα 40-42 του COP συναρτήσει κάθε παραμέτρου, η επίδραση της οποίας μελετήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο.



Διάγραμμα 40 Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του αναγεννητή στον COP για τα συστήματα ιοντικών υγρών/NH3



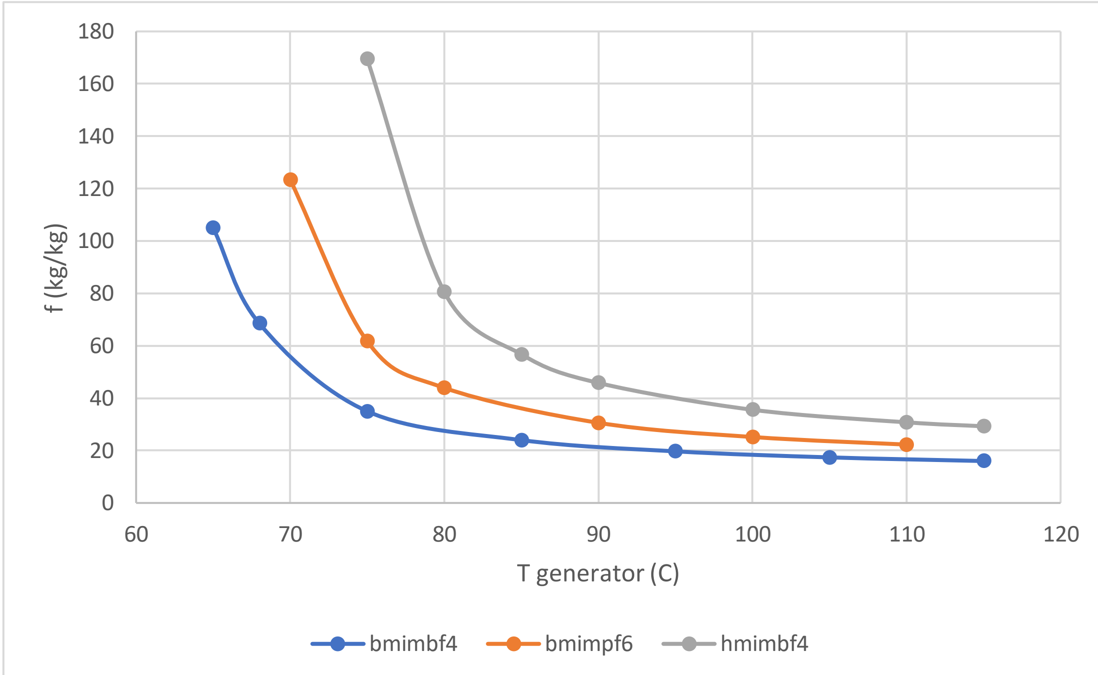
Διάγραμμα 42: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα στον COP για τα συστήματα ιοντικών υγρών/NH3



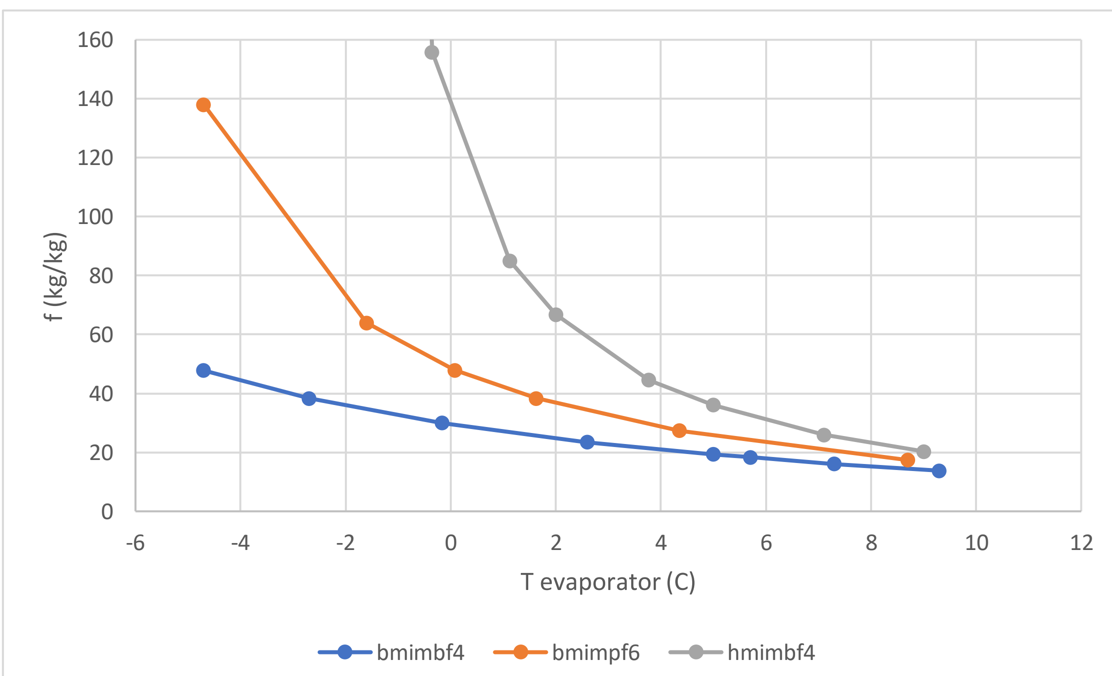
Διάγραμμα 41: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον COP για τα συστήματα ιοντικών υγρών/NH3

Παρατηρούμε πως και στις τρεις αναλύσεις, το [bmim][BF4] παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή όσον αφορά το συντελεστή COP. Αναφορικά με τη θερμοκρασία του αναγεννητή (διάγραμμα 40), οι τιμές των COP σταθεροποιούνται έχοντας απόκλιση, το μεν [bmim][PF6] μισής μονάδας από το [bmim][BF4], ενώ το [hmim][BF4] παρουσιάζει τιμές χαμηλότερες κατά μία μονάδα από το [bmim][PF6]. Στην περίπτωση της εξάρτησης του COP από τη θερμοκρασία του εξατμιστήρα (διάγραμμα 41), για θερμοκρασία υπό του μηδενός, το [bmim][BF4] έχει αρκετά υψηλότερο COP από τα άλλα ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν. Η παρατήρηση αυτή έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς η ψύξη σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι το βασικό ζητούμενο της διαδικασίας. Όσον αφορά τη θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα (διάγραμμα 42), για χαμηλές θερμοκρασίες (25^oC) τα τρία ιοντικά υγρά εμφανίζουν παρόμοιες τιμές, όσο όμως η συγκεκριμένη θερμοκρασία αυξάνεται, διακρίνεται και πάλι το πλεονέκτημα του [bmim][BF4].

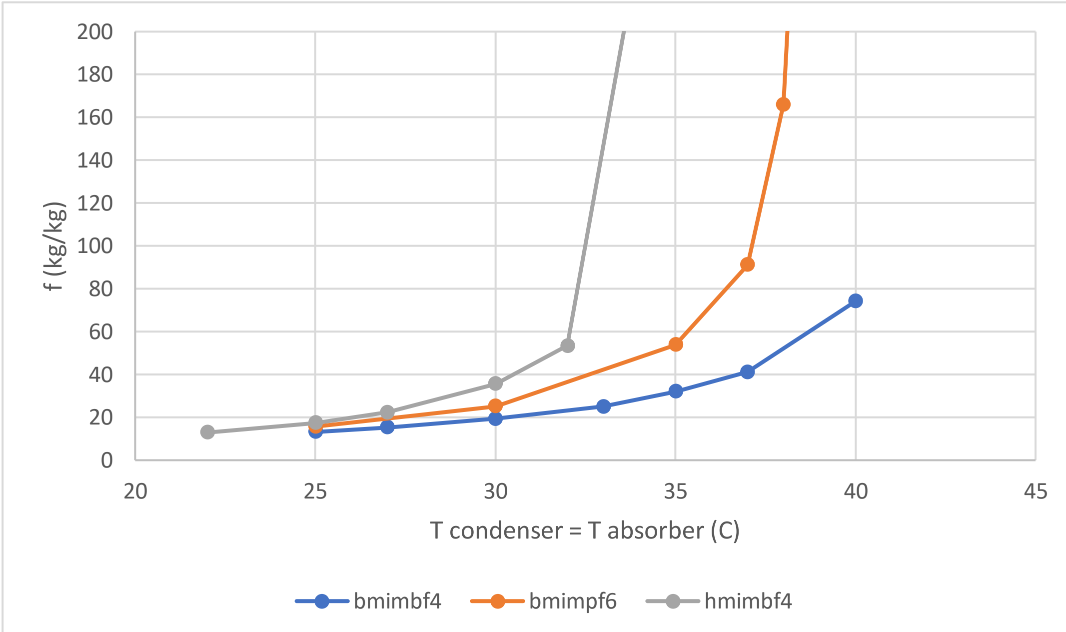
Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα των f και R και για τα συστήματα των τριών ιοντικών υγρών με την αμμωνία. Ο λόγος κυκλοφορίας, όπως αναφέρθηκε, αποτελεί μέτρο της διαλυτότητας του απορροφητικού μέσου. Όσο χαμηλότερος είναι, τόσο καλύτερη διαλυτική ικανότητα έχει ο διαλύτης/απορροφητικό μέσο, και συνεπώς τόσο καλύτερη η χημική του συγγένεια με το ψυκτικό (NH3). Σύμφωνα με τον Li [13], για ιοντικά υγρά με ίδιο ανιόν, η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας του κατιόντος οδηγεί σε μείωση της πυκνότητας, και κατά συνέπεια αύξηση της διαλυτικής ικανότητας. Κρίνοντας από αυτά, θα περιμέναμε ο λόγος κυκλοφορίας του [hmim][BF4] να ήταν χαμηλότερος από το [bmim][BF4].



Διάγραμμα 44: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του αναγεννητή στον λόγο κυκλοφορίας για τα συστήματα ιοντικών υγρών/NH3

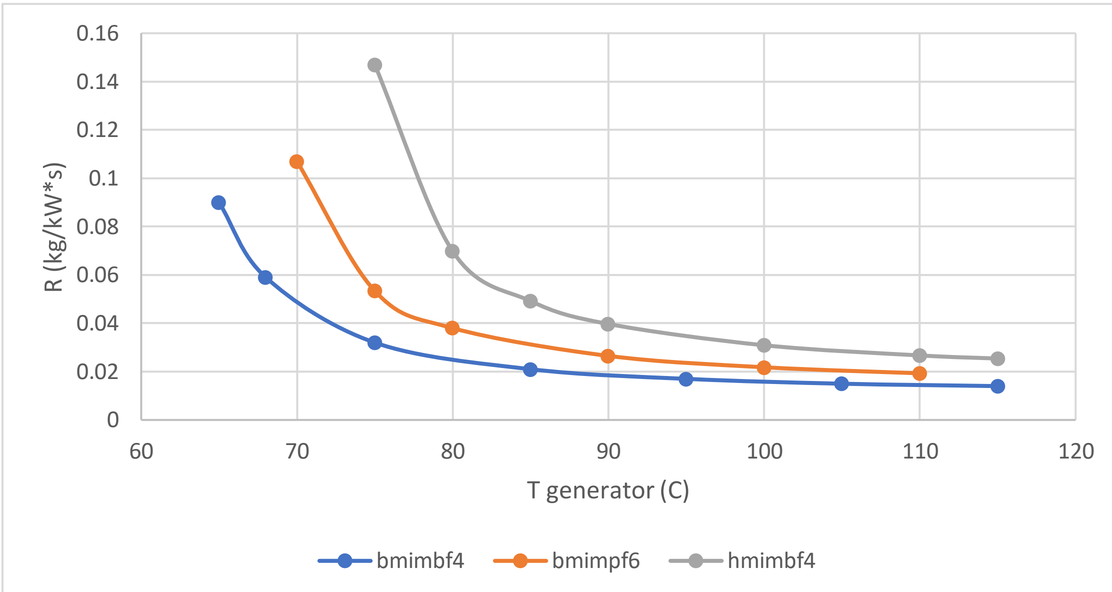


Διάγραμμα 43: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα στον λόγο κυκλοφορίας για τα συστήματα ιοντικών υγρών/NH3

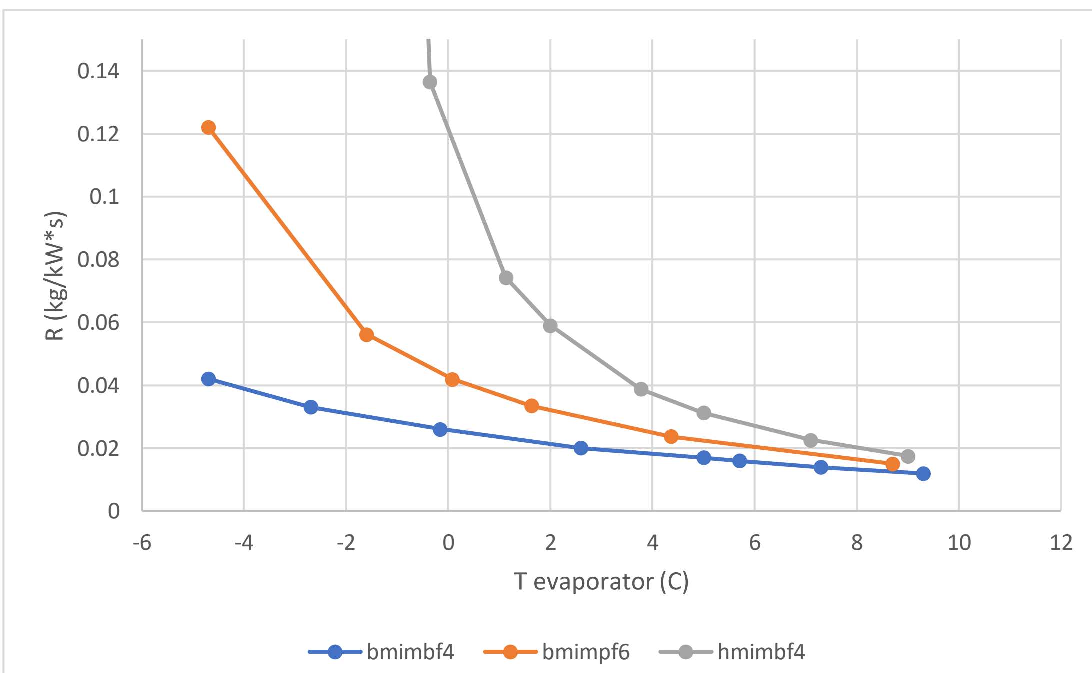


Διάγραμμα 45: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον λόγο κυκλοφορίας για τα συστήματα ιοντικών υγρών/NH3

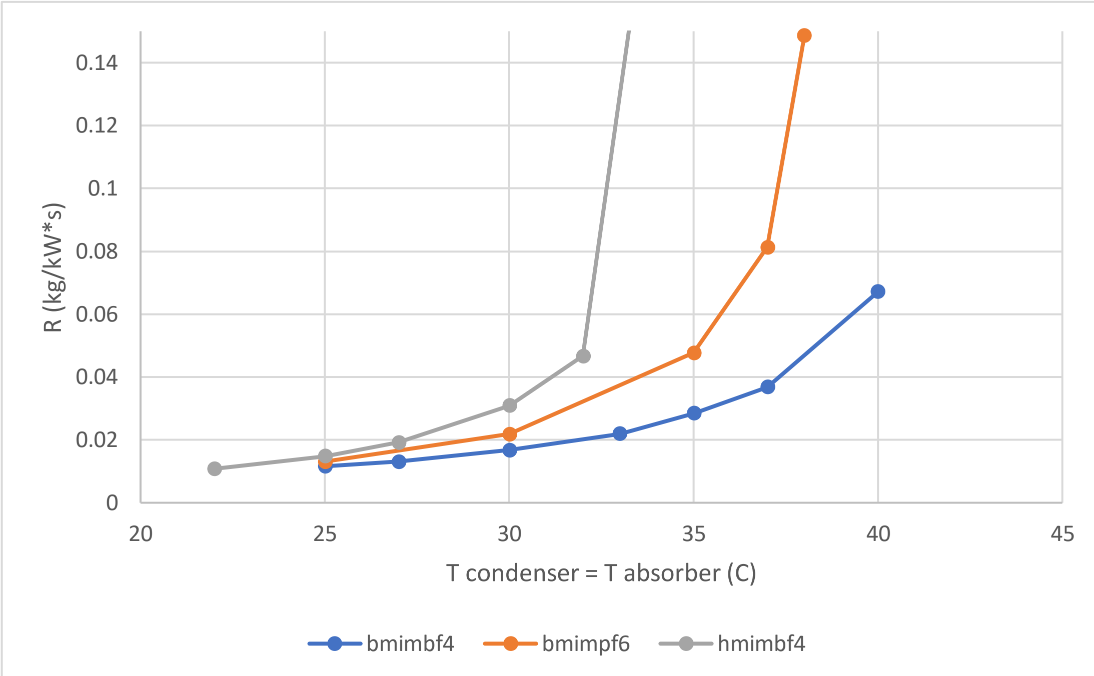
Όμως, καθώς φαίνεται από τα διαγράμματα 44-45, αυτό δεν ισχύει. Το γεγονός αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί, καθώς η σύσταση του πυκνού διαλύματος σε αμμωνία είναι μικρότερη στο [hmim][BF4], από ότι στο [bmim][BF4], ενώ η καθαρότητα του προϊόντος κορυφής του δοχείου διαχωρισμού είναι ίδια (100% σε αμμωνία), στις ίδιες συνθήκες. Αυτό, έγινε ώστε να καταστεί δυνατός ο ορισμός των ίδιων συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης, σε όλα τα συστήματα των ιοντικών. Έτσι, η μορφή των διαγραμμάτων κρίνεται λογική. Και στις τρεις παραμετρικές αναλύσεις, το [bmim][BF4] παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές, ενώ τις υψηλότερες τις έχει το [hmim][BF4]. Επομένως, κρίνεται και πάλι ως καταλληλότερο το [bmim][BF4] για τη χρήση του ως απορροφητικό μέσο, συγκριτικά με τα άλλα δύο ιοντικά που μελετήθηκαν.
Από τα διαγράμματα 46-48 του λόγου R εξάγονται ακριβώς τα ίδια συμπεράσματα με αυτά των διαγραμμάτων του λόγου κυκλοφορίας. Τα αντίστοιχα διαγράμματα βρίσκονται στη συνέχεια.



Διάγραμμα 46: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του αναγεννητή στον λόγο R για τα συστήματα ιοντικών υγρών/NH3



Διάγραμμα 47: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα στον λόγο R για τα συστήματα ιοντικών υγρών/NH3

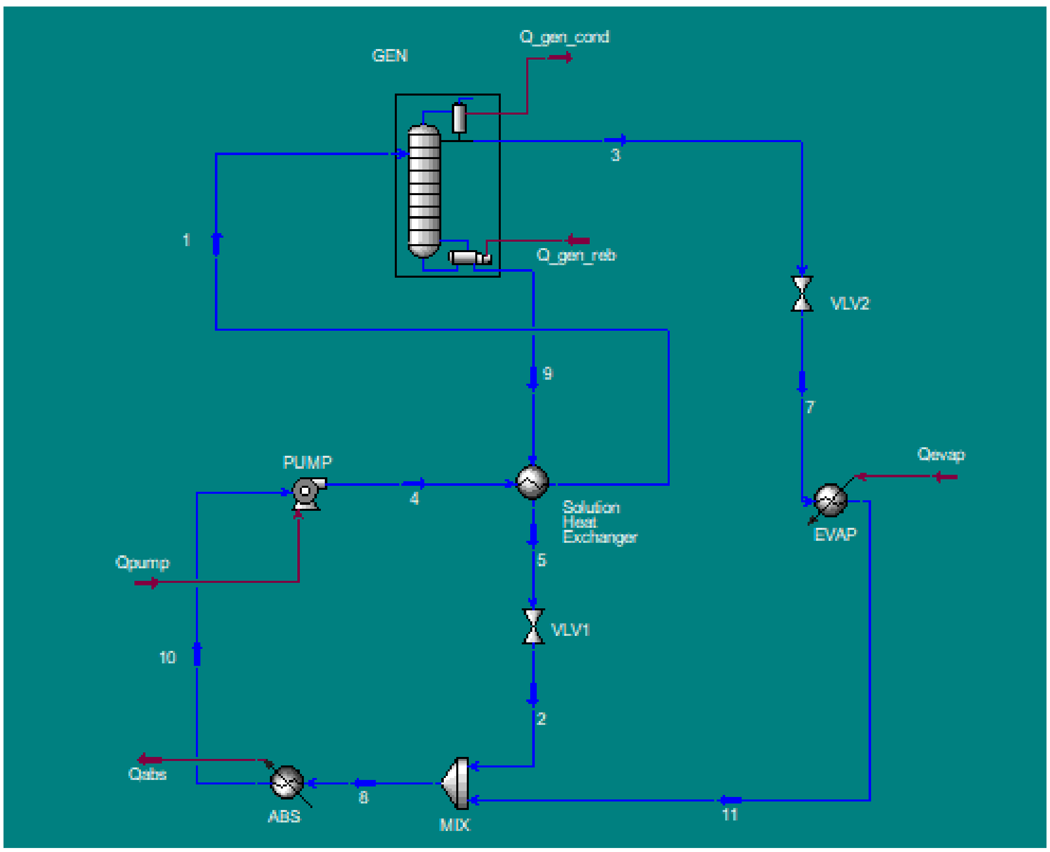


Διάγραμμα 48: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον λόγο R για τα συστήματα ιοντικών υγρών/NH3

3.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΨΥΞΗΣ ΜΕ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΜΕ ΕΡΓΑΖΟΜΕΝΟ ΜΕΣΟ NH_3/H_2O

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται το σύστημα αμμωνία νερό. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε και η παραμετρική ανάλυση της σύστασης του προϊόντος πυθμένα. Όπως και προηγουμένως, οι παράμετροι που μελετήθηκαν είναι η θερμοκρασία του αναγεννητή, του εξατμιστήρα, του απορροφητή και του συμπυκνωτή. Στόχος του κεφαλαίου είναι η δημιουργία των προϋποθέσεων της σύγκρισης του συμβατικού συστήματος, με το σύστημα των ιοντικών υγρών. Λόγω των ελαχίστων διαφορών των δύο διεργασιών, γίνεται ανάλυση μόνο των διαφορών των δύο διαδικασιών.

3.3.1 Γενική περιγραφή της διεργασίας



Εικόνα 7: Διάγραμμα ροής του συστήματος NH3-H20 στο Unisim Design

Στην εικόνα 7 που βρίσκεται παραπάνω, παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής που χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να προσομοιωθεί το σύστημα ψύξης με απορρόφηση με εργαζόμενο μέσο NH_3/H_2O.

Η διεργασία δεν παρουσιάζει αρκετές διαφορές στη διαδικασία μοντελοποίησης. Η μόνη βασική διαφορά αποτελεί στον τρόπο διαχωρισμού. Στο σύστημα αμμωνία νερό, δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί η απαιτούμενη υψηλή καθαρότητα, μέσω της χρήσης δοχείο εκτόνωσης. Επομένως, κρίνεται απαραίτητη η χρήση μιας αποστακτικής στήλης. Επίσης, εν αντιθέσει με το προηγούμενο κεφάλαιο, εδώ ο συμπυκνωτής δεν είναι ξεχωριστό εξάρτημα της διεργασίας, αλλά αντικαθίσταται από τον (ολικό) συμπυκνωτή που βρίσκεται στην κορυφή της αποστακτικής στήλης. Ο στόχος του είναι και πάλι ο ίδιος, δηλαδή η μετατροπή του κορεσμένου ατμού που εξάγεται από την αποστακτική στήλη, σε κορεσμένο υγρό, προκειμένου να πραγματοποιηθεί στη συνέχεια η εξάτμισή του.

3.3.2 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

Στοιχεία Εξοπλισμού	UniSim block
Generator	Distillation Column
Absorber	Mixer & Cooler Block
Condenser	Total condenser (in Dist. Column)
Evaporator	Heater
Solution Heat Exchanger	Heat Exchanger
Valves	Valve
Pump	Pump

Πίνακας 17: Στοιχεία εξοπλισμού συστήματος H2O/NH3

Αποστακτική στήλη - Generator

Ο Generator (ή Αναγεννητής) προσομοιάζεται στο UniSim μέσω μιας αποστακτικής στήλης. Η τροφοδοσία του (ρεύμα 5) εισέρχεται στο reboiler, στην κατώτερη δηλαδή βαθμίδα. Μέσω της λειτουργίας SET (SET-2) του UniSim ορίζεται η πίεση της τροφοδοσίας της αποστακτικής να είναι ίση με την πίεση στον Reboiler. Επιπλέον, απαιτείται ο ορισμός και μερικών ακόμα χαρακτηριστικών μεγεθών της αποστακτικής στήλης. Συγκεκριμένα, ορίστηκε στην κορυφή η χρήση ολικού συμπυκνωτή, ώστε να μην απαιτείται η προσθήκη και δεύτερου μετά την στήλη, καθώς και ο αριθμός των βαθμίδων ίσος με 4, χωρίς να προσμετράται η χρήση ολικού συμπυκνωτή. Αυτό, καθορίστηκε έχοντας ως βάση το διάγραμμα της θερμοκρασίας συναρτήσει των βαθμίδων στο εσωτερικό της στήλης. Σύμφωνα με αυτό, η θερμοκρασία μετά την τέταρτη βαθμίδα, εφόσον οριστούν περισσότερες παραμένει σταθερή. Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα πως δεν πραγματοποιείται περαιτέρω διαχωρισμός των συστατικών. Έτσι, κάθε επιπρόσθετη βαθμίδα χαρακτηρίζεται μη αναγκαία. Αποτελεί άλλωστε βασικό στόχο στο σχεδιασμό μιας αποστακτικής στήλης, ο υπολογισμός του ελάχιστου δυνατού αριθμού βαθμίδων, για την επίτευξη του επιθυμητού διαχωρισμού.

Από την αποστακτική διέρχονται δύο ροές θερμότητας, με αντίθετη "φορά". Στον reboiler (πυθμένας) απαιτείται η προσφορά ενέργειας, ενώ από τον condenser (κορυφή) αποβάλλεται ενέργεια προς το περιβάλλον. Η ενέργεια του reboiler χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του COP. Είναι επομένως προφανές ότι το ψυκτικό φορτίο του συστήματος, και δεδομένης της αμελητέας τιμής της θερμότητας που απαιτεί η αντλία, καθορίζουν την απόδοση της ψυκτικής μηχανής, και απαιτείται η όσο δυνατόν μείωση της, ώστε να επιτευχθεί το βέλτιστο δυνατό COP.

Τέλος, μια ακόμα βασική διαφορά που αφορά την αποστακτική στήλη είναι η καθαρότητα του προϊόντος κορυφής. Στην περίπτωση του συστήματος αμμωνία νερό, η διαφορά της τάσης ατμών των δύο συστατικών δεν είναι τέτοια, ώστε να επιτρέψει στη στήλη να τα διαχωρίσει απόλυτα. Έτσι, επιλέγεται ως προϊόν σχεδιασμού η καθαρότητα του ρεύματος κορυφής. Προφανώς, η αύξηση της καθαρότητας οδηγεί σε ευνοϊκότερες συνθήκες στο θερμό ρεύμα της ψύξης, όμως αυξάνει και την απαιτούμενη ενέργεια της απόσταξης. Επομένως, ζητείται η βέλτιστη λύση μεταξύ των δύο αυτών προβλημάτων σχεδιασμού της διεργασίας.

3.3.3 Αποτελέσματα παραμετρικής ανάλυσης της διεργασίας με εργαζόμενο μέσο NH3/H2O

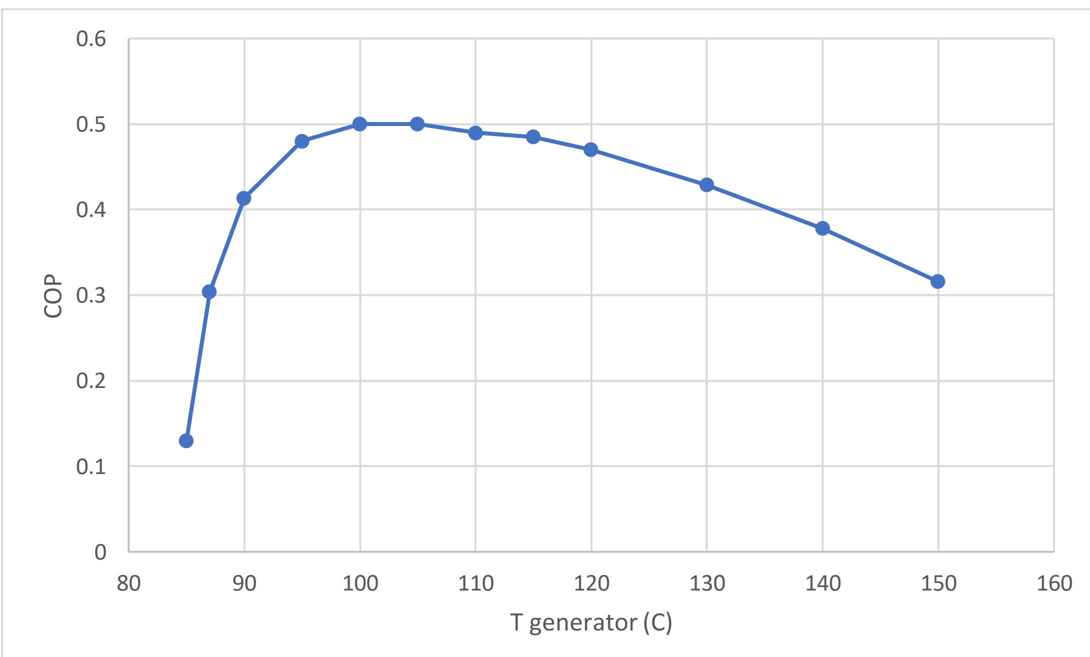
Επειδή ο στόχος της προσομοίωσης του συγκεκριμένου συστήματος είναι η σύγκρισή του, με τα αντίστοιχα συστήματα της αμμωνίας με τα ιοντικά υγρά, έπρεπε να δημιουργηθούν οι κατάλληλες προϋποθέσεις ώστε να πραγματοποιηθεί η άμεση σύγκρισή τους.. Επομένως, ορίστηκαν οι συνθήκες του πίνακα 18. Η καθαρότητα του προϊόντος κορυφής της αποστακτικής στήλης ορίστηκε 99,5% w/w σε αμμωνία, ενώ η τροφοδοσία εισέρχεται στην αποστακτική στήλη από την κατώτερη βαθμίδα (reboiler). Ο αριθμός των βαθμίδων ορίστηκε ίσος με 6, χωρίς να προσμετράται σε αυτά ο ολικός συμπυκνωτήρας. Για τις συνθήκες που δόθηκαν νωρίτερα, ο ελάχιστος αριθμός απαιτούμενων βαθμίδων είναι 4, όμως για λόγους ασφάλειας, επιλέχθηκαν 6. Έτσι, θα είναι δυνατή και η παραμετρική ανάλυση της διεργασίας. Τέλος, η σύσταση της τροφοδοσίας θεωρήθηκε ίση με 40% σε αμμωνία κατά mole. Σύγκριση των αποτελεσμάτων των συστημάτων ιοντικών υγρών-αμμωνία και νερό-αμμωνία πραγματοποιείται σε επόμενο κεφάλαιο.

Δεδομένα input	
Tcond (C)	*30*
Tabs (C)	*30*
Tgen (C)	*100*
Tevap (C)	*5*
ε SHX	*0.8*
Παροχή ιοντικού υγρού (kg/s)	*1*

Πίνακας 18: Δεδομένα input για το σύστημα NH3/H2O

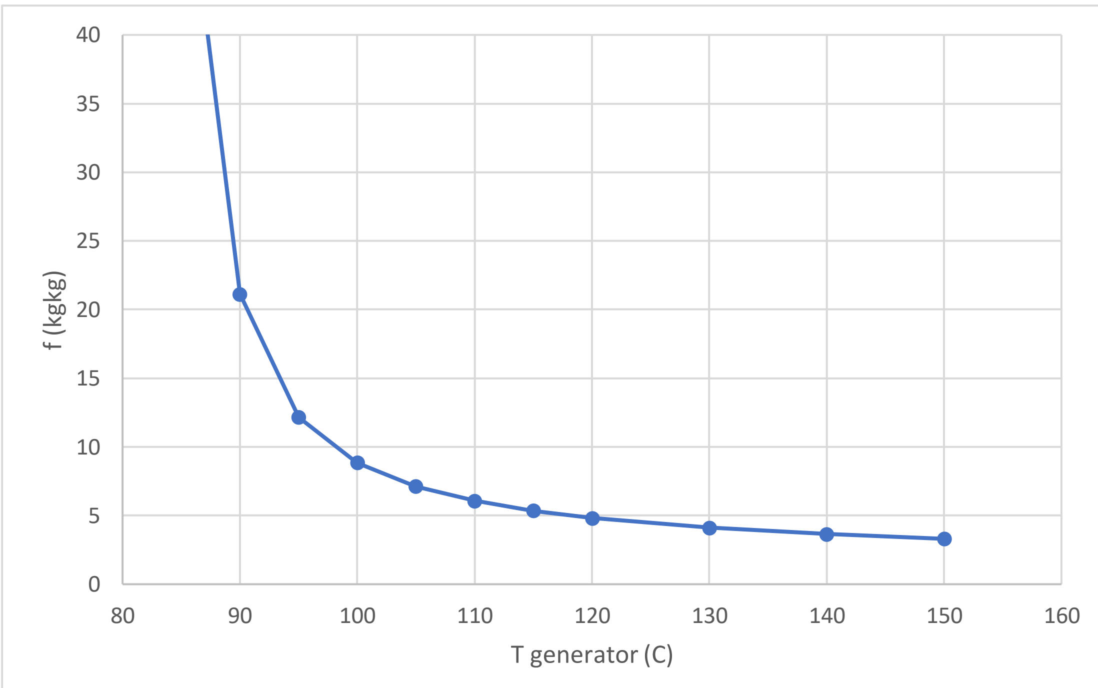
Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας Αναγεννητή

Στην παρούσα ανάλυση μετρήθηκε η επίδραση που έχει η μεταβολή της θερμοκρασίας του προϊόντος πυθμένα της αποστακτικής στήλης στην απόδοση του συστήματος. Το εύρος των θερμοκρασιών που μελετήθηκε είναι από τους 85 ως τους 150 ^oC. Η μέγιστη τιμή του COP που επιτυγχάνεται είναι 0,50, και αντιστοιχεί στους 100-105^oC. Η θερμοκρασία αυτή θεωρείται και η βέλτιστη θερμοκρασία αναγεννητή του συγκεκριμένου συστήματος (OGT = 100^oC).

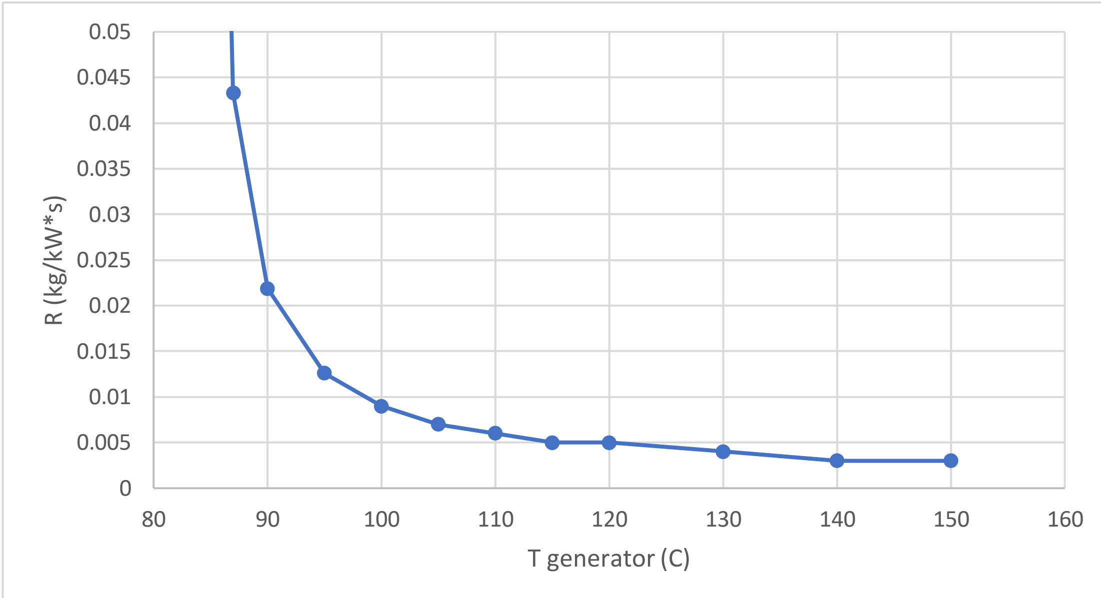


Διάγραμμα 49: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του αναγεννητή στον COP για το σύστημα H2O/NH3

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα 49, μέχρι τη βέλτιστη θερμοκρασία, η τιμή του COP αυξάνεται με μεγάλη κλίση. Επομένως, σε μικρό θερμοκρασιακό εύρος είναι δυνατή η απότομη αύξηση του δείκτη COP της διεργασίας. Για θερμοκρασίες γύρω της βέλτιστης, παρατηρείται πως ο COP μπορεί να θεωρηθεί σχεδόν σταθερός, καθώς οι μεταβολή που πραγματοποιείται είναι αμελητέα. Για θερμοκρασίες υψηλότερες του εύρους αυτού γύρω από τη βέλτιστη θερμοκρασία, η τιμή του COP μειώνεται με διαρκώς μειούμενο ρυθμό. Από την καμπύλη αυτή συμπεραίνεται πως η διαρκής αύξηση της θερμοκρασίας, παρότι συμβάλλει στο διαχωρισμό, απαιτεί και μεγαλύτερα ποσά ενέργειας, οπότε πρακτικά μειώνει το COP. Επομένως, προτείνεται η επιλογή θερμοκρασιών γύρω από τη βέλτιστη θερμοκρασία. Στη συνέχεια, παρατίθενται τα διαγράμματα του circulation ratio f, και του R, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



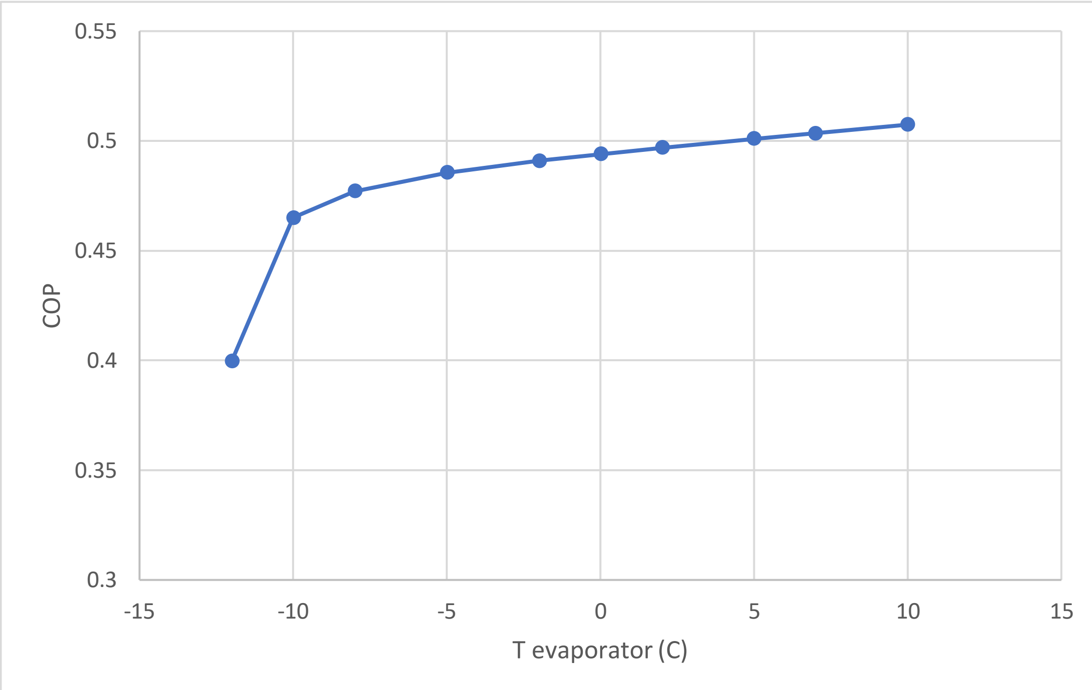
Διάγραμμα 50: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του αναγεννητή στον λόγο κυκλοφορίας για το σύστημα H2O/NH3



Διάγραμμα 51: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του αναγεννητή στον λόγο R για το σύστημα H2O/NH3

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα 50-51, η μορφή του R και του f είναι παρόμοια. Μείωση υψηλής κλίσης μέχρι περίπου τους 110^{o}C, και μετά απότομη μείωση του ρυθμού. Για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 90^{o}C, οι τιμές των f και R είναι πολύ υψηλές, και κρίνεται ανούσιο να παρουσιαστούν στο διάγραμμα

Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας εξατμιστήρα



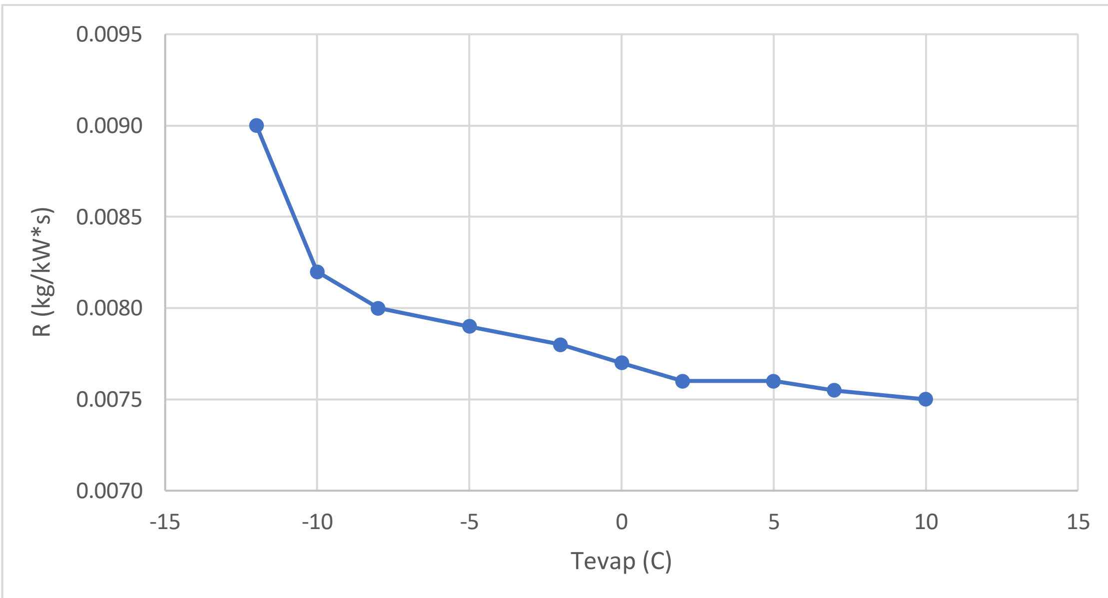
Διάγραμμα 52: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα στον COP για το σύστημα H2O/NH3

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η θερμοκρασία που εξέρχεται το ρεύμα μετά τον εξατμιστήρα έχει ιδιαίτερη σημασία. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση της παραμέτρου αυτής.

Στο θερμοκρασιακό εύρος που πραγματοποιήθηκε η ανάλυση (-12 έως 10^oC) παρατηρείται αύξηση του COP, από 0,39 σε 0,5. Από το διάγραμμα παρατηρείται πως για θερμοκρασίες από -12 έως 0^oC, η αύξηση του COP είναι αρκετά μεγάλη, ενώ για θερμοκρασίες ανώτερες του 0^oC το COP διατηρείται σταθερό. Επομένως, αν στόχος της ψύξης είναι η θερμοκρασία του ψυχρού ρεύματος να φτάσει θερμοκρασίες κατώτερες του 0^oC, η επιλογή της θερμοκρασίας πρέπει να γίνει όσο πιο κοντά στο 0 γίνεται, ώστε να μην υπάρχει μεγάλη μείωση της απόδοσης της ψυκτικής μηχανής. Αν όμως η θερμοκρασίες που γίνεται η ψύξη είναι ανώτερες, τότε θα μπορούσε να επιλεχθεί το 0 ως θερμοκρασία του ρεύματος εξόδου (ψυχρό). Με αυτόν τον τρόπο, και η ψύξη θα επιτευχθεί επιτυχώς και γρήγορα, καθώς ο ρυθμός μεταφοράς ενέργειας είναι ανάλογος της θερμοκρασιακής διαφοράς, ενώ το COP θα είναι σταθερό, και ίσο με 0,5, για τις δεδομένες συνθήκες.

Εδώ, να σημειωθεί πως η θερμοκρασία των 10^{o}C δεν είναι ιδιαίτερα χρήσιμη πρακτικά, καθώς αν το ρεύμα 8 (ψυχρό ρεύμα) εξέλθει στους 10^{o}C, το προς ψύξη ρεύμα θα έχει ως ελάχιστη τιμή μια τιμή αναγκαστικά μεγαλύτερη του 10^{o}C, και επομένως η ψύξη σε εκείνο το εύρος δεν είναι ιδιαίτερα απαιτητική συνήθως.

Όσον αφορά το λόγο κυκλοφορίας, αυτός διατηρείται σταθερό και ίσος με 8,852 kg/kg. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως οι συνθήκες της τροφοδοσίας και της αποστακτικής στήλης διατηρούνται σταθερά.



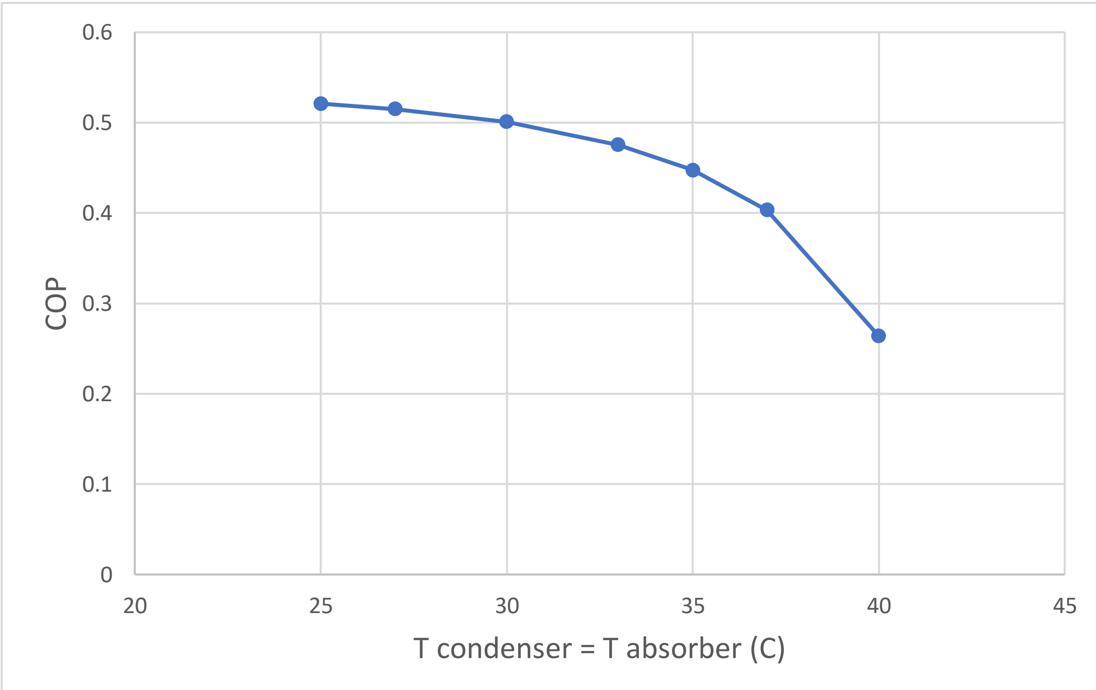
Διάγραμμα 53: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα στον COP για το σύστημα H2O/NH3

Επίσης, παρατίθεται και το διάγραμμα του λόγου R ως προς τη θερμοκρασία ψύξης. Η μορφή του διαγράμματος του λόγου R εξηγείται όμοια με προηγουμένως. Οι σταθερές συνθήκες διαχωρισμού, σε συνδυασμό με τη μικρή διαφορά στη θερμοκρασία ψύξης, οδηγεί σε αυτή το μορφή του διαγράμματος.

Επίδραση της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα και απορροφητή

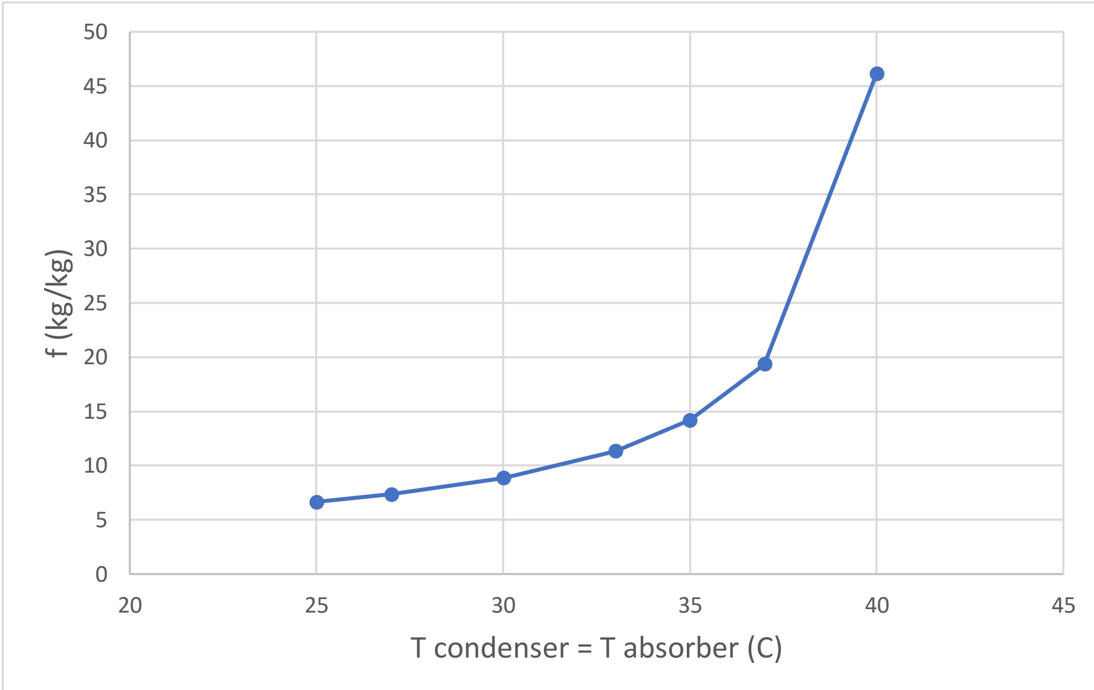
Τέλος για τις θερμοκρασίες, μελετήθηκε η επίδραση της ταυτόχρονης μεταβολής των θερμοκρασιών του συμπυκνωτήρα και του απορροφητή. Οι θερμοκρασίες αυτές στα συστήματα ψύξης συνήθως θεωρούνται ίσες. Το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε είναι από 25 έως 40 ^{o}C. Από τα διαγράμματα που βρίσκονται παρακάτω, παρατηρείται μείωση της του COP και αύξηση των f και R, με την ταυτόχρονη αύξηση των δύο θερμοκρασιών. Οι υπόλοιπες συνθήκες είναι σταθερές.

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα 54, με την αύξηση της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα και απορροφητή μειώνεται η τιμή του COP. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως η μεταβολή της θερμοκρασίας από την έξοδο του condenser μέχρι την έξοδο του evaporator είναι μεγαλύτερη. Αυτό, οδηγεί σε ανάγκη για υψηλότερο ψυκτικό φορτίο. Η μέγιστη τιμή του COP είναι 0,52 και παρατηρείται για θερμοκρασία ίση με 25^oC, που είναι και η ελάχιστη τιμή του εύρους που αναλύθηκε. Επομένως, η βέλτιστη θερμοκρασία αναγεννητή για το σύστημα με εργαζόμενο μέσο NH3/H2O, είναι οι 25^oC.

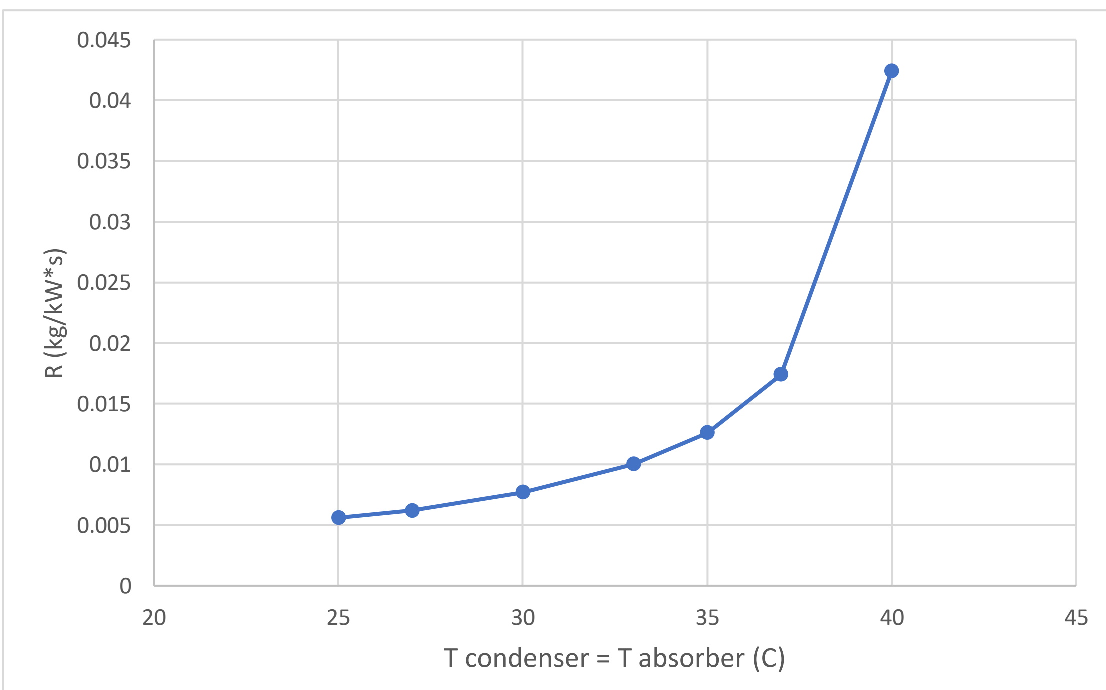


Διάγραμμα 54: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον COP για το σύστημα H2O/NH3

Η τιμή των f και R αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τα αντίστοιχα διαγράμματα (54-55) βρίσκονται παρακάτω. Η βέλτιστη τιμή της θερμοκρασίας των condenser και absorber, στο εύρος που μελετήθηκε είναι οι 25 ^oC, στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος. Από τη μορφή των διαγραμμάτων, η μείωση της θερμοκρασίας θα οδηγούσε σε αύξηση του COP. Όμως, η περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας μετά τον condenser δεν πραγματοποιείται εύκολα. Συνήθως, η θερμοκρασία που επιλέγεται είναι κοντά στους 30 ^oC.



Διάγραμμα 56: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον λόγο κυκλοφορίας για το σύστημα H2O/NH3



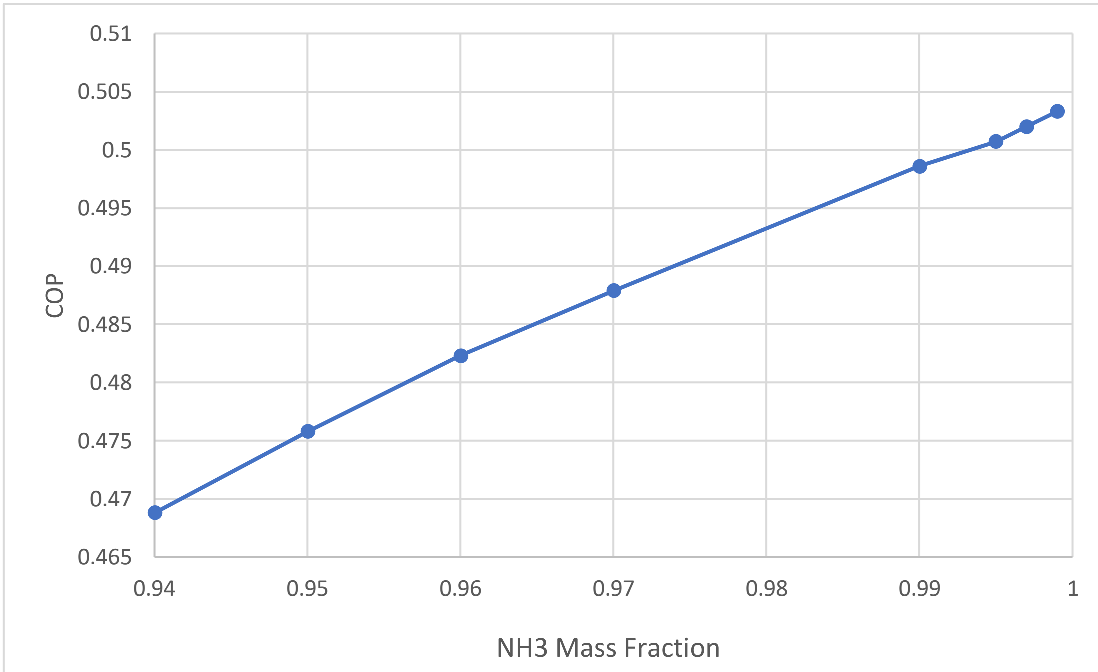
Διάγραμμα 55: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον λόγο R για το σύστημα H2O/NH3

Επίδραση της ροής μάζας και του ψυκτικού φορτίου

Από την προσομοίωση προέκυψε πως η ροή μάζας που διέρχεται μέσα στη διάταξη έχει μια σχέση εξάρτησης με το ψυκτικό φορτίο. Η μεταβολή του ενός προκαλεί μεταβολή του άλλου, χωρίς να παρατηρείται η παραμικρή αλλαγή στα COP, f και R. Αυτό πρακτικά σημαίνει, πως στην ίδια διάταξη, μπορεί να επιλεχθεί ως δεδομένο input είτε η ροή μάζας, είτε το ψυκτικό φορτίο του συστήματος, και το άλλο μέγεθος θα οριστεί αυτόματα. Επομένως, δεν υπάρχει λόγος να μελετηθούν περαιτέρω. Ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες, μπορεί να οριστεί οποιαδήποτε τιμή από οποιοδήποτε εκ των δύο μεγεθών, και να υπολογιστούν οι υπόλοιπες συνθήκες.

Άλλες παράμετροι της αποστακτικής στήλης

Για τη λειτουργία της αποστακτικής στήλης απαιτείται να οριστούν και άλλα μεγέθη, τα οποία δεν λήφθηκαν υπόψιν στην παραμετρική ανάλυση. Αρχικά, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, αριθμός βαθμίδων μεγαλύτερος του 4 κρίνεται μη αναγκαίος, καθώς ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται ικανοποιητικά με 4 βαθμίδες. Η πίεση λειτουργίας της αποστακτικής ορίστηκε με βάση τα χαρακτηριστικά που απαιτήσαμε για το σύστημα, όπως για παράδειγμα η θερμοκρασία εξόδου από τον συμπυκνωτή, καθώς και η θερμοκρασία εξόδου από τον generator. Όπου ήταν δυνατό, θεωρήθηκε μηδενική πτώση πίεσης, όμως ειδικά στην παραμετρική ανάλυση αυτό δεν ήταν δυνατό. Τέλος, η προδιαγραφή για τη σύσταση του προϊόντος κορυφής (99,5% w/w σε αμμωνία) καθορίστηκε έτσι, με καθώς όσο υψηλότερη είναι η καθαρότητα σε αμμωνία, τόσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία που θα επιτευχθεί στον evaporator. Παρακάτω βρίσκεται και το διάγραμμα COP ως προς τη σύσταση του ρεύματος κορυφής της αποστακτικής στήλης. Η δυνατότητα της αμμωνίας να βρίσκεται σε μορφή μίγματος υγρού ατμού, ή ακόμα και ατμού, σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες είναι και ο λόγος που επιλέχθηκε σαν ψυκτικό μέσο, και είναι τόσο διαδεδομένη για αυτή τη χρήση.



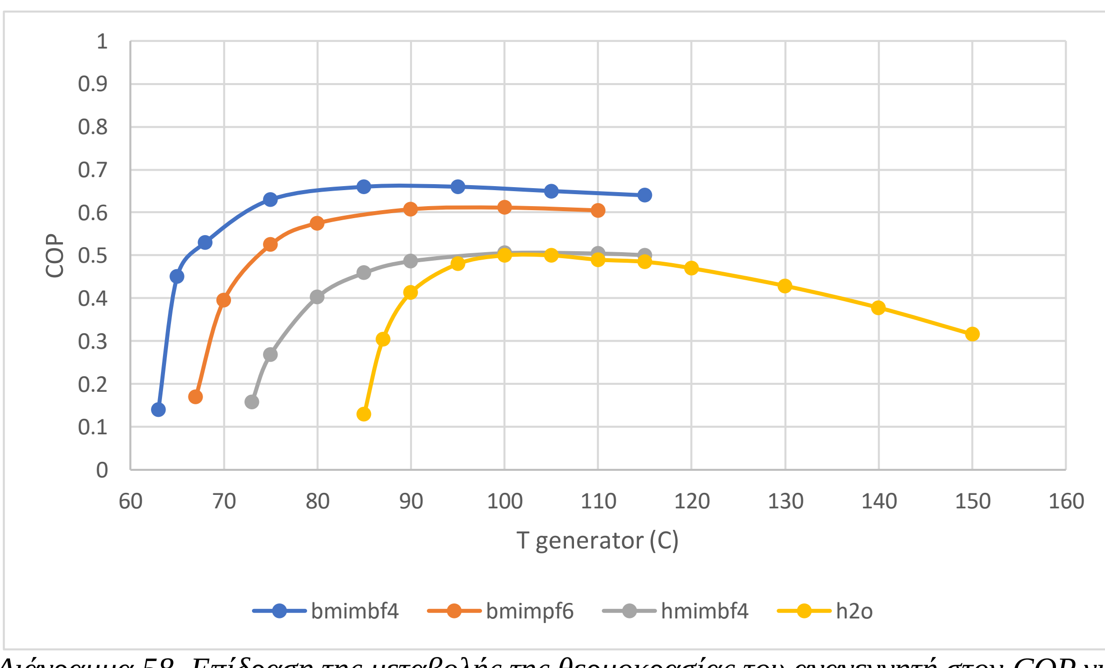
Διάγραμμα 57: Επίδραση της μεταβολής σύστασης της αμμωνίας στον COP για το σύστημα H2O/NH3

Το γεγονός πως η βέλτιστη θερμοκρασία του [hmim][BF4] είναι υψηλότερη, αποτελεί δείκτη πως δεν είναι κατάλληλο για τη χρήση του. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία εξόδου από το δοχείο flash, τόσο υψηλότερη η ενέργεια που απαιτείται για τη λειτουργία του.

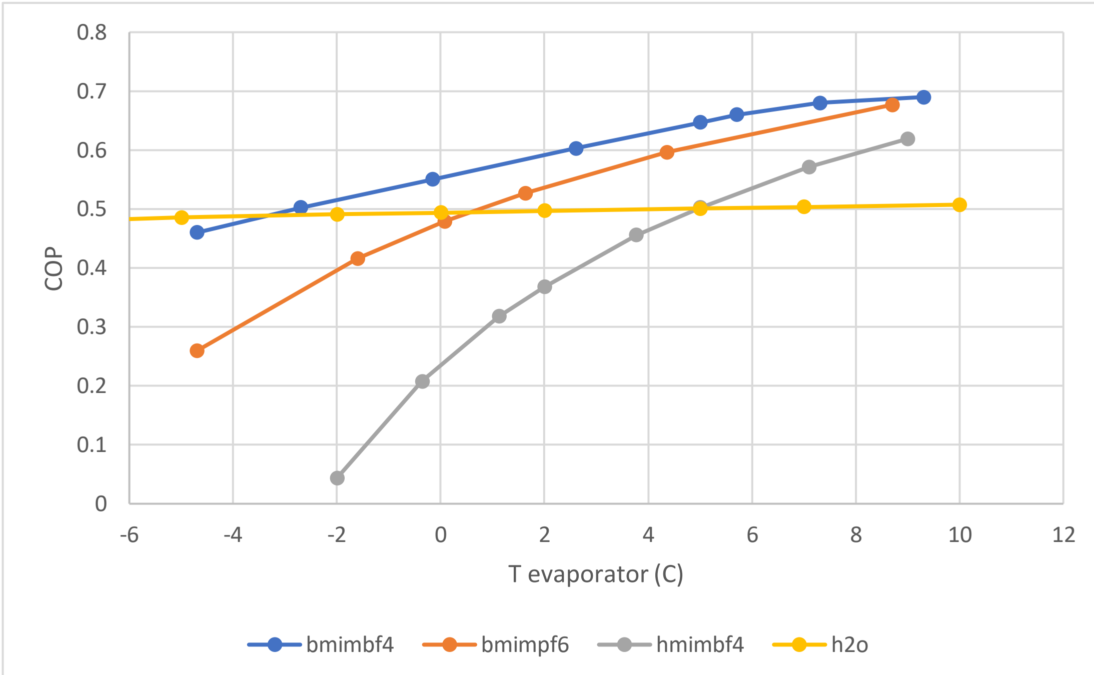
Η θεώρηση πως η παροχή στη διάταξη είναι καθορισμένη, δεν επηρεάζει το COP της διεργασίας, και κατά συνέπεια γενικά την απόδοσή της. Απλά, καθορίζει την τιμή των ενεργειών ανάλογα. Θα μπορούσε δηλαδή να θεωρηθεί σταθερό για παράδειγμα το ψυκτικό φορτίο, και να υπολογιστεί από το πρόγραμμα αντίστοιχα η συνολική παροχή που διέρχεται. Επιπροσθέτως, η τιμή του f μπορεί να χαρακτηριστεί ως αρκετά υψηλή. Αυτό, οφείλεται στην χαμηλή διαλυτότητα της αμμωνίας στο ιοντικό. Το χαρακτηριστικό αυτό, σε συνδυασμό με την πολύ χαμηλή τάση ατμών του ιοντικού, είναι και ο λόγος που ο διαχωρισμός τους στο δοχείο διαχωρισμού flash είναι εύκολος και μη απαιτητικός, γεγονός που συμβάλλει στην αύξηση της τιμής του COP.

3.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΕΡΓΑΖΟΜΕΝΑ ΜΕΣΑ NH3/ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΚΑΙ NH3/H2O

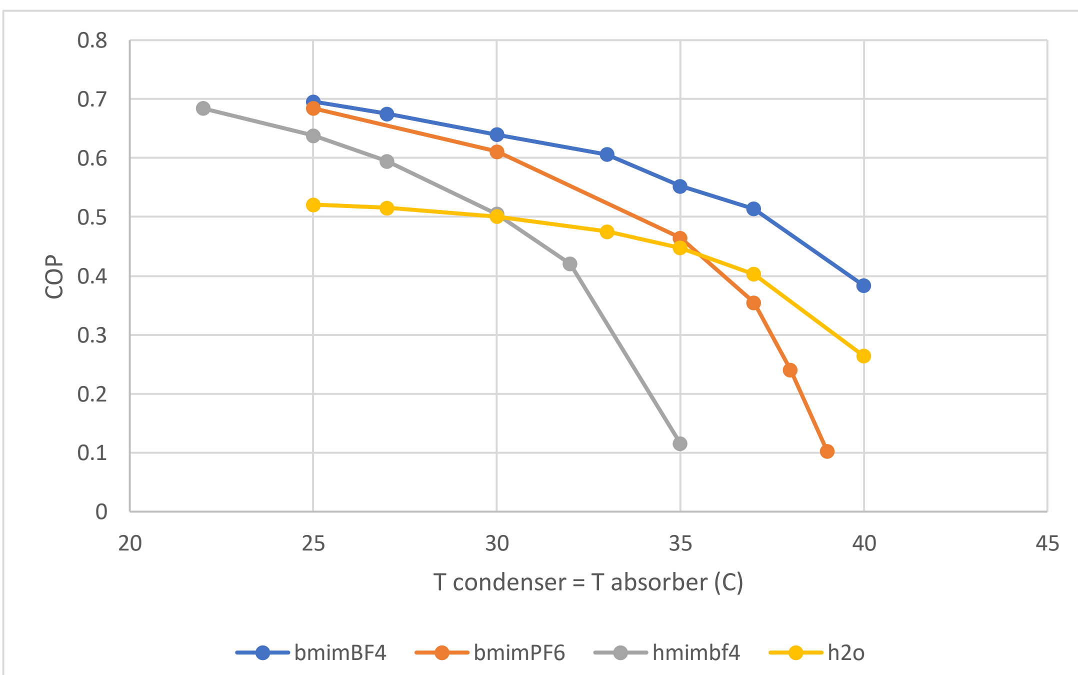
Εν συνεχεία, γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων της παραμετρικής ανάλυσης όλων των συστημάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, ώστε να εξαχθεί το ολικό συμπέρασμα αναφορικά με το καταλληλότερο ζεύγος. Υπενθυμίζεται, πως στο κεφάλαιο 3.2.4 πραγματοποιήθηκε αντίστοιχη σύγκριση για τα αποτελέσματα των συστημάτων με ιοντικά υγρά, και ως καταλληλότερο απορροφητικό μέσο κρίθηκε το [bmim][BF4]. Αρχικά, τα συστήματα θα συγκριθούν με βάση την απόδοσή τους, και συγκεκριμένα με βάση τις τιμές του δείκτη απόδοσης COP. Παρατίθενται τα σχετικά διαγράμματα (57-59):



Διάγραμμα 58 Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του αναγεννητή στον COP για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν



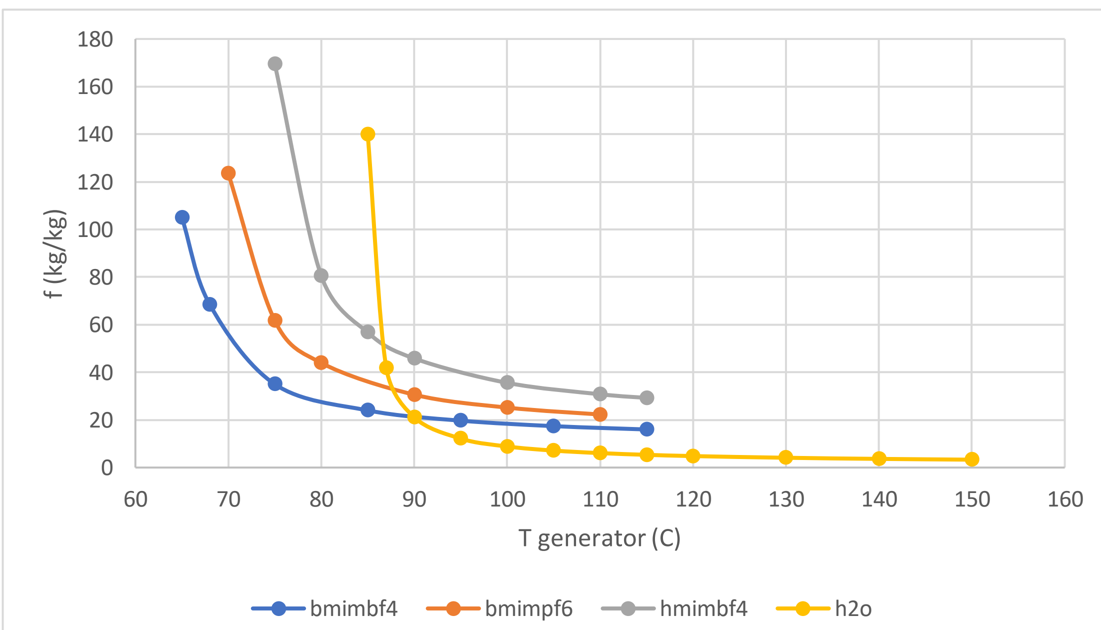
Διάγραμμα 60: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασία του εξατμιστήρα στον COP για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν



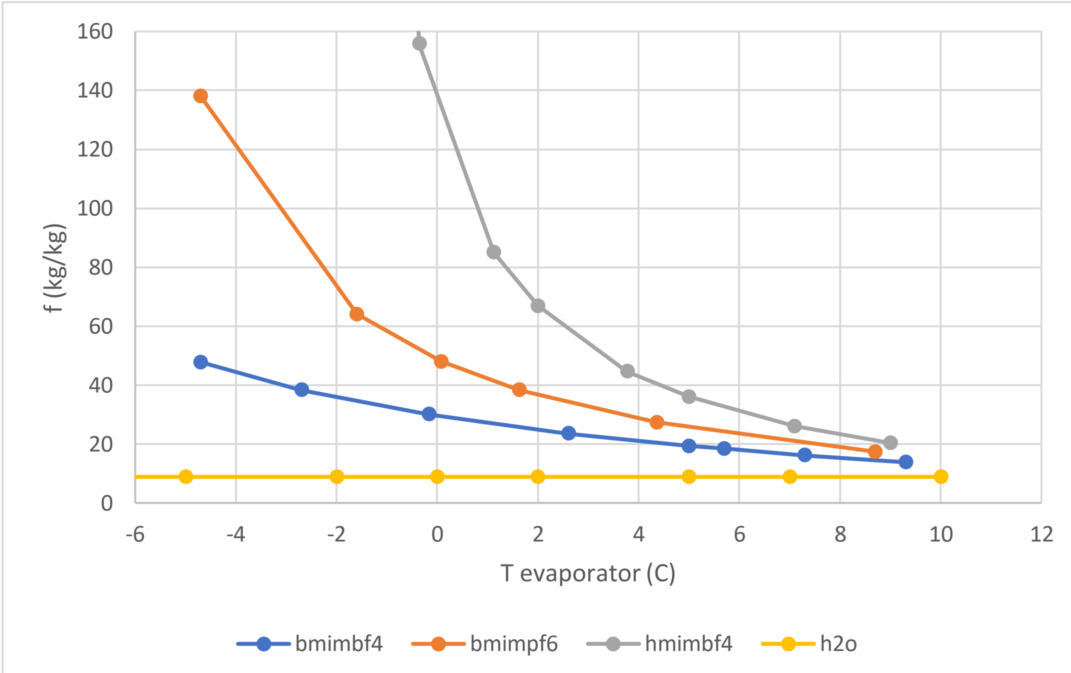
Διάγραμμα 59: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον COP για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν

Όπως φαίνεται και από τα τρία διαγράμματα 57-59, στις αρχικές συνθήκες το COP του συμβατικού συστήματος είναι χαμηλότερο και από τα τρία άλλα συστήματα. Από το διάγραμμα 57, το σύστημα αμμωνίας νερού παρουσιάζει το χαμηλότερο COP, σε όλο το εύρος της ανάλυσης. Από το δεύτερο διάγραμμα(58), εξάγεται το συμπέρασμα πως το σύστημα NH3/H2O παρουσιάζει χαμηλότερο COP από τα συστήματα με τα ιοντικά, μόνο για θερμοκρασίες υψηλότερες των 5, 0, και -3^{o}C, από τα [hmim][BF4], [bmim][PF6] και [bmim][BF4] αντίστοιχα. Επομένως, σύμφωνα με αυτό, για θερμοκρασίες ψύξης κάτω των -3^{o}C, καταλληλότερο σύστημα είναι το συμβατικό. Τέλος, συναρτήσει της θερμοκρασίας του συμπυκνωτήρα/απορροφητή, το συμβατικό σύστημα παρουσιάζει χαμηλότερο COP από το [hmim][BF4] για θερμοκρασίες κάτω των 30^{o}C, από το [bmim][PF6] για θερμοκρασίες κάτω των 35^{o}C, ενώ για όλο το εύρος παρουσιάζει COP χαμηλότερο από το [bmim][BF4] (διάγραμμα 59).

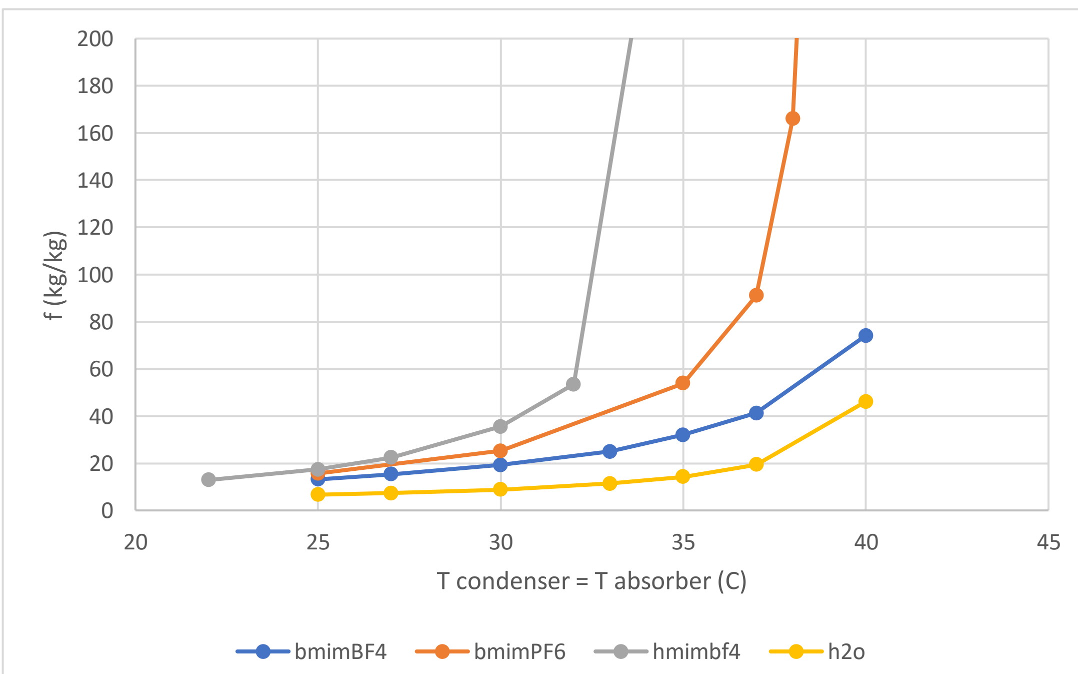
Από τα διαγράμματα 60-62 του λόγου κυκλοφορίας f και του λόγου R, εξάγονται συμπεράσματα αναφορικά με τη διαλυτότητα και τη χημική συγγένεια του ψυκτικού και του απορροφητικού μέσου. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα, γενικά το συμβατικό σύστημα (NH3/H2O) έχει χαμηλότερες τιμές f συγκριτικά με τα ιοντικά. Αυτό, συμβαδίζει με τη θεωρία, καθώς όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η διαλυτότητα της αμμωνίας στα ιοντικά υγρά εν γένει δεν είναι υψηλή. Μόνο για θερμοκρασία του αναγεννητή χαμηλότερη των 90^{o}C, το συμβατικό σύστημα παρουσιάζει τιμές f υψηλότερες. Όμως, οι τιμές αυτές δεν είναι αντιπροσωπευτικές, καθώς είναι οριακές για το σύστημα, και για αυτό δε συνίστανται. Τα συμπεράσματα από τη μελέτη του λόγου R είναι τα ίδια. Τα διαγράμματα παρατίθενται παρακάτω.



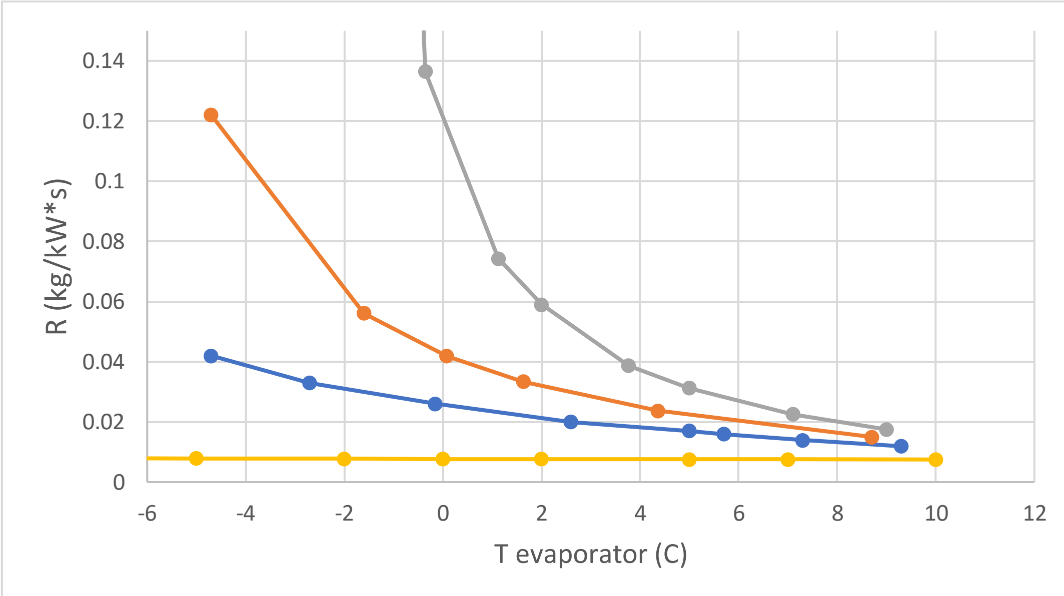
Διάγραμμα 61: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του αναγεννητή στον λόγο κυκλοφορίας για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν



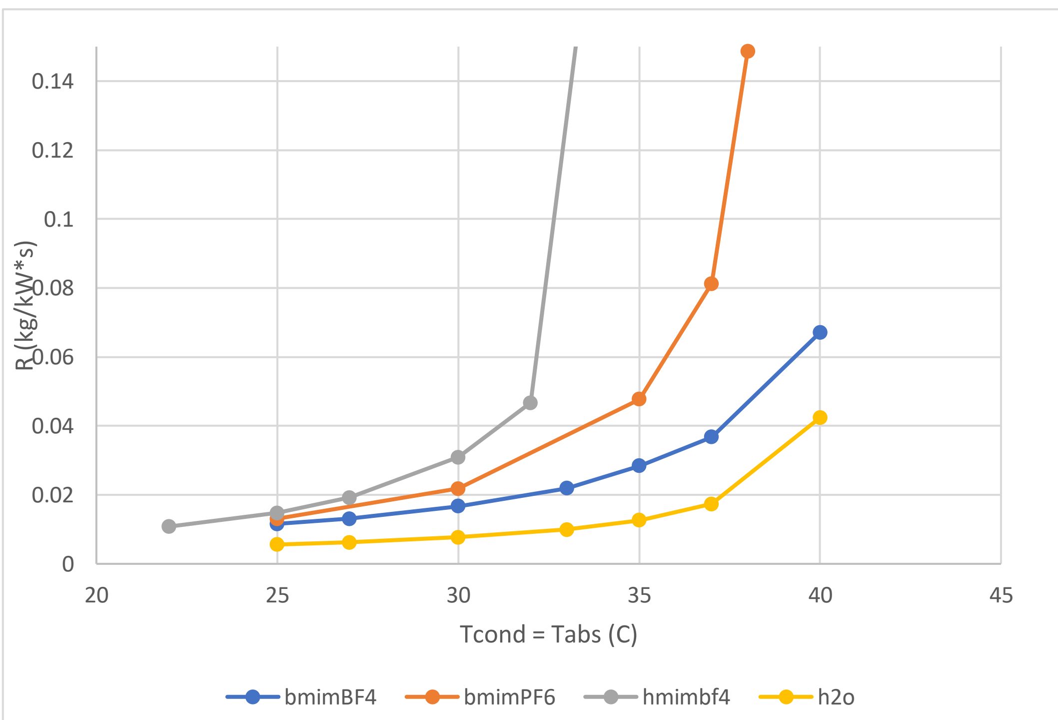
Διάγραμμα 63: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα στον λόγο κυκλοφορίας για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν



Διάγραμμα 62: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον λόγο κυκλοφορίας για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν



Διάγραμμα 65 Συγκεντρωτικό διάγραμμα μεταβολής του λόγου R ώς προς τη θερμοκρασία τους εξατμιστήρα



Διάγραμμα 64: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας των συμπυκνωτήρα/απορροφητή στον λόγο R για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν

Τέλος, για να συγκριθούν και ποσοτικά τα μοντέλα μεταξύ τους, υπολογίστηκαν όλα τα ενεργειακά φορτία, στις συνθήκες του πίνακα 17. Συμπεραίνουμε πως, ενώ για τα συστήματα με τα ιοντικά οι τιμές είναι παραπλήσιες, οι τιμές του συμβατικού συστήματος είναι αρκετά μεγαλύτερες. Αυτό, παρότι για το ψυκτικό φορτίο είναι θετικό, καθώς ενδιαφέρει η μεγιστοποίηση του, σημαίνει πως η ψύξη είναι ενεργειακά πιο απαιτητική, και επομένως πιο κοστοβόρα.

Μέγεθος	**NH3 BmimBF4**	**NH3 BmimPF6**	**NH3 HmimBF4**	**NH3 H2O**
COP	0.6402	0.6113	0.560	0.5006
f (kg/kg)	19.288	25.183	28.436	8.87
R (kg/MW*s)	16.7	21.8	24.700	7.7
Θερμικό Φορτίο (kW)				
Qevap	59.83	45.81	45.04	130.1
Qgen	93.43	74.97	80.38	260
Qabs	83.41	67.38	72.97	218.4
Qcond	70.44	53.93	53.09	173.5
Wp	0.5905	0.5298	0.6372	1.829

Πίνακας 19: Ενεργειακά φορτία για συνολική παροχή τροφοδοσίας 1kg/s

Δεδομένα input	
Tcond (C)	30
Tabs (C)	30
Tgen (C)	100
Tevap (C)	5
ε SHX	0.8
Παροχή τροφο-Δοσίας GEN kg/s	1

Πίνακας 20: Συνθήκες προσομοίωσης για τα αποτελέσματα του πίνακα 19

Παρατηρείται πως η ποσοτική ανάλυση έγινε για κοινή ολική ροή μάζας στον αναγεννητή. Όμως, η σύσταση του ρεύματος τροφοδοσίας, για το σύστημα με τα ιοντικά υγρά, είναι κοντά στο 91% w/w σε αμμωνία και για τα τρία, ενώ για το συμβατικό σύστημα είναι 40% σε αμμωνία. Επειδή όμως η μάζα του απορροφητικού μέσου παίζει σημαντικό ρόλο στην ποσοτική ανάλυση, πραγματοποιήθηκε μελέτη και για ροή απορροφητικού μέσου ίση με 3600kg/h.. Ο πίνακας 19 των αποτελεσμάτων βρίσκεται παρακάτω. Τα COP, f και R είναι ίδια, εφόσον οι συνθήκες διατηρήθηκαν σταθερές, για αυτό και παραλήφθηκαν από τον πίνακα. Ενεργειακά φορτία για συνολική ροή απορροφητικού μέσου 1kg/s

Μέγεθος	**NH3 BmimBF4**	**NH3 BmimPF6**	**NH3 HmimBF4**	**NH3 H2O**
COP	0.64	0.61	21.80	0.50
f (kg/kg)	19.3	25.2	0.0	8.9
R (kg/MW*s)	16.7	21.8	45.8	7.7
Θερμικό Φορτίο (kW)				
Qevap	65.0	50.0	45.7	212.1
Qgen	101.6	81.8	81.5	423.7
Qabs	90.7	73.5	74.0	356.0
Qcond	76.6	58.8	53.9	282.8
Wp	0.64	0.58	0.65	3.00

Πίνακας 21: Ενεργειακά φορτία για συνολική ροή απορροφητικού μέσου 1kg/s

Δεδομένα input	
Tcond (C)	30
Tabs (C)	30
Tgen (C)	100
Tevap (C)	5
ε SHX	0.8
Παροχή απορ. Μέσου GEN kg/s	1

Πίνακας 22: Συνθήκες προσομοίωσης για τα αποτελέσματα του πίνακα 21

Για παροχή απορροφητικού μέσο ίση με 1kg/h, τα συμπεράσματα είναι ίδια, με τη διαφορά ότι οι τιμές των ενεργειακών φορτίων του συμβατικού συστήματος είναι ακόμη μεγαλύτερες, γεγονός που δυσχεραίνει ακόμη περισσότερη την πιθανότητα επιλογής του για σύστημα ψύξης με απορρόφηση.

Επίσης, στο τέλος του πίνακα 24, βρίσκονται και οι συγκεντρώσεις κατά βάρος της τροφοδοσίας του αναγεννητή (=Xabs), και του προϊόντος πυθμένα του αναγεννητή (Xgen).

Μέγεθος	**NH3 BmimBF4**	**NH3 BmimPF6**	**NH3 HmimBF4**	**NH3 H2O**
COP	0.64	0.61	0.56	0.50
f (kg/kg)	19.3	25.2	74.0	8.9
R (kg/MW*s)	16.7	21.8	53.9	7.7
Θερμικό Φορτίο (kW)				
Qevap	100	100	100	100
Qgen	156.2	163.7	198.9	199.8
Qabs	139.4	147.1	183.0	167.9
Qcond	117.7	117.7	117.1	133.4
Wp	0.99	1.16	1.93	1.41
Τροφοδοσία GEN				
Παροχή Τροφοδοσίας GEN (kg/h)	6017	7859	11240	2767
Σύσταση (w/w NH3)	0.92	0.917	0.91	0.4
Παροχή Απορροφητικού μέσου (kg/h)	5536	7207	10228	1107

Πίνακας 23: Αποτελέσματα προσομοίωσης όλων των συστημάτων που μελετήθηκαν, για σταθερές θερμοκρασιακές συνθήκες και σταθερό ψυκτικό φορτίο 100kW

Δεδομένα input	
Tcond (C)	30
Tabs (C)	30
Tgen (C)	100
Tevap (C)	5
ε SHX	0.8

Πίνακας 24: Συνθήκες προσομοίωσης για τα αποτελέσματα του πίνακα 23

Τέλος, η αντίστοιχη ανάλυση πραγματοποιήθηκε για σταθερό ψυκτικό φορτίο. Η τιμή του ψυκτικού φορτίου, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 23, επηρεάζει ανάλογα τις τιμές του πίνακα 19. Και πάλι οι δείκτες απόδοσης COP, f και R διατηρούνται σταθεροί, καθώς οι θερμοκρασιακές συνθήκες της μελέτης δε μεταβάλλονται. Παρατηρείται πως για το ίδιο ψυκτικό φορτίο (100kW), οι ενεργειακές ανάγκες του αναγεννητή είναι πολύ μεγαλύτερες στο συμβατικό σύστημα, σε σχέση με τα ιοντικά [bmim][BF4] και [bmim][PF6], ενώ συγκριτικά με το [hmim][BF4] οι τιμές είναι παραπλήσιες. Επίσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η πολύ μικρή ποσότητα απορροφητικού μέσου που απαιτείται προκειμένου να παραχθεί το ίδιο ψυκτικό φορτίο στο σύστημα NH3/H2O, σε σχέση με τα συστήματα που περιέχουν ιοντικά υγρά. Αυτό, αντικατοπτρίζεται και στην πολύ χαμηλή τιμή του R, που εκφράζει ακριβώς αυτή την παράμετρο. Αναλυτικά τα αποτελέσματα βρίσκονται στον πίνακα 23, ενώ στον πίνακα 24 βρίσκονται τα δεδομένα εισαγωγής που χρησιμοποιήθηκαν.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η χρήση ιοντικών υγρών ως μέσα απορρόφησης της αμμωνίας σε συστήματα ψύξης με απορρόφηση. Μελετήθηκαν τρία ιοντικά υγρά (ΙΥ) με βάση το ιμιδαζόλιο, τα οποία διαφέρουν ως προς το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του υποκαταστάτη του ιμιδαζολικού δακτυλίου ([bmim][BF4] και [hmim][BF4]) καθώς και του ανιόντος, [bmim][PF6]. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε προσομοίωση της διεργασίας του κύκλου με χρήση του εμπορικού λογισμικού Unisim Design R451. Η απόδοση των ψυκτικών κύκλων με εργαζόμενο μέσο ιοντικά υγρά/NH3 συγκρίθηκε με την απόδοση του αντίστοιχου συμβατικού συστήματος, στο οποίο χρησιμοποιούνται η αμμωνία(ψυκτικό) με το νερό(απορροφητικό μέσο).

Για την αξιολόγηση των συστημάτων χρησιμοποιήθηκαν τρεις δείκτες απόδοσης, ο συντελεστής απόδοσης (Coefficient Of Performance, COP), ο λόγος κυκλοφορίας πυκνού διαλύματος προς ψυκτικό (f) και ο λόγος της μάζας του πυκνού διαλύματος προς το αποδιδόμενο ψυκτικό φορτίο (R).

Για την μοντελοποίηση της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των μιγμάτων ιοντικό υγρό/αμμωνία αντλήθηκαν από τη βιβλιογραφία πειραματικά δεδομένα αναφορικά με τις ιδιότητες των καθαρών ιοντικών υγρών (κρίσιμες ιδιότητες, θερμοχωρητικότητα, πυκνότητα, ιξώδες) αλλά και της ισορροπίας φάσεων των μιγμάτων. Όσον αφορά στην περιγραφή της ισορροπίας φάσεων των συστημάτων αμμωνία/ιοντικό υγρό, για την υγρή φάση χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας NRTL για το οποίο υπολογίστηκαν οι απαιτούμενες παράμετροι αλληλεπίδρασης, ενώ για την ατμώδη χρησιμοποιήθηκε η καταστατική εξίσωση SRK. Για το σύστημα αμμωνία/νερό, χρησιμοποιήθηκε και για τις δύο φάσεις η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson.

Πέραν μιας βασικής διαμόρφωσης των συνθηκών λειτουργίας των συστημάτων ψύξης, πραγματοποιήθηκε επίσης και παραμετρική ανάλυση, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση βασικών λειτουργικών παραμέτρων, όπως οι θερμοκρασίες στον αναγεννητή, στον συμπυκνωτήρα και η απαιτούμενη θερμοκρασία ψύξης στα χαρακτηριστικά απόδοσης των συστημάτων.

Με βάση την παραμετρική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, κρίθηκε πως από τα τρία ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν, καταλληλότερο για την επιλογή του ως απορροφητικό μέσο είναι το [bmim][BF4], το οποίο παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές COP από τα τρία ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν και πιο συγκεκριμένα 0,64 έναντι 0,61 και 0,56 για τα [bmim][PF6] και [hmim][BF4] αντίστοιχα, εφαρμόζοντας τις ίδιες συνθήκες και στις τρεις προσομοιώσεις. Επιπλέον, οι αντίστοιχες τιμές των f και R οι οποίες συνδέονται τόσο με τα απαιτούμενα ενεργειακά φορτία αλλά και με το μέγεθος του εξοπλισμού, είναι χαμηλότερες.

Συγκριτικά με το συμβατικό μέσο του συστήματος ψύξης με απορρόφηση, δηλαδή το NH3/H2O, τα συστήματα NH3/ιοντικών υγρών, δείχνουν καλύτερη συμπεριφορά για θερμοκρασίες ψύξης μεγαλύτερες των 5°C, ενώ για θερμοκρασίες μικρότερες των -4°C το μίγμα NH3/H2O υπερτερεί. Από την άλλη πλευρά, λόγω της χαμηλής διαλυτότητας της αμμωνίας στα ιοντικά υγρά, ο αντίστοιχος λόγος κυκλοφορίας είναι σημαντικά υψηλότερος από εκείνον του μίγματος H2O/NH3. Τέλος, στο σύστημα NH3/H2O το αποδιδόμενο ψυκτικό φορτίο είναι μεγαλύτερο, ταυτόχρονα όμως είναι υψηλότερες και οι ενεργειακές απαιτήσεις.

Ανακεφαλαιώνοντας, τα ιοντικά υγρά δείχνουν να έχουν καλή προοπτική για χρήση ως μέσα απορρόφησης της αμμωνίας σε συστήματα ψύξης με απορρόφηση σε αντικατάσταση κλασσικών μέσων όπως το νερό. Η καταλληλότητά τους όμως, θα πρέπει να πιστοποιηθεί περαιτέρω με συνολική τεχνικοοικονομική μελέτη συγκεκριμένων εφαρμογών. Επίσης, απαραίτητη κρίνεται και η μελέτη περισσοτέρων ιοντικών υγρών, διότι οι μεταβολές που προκύπτουν από την αντικατάσταση είτε του ανιόντος, είτε του κατιόντος, μπορεί να είναι πολύ μεγάλες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] http://www.lindegas.com/en/products_and_supply/refrigerants/natural_refrigerants/r717_ammonia/index.html

[2] Kim, Y. J., Kim, S., Joshi, Y. K., Fedorov, A. G., and Paul, A Kohl, P. A.,*Thermodynamic analysis of an absorption refrigeration system with ionic liquid/refrigerant mixture as a working fluid*, *Energy*, **2012**, 44, 1005-1016

[3] Μαρούλης Α. Ι. ,Χατζηαντωνίου Κ., Τσιτσιριδάκη Α., *ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ, ΙΟΝΤΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ*

[4] Valderrama, J.O., and Rojas, R.E., *Critical Properties of Ionic Liquids.* Revisited, *Ind. Eng. Chem. Res*., **2009**, 48, 6890–6900

[5] Paulechka Y. U., Kabo A. G, Blokhin A. V., Kabo G. J. and Shevelyona M. P. Shevelyova., *Heat Capacity of Ionic Liquids: Experimental Determination and Correlations with Molar Volume.,* J. Chem. Eng. Data **2010,** 55, 2719–2724

[6] Zhang Z. H., Cui T., Zhang J. L., Xiong H., Li G. P., Sun L. X., Xu F., Cao Z., Li F., Zhao J.J., Thermodynamic investigation of room temperature ionic liquid: The heat capacity and thermodynamic functions of BMIMPF6.,**2010,** J. Therm. Anal. Calorim. 101, 1143-8.

[7] Sanmamed Y. A., Navia P., Gonzalez-Salgado D., Troncoso J., and Romani L., *Pressure and Temperature Dependence of Isobaric Heat Capacity for [emim][BF4], [Bmim][BF4], [Hmim][BF4], and [Omim][BF4], J. Chem. Eng. Data* **2010,** *55*, 600–604

[8] Harris K. R., Kanakubo M., and Woolf L. A., *Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Viscosity and Density Relationships in Ionic Liquids, J. Chem. Eng. Data* **2007,** *52*, 2425-2430

[9] Harris K. R., Kanakubo M., and Woolf L. A., *Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, J. Chem. Eng. Data* **2005,** *50*, 1777-1782

[10] Sanmamed Y.A., Gonzalez-Salgado D., Troncoso J., Romani L., Baylaucq A., Boned C. *Experimental methodology for precise determination of density of RTILs as a function of temperature and pressure using vibrating tube densimeters., J. Chem. Thermodynamics 42 (**2010**) 553*–563

[11] Dimitrios P. Tassios., Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής., **2001**

[12] Yokozeki A., Shiflett M.B., *Ammonia Solubilities in Room-Temperature Ionic Liquids., Ind. Eng. Chem. Res.* **2007,** *46*, 1605-1610

[13] Li G., Zhoub Q., Zhang X.,Wang L., Zhang S, Li J.,*Solubilities of ammonia in basic imidazolium ionic liquids.,* Fluid Phase Equilibria 297 (**2010**) 34–39, 2010 Published by Elsevier B.V.

[14] Ariyadi H.M., Thermodynamic Study on Absorption Refrigeration systems using Ammonia/Ionic Liquid working pairs., Doctoral Thesis, Department of Mechanical Engineering, Tarragona **2016**

[15] Unisim Design R451 Simulation Basis |Reference Guide., Copyright Honeywell 2017