



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*Προσομοίωση ψυκτικών κύκλων με
απορρόφηση με συστήματα νερό/ιοντικό υγρό
και ψυκτικών κύκλων συμπίεσης ατμών με CO₂*

Του Μεταπτυχιακού Φοιτητή

Κωνσταντίνου Καλλίτση

Επιβλέπων

Επαμεινώνδας Βουτσάς,
Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούνιος 2019

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια των σπουδών μου στο Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας».

Θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα τον Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών κ. Επαμεινώνδα Βουτσά για την ανάθεση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, το αντικείμενο της οποίας συνδυάζει υπέροχα το στόχο του μεταπτυχιακού προγράμματος και την ειδικότητά μου ως χημικός μηχανικός. Τον ευχαριστώ, τόσο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, όσο και για την καθοδήγηση που μου πρόσφερε. Από τη συνεργασία μας έμαθα πολλά.

Κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας, δεν ήταν λίγες οι περιπτώσεις που τα εξαγόμενα αποτελέσματα οδηγούσαν στη σκέψη “Αυτό είναι περίεργο” και οι οποίες, όπως συμβαίνει συνήθως, βοηθούσαν στη βαθύτερη κατανόηση της κατάστασης. Είμαι ευγνώμων που εκείνες τις στιγμές είχα ένα πρόσωπο για να μοιραστώ τις σκέψεις και τους προβληματισμούς μου. Έτσι, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Γεωργία Παππά για τις πολύτιμες συμβουλές της και για το χρόνο που αφιέρωσε, όπως και όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την υποστήριξή τους και για το φιλικό κλίμα που δημιούργησαν.

Τελειώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ανιδιοτελή υποστήριξή της καθ’ όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Η εργασία αυτή είναι αφιερωμένη στους δύο νέους μηχανικούς της οικογένειας.

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:	Προσομοίωση ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση με συστήματα νερό/ιοντικό υγρό και ψυκτικών κύκλων συμπίεσης ατμών με CO₂
ΦΟΙΤΗΤΗΣ:	Κωνσταντίνος Καλλίτσης, Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:	Επαμεινώνδας Βουτσάς, Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ
ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟ ΕΤΟΣ:	2018-2019

Περίληψη

Η ικανοποίηση της συνεχώς αυξανόμενης ζήτησης σε ψύξη απαιτεί την ανάπτυξη αποδοτικών και αξιόπιστων συστημάτων, με ταυτόχρονη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος. Το εργαζόμενο σύστημα νερό/LiBr, ένα από τα δημοφιλέστερα που χρησιμοποιούνται σε ψυκτικούς κύκλους με απορρόφηση, παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα όπως διαβρωτικότητα και κίνδυνο κρυστάλλωσης. Έτσι, η αναζήτηση νέων εργαζόμενων ζευγών αποτελεί τομέα σημαντικής έρευνας. Τα τελευταία χρόνια, η χρήση ιοντικών υγρών ως μέσα απορρόφησης νερού παρουσιάζεται ως μια πολλά υποσχόμενη λύση. Από την άλλη πλευρά, υπάρχουν πιέσεις προς τη μείωση της χρήσης HFCs σε κύκλους συμπίεσης ατμών, λόγω της συμμετοχής τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Ένα από τα ψυκτικά που εξετάζεται να τους αντικαταστήσει είναι το CO₂, εξαιτίας της σχεδόν μηδενικής του περιβαλλοντικής επίδρασης και άλλων πλεονεκτημάτων, όπως το χαμηλό κόστος, η μη τοξικότητα και η μη ευφλεκτότητα. Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί η μελέτη του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση με εργαζόμενα συστήματα νερό/ιοντικό υγρό και του ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών με ψυκτικό μέσο διοξείδιο του άνθρακα, χρησιμοποιώντας τον προσομοιωτή Aspen Plus.

Το πρώτο μέρος της εργασίας αφορά την αξιολόγηση ιοντικών υγρών ως απορροφητικά μέσα νερού σε ψυκτικούς κύκλους με απορρόφηση. Τα ιοντικά υγρά που εξετάστηκαν αποτελούνται από ιμιδαζολικά κατιόντα, [C_nMIM], με n=1-6 και από τα ακόλουθα ανιόντα: [DMP], [Cl], [EtSO₄], [Br], [BF₄] και [OTf]. Για λόγους σύγκρισης, μελετήθηκε και το συμβατικό μέσο απορρόφησης, LiBr. Η περιγραφή της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού του εργαζόμενου συστήματος έγινε με το μοντέλο UNIFAC, στην περίπτωση των ιοντικών υγρών και με την εξίσωση NRTL, στην περίπτωση του LiBr. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε μία μέθοδος συνεισφοράς ομάδων για την πρόρρηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας των ιοντικών υγρών.

Η αξιολόγηση των απορροφητικών μέσων πραγματοποιήθηκε σε σύστημα μίας βαθμίδας, θεωρώντας το σενάριο αναφοράς διαθέσιμης θερμότητας στους 100°C και επιθυμητού επιπέδου ψύξης στους 10°C. Για κάθε εργαζόμενο σύστημα υπολογίστηκαν ο συντελεστής λειτουργίας (COP) και ο λόγος ανακυκλοφορίας (f). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του κατιόντος ιμιδαζολίου οδηγεί σε χειρότερη συμπεριφορά, ενώ από τα ιοντικά υγρά που εξετάστηκαν, αυτά με ανιόν [Cl] και [DMP] εμφανίζουν τους καλύτερους

δείκτες απόδοσης. Στις ίδιες συνθήκες, το συμβατικό απορροφητικό μέσο, LiBr, παρουσίασε τιμή COP παραπλήσια εκείνης των καλύτερων ιοντικών υγρών, αλλά μικρότερη τιμή f .

Ιδιαίτερη σημασία παρουσιάζει η συσχέτιση της απόδοσης του ψυκτικού κύκλου με τα χαρακτηριστικά του εργαζόμενου συστήματος. Η ελάχιστη τιμή της περίσσειας της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του εργαζόμενου συστήματος (G^E_{min}) χρησιμοποιείται συχνά για την αξιολόγηση της καταλληλότητας των απορροφητικών μέσων. Στην εργασία αυτή εξετάστηκε η αξιοπιστία του παραπάνω κριτηρίου. Αξιοποιώντας τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με ιοντικά υγρά, παρατηρήθηκε ότι η τιμή G^E_{min} δεν οδηγεί σε αξιόπιστα αποτελέσματα, ιδιαίτερα κατά τη σύγκριση ιοντικών υγρών με διαφορετικά ανιόντα. Αντίθετα, διαπιστώθηκε σαφής συσχέτιση μεταξύ της τιμής του COP και του γινομένου του λόγου ανακυκλοφορίας με την ειδική θερμοχωρητικότητα του ρεύματος εισόδου της γεννήτριας.

Στη συνέχεια, διερευνήθηκαν δυνατότητες βελτίωσης της τιμής του COP του ψυκτικού κύκλου με [DMIM]-[Cl], το ιοντικό υγρό που παρουσίασε την καλύτερη συμπεριφορά στο σενάριο αναφοράς. Ανάλυση ευαισθησίας του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας έδειξε ότι το COP εμφανίζει μειωμένη ευαισθησία σε μεταβολές της θερμοκρασίας λειτουργίας της γεννήτριας. Αντιθέτως, ψυκτικοί κύκλοι δύο βαθμίδων παρουσίασαν σημαντικά υψηλότερες τιμές COP, με αύξηση της θερμοκρασίας της προσφερόμενης θερμότητας στους 120-160°C.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας διερευνήθηκε η προοπτική χρήσης CO₂ σε ψυκτικούς κύκλους με συμπίεση ατμών. Μελετήθηκαν δύο διαφορετικές ψυκτικές διατάξεις, ο κύκλος δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης και ο κύκλος μίας βαθμίδας με στρόβιλο. Για την εξαγωγή συμπερασμάτων, τα αποτελέσματα του CO₂ συγκρίθηκαν με αυτά δύο συμβατικών ψυκτικών μέσων, του προπανίου και του R-32. Για τις ιδιότητες των ψυκτικών μέσων χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο REFPROP, που είναι ενσωματωμένο στον προσομοιωτή Aspen Plus.

Οι ψυκτικοί κύκλοι εξετάστηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος απορρόφησης θερμότητας -45 έως 0°C και απόρριψης θερμότητας 25 έως 45°C. Έτσι, στους κύκλους με CO₂ εξετάστηκαν οι περιπτώσεις απόρριψης θερμότητας τόσο στην υποκρίσιμη, όσο και στην υπερκρίσιμη περιοχή. Σε κάθε περίπτωση υπολογίστηκαν οι βέλτιστες τιμές του συντελεστή λειτουργίας (COP) και οι τιμές του καθαρού ψυκτικού αποτελέσματος (NRE) στις συνθήκες βέλτιστου COP.

Οι ψυκτικοί κύκλοι με CO₂ παρουσίασαν μικρότερες τιμές COP και NRE, σε σχέση με τους αντίστοιχους κύκλους των συμβατικών ψυκτικών μέσων. Επιπλέον, η χρήση CO₂ οδήγησε σε μεγαλύτερες πιέσεις λειτουργίας, αλλά μικρότερες τιμές λόγου συμπίεσης, συγκρινόμενη με τη χρήση των συμβατικών ψυκτικών. Τέλος, μεταξύ των δύο ψυκτικών διατάξεων που εξετάστηκαν, ο κύκλος μίας βαθμίδας με στρόβιλο παρουσίασε μεγαλύτερες τιμές COP και NRE, όταν χρησιμοποιήθηκε CO₂, ενώ στην περίπτωση των συμβατικών ψυκτικών μέσων και οι δύο διατάξεις παρουσίασαν παρόμοιες αποδόσεις.

Λέξεις κλειδιά: ψυκτικός κύκλος με απορρόφηση, ψυκτικός κύκλος με συμπίεση ατμών, μιδαζολικά ιοντικά υγρά, διοξείδιο του άνθρακα, περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs, Aspen Plus

POSTGRADUATE THESIS: **Simulation of absorption refrigeration cycles with water/ionic liquid systems and vapor compression refrigeration cycles with CO₂**

STUDENT: **Konstantinos Kallitsis, Diploma in Chemical Engineering NTUA**

SUPERVISOR: **Epaminondas Voutsas, Professor, School of Chemical Engineering, NTUA**

ACADEMIC YEAR: **2018-2019**

Abstract

Meeting the ever-increasing demand for refrigeration requires the development of efficient and reliable systems, while reducing the environmental footprint. The water/LiBr working system, one of the most popular in absorption refrigeration cycles, has significant disadvantages such as corrosivity and risk of crystallization. Thus, the search for new working pairs is a field of important research. In recent years, the use of ionic liquids as water absorbents is presented as a promising solution. On the other hand, there is pressure to reduce the use of HFCs in vapor compression cycles because of their greenhouse effect. One of the refrigerants investigated as a substitute is CO₂, due to its near-zero environmental impact and other benefits, such as low cost, non-toxicity and non-flammability. The purpose of the present postgraduate thesis is the study of the absorption refrigeration cycle with water/ionic liquid working systems and the vapor compression refrigeration cycle with carbon dioxide, using the Aspen Plus simulator.

The first part of this work concerns the evaluation of ionic liquids as water absorbents in absorption refrigeration cycles. The ionic liquids examined consist of imidazolic cations, [C_nMIM], with n=1-6 and the following anions: [DMP], [Cl], [EtSO₄], [Br], [BF₄] and [OTf]. For comparison purposes, the conventional absorbent, LiBr, was also studied. The description of the vapor-liquid phase equilibrium of the working system was done with the UNIFAC model, in the case of ionic liquids and with the NRTL equation, in the case of LiBr. In addition, a group contribution method was used in order to predict the specific heat capacity of the ionic liquids.

The evaluation of the absorbents was carried out in a single effect system, considering the reference scenario of available heat at 100°C and of desired refrigeration level at 10°C. For each working system, the coefficient of performance (COP) and the circulation ratio (f) were calculated. The results showed that an increase in the carbon chain length of the imidazole cation leads to a worse behavior, whereas among ionic liquids tested, those with anion [Cl] and [DMP] show the best performance indices. Under the same conditions, the conventional absorbent, LiBr, exhibited a COP value similar to that of the best ionic liquids, but a lower f value.

Of particular importance is the correlation between the performance of the refrigeration cycle and the characteristics of its working system. The minimum value of the excess Gibbs free energy of the working system (G^E_{min}) is often used to assess the suitability of absorbents. The reliability

of this criterion was examined in this work. Using the results of the simulations with ionic liquids, it was observed that the G^E_{\min} value does not lead to reliable results, particularly when comparing ionic liquids with different anions. Instead, a clear correlation was found between the COP value and the product of circulation ratio with the specific heat capacity of the generator input stream.

Thereafter, possibilities of improving the COP of the refrigerant cycle were investigated with [DMIM]-[Cl], the ionic liquid which has shown the best behavior in the reference scenario. Single effect refrigeration cycle sensitivity analysis showed that COP exhibits reduced sensitivity to changes in the operating temperature of the generator. In contrast, double effect refrigeration cycles showed significantly higher COP values, with an increase in the temperature of the offered heat at 120-160°C.

The second part of the thesis investigated the prospect of using CO₂ in vapor compression refrigeration cycles. Two different refrigeration systems, the two-stage cycle with flash and mixing chamber and the one-stage cycle with turbine, were studied. To draw conclusions, CO₂ results were compared to those of two conventional refrigerants, propane and R-32. The REFPROP model, which is integrated in Aspen Plus simulator, was used for the properties of the refrigerants.

Refrigeration cycles were tested at a heat absorption temperature range of -45 to 0°C and a heat rejection temperature range of 25 to 45°C. Thus, the cases of heat rejection in both subcritical and supercritical region were examined in CO₂ cycles. In each case, the optimum coefficient of performance (COP) and the net refrigeration effect (NRE) at optimal COP conditions were calculated.

CO₂ refrigeration cycles showed lower COP and NRE values, relative to the corresponding cycles with conventional refrigerants. In addition, the use of CO₂ has led to higher operating pressures, but lower compression ratios, compared to conventional refrigerants. Finally, between the two refrigerant systems tested, the one-stage cycle with turbine showed higher COP and NRE values when CO₂ was used, while in the case of conventional refrigerants both systems showed similar performance.

Key words: absorption refrigeration cycle, vapor compression refrigeration cycle, imidazolium ionic liquids, carbon dioxide, excess Gibbs free energy, Aspen Plus

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή.....	1
2	Θεωρητικό Μέρος.....	3
2.1	Ψυκτικός κύκλος με συμπίεση ατμών.....	3
2.1.1	Δομή ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών.....	3
2.1.2	Συνιστώσες ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών.....	7
2.1.3	Εργαζόμενα μέσα ψυκτικών κύκλων με συμπίεση ατμών.....	8
2.2	Χρήση CO ₂ σε ψυκτικούς κύκλους με συμπίεση ατμών.....	10
2.2.1	Χαρακτηριστικά του CO ₂ ως ψυκτικό μέσο.....	11
2.2.2	Τροποποιήσεις βασικού ψυκτικού κύκλου με ψυκτικό μέσο CO ₂	12
2.3	Ψυκτικός κύκλος με απορρόφηση.....	14
2.3.1	Δομή ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση.....	14
2.3.2	Εργαζόμενα συστήματα ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση.....	17
2.3.3	Δείκτες αξιολόγησης ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση.....	17
2.3.4	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση... ..	19
2.4	Χρήση ιοντικών υγρών σε ψυκτικούς κύκλους με απορρόφηση.....	20
2.4.1	Βασικά χαρακτηριστικά των ιοντικών υγρών.....	20
2.4.2	Ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού στα συστήματα H ₂ O/ιοντικό υγρό.....	21
2.4.3	Ειδική θερμοχωρητικότητα ιοντικών υγρών.....	23
2.4.4	Άλλες ιδιότητες ιοντικών υγρών.....	24
2.4.5	Το κριτήριο της G ^E	25
2.5	Θερμοδυναμικά μοντέλα συντελεστή ενεργότητας.....	26
2.5.1	Εξίσωση NRTL.....	26
2.5.2	Μοντέλο UNIFAC.....	27
3	Προσομοίωση Ψυκτικών Κύκλων με Απορρόφηση.....	29
3.1	Δομή ψυκτικών κύκλων.....	31
3.1.1	Δομή ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας.....	31
3.1.2	Δομή ψυκτικών κύκλων δύο βαθμίδων.....	34
3.2	Περιγραφή ισορροπίας φάσεων εργαζόμενου συστήματος.....	40
3.2.1	Περιγραφή ισορροπίας φάσεων στο σύστημα H ₂ O/LiBr.....	40
3.2.2	Περιγραφή ισορροπίας φάσεων στο σύστημα H ₂ O/ιοντικό υγρό.....	40
3.3	Ιδιότητες εργαζόμενου συστήματος.....	42

3.3.1	Ειδική ενθαλπία και πυκνότητα υδατικού διαλύματος LiBr	42
3.3.2	Ιδιότητες καθαρών ιοντικών υγρών	43
3.3.3	Ενθαλπία ανάμιξης του μίγματος H ₂ O/ιοντικό υγρό	47
3.3.4	Ιδιότητες ρευμάτων καθαρού νερού	48
4	Προσομοίωση Ψυκτικών Κύκλων με Συμπύεση Ατμών	49
4.1	Δομή ψυκτικών κύκλων	50
4.1.1	Δομή ψυκτικού κύκλου δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης	50
4.1.2	Δομή ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με στρόβιλο	52
4.2	Ιδιότητες εργαζόμενου μέσου	54
5	Αποτελέσματα Ψυκτικών Κύκλων με Απορρόφηση	55
5.1	Αποτελέσματα ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με σύστημα H ₂ O/LiBr	55
5.1.1	Προσαρμογή παραμέτρων NRTL σε πειραματικά δεδομένα	55
5.1.2	Επαλήθευση της μοντελοποίησης ισορροπίας φάσεων	57
5.1.3	Αποτελέσματα προσομοίωσης στο σενάριο αναφοράς	58
5.2	Αποτελέσματα ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με συστήματα H ₂ O/ιοντικό υγρό	59
5.2.1	Αποτελέσματα προσομοίωσης στο σενάριο αναφοράς	59
5.2.2	Ευαισθησία του συντελεστή λειτουργίας σε μεταβολές της ειδικής θερμοχωρητικότητας του ιοντικού υγρού	61
5.2.3	Συσχέτιση απόδοσης ψυκτικού κύκλου με χαρακτηριστικά του εργαζόμενου συστήματος	62
5.3	Σύγκριση ψυκτικών κύκλων μίας βαθμίδας με απορροφητικά μέσα LiBr και [DMIM]-[Cl]	67
5.4	Ανάλυση ευαισθησίας ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με σύστημα H ₂ O/[DMIM]-[Cl]	68
5.5	Αποτελέσματα ψυκτικών κύκλων δύο βαθμίδων με σύστημα H ₂ O/[DMIM]-[Cl]	69
6	Αποτελέσματα Ψυκτικών Κύκλων με Συμπύεση Ατμών	75
6.1	Μέγιστη τιμή συντελεστή λειτουργίας	75
6.2	Καθαρό ψυκτικό αποτέλεσμα στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας	77
6.3	Επίπεδα πιέσεων στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας	79
7	Συμπεράσματα	83
8	Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία	85
9	Σύμβολα	87

10 Παράρτημα.....	89
10.1 Αναλυτική περιγραφή προσομοιώσεων ψυκτικών κύκλων.....	89
10.1.1 Ψυκτικός κύκλος με απορρόφηση μίας βαθμίδας	89
10.1.2 Ψυκτικός κύκλος με συμπίεση ατμών δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης	92
10.2 Εφαρμογή της μεθόδου συνεισφοράς ομάδων στα ιοντικά υγρά [C _n MIM]-[BF ₄].....	94
10.3 Σύγκριση πρόρρησης της ενθαλπίας ανάμιξης μιγμάτων H ₂ O/ιοντικού υγρού του μοντέλου UNIFAC με πειραματικά δεδομένα	97
10.4 Δεδομένα τάσης ατμών του νερού.....	100
10.5 Ενεργειακοί υπολογισμοί ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με σύστημα H ₂ O/LiBr που πραγματοποιήθηκαν εξωτερικά του Aspen Plus.....	101
10.6 Αποτελέσματα προσομοιώσεων ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση μίας βαθμίδας με συστήματα H ₂ O/ιοντικό υγρό	103
10.7 Εξέταση εναλλακτικών δεικτών για την αξιολόγηση των ιοντικών υγρών ως απορροφητικά μέσα	105
10.8 Βέλτιστο σημείο λειτουργίας ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης και ψυκτικό μέσο CO ₂	109
10.9 Αποτελέσματα προσομοιώσεων ψυκτικών κύκλων με συμπίεση ατμών.....	112
11 Βιβλιογραφία.....	115

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 3.1 Λίστα κατιόντων-ανιόντων των ιοντικών υγρών που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία	29
Πίνακας 3.2 Αντιστοίχιση υποσυστημάτων του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση μίας βαθμίδας με στοιχεία του Aspen Plus.....	32
Πίνακας 3.3 Προδιαγραφές του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση μίας βαθμίδας....	34
Πίνακας 3.4 Προδιαγραφές του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση δύο βαθμίδων με σύνδεση σε σειρά.....	39
Πίνακας 3.5 Προδιαγραφές του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση δύο βαθμίδων με παράλληλη σύνδεση.....	39
Πίνακας 3.6 Όγκοι (R _k) και επιφάνειες (Q _k) van der Waals των ομάδων k [5]	41
Πίνακας 3.7 Παράμετροι αλληλεπίδρασης α _{ij} των ομάδων i και j [5].....	41
Πίνακας 3.8 Σταθερές της εξίσωσης (3.3) για τον υπολογισμό της ειδικής ενθαλπίας υδατικών διαλυμάτων LiBr [12]	43
Πίνακας 3.9 Σταθερές A _{ji} της εξίσωσης (3.4) για τον υπολογισμό της πυκνότητας υδατικών διαλυμάτων LiBr [23]	43
Πίνακας 3.10 Πειραματικά δεδομένα ειδικής θερμοχωρητικότητας ιοντικών υγρών	46

Πίνακας 3.11 Τιμές των σταθερών A_0 , A_1 , B_0 και B_1 των εξισώσεων (3.6) και (3.7) που προέκυψαν από την τροποποιημένη μέθοδο συνεισφοράς ομάδων	47
Πίνακας 4.1 Χαρακτηριστικά των ψυκτικών μέσων που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία.....	49
Πίνακας 4.2 Προδιαγραφές του ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης	52
Πίνακας 4.3 Προδιαγραφές του ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών μίας βαθμίδας με στρόβιλο	53
Πίνακας 4.4 Καταστατικές εξισώσεις του μοντέλου REFPROP και όρια χρήσης τους για τα ψυκτικά μέσα που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία	54
Πίνακας 5.1 Παράμετροι της εξίσωσης NRTL για το σύστημα H_2O (1)/LiBr (2).....	56
Πίνακας 5.2 Απόκλιση υπολογιζόμενων τιμών τάσης ατμών από τις πειραματικές στο θερμοκρασιακό εύρος 25-100°C και σε συγκεντρώσεις LiBr 50-70% κατά βάρος....	57
Πίνακας 5.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων ισορροπίας φάσεων με τους Somers et al. [3]	58
Πίνακας 5.4 Αποτελέσματα προσομοίωσης ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση μίας βαθμίδας με εργαζόμενο σύστημα H_2O /LiBr στο σενάριο αναφοράς.....	58
Πίνακας 5.5 Ευαισθησία συντελεστή λειτουργίας σε αλλαγές $\pm 10\%$ του Cp του καθαρού ιοντικού υγρού	61
Πίνακας 5.6 Σύγκριση ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση μίας βαθμίδας με απορροφητικά μέσα LiBr και [DMIM]-[Cl] στο σενάριο αναφοράς	67
Πίνακας 5.7 Αποτελέσματα συστήματος δύο βαθμίδων με σύνδεση σε σειρά.....	70
Πίνακας 5.8 Αποτελέσματα συστήματος δύο βαθμίδων με παράλληλη σύνδεση	72
Πίνακας 10.1 Δομή Transfer (T-1) για τον ορισμό της πτώσης πίεσης της VALVE-1 και της VALVE-2 από την αύξηση πίεσης της PUMP.....	89
Πίνακας 10.2 Δομή Transfer (T-2) για τον ορισμό της θερμοκρασίας εξόδου του ABS από τη θερμοκρασία του STRONG-I	90
Πίνακας 10.3 Δομή Design Spec (TEVAP) για τον ορισμό της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα μέσω της παροχής απορροφητικού μέσου στο ρεύμα STRONG-I	90
Πίνακας 10.4 Δομή Design Spec (TCOND) για τον ορισμό της θερμοκρασίας του συμπυκνωτήρα μέσω της αύξησης της πίεσης στην αντλία	90
Πίνακας 10.5 Δομή Transfer (T-1) για τον ορισμό της πίεσης εξόδου της VALVE-1 από την πίεση του ρεύματος SIN.....	92
Πίνακας 10.6 Δομή Transfer (T-3) για τον ορισμό της πίεσης εξόδου του COMP-2 από την πίεση του ρεύματος S6.....	93
Πίνακας 10.7 Διαμερισμός του $[C_nMIM]-[BF_4]$ σύμφωνα με τη μέθοδο συνεισφοράς ομάδων.....	94
Πίνακας 10.8 Δεδομένα τάσης ατμών του νερού	100
Πίνακας 10.9 Αποτελέσματα ενεργειακών υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν εκτός του Aspen Plus	102
Πίνακας 10.10 Αποτελέσματα προσομοιώσεων ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με εργαζόμενα συστήματα H_2O /ιοντικό υγρό στο σενάριο αναφοράς.....	103
Πίνακας 10.11 Αποτελέσματα προσομοιώσεων ψυκτικών κύκλων με συμπίεση ατμών, στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας	112

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 3.1 Εξάρτηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας του ιοντικού υγρού [BMIM]-[Cl] από τη θερμοκρασία	44
Διάγραμμα 3.2 Εξάρτηση της σταθεράς A από τον αριθμό των ομάδων -CH ₂ - του κατιόντος για τα ιοντικά υγρά [C _n MIM]-[Cl].....	45
Διάγραμμα 3.3 Εξάρτηση της σταθεράς B από τον αριθμό των ομάδων -CH ₂ - του κατιόντος για το ιοντικό υγρό [C _n MIM]-[Cl]	45
Διάγραμμα 5.1 Σύγκριση πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών τάσης ατμών του υδατικού διαλύματος LiBr για θερμοκρασίες 0-60°C	56
Διάγραμμα 5.2 Σύγκριση πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών τάσης ατμών του υδατικού διαλύματος LiBr για θερμοκρασίες 75-175°C	56
Διάγραμμα 5.3 Συντελεστής λειτουργίας ψυκτικών κύκλων με ιοντικά υγρά στο σενάριο αναφοράς (υπολογισμοί με την ενθαλπία ανάμιξης του εργαζόμενου μίγματος).....	59
Διάγραμμα 5.4 Συντελεστής λειτουργίας ψυκτικών κύκλων με ιοντικά υγρά στο σενάριο αναφοράς (υπολογισμοί αγνοώντας την ενθαλπία ανάμιξης του εργαζόμενου μίγματος).....	60
Διάγραμμα 5.5 Λόγος ανακυκλοφορίας ψυκτικών κύκλων με ιοντικά υγρά στο σενάριο αναφοράς.....	60
Διάγραμμα 5.6 Εξάρτηση της G ^E από τη σύσταση για τα συστήματα H ₂ O/[C _n MIM]-[Br] στους 100°C.....	63
Διάγραμμα 5.7 Εξάρτηση της G ^E από τη σύσταση για τα συστήματα H ₂ O/[DMIM]-[ανιόν] στους 100°C.....	63
Διάγραμμα 5.8 Εξάρτηση του COP από την G ^E _{min} του συστήματος στους 100°C ...	64
Διάγραμμα 5.9 Εξάρτηση του f από την G ^E _{min} του συστήματος στους 100°C.....	64
Διάγραμμα 5.10 Εξάρτηση του COP από το f.....	65
Διάγραμμα 5.11 Εξάρτηση του COP από το γινόμενο f·C _p _{strong} στους 35°C	66
Διάγραμμα 5.12 Ανάλυση ευαισθησίας του COP του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση μίας βαθμίδας με εργαζόμενο σύστημα H ₂ O/[DMIM]-[Cl]	69
Διάγραμμα 5.13 Τιμές COP και βέλτιστης τιμής P _{high} συναρτήσει της θερμοκρασίας της γεννήτριας υψηλής πίεσης στο σύστημα δύο βαθμίδων με σύνδεση σε σειρά	70
Διάγραμμα 5.14 Επίδραση της υψηλής πίεσης στο COP του συστήματος δύο βαθμίδων με σύνδεση σε σειρά και T _{gen-2} =110°C.....	71
Διάγραμμα 5.15 Επίδραση της υψηλής πίεσης στο COP του συστήματος δύο βαθμίδων με σύνδεση σε σειρά και T _{gen-2} =160°C.....	71
Διάγραμμα 5.16 Τιμές COP και βέλτιστης τιμής P _{high} συναρτήσει της θερμοκρασίας της γεννήτριας υψηλής πίεσης στο σύστημα δύο βαθμίδων με παράλληλη σύνδεση.....	72
Διάγραμμα 5.17 Επίδραση της υψηλής πίεσης στο COP του συστήματος δύο βαθμίδων με παράλληλη σύνδεση και T _{gen-2} =110°C	73
Διάγραμμα 5.18 Επίδραση της υψηλής πίεσης στο COP του συστήματος δύο βαθμίδων με παράλληλη σύνδεση και T _{gen-2} =160°C	73
Διάγραμμα 5.19 Τιμές COP συναρτήσει της θερμοκρασίας της προσφερόμενης θερμότητας στα συστήματα μίας και δύο βαθμίδων.....	74

Διάγραμμα 5.20 Βέλτιστες τιμές υψηλής πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας της προσφερόμενης θερμότητας στα συστήματα δύο βαθμίδων	74
Διάγραμμα 6.1 Τιμές COP στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας του ψυκτικού κύκλου δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης.....	75
Διάγραμμα 6.2 Τιμές COP στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με στρόβιλο	76
Διάγραμμα 6.3 Λόγος COP του CO ₂ προς το COP του προπανίου στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας.....	76
Διάγραμμα 6.4 Λόγος COP του κύκλου μίας βαθμίδας με στρόβιλο προς το COP του κύκλου δύο βαθμίδων με ανάμιξη	77
Διάγραμμα 6.5 Τιμές NRE στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας του ψυκτικού κύκλου δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης.....	78
Διάγραμμα 6.6 Τιμές NRE στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με στρόβιλο	78
Διάγραμμα 6.7 Λόγος NRE του κύκλου μίας βαθμίδας με στρόβιλο προς το NRE του κύκλου δύο βαθμίδων με ανάμιξη	79
Διάγραμμα 6.8 Χαμηλή πίεση συναρτήσει στις χαμηλής θερμοκρασίας του κύκλου	80
Διάγραμμα 6.9 Υψηλή πίεση συναρτήσει της υψηλής θερμοκρασίας των κύκλων, στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας.....	80
Διάγραμμα 6.10 Μέση πίεση συναρτήσει της υψηλής και της χαμηλής θερμοκρασίας του κύκλου δύο βαθμίδων με CO ₂ , στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας	81
Διάγραμμα 6.11 Μέση πίεση συναρτήσει της υψηλής και της χαμηλής θερμοκρασίας του κύκλου δύο βαθμίδων με προπάνιο και R-32, στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας.	81
Διάγραμμα 6.12 Λόγος συμπίεσης P_{high}/P_{low} των ψυκτικών κύκλων, στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας.....	82
Διάγραμμα 10.1 Αποτελέσματα μεθόδου συνεισφοράς ομάδων για την πρόρρηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας των ιοντικών υγρών [C _n MIM]-[BF ₄] με n=1, 3, 5, 7....	95
Διάγραμμα 10.2 Εξάρτηση της σταθεράς A από τον αριθμό των ομάδων -CH ₂ - του κατιόντος για τα ιοντικά υγρά [C _n MIM]-[BF ₄]	96
Διάγραμμα 10.3 Εξάρτηση της σταθεράς B από τον αριθμό των ομάδων -CH ₂ - του κατιόντος για το ιοντικό υγρό [C _n MIM]-[BF ₄].....	96
Διάγραμμα 10.4 Ενθαλπία ανάμιξης του συστήματος H ₂ O/[DMIM]-[DMP] τους 298,15 K [17].....	97
Διάγραμμα 10.5 Ενθαλπία ανάμιξης του συστήματος H ₂ O/[EMIM]-[DMP] στους 298,15 K [18].....	97
Διάγραμμα 10.6 Ενθαλπία ανάμιξης του συστήματος H ₂ O/[EMIM]-[OTf] στους 313,13 K [30].....	98
Διάγραμμα 10.7 Ενθαλπία ανάμιξης του συστήματος H ₂ O/[EMIM]-[BF ₄] στους 298,15 K [31].....	98
Διάγραμμα 10.8 Ενθαλπία ανάμιξης του συστήματος H ₂ O/[EMIM]-[EtSO ₄] στους 313,14 K [30].....	99
Διάγραμμα 10.9 Ενθαλπία ανάμιξης του συστήματος H ₂ O/[EMIM]-[EtSO ₄] στους 363,15 K [32].....	99
Διάγραμμα 10.10 Εξάρτηση του COP από την G^E_{min} του συστήματος στους 35°C	105

Διάγραμμα 10.11 Εξάρτηση του COP από την ελάχιστη τιμή της παράστασης $RTx_w \ln \gamma_w$, υπολογισμένης στους 100°C	106
Διάγραμμα 10.12 Εξάρτηση του COP από το συντελεστή ενεργότητας του νερού, υπολογισμένου στη σύσταση στην οποία παρατηρείται η ελάχιστη τιμή της G^E @ 100°C	106
Διάγραμμα 10.13 Εξάρτηση του COP από την ελάχιστη τιμή της $\Delta_{\text{mix}}h$ του συστήματος στους 100°C	107
Διάγραμμα 10.14 Εξάρτηση του COP από το λόγο της ελάχιστης τιμής της G^E προς την ειδική θερμοχωρητικότητα του καθαρού ιοντικού υγρού, υπολογισμένου στους 100°C	108
Διάγραμμα 10.15 Επίδραση μέσης και υψηλής πίεσης του κύκλου δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης με εργαζόμενο μέσο CO_2 , για $T_{\text{hot}}=35^\circ\text{C}$, $T_{\text{cold}}=-45^\circ\text{C}$	109
Διάγραμμα 10.16 Επίδραση μέσης πίεσης του κύκλου δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης με εργαζόμενο μέσο CO_2 , για $T_{\text{hot}}=25^\circ\text{C}$, $T_{\text{cold}}=-45^\circ\text{C}$	110
Διάγραμμα 10.17 Ψυκτικός κύκλος δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης με εργαζόμενο μέσο CO_2 , για $T_{\text{hot}}=35^\circ\text{C}$, $T_{\text{cold}}=-45^\circ\text{C}$, στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας (transcritical λειτουργία)	110
Διάγραμμα 10.18 Ψυκτικός κύκλος δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης με εργαζόμενο μέσο CO_2 , για $T_{\text{hot}}=25^\circ\text{C}$, $T_{\text{cold}}=-45^\circ\text{C}$, στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας (υποκρίσιμη λειτουργία)	111

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1 Ο ψυκτικός κύκλος του Carnot	3
Εικόνα 2.2 Βασικός ψυκτικός κύκλος με συμπίεση ατμών μίας βαθμίδας	4
Εικόνα 2.3 Ψυκτικός κύκλος με συμπίεση ατμών δύο βαθμίδων με διάταξη κλιμακωτού καταρράκτη	5
Εικόνα 2.4 Ψυκτικός κύκλος με συμπίεση ατμών δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης	6
Εικόνα 2.5 Ψυκτικός κύκλος με συμπίεση ατμών μίας βαθμίδας με χρήση στροβίλου	7
Εικόνα 2.6 Transcritical ψυκτικός κύκλος με συμπίεση ατμών μίας βαθμίδας	12
Εικόνα 2.7 Transcritical ψυκτικός κύκλος συμπίεσης ατμών με χρήση ακροφυσίου	13
Εικόνα 2.8 Ψυκτικός κύκλος με απορρόφηση μίας βαθμίδας	16
Εικόνα 2.9 Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μορίων [DMIM]-[Cl] και νερού [7]	22
Εικόνα 3.1 Διάγραμμα ροής του κύκλου ψύξης με απορρόφηση μίας βαθμίδας	31
Εικόνα 3.2 Διάγραμμα ροής του κύκλου ψύξης με απορρόφηση δύο βαθμίδων με σύνδεση σε σειρά. Οι μαύρες γραμμές υποδηλώνουν χαμηλή πίεση, οι μπλε μέση πίεση και οι κόκκινες υψηλή πίεση.	36

Εικόνα 3.3 Διάγραμμα ροής του κύκλου ψύξης με απορρόφηση δύο βαθμίδων με παράλληλη σύνδεση. Οι μαύρες γραμμές υποδηλώνουν χαμηλή πίεση, οι μπλε μέση πίεση και οι κόκκινες υψηλή πίεση.	38
Εικόνα 3.4 Μεθοδολογία διαμερισμού του [BMIM]-[Cl] σε ομάδες για τη μέθοδο UNIFAC [5].....	41
Εικόνα 4.1 Διάγραμμα ροής του κύκλου ψύξης με συμπίεση ατμών δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης.....	50
Εικόνα 4.2 Διάγραμμα ροής του κύκλου ψύξης με συμπίεση ατμών μίας βαθμίδας με στρόβιλο.....	52
Εικόνα 5.1 Βήματα για τον υπολογισμό του μεγέθους $f \cdot C_{p_{strong}}$	67
Εικόνα 10.1 Αναλυτικό διάγραμμα ροής του κύκλου ψύξης με απορρόφηση μίας βαθμίδας. Με κόκκινες γραμμές παρουσιάζονται οι συνδέσεις τύπου Transfer και με μπλε οι συνδέσεις τύπου Design Spec.	91
Εικόνα 10.2 Αναλυτικό διάγραμμα ροής του κύκλου ψύξης με συμπίεση ατμών δύο βαθμίδων με ανάμιξη και χρήση συμπυκνωτήρα.....	93
Εικόνα 10.3 Τμήμα ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση μίας βαθμίδας στο οποίο οι ενεργειακοί υπολογισμοί έγιναν εκτός του Aspen Plus.....	101

1 Εισαγωγή

Η ζήτηση σε ψύξη, όπως και η παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση, αυξάνεται με γρήγορους ρυθμούς. Η ικανοποίηση αυτής της ζήτησης απαιτεί την ανάπτυξη αποδοτικών και αξιόπιστων συστημάτων, με παράλληλη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος και συμπίεση με τις τρέχουσες ενεργειακές εξελίξεις.

Η κύρια τεχνολογία ψύξης που χρησιμοποιείται σήμερα είναι ο κύκλος με συμπίεση ατμών. Στα συστήματα αυτά βασικό ζήτημα είναι η επιλογή του ψυκτικού μέσου, μια πολυ-παραμετρική διαδικασία που περιλαμβάνει τεχνικοοικονομικές, θερμοδυναμικές και περιβαλλοντικές πτυχές [1]. Η βιομηχανία της ψύξης ξεκίνησε με την χρήση φυσικών ψυκτικών μέσων, όπως η αμμωνία, το διοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του θείου και ο διαιθυλαιθέρας. Τα περισσότερα από αυτά τα ψυκτικά δεν πληρούν τις βασικές προδιαγραφές ασφαλείας, γεγονός που οδήγησε στην σταδιακή αντικατάστασή τους από συνθετικά ψυκτικά, μετά το 1929. Τα συνθετικά ψυκτικά παρουσιάζουν υψηλότερη απόδοση, ασφάλεια και σταθερότητα, ωστόσο, έχουν σημαντική περιβαλλοντική επίδραση. Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε ότι οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) προκαλούν καταστροφή της στρώσης του όζοντος και η χρήση τους απαγορεύτηκε με το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ (1987), ενώ και οι υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFCs) και οι υδροφθοράνθρακες (HFCs) προβλέπεται να εγκαταλειφθούν με το Πρωτόκολλο του Κιότο (1997), λόγω της συμμετοχής τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η βραχυχρόνια άδεια χρήσης των HFCs είναι απλά μια προσωρινή λύση [2]. Έτσι, η μετάβαση σε οικολογικά ψυκτικά μέσα με χαμηλό δυναμικό θέρμανσης του πλανήτη (GWP) βρίσκεται στο επίκεντρο της έρευνας.

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα από τα πρώτα φυσικά ψυκτικά μέσα που χρησιμοποιήθηκε, αλλά εγκαταλείφθηκε, κυρίως λόγω τεχνολογικών περιορισμών. Ωστόσο, εξαιτίας του χαμηλού δυναμικού θέρμανσης του πλανήτη (GWP=1) και άλλων πλεονεκτημάτων, όπως το χαμηλό κόστος και η μη τοξικότητα και αναφλεξιμότητα, το CO₂ έχει επανέλθει στο προσκήνιο και παρουσιάζεται σήμερα ως μία υποσχόμενη εναλλακτική [1], [2]. Η λειτουργία του ψυκτικού κύκλου με CO₂ συνοδεύεται από προκλήσεις. Οι μειωμένες αποδόσεις, σε σύγκριση με τα συμβατικά ψυκτικά μέσα και η λειτουργία σε υψηλές πιέσεις είναι δύο από τα κύρια μειονεκτήματα. Τα ζητήματα αυτά πρέπει να αντιμετωπιστούν, ώστε να δημιουργηθούν οι κατάλληλες συνθήκες για την επιστροφή του CO₂ στη βιομηχανία ψύξης.

Οι ψυκτικοί κύκλοι με συμπίεση ατμών καταναλώνουν σημαντικά ποσά ηλεκτρικής ενέργειας ή μηχανικού έργου. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την ταχεία ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και της προόδου στον τομέα της ορθολογικής διαχείρισης της ενέργειας, έχει στέψει το ενδιαφέρον σε διατάξεις που αξιοποιούν θερμότητα για την παραγωγή ψύξης. Δύο είναι οι διαθέσιμες τεχνολογίες: ο ψυκτικός κύκλος με απορρόφηση (absorption) [3] και ο ψυκτικός κύκλος με προσρόφηση (adsorption) [4]. Παρ' ότι και οι δύο παρουσιάζουν χαμηλότερες

αποδόσεις σε σχέση με τους κλασικούς κύκλους συμπίεσης ατμών (απαιτείται μεγαλύτερη ενεργειακή κατανάλωση για το ίδιο ψυκτικό αποτέλεσμα), η χρήση θερμότητας έναντι μηχανικού έργου, που προσφέρει τη δυνατότητα εκμετάλλευσης ανακτώμενης θερμότητας ή ηλιακής ενέργειας, οδηγεί σε δραστική μείωση του λειτουργικού τους κόστους.

Ένα από τα κύρια εργαζόμενα συστήματα τα οποία χρησιμοποιούνται στους ψυκτικούς κύκλους με απορρόφηση είναι το ζεύγος $H_2O/LiBr$. Όμως, ακόμα και οι πλέον σύγχρονες ψυκτικές διατάξεις υποφέρουν από προβλήματα, όπως κρυστάλλωση και διάβρωση [5], [6]. Τα τελευταία χρόνια, η προσοχή της επιστημονικής κοινότητας είναι στραμμένη στα ιοντικά υγρά, ουσίες οι οποίες, αν και αποτελούνται από ιόντα, λόγω των σχετικά ασθενών ηλεκτροστατικών δυνάμεων, βρίσκονται στην υγρή κατάσταση ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου ή και χαμηλότερα. Οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να διερευνάται η χρήση τους σε πολλές διεργασίες. Μία από τις εφαρμογές που παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι η χρήση ιοντικών υγρών ως απορροφητικά μέσα σε ψυκτικούς κύκλους με απορρόφηση. Λόγω της ποικιλίας των ιοντικών υγρών, απόρροια του μεγάλου αριθμού κατιόντων-ανιόντων που μπορούν να συνδυαστούν [7], απαραίτητη είναι η συστηματική μελέτη τους και η ανάπτυξη αξιόπιστων μεθοδολογιών για την πρόρρηση των ιδιοτήτων τους και την αξιολόγηση της καταλληλότητάς τους.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία ασχολείται με τις δύο σημαντικότερες τεχνολογίες ψύξης: τον κύκλο με απορρόφηση και τον κύκλο με συμπίεση ατμών.

Στην πρώτη περίπτωση, εξετάζεται η προοπτική χρήσης ιοντικών υγρών ως απορροφητικά μέσα νερού. Για το λόγο αυτό, αξιολογούνται ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά, με διάφορα κατιόντα και ανιόντα. Τα εξαγόμενα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται για τη συσχέτιση της απόδοσης του ψυκτικού κύκλου με τη μοριακή δομή του ιοντικού υγρού και τις ιδιότητες του εργαζόμενου συστήματος.

Όσον αφορά τον κύκλο με συμπίεση ατμών, εξετάζεται η χρήση CO_2 ως ψυκτικό μέσο. Η απόδοση του αντίστοιχου ψυκτικού κύκλου συγκρίνεται με αυτή συμβατικών ψυκτικών από την κατηγορία των υδρογονανθράκων και των υδροφθορανθράκων, με σκοπό να διερευνηθούν οι προοπτικές αντικατάστασής τους.

Για τη μελέτη των ψυκτικών κύκλων γίνεται χρήση του εμπορικού προσομοιωτή Aspen Plus. Το λογισμικό αυτό χρησιμοποιείται ευρέως από τη βιομηχανία, καθώς προσφέρει τη δυνατότητα μοντελοποίησης σύνθετων διεργασιών και εξαιτίας των ενσωματωμένων βιβλιοθηκών για πολλές χημικές ουσίες. Στα πλεονεκτήματα του προσομοιωτή περιλαμβάνονται η οικεία διεπαφή χρήστη και τα διαθέσιμα εργαλεία ανάλυσης διεργασιών, όπως η ανάλυση ευαισθησίας και η βελτιστοποίηση [6].

2 Θεωρητικό Μέρος

2.1 Ψυκτικός κύκλος με συμπίεση ατμών

Ένα από τα βασικότερα και πλέον δημοφιλή συστήματα ψύξης που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι το σύστημα με συμπίεση ατμών (vapor compression refrigeration system). Στο σύστημα αυτό, το εργαζόμενο ψυκτικό μέσο συμπιέζεται στην ατμώδη φάση.

Η απόδοση οποιουδήποτε συστήματος ψύξης εκφράζεται σε όρους συντελεστή λειτουργίας (coefficient of performance ή COP):

$$\text{COP} = \frac{\text{Χρήσιμο ψυκτικό φορτίο}}{\text{Καθαρή κατανάλωση ενέργειας}} \quad (2.1)$$

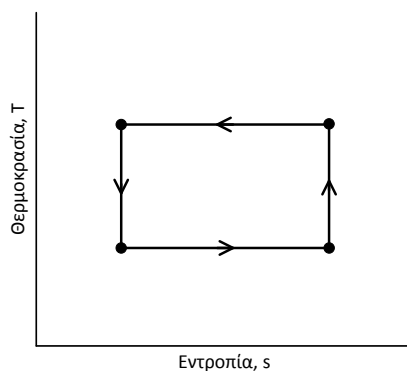
Στους ψυκτικούς κύκλους με συμπίεση ατμών, η κατανάλωση ενέργειας αποτελεί το μηχανικό έργο συμπίεσης των ατμών. [8]

2.1.1 Δομή ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών

Για τη μελέτη της απόδοσης των ψυκτικών κύκλων είναι πολύ χρήσιμη η ιδέα των θερμοδυναμικά αντιστρεπτών κύκλων. Ένας αντιστρεπτός ψυκτικός κύκλος έχει τα παρακάτω δύο χαρακτηριστικά: [8]

1. Κανένας ψυκτικός κύκλος δεν μπορεί να έχει καλύτερο συντελεστή λειτουργίας από τον αντίστοιχο αντιστρεπτό κύκλο που λειτουργεί μεταξύ των ίδιων θερμοκρασιών.
2. Όλοι οι αντιστρεπτοί ψυκτικοί κύκλοι που λειτουργούν μεταξύ των ίδιων θερμοκρασιών έχουν τον ίδιο συντελεστή λειτουργίας.

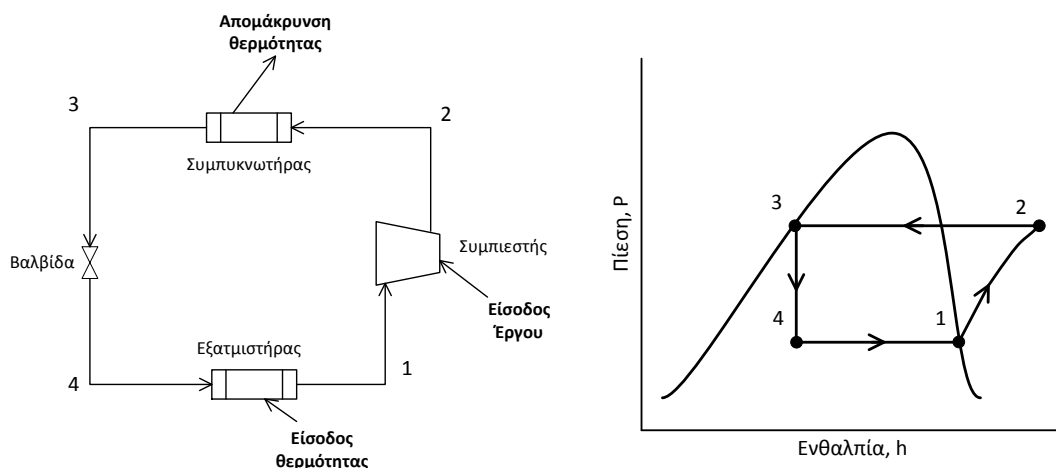
Ο αντιστρεπτός κύκλος που χρησιμοποιείται ως ιδανικός ψυκτικός κύκλος είναι ο ψυκτικός κύκλος του Carnot, ο οποίος αποτελείται από δύο ισόθερμες και δύο αδιαβατικές διεργασίες. Ο κύκλος αυτός παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.1, σε άξονες θερμοκρασίας-εντροπίας. Λόγω του δεύτερου χαρακτηριστικού που αναφέρθηκε παραπάνω, δεν χρειάζεται να προσδιοριστεί το εργαζόμενο μέσο του κύκλου. [8]



Εικόνα 2.1 Ο ψυκτικός κύκλος του Carnot

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του ψυκτικού κύκλου του Carnot είναι ότι ο συντελεστής λειτουργίας του είναι συνάρτηση μόνο των θερμοκρασιών μεταξύ των οποίων λειτουργεί. Ο συντελεστής λειτουργίας του ψυκτικού κύκλου του Carnot δίνει το ανώτερο όριο που μπορεί να επιτευχθεί. Όμως, για διάφορους λόγους, τα πραγματικά συστήματα έχουν, συνήθως, πολύ χαμηλότερες τιμές COP. Επιπλέον, κανένα πραγματικό σύστημα ψύξης δεν έχει αναπτυχθεί για να λειτουργεί με βάση τον κύκλο του Carnot, εξαιτίας πρακτικών δυσκολιών. Παρ' όλα αυτά, είναι ιδιαίτερα επωφελές να χρησιμοποιηθεί ως ιδανικό πρότυπο και ως οδηγός στο σχεδιασμό των πραγματικών κύκλων. [8]

Ο βασικός ψυκτικός κύκλος που χρησιμοποιείται σε πρακτικές εφαρμογές παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.2. Το σύστημα αποτελείται από ένα συμπιεστή (compressor), μία βαλβίδα εκτόνωσης (expansion valve), και δύο εναλλάκτες θερμότητας που λειτουργούν ως συμπυκνωτήρας (condenser) και εξατμιστήρας (evaporator), αντίστοιχα. Η θερμότητα απορροφάται στον εξατμιστήρα από το ψυκτικό μέσο σε χαμηλή θερμοκρασία και πίεση, οδηγώντας στην εξάτμισή του. Ο παραγόμενος ατμός, στη συνέχεια, συμπιέζεται μηχανικά σε υψηλότερη πίεση και θερμοκρασία, συνθήκες στις οποίες μπορεί να απορρίψει τη θερμότητα και να μετατραπεί σε υγρό, στο συμπυκνωτήρα. Ένα ολοκληρωμένο σύστημα πρέπει να περιλαμβάνει τη σύνδεση μεταξύ συμπυκνωτήρα και εξατμιστήρα. Επειδή τα δύο συστήματα λειτουργούν σε διαφορετική πίεση, απαιτείται η χρήση μίας βαλβίδας εκτόνωσης. Το σύστημα που περιγράφηκε παραπάνω αποτελεί τον ψυκτικό κύκλο μίας βαθμίδας. Να σημειωθεί ότι η χαμηλή και η υψηλή πίεση του κύκλου καθορίζονται από την επιθυμητή θερμοκρασία του ψυχόμενου χώρου και τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος στο οποίο γίνεται η απόρριψη θερμότητας, αντίστοιχα. [9]



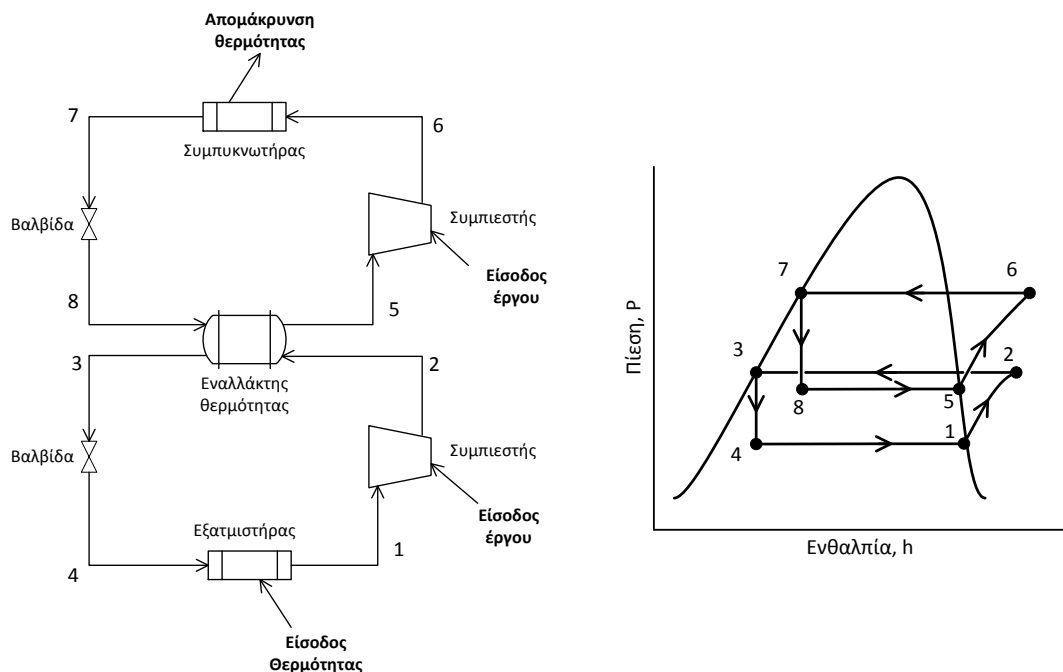
Εικόνα 2.2 Βασικός ψυκτικός κύκλος με συμπίεση ατμών μίας βαθμίδας

Στο διάγραμμα πίεσης-ενθαλπίας της Εικόνας 2.2 αξίζει να σχολιαστούν ορισμένα σημεία. Αρχικά, ο συμπιεστής θεωρείται ότι λειτουργεί αδιαβατικά, αλλά αυτό

μπορεί να αλλάξει, ανάλογα τον τύπο του. Επίσης, θεωρείται ότι δεν υπάρχει απώλεια ενέργειας στην εκτονωτική βαλβίδα, επομένως η γραμμή 3→4 είναι κατακόρυφη. Επιπλέον, έχει υποτεθεί ότι το εργαζόμενο μέσο απομακρύνεται από το συμπυκνωτήρα και τον εξατμιστήρα σε κατάσταση κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού, αντίστοιχα. Στην πραγματικότητα, το ψυκτικό μπορεί να απομακρύνεται από το συμπυκνωτήρα ελαφρώς υπόψυκτο και από τον εξατμιστήρα ελαφρώς υπέρθερμο. Τέλος, έχουν αγνοηθεί πτώσεις πίεσης στους εναλλάκτες θερμότητας και κατά μήκος των αγωγών. [9]

Όταν ο λόγος πιέσεων μεταξύ συμπυκνωτήρα και εξατμιστήρα είναι αρκετά υψηλός, με αποτέλεσμα να προκαλείται σημαντική πτώση της απόδοσης ή μη αποδεκτή αύξηση της θερμοκρασίας στην έξοδο του συμπιεστή, η διαδικασία της συμπίεσης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε περισσότερα του ενός στάδια. Δύο είναι τα βασικά συστήματα που χρησιμοποιούνται. [9]

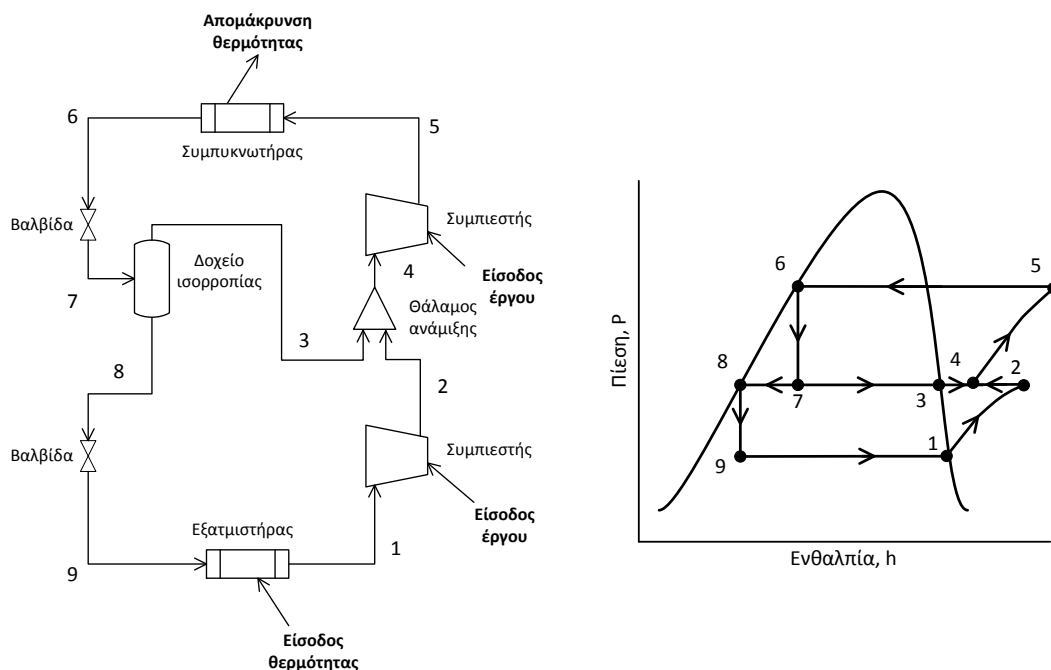
Η ψυκτική διάταξη κλιμακωτού καταρράκτη (cascade system) περιλαμβάνει δύο ξεχωριστά ψυκτικά συστήματα, με το ένα να λειτουργεί ως συμπυκνωτήρας για το άλλο. Η διάταξη αυτή καθιστά δυνατή τη χρήση διαφορετικών ψυκτικών μέσων στα δύο υποσυστήματα. Στην Εικόνα 2.3 φαίνεται ο ψυκτικός κύκλος δύο βαθμίδων με διάταξη κλιμακωτού καταρράκτη, με χρήση ενός ψυκτικού μέσου. [9]



Εικόνα 2.3 Ψυκτικός κύκλος με συμπίεση ατμών δύο βαθμίδων με διάταξη κλιμακωτού καταρράκτη

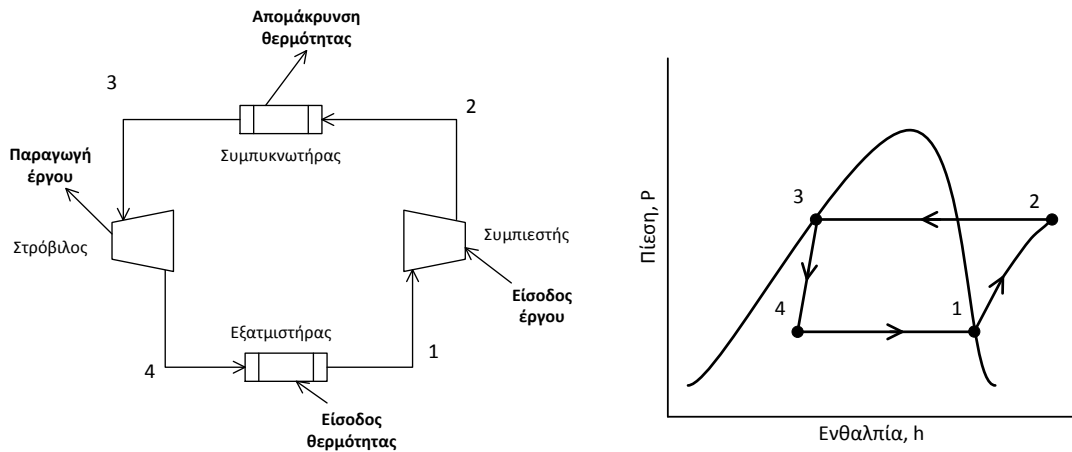
Μια δεύτερη εναλλακτική αποτελούν τα σύνθετα συστήματα (compound systems). Στα συστήματα αυτά χρησιμοποιείται το ίδιο ψυκτικό μέσο σε όλο τον κύκλο, το οποίο συμπίεζεται σε δύο ή περισσότερα στάδια. Η θερμοκρασία του ρεύματος στην

έξοδο του πρώτου συμπιεστή μπορεί να είναι υπερβολικά υψηλή για να εισέλθει απ' ευθείας στο δεύτερο, επομένως, προηγείται ψύξη με χρήση του διαθέσιμου ψυκτικού μέσου από το συμπυκνωτήρα. Υπάρχουν διάφοροι τύποι διατάξεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, όπως η απευθείας έγχυση μέρους του υγρού ψυκτικού μέσου στον αγωγό του ατμού, η εκτόνωσή του σε δοχείο ισορροπίας ή η χρήση ενδιάμεσου ψυκτήρα. Μία παραλλαγή περιλαμβάνει την ενδιάμεση εκτόνωση του ψυκτικού μέσου του συμπυκνωτήρα σε δοχείο ισορροπίας και την ανάμιξη του παραγόμενου ατμού με το ρεύμα εξόδου του πρώτου συμπιεστή. Το σύστημα αυτό παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.4. [9], [10]



Εικόνα 2.4 Ψυκτικός κύκλος με συμπίεση ατμών δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης

Εκτός από τη διαδικασία της συμπίεσης των ατμών, υπάρχουν παραλλαγές του βασικού ψυκτικού κύκλου που αφορούν και τη διαδικασία της εκτόνωσης. Μία επιλογή αποτελεί η αντικατάσταση της εκτονωτικής βαλβίδας με στρόβιλο (expander). Αυτή η διάταξη επιτρέπει την παραγωγή μηχανικού έργου, με αποτέλεσμα την μείωση των καθαρών ενεργειακών απαιτήσεων. Επιπλέον, η διέλευση του εργαζόμενου μέσου από το στρόβιλο προκαλεί μείωση της ενθαλπίας του, οδηγώντας σε αύξηση του φορτίου του εξατμιστήρα. Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής του συντελεστή λειτουργίας. Να σημειωθεί ότι, η διαδικασία της εκτόνωσης σε στρόβιλο, όπως και η διαδικασία της συμπίεσης, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε περισσότερα του ενός στάδια. Ο ψυκτικός κύκλος μίας βαθμίδας με χρήση στροβίλου για παραγωγή έργου παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.5. [10]



Εικόνα 2.5 Ψυκτικός κύκλος με συμπίεση ατμών μίας βαθμίδας με χρήση στροβίλου

2.1.2 Συνιστώσες ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών

Στην ενότητα αυτή πραγματοποιείται μια λεπτομερής περιγραφή των βασικών συνιστωσών που αποτελούν ένα σύστημα ψύξης με συμπίεση ατμών. [8]

Ο συμπιεστής είναι το πολυπλοκότερο, από μηχανολογικής άποψης, μέρος του συστήματος ψύξης. Οι συμπιεστές που χρησιμοποιούνται ανήκουν, γενικά, σε δύο κατηγορίες: θετικής εκτοπίσεως και δυναμικοί.

Οι συμπιεστές θετικής εκτοπίσεως αυξάνουν την πίεση των ατμών του ψυκτικού μέσου μέσω μείωσης του όγκου τους. Παραδείγματα αποτελούν οι παλινδρομικοί, οι περιστρεφόμενοι και οι τροχιακοί συμπιεστές. Οι περισσότεροι παλινδρομικοί συμπιεστές που χρησιμοποιούνται είναι μίας βαθμίδας και χρησιμοποιούν έμβολα που συνδέονται απευθείας στο στροφαλοφόρο άξονα. Από την άλλη, οι περιστροφικοί συμπιεστές χαρακτηρίζονται από κυκλική, έναντι παλινδρομικής, κίνηση. Υποκατηγορίες των περιστροφικών συμπιεστών είναι οι συμπιεστές με κυλινδρικό έμβολο, με περιστροφικό περύγιο και μονού ή διπλού κοιλία. Τέλος, ένα είδος τροχιακών συμπιεστών είναι ο ελικοειδής συμπιεστής, μία περιστροφική διάταξη που χρησιμοποιεί δύο μέλη σε μορφή σπирάλ. Τέτοιες διατάξεις χρησιμοποιούνται κυρίως για οικιακή ψύξη, καθώς και σε οχήματα.

Οι διατάξεις που ανήκουν στην κατηγορία των δυναμικών συμπιεστών αυξάνουν την πίεση των ατμών του ψυκτικού με συνεχή μεταφορά στροφορμής στο ρευστό, ακολουθούμενη από μετατροπή της ορμής σε πίεση. Οι διατάξεις αυτού του είδους χαρακτηρίζονται από συνεχή ροή και για το λόγο αυτό, λειτουργούν σε μεγαλύτερες ογκομετρικές παροχές, σε σχέση με τους συμπιεστές θετικής εκτοπίσεως. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι φυγοκεντρικοί συμπιεστές, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές ψύξης.

Εκτός των συμπιεστών, οι εναλλάκτες θερμότητας (συμπυκνωτήρες και εξατμιστήρες) είναι συνιστώσες που αποτελούν σημαντικό μέρος του κόστους του συστήματος, ενώ καταλαμβάνουν, συνήθως, τον περισσότερο χώρο.

Ο συμπυκνωτήρας είναι ο εναλλάκτης θερμότητας ο οποίος απορρίπτει όλη τη θερμότητα από το ψυκτικό κύκλωμα. Αυτή περιλαμβάνει τόσο τη θερμότητα που έχει απορροφηθεί στον εξατμιστήρα, όσο και το έργο του συμπιεστή. Στο συμπυκνωτήρα εισέρχεται το ψυκτικό μέσο, βρισκόμενο σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση, συνήθως σε κατάσταση υπέρθερμου ατμού, για να απορρίψει θερμότητα σε κάποιο ψυχρότερο μέσο, όπως ο αέρας ή το νερό. Έτσι, οι συμπυκνωτήρες μπορούν να είναι υδρόψυκτοι, αερόψυκτοι, ή ακόμα, ψυχόμενοι από κάποιο εξατμιζόμενο μέσο.

Ο εξατμιστήρας είναι υπεύθυνος για την απορρόφηση θερμότητας, η οποία πραγματοποιείται μέσω της εξατμίσσης του ψυκτικού μέσου. Στον εξατμιστήρα εισέρχεται το ψυκτικό μέσο σε χαμηλή θερμοκρασία και έχοντας εν μέρει εξατμιστεί στην στραγγαλιστική διάταξη (είσοδος ως μίγμα ατμού-υγρού). Στις περισσότερες περιπτώσεις ο εξατμιστήρας είναι σχεδιασμένος ώστε να φέρνει το ψυκτικό μέσο σε ελαφρώς υπέρθερμη κατάσταση, για προστασία του συμπιεστή από τυχών παρουσία υγρού. Η απορρόφηση θερμότητας μπορεί να γίνει είτε από ένα ρεύμα αέρα, είτε από νερό ή άλμη (chillers).

Επειδή το φορτίο ενός συστήματος ψύξης συνεχώς μεταβάλλεται, απαραίτητες είναι διατάξεις ελέγχου για τη ρύθμιση της παροχής του ψυκτικού μέσου. Αυτές οι διατάξεις περιλαμβάνουν διακόπτες ελέγχου, εκτονωτικές βαλβίδες, ρυθμιστές πίεσης και θερμοκρασίας και άλλα. Το πιο σημαντικό στοιχείο ενός ψυκτικού κύκλου, όσον αφορά τα συστήματα ελέγχου, είναι η εκτονωτική βαλβίδα. Η κατάλληλη ρύθμιση της εκτονωτικής βαλβίδας μπορεί να οδηγήσει στη βελτιστοποίηση της απόδοσης του συστήματος. Μία από τις συνηθέστερες βαλβίδες ελέγχου που χρησιμοποιούνται είναι η θερμοστατούμενη εκτονωτική βαλβίδα (thermostatic expansion valve). Η διάταξη αυτή επιτρέπει τη ρύθμιση της παροχής του ψυκτικού μέσου, ανάλογα με το απαιτούμενο φορτίο, μέσω της μέτρησης της θερμοκρασίας του ρεύματος εξόδου στον εξατμιστήρα. Επιπλέον, ένας τριχοειδής σωλήνας μπορεί να αντικαταστήσει αποδοτικά την εκτονωτική διάταξη σε μικρές εφαρμογές. Η μικρή διατομή και το μεγάλο του μήκος οδηγούν σε σημαντική πτώση πίεσης. Το βασικό πλεονέκτημα του τριχοειδούς σωλήνα είναι το χαμηλό του κόστος. Ωστόσο, ως ένα παθητικό σύστημα, είναι επιρρεπής σε φθορά.

2.1.3 Εργαζόμενα μέσα ψυκτικών κύκλων με συμπίεση ατμών

Το ρευστό το οποίο χρησιμοποιείται για εναλλαγή θερμότητας σε ένα ψυκτικό σύστημα ονομάζεται ψυκτικό μέσο (refrigerant). Το ψυκτικό μέσο συνήθως απορροφάει θερμότητα, καθώς πραγματοποιεί αλλαγή φάσης (στον εξατμιστήρα) και στη συνέχεια, συμπιέζεται σε υψηλότερη πίεση και θερμοκρασία, ώστε να μεταφέρει αυτήν την ενέργεια στην ατμόσφαιρα ή σε κάποιο άλλο μέσο (στο συμπυκνωτήρα). Η καταλληλότητα ενός ψυκτικού μέσου για μία δεδομένη εφαρμογή εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, μεταξύ των οποίων οι θερμοδυναμικές, φυσικές και χημικές ιδιότητές του καθώς και η ασφάλεια κατά τη χρήση του. Η σχετική σημασία των παραπάνω παραμέτρων ποικίλει από τη μία εφαρμογή στην άλλη και για το λόγο

αυτό, δεν υπάρχει ένα ιδανικό ψυκτικό μέσο για όλες τις περιπτώσεις. Κάποια επιθυμητά χαρακτηριστικά ενός ψυκτικού μέσου αναλύονται παρακάτω: [8]

Θερμοδυναμικές ιδιότητες

1. Υψηλή λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης, η οποία οδηγεί σε μεγάλο ψυκτικό αποτέλεσμα ανά μονάδα μάζας του ψυκτικού που κυκλοφορεί.
2. Χαμηλή θερμοκρασία τήξης, καθώς το ψυκτικό δεν πρέπει να στερεοποιείται κατά τη διάρκεια της λειτουργίας.
3. Σχετικά υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία, ώστε να μην απαιτούνται υψηλά φορτία στο συμπιεστή.
4. Τάση ατμών στη θερμοκρασία του εξατμιστήρα μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική πίεση.
5. Σχετικά χαμηλή τάση ατμών στη θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα, ώστε να αποφεύγεται ακριβός εξοπλισμός και σωληνώσεις.

Φυσικές και χημικές ιδιότητες

1. Υψηλή διηλεκτρική αντοχή των ατμών, ώστε να επιτρέπεται η χρήση ερμητικά σφραγισμένων συμπιεστών, στους οποίους οι ατμοί μπορεί να έρθουν σε επαφή με τον κινητήρα.
2. Καλά χαρακτηριστικά μεταφοράς θερμότητας (πυκνότητα, ειδική θερμοχωρητικότητα, θερμική αγωγιμότητα και ιξώδες).
3. Ικανοποιητική διαλυτότητα στα λιπαντικά.
4. Χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, καθώς η παρουσία νερού στο ψυκτικό σύστημα μπορεί να οδηγήσει σε δημιουργία πάγου κατά την εκτόνωση, όπως και διάβρωση.
5. Σταθερότητα και χημική αδράνεια, καθώς το ψυκτικό δεν πρέπει να αντιδρά με τα υλικά με τα οποία έρχεται σε επαφή και η χημική του σύσταση δεν πρέπει να αλλάζει με το χρόνο.

Ασφάλεια

1. Μη αναφλεξιμότητα.
2. Μη τοξικότητα, καθώς το ψυκτικό δεν πρέπει να είναι επικίνδυνο για τον άνθρωπο, άμεσα ή έμμεσα μέσω των τροφίμων.
3. Μη ευερεθιστότητα.

Επίδραση στο περιβάλλον

1. Χαμηλό δυναμικό μείωσης τους όζοντος (ozone depletion potential ή ODP).
2. Χαμηλό δυναμικό θέρμανσης του πλανήτη (global warming potential ή GWP).

Σε συνδυασμό με τα παραπάνω χαρακτηριστικά, ένα ψυκτικό μέσο πρέπει να έχει χαμηλό κόστος και να είναι εύκολο να ανιχνευτεί σε περίπτωση διαρροής.

Η ανησυχία σχετικά με το φαινόμενο του θερμοκηπίου και την εξάντληση της στοιβάδας του όζοντος βρίσκονται στο επίκεντρο της βιομηχανίας ψύξης. Σημαντικό μέρος της προσοχής έχει δοθεί στην ανάπτυξη και χρήση εναλλακτικών ψυκτικών

μέσων με χαμηλούς δείκτες ODP και GWP. Επιπρόσθετα, ένα δεύτερο πεδίο στο οποίο δίνεται σημασία είναι οι μεθοδολογίες ανάκτησης των ψυκτικών μέσων. [8]

Γενικά, τα ψυκτικά μέσα κατατάσσονται στις εξής τέσσερις κατηγορίες: αλογονάνθρακες (halocarbons), υδρογονάνθρακες, οργανικά και ανόργανα μέσα. Από τα παραπάνω, οι αλογονάνθρακες και οι υδρογονάνθρακες αποτελούν τα πλέον δημοφιλή, με τα πρώτα να χρησιμοποιούνται για πάνω από μισό αιώνα. [8]

Τα ψυκτικά χαρακτηρίζονται από το γράμμα R και από έναν αριθμό, σύμφωνα με το σύστημα χαρακτηρισμού της ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers), τα βασικότερα σημεία του οποίου παρουσιάζονται παρακάτω: [8]

1. Το πρώτο ψηφίο από τα δεξιά αντιπροσωπεύει τον αριθμό των ατόμων F στο μόριο.
2. Το δεύτερο ψηφίο από τα δεξιά είναι ο αριθμός των ατόμων H συν ένα.
3. Το τρίτο ψηφίο από τα δεξιά είναι ο αριθμός των ατόμων C μείον ένα. Όταν είναι μηδέν, παραλείπεται.
4. Τα ανόργανα ψυκτικά (όπως το νερό, η αμμωνία, το διοξείδιο του άνθρακα κτλ) χαρακτηρίζονται από το μοριακό τους βάρος αυξημένο κατά 700.

Η σημερινή ανησυχία που υπάρχει σχετικά με την περιβαλλοντική επίδραση των ψυκτικών μέσων οφείλεται κυρίως στην απελευθέρωση Cl στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, όπου αντιδρά με το όζον. Πολλά από τα δημοφιλέστατα ψυκτικά μέσα, όχι μόνο περιέχουν Cl, αλλά όντας καλά ψυκτικά, παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα. Αυτή η σταθερότητα έχει ως αποτέλεσμα την μακρόχρονη παραμονή τους στην ατμόσφαιρα, εντείνοντας το πρόβλημα. Από τα ψυκτικά αυτού του είδους, οι χλωροφθοράνθρακες (chlorofluorocarbons ή CFCs) είναι πρωταρχικής μέριμνας. Η παραγωγή CFCs έχει απαγορευτεί από το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ. [2], [8]

Μια άλλη κατηγορία ψυκτικών που περιέχουν χλώριο, αλλά, επειδή περιέχουν άτομα υδρογόνου στο μόριό τους, έχουν μικρότερη διάρκεια ζωής, είναι οι υδροχλωροφθοράνθρακες (hydrochlorofluorocarbons ή HCFCs). Και αυτά τα ψυκτικά μέσα τείνουν να εγκαταλειφθούν. [2], [8]

Η κατηγορία των υδροφθορανθράκων (hydrofluorocarbons ή HFCs), παρουσιάζεται ως η λιγότερο επιβλαβής για τη στοιβάδα του όζοντος, καθώς δεν περιέχουν καθόλου Cl στο μόριό τους. Παρ' όλα αυτά, υπάρχει πίεση να μειωθεί η χρήση τους λόγω της συμμετοχής τους στο φαινόμενο της υπερθέρμανσης του πλανήτη. [2], [8]

2.2 Χρήση CO₂ σε ψυκτικούς κύκλους με συμπίεση ατμών

Η εγκατάλειψη των CFCs και HCFCs έχει στρέψει την προσοχή της βιομηχανίας ψύξης στην αναζήτηση νέων ψυκτικών μέσων. Τα ψυκτικά μέσα που παρουσιάζουν

τις καλύτερες προοπτικές να αντικαταστήσουν τις παραπάνω ενώσεις ανήκουν σε δύο βασικές κατηγορίες: HFCs και φυσικά ψυκτικά. Ωστόσο, οι υδροφθοράνθρακες χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές GWP. Τυπικά, ένα κιλό ενός αερίου HFC συνεισφέρει 1000-3000 φορές περισσότερο από ένα κιλό CO₂. [11]

Η κατηγορία των φυσικών ψυκτικών μέσων περιλαμβάνει την αμμωνία, το ισοβουτάνιο, το προπάνιο, το διοξείδιο του άνθρακα, το νερό και άλλα. Ανάμεσά τους, η αμμωνία είναι τοξική και εύφλεκτη, η χρήση υδρογονανθράκων θεωρείται πολύ επικίνδυνη σε μεγάλες βιομηχανικές μονάδες, ενώ το νερό είναι ακατάλληλο για χρήση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Παρά τα μειονεκτήματα που το χαρακτηρίζουν, το CO₂ έχει μεγάλες δυνατότητες να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές ψύξης. [1]

2.2.1 Χαρακτηριστικά του CO₂ ως ψυκτικό μέσο

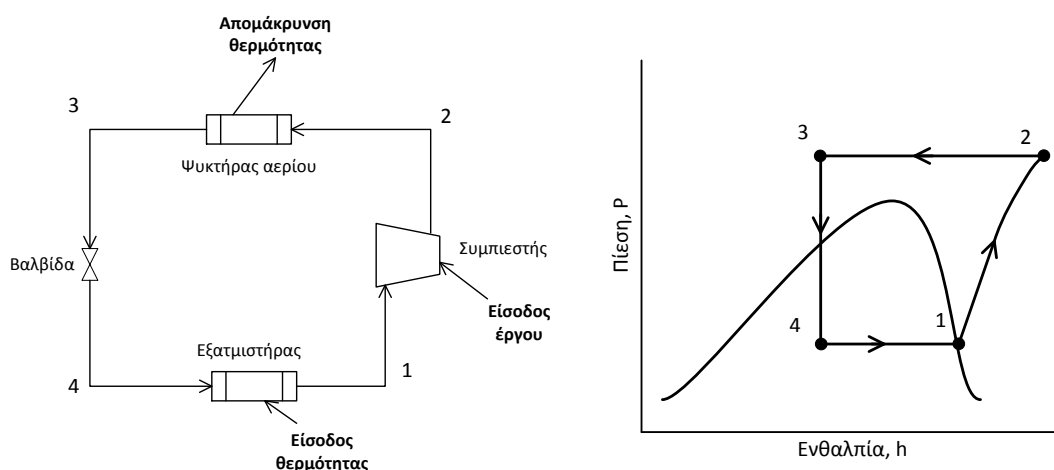
Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα από τα λίγα φυσικά ψυκτικά που δεν είναι εύφλεκτα ή τοξικά. Είναι φθηνό, ευρέως διαθέσιμο και δεν έχει την επίδραση που έχουν άλλα ψυκτικά μέσα στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Το CO₂ έχει GWP=1, αλλά η καθαρή περιβαλλοντική του επίδραση είναι μηδενική, καθώς αποτελεί παραπροϊόν πολλών βιομηχανιών. Σήμερα υπάρχει καθαρό πλεόνασμα CO₂ στον κόσμο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές, όπως σε ψυκτικούς κύκλους με συμπίεση ατμών. [11]

Εκτός της μειωμένης περιβαλλοντικής επίδρασης και της ασφάλειας κατά τη χρήση του, το CO₂ παρουσιάζει και άλλα πλεονεκτήματα έναντι άλλων ψυκτικών μέσων. Ανάμεσά τους είναι η συμβατότητα με τα κοινά λιπαντικά και τα υλικά των ψυκτικών διατάξεων, η υψηλή πυκνότητα, οι μικροί λόγοι συμπίεσης που απαιτούνται και τα ιδανικά χαρακτηριστικά μεταφοράς θερμότητας. [1]

Η χρήση CO₂ ως εργαζόμενο μέσο ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών παρουσιάζει προκλήσεις. Αρχικά, απαιτείται εξοπλισμός για πολύ μεγαλύτερες πιέσεις λειτουργίας, τυπικά μέχρι 150 bar. Όταν το CO₂ άρχιζε να χάνει μέρος της αγοράς, περίπου το 1940, η απουσία τέτοιων διατάξεων ήταν ένας από τους βασικούς λόγους μείωσης της χρήσης του [11]. Ένας άλλος λόγος ήταν η ανάπτυξη συνθετικών ψυκτικών μέσων που δεν απαιτούσαν τόσο ακραίες συνθήκες λειτουργίας [1]. Ωστόσο, με την τεχνολογία και τις γνώσεις που υπάρχουν σήμερα στον κατασκευαστικό τομέα, είναι πιθανή η αξιοποίηση των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει η λειτουργία σε υψηλές πιέσεις, για παράδειγμα στην μείωση του μεγέθους των διατάξεων, εξαιτίας των χαμηλών ογκομετρικών παροχών. [11]

Η κρίσιμη θερμοκρασία του CO₂ είναι 30,98°C [12]. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η λειτουργία σε υποκρίσιμη περιοχή, συνήθως πρακτική όταν χρησιμοποιούνται συμβατικά ψυκτικά, είναι δυνατή μόνο όταν η μέση θερμοκρασία απόρριψης θερμότητας είναι αρκετά χαμηλή. Παρ' όλα αυτά, όταν είναι δυνατή η λειτουργία σε αυτή την περιοχή, τα συστήματα με CO₂ ανταγωνίζονται ικανοποιητικά τα συμβατικά συστήματα, όσον αφορά την ενεργειακή απόδοση. [11]

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες απόρριψης θερμότητας, η λειτουργία σε συνθήκες τόσο κάτω, όσο και πάνω από το κρίσιμο σημείο (transcritical operation) είναι απαραίτητη. Ένα χαρακτηριστικό του ψυκτικού κύκλου αυτού του είδους είναι ότι η απόρριψη θερμότητας δεν γίνεται σε σταθερή θερμοκρασία, όπως στην περίπτωση που πραγματοποιείται συμπύκνωση. Ένα τυπικός transcritical ψυκτικός κύκλος μίας βαθμίδας με χρήση CO₂ φαίνεται στην Εικόνα 2.6. [11]



Εικόνα 2.6 Transcritical ψυκτικός κύκλος με συμπίεση ατμών μίας βαθμίδας

Η λειτουργία σε υπερκρίσιμη περιοχή εισάγει την ανάγκη ρύθμισης της υψηλής πίεσης λειτουργίας του κύκλου, ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη απόδοση. Αύξηση της τιμής της υψηλής πίεσης οδηγεί σε αύξηση του έργου του συμπιεστή και αύξηση της απορριπτόμενης θερμότητας. Όσον αφορά την απόδοση, παρατηρείται μία βέλτιστη τιμή υψηλής πίεσης που οδηγεί στο μέγιστο συντελεστή λειτουργίας. [11]

Η λειτουργία του ψυκτικού κύκλου κοντά στο κρίσιμο σημείο προσφέρει μια σειρά από πλεονεκτήματα, όπως αποδοτικότερη συμπίεση και μειωμένες ογκομετρικές παροχές. Αυτό οδηγεί σε προοπτικές χρήσης συμπαγών συμπιεστών. Επίσης, η υψηλή πυκνότητα, σε συνδυασμό με τα πολύ καλά χαρακτηριστικά μεταφοράς θερμότητας του CO₂, καθιστούν δυνατή την ανάπτυξη αποδοτικών εναλλακτών θερμότητας. [11]

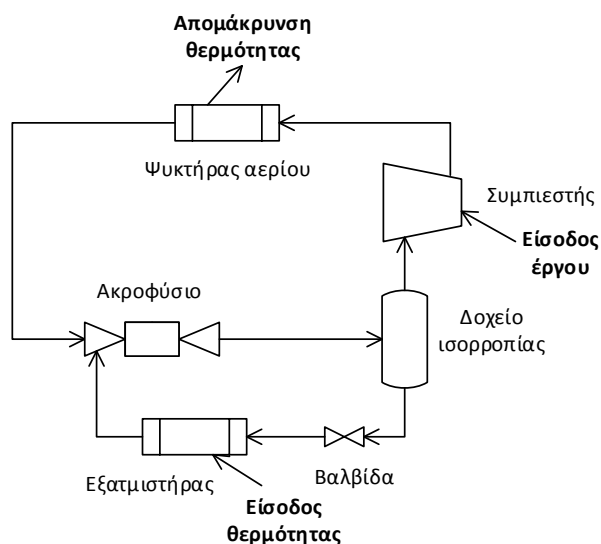
2.2.2 Τροποποιήσεις βασικού ψυκτικού κύκλου με ψυκτικό μέσο CO₂

Εξαιτίας της transcritical λειτουργίας του ψυκτικού κύκλου με CO₂, οι απώλειες κατά τη διαδικασία της εκτόνωσης είναι σημαντικά υψηλότερες σε σχέση με τα συμβατικά ψυκτικά μέσα, γεγονός που οδηγεί σε μικρότερες τιμές COP. Ένα δεύτερο μη επιθυμητό χαρακτηριστικό του κύκλου είναι οι υψηλές πιέσεις λειτουργίας. Τα παραπάνω έχουν οδηγήσει, τα τελευταία χρόνια, την επιστημονική κοινότητα στην ανάπτυξη και εξέταση τροποποιημένων εκδόσεων του κλασσικού ψυκτικού κύκλου

με συμπίεση ατμών, όπως η πολυβάθμια συμπίεση και εκτόνωση, η χρήση εναλλακτών θερμότητας και η παραγωγή έργου κατά την εκτόνωση. [10]

Πολλές από τις δομές που έχουν συζητηθεί στην Ενότητα 2.1.1 έχουν εξεταστεί και έχουν οδηγήσει σε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, η διβάθμια συμπίεση με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης και η αντικατάσταση της εκτονωτικής βαλβίδας από στρόβιλο για παραγωγή έργου είναι οι επιλογές που οδηγούν στη μεγαλύτερη αύξηση του COP και στη μεγαλύτερη μείωση της υψηλής πίεσης λειτουργίας [10]. Οι επεμβάσεις αυτές οδηγούν σε σημαντική βελτίωση της απόδοσης του ψυκτικού κύκλου, όμως το κόστος τους πρέπει να ληφθεί υπόψη. Οικονομικότερες λύσεις, αν και λιγότερο αποδοτικές, έχουν προταθεί από διάφορους ερευνητές, με τη σημαντικότερη να αποτελεί η χρήση ακροφυσίου (ejector). [10], [13]

Ο ψυκτικός κύκλος με ακροφύσιο παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.7. Ένα ακροφύσιο αποτελείται, κατά σειρά, από το θάλαμο αναρρόφησης, το θάλαμο ανάμιξης και το διαχύτη. Το ψυκτικό μέσο που εξέρχεται από το ψυκτήρα αερίου εισέρχεται στο θάλαμο αναρρόφησης, όπου εκτονώνεται. Η μείωση της πίεσης οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητάς του. Ταυτόχρονα, εισέρχεται και ένα δεύτερο ρεύμα από τον εξατμιστήρα που, επίσης, εκτονώνεται. Τα δύο ρεύματα αναμιγνύονται και εξέρχονται από το διαχύτη, όπου η κινητική ενέργεια του ρεύματος μετατρέπεται σε αύξηση της πίεσης. Το εξερχόμενο ρεύμα εισέρχεται σε δοχείο ισορροπίας, όπου διαχωρίζεται. Με αυτή τη διάταξη, επιτυγχάνεται μείωση των απωλειών κατά την εκτόνωση, αύξηση της πίεσης στην είσοδο του συμπιεστή και κατ' επέκταση, μείωση του φορτίου του. [13]



Εικόνα 2.7 Transcritical ψυκτικός κύκλος συμπίεσης ατμών με χρήση ακροφυσίου

Μια λεπτομερής περιγραφή και σύγκριση των διαφόρων παραλλαγών του κλασσικού ψυκτικού κύκλου που έχουν εξεταστεί παρατίθεται στην εργασία του Sarkar [10].

2.3 Ψυκτικός κύκλος με απορρόφηση

Ως απορρόφηση ορίζεται η διεργασία στην οποία ένα υλικό (absorbate) συγκρατείται από ένα άλλο (absorbent). Η διαδικασία αυτή μπορεί να αφορά τη διάλυση ενός αερίου, υγρού ή στερεού σε ένα υγρό, τη ρόφηση μορίων μίας αέριας ή υγρής ουσίας σε μια στερεή επιφάνεια και άλλα. Μια ειδική περίπτωση αποτελεί η απορρόφηση ενός αερίου ρεύματος σε ένα υγρό διάλυμα. Ένα σύστημα ψύξης που χρησιμοποιεί την παραπάνω αρχή ονομάζεται ψυκτικό σύστημα με απορρόφηση (absorption refrigeration system). Τα συστήματα αυτά βασίζονται περισσότερο στη θερμότητα έναντι του μηχανικού έργου, με αποτέλεσμα, να αποτελούν μια από τις καλύτερες εναλλακτικές λύσεις της ψύξης με συμπίεση ατμών. Το πρώτο ψυκτικό σύστημα με απορρόφηση εμφανίστηκε το 1846 και αφορούσε την παραγωγή πάγου. [14]

Το εργαζόμενο σύστημα σε ένα ψυκτικό κύκλο με απορρόφηση αποτελείται από δύο ρευστά, τα οποία παρουσιάζουν διαφορετικά σημεία βρασμού. Το ρευστό με τη χαμηλότερη θερμοκρασία βρασμού, δηλαδή το περισσότερο πτητικό, λειτουργεί ως ψυκτικό μέσο (refrigerant) και αυτό την υψηλότερη θερμοκρασία βρασμού δρα ως απορροφητικό μέσο (absorbent) και ο ρόλος του είναι να απορροφά το ψυκτικό μέσο. [7], [14]

Το θερμοκρασιακό εύρος της πηγής θερμότητας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι αρκετά ευρύ: από 80-90°C από ανάκτηση θερμότητας και ενέργεια από ηλιακούς συλλέκτες, μέχρι 500-600°C από καυσαέρια αεριοστροβίλων ή κινητήρων εσωτερικής καύσης. [7]

2.3.1 Δομή ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση

Ένα σύστημα ψύξης με απορρόφηση περιλαμβάνει, γενικά, έξι βασικές συνιστώσες: τη γεννήτρια (generator), τον απορροφητή (absorber), το συμπυκνωτήρα (condenser), τον εξατμιστήρα (evaporator), την αντλία (pump) και τη βαλβίδα εκτόνωσης (expansion valve), καθένα από τα οποία πραγματοποιεί μία συγκεκριμένη διαδικασία. Παρακάτω περιγράφονται τα βασικά χαρακτηριστικά των έξι υποσυστημάτων: [14]

Στη γεννήτρια ενός ψυκτικού κύκλου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του ψυκτικού μέσου από το εργαζόμενο σύστημα, ο οποίος γίνεται με πρόσδοση θερμότητας. Στη γεννήτρια, το ισχυρό διάλυμα (strong solution), δηλαδή ένα μίγμα ψυκτικού/απορροφητικού μέσου πλούσιο σε ψυκτικό, εισέρχεται από τον πυθμένα, όπου θερμαίνεται από ρευστό υψηλής θερμοκρασίας, το οποίο αποτελεί το φορέα της θερμότητας. Καθώς το ισχυρό διάλυμα βράζει, το ψυκτικό μέσο απομακρύνεται από την κορυφή της γεννήτριας σε μορφή ατμού. Το μίγμα που περιέχει μικρή ποσότητα ψυκτικού μέσου, σε σύγκριση με το ισχυρό διάλυμα, αφήνει τη γεννήτρια ως ασθενές διάλυμα (weak solution). Έτσι, η γεννήτρια παρουσιάζει, συνήθως, τη δομή ενός εναλλάκτη θερμότητας κελύφους-σωλήνων με δύο ρεύματα εισόδου (του ισχυρού

διαλύματος και του φορέα της θερμότητας) και τρία ρεύματα εξόδου (του ασθενούς διαλύματος, του εξατμιζόμενου ψυκτικού μέσου και του φορέα της θερμότητας).

Στον απορροφητή πραγματοποιείται η ανάμιξη του ψυκτικού μέσου με το ασθενές διάλυμα που εξέρχεται από τη γεννήτρια. Ένας απορροφητής είναι ένας απλός θάλαμος ανάμιξης, στον οποίο εισέρχονται δύο ρευστά για να φύγουν ως ένα. Η ανάμιξη των δύο ρευστών στον απορροφητή οδηγεί σε απελευθέρωση θερμότητας, η οποία απάγεται, συνήθως, με χρήση νερού ψύξης. Μετά την ανάμιξη το μίγμα απομακρύνεται ως ισχυρό διάλυμα.

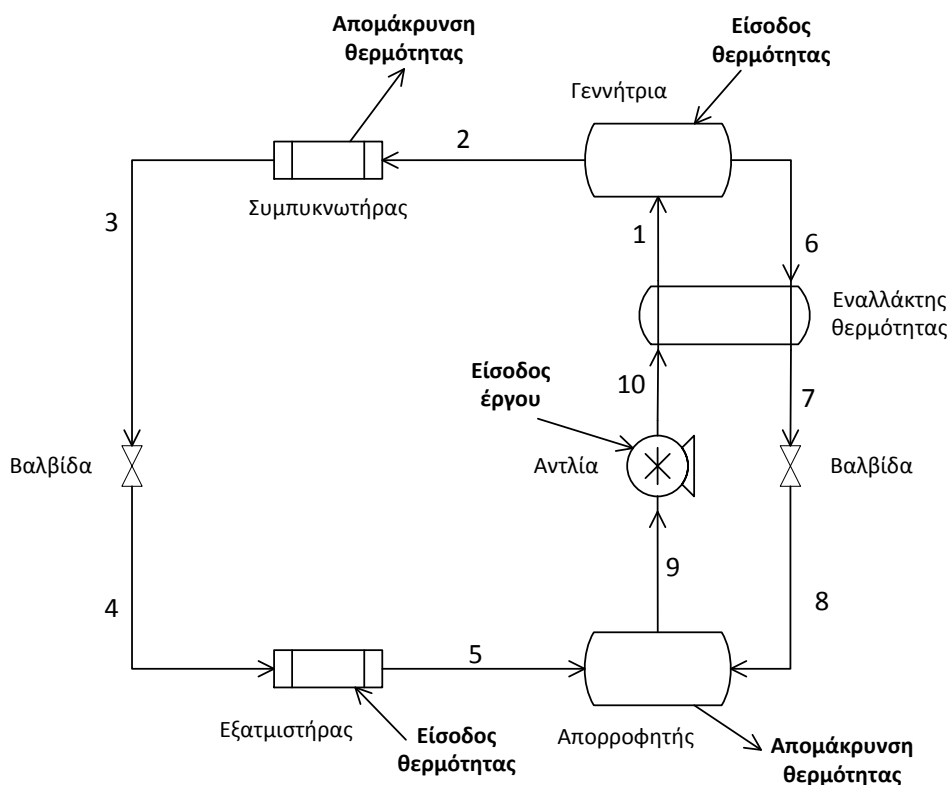
Ο συμπυκνωτήρας του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση αποτελεί έναν εναλλάκτη θερμότητας που είναι υπεύθυνος για την ψύξη του ψυκτικού μέσου που εξέρχεται από τη γεννήτρια, συνήθως με χρήση νερού ψύξης. Το ψυκτικό μέσο, που εξέρχεται από τον συμπυκνωτή, περνά από βαλβίδα εκτόνωσης για να εισέλθει στον εξατμιστήρα.

Ο εξατμιστήρας είναι ένας απλός εναλλάκτης θερμότητας, ο οποίος επιφορτίζεται με την ψύξη του χώρου. Το ψυκτικό μέσο που εξέρχεται από το συμπυκνωτήρα περνάει από στραγγαλιστική βαλβίδα πριν εισέλθει στον εξατμιστήρα, με αποτέλεσμα η πίεσή του να πέσει, γεγονός που οδηγεί στη δημιουργία ενός μίγματος ατμού-υγρού. Αυτό το ψυκτικό μέσο εισέρχεται στον εξατμιστήρα, όπου απορροφά θερμότητα από τον ψυχρό χώρο για να απομακρυνθεί ως κορεσμένος ατμός. Στη συνέχεια, το κορεσμένο ψυκτικό μέσο εισέρχεται στον απορροφητή ώστε να απορροφηθεί στο ασθενές διάλυμα.

Η αντλία που χρησιμοποιείται σε ένα σύστημα ψύξης με απορρόφηση είναι, συνήθως, θετικής εκτοπίσεως και χρησιμοποιείται για την αύξηση της πίεσης του ισχυρού διαλύματος, πριν την είσοδό του στη γεννήτρια.

Σε ένα σύστημα ψύξης με απορρόφηση χρησιμοποιούνται τουλάχιστον δύο βαλβίδες, μία για το ασθενές διάλυμα και μία για το ψυκτικό μέσο. Η βαλβίδα που χρησιμοποιείται για το ασθενές διάλυμα έχει στόχο τη μείωση της πίεσης του ασθενούς διαλύματος στην πίεση λειτουργίας του απορροφητή. Η βαλβίδα που χρησιμοποιείται για το ψυκτικό μέσο λειτουργεί ως στραγγαλιστική βαλβίδα, στην οποία η πίεση του ψυκτικού υγρού πέφτει απότομα για να αυξηθεί η περιεκτικότητα του μίγματος σε ατμό πριν την είσοδο στον εξατμιστήρα.

Ένα σύστημα ψύξης με απορρόφηση μπορεί να σχεδιαστεί με διάφορους τρόπους, ανάλογα τον αριθμό και τη διάταξη των γεννητριών που χρησιμοποιούνται. Ένα απλό σύστημα, που είναι γνωστό ως σύστημα μίας βαθμίδας (single effect system), αποτελείται από μία γεννήτρια, έναν απορροφητή, ένα συμπυκνωτήρα, έναν εξατμιστήρα, μία αντλία και δύο βαλβίδες, ενώ επιπρόσθετα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ένας εναλλάκτης θερμότητας για την προθέρμανση του ισχυρού διαλύματος. Ένα διάγραμμα ροής του συστήματος μίας βαθμίδας φαίνεται στην Εικόνα 2.8. [14]



Εικόνα 2.8 Ψυκτικός κύκλος με απορρόφηση μίας βαθμίδας

Η θερμότητα προσφέρεται στη γεννήτρια, όπου το ισχυρό διάλυμα εισέρχεται στην κατάσταση 1 και θερμαίνεται για να διαχωριστεί το ψυκτικό μέσο. Το ψυκτικό μέσο που εξατμίζεται αφήνει τη γεννήτρια στην κατάσταση 2, ενώ το ασθενές διάλυμα εγκαταλείπει τη γεννήτρια στην κατάσταση 6. Το ψυκτικό εισέρχεται στο συμπυκνωτήρα όπου απορρίπτει θερμότητα στο νερό ψύξης για να φύγει στην κατάσταση 3 ως κορεσμένο υγρό. Στη συνέχεια, περνά από τη στραγγαλιστική βαλβίδα, όπου η πίεση μειώνεται για να αυξηθεί η περιεκτικότητά του σε ατμό και φεύγει στην κατάσταση 4, για να εισέλθει στον εξατμιστήρα. Στον εξατμιστήρα, το ψυκτικό μέσο απορροφά θερμότητα από το ψυχρό χώρο και φεύγει στην κατάσταση 5 για να εισέλθει στον απορροφητή. Το ασθενές διάλυμα που επιστρέφει από τη γεννήτρια, αφού διέλθει από τον εναλλάκτη προθέρμανσης (κατάσταση 7) περνά μέσω βαλβίδας, όπου η πίεση του πέφτει για να φτάσει στην κατάσταση 8 και να εισέλθει στον απορροφητή. Το ασθενές διάλυμα και το ψυκτικό μέσο, στη συνέχεια, αναμιγνύονται στον απορροφητή και απορρίπτονται θερμότητα για να φύγουν ως ισχυρό διάλυμα σε υγρή μορφή, στην κατάσταση 9. Το ισχυρό διάλυμα που αφήνει τον απορροφητή περνάει πρώτα μέσω της αντλίας, όπου η πίεσή του αυξάνεται (κατάσταση 10) και εισέρχεται στον εναλλάκτη προθέρμανσης, όπου αποκτά θερμότητα από το ασθενές διάλυμα, για να φύγει σε ελαφρώς υψηλότερη θερμοκρασία, στην κατάσταση 1. [14]

Εκτός του συστήματος μίας βαθμίδας, που περιγράφηκε παραπάνω, υπάρχουν και τα συστήματα πολλαπλών βαθμίδων (multiple effect systems). Η διαφορά αυτών των συστημάτων εντοπίζεται στη χρήση περισσότερων της μίας γεννητριών. Έτσι,

υπάρχουν συστήματα με δύο, τρεις ή και τέσσερις γεννήτριες οι οποίες λειτουργούν σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Τέτοια συστήματα μπορούν να θεωρηθούν συνδυασμός ψυκτικών κύκλων μίας βαθμίδας και χαρακτηρίζονται από πολλές παραλλαγές. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του συστήματος δύο βαθμίδων, ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης των δύο συστημάτων μίας βαθμίδας, διακρίνουμε την σύνδεση σε σειρά και την παράλληλη σύνδεση. [14], [6]

2.3.2 Εργαζόμενα συστήματα ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση

Τα ψυκτικά μέσα που χρησιμοποιούνται σε έναν κύκλο ψύξης με απορρόφηση μπορούν να χωριστούν σε πέντε βασικές κατηγορίες: νερό, αμμωνία, αλκοόλες, υδροφθοράνθρακες (HFC) και υδρογονάνθρακες (HC). Ανάλογα το είδος του ψυκτικού μέσου, χρησιμοποιείται διαφορετικό απορροφητικό μέσο. Έτσι, στην περίπτωση του νερού χρησιμοποιείται το LiBr, στην περίπτωση της αμμωνίας το νερό, ενώ στις περιπτώσεις αλκοολών, υδροφθονανθράκων και υδρογονανθράκων χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες ή άλατα. [7]

Οι συνδυασμοί των πέντε ειδών ψυκτικών μέσων και των διαφόρων απορροφητικών μέσων μπορούν να ικανοποιήσουν τις ανάγκες διαφορετικών εφαρμογών. Για παράδειγμα, το εργαζόμενο σύστημα H₂O/LiBr χρησιμοποιείται για ψυκτικές ανάγκες πάνω από 0°C (κλιματισμός δωματίων), ενώ το NH₃/H₂O για ψυκτικές ανάγκες κάτω από 0°C. Αυτά τα δύο εργαζόμενα συστήματα αποτελούν τα πλέον χρησιμοποιούμενα στις μέρες μας. [7]

Κάθε ένα από τα υπάρχοντα συστήματα παρουσιάζει προβλήματα, η επίλυση των οποίων βρίσκεται στο επίκεντρο έρευνας και σχεδιασμού. Για παράδειγμα, το σύστημα H₂O/LiBr παρουσιάζει προβλήματα κρυστάλλωσης και διάβρωσης, ενώ ως μειονέκτημα θεωρείται η λειτουργία του σε υποατμοσφαιρικές πιέσεις. Από την άλλη, το σύστημα NH₃/H₂O παρουσιάζει δυσκολία στο διαχωρισμό και τοξικότητα. [7]

2.3.3 Δείκτες αξιολόγησης ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση

Υπάρχουν διάφοροι δείκτες με τους οποίους αξιολογείται η λειτουργία ενός ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση, οι βασικότεροι από τους οποίους και πλέον χρησιμοποιούμενοι, αναλύονται παρακάτω.

Η απόδοση ενός συστήματος ψύξης εκφράζεται από το συντελεστή λειτουργίας (COP), ο οποίος στην περίπτωση των συστημάτων με απορρόφηση υπολογίζεται από την εξίσωση (2.2):

$$\text{COP} = \frac{Q_{\text{evap}}}{Q_{\text{gen}} + \dot{W}_{\text{pump}}} \cong \frac{Q_{\text{evap}}}{Q_{\text{gen}}} \quad (2.2)$$

όπου Q_{evap} το παραγόμενο ψυκτικό φορτίο του εξατμιστήρα, Q_{gen} το φορτίο της γεννήτριας και \dot{W}_{pump} το έργο της αντλίας. Επειδή το έργο της αντλίας είναι,

συνήθως, αμελητέο σε σχέση με την απαίτηση σε θερμότητας στη γεννήτρια, ο όρος \dot{W}_{pump} μπορεί να αγνοηθεί, σύμβαση που ακολουθείται και στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. [14]

Ένας άλλος χρήσιμος δείκτης που χαρακτηρίζει το σύστημα ψύξης με απορρόφηση είναι ο λόγος ανακυκλοφορίας (circulation ratio), f , ο οποίος ορίζεται ως η μαζική παροχή του ισχυρού διαλύματος προς τη μαζική παροχή του ψυκτικού που εξατμίζεται στη γεννήτρια. Το μέγεθος αυτό αποτελεί μία παράμετρο με οικονομική σημασία, καθώς, αύξηση του f οδηγεί σε αύξηση του λειτουργικού κόστους και του κόστους επένδυσης. Έτσι, οι ερευνητές προσπαθούν να φτάσουν σε μεγάλες τιμές COP, κρατώντας την τιμή του f όσο το δυνατόν χαμηλότερη. [15], [16]

Παρακάτω πραγματοποιείται μια αναλυτική έκφραση των παραπάνω δεικτών στην περίπτωση ενός συστήματος μίας βαθμίδας, υπό τις ακόλουθες παραδοχές:

1. Το ψυκτικό που εξέρχεται από τη γεννήτρια και κυκλοφορεί σε συμπτυκνωτήρα και εξατμιστήρα δεν περιέχει απορροφητικό μέσο.
2. Το ψυκτικό στην έξοδο του συμπτυκνωτήρα και του εξατμιστήρα βρίσκεται σε κατάσταση κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού, αντίστοιχα.
3. Το μίγμα στην έξοδο του απορροφητή βρίσκεται στην υγρή κατάσταση.
4. Η αύξηση της ενθαλπίας του ρευστού στην αντλία θεωρείται αμελητέα.
5. Η βαλβίδα εκτόνωσης στην έξοδο του συμπτυκνωτήρα λειτουργεί ισενθαλπικά.
6. Δεν πραγματοποιείται προθέρμανση του ισχυρού διαλύματος πριν την είσοδό του στην γεννήτρια.
7. Η ενθαλπία ανάμειξης του εργαζόμενου μίγματος είναι αμελητέα σε σχέση με την ενθαλπία εξάτμισης του ψυκτικού.

Ο λόγος ανακυκλοφορίας ορίζεται από την εξίσωση (2.3).

$$f = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_2} = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_1 - \dot{m}_6} \quad (2.3)$$

όπου οι δείκτες αντιστοιχούν στην αρίθμηση των ρευμάτων της Εικόνας 2.8. Το ισοζύγιο μάζας του απορροφητικού μέσου στη γεννήτρια εκφράζεται ως εξής:

$$\dot{m}_1 \cdot W_{\text{strong}} = \dot{m}_6 \cdot W_{\text{weak}} \quad (2.4)$$

όπου W_{strong} και W_{weak} η συγκέντρωση του απορροφητικού μέσου στο ισχυρό και στο ασθενές διάλυμα, αντίστοιχα. Επομένως, η έκφραση για το λόγο ανακυκλοφορίας μπορεί να γραφτεί σε όρους συγκέντρωσης απορροφητικού μέσου ως εξής:

$$f = \frac{W_{\text{weak}}}{W_{\text{weak}} - W_{\text{strong}}} = \frac{\frac{W_{\text{weak}}}{W_{\text{strong}}}}{\frac{W_{\text{weak}}}{W_{\text{strong}}} - 1} \quad (2.5)$$

Επειδή $\frac{W_{\text{weak}}}{W_{\text{strong}}} > 1$, η παραπάνω εξίσωση δείχνει ότι μεγαλύτερες τιμές του λόγου

$\frac{W_{\text{weak}}}{W_{\text{strong}}}$ οδηγούν σε μικρότερες τιμές του f . [16]

Το φορτίο του εξατμιστήρα μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση (2.6).

$$Q_{\text{evap}} = \dot{m}_2 \cdot (h_5 - h_4) = \dot{m}_2 \cdot (h_5 - h_3) = \dot{m}_2 \cdot (h''_{T_{\text{evap}}} - h'_{T_{\text{cond}}}) \quad (2.6)$$

όπου h'_T και h''_T οι ειδικές ενθαλπίες του κορεσμένου υγρού και του κορεσμένου ατμού σε θερμοκρασία T .

Όσον αφορά το φορτίο της γεννήτριας, αυτό αποτελείται από ένα αισθητό και ένα λανθάνων κομμάτι και υπολογίζεται από την εξίσωση (2.7).

$$Q_{\text{gen}} = \dot{m}_1 \cdot \int_{T_{\text{abs}}}^{T_{\text{gen}}} C_{p_{\text{strong}}}(T) dT + \dot{m}_2 \cdot \Delta_{\text{evap}} h_{T_{\text{gen}}} \quad (2.7)$$

Ο όρος $C_{p_{\text{strong}}}$ αναφέρεται στην ειδική θερμοχωρητικότητα του ισχυρού διαλύματος, και εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη σύσταση (εξίσωση 2.8), ενώ $\Delta_{\text{evap}} h_T$ είναι η ειδική ενθαλπία εξατμίσσης του ψυκτικού μέσου σε θερμοκρασία T .

$$C_{p_{\text{strong}}}(T) = W_{\text{strong}} \cdot C_{p_{\text{αποροφ. μέσου}}}(T) + (1 - W_{\text{strong}}) \cdot C_{p_{\text{νερού}}}(T) \quad (2.8)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (2.2), (2.3), (2.6) και (2.7) καταλήγουμε στην ακόλουθη έκφραση για τον συντελεστή λειτουργίας:

$$\text{COP} = \frac{h''_{T_{\text{evap}}} - h'_{T_{\text{cond}}}}{f \cdot \int_{T_{\text{abs}}}^{T_{\text{gen}}} C_{p_{\text{strong}}}(T) dT + \Delta_{\text{evap}} h_{T_{\text{gen}}}} \quad (2.9)$$

Στην περίπτωση που η ενθαλπία ανάμιξης του μίγματος δεν μπορεί να αγνοηθεί, ο όρος της προστίθεται στον παρανομαστή της εξίσωσης (2.9).

2.3.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση

Υπάρχουν διάφορα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που συνοδεύουν τη χρήση ψυκτικών συστημάτων με απορρόφηση. Κάποια από τα πλεονεκτήματα αναφέρονται παρακάτω: [14]

- Μειωμένα λειτουργικά έξοδα, σε σχέση με συμβατικά συστήματα.
- Ασφαλής και αθόρυβη λειτουργία.
- Μειωμένο κόστος συντήρησης.
- Δίνεται η δυνατότητα αξιοποίησης θερμότητας χαμηλής θερμοκρασίας (ανάκτηση θερμότητας).
- Μικρή περίοδος αποπληρωμής, λόγω της εξοικονόμησης ενέργειας που επιτυγχάνεται.

Όπως κάθε άλλο σύστημα, τα συστήματα ψύξης με απορρόφηση παρουσιάζουν κάποια μειονεκτήματα, όπως: [14]

- Μικρότερες τιμές συντελεστή λειτουργίας, σε σχέση με συμβατικά συστήματα.
- Μεγαλύτεροι χρόνοι εκκίνησης.

2.4 Χρήση ιοντικών υγρών σε ψυκτικούς κύκλους με απορρόφηση

Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν τα συμβατικά μίγματα που χρησιμοποιούνται σήμερα έχουν οδηγήσει στην αναζήτηση νέων εργαζόμενων ζευγών. Στα πλαίσια αυτά, τα τελευταία χρόνια, έχει προταθεί η χρήση ιοντικών υγρών ως εναλλακτικά απορροφητικά μέσα, κυρίως, σε συνδυασμό με το νερό ή την αμμωνία ως ψυκτικό μέσο.

2.4.1 Βασικά χαρακτηριστικά των ιοντικών υγρών

Τα ιοντικά υγρά (ionic liquids ή ILs) είναι ουσίες που αποτελούνται από ιόντα, συνήθως, ένα οργανικό κατιόν που περιέχει άζωτο ή φώσφορο και ένα οργανικό ή ανόργανο ανιόν. Ένα από τα πρώτα ιοντικά υγρά που συντέθηκε ήταν το 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ή [EMIM]-[BF₄], το 1992 και διαπιστώθηκε ότι είναι σταθερό στην υγρασία, έχει χαμηλό σημείο τήξης και καλή θερμική σταθερότητα. Από τότε, η μελέτη των ιοντικών υγρών έχει προωθηθεί σε μεγάλο βαθμό και αναπτύσσεται διαρκώς. [7]

Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία ιοντικών υγρών και οι φυσικοχημικές ιδιότητές τους μπορούν να ρυθμιστούν αλλάζοντας το είδος και τη δομή των ανιόντων και των κατιόντων που τα αποτελούν. Σε γενικές γραμμές, με βάση το είδος του οργανικού κατιόντος, τα ιοντικά υγρά μπορούν να ταξινομηθούν σε ιμιδαζολικά, πυριδινικά, τετρααλκυλαμμωνιακά και άλλα. Μεταξύ των παραπάνω, τα ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά (imidazolium ILs) είναι τα περισσότερο σταθερά και τα πλέον μελετημένα. [7]

Ως ένα νέο είδος φιλικών προς το περιβάλλον διαλυτών, τα ιοντικά υγρά έχουν, ευρέως, χρησιμοποιηθεί σε χημικές αντιδράσεις, στην κατάλυση, σε διαχωρισμούς και στην ηλεκτροχημεία. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως απορροφητικά μέσα, σε συνδυασμό με κάποιο ψυκτικό μέσο για τη δημιουργία ενός νέου εργαζόμενου συστήματος ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση. Σε σύγκριση με οργανικούς διαλύτες, τα πλεονεκτήματα των ιοντικών υγρών ενσωματώνονται στις παρακάτω πτυχές: [7]

1. Τα περισσότερα ιοντικά υγρά βρίσκονται στην υγρή κατάσταση σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος και γύρω από τη θερμοκρασία δωματίου. Το σημείο βρασμού των ιοντικών υγρών είναι πολύ μεγαλύτερο από εκείνο των ψυκτικών μέσων, εξαιτίας της αμελητέας τάσης ατμών τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον εύκολο διαχωρισμό του ψυκτικού μέσου από το ιοντικό υγρό στη γεννήτρια του ψυκτικού κύκλου.
2. Η ειδική θερμοχωρητικότητα των διαλυμάτων των ιοντικών υγρών είναι μικρή, γεγονός που οδηγεί στη βελτίωση της απόδοσης του κύκλου.
3. Τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν καλή διαλυτότητα και χημική συγγένεια με ανόργανες ή οργανικές ουσίες, γεγονός που ενισχύει τη μεταφορά μάζας.
4. Τα ιοντικά υγρά έχουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, υψηλή θερμοκρασία αποσύνθεσης και δεν είναι εύφλεκτα.

5. Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών μπορούν να διαμορφωθούν κατάλληλα μέσω της επιλογής του ανιόντος και του κατιόντος.

Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν μελετήσει τις θερμοφυσικές ιδιότητες εργαζόμενων συστημάτων που αποτελούνται από ιοντικά υγρά και διάφορα ψυκτικά μέσα, όπως νερό, αμμωνία, αλκοόλες και υδροφθοράνθρακες. Στην παρούσα εργασία επικεντρωνόμαστε σε συστήματα με νερό ως ψυκτικό μέσο. [7]

Παρακάτω, γίνεται περιγραφή των βασικότερων παραμέτρων που περιγράφουν τα συστήματα νερού/ιοντικού υγρού, η γνώση των οποίων απαιτείται για την αξιολόγηση της καταλληλότητας των ιοντικών υγρών ως απορροφητικά μέσα. Δίνεται έμφαση στην ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού και την ειδική θερμοχωρητικότητα.

2.4.2 Ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού στα συστήματα H₂O/ιοντικό υγρό

Η βασική εξίσωση που χρησιμοποιείται για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού (vapor-liquid equilibrium ή VLE) είναι η ισότητα των τάσεων διαφυγής για όλα τα συστατικά του μίγματος, στις δύο φάσεις:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (2.10)$$

Στα συστήματα H₂O/ιοντικό υγρό γίνεται, συνήθως, χρήση της μεθοδολογίας γ-Φ. Έτσι, η παραπάνω εξίσωση μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$y_i \cdot \Phi_i^V \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^S \cdot \Phi_i^S \cdot (Pe)_i \quad (2.11)$$

όπου P είναι η πίεση του συστήματος, P_i^S η τάση ατμών, y_i και x_i το γραμμομοριακό κλάσμα στην αέρια και στην υγρή φάση, γ_i ο συντελεστής ενεργότητας, Φ_i^V ο συντελεστής τάσης διαφυγής της αέριας φάσης, Φ_i^S ο συντελεστής τάσης διαφυγής του κορεσμένου καθαρού υγρού και (Pe)_i η επίδραση Poynting (Poynting effect).

Στην περίπτωση του συστήματος H₂O (1)/ιοντικό υγρό (2), η συγκέντρωση του ιοντικού υγρού στην αέρια φάση μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα (y₂ = 0, y₁ = 1). Επιπλέον, λόγω των χαμηλών πιέσεων που επικρατούν σε ένα ψυκτικό κύκλο, η αέρια φάση μπορεί να θεωρηθεί ιδανική (Φ_i^V = 1) και το γινόμενο Φ_i^S · (Pe)_i προσεγγιστικά ίσο με τη μονάδα. Με αυτές τις παραδοχές η εξίσωση (2.11) για το νερό μπορεί να απλοποιηθεί, οπότε καταλήγουμε στην παρακάτω έκφραση.

$$P = x_1 \cdot \gamma_1 \cdot P_1^S \quad (2.12)$$

Η εξίσωση (2.12) χρησιμοποιείται για την περιγραφή των πειραματικών μετρήσεων ισορροπίας φάσεων, τα οποία βρίσκονται στη μορφή τάσης ατμών συναρτήσει θερμοκρασίας και συγκέντρωσης διαλύματος. Ένα θερμοδυναμικό μοντέλο συντελεστή ενεργότητας χρησιμοποιείται για την συσχέτιση των πειραματικών αποτελεσμάτων, με την εξίσωση NRTL να είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο. [7], [17], [18]

Μία λεπτομερής καταγραφή των διαθέσιμων πειραματικών μετρήσεων ισορροπίας φάσεων των συστημάτων H_2O /ιοντικού υγρού δίνεται στην εργασία των Zheng et al. [7].

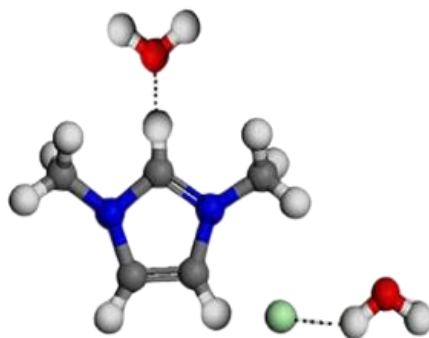
Να σχολιαστεί ότι με τη μεθοδολογία που περιγράφηκε, ο συντελεστής ενεργότητας του νερού μπορεί να συσχετιστεί και να προβλεφθεί, όχι όμως και ο συντελεστής ενεργότητας του ιοντικού υγρού, λόγω της αμελητέας τάσης ατμών του.

Η γνώση του συντελεστή ενεργότητας στα συστήματα H_2O /ιοντικό υγρό είναι απαραίτητη για την επιλογή του κατάλληλου απορροφητικού μέσου, ωστόσο, τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα είναι, σε ορισμένες περιπτώσεις, ανεπαρκή. Το μοντέλο UNIFAC παρέχει τη δυνατότητα πρόβλεψης των συντελεστών ενεργότητας σε συστήματα που δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα. Το μοντέλο αυτό παρουσιάζει μεγάλη ακρίβεια στην πρόβλεψη της VLE συμπεριφοράς συστημάτων που περιέχουν ιοντικά υγρά. [5], [7]

Για τη χρήση του μοντέλου UNIFAC απαιτείται η κατάλληλος διαμερισμός του μορίου του ιοντικού υγρού σε ομάδες. Στην εργασία των Dong et al. [5] παρέχονται η μεθοδολογία διαμερισμού καθώς και οι τιμές των παραμέτρων των ομάδων για ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά με διάφορα ανιόντα.

Έρευνες πάνω στα δυαδικά συστήματα ιοντικών υγρών με νερό έχουν δείξει ότι συμπεριφέρονται ως μη-ιδανικά μίγματα με αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult. Η μη-ιδανική συμπεριφορά των συστημάτων οφείλεται στις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ ομοίων και ανόμοιων μορίων. Ο μηχανισμός πίσω από τη διαφορά διαλυτότητας που παρουσιάζουν τα ιοντικά υγρά δεν είναι ακόμα σαφής σε μοριακό επίπεδο, γνωρίζουμε, όμως, ότι ο δεσμός υδρογόνου παίζει σημαντικό ρόλο. [7]

Ο δεσμός υδρογόνου μπορεί να αποτυπωθεί ως διακεκομμένη γραμμή στο ακόλουθο σχήμα: $X-H \cdots Y$. Σύμφωνα με τη θεωρία σχηματισμού του δεσμού υδρογόνου, η ισχύς του σχετίζεται με την ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων X και Y. Όσο ηλεκτραρνητικότερα είναι τα άτομα X και Y, τόσο ισχυρότερος είναι ο δεσμός υδρογόνου. Επιπλέον, η ισχύς εξαρτάται από την ακτίνα του ατόμου Y. Μικρότερη ακτίνα οδηγεί σε ισχυρότερο δεσμό. Στην Εικόνα 2.9 φαίνονται σχηματικά οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μορίων του ιοντικού υγρού [DMIM]-[Cl] και του νερού. [7]



Εικόνα 2.9 Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μορίων [DMIM]-[Cl] και νερού [7]

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.9, στα υδατικά διαλύματα του [DMIM]-[Cl] αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του ατόμου H του νερού και του ανιόντος Cl του ιοντικού υγρού και των ατόμων H του δακτυλίου του ιμιδαζολίου και του O του νερού. [7]

2.4.3 Ειδική θερμοχωρητικότητα ιοντικών υγρών

Η ειδική θερμοχωρητικότητα είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επιδρά στο συντελεστή λειτουργίας ενός ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση. Μικρότερες τιμές βελτιώνουν τη μεταφορά θερμότητας, μειώνουν την ενεργειακή κατανάλωση και οδηγούν σε καλύτερες αποδόσεις. Η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, C_p , των ιοντικών υγρών μετράται, συνήθως, με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (differential scanning calorimetry, DSC) και με τη μέθοδο μικρο-θερμιδομετρίας (micro-calorimeter method). [7]

Όπως έχει αναφερθεί, οι θερμοφυσικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών μπορούν να ρυθμιστούν, επιλέγοντας τα ιόντα από τα οποία αποτελούνται. Έτσι, η ανάπτυξη ενός γενικού και ακριβούς μοντέλου πρόρρησης της ειδικής θερμοχωρητικότητάς τους κρίνεται πολύτιμη για την περαιτέρω ανάπτυξή τους. [19]

Οι μέθοδοι συνεισφοράς ομάδων (group contribution methods ή GCMs) χρησιμοποιούνται συχνά από τους μηχανικούς κατά τη διαδικασία του σχεδιασμού και πολλές έχουν ενσωματωθεί σε λογισμικά προσομοίωσης διεργασιών, λόγω της ευρείας εφαρμογής τους, της ευκολίας στη χρήση τους και της ακρίβειάς που παρουσιάζουν. Οι βασικές παραδοχές μιας τέτοιας μεθόδου είναι ότι οι ιδιότητες μιας ένωσης εξαρτώνται από τις λειτουργικές ομάδες που την αποτελούν και ότι κάθε ομάδα παρουσιάζει μια σταθερή συνεισφορά στις ιδιότητες, ανεξάρτητα από τα είδη που εμπλέκονται. Οι μέθοδοι συνεισφοράς ομάδων έχουν χρησιμοποιηθεί και για τη πρόβλεψη των ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών. [20] Παρακάτω δίνονται δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα μεθόδων συνεισφοράς ομάδων για την πρόρρηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας:

Στην εργασία τους οι Ge et al. [20] πραγματοποίησαν επέκταση μίας μεθόδου συνεισφοράς ομάδων που αφορούσε την ειδική θερμοχωρητικότητα ιδανικών αερίων, για να μπορεί να εφαρμοστεί και στην περίπτωση των ιοντικών υγρών. Με τη μέθοδο που προτείνουν οι ερευνητές, μπορεί να γίνει πρόβλεψη της ειδικής θερμοχωρητικότητας των ιοντικών υγρών με βάση τις ομάδες από τις οποίες αποτελείται το μόριό τους. Η μέση απόλυτη απόκλιση του μοντέλου που παρατηρήθηκε ήταν 2,9%.

Μια διαφορετική και πιο πρόσφατη προσέγγιση αποτελεί η εργασία των Rostami et al. [19]. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν πειραματικά δεδομένα για την κατασκευή ενός υβριδικού μοντέλου συνεισφοράς ομάδων, τύπου νευρωνικού δικτύου (neural network). Το μοντέλο αυτό περιλαμβάνει ως δεδομένα εισόδου τη θερμοκρασία και τέσσερις δομικές παραμέτρους του ιοντικού υγρού, όπως ο αριθμός των ομάδων

μεθυλίου του κατιόντος και ο αριθμός των ατόμων Η του ανιόντος. Το μοντέλο που αναπτύχθηκε στη μελέτη αυτή παρουσίασε μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα 1,84%.

2.4.4 Άλλες ιδιότητες ιοντικών υγρών

Εκτός της ισορροπίας φάσεων και της ειδικής θερμοχωρητικότητας, για την ανάπτυξη μίας πραγματικής διάταξης απαιτείται, συνήθως, η γνώση των ρεολογικών και άλλων ιδιοτήτων του εργαζόμενου μίγματος.

Μια σημαντική παράμετρος, η οποία είναι απαραίτητη για τον υπολογισμό άλλων ιδιοτήτων, αλλά και για τη μελέτη της μεταφοράς θερμότητας και μάζας, είναι η πυκνότητα. Η πυκνότητα των περισσότερων ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών βρίσκεται στο εύρος 1,1-1,6 g/cm³, είναι, επομένως, μεγαλύτερη από αυτή του νερού. Η πυκνότητα των ιοντικών υγρών εξαρτάται από το είδος του ανιόντος και του κατιόντος. Σε γενικές γραμμές, μεγαλύτερο μέγεθος ανιόντος οδηγεί σε μικρότερες τιμές πυκνότητας και μεγαλύτερο μέγεθος κατιόντος σε μικρότερες. Η μεθοδολογία η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για τη μέτρηση της πυκνότητας των ιοντικών υγρών και παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ακρίβεια είναι αυτή του δονούμενου σωλήνα τύπου U (vibrating U-tube). [7]

Μία ιδιότητα η οποία πρέπει να λαμβάνεται υπόψη σε πρακτικές εφαρμογές διακίνησης ρευστών είναι το ιξώδες. Γενικά, το ιξώδες των ιοντικών υγρών είναι δεκάδες έως εκατοντάδες φορές υψηλότερο από εκείνο του νερού, κυρίως, λόγω των ισχυρών δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ ανιόντος και κατιόντος. Ωστόσο, μελέτες δείχνουν ότι το ιξώδες των μιγμάτων νερού/ιοντικού υγρού μειώνεται σταδιακά με αύξηση του περιεχόμενου νερού. Όταν το νερό προστίθεται σε ένα ιοντικό υγρό, ο δεσμός υδρογόνου μεταξύ ανιόντος και κατιόντος εξασθενεί, γεγονός που αυξάνει την κινητικότητα των ιόντων και μειώνει το ιξώδες του συστήματος. Δεδομένα ιξώδους για ιοντικά υγρά είναι, προς το παρόν, περιορισμένα στη βιβλιογραφία. [7]

Η επιφανειακή τάση των ιοντικών υγρών βρίσκεται μεταξύ αυτών του νερού και κοινών διαλυτών και μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Η προσθήκη ιοντικού υγρού μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της επιφανειακής τάσης του ψυκτικού μέσου, το οποίο είναι θετικό στην περίπτωση ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση. [7]

Αναφορές σχετικά με τη θερμική αγωγιμότητα των μιγμάτων των ιοντικών υγρών, παράμετρος η οποία είναι απαραίτητη για το σχεδιασμό του εξοπλισμού μεταφοράς θερμότητας, είναι περιορισμένες. Παρ' όλα αυτά, αναμένεται τα συστήματα αυτά να συμπεριφέρονται ως ιδανικά ρευστά μεταφοράς θερμότητας. [7]

Τέλος, ιδιότητες όπως η τοξικότητα, το περιβαλλοντικό αποτύπωμα και το κόστος των ιοντικών υγρών πρέπει να αξιολογηθούν και να ερευνηθούν περαιτέρω. [7]

2.4.5 Το κριτήριο της G^E

Ένα κριτήριο το οποίο χρησιμοποιείται συχνά για την αξιολόγηση των ιοντικών υγρών ως απορροφητικά μέσα σε ψυκτικούς κύκλους είναι αυτό της περισσειας της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, G^E . Η συνάρτηση G^E μπορεί να υπολογιστεί από το συντελεστή ενεργότητας μέσω της εξίσωσης (2.13), για ένα σύστημα N συστατικών.

$$G^E = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^N x_i \cdot \ln \gamma_i \stackrel{N=2}{\implies} G^E = R \cdot T \cdot (x_1 \cdot \ln \gamma_1 + x_2 \cdot \ln \gamma_2) \quad (2.13)$$

Όταν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων διαφορετικών ουσιών είναι ισχυρότερες από αυτές μεταξύ μορίων όμοιων ουσιών, η τιμή της G^E είναι μικρότερη του μηδέν. Με άλλα λόγια, αρνητική τιμή της G^E σημαίνει υψηλή χημική συγγένεια μεταξύ των ουσιών. Επομένως, για ένα δυαδικό σύστημα, σε δεδομένη θερμοκρασία και πίεση, περισσότερο αρνητικές τιμές G^E οδηγούν σε καλύτερο αποτέλεσμα απορρόφησης. [7]

Σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, η G^E είναι μια συνεχής συνάρτηση της σύστασης του μίγματος και μπορεί να παρουσιάζει περισσότερα του ενός ακρότατα. Η ελάχιστη τιμή της συνάρτησης (G^E_{\min}) αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο για τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του μίγματος. Επομένως, μπορεί να αποτελέσει ένα κριτήριο για την αξιολόγηση της καταλληλότητας ενός απορροφητικού μέσου. Έτσι, σε συγκεκριμένες συνθήκες, μία χαμηλή τιμή του ελαχίστου της συνάρτησης G^E υποδεικνύει μεγάλη απορροφητική ικανότητα. [7]

Το κριτήριο της G^E χρησιμοποιήθηκε, αρχικά, σε εργαζόμενα συστήματα που δεν περιέχουν ιοντικά υγρά. Στην εργασία τους οι Zheng et al. [15] μελέτησαν πέντε ουσίες για χρήση ως απορροφητικά μέσα νερού σε ψυκτικούς κύκλους. Ανάμεσά τους, τα τέσσερα παρουσίαζαν αρνητικές τιμές G^E και το ένα θετικές. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η επίδραση της ελάχιστης τιμής της G^E στο λόγο ανακυκλοφορίας είναι μονότονη, με αρνητικότερες τιμές G^E_{\min} να οδηγούν σε χαμηλότερες τιμές λόγου ανακυκλοφορίας. Όσον αφορά την απόδοση του ψυκτικού κύκλου, παρατηρήθηκε αύξηση της τιμής του συντελεστή λειτουργίας με μείωση της G^E_{\min} , μέσα σε κάποια όρια. Από τα απορροφητικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν, αυτό με τις θετικές τιμές της G^E παρουσίασε τους χειρότερους δείκτες στον αντίστοιχο ψυκτικό κύκλο με απορρόφηση.

Στην εργασία τους οι Dong et al. [5], χρησιμοποίησαν το μοντέλο UNIFAC, του οποίου είχαν προσδιορίσει τις παραμέτρους, για να υπολογίσουν τη συνάρτηση G^E στα ιοντικά υγρά που μελέτησαν. Κάνοντας χρήση του κριτηρίου της G^E , οι ερευνητές έφτασαν στο συμπέρασμα ότι τα συστήματα $H_2O/[DMIM]-[DMP]$ και $H_2O/[DMIM]-[Cl]$ παρουσιάζουν τις καλύτερες προοπτικές για να αντικαταστήσουν τα συμβατικά εργαζόμενα ζεύγη σε ψυκτικούς κύκλους και για το λόγο αυτό, πρότειναν την περαιτέρω μελέτη τους.

2.5 Θερμοδυναμικά μοντέλα συντελεστή ενεργότητας

Στην ενότητα αυτή γίνεται μια περιγραφή των θερμοδυναμικών μοντέλων για την περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ισοδύναμα, για το συντελεστή ενεργότητας) που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Συγκεκριμένα, περιγράφεται η εξίσωση NRTL και το μοντέλο UNIFAC. [21]

2.5.1 Εξίσωση NRTL

Η εξίσωση NRTL ανήκει στην κατηγορία των εκφράσεων τοπικής σύστασης. Η έννοια της τοπικής σύστασης εισήχθη από τον Wilson το 1964, ο οποίος πρότεινε ότι σε ένα δεδομένο διάλυμα – έστω δυαδικό – σε μοριακό επίπεδο υπάρχουν δύο είδη «κυττάρων»:

- ένα, το οποίο σχηματίζεται από τα μόρια που περιβάλλουν ένα μόριο του συστατικού 1, και
- ένα, το οποίο σχηματίζεται από τα μόρια που περιβάλλουν ένα μόριο του συστατικού 2.

Εξαιτίας των διαφορών στις δυνάμεις μεταξύ ομοίων και ανόμοιων μορίων, οι τοπικές συστάσεις δεν είναι όμοιες με την ολική σύσταση.

Ο Wilson χρησιμοποίησε την έννοια της τοπικής σύστασης για την ανάπτυξη της εξίσωσης που φέρει το όνομά του. Οι Renon και Prausnitz (1968 και 1969) τροποποίησαν την εξίσωση του Wilson, εισάγοντας την παράμετρο α για να περιγράψει τη μη τυχαία κατανομή στα υγρά διαλύματα. Με αυτό τον τρόπο και χρησιμοποιώντας τη θεωρία των δύο υγρών του Scott (1956), ανέπτυξαν την έκφραση Non-Random Two-Liquid (NRTL), από την οποία υπολογίζεται το γ_i , σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum x_k G_{ki}} + \sum \frac{x_j G_{ij}}{\sum x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum x_m G_{mj} \tau_{mj}}{\sum x_k G_{kj}} \right) \quad (2.14)$$

όπου:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha \cdot \tau_{ij}) \quad (2.15)$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (2.16)$$

Η παράμετρος g_{ij} ονομάζεται υπόλοιπο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ενώ α είναι η παράμετρος μη τυχαίας κατανομής. Το Δg_{ij} θεωρείται, πολλές φορές, εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία. Για ένα δυαδικό σύστημα, η εξίσωση (2.14) παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right] \quad (2.17)$$

2.5.2 Μοντέλο UNIFAC

Οι Abrams και Prausnitz (1975) ανέπτυξαν την έκφραση UNiversal-QUAsi-Chemical (UNIQUAC) για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Η εξίσωση UNIQUAC ανήκει και αυτή στην κατηγορία των εκφράσεων τοπικής σύστασης, ενώ εκτός από τις μοριακές αλληλεπιδράσεις, λαμβάνει υπόψη της (προσεγγιστικά) και τις επιδράσεις του μοριακού μεγέθους.

Το μοντέλο UNIFAC προτάθηκε τον Fredenslund και την ομάδα του και βασίζεται στην εξίσωση UNIQUAC. Το μοντέλο χρησιμοποιεί την ακόλουθη έκφραση για τους συντελεστές ενεργότητας:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.18)$$

όπου γ_i είναι ο συντελεστής ενεργότητας του είδους i , γ_i^C το συνδυαστικό τμήμα (combinatorial part) το οποίο αντανakλά τις διαφορές στο σχήμα και στο μέγεθος των μορίων του μίγματος και γ_i^R το ελλειμματικό μέρος (residual part) που αντανakλά τις διαφορές της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του μίγματος.

Το συνδυαστικό τμήμα δίνεται από την παρακάτω εξίσωση, η οποία είναι η ίδια με αυτή που χρησιμοποιείται στην εξίσωση UNIQUAC:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.19)$$

όπου Θ_i και Φ_i είναι τα κλάσματα επιφάνειας και όγκου, αντίστοιχα, που υπολογίζονται ως εξής:

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \& \quad \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.20)$$

όπου, οι παράμετροι r_j και q_j αποτελούν τις παραμέτρους μεγέθους και επιφάνειας του καθαρού συστατικού j , οι οποίες μπορούν να υπολογιστούν από τους όγκους van der Waals (R_k) και τις επιφάνειες van der Waals (Q_k) των μεμονωμένων ομάδων k , σύμφωνα με τις εξισώσεις:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad \& \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (2.21)$$

Ο όρος $v_k^{(i)}$ δηλώνει τον αριθμό των ομάδων τύπου k στο μόριο i . Επίσης,

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.22)$$

και z ο αριθμός σύνταξης, ο οποίος είναι ίσος με 10.

Μια ισοδύναμη με την (2.19) έκφραση, στην περίπτωση δυαδικού συστήματος, είναι η ακόλουθη: [5]

$$\ln \gamma_i^C = 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} + \ln \frac{\Phi_i}{x_i} - 5q_i \left(1 - \frac{\Phi_i}{\Theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\Theta_i} \right) \quad (2.23)$$

Το ελλειμματικό μέρος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση, βάσει της ιδέας του διαλύματος των ομάδων (solution-of-groups):

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (2.24)$$

όπου Γ_k ο εναπομένων συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k και $\Gamma_k^{(i)}$ ο εναπομένων συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k σε ένα διάλυμα αναφοράς, που περιέχει μόνο μόρια του συστατικού i . Ο συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k , Γ_k , υπολογίζεται από την ακόλουθη έκφραση:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (2.25)$$

Η ίδια εξίσωση ισχύει και για το $\Gamma_k^{(i)}$. Το Θ_m είναι το κλάσμα επιφάνειας της ομάδας m και η άθροιση γίνεται για όλες τις διαφορετικές ομάδες. Το Θ_m υπολογίζεται με τρόπο αντίστοιχο προς το Θ_i :

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.26)$$

όπου X_m είναι το γραμμομοριακό κλάσμα της ομάδας m στο μείγμα και δίνεται από την εξίσωση:

$$X_m = \frac{\sum_i v_m^{(i)} x_i}{\sum_i \sum_k v_k^{(i)} x_i} \quad (2.27)$$

Τέλος, ο όρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων n και m , Ψ_{nm} , δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\Psi_{nm} = \exp \left(-\frac{\alpha_{nm}}{T} \right) \quad (2.28)$$

όπου α_{nm} η παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων n και m . Εξ' ορισμού $\alpha_{nn} = 0$ και υπάρχουν δύο παράμετροι αλληλεπίδρασης για κάθε ζευγάρι ομάδων n και m , με $\alpha_{nm} \neq \alpha_{mn}$.

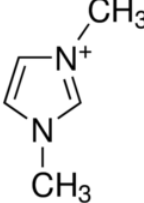
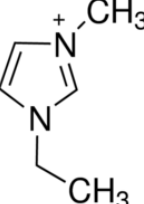
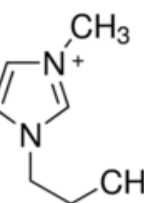
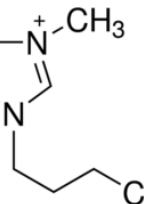
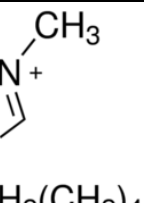
Από την παραπάνω περιγραφή προκύπτει ότι οι παράμετροι του μοντέλου UNIFAC είναι οι εξής:

- R_k και Q_k για όλες τις ομάδες k από τις οποίες αποτελούνται οι ουσίες
- α_{nm} και α_{mn} για όλα τα ζεύγη ομάδων n και m .

3 Προσομοίωση Ψυκτικών Κύκλων με Απορρόφηση

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση με χρήση του εμπορικού προσομοιωτή Aspen Plus V8.8. Ως ψυκτικό μέσο επιλέχθηκε το νερό και ως απορροφητικό μέσο μια σειρά από ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά, με στόχο τον προσδιορισμό εκείνων που παρουσιάζουν τις καλύτερες προοπτικές σε σύγκριση με το LiBr. Τα ιοντικά υγρά που εξετάστηκαν αποτελούνται από ιμιδαζολικά κατιόντα, $[C_nMIM]$, με $n=1, 2, 3, 4$ και 6 και από τα ακόλουθα ανιόντα: $[DMP]$, $[Cl]$, $[EtSO_4]$, $[Br]$, $[BF_4]$ και $[OTf]$. Στον Πίνακα 3.1 φαίνεται η ονομασία και ο μοριακός τύπος των ιοντικών υγρών εξετάστηκαν.

Πίνακας 3.1 Λίστα κατιόντων-ανιόντων των ιοντικών υγρών που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία

Κατιόντα		
Συντομογραφία	Πλήρες όνομα	Μοριακός τύπος
DMIM	1,3-dimethylimidazolium	
EMIM	1-ethyl-3-methylimidazolium	
PMIM	1-propyl-3-methylimidazolium	
BMIM	1-butyl-3-methylimidazolium	
HMIM	1-hexyl-3-methylimidazolium	

Πίνακας 3.1 (συνέχεια)

Ανιόντα		
Συντομογραφία	Πλήρες όνομα	Μοριακός τύπος
DMP	dimethylphosphate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ ^-\text{O}-\text{P}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$
Cl	chloride	Cl^-
EtSO ₄	ethylsulfate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ ^-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
Br	bromide	Br^-
BF ₄	tetrafluoroborate	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}-\text{B}^- - \text{F} \\ \\ \text{F} \end{array}$
OTf	trifluoromethanesulfonate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{F}_3\text{C}-\text{S}-\text{O}^- \\ \\ \text{O} \end{array}$

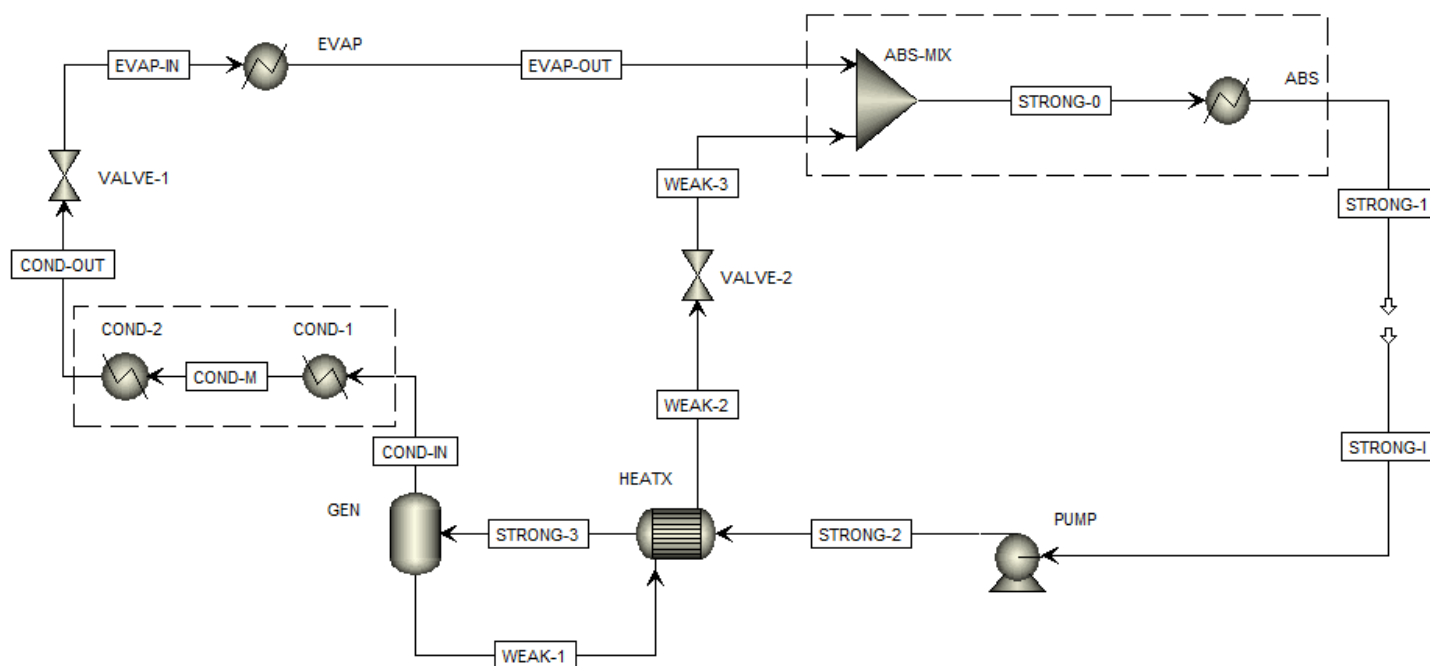
Σε πρώτο βήμα, πραγματοποιήθηκε προσομοίωση του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας (single effect) με το συμβατικό εργαζόμενο σύστημα H₂O/LiBr. Στη συνέχεια, τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αντίστοιχα προσομοιώσεων με συστήματα H₂O/ιοντικό υγρό, με στόχο τον προσδιορισμό των καταλληλότερων απορροφητικών μέσων. Η σύγκριση έλαβε χώρα σε συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας του κύκλου (σενάριο αναφοράς), που επιλέχθηκαν να είναι οι {T_{gen}=100°C, T_{abs}=35°C, T_{cond}=35°C, T_{evap}=10°C}. Τέλος, διερευνήθηκαν δυνατότητες βελτίωσης της απόδοσης του ψυκτικού κύκλου με το καλύτερο ιοντικό υγρό, μέσω ανάλυσης ευαισθησίας του συστήματος μίας βαθμίδας, καθώς και προσομοίωσης συστημάτων δύο βαθμίδων (double effect) με εναλλακτικούς τύπους σύνδεσης.

3.1 Δομή ψυκτικών κύκλων

Στην ενότητα αυτή γίνεται η περιγραφή της δομής των ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή. Συγκεκριμένα περιγράφεται ο ψυκτικός κύκλος μίας βαθμίδας και ο ψυκτικός κύκλος δύο βαθμίδων με δύο διαφορετικούς τύπους σύνδεσης: σύνδεση σε σειρά και παράλληλη σύνδεση. Η προσομοίωση του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας βασίστηκε στη δομή που περιγράφουν στην εργασία τους οι Somers et al. [3], ενώ αυτή του κύκλου δύο βαθμίδων στην εργασία των Weith et al. [6]. Σε κάθε περίπτωση, παρουσιάζονται τα τμήματα από τα οποία αποτελείται κάθε κύκλος, όπως και οι προδιαγραφές τους.

3.1.1 Δομή ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας

Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας, όπως αυτός προσομοιώθηκε με το λογισμικό Aspen Plus. Το σύστημα αποτελείται από τέσσερις θερμαντήρες/ψυκτήρες, έναν εναλλάκτη θερμότητας, ένα δοχείο ισορροπίας, δύο βαλβίδες, μία αντλία και έναν αναμικτήρα. Στον Πίνακα 3.2 γίνεται η αντιστοίχιση των υποσυστημάτων του ψυκτικού κύκλου με τα παραπάνω στοιχεία.



Εικόνα 3.1 Διάγραμμα ροής του κύκλου ψύξης με απορρόφηση μίας βαθμίδας

Πίνακας 3.2 Αντιστοίχιση υποσυστημάτων του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση μίας βαθμίδας με στοιχεία του Aspen Plus

Υποσύστημα ψυκτικού κύκλου	Στοιχείο του Aspen Plus	ID στο διάγραμμα ροής
Εξατμιστήρας	Heater	EVAP
Συμπυκνωτήρας	Heater	COND-1
	Heater	COND-2
Απορροφητής	Mixer	ABS-MIX
	Heater	ABS
Γεννήτρια	Flash2	GEN
Αντλία	Pump	PUMP
Εναλλάκτης προθέρμανσης	HeatX	HEATX
Στραγ. βαλβίδα ψυκτικού	Valve	VALVE-1
Στραγ. βαλβίδα ασθενούς διαλύματος	Valve	VALVE-2

Το ισχυρό διάλυμα, που είναι πλούσιο σε νερό, αφού εξέλθει από τον απορροφητή (ρεύματα STRONG-1 και STRONG-I), εισέρχεται στην αντλία με αποτέλεσμα να αυξηθεί η πίεσή του (STRONG-2) και εν συνεχεία, αφού προθερμανθεί στον εναλλάκτη θερμότητας (STRONG-3), εισέρχεται στο δοχείο ισορροπίας, το οποίο προσομοιάζει τη λειτουργία της γεννήτριας. Εκεί, προσφέρεται θερμότητα, με αποτέλεσμα μια ποσότητα του νερού να απελευθερωθεί στην αέρια φάση (COND-IN) και να οδηγηθεί στους δύο ψυκτήρες, οι οποίοι προσομοιώνουν τη λειτουργία του συμπυκνωτήρα. Το υγρό ρεύμα, που αποτελεί το ασθενές διάλυμα (WEAK-1), χρησιμοποιείται για την προθέρμανση του ισχυρού διαλύματος στον εναλλάκτη προθέρμανσης (WEAK-2) και αφού διέλθει από στραγγαλιστική βαλβίδα (WEAK-3), ώστε να μειωθεί η πίεσή του στην χαμηλή πίεση του κύκλου, εισέρχεται στον απορροφητή. Το ρεύμα του ψυκτικού που έχει προκύψει από τη γεννήτρια εξέρχεται από το συμπυκνωτήρα (COND-OUT) και υπόκειται σε στραγγαλισμό για να μειωθεί η πίεσή του, πριν την είσοδο στον εξατμιστήρα (EVAP-IN). Το ρεύμα από την έξοδο του εξατμιστήρα (EVAP-OUT) εισέρχεται στον απορροφητή, μαζί με το ασθενές διάλυμα. Ο απορροφητής προσομοιώνεται με έναν αναμικτήρα, όπου τα δύο ρεύματα αναμιγνύονται αδιαβατικά και ένα ψυκτήρα, όπου το ισχυρό διάλυμα που προκύπτει (STRONG-0) ψύχεται για να επιστρέψει στην αρχική κατάσταση (STRONG-1) και να ολοκληρωθεί ο κύκλος.

Οι παραδοχές που λαμβάνονται για τη μελέτη του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας είναι οι ακόλουθες:

1. Η ανάλυση πραγματοποιείται σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (steady state).
2. Το ρεύμα εξόδου του απορροφητή βρίσκεται σε κατάσταση κορεσμένου υγρού (vapor fraction=0).
3. Το ρεύμα εξόδου του συμπυκνωτήρα βρίσκεται σε κατάσταση κορεσμένου υγρού (vapor fraction=0).
4. Το ρεύμα εξόδου του εξατμιστήρα βρίσκεται σε κατάσταση κορεσμένου ατμού (vapor fraction=1).
5. Οι βαλβίδες εκτόνωσης λειτουργούν ισενθαλπικά.

6. Οι πτώσεις πίεσης στα διάφορα υποσυστήματα του κύκλου θεωρούνται αμελητέες.
7. Τα ρεύματα εξόδου στον εναλλάκτη προθέρμανσης παρουσιάζουν θερμοκρασιακή διαφορά 5 K.

Στην δομή που περιγράφηκε παραπάνω αξίζει να σχολιαστούν δύο σημεία. Το πρώτο αποτελεί η χρήση ανοικτού διαγράμματος ροής έναντι κλειστού, με το σημείο διακοπής (break point) να βρίσκεται στο ισχυρό διάλυμα, πριν την είσοδό του στην αντλία. Με τη μεθοδολογία αυτή, το ρεύμα STRONG-I αποτελεί το ρεύμα εισόδου και το STRONG-1 το ρεύμα εξόδου του διαγράμματος ροής, με αποτέλεσμα την ευκολότερη σύγκλιση της προσομοίωσης. Η δομή του διαγράμματος ροής και οι προδιαγραφές που εισάγονται στα επιμέρους στοιχεία εξασφαλίζουν ότι τα δύο αυτά ρεύματα έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά (παροχή, σύσταση, θερμοκρασία και πίεση). Ίδια μεθοδολογία ακολουθήθηκε και στην εργασία των Somers et al. [3].

Το δεύτερο σημείο που πρέπει να σχολιαστεί είναι η προσομοίωση του συμπυκνωτήρα με δύο ψυκτήρες αντί για έναν. Στις προσομοιώσεις παρατηρήθηκε ότι κατά τη συμπύκνωση του αερίου ρεύματος της γεννήτριας εμφανίζεται, εκτός του λανθάνοντος και αισθητό φορτίο. Το γεγονός αυτό, κατά πάσα πιθανότητα, οφείλεται στην πολύ μικρή, αλλά όχι μηδενική, ποσότητα απορροφητικού μέσου που περιέχει το ρεύμα αυτό, ενώ έχει παρατηρηθεί και σε αντίστοιχες εργασίες, όπου έγινε χρήση του Aspen Plus [3], [6]. Για το λόγο αυτό, ο πρώτος ψυκτήρας (COND-1) αποσκοπεί στην απομάκρυνση της αισθητής θερμότητας και ο δεύτερος (COND-2) στην απομάκρυνση της λανθάνουσας. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ αυτών των δύο φορτίων. Σε κάθε περίπτωση, το επιπλέον φορτίο του συμπυκνωτήρα (το οποίο αποτελεί ένα κλάσμα της λανθάνουσας θερμότητας) δεν έχει καμία επίδραση στους υπολογισμούς του συντελεστή λειτουργίας του κύκλου.

Όσον αφορά τα δεδομένα εισόδου της προσομοίωσης, οι θερμοκρασίες στα διάφορα υποσυστήματα του ψυκτικού κύκλου αποτελούν μεγέθη, συνήθως, γνωστά σε μια πρακτική εφαρμογή. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία στη γεννήτρια καθορίζεται από τη διαθέσιμη πηγή θερμότητας, η θερμοκρασία στον εξατμιστήρα αποτελεί το επιθυμητό επίπεδο ψύξης, ενώ το διαθέσιμο ψυκτικό μέσο (συνήθως νερό) καθορίζει τη θερμοκρασία σε απορροφητή και συμπυκνωτήρα. Οι τέσσερις θερμοκρασίες αποτελούν δεδομένα εισόδου της προσομοίωσης και τυπικές τιμές που έχουν επιλεγεί ως σενάριο αναφοράς για τη σύγκριση των απορροφητικών μέσων είναι οι $T_{gen}=100^{\circ}\text{C}$, $T_{abs}=35^{\circ}\text{C}$, $T_{cond}=35^{\circ}\text{C}$ και $T_{evap}=10^{\circ}\text{C}$. Εκτός των παραπάνω, για τον πλήρη ορισμό του συστήματος απαιτείται μία παροχή. Έτσι, οι υπολογισμοί γίνονται θεωρώντας ως βάση 1 kmol/h παροχή νερού στο ισχυρό διάλυμα.

Με βάση της παραδοχές που έχουν θεωρηθεί και τα δεδομένα εισόδου που αναλύθηκαν παραπάνω, εισάγονται οι προδιαγραφές στα διάφορα σημεία του κύκλου (Πίνακας 3.3).

Πίνακας 3.3 Προδιαγραφές του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση μίας βαθμίδας

Ρεύμα/Στοιχείο	Προδιαγραφές
STRONG-I	Παροχή νερού: 1 kmol/h Θερμοκρασία: T_{abs} Vapor fraction: 0
HEATX	Θερμοκρασιακή διαφορά ρευμάτων εξόδου: 5 K Πτώση πίεσης στα δύο ρεύματα: 0
GEN	Θερμοκρασία: T_{gen} Πτώση πίεσης: 0
COND-1	Vapor fraction: 1 Πτώση πίεσης: 0
COND-2	Vapor fraction: 0 Πτώση πίεσης: 0
COND-OUT	Θερμοκρασία: T_{cond}^*
EVAP	Vapor fraction: 1 Πτώση πίεσης: 0
EVAP-OUT	Θερμοκρασία: T_{evap}^*
ABS	Θερμοκρασία ρεύματος εξόδου: T_{abs} Πτώση πίεσης: 0

* Εισάγονται ως προδιαγραφές σχεδιασμού

Στον παραπάνω πίνακα, οι θερμοκρασίες εξόδου σε συμπυκνωτήρα και εξατμιστήρα δεν εισάγονται απ' ευθείας στα αντίστοιχα ρεύματα, αλλά, ορίζονται ως προδιαγραφές σχεδιασμού (design specifications). Θεωρώντας ότι το ρευστό που κυκλοφορεί στο συμπυκνωτήρα και τον εξατμιστήρα είναι καθαρό νερό (λόγω της πολύ μικρής τάσης ατμών του απορροφητικού μέσου), οι παραπάνω δύο θερμοκρασίες αποτελούν τις θερμοκρασίες κορεσμού του νερού σε υψηλή και χαμηλή πίεση, αντίστοιχα και επομένως, η ρύθμισή τους μπορεί να γίνει με μεταβολή των επιπέδων πίεσης του ψυκτικού κύκλου. Η χαμηλή πίεση μπορεί να καθοριστεί από την σύσταση του ισχυρού διαλύματος, μετά την έξοδο από τον απορροφητή, εφόσον ισούται με την τάση ατμών του. Επιπλέον, αν οριστεί η χαμηλή πίεση, η υψηλή πίεση μπορεί να καθοριστεί από την αύξηση της πίεσης της αντλίας ή αντίστοιχα, την πτώση πίεσης στις δύο βαλβίδες.

Η δομή του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας, όπως αυτός προσομοιώθηκε στο Aspen Plus, περιγράφεται αναλυτικά στο Παράρτημα 10.1.1.

3.1.2 Δομή ψυκτικών κύκλων δύο βαθμίδων

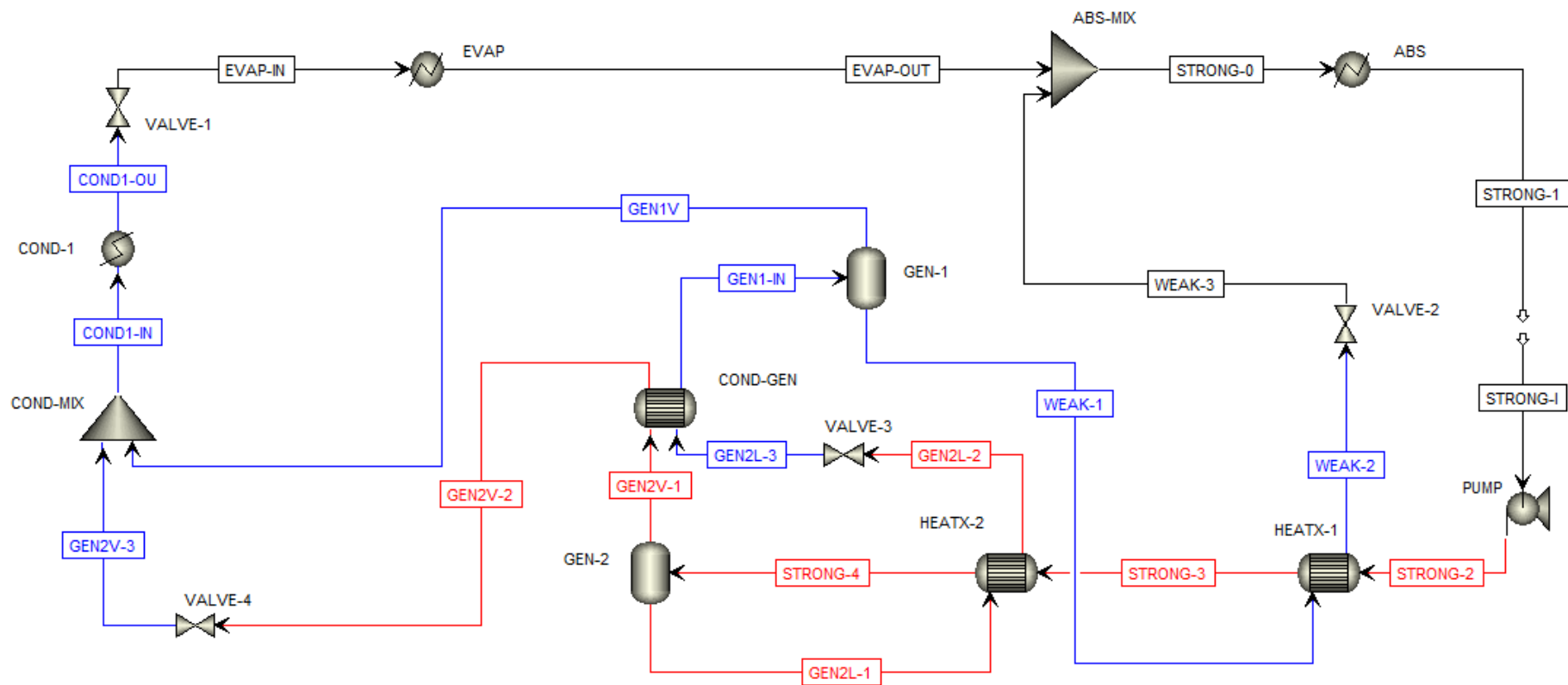
Η χρήση συστημάτων δύο βαθμίδων αποσκοπεί στην βελτίωση της τιμής του συντελεστή λειτουργίας. Στα συστήματα αυτά η θερμότητα παρέχεται σε γεννήτρια που λειτουργεί σε υψηλότερη πίεση, σε σχέση με το σύστημα μίας βαθμίδας. Στη συνέχεια, η θερμότητα του συμπυκνωτήρα υψηλής πίεσης χρησιμοποιείται για την λειτουργία μίας δεύτερης γεννήτριας, η οποία λειτουργεί σε χαμηλότερη πίεση. Έτσι, τα συστήματα δύο βαθμίδων μπορούν να θεωρηθούν ως συνδυασμός δύο ψυκτικών

κύκλων μίας βαθμίδας. Η τεχνολογία του ψυκτικού κύκλου δύο βαθμίδων χαρακτηρίζεται από διάφορες παραλλαγές που αφορούν, κυρίως, τον τρόπο σύνδεσης των δύο κύκλων. Έτσι, μπορούμε να διακρίνουμε τη σύνδεση σε σειρά (series double effect) και την παράλληλη σύνδεση (parallel double effect) [6].

Όπως και στην περίπτωση του συστήματος μίας βαθμίδας, δύο από τα τρία επίπεδα πίεσης μπορούν να καθοριστούν από γνωστές θερμοκρασίες λειτουργίας του κύκλου. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία του εξατμιστήρα (επιθυμητή θερμοκρασία ψύξης) καθορίζει την χαμηλή πίεση (P_{low}) και η θερμοκρασία του συμπυκνωτήρα μέσης πίεσης (ορίζεται από την θερμοκρασία του διαθέσιμου ψυκτικού μέσου) καθορίζει τη μέση πίεση (P_{med}). Αντίθετα, η υψηλή πίεση του κύκλου (P_{high}), δηλαδή η πίεση λειτουργίας της γεννήτριας στην οποία προσφέρεται θερμότητα από την εξωτερική πηγή, δεν ορίζεται άμεσα, αλλά, μπορεί να θεωρηθεί μεταβλητή αριστοποίησης.

Στο ψυκτικό κύκλο δύο βαθμίδων με σύνδεση σε σειρά, το ισχυρό διάλυμα οδηγείται, αρχικά, στη γεννήτρια υψηλής πίεσης, όπου με παροχή θερμότητας διαχωρίζεται το νερό από το μίγμα. Στη συνέχεια, το υγρό ρεύμα της πρώτης γεννήτριας οδηγείται στη δεύτερη, η οποία λειτουργεί στη μέση πίεση, όπου χρησιμοποιείται θερμότητα από τη συμπύκνωση του αέριου ρεύματος της γεννήτριας υψηλής πίεσης.

Στην Εικόνα 3.2 φαίνεται το διάγραμμα ροής του ψυκτικού κύκλου δύο βαθμίδων με σύνδεση σε σειρά, όπως αυτός προσομοιώθηκε στο Aspen Plus. Με διαφορετικά χρώματα παρουσιάζονται τα τρία επίπεδα πίεσης (χαμηλή-μαύρο, μέση-μπλε, υψηλή-κόκκινο). Τα δοχεία ισορροπίας GEN-1 και GEN-2 αντιπροσωπεύουν τις γεννήτριες μέσης και υψηλής πίεσης, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται, χρησιμοποιήθηκε ο εναλλάκτης θερμότητας COND-GEN για τη θέρμανση της τροφοδοσίας του δοχείου ισορροπίας GEN-1 από το αέριο ρεύμα του GEN-2, με το GEN-1 να λειτουργεί αδιαβατικά. Στο διάγραμμα ροής υπάρχουν, επιπλέον, δύο εναλλάκτες θερμότητας (HEATX-1 και HEATX-2) που προθερμαίνουν το ισχυρό διάλυμα με τα υγρά ρεύματα εξόδου των δύο δοχείων ισορροπίας.



Εικόνα 3.2 Διάγραμμα ροής του κύκλου ψύξης με απορρόφηση δύο βαθμίδων με σύνδεση σε σειρά. Οι μαύρες γραμμές υποδηλώνουν χαμηλή πίεση, οι μπλε μέση πίεση και οι κόκκινες υψηλή πίεση.

Στο ψυκτικό κύκλο δύο βαθμίδων με παράλληλη σύνδεση, το ισχυρό διάλυμα εισέρχεται πρώτα στη γεννήτρια μέσης πίεσης και στη συνέχεια, το παραγόμενο υγρό ρεύμα οδηγείται στη γεννήτρια υψηλής πίεσης, όπου γίνεται η πρόσδοση θερμότητας. Όπως και στον προηγούμενο τύπο σύνδεσης, η συμπύκνωση του αέριου ρεύματος από τη γεννήτρια υψηλής πίεσης δίνει την απαραίτητη θερμότητα για τη λειτουργία της γεννήτριας μέσης πίεσης. Σε αντίθεση με την δομή που χρησιμοποιούν οι Weith et al. [6], σε αυτή την προσομοίωση εξετάστηκε μια απλοποιημένη διάταξη που δεν περιλαμβάνει διακλάδωση του ισχυρού διαλύματος.

Στην Εικόνα 3.3 της επόμενης σελίδας παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του συστήματος δύο βαθμίδων με παράλληλη σύνδεση, όπως αυτό προσομοιώθηκε στο Aspen Plus. Και πάλι, χρησιμοποιήθηκε ένας εναλλάκτης θερμότητας (COND-GEN) για τη θέρμανση της τροφοδοσίας του GEN-1 από το αέριο ρεύμα του GEN-2, ενώ το GEN-1 λειτουργεί αδιαβατικά. Το υγρό ρεύμα του GEN-2 χρησιμοποιείται για την προθέρμανση της τροφοδοσίας των δύο δοχείων ισορροπίας, αρχικά, με τον εναλλάκτη HEATX-2 και στη συνέχεια, με τον εναλλάκτη HEATX-1.

Όπως και στην περίπτωση του συστήματος μίας βαθμίδας, στα συστήματα δύο βαθμίδων, συνήθως, είναι γνωστές οι θερμοκρασίες σε εξατμιστήρα (T_{evap}), συμπυκνωτήρα μέσης πίεσης ($T_{\text{cond-1}}$), απορροφητή (T_{abs}) και γεννήτρια υψηλής πίεσης ($T_{\text{gen-2}}$). Για την προσομοίωση των ψυκτικών κύκλων δύο βαθμίδων αντλήθηκαν πληροφορίες για τα δύο επίπεδα πίεσης (χαμηλής και μέσης) από τον κύκλο μίας βαθμίδας. Έτσι, δεν ορίστηκαν οι θερμοκρασίες σε εξατμιστήρα και συμπυκνωτήρα μέσης πίεσης, ως προδιαγραφές σχεδιασμού. Αντίθετα, ορίστηκαν απευθείας τα δύο επίπεδα πίεσης (P_{low} και P_{med}) σε αντλίες και βάνες, καθώς και η παροχή του απορροφητικού μέσου στο ρεύμα STRONG-I. Η τιμή της υψηλής πίεσης (P_{high}) αποτελεί βαθμό ελευθερίας του συστήματος και καθορίστηκε από διαδικασία βελτιστοποίησης της τιμής του COP (εξίσωση 3.1). Τέλος, ορίστηκε σαν βάση 1 kmol/h παροχή νερού στο ισχυρό διάλυμα.

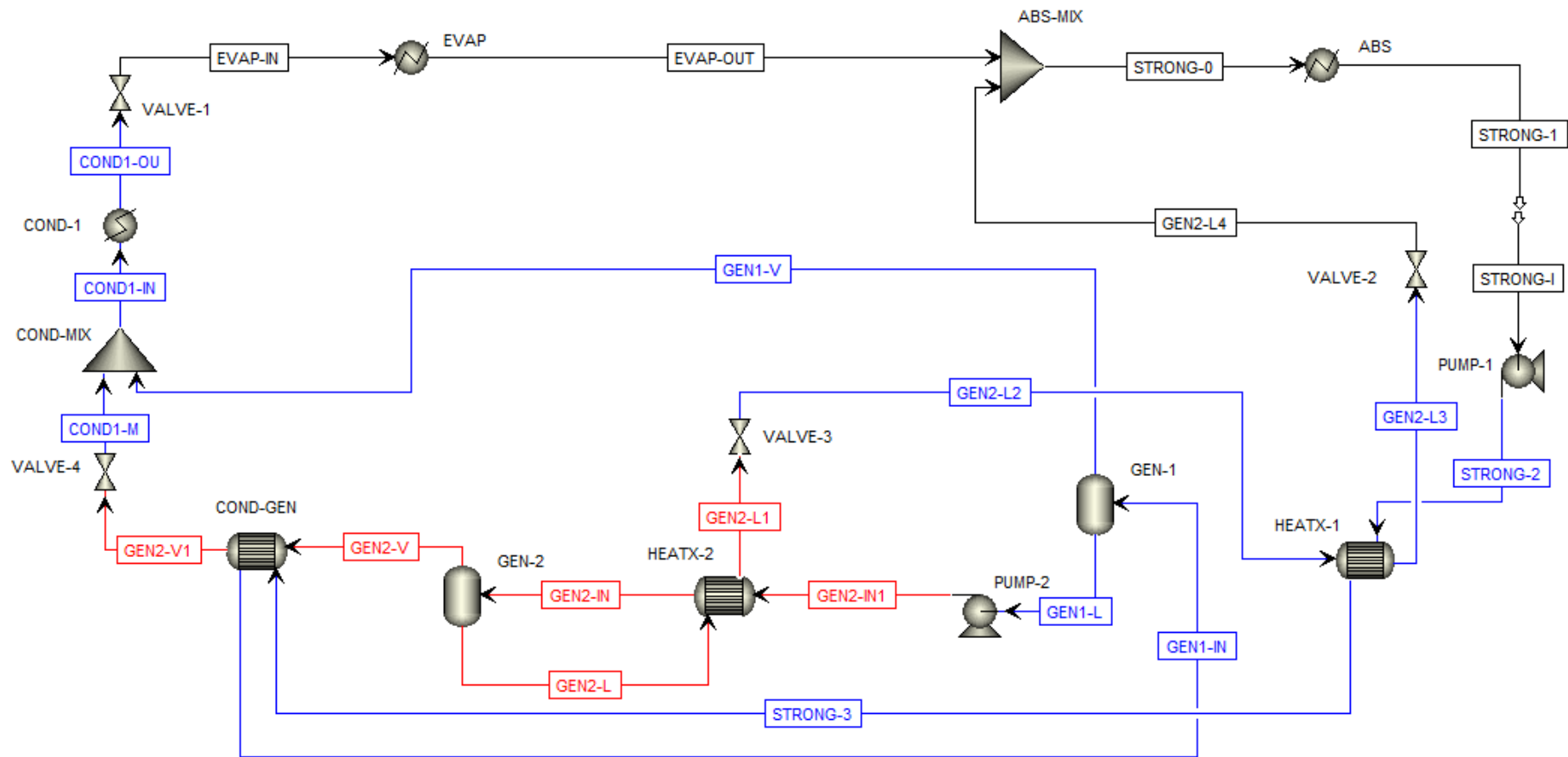
$$\text{COP} = \frac{Q_{\text{evap}}}{Q_{\text{gen-2}}} \quad (3.1)$$

Οι παραδοχές που λαμβάνονται στην περίπτωση των συστημάτων δύο βαθμίδων είναι αντίστοιχες του συστήματος μίας βαθμίδας. Συγκεκριμένα, οι παραδοχές 1-2 και 4-6 είναι ίδιες, ενώ οι παραδοχές 3 και 7 τροποποιούνται ως εξής:

3. Το ρεύμα εξόδου του συμπυκνωτήρα μέσης πίεσης βρίσκεται σε κατάσταση κορεσμένου υγρού (vapor fraction=0).
7. Τα ρεύματα εξόδου σε όλους τους εναλλάκτες θέρμανσης και προθέρμανσης παρουσιάζουν θερμοκρασιακή διαφορά 5 K.

Να σχολιαστεί ότι, το ρεύμα του συμπυκνωτήρα υψηλής πίεσης (COND-GEN) δεν εξέρχεται απαραίτητα σε κατάσταση κορεσμένου υγρού.

Στους Πίνακες 3.4 και 3.5 αποτυπώνονται λεπτομερώς οι προδιαγραφές στα διάφορα σημεία των ψυκτικών κύκλων δύο βαθμίδων.



Εικόνα 3.3 Διάγραμμα ροής του κύκλου ψύξης με απορρόφηση δύο βαθμίδων με παράλληλη σύνδεση. Οι μαύρες γραμμές υποδηλώνουν χαμηλή πίεση, οι μπλε μέση πίεση και οι κόκκινες υψηλή πίεση.

Πίνακας 3.4 Προδιαγραφές του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση δύο βαθμίδων με σύνδεση σε σειρά

Ρεύμα/Στοιχείο	Προδιαγραφές
STRONG-I	Παροχή νερού: 1 kmol/h Παροχή απορροφητικού μέσου: Τιμή από τον αντίστοιχο κύκλο μίας βαθμίδας Θερμοκρασία: T_{abs} Vapor fraction: 0
PUMP	Πίεση εξόδου: P_{high}
HEATX-1, HEATX-2, COND-GEN	Θερμοκρασιακή διαφορά ρευμάτων εξόδου: 5 K Πτώση πίεσης στα δύο ρεύματα: 0
GEN-2	Θερμοκρασία: T_{gen-2} Πτώση πίεσης: 0
GEN-1	Φορτίο: 0 Πτώση πίεσης: 0
COND-1	Vapor fraction: 0 Πτώση πίεσης: 0
EVAP	Vapor fraction: 1 Πτώση πίεσης: 0
ABS	Θερμοκρασία ρεύματος εξόδου: T_{abs} Πτώση πίεσης: 0
VALVE-1, VALVE-2	Πίεση εξόδου: P_{low}
VALVE-3, VALVE-4	Πίεση εξόδου: P_{med}

Πίνακας 3.5 Προδιαγραφές του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση δύο βαθμίδων με παράλληλη σύνδεση

Ρεύμα/Στοιχείο	Προδιαγραφές
STRONG-I	Παροχή νερού: 1 kmol/h Παροχή απορροφητικού μέσου: Τιμή από τον αντίστοιχο κύκλο μίας βαθμίδας Θερμοκρασία: T_{abs} Vapor fraction: 0
PUMP-1	Πίεση εξόδου: P_{med}
HEATX-1, HEATX-2, COND-GEN	Θερμοκρασιακή διαφορά ρευμάτων εξόδου: 5 K Πτώση πίεσης στα δύο ρεύματα: 0
GEN-1	Φορτίο: 0 Πτώση πίεσης: 0
PUMP-2	Πίεση εξόδου: P_{high}
GEN-2	Θερμοκρασία: T_{gen-2} Πτώση πίεσης: 0
COND-1	Vapor fraction: 0 Πτώση πίεσης: 0
EVAP	Vapor fraction: 1 Πτώση πίεσης: 0
ABS	Θερμοκρασία ρεύματος εξόδου: T_{abs} Πτώση πίεσης: 0
VALVE-1, VALVE-2	Πίεση εξόδου: P_{low}
VALVE-3, VALVE-4	Πίεση εξόδου: P_{med}

3.2 Περιγραφή ισορροπίας φάσεων εργαζόμενου συστήματος

Η ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού του συστήματος ψυκτικού/απορροφητικού μέσου παρουσιάζει εξαιρετική σημασία για την προσομοίωση του ψυκτικού κύκλου. Όπως έχει αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, η περιγραφή της ισορροπίας φάσεων σε τέτοιες περιπτώσεις γίνεται, συνήθως, με την μεθοδολογία γ-Φ. Εξαιτίας των χαμηλών πιέσεων που επικρατούν σε ένα ψυκτικό κύκλο, ο συντελεστής τάσης διαφυγής της αέριας φάσης θεωρείται ίσος με 1, το οποίο μπορεί να γίνει ορίζοντας την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων (*ESIG*) για τους υπολογισμούς της αέριας φάσης. Επομένως, για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων του εργαζόμενου συστήματος απαιτείται η γνώση της εξάρτησης του συντελεστή ενεργότητας, γ , από τη θερμοκρασία και τη σύσταση.

3.2.1 Περιγραφή ισορροπίας φάσεων στο σύστημα H₂O/LiBr

Για το εργαζόμενο σύστημα H₂O/LiBr αντλήθηκαν πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων από τους Boryta et al. [22]. Τα δεδομένα αυτά βρίσκονται στη μορφή τάσης ατμών συναρτήσει θερμοκρασίας και συγκέντρωσης LiBr. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 0-175°C και σε συγκεντρώσεις LiBr 40, 50, 60 και 70% κατά βάρος, ενώ η τάση ατμών των διαλυμάτων προσδιορίστηκε με άμεση στατική μέθοδο (*direct static method*) και με μέθοδο μεταφοράς αερίου (*gas transport method*).

Τα παραπάνω δεδομένα περιγράφηκαν με βάση την εξίσωση (3.2). Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε η συνήθης, σε τέτοιες περιπτώσεις θεώρηση, ότι η τάση ατμών του LiBr είναι αμελητέα, καθώς και οι υπόλοιπες παραδοχές που αναφέρονται στην Ενότητα 2.4.2.

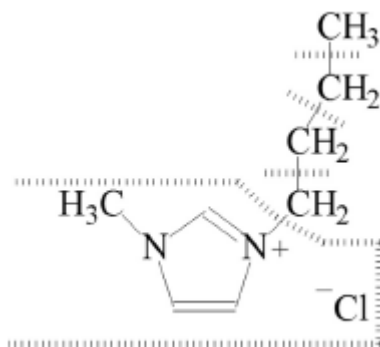
$$P = x_w \gamma_w P_w^S \Rightarrow \gamma_w = \frac{P}{x_w P_w^S} \quad (3.2)$$

Για την θερμοκρασιακή εξάρτηση της τάσης ατμών του νερού χρησιμοποιήθηκε μία εξίσωση τύπου Antoine, οι συντελεστές της οποίας προέκυψαν με προσαρμογή σε δεδομένα της βιβλιοθήκης του Aspen Plus. Οι τιμές του συντελεστή ενεργότητας του νερού συσχετίστηκαν με την εξίσωση *NRTL*.

3.2.2 Περιγραφή ισορροπίας φάσεων στο σύστημα H₂O/ιοντικό υγρό

Εξαιτίας της αμελητέας τάσης ατμών που παρουσιάζουν τα ιοντικά υγρά, κατά την μοντελοποίηση της ισορροπίας φάσεων των συστημάτων τους με το νερό, αυτή θεωρείται μηδενική. Έτσι, η τάση ατμών ορίστηκε (στην καρτέλα *PLXANT*) να έχει τη θερμοκρασιακά ανεξάρτητη τιμή 10⁻²⁰ bar. Η ακριβής τιμή δεν αναμένεται να έχει επίδραση στα αποτελέσματα. Για τον υπολογισμό των τιμών του συντελεστή ενεργότητας στην περίπτωση των συστημάτων H₂O/ιοντικό υγρό χρησιμοποιήθηκε

το μοντέλο *UNIFAC*. Η μεθοδολογία με την οποία γίνεται ο διαμερισμός του μορίου του ιοντικού υγρού σε ομάδες και οι τιμές των παραμέτρων της *UNIFAC* λαμβάνονται από την εργασία των Dong et al. [5]. Ένα παράδειγμα διαμερισμού σε ομάδες φαίνεται στην Εικόνα 3.4. Το ιοντικό υγρό [BMIM]-[Cl] διαιρείται σε μία ομάδα CH₃, τρεις ομάδες CH₂ και μία ομάδα [MIM]-[Cl].



Εικόνα 3.4 Μεθοδολογία διαμερισμού του [BMIM]-[Cl] σε ομάδες για τη μέθοδο *UNIFAC* [5]

Στους Πίνακες 3.6 και 3.7 φαίνονται οι τιμές των παραμέτρων της *UNIFAC* για τις ομάδες που περιέχονται στα συστήματα των ιοντικών υγρών που εξετάστηκαν, με το νερό.

Πίνακας 3.6 Όγκοι (R_k) και επιφάνειες (Q_k) van der Waals των ομάδων k [5]

Κυρίως ομάδα	Υποομάδα	R_k	Q_k
CH ₂	CH ₃	0,9011	0,8480
	CH ₂	0,6744	0,5400
H ₂ O	H ₂ O	0,9200	1,4000
[MIM]-[DMP]	[MIM]-[DMP]	6,2609	4,9960
[MIM]-[BF ₄]	[MIM]-[BF ₄]	6,5669	4,0050
[MIM]-[Cl]	[MIM]-[Cl]	5,7073	4,9741
[MIM]-[OTf]	[MIM]-[OTf]	9,5357	5,0500
[MIM]-[EtSO ₄]	[MIM]-[EtSO ₄]	4,4225	3,6114
[MIM]-[Br]	[MIM]-[Br]	3,8763	2,5480

Πίνακας 3.7 Παράμετροι αλληλεπίδρασης α_{ij} των ομάδων i και j [5]

Ομάδα i	Ομάδα j	α_{ij}	α_{ji}
CH ₂	H ₂ O	1318,0	300,00
CH ₂	[MIM]-[EtSO ₄]	225,992	322,837
CH ₂	[MIM]-[Cl]	390,864	337,327
CH ₂	[MIM]-[Br]	9530,493	5237,786
CH ₂	[MIM]-[BF ₄]	874,744	-182,974
CH ₂	[MIM]-[DMP]	305,640	440,260
CH ₂	[MIM]-[OTf]	-215,185	1593,671

Πίνακας 3.7 (συνέχεια)

Ομάδα i	Ομάδα j	α_{ij}	α_{ji}
H ₂ O	[MIM]-[EtSO ₄]	-99,370	-325,889
H ₂ O	[MIM]-[Cl]	-493,625	-191,757
H ₂ O	[MIM]-[Br]	110,266	-566,029
H ₂ O	[MIM]-[BF ₄]	-239,783	-416,931
H ₂ O	[MIM]-[DMP]	-413,875	-377,121
H ₂ O	[MIM]-[OTf]	295,777	-541,622

3.3 Ιδιότητες εργαζόμενου συστήματος

Εκτός της ισορροπίας φάσεων, απαραίτητη για την ορθότητα των ενεργειακών υπολογισμών του ψυκτικού κύκλου είναι η γνώση της ενθαλπίας του εργαζόμενου μίγματος στα διάφορα σημεία του κύκλου. Επιπλέον, για να γίνει μία εκτίμηση του απαιτούμενου μηχανικού έργου για την αύξηση της πίεσης στην αντλία του κύκλου, απαιτείται η γνώση της πυκνότητας (ή ισοδύναμα του ειδικού όγκου) του ισχυρού διαλύματος.

Τα ιοντικά υγρά δεν είναι διαθέσιμα στις βιβλιοθήκες του Aspen Plus, με αποτέλεσμα να ορίζονται ως *User Defined*. Για το λόγο αυτό, απαιτείται, επιπλέον, η εισαγωγή ορισμένων, απαραίτητων για την προσομοίωση, ιδιοτήτων.

Στις περιπτώσεις των συστημάτων H₂O/LiBr και H₂O/ιοντικό υγρό ακολουθήθηκαν διαφορετικές προσεγγίσεις.

3.3.1 Ειδική ενθαλπία και πυκνότητα υδατικού διαλύματος LiBr

Η χρήση του εργαζόμενου συστήματος H₂O/LiBr σε ψυκτικούς κύκλους με απορρόφηση είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη, με αποτέλεσμα οι ιδιότητες του να είναι γνωστές με ακρίβεια.

Η ειδική ενθαλπία των υδατικών διαλυμάτων LiBr λαμβάνεται από το Handbook της ASHRAE του 2009 [12]. Ειδικότερα για την περιοχή συγκεντρώσεων LiBr 40-70% κατά βάρος και στο θερμοκρασιακό εύρος 15-165°C, η ειδική ενθαλπία του διαλύματος μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση (3.3). Στην εξίσωση αυτή, η ειδική ενθαλπία, h , είναι σε μονάδες kJ/kg, η θερμοκρασία, T , σε °C και η συγκέντρωση του LiBr, W , σε % κατά βάρος. Οι σταθερές A_n , B_n και C_n της εξίσωσης βρίσκονται στον Πίνακα 3.8.

$$h(T, W) = \sum_{n=0}^4 A_n W^n + T \sum_{n=0}^4 B_n W^n + T^2 \sum_{n=0}^4 C_n W^n \quad (3.3)$$

Πίνακας 3.8 Σταθερές της εξίσωσης (3.3) για τον υπολογισμό της ειδικής ενθαλπίας υδατικών διαλυμάτων LiBr [12]

A₀	-2024,33	B₀	18,2829	C₀	-3,7008214 E-2
A₁	163,309	B₁	-1,1691757	C₁	2,8877666 E-3
A₂	-4,88161	B₂	3,248041 E-2	C₂	-8,1313015 E-5
A₃	6,302948 E-2	B₃	-4,034184 E-4	C₃	9,9116628 E-7
A₄	-2,913705 E-4	B₄	1,8520569 E-6	C₄	-4,4441207 E-9

Η πυκνότητα των υδατικών διαλυμάτων LiBr έχει μετρηθεί από τους Stankus et al. [23], σε θερμοκρασιακό εύρος 20-252°C και στην περιοχή συγκεντρώσεων LiBr 30-65% κατά βάρος. Τα δεδομένα έχουν συσχετιστεί από την εξίσωση (3.4). Στην εξίσωση αυτή, η πυκνότητα, ρ , δίνεται σε μονάδες kg/m³, η θερμοκρασία, T, σε °C και η συγκέντρωση του LiBr, W, σε % κατά βάρος, ενώ οι τιμές των σταθερών A_{ji} βρίσκονται στον Πίνακα 3.9.

$$\rho(T, W) = \sum_{j=0}^3 \sum_{i=0}^4 A_{ji} T^j W^i \quad (3.4)$$

Πίνακας 3.9 Σταθερές A_{ji} της εξίσωσης (3.4) για τον υπολογισμό της πυκνότητας υδατικών διαλυμάτων LiBr [23]

j \ i	0	1	2	3	4
0	1172,736	-6,89199	0,477459	-0,00576935	3,86994 E-5
1	-0,579928	0,0132411	-1,448376 E-4	-1,73616 E-6	0
2	-9,28593 E-4	-5,36583 E-5	1,192395 E-6	0	0
3	-1,55417 E-6	1,51756 E-7	-2,40329 E-9	0	0

Η εξάρτηση της ειδικής ενθαλπίας και της πυκνότητας του υδατικού διαλύματος LiBr από τη θερμοκρασία και τη σύσταση, όπως αυτή περιγράφεται από τις εξισώσεις (3.3) και (3.4) δεν ορίστηκαν άμεσα στο Aspen Plus. Αντίθετα, επιλέχθηκε οι ενεργειακοί υπολογισμοί στους οποίους υπεισέρχονται τα μεγέθη αυτά (συγκεκριμένα οι υπολογισμοί του φορτίου της γεννήτριας, του απορροφητή και του εναλλάκτη προθέρμανσης και του έργου της αντλίας) να πραγματοποιηθούν εξωτερικά του προσομοιωτή.

3.3.2 Ιδιότητες καθαρών ιοντικών υγρών

Η εισαγωγή των ιδιοτήτων του ιοντικού υγρού πραγματοποιείται στην καρτέλα *Methods > Parameters > Pure Components*. Οι ιδιότητες που εισάγονται διακρίνονται στις σταθερές ή scalar, (μοριακό βάρος, M, κανονική θερμοκρασία βρασμού, T_b, κρίσιμες ιδιότητες, T_c, P_c, V_c και ακεντικός παράγοντας, ω) και τις εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία ή T-dependent. Οι σταθερές ιδιότητες εκτιμήθηκαν με βάση την

μέθοδο συνεισφοράς ομάδων (group contribution method), που περιγράφεται από τους Valderrama and Rojas [24].

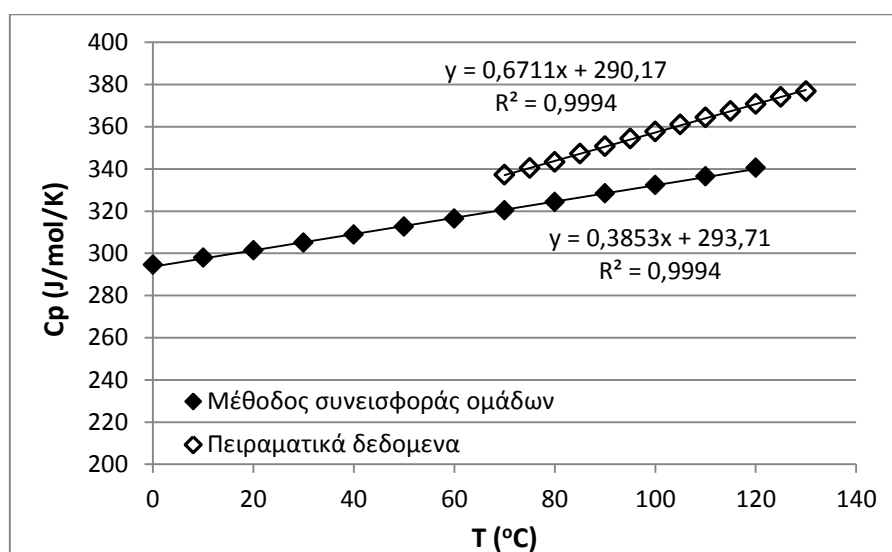
Σημαντική παράμετρος για την εκτίμηση της ειδικής ενθαλπίας των μιγμάτων H_2O /ιοντικό υγρό αποτελεί η ειδική θερμοχωρητικότητα, C_p , του καθαρού ιοντικού υγρού. Λόγω του περιορισμένου αριθμού πειραματικών μετρήσεων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, για την πρόρρηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας, χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία συνεισφοράς ομάδων που περιγράφεται στην εργασία των Ge et al. [20]. Με τη μεθοδολογία αυτή, αρχικά, υπολογίζεται η ειδική θερμοχωρητικότητα ιδανικού αερίου (ideal gas heat capacity), με βάση τις ομάδες από τις οποίες αποτελείται το μόριο και στη συνέχεια, η τιμή αυτή διορθώνεται με βάση τις ιδιότητες της ένωσης (T_r , ω).

Παρατηρήθηκε, ωστόσο, ότι τα αποτελέσματα της παραπάνω μεθόδου δεν συμφωνούσαν πάντα με τις πειραματικές τιμές που είναι διαθέσιμες στη βιβλιογραφία. Έτσι, για την εκτίμηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας των ιοντικών υγρών χρησιμοποιήθηκε μια τροποποιημένη εκδοχή της μεθόδου, ώστε να περιγράφονται τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε περιγράφεται παρακάτω:

Η εξάρτηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας από τη θερμοκρασία, η οποία προβλέπεται από τη μέθοδο συνεισφοράς ομάδων, μπορεί να θεωρηθεί γραμμική στο θερμοκρασιακό εύρος 0-120°C:

$$C_p(T) = A + B \cdot T \quad (3.5)$$

όπου C_p σε $J/(mol \cdot K)$ και T σε °C. Στο Διάγραμμα 3.1 παρουσιάζεται μια χαρακτηριστική περίπτωση για το ιοντικό υγρό [BMIM]-[Cl]. Στο ίδιο διάγραμμα φαίνεται και η πειραματική εξάρτηση από την εργασία των Hu et al. [25].



Διάγραμμα 3.1 Εξάρτηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας του ιοντικού υγρού [BMIM]-[Cl] από τη θερμοκρασία

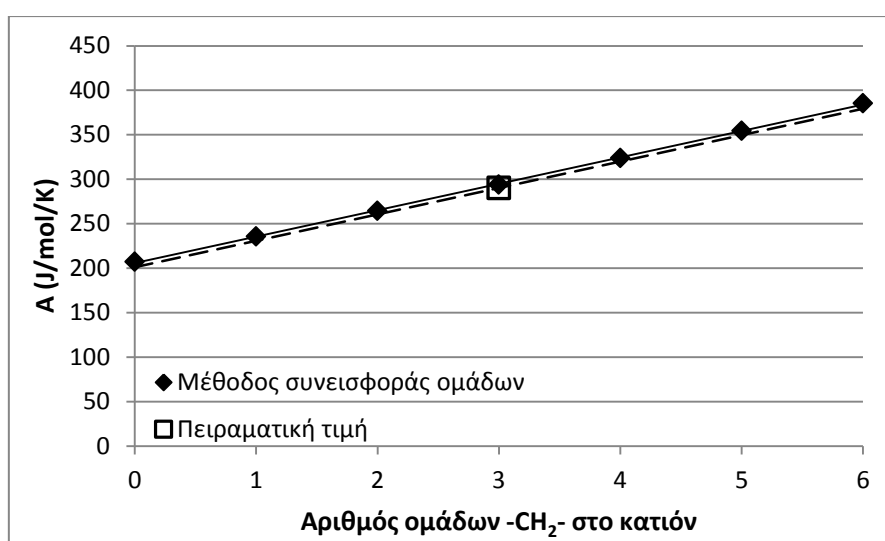
Η γραμμική εξάρτηση μεταξύ Cp και T επιβεβαιώνεται από τις πειραματικές μετρήσεις, δεν συμβαίνει, όμως, το ίδιο με τις τιμές των σταθερών A και B.

Ένα δεύτερο χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι ότι οι τιμές των σταθερών A και B που προβλέπονται εμφανίζουν γραμμική εξάρτηση ως προς τον αριθμό των ομάδων -CH₂- του κατιόντος του ιμιδαζολίου, N_{CH₂}:

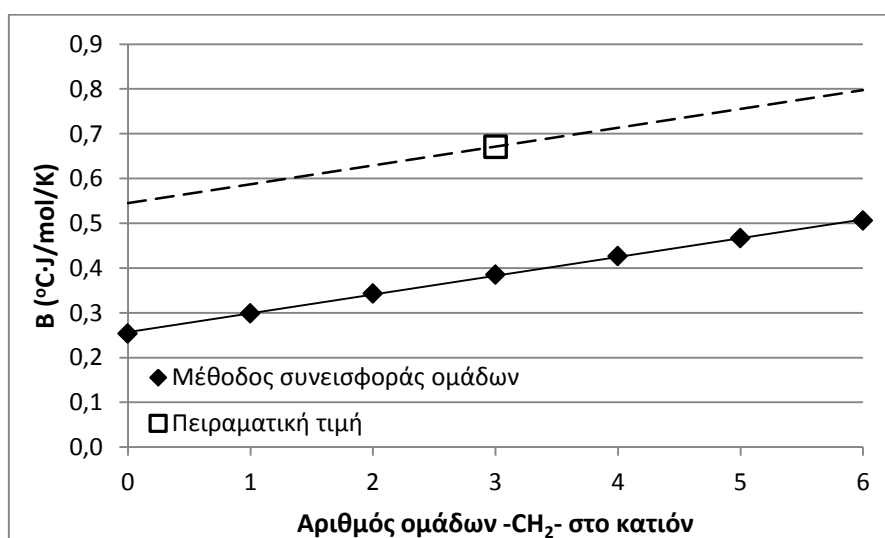
$$A(N_{CH_2}) = A_0 + A_1 \cdot N_{CH_2} \quad (3.6)$$

$$B(N_{CH_2}) = B_0 + B_1 \cdot N_{CH_2} \quad (3.7)$$

όπου A σε J/(mol·K) και B σε °C·J/(mol·K). Αυτό φαίνεται στα Διαγράμματα 3.2 και 3.3, που αφορούν τα ιοντικά υγρά [C_nMIM]-[Cl].



Διάγραμμα 3.2 Εξάρτηση της σταθεράς A από τον αριθμό των ομάδων -CH₂- του κατιόντος για τα ιοντικά υγρά [C_nMIM]-[Cl]



Διάγραμμα 3.3 Εξάρτηση της σταθεράς B από τον αριθμό των ομάδων -CH₂- του κατιόντος για το ιοντικό υγρό [C_nMIM]-[Cl]

Για να συμφωνούν τα προβλεπόμενα αποτελέσματα με τα πειραματικά, πραγματοποιείται παράλληλη μετατόπιση των δύο προβλεπόμενων καμπύλων, ώστε οι διορθωμένες συναρτήσεις $A(N_{CH_2})$ και $B(N_{CH_2})$ να έχουν την ίδια κλίση αλλά διαφορετική αποτέμνουσα, σε σχέση με τις αρχικές. Οι διορθωμένες συναρτήσεις παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 3.2 και 3.3 με διακεκομμένες γραμμές.

Με αυτόν τον τρόπο, βασιζόμαστε στις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις και χρησιμοποιείται η μέθοδος συνεισφοράς ομάδων μόνο για την πρόβλεψη της επίδρασης των ομάδων $-CH_2-$ του κατιόντος του ιμιδαζολίου στο Cr. Λόγω της αβεβαιότητας που υπάρχει στην τιμή της ειδικής ενθαλπίας του ιοντικού υγρού, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της επίδρασής της στα τελικά αποτελέσματα της προσομοίωσης.

Τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν συνοψίζονται στον Πίνακα 3.10. Να σημειωθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις, το θερμοκρασιακό εύρος των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε αποτελεί ένα μέρος του θερμοκρασιακού εύρους που δίνει ο εκάστοτε ερευνητής. Στον Πίνακα 3.11 φαίνονται οι τιμές των σταθερών A_0 , A_1 , B_0 και B_1 , που προέκυψαν για τα ιοντικά υγρά που εξετάστηκαν.

Ένα αναλυτικό παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου συνεισφοράς ομάδων για την πρόβλεψη της ειδικής θερμοχωρητικότητας, όπως αυτή χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, δίνεται στο Παράρτημα 10.2.

Πίνακας 3.10 Πειραματικά δεδομένα ειδικής θερμοχωρητικότητας ιοντικών υγρών

Προέλευση	Ιοντικό υγρό	Θερμοκρασιακό εύρος δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε	Αριθμός πειραματικών σημείων που χρησιμοποιήθηκαν	Πειραματική σταθερά A (J/mol/K)	Πειραματική σταθερά B (°C·J/mol/K)
Dong et al. [16]	[DMIM]-[DMP]	30-80°C	11	379,86	0,3212
Hu et al. [25]	[BMIM]-[Cl]	70-130°C	13	290,17	0,6711
Paulechka et al. [26]	[EMIM]-[EtSO ₄]	26,53-94,54°C	36	369,57	0,4953
Paulechka et al. [26]	[PMIM]-[Br]	25,29-95,13°C	35	271,34	0,3623
Sanmamed el al. [27]	[EMIM]-[BF ₄]	10-50°C	9	296,34	0,3498
	[BMIM]-[BF ₄]	10-50°C	9	355,72	0,4259
	[HMIM]-[BF ₄]	10-50°C	9	417,03	0,5232
Paulechka et al. [26]	[BMIM]-[OTf]	19,71-94,63°C	39	414,17	0,5364

Πίνακας 3.11 Τιμές των σταθερών A_0 , A_1 , B_0 και B_1 των εξισώσεων (3.6) και (3.7) που προέκυψαν από την τροποποιημένη μέθοδο συνεισφοράς ομάδων

Ιοντικά υγρά	A_0	A_1	B_0	B_1
[C _n MIM]-[DMP]	379,86	31,748	0,3212	0,0374
[C _n MIM]-[Cl]	201,04	29,710	0,5451	0,0420
[C _n MIM]-[EtSO ₄]	338,12	31,452	0,4567	0,0386
[C _n MIM]-[Br]	211,33	30,004	0,2791	0,0416
[C _n MIM]-[BF ₄]	264,85	30,504	0,3247	0,0361
[C _n MIM]-[OTf]	320,48	31,230	0,4191	0,0391

Στον Πίνακα 3.11 αξίζει να σημειωθεί ότι οι σταθερές A_1 και B_1 (οι σταθερές που πολλαπλασιάζονται με το N_{CH_2}) βρίσκονται στην ίδια περιοχή, για όλα τα ιοντικά υγρά. Αυτό σημαίνει ότι οι ομάδες $-CH_2-$ έχουν μια σχετικά σταθερή επίδραση στη συνάρτηση $C_p(T)$, γεγονός που αναμενόταν.

Οι τιμές των σταθερών A και B που υπολογίστηκαν με την μέθοδο που περιγράφηκε παραπάνω τοποθετήθηκαν στην καρτέλα *Ideal gas heat capacity (CPIGPO)*, επειδή το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIFAC αντλεί τα δεδομένα ειδικής θερμοχωρητικότητας από την καρτέλα αυτή.

Μία άλλη παράμετρος που είναι απαραίτητη για τους υπολογισμούς στο Aspen Plus είναι η ειδική ενθαλπία εξάτμισης του ιοντικού υγρού. Λόγω έλλειψης δεδομένων επιλέγεται αυθαίρετα η θερμοκρασιακά ανεξάρτητη τιμή $\Delta_{evap,h}=100$ J/kmol, η οποία εισάγεται στην καρτέλα *DHVLPO*. Επειδή η ποσότητα του ιοντικού υγρού που εξατμίζεται είναι αμελητέα, η τιμή αυτή δεν αναμένεται να έχει επίδραση στα αποτελέσματα.

Τέλος, όσον αφορά τον ειδικό όγκο του καθαρού ιοντικού υγρού, αυτός εισάγεται στην καρτέλα *VLPO*, ενώ απαιτείται η επιλογή της μεθόδου *VLMAQUAD* για τον υπολογισμό του υγρού μοριακού όγκου. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα για την πυκνότητα του [DMIM]-[Cl] στο θερμοκρασιακό εύρος 20-45°C από τους Dong et al. [28], από τα οποία προέκυψε ο ειδικός όγκος του ιοντικού υγρού. Τα δεδομένα συσχετίστηκαν ικανοποιητικά ($R^2=0,9993$) με τη γραμμική εξίσωση (3.8), όπου ο ειδικός όγκος, V , δίνεται σε μονάδες cm^3/mol με τη θερμοκρασία, T , να είναι σε °C.

$$V = 108,22 + 0,0598 \cdot T \quad (3.8)$$

3.3.3 Ενθαλπία ανάμιξης του μίγματος H_2O /ιοντικό υγρό

Μία παράμετρος που επιδρά στους ενεργειακούς υπολογισμούς είναι η ενθαλπία ανάμιξης του εργαζόμενου μίγματος, $\Delta_{mix,h}$. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ένα μοντέλο υπολογισμού της περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs, G^E , όπως η εξίσωση NRTL ή το μοντέλο UNIFAC, το Aspen Plus μπορεί να χρησιμοποιήσει το μοντέλο αυτό για την εκτίμηση της ενθαλπίας ανάμιξης, σύμφωνα με την εξίσωση (3.9) [29].

$$\frac{\Delta_{\text{mix}}h}{R \cdot T^2} = - \left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{R \cdot T} \right)}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (3.9)$$

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, ο υπολογισμός των παραμέτρων ισορροπίας φάσεων του συστήματος H₂O/ιοντικό υγρό γίνεται θεωρώντας την τάση ατμών του ιοντικού υγρού μηδέν. Επομένως, τέτοια μοντέλα περιγράφουν ικανοποιητικά τη συμπεριφορά του γ_w, όχι όμως απαραίτητα τη συμπεριφορά του γ_π και για το λόγο αυτό, δεν αναμένεται να αποδίδουν σωστά την ενθαλπία ανάμιξης του μίγματος.

Αυτό επιβεβαιώθηκε από συγκρίσεις που έγιναν μεταξύ της προβλεπόμενης από τη UNIFAC ενθαλπίας ανάμιξης και διαθέσιμων πειραματικών μετρήσεων [17], [18], [30], [31], [32], η οποία παρουσιάζεται αναλυτικά στο Παράρτημα 10.3. Διαπιστώθηκε ότι, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις υπήρχε ικανοποιητική πρόρρηση των πειραματικών μετρήσεων, όπως στην περίπτωση ιοντικών υγρών με το ανιόν [DMP], στις περισσότερες η πρόβλεψη δεν είναι ικανοποιητική. Μάλιστα, για ορισμένα ιοντικά υγρά το μοντέλο UNIFAC δεν προβλέπει σωστά ούτε το πρόσημο της ενθαλπίας ανάμιξης.

Λόγω της μεγάλης αβεβαιότητας της προβλεπόμενης τιμής της ενθαλπίας ανάμιξης, στις προσομοιώσεις των ψυκτικών κύκλων με εργαζόμενα συστήματα H₂O/ιοντικό υγρό, επιλέχθηκε να εξεταστούν δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη, οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν αγνοώντας την ενθαλπία ανάμιξης του μίγματος (επιλέγοντας τη μέθοδο *HLMX00* για τον υπολογισμό της ενθαλπίας του υγρού) και στη δεύτερη λαμβάνοντας υπόψη την ενθαλπία ανάμιξης που προβλέπεται από το μοντέλο UNIFAC (επιλέγοντας τη μέθοδο *HLMX103*). Με αυτόν τον τρόπο επιδιώκεται να γίνει εκτίμηση της επίδρασης της ενθαλπίας ανάμιξης στα τελικά αποτελέσματα. Από τη σύγκριση μεταξύ προβλεπόμενων και πειραματικών τιμών ενθαλπίας ανάμιξης, διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο UNIFAC προβλέπει σταθερά αρνητικές τιμές, οι οποίες είναι, συνήθως, μικρότερες από τις πραγματικές. Για το λόγο αυτό, οι υπολογιζόμενες αποδόσεις του ψυκτικού κύκλου, στη δεύτερη περίπτωση, αναμένεται να αποτελούν συντηρητικές εκτιμήσεις των πραγματικών.

3.3.4 Ιδιότητες ρευμάτων καθαρού νερού

Για την περιγραφή των ιδιοτήτων των ρευμάτων καθαρού νερού (ή ορθότερα, ρεύματα στα οποία η ποσότητα του απορροφητικού μέσου είναι αμελητέα) και συγκεκριμένα, από το αέριο ρεύμα εξόδου της γεννήτριας μέχρι το ρεύμα εισόδου του ψυκτικού στον απορροφητή, χρησιμοποιήθηκαν οι πίνακες *SteamNBS*. Η ίδια μεθοδολογία χρησιμοποιήθηκε και στην εργασία των Somers et al. [3].

4 Προσομοίωση Ψυκτικών Κύκλων με Συμπύεση Ατμών

Το δεύτερο ψυκτικό σύστημα που εξετάστηκε στην παρούσα εργασία είναι ο κύκλος με συμπύεση ατμών και εργαζόμενο μέσο CO₂. Μελετήθηκαν δύο διαφορετικές ψυκτικές διατάξεις, ο κύκλος δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης και ο κύκλος μίας βαθμίδας με στρόβιλο, δομές οι οποίες, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οδηγούν στις μεγαλύτερες τιμές συντελεστή λειτουργίας και μικρότερες τιμές υψηλής πίεσης.

Για την εξαγωγή συμπερασμάτων, τα αποτελέσματα του CO₂, στους δύο ψυκτικούς κύκλους, συγκρίθηκαν με αυτά δύο συμβατικών ψυκτικών μέσων: του προπανίου και του R-32. Το πρώτο αποτελεί ένα δημοφιλές ψυκτικό μέσο και ανήκει στην κατηγορία των HCs, ενώ το δεύτερο ανήκει στην κατηγορία των HFCs και παρουσιάζει πολύ μικρή τιμή GWP σε σχέση με άλλα ψυκτικά της κατηγορίας του. Η σύγκριση των ψυκτικών μέσων επικεντρώθηκε στη μέγιστη τιμή COP, στο καθαρό ψυκτικό αποτέλεσμα (net refrigeration effect ή NRE) στις συνθήκες μέγιστης απόδοσης, καθώς και στις πιέσεις λειτουργίας. Οι ψυκτικοί κύκλοι εξετάστηκαν σε πέντε χαμηλές (T_{cold}: -45°C, -35°C, -20°C, -10°C και 0°C) και πέντε υψηλές θερμοκρασίες (T_{hot}: 25°C, 30°C, 35°C, 40°C και 45°C). Ως χαμηλή και υψηλή θερμοκρασία ορίζονται η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η απορρόφηση θερμότητας και η ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία γίνεται η απομάκρυνση θερμότητας, αντίστοιχα. Η μελέτη των ψυκτικών κύκλων πραγματοποιήθηκε με χρήση του εμπορικού προσομοιωτή Aspen Plus V8.8.

Στον Πίνακα 4.1 φαίνονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά των τριών ψυκτικών μέσων που εξετάστηκαν. Να σημειωθεί ότι το τριπλό σημείο κάθε ψυκτικού μέσου καθορίζει την ελάχιστη θερμοκρασία λειτουργίας του κύκλου, κάτω από την οποία δεν μπορεί να υπάρξει υγρή φάση, ενώ το κρίσιμο σημείο ορίζει τη μέγιστη θερμοκρασία στην οποία η απομάκρυνση θερμότητας μπορεί να γίνει μέσω αλλαγής φάσης (συμπύκνωση).

Πίνακας 4.1 Χαρακτηριστικά των ψυκτικών μέσων που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία

Αριθμός ψυκτικού μέσου	Όνομα	Χημικός τύπος	Κρίσιμη θερμοκρασία (°C)	Θερμοκρασία τριπλού σημείου (°C)	ODP ^a	GWP ^a
R-744	Διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂	30,98 ^b	-56,56 ^b	0	1
R-290	Προπάνιο	CH ₃ CH ₂ CH ₃	96,74 ^b	-187,63 ^c	0	3
R-32	Διφθορομεθάνιο	CH ₂ F ₂	78,11 ^b	-136,81 ^b	0	675

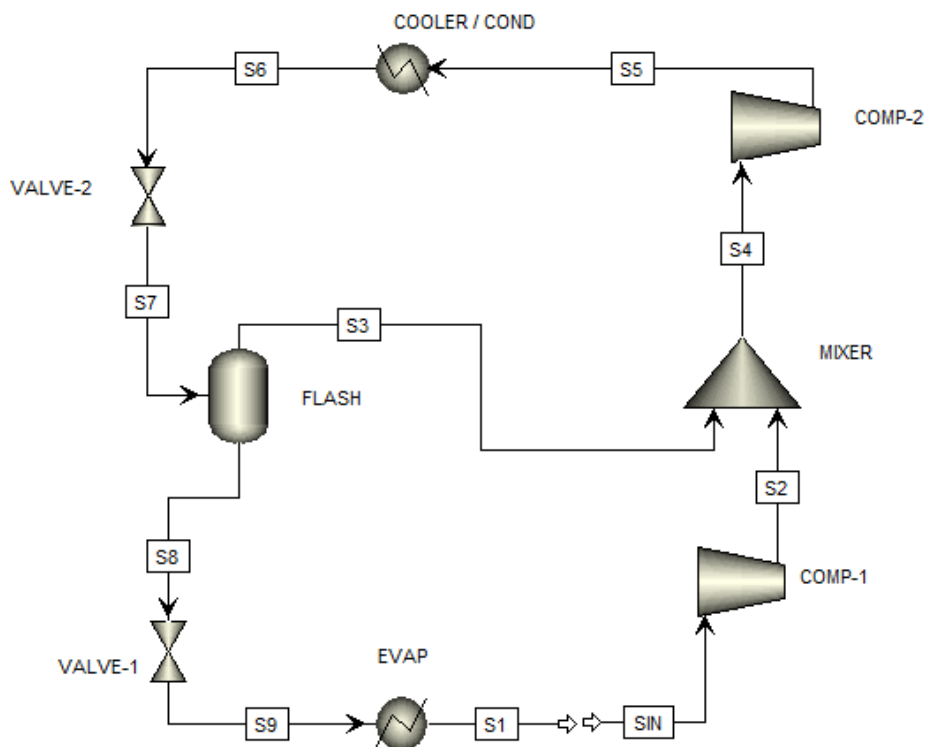
^a [33], ^b [12], ^c [34]

4.1 Δομή ψυκτικών κύκλων

Στην ενότητα αυτή γίνεται η περιγραφή των δύο ψυκτικών κύκλων με συμπίεση ατμών που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας. Διακρίνονται δύο περιπτώσεις, ανάλογα με τον αν η απομάκρυνση θερμότητας πραγματοποιείται σε υποκρίσιμη ή υπερκρίσιμη περιοχή. Στην πρώτη χρησιμοποιείται ψυκτήρας με ID COND (συμπυκνωτήρας) και στη δεύτερη με ID COOLER (ψυκτήρας αερίου). Οι ψυκτικοί κύκλοι με προπάνιο και R-32 λειτουργούν αποκλειστικά σε υποκρίσιμη περιοχή, σε όλες τις συνθήκες που εξετάστηκαν. Αντίθετα, οι κύκλοι με CO₂ λειτουργούν σε υποκρίσιμη περιοχή μόνο για υψηλές θερμοκρασίες μικρότερες της κρίσιμης (25°C και 30°C). Σε πρώτη φάση, περιγράφεται η transcritical λειτουργία κάθε ψυκτικού κύκλου και στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι διαφοροποιήσεις της λειτουργίας σε υποκρίσιμη περιοχή.

4.1.1 Δομή ψυκτικού κύκλου δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης

Στην Εικόνα 4.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του ψυκτικού κύκλου δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης, όπως αυτός προσομοιώθηκε με το λογισμικό Aspen Plus. Ως δοχείο ισορροπίας χρησιμοποιήθηκε το στοιχείο Flash2, ενώ για τη συμπίεση των ατμών, δύο στοιχεία Compr σε λειτουργία Compressor.



Εικόνα 4.1 Διάγραμμα ροής του κύκλου ψύξης με συμπίεση ατμών δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης

Όπως φαίνεται παραπάνω, ακολουθήθηκε η πρακτική του ανοικτού διαγράμματος ροής, όμοια με την περίπτωση των ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση. Εδώ, το ρεύμα SIN είναι το ρεύμα εισόδου και το S1 το ρεύμα εξόδου του διαγράμματος ροής.

Οι παραδοχές που λαμβάνονται για την *transcritical* λειτουργία του κύκλου είναι οι ακόλουθες:

1. Η ανάλυση πραγματοποιείται σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (steady state).
2. Το ρεύμα εξόδου του εξατμιστήρα βρίσκεται σε κατάσταση κορεσμένου ατμού (vapor fraction=1).
3. Η εκτόνωση του ψυκτικού μέσου στο δοχείο ισορροπίας πραγματοποιείται στην πίεση εξόδου του πρώτου συμπιεστή.
4. Οι βαλβίδες εκτόνωσης λειτουργούν ισενθαλπικά.
5. Οι συμπιεστές λειτουργούν με ισεντροπικό βαθμό απόδοσης 75%.
6. Οι πτώσεις πίεσης στα διάφορα υποσυστήματα του κύκλου θεωρούνται αμελητέες.

Ως δεδομένα εισόδου της προσομοίωσης θεωρούνται η θερμοκρασία εξόδου του εξατμιστήρα και η θερμοκρασία εξόδου του ψυκτήρα αερίου, οι οποίες αποτελούν την χαμηλή και υψηλή θερμοκρασία, T_{cold} και T_{hot} , αντίστοιχα. Η χαμηλή πίεση λειτουργίας του κύκλου (P_{low}) καθορίζεται από την απαίτηση για κορεσμένο υγρό στην έξοδο του εξατμιστήρα, σε συνδυασμό με τον ορισμό της χαμηλής θερμοκρασίας. Η μέση (P_{med}) και η υψηλή πίεση (P_{high}) δεν ορίζονται άμεσα και θεωρούνται μεταβλητές αριστοποίησης, με στόχο τη μεγιστοποίηση του COP (εξίσωση 4.1). Τέλος, όπως και στην περίπτωση των ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση, απαιτείται ο ορισμός μίας παροχής. Έτσι, οι υπολογισμοί γίνονται θεωρώντας ως βάση 1 kg/min παροχή ψυκτικού μέσου στον εξατμιστήρα.

$$COP = \frac{Q_{evap}}{\dot{W}_{comp-1} + \dot{W}_{comp-2}} \quad (4.1)$$

Στην περίπτωση της λειτουργίας σε *υποκρίσιμη περιοχή*, εισάγεται μία επιπλέον παραδοχή για το συμπυκνωτήρα:

7. Το ρεύμα εξόδου του συμπυκνωτήρα βρίσκεται σε κατάσταση κορεσμένου υγρού (vapor fraction=0).

Ο ορισμός της κατάστασης του ρεύματος εξόδου του συμπυκνωτήρα, σε συνδυασμό με τον ορισμό της υψηλής θερμοκρασίας, επιτρέπει τον έμμεσο ορισμό της υψηλής πίεσης (P_{high}). Έτσι, στην περίπτωση υποκρίσιμης λειτουργίας, μόνο η μέση πίεση του κύκλου (P_{med}) χρησιμοποιείται ως μεταβλητή αριστοποίησης.

Ο Πίνακας 4.2 περιέχει τις προδιαγραφές που εισάγονται στα διάφορα σημεία του κύκλου, σύμφωνα με τις παραδοχές και τα δεδομένα εισόδου που περιγράφηκαν παραπάνω.

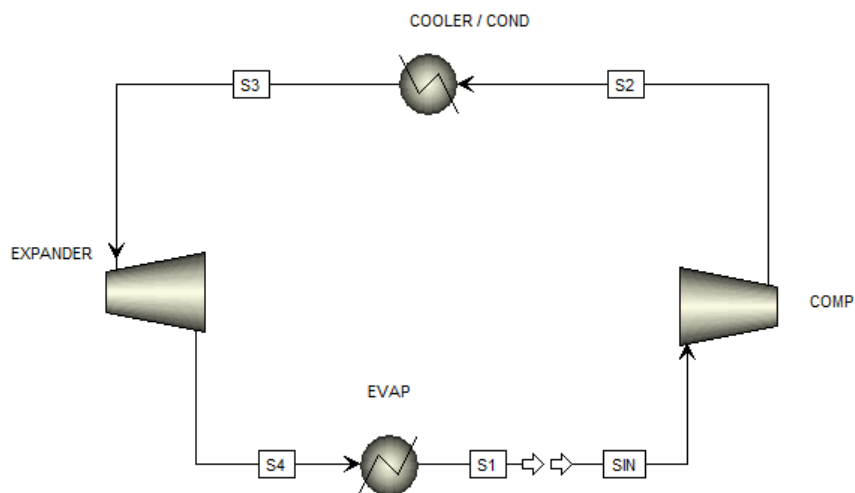
Μια αναλυτικότερη παρουσίαση της δομής του ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης, όπως αυτός προσομοιώθηκε στο Aspen Plus παρατίθεται στο Παράρτημα 10.1.2.

Πίνακας 4.2 Προδιαγραφές του ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης

Ρεύμα/Στοιχείο	Προδιαγραφές
SIN	Παροχή ψυκτικού μέσου: 1 kg/min Θερμοκρασία: T_{cold} Vapor fraction: 1
COMP-1	Πίεση εξόδου: P_{med} Ισεντροπικός βαθμός απόδοσης: 75%
COMP-2 (στην transcritical λειτουργία)	Πίεση εξόδου: P_{high} Ισεντροπικός βαθμός απόδοσης: 75%
COMP-2 (στην υποκρίσιμη λειτουργία)	Ισεντροπικός βαθμός απόδοσης: 75%
COOLER (στην transcritical λειτουργία)	Θερμοκρασία ρεύματος εξόδου: T_{hot} Πτώση πίεσης: 0
COND (στην υποκρίσιμη λειτουργία)	Θερμοκρασία ρεύματος εξόδου: T_{hot} Vapor fraction: 0
FLASH	Φορτίο: 0 Πτώση πίεσης: 0
EVAP	Vapor fraction: 1 Πτώση πίεσης: 0

4.1.2 Δομή ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με στρόβιλο

Στην Εικόνα 4.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με στρόβιλο, όπως αυτός προσομοιώθηκε με το λογισμικό Aspen Plus. Για τη προσομοίωση του στροβίλου χρησιμοποιήθηκε το στοιχείο Compr σε λειτουργία Turbine.



Εικόνα 4.2 Διάγραμμα ροής του κύκλου ψύξης με συμπίεση ατμών μίας βαθμίδας με στρόβιλο

Οι παραδοχές που λαμβάνονται για την *transcritical* λειτουργία του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με στρόβιλο είναι οι ακόλουθες:

1. Η ανάλυση πραγματοποιείται σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (steady state).
2. Το ρεύμα εξόδου του εξατμιστήρα βρίσκεται σε κατάσταση κορεσμένου ατμού (vapor fraction=1).
3. Ο συμπιεστής λειτουργεί με ισεντροπικό βαθμό απόδοσης 75%.
4. Ο στρόβιλος λειτουργεί με ισεντροπικό βαθμό απόδοσης 60%.
5. Οι πτώσεις πίεσης στα διάφορα υποσυστήματα του κύκλου θεωρούνται αμελητέες.

Και σε αυτού του είδους τη διάταξη, τα δεδομένα εισόδου είναι τα ίδια (θερμοκρασία εξόδου σε εξατμιστήρα και ψυκτήρα αερίου), ενώ και πάλι, η χαμηλή πίεση (P_{low}) είναι ορισμένη. Αντίθετα, η υψηλή πίεση (P_{high}) αποτελεί μεταβλητή αριστοποίησης, με κριτήριο τη μεγιστοποίηση του COP, (εξίσωση 4.2). Τέλος, θεωρείται η ίδια παροχή ψυκτικού ως βάση για τους υπολογισμούς.

$$COP = \frac{Q_{evap}}{\dot{W}_{comp} - |\dot{W}_{expander}|} \quad (4.2)$$

Στην *υποκρίσιμη* λειτουργία πραγματοποιείται παραδοχή για το ρεύμα εξόδου του συμπυκνωτήρα:

6. Το ρεύμα εξόδου του συμπυκνωτήρα βρίσκεται σε κατάσταση κορεσμένου υγρού (vapor fraction=0).

Επιπλέον, ως δεδομένο εισόδου θεωρείται η θερμοκρασία του ρεύματος εξόδου του συμπυκνωτήρα (T_{hot}), με αποτέλεσμα η υψηλή πίεση λειτουργίας του κύκλου (P_{high}) να είναι καθορισμένη. Έτσι, στην υποκρίσιμη λειτουργία, το σύστημα μίας βαθμίδας είναι πλήρως ορισμένο.

Στον Πίνακα 4.3 φαίνονται οι προδιαγραφές στα διάφορα σημεία του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με στρόβιλο.

Πίνακας 4.3 Προδιαγραφές του ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών μίας βαθμίδας με στρόβιλο

Ρεύμα/Στοιχείο	Προδιαγραφές
SIN	Παροχή ψυκτικού μέσου: 1 kg/min Θερμοκρασία: T_{cold} Vapor fraction: 1
COMP (στην <i>transcritical</i> λειτουργία)	Πίεση εξόδου: P_{high} Ισεντροπικός βαθμός απόδοσης: 75%
COMP (στην <i>υποκρίσιμη</i> λειτουργία)	Ισεντροπικός βαθμός απόδοσης: 75%
COOLER (στην <i>transcritical</i> λειτουργία)	Θερμοκρασία ρεύματος εξόδου: T_{hot} Πτώση πίεσης: 0

Πίνακας 4.3 (συνέχεια)

COND (στην υποκρίσιμη λειτουργία)	Θερμοκρασία ρεύματος εξόδου: T_{hot} Vapor fraction: 0
EXPANDER	Ισεντροπικός βαθμός απόδοσης: 60%
EVAP	Vapor fraction: 1 Πτώση πίεσης: 0

4.2 Ιδιότητες εργαζόμενου μέσου

Για την προσομοίωση των ψυκτικών κύκλων χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο *REFPROP* (REFerence fluid PROPERTIES) που είναι ενσωματωμένο στο Aspen Plus. Το μοντέλο αυτό αναπτύχθηκε από το National Institute of Standards and Technology (NIST) και παρέχει θερμοδυναμικές και άλλες ιδιότητες για σημαντικά ρευστά και μίγματα τους, με έμφαση στα ψυκτικά μέσα και τους υδρογονάνθρακες.

Το REFPROP περιλαμβάνει 120 καθαρά ρευστά και χρησιμοποιεί ακριβείς καταστατικές εξισώσεις και μοντέλα. Όσον αφορά τα ψυκτικά μέσα που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία, ο Πίνακας 4.4 περιέχει τις προελεύσεις των καταστατικών εξισώσεων, τύπου ελεύθερης ενέργειας Helmholtz (Helmholtz energy equations of state), που χρησιμοποιούνται από το μοντέλο, καθώς και τα όρια θερμοκρασίας και πίεσης που αυτές μπορούν να εφαρμοστούν.

Πίνακας 4.4 Καταστατικές εξισώσεις του μοντέλου REFPROP και όρια χρήσης τους για τα ψυκτικά μέσα που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία

Ψυκτικό μέσο	Προέλευση καταστατικής εξίσωσης	Όρια θερμοκρασίας και πίεσης
Διοξείδιο του άνθρακα	Span and Wagner [35]	216,592-2000 K 800 MPa
Προπάνιο	Lemmon et al. [34]	85,53-625 K 1000 MPa
R-32	Tillner-Roth and Yokozeki [36]	136,34-435 K 70 MPa

Ολοκληρώνοντας την ενότητα αυτή, αξίζει να αναφερθεί ότι το μοντέλο REFPROP χρησιμοποιείται στον υπολογισμό των ιδιοτήτων των περισσότερων ψυκτικών μέσων στο Handbook της ASHRAE [12].

5 Αποτελέσματα Ψυκτικών Κύκλων με Απορρόφηση

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων των ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση. Αρχικά, περιγράφεται η προσαρμογή των παραμέτρων NRTL στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων του συστήματος $H_2O/LiBr$, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση του αντίστοιχου ψυκτικού κύκλου. Στην συνέχεια, από τις προσομοιώσεις με συστήματα H_2O /ιοντικό υγρό, προσδιορίζονται τα καταλληλότερα ιοντικά υγρά. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας και των προσομοιώσεων συστημάτων δύο βαθμίδων με το καλύτερο ιοντικό υγρό.

5.1 Αποτελέσματα ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με σύστημα $H_2O/LiBr$

5.1.1 Προσαρμογή παραμέτρων NRTL σε πειραματικά δεδομένα

Για την περιγραφή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων του συστήματος $H_2O/LiBr$ χρησιμοποιήθηκε μια εξίσωση τύπου Antoine, για τον υπολογισμό της τάσης ατμών του νερού, P_w^s και η εξίσωση NRTL για τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας του νερού, γ_w .

Τα δεδομένα τάσης ατμών του νερού αντλήθηκαν από τη βιβλιοθήκη του Aspen Plus και παρατίθενται στο Παράρτημα 10.4, μαζί με την εξίσωση τύπου Antoine που χρησιμοποιήθηκε.

Η εξίσωση NRTL, που επιλέχθηκε για την περιγραφή του συντελεστή ενεργότητας του νερού, έχει παράμετρο τ_{ij} εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση (5.1) και παράμετρο μη τυχαίας κατανομής $\alpha=0,05$.

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = \frac{a_{ij} + b_{ij}T}{RT} \quad (5.1)$$

Οι παράμετροι a_{ij} και b_{ij} προέκυψαν από την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης, OF, που ορίζεται από την εξίσωση (5.2).

$$OF(a_{12}, a_{21}, b_{12}, b_{21}) = \sum_n \left(\frac{\gamma_{w,exp}^{(n)} - \gamma_{w,NRTL}^{(n)}}{\gamma_{w,exp}^{(n)}} \right)^2 \quad (5.2)$$

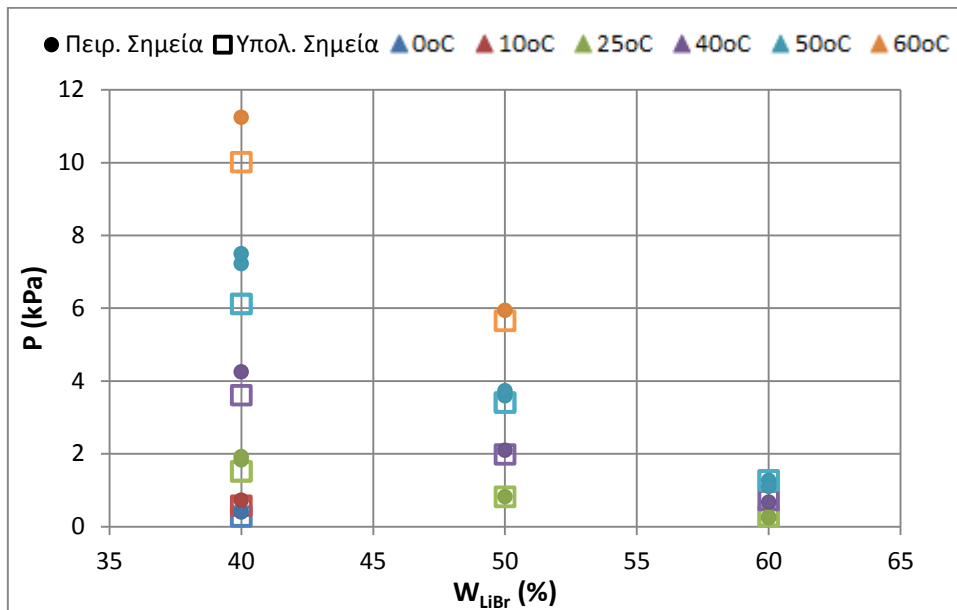
όπου n τα πειραματικά σημεία. Επειδή δεν κατέστη δυνατή η περιγραφή όλων των πειραματικών σημείων, δόθηκε προτεραιότητα στα σημεία που βρίσκονται σε θερμοκρασιακό εύρος 25-125°C και συγκεντρώσεις LiBr 50-70%, τυπικές τιμές που συναντώνται σε ένα ψυκτικό κύκλο μίας βαθμίδας [3].

Από τη διαδικασία ελαχιστοποίησης προέκυψαν οι παράμετροι της NRTL που φαίνονται στον Πίνακα 5.1, με τιμή αντικειμενικής συνάρτησης OF=0,5146.

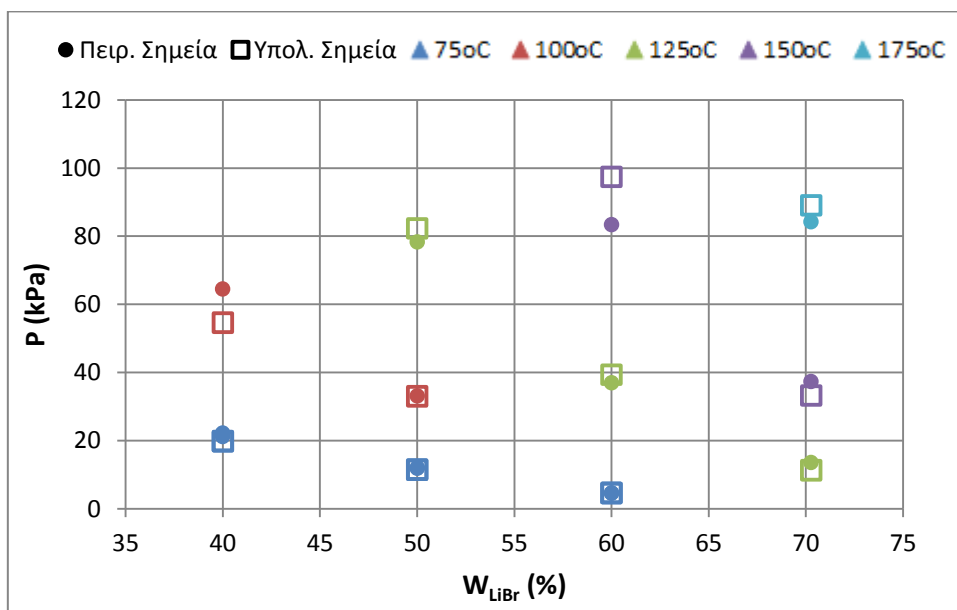
Πίνακας 5.1 Παράμετροι της εξίσωσης NRTL για το σύστημα H₂O (1)/LiBr (2)

Παράμετρος	a_{12} (J/mol)	a_{21} (J/mol)	b_{12} (J/mol/K)	b_{21} (J/mol/K)	α
Τιμή	-170514	-8774,06	403,573	-69,3681	0,05

Στα Διαγράμματα 5.1 και 5.2 αποτυπώνονται τα πειραματικά και τα υπολογιζόμενα σημεία τάσης ατμών-θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 5.1 Σύγκριση πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών τάσης ατμών του υδατικού διαλύματος LiBr για θερμοκρασίες 0-60°C



Διάγραμμα 5.2 Σύγκριση πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών τάσης ατμών του υδατικού διαλύματος LiBr για θερμοκρασίες 75-175°C

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, γίνεται ικανοποιητική περιγραφή των πειραματικών δεδομένων στο εύρος 25-125°C και 50-70% συγκέντρωσης LiBr. Αυτό αποτυπώνεται και στον Πίνακα 5.2, όπου φαίνεται η απόκλιση των υπολογιζόμενων τιμών τάσης ατμών από τις αντίστοιχες πειραματικές στο ίδιο εύρος.

Πίνακας 5.2 Απόκλιση υπολογιζόμενων τιμών τάσης ατμών από τις πειραματικές στο θερμοκρασιακό εύρος 25-100°C και σε συγκεντρώσεις LiBr 50-70% κατά βάρος

Θερμοκρασία (°C)	Μέση απόκλιση για συγκεντρώσεις LiBr 50-70% κατά βάρος
25	10,1 %
40	7,0 %
50	7,5 %
60	4,8 %
75	2,6 %
100	0,3 %
125	9,4 %
Συνολική Μέση Απόκλιση (%)	6,6 %

5.1.2 Επαλήθευση της μοντελοποίησης ισορροπίας φάσεων

Για την επιβεβαίωση της ορθής περιγραφής της ισορροπίας φάσεων του συστήματος H₂O/LiBr, πραγματοποιήθηκε προσομοίωση του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας, στις συνθήκες που εξετάζονται στην εργασία των Somers et al. [3] και συγκρίθηκαν οι τιμές πίεσης και συγκέντρωσης διαλυμάτων.

Η εργασία αυτή αφορούσε το ίδιο εργαζόμενο σύστημα και ως παράμετροι εισόδου της προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές $T_{gen}=89,9^{\circ}C$, $T_{abs}=32,7^{\circ}C$, $T_{cond}=40,2^{\circ}C$ και $T_{evap}=1,3^{\circ}C$. Όσον αφορά την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού, χρησιμοποιήθηκε η καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong για την αέρια φάση και το μοντέλο ELECNRTL για την υγρή, ενώ, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, για τα ρεύματα που περιέχουν καθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν οι πίνακες SteamNBS. Οι υπολογισμοί έγιναν με δύο τρόπους, με χρήση του λογισμικού Engineering Equation Solver (EES) και του προσομοιωτή Aspen Plus.

Ο Πίνακας 5.3 περιέχει τις τιμές χαμηλής και υψηλής πίεσης και της συγκέντρωσης του LiBr σε ισχυρό και ασθενές μίγμα, που προέκυψαν στην εργασία των Somers et al. και στην παρούσα εργασία.

Πίνακας 5.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων ισορροπίας φάσεων με τους Somers et al. [3]

	Παρούσα εργασία	Somers (EES)	Somers (Aspen Plus)	Απόκλιση από EES (%)	Απόκλιση από Aspen Plus (%)
P_{low} (kPa)	0,6715	0,673	0,6715	-0,22	0,00
P_{high} (kPa)	7,4604	7,445	7,4606	0,21	0,00
$W_{LiBr, strong}$ (%)	57,1	56,7	57,4	0,71	-0,52
$W_{LiBr, weak}$ (%)	61,8	62,5	62,57	-1,12	-1,23

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.3, σε καμία περίπτωση οι αποκλίσεις δεν υπερβαίνουν το 1,3%, με τις περισσότερες να είναι κάτω από 0,5%. Επομένως, η μοντελοποίηση της ισορροπίας φάσεων του συστήματος κρίνεται ικανοποιητική.

5.1.3 Αποτελέσματα προσομοίωσης στο σενάριο αναφοράς

Στον Πίνακα 5.4 φαίνονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με εργαζόμενο σύστημα $H_2O/LiBr$ στις συνθήκες του σεναρίου αναφοράς. Υπενθυμίζεται ότι έχει θεωρηθεί ως βάση 1 kmol/h παροχή νερού στο ισχυρό μίγμα και ότι οι υπολογισμοί του φορτίου της γεννήτριας και του εναλλάκτη προθέρμανσης και του έργου της αντλίας πραγματοποιήθηκαν εξωτερικά του προσομοιωτή (παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα 10.5). Στην τελευταία στήλη του πίνακα φαίνονται τα ανοιγμένα μεγέθη, ανά kg/h ισχυρού διαλύματος.

Πίνακας 5.4 Αποτελέσματα προσομοίωσης ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση μίας βαθμίδας με εργαζόμενο σύστημα $H_2O/LiBr$ στο σενάριο αναφοράς

Κατηγορία	Παράμετρος	Τιμή	Ανοιγμένη τιμή
Επίπεδα πίεσης	Χαμηλή πίεση (kPa)	1,2281	-
	Υψηλή πίεση (kPa)	5,6267	-
Εργαζόμενο σύστημα	Συγκέντρωση LiBr στο ισχυρό διάλυμα (% κατά βάρος)	52,4	-
	Συγκέντρωση LiBr στο ασθενές διάλυμα (% κατά βάρος)	67,3	-
	Συγκέντρωση LiBr στο αέριο ρεύμα της γεννήτριας (% κατά βάρος)	$7,75 \cdot 10^{-19}$	-
	Παροχή ισχυρού διαλύματος (kg/h)	37,83	1,00
	Παροχή ασθενούς διαλύματος (kg/h)	29,44	0,78
Φορτία	Φορτίο ABS (kJ/h)	-24004	-634,5
	Φορτίο GEN (kJ/h)	25507	674,3
	Φορτίο EVAP (kJ/h)	19894	525,9
	Φορτίο COND-1 (kJ/h)	-1121	-29,6
	Φορτίο COND-2 (kJ/h)	-20276	-536,0
	Φορτίο HEATX (kJ/h)	1878	49,6
	Καθαρό έργο PUMP (kJ/h)	0,106	0,0028
Δείκτες απόδοσης	Συντελεστής λειτουργίας, COP	0,780	-
	Λόγος ανακυκλοφορίας, f	4,51	-

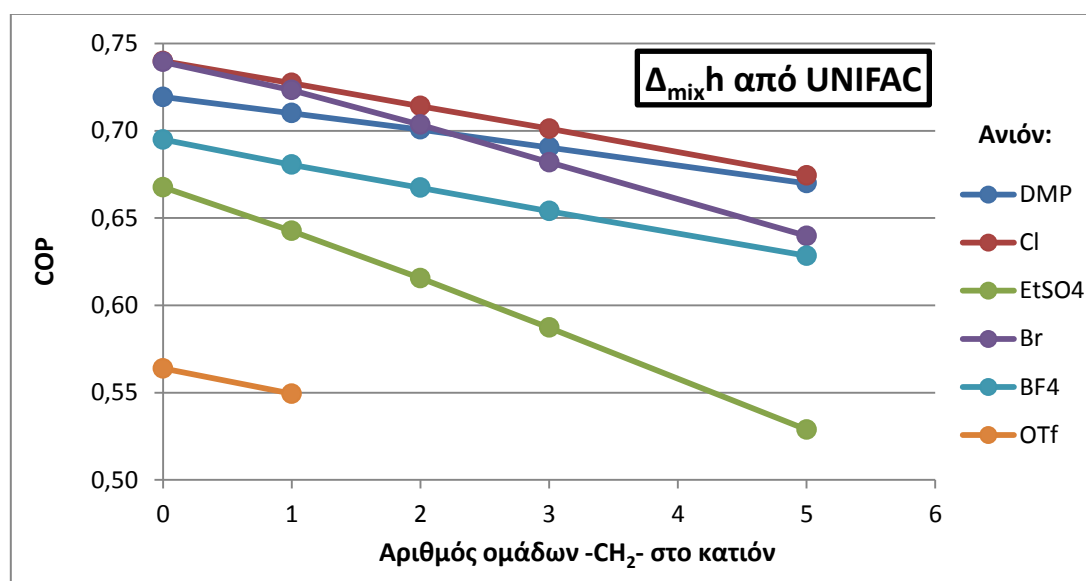
Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.4 αξίζει να σχολιαστούν ορισμένα σημεία. Αρχικά, η συγκέντρωση του LiBr στο αέριο ρεύμα της γεννήτριας είναι αμελητέα, όπως αναμενόταν, με βάση την πολύ χαμηλή τιμή της τάσης ατμών του. Επιπλέον, το φορτίο της γεννήτριας είναι πέντε τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο από το έργο της αντλίας, επιβεβαιώνοντας ότι η κύρια κατανάλωση ενέργειας σε ένα ψυκτικό κύκλο με απορρόφηση είναι η θερμότητα. Τέλος, αποτυπώνεται και αριθμητικά η απομάκρυνση αισθητής θερμότητας στον συμπυκνωτήρα, πέρα της λανθάνουσας.

5.2 Αποτελέσματα ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με συστήματα H₂O/ιοντικό υγρό

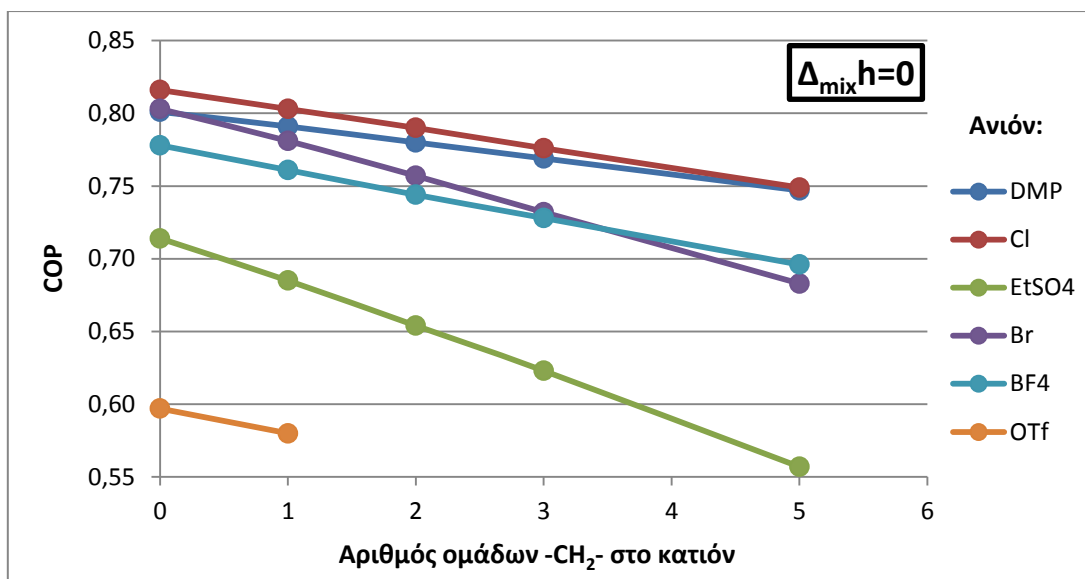
5.2.1 Αποτελέσματα προσομοίωσης στο σενάριο αναφοράς

Όπως έχει αναφερθεί, για τους ψυκτικούς κύκλους με εργαζόμενο σύστημα H₂O/ιοντικό υγρό εξετάστηκαν δύο περιπτώσεις όσον αφορά την ενθαλπία ανάμιξης. Η παράμετρος αυτή δεν παρουσιάζει καμία επίδραση στην τιμή του λόγου ανακυκλοφορίας, ο οποίος εξαρτάται αποκλειστικά από τις συστάσεις του ισχυρού και του ασθενούς διαλύματος, επιδρά, όμως, στο φορτίο της γεννήτριας και του απορροφητή και κατ' επέκταση, στη τιμή του συντελεστή λειτουργίας.

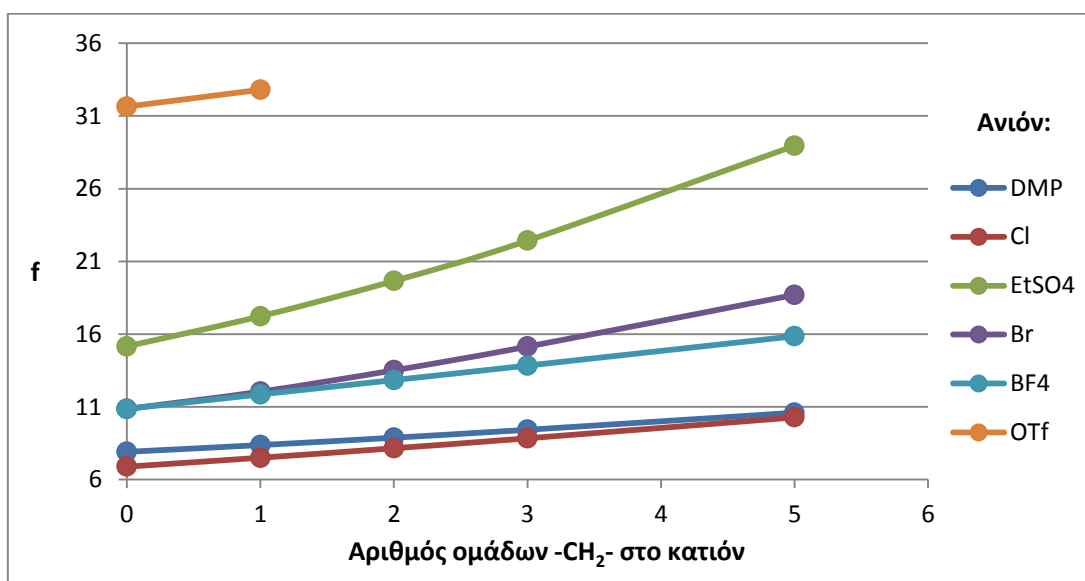
Στα Διαγράμματα 5.3 έως 5.5 φαίνονται οι τιμές του συντελεστή λειτουργίας και του λόγου ανακυκλοφορίας του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με εργαζόμενα συστήματα H₂O/ιοντικό υγρό, στις συνθήκες του σεναρίου αναφοράς. Αναλυτικά τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων παρατίθενται στο Παράρτημα 10.6.



Διάγραμμα 5.3 Συντελεστής λειτουργίας ψυκτικών κύκλων με ιοντικά υγρά στο σενάριο αναφοράς (υπολογισμοί με την ενθαλπία ανάμιξης του εργαζόμενου μίγματος)



Διάγραμμα 5.4 Συντελεστής λειτουργίας ψυκτικών κύκλων με ιοντικά υγρά στο σενάριο αναφοράς (υπολογισμοί αγνοώντας την ενθαλπία ανάμιξης του εργαζόμενου μίγματος)



Διάγραμμα 5.5 Λόγος ανακυκλοφορίας ψυκτικών κύκλων με ιοντικά υγρά στο σενάριο αναφοράς

Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα, ανάμεσα στα ιοντικά υγρά που εξετάστηκαν, το [DMIM]-[Cl] εμφανίζει τόσο το μεγαλύτερο συντελεστή λειτουργίας, όσο και το μικρότερο λόγο ανακυκλοφορίας, γεγονός που το καθιστά το καλύτερο απορροφητικό μέσο.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό που είναι σαφές είναι ότι αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του ιμιδαζολίου οδηγεί σε μείωση του COP και αύξηση του f , δηλαδή χειρότερους δείκτες απόδοσης. Αν επικεντρωθούμε στα ιοντικά υγρά με κατιόν [DMIM], καλύτερες τιμές COP παρουσιάζουν, κατά σειρά, τα [DMIM]-[Cl],

[DMIM]-[Br] και [DMIM]-[DMP], ενώ καλύτερες τιμές f παρουσιάζουν, κατά σειρά, τα [DMIM]-[Cl], [DMIM]-[DMP] και [DMIM]-[Br].

Τέλος, οι τιμές του COP που υπολογίστηκαν λαμβάνοντας υπόψη στους υπολογισμούς την, προβλεπόμενη από το μοντέλο UNIFAC, ενθαλπία ανάμιξης παρουσιάζουν μέση μείωση 8,4%. Από το σημείο αυτό θα γίνεται αναφορά στα αποτελέσματα που προέκυψαν αγνοώντας την ενθαλπία ανάμιξης του μίγματος, εκτός αν αναφέρεται κάτι διαφορετικό.

5.2.2 Ευαισθησία του συντελεστή λειτουργίας σε μεταβολές της ειδικής θερμοχωρητικότητας του ιοντικού υγρού

Στην ενότητα αυτή μελετάται η επίδραση της ειδικής θερμοχωρητικότητας του καθαρού ιοντικού υγρού στα αποτελέσματα του ψυκτικού κύκλου. Συγκεκριμένα, λόγω της αβεβαιότητας που οφείλεται στην μέθοδο πρόρρησης που ακολουθήθηκε, εξετάζεται η ευαισθησία του συντελεστή λειτουργίας του κύκλου σε μεταβολή $\pm 10\%$ της τιμής του C_p , σε διάφορες περιπτώσεις. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 5.5. Εξετάστηκαν συστήματα που βρίσκονται σε όλα τα εύρη τιμών συντελεστή λειτουργίας, με στόχο να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα της επίδρασης της ειδικής θερμοχωρητικότητας.

Πίνακας 5.5 Ευαισθησία συντελεστή λειτουργίας σε αλλαγές $\pm 10\%$ του C_p του καθαρού ιοντικού υγρού

Μεταβολή C_p	0%	+10%		-10%	
	COP	COP	Δ COP	COP	Δ COP
[DMIM]-[Cl]	0,816	0,807	-1,1%	0,825	+1,1%
[DMIM]-[Br]	0,803	0,792	-1,4%	0,815	+1,5%
[DMIM]-[DMP]	0,801	0,790	-1,4%	0,812	+1,4%
[HMIM]-[DMP]	0,747	0,733	-1,9%	0,762	+2,0%
[HMIM]-[EtSO ₄]	0,557	0,535	-3,9%	0,581	+4,3%

Στις περιπτώσεις που ο ψυκτικός κύκλος παρουσιάζει υψηλή απόδοση, η τιμή του συντελεστή λειτουργίας παρουσιάζει μειωμένη ευαισθησία σε μεταβολές της ειδικής θερμοχωρητικότητας του ιοντικού υγρού. Η ευαισθησία είναι μεγαλύτερη όταν ο ψυκτικός κύκλος παρουσιάζει χαμηλότερη απόδοση. Πάντως, σε καμία περίπτωση, η παρατηρούμενη μεταβολή του COP δεν είναι μεγαλύτερη από 5%, στοιχείο θετικό όσον αφορά την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων.

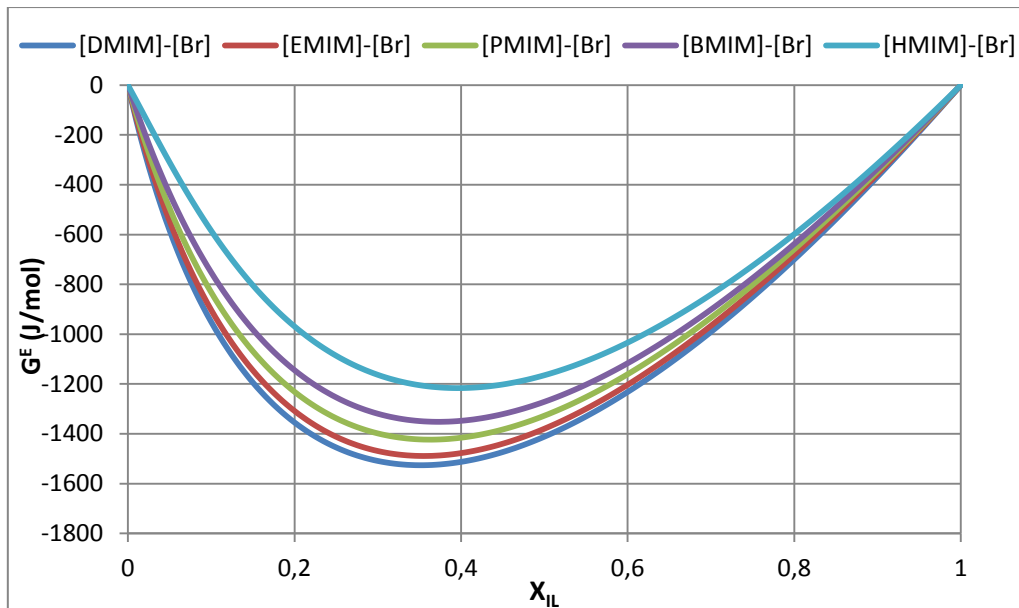
5.2.3 Συσχέτιση απόδοσης ψυκτικού κύκλου με χαρακτηριστικά του εργαζόμενου συστήματος

Ιδιαίτερη σημασία παρουσιάζει η συσχέτιση της απόδοσης ενός ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση με θερμοδυναμικές ιδιότητες (όπως η ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού) και φυσικές ιδιότητες (όπως η ειδική θερμοχωρητικότητα) του εργαζόμενου συστήματος. Η ύπαρξη ενός δείκτη ο οποίος να μπορεί να χρησιμοποιηθεί εύκολα και αξιόπιστα για την πρόρρηση της συμπεριφοράς ενός απορροφητικού μέσου είναι πολύτιμη.

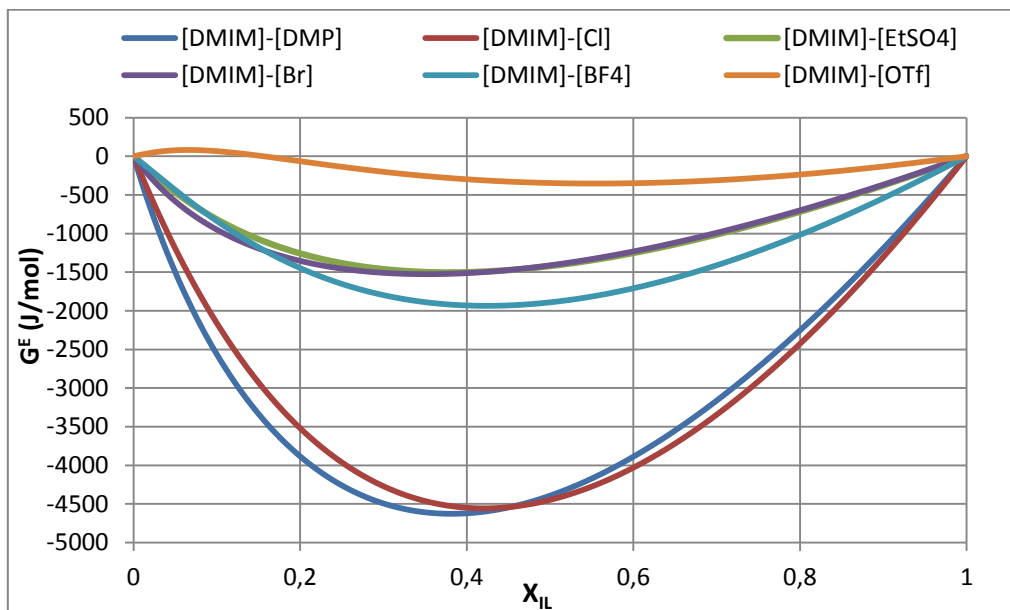
Ένα μέγεθος που χρησιμοποιείται, συχνά, ως κριτήριο για την αξιολόγηση της καταλληλότητας των απορροφητικών μέσων είναι η ελάχιστη τιμή της περίσσειας της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (G^E_{min}) του εργαζόμενου συστήματος. Στην εργασία αυτή εξετάστηκε η αξιοπιστία του παραπάνω κριτηρίου, στην περίπτωση των εργαζόμενων συστημάτων H_2O /ιοντικό υγρό. Έτσι, πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της περίσσειας της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, G^E , μέσω του μοντέλου UNIFAC, στους $100^\circ C$, τυπική θερμοκρασία λειτουργίας της γεννήτριας ενός συστήματος μίας βαθμίδας. Παρακάτω γίνεται περιγραφή του τρόπου με τον οποίο επιδρά η δομή του ιοντικού υγρού στη συνάρτηση G^E .

Η πρώτη παρατήρηση αφορά την επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του ιμιδαζολίου. Διαπιστώθηκε ότι αύξηση του αριθμού των ομάδων $-CH_2-$ στο ιμιδαζολικό κατιόν οδηγεί σε λιγότερο αρνητικές τιμές της G^E , τάση η οποία παρατηρήθηκε για όλα τα ανιόντα, εκτός του [OTf]. Στην περίπτωση του [OTf] η συνάρτηση G^E λαμβάνει και θετικές τιμές στους $100^\circ C$. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 5.6, όπου παρουσιάζεται η συνάρτηση G^E των συστημάτων $H_2O/[C_nMIM]-[Br]$.

Αντίθετα με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, το οποίο παρουσιάζει σχετικά μικρή επίδραση στην τιμή της G^E , ο ρόλος του ανιόντος είναι μεγαλύτερος, όπως χαρακτηριστικά παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 5.7. Το διάγραμμα αυτό αφορά ιοντικά υγρά με το κατιόν [DMIM] και διάφορα ανιόντα. Συγκρίνοντας τα Διαγράμματα 5.6 και 5.7, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι το είδος του ανιόντος έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στην τιμή της G^E του εργαζόμενου συστήματος. Έτσι, τα ανιόντα που οδηγούν σε αρνητικότερες τιμές είναι κατά σειρά: [DMP], [Cl], [BF₄], [Br], [EtSO₄], [OTf].



Διάγραμμα 5.6 Εξάρτηση της G^E από τη σύσταση για τα συστήματα $H_2O/[C_nMIM]-[Br]$ στους $100^\circ C$

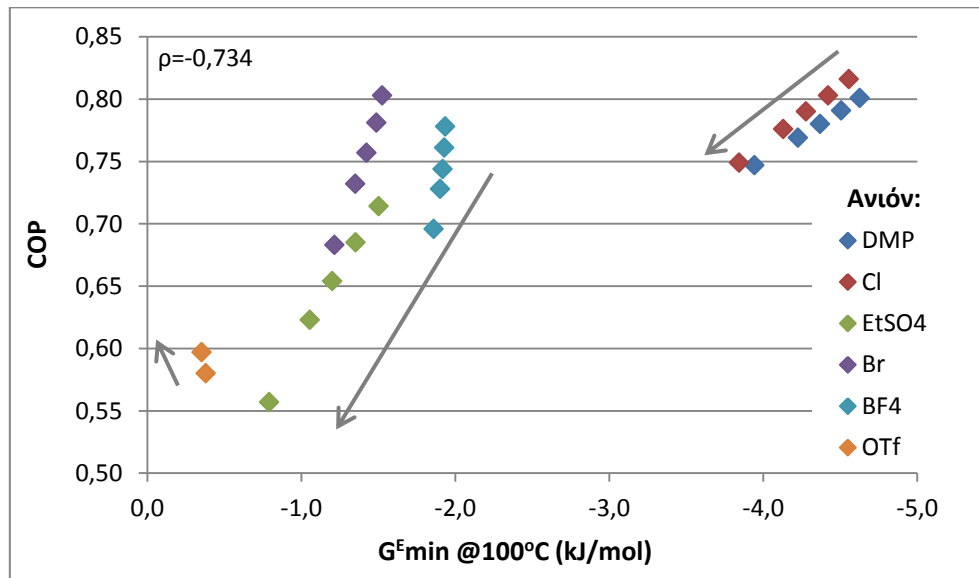


Διάγραμμα 5.7 Εξάρτηση της G^E από τη σύσταση για τα συστήματα $H_2O/[DMIM]-[ανιόν]$ στους $100^\circ C$

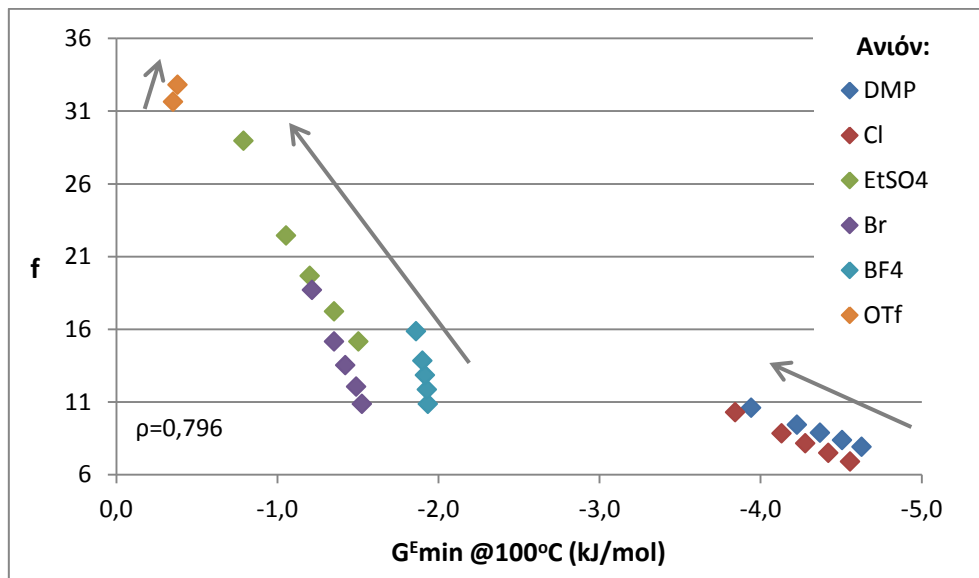
Στα Διαγράμματα 5.8 και 5.9 παρουσιάζεται η εξάρτηση των τιμών COP και f των ψυκτικών κύκλων από την ελάχιστη τιμή της G^E στους $100^\circ C$. Με βέλη υποδηλώνεται η κατεύθυνση αύξησης της ανθρακικής αλυσίδας του ιμιδαζολίου. Στα διαγράμματα αποτυπώνεται και η τιμή του συντελεστή συσχέτισης, ρ , του συνόλου των σημείων, ο οποίος, για δύο μεταβλητές x και y , υπολογίζεται από την εξίσωση (5.3):

$$\rho = \frac{\text{COV}(x,y)}{\sigma_x \cdot \sigma_y} = \frac{\overline{x \cdot y} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{\sigma_x \cdot \sigma_y} \quad (5.3)$$

όπου, $\text{COV}(x,y)$ η συνδιασπορά των μεταβλητών x και y , σ_x και \bar{x} η τυπική απόκλιση και η μέση τιμή της μεταβλητής x και $\overline{x \cdot y}$ η μέση τιμή του γινομένου $x \cdot y$.



Διάγραμμα 5.8 Εξάρτηση του COP από την G^E_{\min} του συστήματος στους 100°C

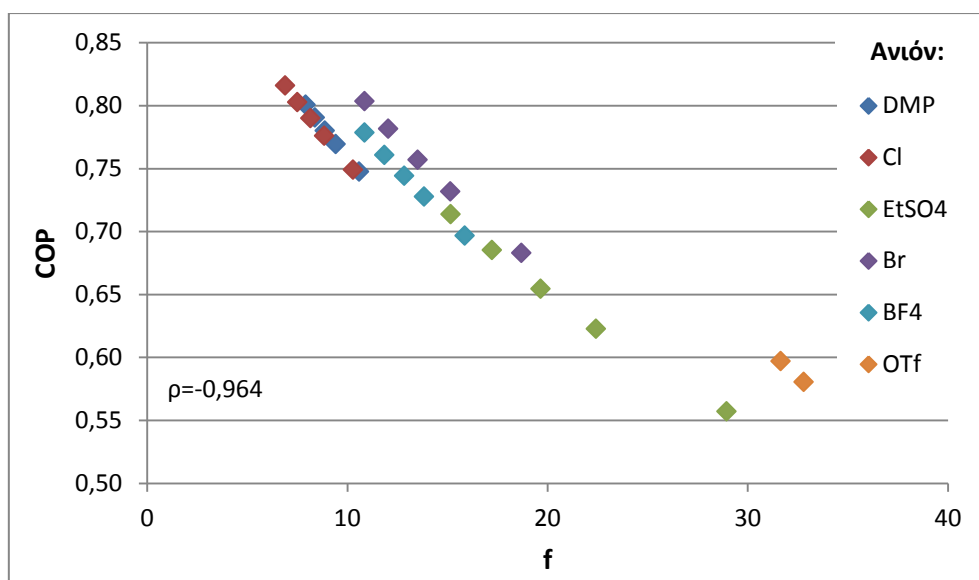


Διάγραμμα 5.9 Εξάρτηση του f από την G^E_{\min} του συστήματος στους 100°C

Από τα παραπάνω διαγράμματα, δεν παρατηρείται σαφής συσχέτιση μεταξύ της απόδοσης του ψυκτικού κύκλου και της τιμής G^E_{\min} του εργαζόμενου συστήματος. Συγκεκριμένα, το κριτήριο της G^E μπορεί, γενικά, να εφαρμοστεί σε ιοντικά υγρά με

το ίδιο ανιόν, αλλά δύσκολα μπορεί να γενικευτεί σε ιοντικά υγρά με διαφορετικά ανιόντα. Στην τελευταία περίπτωση, συστήματα με πολύ διαφορετικές τιμές G^E_{min} ενδέχεται να οδηγούν στις ίδιες ή παραπλήσιες τιμές COP. Η τιμή G^E_{min} αποτελεί μια ένδειξη της χημικής συγγένειας μεταξύ απορροφητικού και ψυκτικού μέσου, όμως η σύσταση στην οποία παρατηρείται δεν αποτελεί απαραίτητα τη σύσταση του εργαζόμενου συστήματος σε ένα ψυκτικό κύκλο. Επιπλέον, εκτός της υψηλής διαλυτότητας του νερού στο απορροφητικό μέσο, στις συνθήκες λειτουργίας του απορροφητή, εξίσου επιθυμητή είναι και η απομάκρυνσή του στις συνθήκες λειτουργίας της γεννήτριας.

Το μέγεθος f αντιπροσωπεύει καλύτερα τη VLE συμπεριφορά του εργαζόμενου συστήματος, καθώς η τιμή του συνδέεται με τις συγκεντρώσεις σε ισχυρό και ασθενές διάλυμα, οι οποίες εξαρτώνται τόσο από τις ιδιότητες του συστήματος, όσο και από τις λειτουργικές συνθήκες του κύκλου. Στο Διάγραμμα 5.10 παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ του συντελεστή λειτουργίας και του λόγου ανακυκλοφορίας.

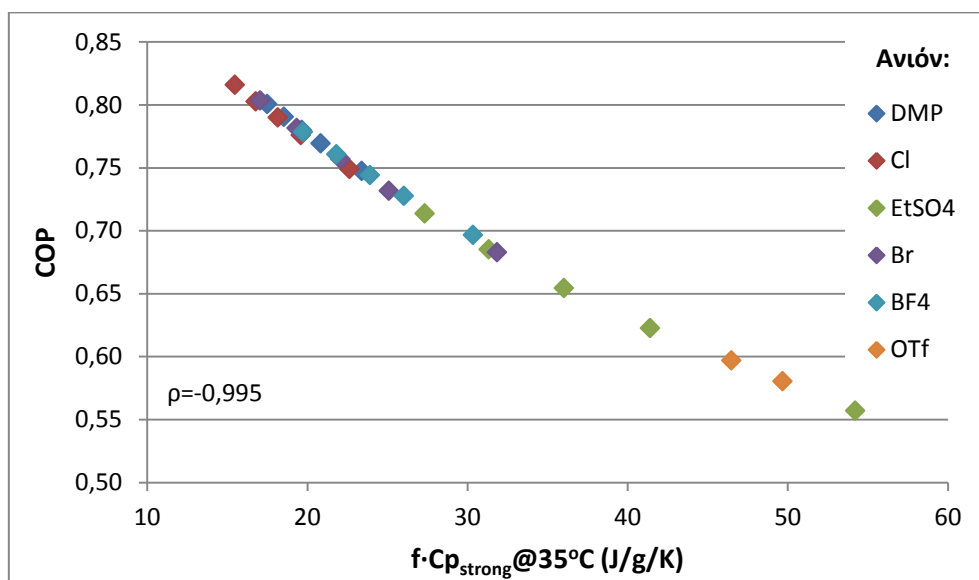


Διάγραμμα 5.10 Εξάρτηση του COP από το f

Μέχρι αυτό το σημείο έγινε προσπάθεια συσχέτισης της απόδοσης του ψυκτικού κύκλου με την ισορροπία φάσεων του συστήματος ψυκτικού/απορροφητικού μέσου, εκφραζόμενη από τα μεγέθη G^E_{min} και f . Ωστόσο, μια άλλη παράμετρος που επιδρά στους ενεργειακούς υπολογισμούς είναι η ενθαλπία του εργαζόμενου συστήματος, που μπορεί να εκφραστεί μέσω της ειδικής θερμοχωρητικότητας.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εξάρτηση του COP από το γινόμενο $f \cdot C_{p,strong}$, όπου $C_{p,strong}$ η ειδική θερμοχωρητικότητα του ισχυρού διαλύματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι, επειδή τα ιοντικά υγρά έχουν συνήθως μικρότερη τιμή ειδικής θερμοχωρητικότητας από το νερό, αύξηση της συγκέντρωσης του ισχυρού διαλύματος σε απορροφητικό μέσο οδηγεί σε μείωση του $C_{p,strong}$. Η εξάρτηση του

COP από το γινόμενο $f \cdot C_{p_{\text{strong}}}$, με την ειδική θερμοχωρητικότητα υπολογισμένη στη θερμοκρασία των 35°C (τυπική θερμοκρασία λειτουργίας του απορροφητή), παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 5.11.

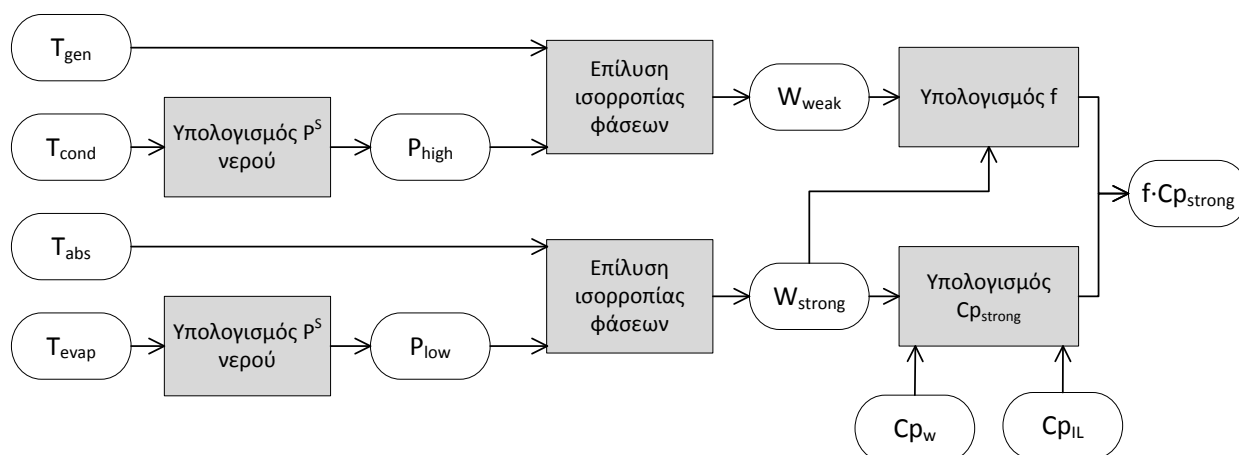


Διάγραμμα 5.11 Εξάρτηση του COP από το γινόμενο $f \cdot C_{p_{\text{strong}}}$ στους 35°C

Η εικόνα που παρουσιάζεται παραπάνω έρχεται σε συμφωνία με την εξίσωση (2.9) που περιγράφηκε στην Ενότητα 2.3.3, η οποία αναφέρει ότι, υπό δεδομένες συνθήκες λειτουργίας ενός ψυκτικού κύκλου, μείωση του μεγέθους $f \cdot \int_{T_{\text{abs}}}^{T_{\text{gen}}} C_{p_{\text{strong}}}(T) dT$ οδηγεί σε αύξηση του COP. Συνεπώς, εύκολα διαπιστώνουμε ότι ένα ολοκληρωμένο κριτήριο για τη σύγκριση της καταλληλότητας των απορροφητικών μέσων πρέπει να λαμβάνει υπόψη, εκτός της ισορροπίας φάσεων και την ειδική θερμοχωρητικότητα του εργαζόμενου μίγματος.

Για την εύρεση του μεγέθους $f \cdot C_{p_{\text{strong}}}$ και την εφαρμογή του αντίστοιχου κριτηρίου απαιτείται, αρχικά, η επίλυση της ισορροπίας φάσεων στις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης της γεννήτριας και του απορροφητή, με στόχο την εύρεση των συστάσεων του ασθενούς και του ισχυρού διαλύματος, αντίστοιχα και κατ' επέκταση, μέσω της εξίσωσης (2.5), του λόγου ανακυκλοφορίας. Στη συνέχεια, με γνωστή τη σύσταση του ισχυρού διαλύματος, η ειδική θερμοχωρητικότητά του μπορεί να υπολογιστεί ως σταθμισμένος μέσος όρος της ειδικής θερμοχωρητικότητας ψυκτικού και απορροφητικού μέσου, με χρήση της εξίσωσης (2.8).

Στην Εικόνα 5.1 της επόμενης σελίδας παρουσιάζεται ένα διάγραμμα ροής με τα βήματα για την εφαρμογή του κριτηρίου που περιγράφηκε παραπάνω.



Εικόνα 5.1 Βήματα για τον υπολογισμό του μεγέθους $f \cdot C_{p_{strong}}$

Η ανάλυση συνεχίστηκε με την εξέταση και άλλων χαρακτηριστικών μεγεθών του συστήματος, με τα περισσότερα να μην οδηγούν σε αποτελέσματα καλύτερα του δείκτη $G^{E_{min}}$. Εξάιρεση αποτέλεσε το πηλίκο $G^{E_{min}}/C_{p_{IL}}$, που εμφανίζει κάποια συσχέτιση με την απόδοση του κύκλου. Λεπτομέρειες δίνονται στο Παράρτημα 10.7.

5.3 Σύγκριση ψυκτικών κύκλων μίας βαθμίδας με απορροφητικά μέσα LiBr και [DMIM]-[Cl]

Στην ενότητα αυτή γίνεται μια λεπτομερής σύγκριση των ψυκτικών κύκλων μίας βαθμίδας με συστήματα $H_2O/LiBr$ και $H_2O/[DMIM]-[Cl]$. Ο Πίνακας 5.6 περιλαμβάνει τα χαρακτηριστικά των δύο κύκλων στις συνθήκες του σεναρίου αναφοράς (ανοιγμένες τιμές ανά kJ/h ψυκτικού φορτίου). Στην περίπτωση του ιοντικού υγρού, οι τιμές σε παρένθεση είναι αυτές που έχουν προκύψει λαμβάνοντας υπόψη την ενθαλπία ανάμιξης, αποτελούν, επομένως, συντηρητικές εκτιμήσεις.

Πίνακας 5.6 Σύγκριση ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση μίας βαθμίδας με απορροφητικά μέσα LiBr και [DMIM]-[Cl] στο σενάριο αναφοράς

Απορροφητικό μέσο	LiBr	[DMIM]-[Cl]
W_{strong} (% κατά βάρος)	52,4	76,8
W_{weak} (% κατά βάρος)	67,3	89,8
\dot{m}_{strong} (kg/h)	$1,902 \cdot 10^{-3}$	$2,904 \cdot 10^{-3}$
Q_{evap} (kJ/h)	1,000	1,000
Q_{gen} (kJ/h)	1,282	1,226 (1,351)
Q_{cond} (kJ/h)	-1,076	-1,076
Q_{abs} (kJ/h)	-1,207	-1,150 (-1,276)
\dot{W}_{pump} (kJ/h)	$5,328 \cdot 10^{-6}$	$1,114 \cdot 10^{-5}$
COP	0,780	0,816 (0,740)
f	4,51	6,89

Από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα προκύπτουν ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις, όσον αφορά την προοπτική αντικατάστασης του συμβατικού απορροφητικού μέσου από ιοντικά υγρά.

Όσον αφορά το λόγο ανακυκλοφορίας, το σύστημα με το ιοντικό υγρό παρουσιάζει μιάμιση φορά μεγαλύτερη τιμή από το σύστημα με LiBr. Ο λόγος ανακυκλοφορίας εξαρτάται μόνο από τη μαζική συγκέντρωση του απορροφητικού μέσου σε ισχυρό, W_{strong} και ασθενές διάλυμα, W_{weak} . Ο λόγος $W_{\text{weak}}/W_{\text{strong}}$ είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση του LiBr, γεγονός που εξηγεί το μικρότερο f , με βάση αυτά που έχουν αναφερθεί στην Ενότητα 2.3.3.

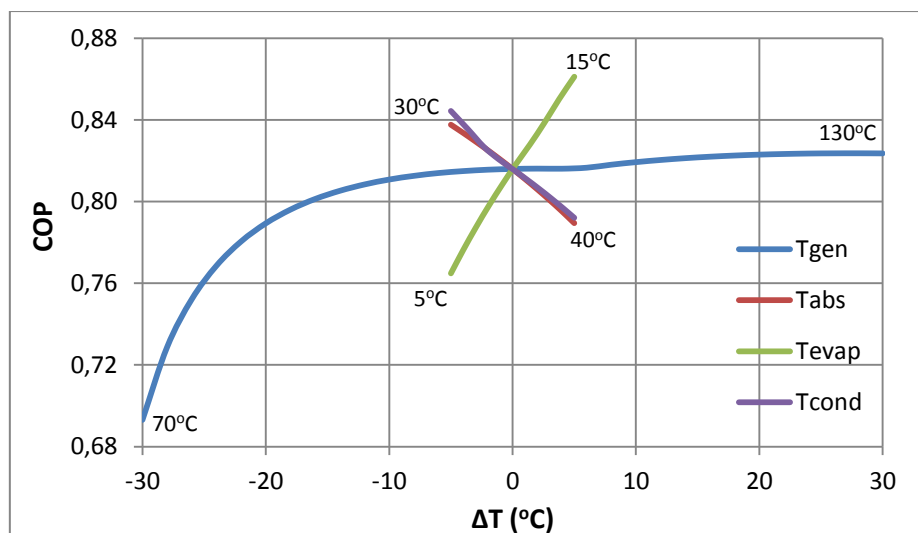
Η αυξημένη τιμή του λόγου ανακυκλοφορίας στην περίπτωση του ιοντικού υγρού οδηγεί σε μεγαλύτερη παροχή ισχυρού διαλύματος ανά μονάδα παραγόμενου ψυκτικού φορτίου και κατ' επέκταση μεγαλύτερη κατανάλωση έργου για την αύξηση της πίεσης στην αντλία.

Όμως, παρά τη μεγάλη διαφορά που παρουσιάζουν τα δύο απορροφητικά μέσα στο λόγο ανακυκλοφορίας, οι τιμές του συντελεστή λειτουργίας βρίσκονται στην ίδια περιοχή. Το σύστημα με LiBr παρουσιάζει $\text{COP}=0,780$, ενώ στο σύστημα με [DMIM]-[Cl] το COP προέκυψε 0,816, αγνοώντας την ενθαλπία ανάμιξης και 0,740 θεωρώντας την ενθαλπία ανάμιξης που προβλέπει το μοντέλο UNIFAC. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση την ανάλυση που προηγήθηκε στην ενότητα 5.2.3. Επειδή το ισχυρό διάλυμα του συστήματος με το [DMIM]-[Cl] έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε απορροφητικό μέσο, η ειδική θερμοχωρητικότητά του είναι μειωμένη, γεγονός που δικαιολογεί την πολύ καλή τιμή COP.

Με βάση την παραπάνω ανάλυση διαπιστώνουμε ότι η χρήση ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών σε ψυκτικούς κύκλους παρουσιάζει το πλεονέκτημα υψηλών τιμών συντελεστών λειτουργίας, συγκρίσιμων με αυτή του LiBr, αλλά υστερεί στην περίπτωση του λόγου ανακυκλοφορίας.

5.4 Ανάλυση ευαισθησίας ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με σύστημα $\text{H}_2\text{O}/[\text{DMIM}]-[\text{Cl}]$

Σε ένα ψυκτικό σύστημα, ενδιαφέρον παρουσιάζει η επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην απόδοση. Στην ενότητα αυτή εξετάζεται η ευαισθησία του συντελεστή λειτουργίας του συστήματος με απορροφητικό μέσο [DMIM]-[Cl] σε μεταβολές των τεσσάρων θερμοκρασιών εισόδου σε σχέση με το σενάριο αναφοράς $\{T_{\text{gen}}=100^\circ\text{C}, T_{\text{abs}}=35^\circ\text{C}, T_{\text{cond}}=35^\circ\text{C}, T_{\text{evap}}=10^\circ\text{C}\}$. Συγκεκριμένα εξετάζονται οι ακόλουθες μεταβολές: $\Delta T_{\text{gen}} \pm 30^\circ\text{C}$, ΔT_{abs} , ΔT_{cond} και $\Delta T_{\text{evap}} \pm 5^\circ\text{C}$. Στο Διάγραμμα 5.12 φαίνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας, με το κεντρικό σημείο να αντιπροσωπεύει τις συνθήκες του σεναρίου αναφοράς.



Διάγραμμα 5.12 Ανάλυση ευαισθησίας του COP του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση μίας βαθμίδας με εργαζόμενο σύστημα H₂O/[DMIM]-[Cl]

Η ανάλυση ευαισθησίας δείχνει ότι η θερμοκρασία του εξατμιστήρα (επιθυμητό επίπεδο ψύξης) έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στην απόδοση του ψυκτικού κύκλου και ακολουθούν οι θερμοκρασίες σε απορροφητή και συμπυκνωτήρα. Αντίθετα, η επίδραση της θερμοκρασίας της γεννήτριας είναι σημαντική μόνο σε θερμοκρασίες μικρότερες από 80°C, με το COP να παρουσιάζει τη σταθερή τιμή 0,81-0,82 στο εύρος 90-130°C.

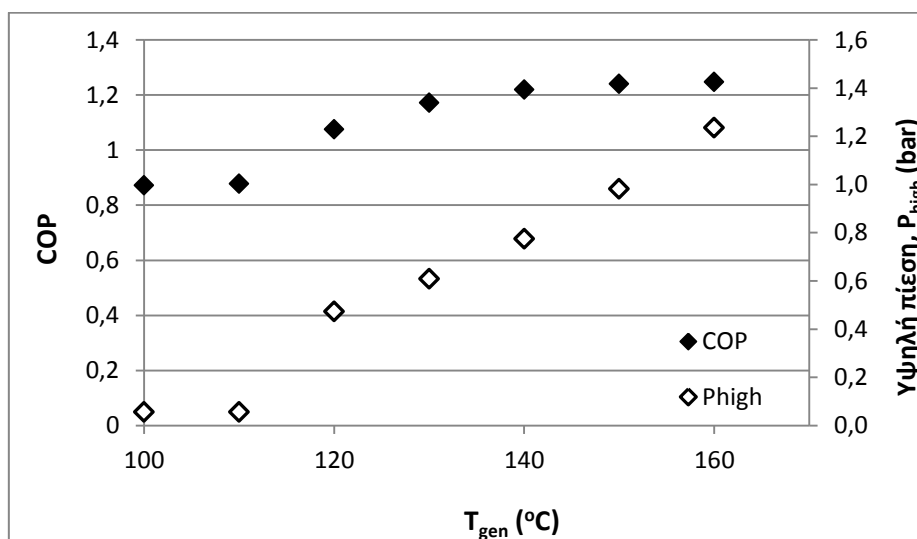
5.5 Αποτελέσματα ψυκτικών κύκλων δύο βαθμίδων με σύστημα H₂O/[DMIM]-[Cl]

Όπως έδειξε η ανάλυση της προηγούμενης ενότητας, οι δυνατότητες βελτίωσης του συντελεστή λειτουργίας του ψυκτικού κύκλου, με προσφορά θερμότητας υψηλότερης θερμοκρασίας, είναι εξαιρετικά περιορισμένες. Για το λόγο αυτό, εξετάστηκε η χρήση συστημάτων δύο βαθμίδων, με σύνδεση σε σειρά και παράλληλη σύνδεση, με στόχο να προσδιοριστούν τα περιθώρια βελτίωσης της απόδοσης που υπάρχουν.

Οι προσομοιώσεις των συστημάτων δύο βαθμίδων έδειξαν ότι και με τους δύο τύπους σύνδεσης είναι δυνατή η βελτίωση της τιμής του COP με αύξηση της θερμοκρασίας της γεννήτριας πάνω από τους 110°C. Στον Πίνακα 5.7 και στο Διάγραμμα 5.13 φαίνονται τα αποτελέσματα συστήματος δύο βαθμίδων με σύνδεση σε σειρά. Υπενθυμίζεται ότι ως βάση στους υπολογισμούς έχει θεωρηθεί 1 kmol/h παροχή νερού στο ισχυρό διάλυμα.

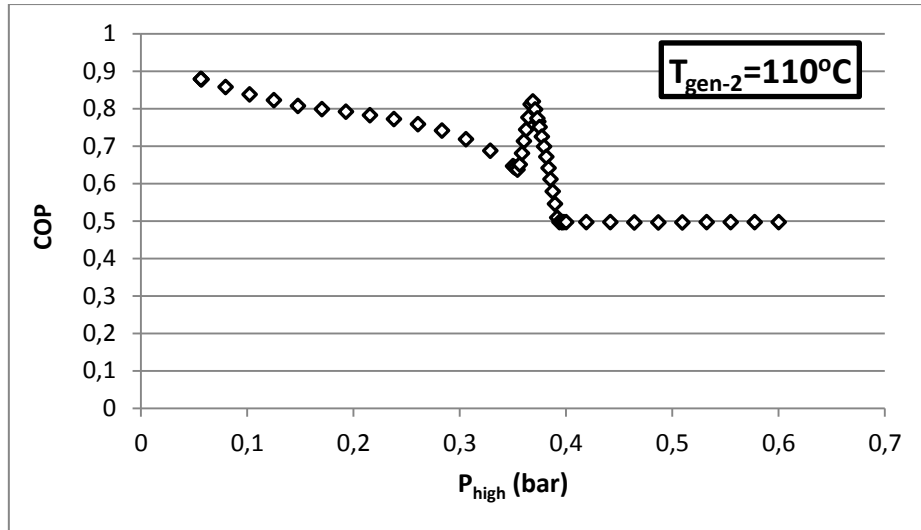
Πίνακας 5.7 Αποτελέσματα συστήματος δύο βαθμίδων με σύνδεση σε σειρά

T_{gen-2} (°C)	P_{high} (bar)	T_{gen-1} (°C)	COP	Αέριο ρεύμα από GEN-1 (kg/h)	Αέριο ρεύμα από GEN-2 (kg/h)	Συνολικό αέριο ρεύμα (kg/h)
100	0,056	73,0	0,872	0,00	11,26	11,26
110	0,056	75,7	0,878	0,00	12,65	12,65
120	0,474	75,0	1,075	3,25	2,13	5,37
130	0,609	81,2	1,172	4,23	3,09	7,31
140	0,775	87,6	1,219	5,04	3,90	8,94
150	0,982	94,1	1,240	5,70	4,55	10,26
160	1,235	100,6	1,247	6,26	5,10	11,36

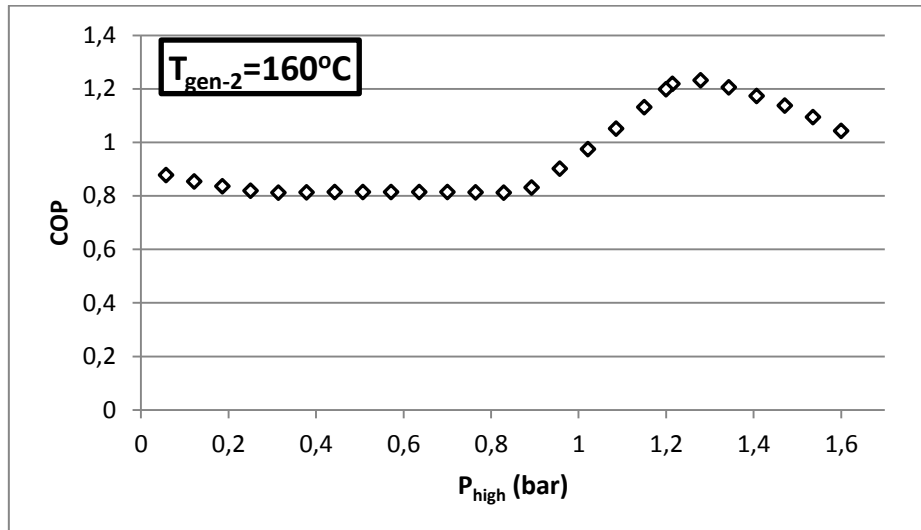


Διάγραμμα 5.13 Τιμές COP και βέλτιστης τιμής P_{high} συναρτήσει της θερμοκρασίας της γεννήτριας υψηλής πίεσης στο σύστημα δύο βαθμίδων με σύνδεση σε σειρά

Όπως φαίνεται παραπάνω, υπάρχουν δύο περιοχές θερμοκρασιών που παρουσιάζουν εντελώς διαφορετική συμπεριφορά. Για θερμοκρασίες T_{gen-2} μέχρι 110°C το σύστημα εκφυλίζεται ουσιαστικά σε σύστημα μίας βαθμίδας, καθώς η βέλτιστη τιμή υψηλής πίεσης συμπίπτει με τη μέση πίεση και η δεύτερη γεννήτρια δεν παράγει επιπλέον αέριο ρεύμα. Η εικόνα είναι αντίθετη, σε θερμοκρασίες T_{gen-2} πάνω από 110°C , όπου υπάρχει μια βέλτιστη τιμή υψηλής πίεσης, η οποία οδηγεί σε COP μεγαλύτερο της περίπτωσης $P_{high}=P_{med}$. Τα παραπάνω αποτυπώνονται χαρακτηριστικά στα Διαγράμματα 5.14 και 5.15, τα οποία αφορούν τους 110°C και 160°C , αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.14 Επίδραση της υψηλής πίεσης στο COP του συστήματος δύο βαθμίδων με σύνδεση σε σειρά και $T_{gen-2}=110^{\circ}C$

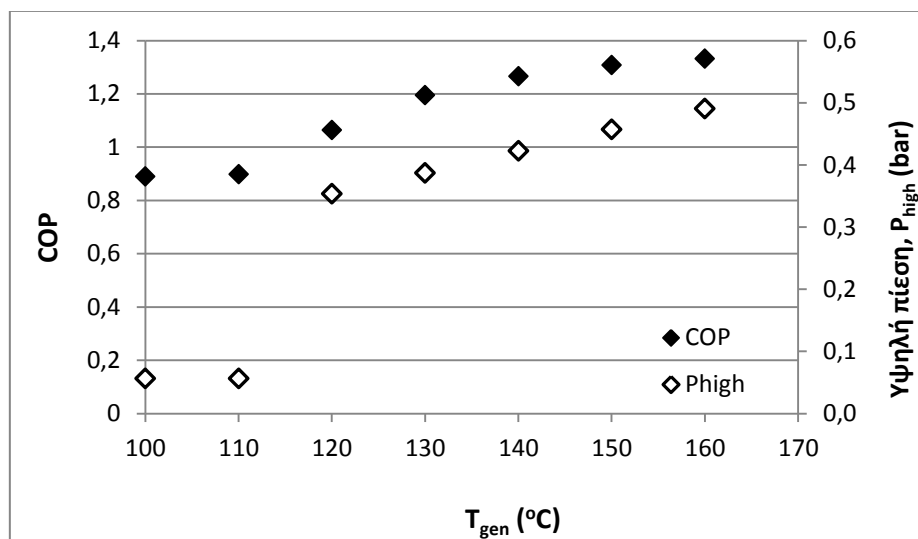


Διάγραμμα 5.15 Επίδραση της υψηλής πίεσης στο COP του συστήματος δύο βαθμίδων με σύνδεση σε σειρά και $T_{gen-2}=160^{\circ}C$

Η παραπάνω εικόνα εμφανίζεται και στην περίπτωση του κύκλου με *παράλληλη σύνδεση*. Η συμπεριφορά αυτού του συστήματος αναλύεται στον Πίνακα 5.8 και στο Διάγραμμα 5.16.

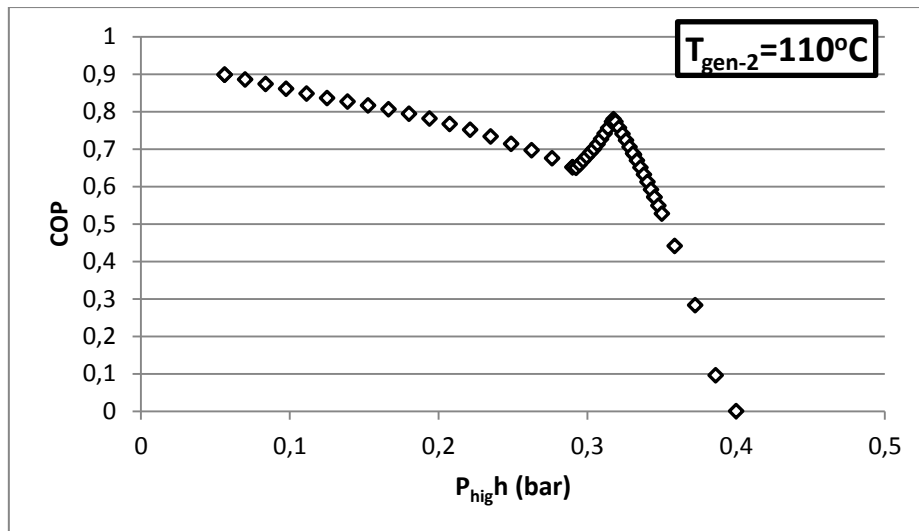
Πίνακας 5.8 Αποτελέσματα συστήματος δύο βαθμίδων με παράλληλη σύνδεση

T_{gen-2} (°C)	P_{high} (bar)	T_{gen-1} (°C)	COP	Αέριο ρεύμα από GEN-1 (kg/h)	Αέριο ρεύμα από GEN-2 (kg/h)	Συνολικό αέριο ρεύμα (kg/h)
100	0,056	52,9	0,889	0,00	11,26	11,26
110	0,056	54,7	0,898	0,00	12,65	12,65
120	0,353	67,8	1,064	2,40	2,75	5,14
130	0,387	70,1	1,194	3,43	3,70	7,13
140	0,422	72,1	1,265	4,30	4,41	8,71
150	0,457	74,0	1,307	5,04	4,98	10,02
160	0,491	75,8	1,332	5,67	5,45	11,13

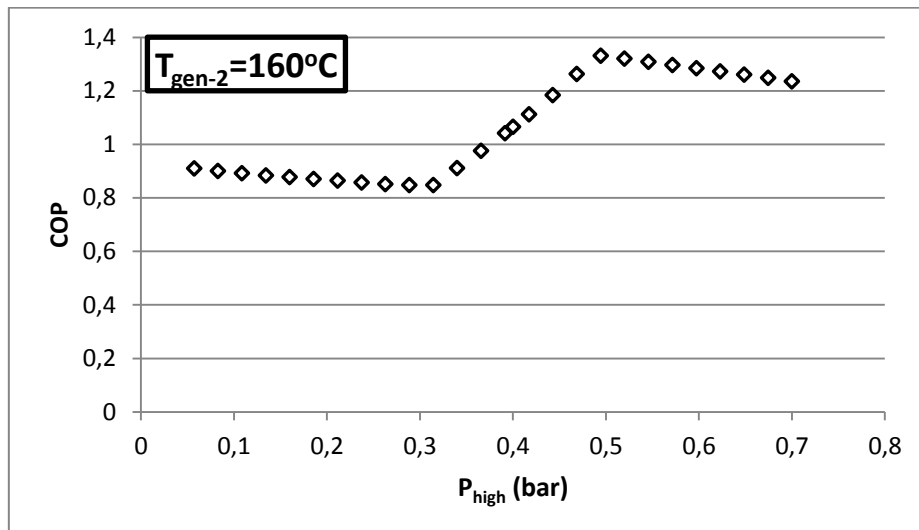


Διάγραμμα 5.16 Τιμές COP και βέλτιστης τιμής P_{high} συναρτήσει της θερμοκρασίας της γεννήτριας υψηλής πίεσης στο σύστημα δύο βαθμίδων με παράλληλη σύνδεση

Όπως φαίνεται παραπάνω, και σε αυτή την περίπτωση παρουσιάζονται δύο θερμοκρασιακές περιοχές, με θερμοκρασίες T_{gen-2} μέχρι 110°C, στις οποίες το σύστημα εκφυλίζεται σε σύστημα μίας βαθμίδας και θερμοκρασίες T_{gen-2} πάνω από 110°C, όπου υπάρχει μια βέλτιστη τιμή υψηλής πίεσης, διαφορετικής της μέσης, η οποία οδηγεί σε βελτιστοποίηση του COP. Η εικόνα αυτή αποτυπώνεται στα Διαγράμματα 5.17 και 5.18, τα οποία αφορούν τους 110°C και τους 160°C, αντίστοιχα.



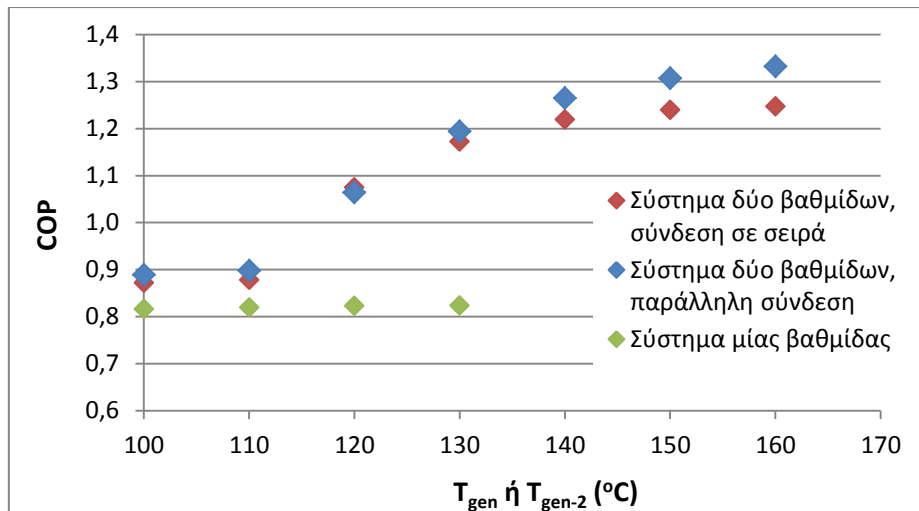
Διάγραμμα 5.17 Επίδραση της υψηλής πίεσης στο COP του συστήματος δύο βαθμίδων με παράλληλη σύνδεση και $T_{gen-2}=110^{\circ}C$



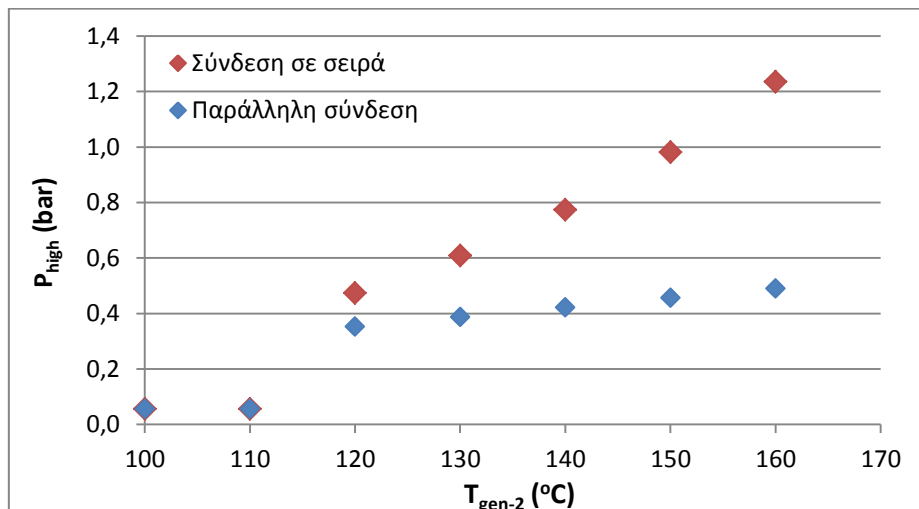
Διάγραμμα 5.18 Επίδραση της υψηλής πίεσης στο COP του συστήματος δύο βαθμίδων με παράλληλη σύνδεση και $T_{gen-2}=160^{\circ}C$

Συνοψίζοντας, με τα συστήματα δύο βαθμίδων επιτεύχθηκαν σημαντικά υψηλότερες τιμές COP σε σχέση με το σύστημα μίας βαθμίδας, με αύξηση της θερμοκρασίας της προσφερόμενης θερμότητας. Πρέπει, όμως, να σχολιαστούν οι μειωμένες τιμές παροχής αέριου ψυκτικού μέσου, σε θερμοκρασίες T_{gen-2} πάνω από $110^{\circ}C$. Στα συστήματα δύο βαθμίδων απαιτούνται μεγαλύτερες παροχές για την επίτευξη του ίδιου ψυκτικού φορτίου, σε σχέση με τα συστήματα μίας βαθμίδας.

Ολοκληρώνοντας την ενότητα, αξίζει να γίνει σύγκριση των εναλλακτικών συστημάτων δύο βαθμίδων. Στα Διαγράμματα 5.19 και 5.20 παρουσιάζονται οι τιμές COP και P_{high} των δύο συστημάτων. Ενδεικτικά, στο Διάγραμμα 5.19 φαίνεται και η συμπεριφορά του συστήματος μίας βαθμίδας στο εύρος $100-130^{\circ}C$.



Διάγραμμα 5.19 Τιμές COP συναρτήσει της θερμοκρασίας της προσφερόμενης θερμότητας στα συστήματα μίας και δύο βαθμίδων



Διάγραμμα 5.20 Βέλτιστες τιμές υψηλής πίεσης συναρτήσει της θερμοκρασίας της προσφερόμενης θερμότητας στα συστήματα δύο βαθμίδων

Όπως φαίνεται παραπάνω, τα δύο συστήματα δύο βαθμίδων παρουσιάζουν παραπλήσια COP, με την παράλληλη σύνδεση να υπερτερεί ελαφρώς, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Οι καλύτερες τιμές COP που παρουσιάζουν τα συστήματα δύο βαθμίδων, σε σχέση με το σύστημα μίας βαθμίδας, στο εύρος 100-110°C, οφείλονται σε αποδοτικότερη προθέρμανση του ισχυρού διαλύματος, λόγω της χρήσης περισσότερων του ενός εναλλακτών θερμότητας και όχι σε, επί της ουσίας, λειτουργία της δεύτερης γεννήτριας. Σε αντίθεση με τις τιμές COP, στην περίπτωση των υψηλών πιέσεων, τα δύο συστήματα εμφανίζουν σημαντική διαφοροποίηση. Συγκεκριμένα, στον κύκλο με σύνδεση σε σειρά οι απαιτούμενες τιμές υψηλής πίεσης είναι μεγαλύτερες και βρίσκονται πιο κοντά στην ατμοσφαιρική, χαρακτηριστικό που μπορεί να θεωρηθεί ως πλεονέκτημα.

6 Αποτελέσματα Ψυκτικών Κύκλων με Συμπύεση Ατμών

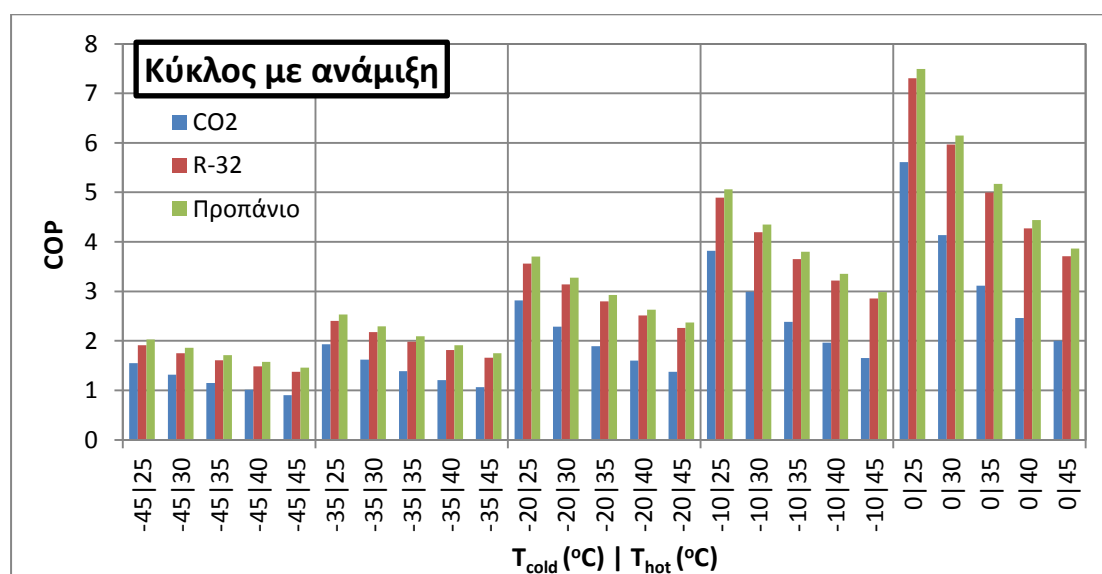
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων των ψυκτικών κύκλων με συμπύεση ατμών και εργαζόμενα μέσα CO₂, προπάνιο και R-32. Όπως έχει αναφερθεί, στις περισσότερες περιπτώσεις, ένα ή δύο από τα επίπεδα πίεσης του ψυκτικού κύκλου δεν ορίζονται άμεσα, αλλά η τιμή τους επιλέγεται με κριτήριο τη μεγιστοποίηση του συντελεστή λειτουργίας. Δύο σχετικά παραδείγματα περιγράφονται στο Παράρτημα 10.8 και αφορούν την λειτουργία του ψυκτικού κύκλου δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης, με εργαζόμενο μέσο CO₂.

Η σύγκριση των τριών ψυκτικών μέσων επικεντρώνεται στη μέγιστη τιμή COP, καθώς και στο καθαρό ψυκτικό αποτέλεσμα (NRE) και τις πιέσεις λειτουργίας, στις συνθήκες που αυτή επιτυγχάνεται. Από το σημείο αυτό, ο ψυκτικός κύκλος που λειτουργεί σε συνθήκες μέγιστου COP, θα αναφέρεται ότι λειτουργεί στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας του.

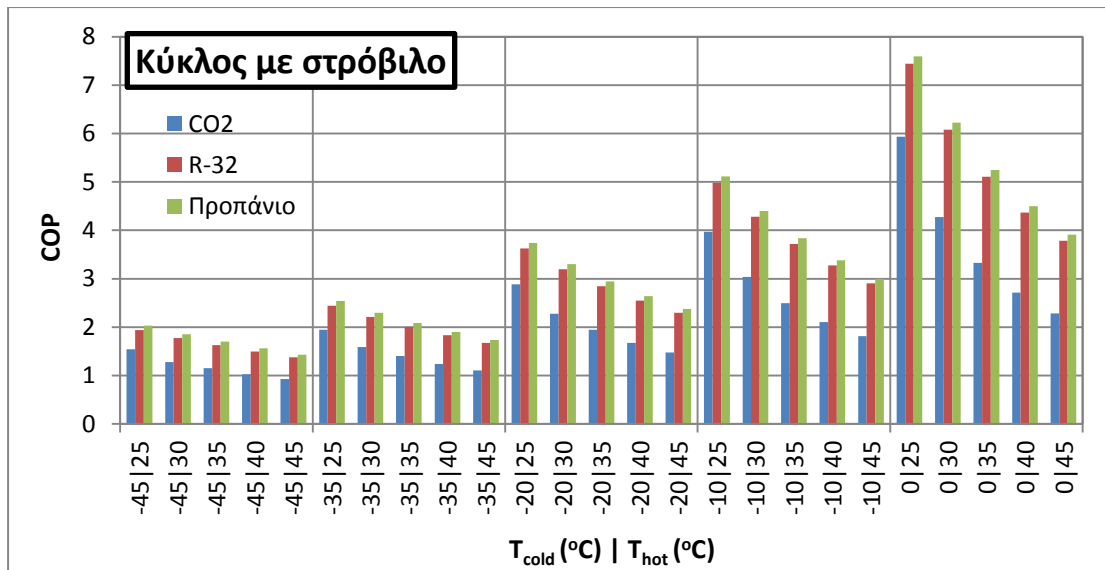
Τα αποτελέσματα των ψυκτικών κύκλων με συμπύεση ατμών παρατίθενται αναλυτικά στο Παράρτημα 10.9.

6.1 Μέγιστη τιμή συντελεστή λειτουργίας

Βασικός δείκτης για την απόδοση ενός ψυκτικού κύκλου είναι ο συντελεστής λειτουργίας. Στα Διαγράμματα 6.1 και 6.2 παρουσιάζεται το COP των δύο ψυκτικών κύκλων, για τα τρία ψυκτικά μέσα, στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας.

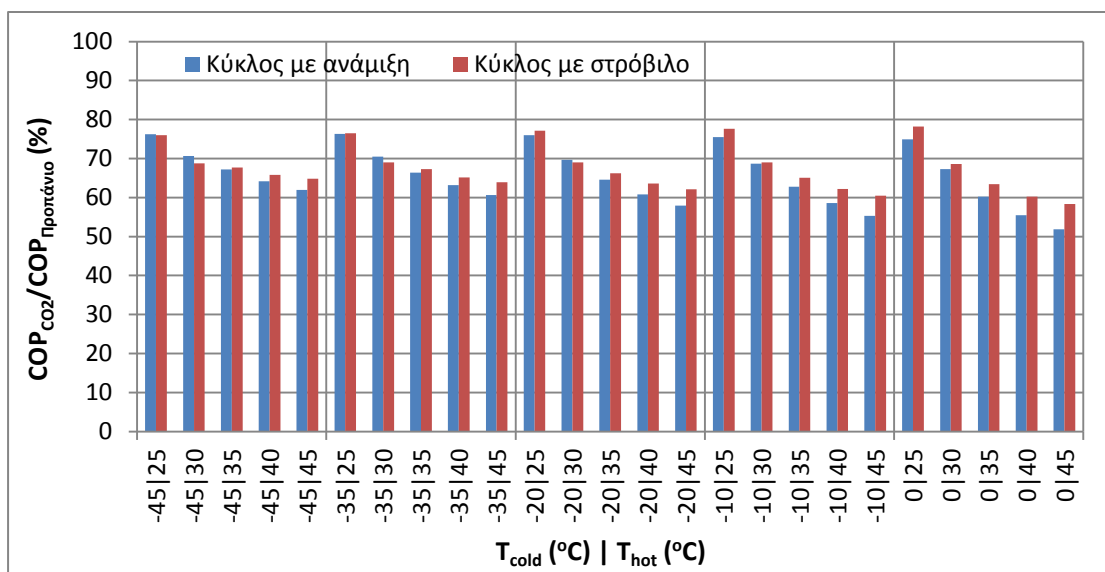


Διάγραμμα 6.1 Τιμές COP στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας του ψυκτικού κύκλου δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης



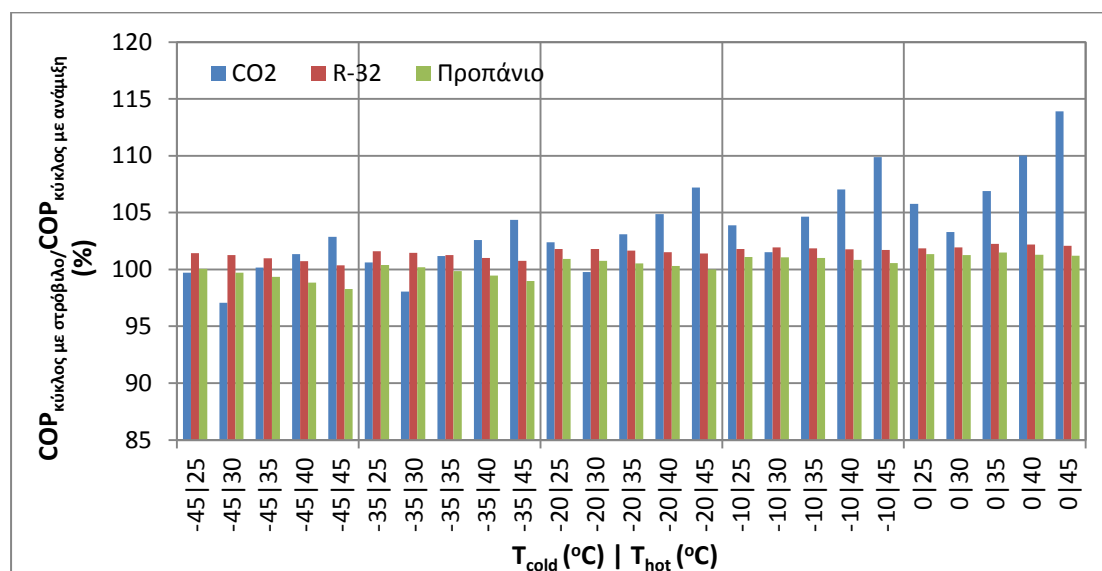
Διάγραμμα 6.2 Τιμές COP στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με στρόβιλο

Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα, το προπάνιο παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές COP σε όλες τις συνθήκες θερμοκρασίας που εξετάστηκαν και με τις δύο ψυκτικές διατάξεις, με το R-32 να εμφανίζει ελαφρώς μικρότερες τιμές. Αντίθετα, το CO₂ παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές COP, με τις μεγαλύτερες διαφορές να εντοπίζονται στη λειτουργία σε μεγάλες τιμές υψηλής θερμοκρασίας, όπως, χαρακτηριστικά, φαίνεται στο Διάγραμμα 6.3, που ακολουθεί. Όσον αφορά την επίδραση των θερμοκρασιών, παρατηρείται η αναμενόμενη συμπεριφορά, με αύξηση της υψηλής θερμοκρασίας και μείωση της χαμηλής να οδηγούν σε μικρότερες τιμές COP.



Διάγραμμα 6.3 Λόγος COP του CO₂ προς το COP του προπανίου στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η διαφορά στην απόδοση που εμφανίζουν οι δύο ψυκτικές διατάξεις. Στο Διάγραμμα 6.4 παρουσιάζεται ο λόγος του COP του κύκλου μίας βαθμίδας με στρόβιλο προς το COP του κύκλου δύο βαθμίδων με ανάμιξη.



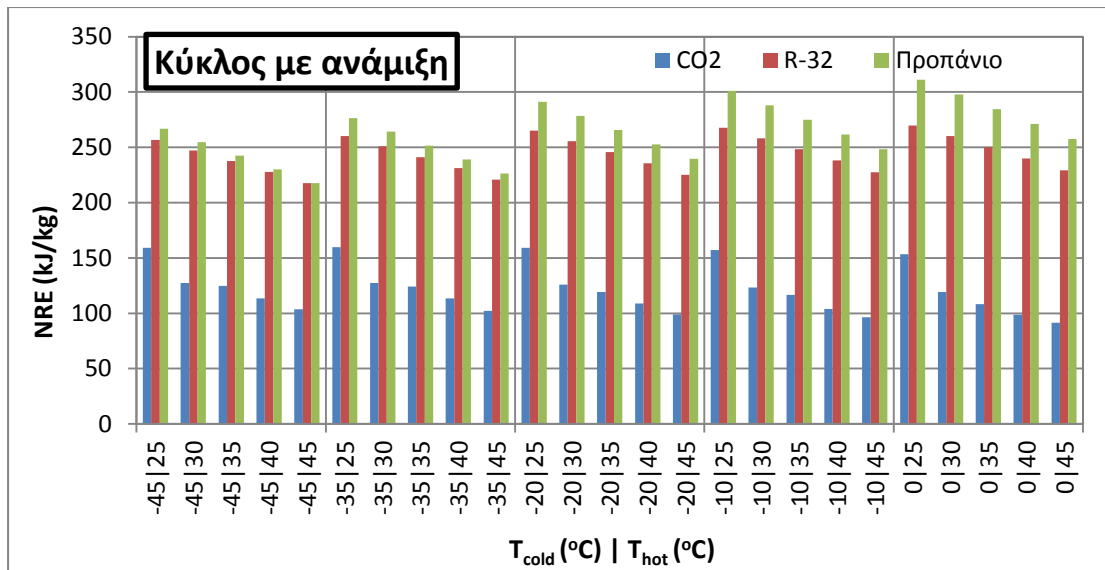
Διάγραμμα 6.4 Λόγος COP του κύκλου μίας βαθμίδας με στρόβιλο προς το COP του κύκλου δύο βαθμίδων με ανάμιξη

Όπως φαίνεται, η χρήση στροβίλου βελτιώνει το COP σε σημαντικό βαθμό (μέχρι 14%) μόνο στην περίπτωση χρήσης CO₂, κυρίως σε μεγάλες τιμές υψηλής θερμοκρασίας. Αντίθετα, στις περιπτώσεις του προπανίου και του R-32, οι παρατηρούμενες μεταβολές είναι μόλις της τάξης του 1,5-2%.

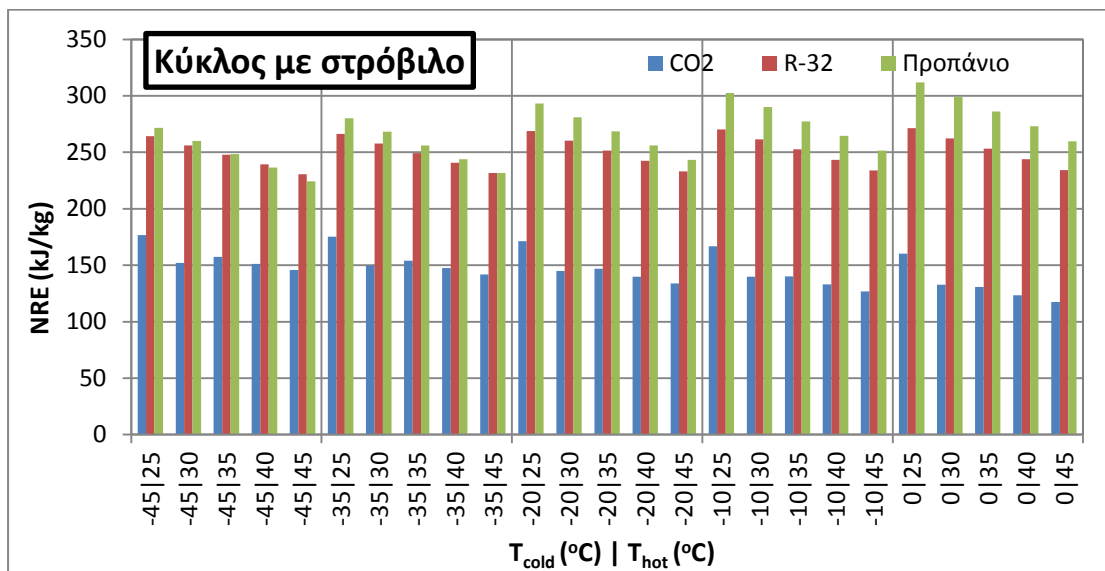
6.2 Καθαρό ψυκτικό αποτέλεσμα στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας

Ένα χαρακτηριστικό του ψυκτικού κύκλου που επηρεάζει το τη δυναμικότητα της εγκατάστασης, συνεπώς και το πάγιο κόστος της, είναι το καθαρό ψυκτικό αποτέλεσμα, NRE, δηλαδή ο λόγος του παραγόμενου ψυκτικού φορτίου, Q_{evap} , προς την μαζική παροχή του ψυκτικού μέσου. Στην περίπτωση του κύκλου με ανάμιξη, επειδή η παροχή του ψυκτικού στα διάφορα υποσυστήματα δεν είναι η ίδια, στους υπολογισμούς λαμβάνεται υπόψη η παροχή του ψυκτικού στο συμπυκνωτήρα.

Στα Διαγράμματα 6.5 και 6.6 φαίνεται ο δείκτης NRE των δύο ψυκτικών κύκλων στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας.



Διάγραμμα 6.5 Τιμές NRE στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας του ψυκτικού κύκλου δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης

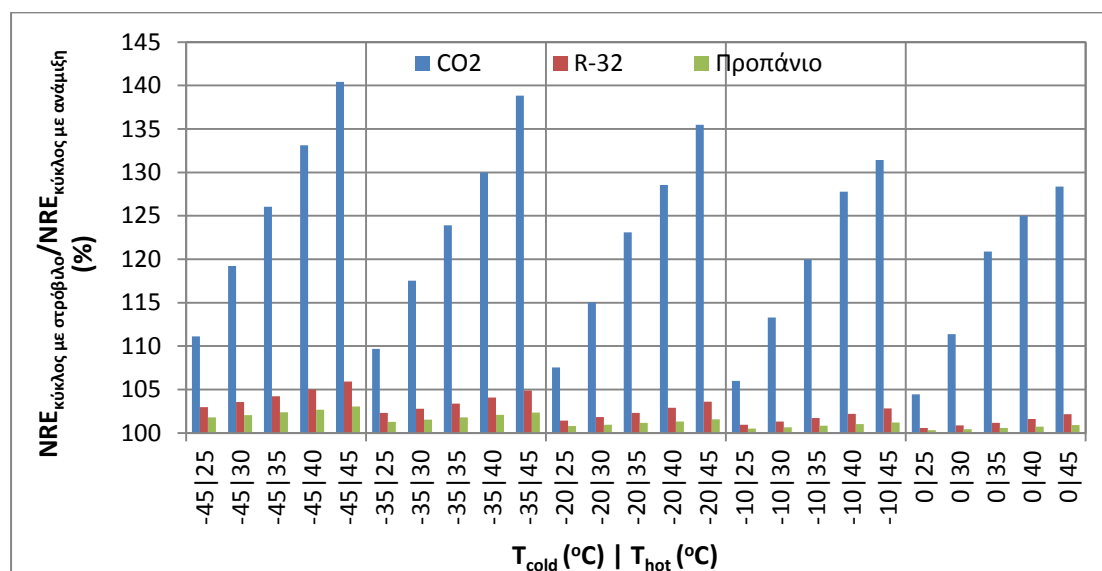


Διάγραμμα 6.6 Τιμές NRE στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με στρόβιλο

Όπως φαίνεται παραπάνω, και πάλι το προπάνιο εμφανίζει την καλύτερη συμπεριφορά, σε όλες τις συνθήκες που εξετάστηκαν, ενώ ακολουθεί το R-32 με ελαφρώς χειρότερες επιδόσεις. Το CO₂ εμφανίζει τους χαμηλότερους δείκτες NRE, ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις οι υπολογιζόμενες τιμές βρίσκονται κάτω από το 50% των αντίστοιχων τιμών του προπανίου.

Όπως και στη περίπτωση του COP, αξίζει να γίνει σύγκριση των τιμών NRE των δύο ψυκτικών διατάξεων. Είναι λογικό ο ψυκτικός κύκλος δύο βαθμίδων με ανάμιξη να παρουσιάζει μειονέκτημα σε σχέση με τον κύκλο μίας βαθμίδας, καθώς ένα μέρος

του διαθέσιμου ψυκτικού χρησιμοποιείται για την ενδιάμεση ψύξη του ατμού που συμπιέζεται και δεν οδηγείται στον εξατμιστήρα για παραγωγή χρήσιμου ψυκτικού φορτίου. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρείται, χαρακτηριστικά, στο Διάγραμμα 6.7.



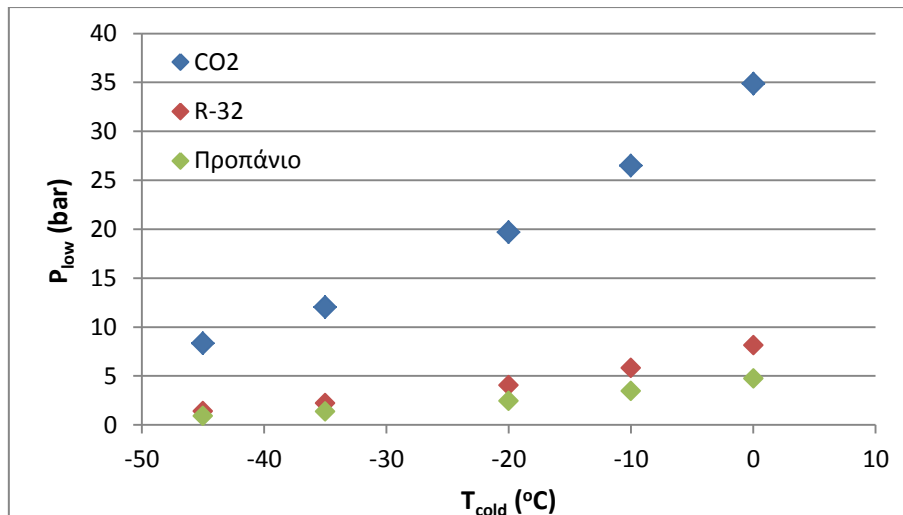
Διάγραμμα 6.7 Λόγος NRE του κύκλου μίας βαθμίδας με στρόβιλο προς το NRE του κύκλου δύο βαθμίδων με ανάμιξη

Το παραπάνω διάγραμμα δείχνει ότι, αν και ο κύκλος μίας βαθμίδας παρουσιάζει υψηλότερες τιμές NRE από τον κύκλο δύο βαθμίδων, οι διαφορές στην περίπτωση του CO₂ είναι σημαντικά μεγαλύτερες. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο σχετικά μεγάλο μέρος του CO₂ που χρησιμοποιείται για την ενδιάμεση ψύξη, αντί για την παραγωγή ψυκτικού φορτίου στον εξατμιστήρα, στην περίπτωση του ψυκτικού κύκλου δύο βαθμίδων.

6.3 Επίπεδα πιέσεων στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας

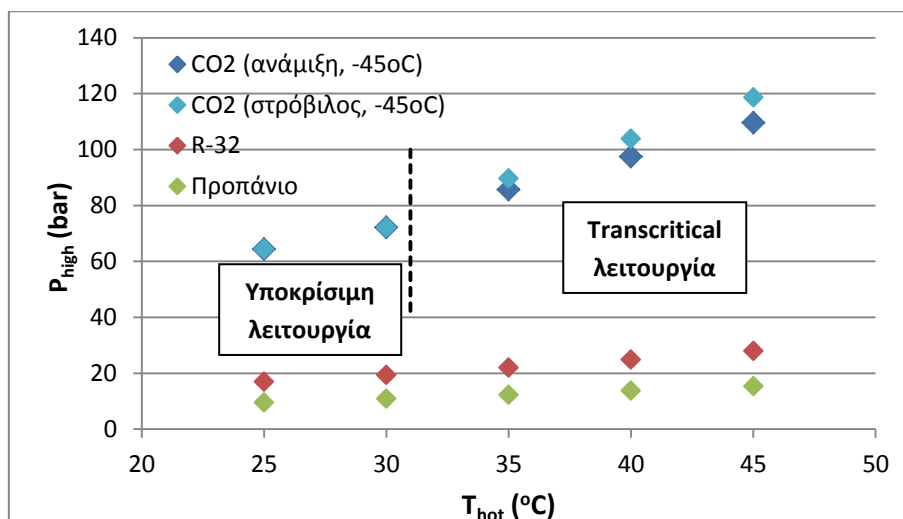
Εκτός από τους δείκτες COP και NRE, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της απόδοσης και της ψυκτικής ικανότητας ενός συστήματος ψύξης, μία παράμετρος που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι η πίεση λειτουργίας.

Η χαμηλή πίεση λειτουργίας του ψυκτικού κύκλου (P_{low}) καθορίζεται από το επιθυμητό επίπεδο ψύξης, καθώς ισούται με την τάση ατμών στη θερμοκρασία αυτή (T_{cold}). Στο Διάγραμμα 6.8 παρουσιάζεται η χαμηλή πίεση του κύκλου για τα τρία ψυκτικά μέσα που εξετάστηκαν.



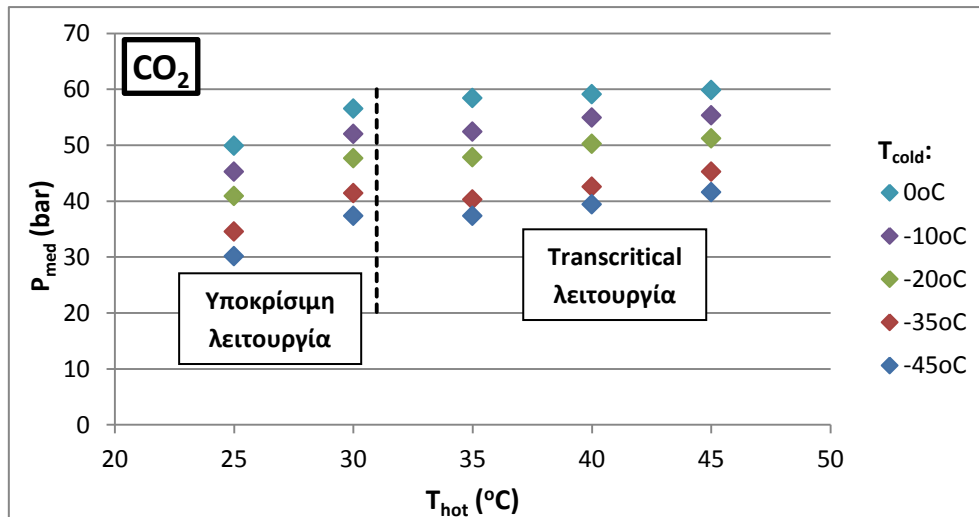
Διάγραμμα 6.8 Χαμηλή πίεση συναρτήσει στις χαμηλής θερμοκρασίας του κύκλου

Αντίστοιχα με τη χαμηλή πίεση, η υψηλή (P_{high}), στην περίπτωση της υποκρίσιμης λειτουργίας, καθορίζεται από την υψηλή θερμοκρασία του κύκλου (T_{hot}), ενώ στην transcritical λειτουργία με CO_2 , επιλέγεται με στόχο τη μεγιστοποίηση του COP. Στην τελευταία περίπτωση, η βέλτιστη τιμή υψηλής πίεσης εξαρτάται, εκτός από την υψηλή θερμοκρασία και τη διάταξη, και από τη χαμηλή θερμοκρασία του ψυκτικού κύκλου, σε πολύ μικρότερο βαθμό. Στο Διάγραμμα 6.9 παρουσιάζεται η εξάρτηση της υψηλής πίεσης από την υψηλή θερμοκρασία. Στους ψυκτικούς κύκλους με CO_2 αποτυπώνονται οι πιέσεις μόνο στην περίπτωση $T_{cold}=-45^{\circ}C$, αλλά οι τιμές είναι παραπλήσιες για όλες τις χαμηλές θερμοκρασίες που εξετάστηκαν.

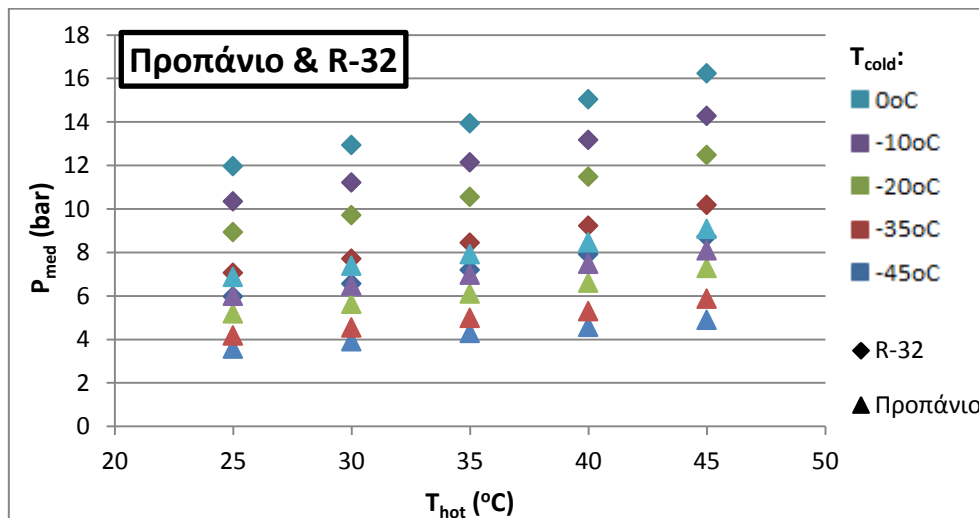


Διάγραμμα 6.9 Υψηλή πίεση συναρτήσει της υψηλής θερμοκρασίας των κύκλων, στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας

Τέλος, η μέση πίεση (P_{med}), στην περίπτωση του ψυκτικού κύκλου δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης, επιλέγεται και αυτή με στόχο τη μεγιστοποίηση του COP. Η βέλτιστη τιμή εξαρτάται, σε σημαντικό βαθμό, τόσο από την υψηλή, όσο και από τη χαμηλή θερμοκρασία του κύκλου, όπως φαίνεται στα Διαγράμματα 6.10 και 6.11 που ακολουθούν.



Διάγραμμα 6.10 Μέση πίεση συναρτήσει της υψηλής και της χαμηλής θερμοκρασίας του κύκλου δύο βαθμίδων με CO₂, στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας

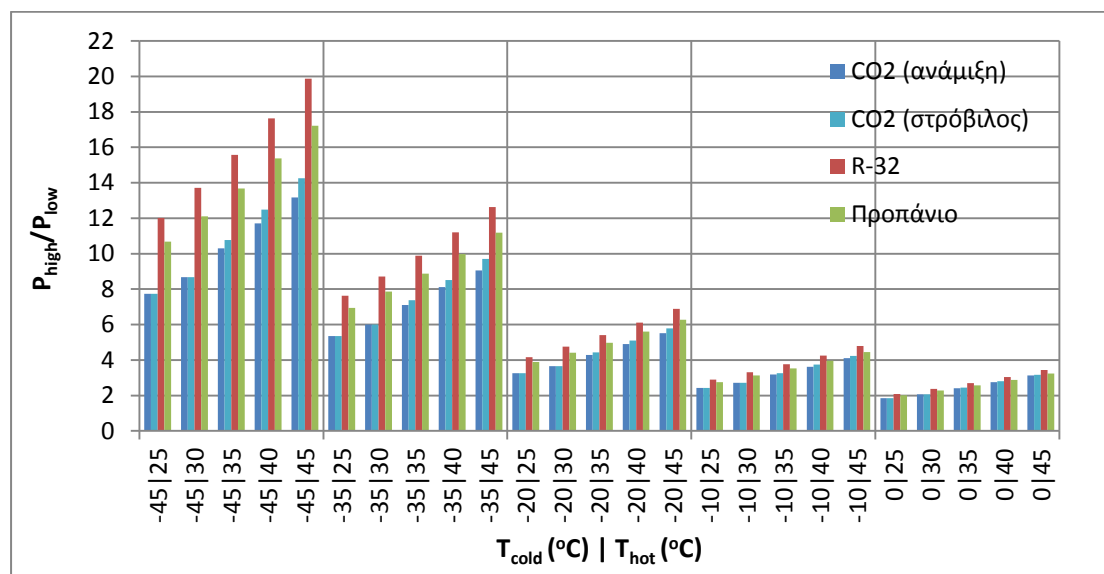


Διάγραμμα 6.11 Μέση πίεση συναρτήσει της υψηλής και της χαμηλής θερμοκρασίας του κύκλου δύο βαθμίδων με προπάνιο και R-32, στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας

Στα Διαγράμματα 6.8 έως 6.11 αξίζει να σχολιαστούν ορισμένα χαρακτηριστικά. Οι πιέσεις λειτουργίας του ψυκτικού κύκλου με CO₂ είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές των άλλων δύο ψυκτικών, ενώ, όσον αφορά την υψηλή πίεση, ο ψυκτικός κύκλος δύο βαθμίδων με ανάμιξη πλεονεκτεί ελαφρώς του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με στρόβιλο. Όσον αφορά τα άλλα δύο ψυκτικά μέσα, οι ψυκτικοί κύκλοι

με προπάνιο και R-32 λειτουργούν σε σημαντικά χαμηλότερες πιέσεις, με αυτόν του προπανίου να παρουσιάζει τις μικρότερες τιμές, ενώ μόνο για $T_{\text{cold}}=-45^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται πίεση στον εξατμιστήρα μικρότερη της ατμοσφαιρικής.

Εκτός από τις απόλυτες τιμές των πιέσεων, σε μία ψυκτική διάταξη, συνήθως ενδιαφερόμαστε και για τους λόγους συμπίεσης (compression pressure ratios). Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται ο λόγος $P_{\text{high}}/P_{\text{low}}$ των ψυκτικών κύκλων για τα τρία ψυκτικά μέσα.



Διάγραμμα 6.12 Λόγος συμπίεσης $P_{\text{high}}/P_{\text{low}}$ των ψυκτικών κύκλων, στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας

Όπως φαίνεται, οι ψυκτικοί κύκλοι με CO_2 , παρ' ότι λειτουργούν σε μεγαλύτερες τιμές πιέσεων, εμφανίζουν τους μικρότερους λόγους συμπίεσης, σε σχέση με τους κύκλους με προπάνιο και R-32, με τη διαφορά να είναι μεγαλύτερη στις μικρές τιμές χαμηλής θερμοκρασίας. Όσον αφορά τα δύο συμβατικά ψυκτικά, το προπάνιο παρουσιάζει χαμηλότερους λόγους συμπίεσης, σε σχέση με το R-32.

7 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε προσομοίωση του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση, με νερό ως ψυκτικό μέσο και μία σειρά από ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά, με διάφορα ανιόντα και κατιόντα ως μέσα απορρόφησης.

Από τα αποτελέσματα των ψυκτικών κύκλων μίας βαθμίδας, σε συνθήκες θερμοκρασίας γεννήτριας 100°C και εξατμιστήρα 10°C, προέκυψε ότι τα ιοντικά υγρά που αποτελούνται από κατιόν με μικρό μήκος ανθρακικής αλυσίδας και τα ανιόντα [Cl] και [DMP] εμφανίζουν τις καλύτερες τιμές συντελεστή λειτουργίας και λόγου ανακυκλοφορίας. Όσον αφορά την προοπτική αντικατάστασης του LiBr, διαπιστώθηκε ότι η χρήση ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών παρουσιάζει το πλεονέκτημα υψηλών τιμών COP, παραπλήσιων του συμβατικού απορροφητικού μέσου, υστερεί, όμως, στην περίπτωση του μεγέθους f. Λαμβάνοντας υπόψη την απουσία των μειονεκτημάτων που χαρακτηρίζουν το συμβατικό απορροφητικό μέσο και τις εξελίξεις στον τομέα των ιοντικών υγρών, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι έχουν δημιουργηθεί σημαντικές προσδοκίες για χρήση τους σε εφαρμογές ψύξης.

Η χρήση του κριτηρίου της G^E του εργαζόμενου συστήματος μπορεί να αξιολογηθεί για την προκαταρκτική επιλογή των απορροφητικών μέσων, ωστόσο, δεν φαίνεται να οδηγεί σε αξιόπιστα αποτελέσματα κατά τη σύγκριση ιοντικών υγρών με διαφορετικά ανιόντα. Αντίθετα, στην εργασία αυτή, διαπιστώθηκε σαφής συσχέτιση μεταξύ του συντελεστή λειτουργίας και του γινομένου του λόγου ανακυκλοφορίας με την ειδική θερμοχωρητικότητα του ισχυρού διαλύματος που εισέρχεται στη γεννήτρια, $f \cdot C_{p\text{strong}}$.

Η απόδοση του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με ιοντικό υγρό [DMIM]-[Cl] παρουσιάζει πολύ μικρή ευαισθησία σε μεταβολές της θερμοκρασίας της γεννήτριας, στο εύρος 90-130°C, γεγονός που περιορίζει τις δυνατότητες βελτίωσης του COP, μέσω αύξησης της θερμοκρασίας της προσφερόμενης θερμότητας. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις ψυκτικών κύκλων δύο βαθμίδων με σύνδεση σε σειρά και παράλληλη σύνδεση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χρήση τέτοιων διατάξεων μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική βελτίωση της απόδοσης, με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της γεννήτριας στους 120-160°C. Παρ' ότι η αύξηση του COP έφτασε το 60%, τα μειωμένα ψυκτικά φορτία ανά μονάδα παροχής εργαζόμενου μίγματος και ο πολύπλοκος σχεδιασμός του συστήματος είναι ζητήματα που πρέπει να ληφθούν υπόψη. Μεταξύ των δύο εναλλακτικών διατάξεων που εξετάστηκαν παρατηρήθηκαν πολύ μικρές διαφορές στην απόδοση.

Επιπλέον, στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε σύγκριση του CO₂ ως ψυκτικό μέσο κύκλων με συμπίεση ατμών, με δύο συμβατικά ψυκτικά, του προπανίου και του R-32, σε δύο διαφορετικές ψυκτικές διατάξεις.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο κύκλος με CO₂ παρουσιάζει 20-50% μικρότερες τιμές συντελεστή λειτουργίας, σε σχέση με τους κύκλους των συμβατικών μέσων, σε θερμοκρασίες απορρόφησης θερμότητας -45 έως 0°C και απόρριψης θερμότητας 25

έως 45°C, που μελετήθηκαν. Στις ίδιες συνθήκες, ο κύκλος με CO₂ παρουσίασε, επίσης, μικρότερες τιμές ψυκτικού φορτίου ανά μονάδα μαζικής παροχής εργαζόμενου μέσου.

Ο ψυκτικός κύκλος με CO₂ υστερεί και όσον αφορά τις λειτουργικές πιέσεις, οι οποίες είναι πολύ υψηλότερες εκείνων των συμβατικών ψυκτικών. Ωστόσο, ο ίδιος κύκλος παρουσιάζει μικρότερους λόγους συμπίεσης, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες απορρόφησης θερμότητας.

Τέλος, μεταξύ των δύο εναλλακτικών διατάξεων που εξετάστηκαν, η χρήση του κύκλου μίας βαθμίδας με στρόβιλο οδήγησε σε σημαντική βελτίωση των μεγεθών COP (μέχρι 14%) και NRE (μέχρι 40%), σε σχέση με τον κύκλο δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης, όταν χρησιμοποιήθηκε CO₂ ως ψυκτικό μέσο. Στην περίπτωση των συμβατικών ψυκτικών οι δύο ψυκτικές διατάξεις παρουσίασαν παρόμοιες αποδόσεις.

8 Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν μόνο ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά, ως απορροφητικά μέσα νερού. Εξαιτίας της μεγάλης τους ποικιλίας, θεωρείται βέβαιο ότι θα βρεθούν ακόμα πιο υποσχόμενα ιοντικά υγρά για εφαρμογή σε ψυκτικούς κύκλους με απορρόφηση.

Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος συνεισφοράς ομάδων των Ge et al. [20] για την πρόρρηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας των ιοντικών υγρών, διαπιστώθηκαν, ωστόσο, αποκλίσεις σε σχέση με πειραματικές τιμές. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να απαιτηθούν διορθώσεις των αποτελεσμάτων της μεθόδου. Προτείνεται, λοιπόν, η εξέταση εναλλακτικών μεθοδολογιών, όπως αυτής των Rostami et al. [19].

Όσον αφορά τους ψυκτικούς κύκλους με συμπίεση ατμών, η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες απορρόφησης θερμότητας μέχρι τους 0°C. Θα ήταν χρήσιμη η σύγκριση των ψυκτικών μέσων σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως αυτές που συναντώνται σε εφαρμογές κλιματισμού.

Επίσης, η αξιολόγηση των ψυκτικών κύκλων περιορίστηκε σε μεγέθη όπως το COP και το NRE, με αποτέλεσμα, τα πλεονεκτήματα της χρήσης CO₂ να μην αναδειχθούν στην παρούσα εργασία. Για το λόγο αυτό προτείνεται η εξέταση και άλλων παραμέτρων, όπως η ψυκτική ικανότητα ανά μονάδα ογκομετρικής παροχής ψυκτικού μέσου.

Μια ενδιαφέρουσα ιδέα, η οποία συνδυάζει τα δύο συστήματα που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή, είναι η μελέτη ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση με CO₂ ως ψυκτικό μέσο και ιοντικά υγρά ως απορροφητικό.

Τέλος, είναι αναμενόμενο μια προσομοίωση να μην αντικατοπτρίζει πλήρως όλες τις πτυχές της πραγματικής διεργασίας. Επομένως, θα ήταν ιδιαίτερα εποικοδομητική η προσπάθεια πειραματικής επιβεβαίωσης των αποτελεσμάτων της εργασίας, όπως και η διερεύνηση πρακτικών δυσκολιών κατά τη χρήση ιοντικών υγρών ή CO₂ σε ψυκτικές διατάξεις.

9 Σύμβολα

Λατινικοί χαρακτήρες

C_p	Ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση
f	Λόγος ανακυκλοφορίας
\hat{f}	Τάση διαφυγής
G	Ελεύθερη ενέργεια Gibbs
h	Ειδική ενθαλπία
M	Μοριακό βάρος
\dot{m}	Μαζική παροχή
N_{CH_2}	Αριθμός ομάδων $-CH_2-$ στο κατιόν του ιμιδαζολίου
P	Πίεση
Pe	Επίδραση Poynting
Q	Θερμικό φορτίο
R	Παγκόσμια σταθερά αερίων
T	Θερμοκρασία
V	Ειδικός όγκος
W	Μαζική συγκέντρωση απορροφητικού μέσου
\dot{W}	Μηχανικό έργο
x	Γραμμομοριακό κλάσμα στην υγρή φάση
y	Γραμμομοριακό κλάσμα στην αέρια φάση

Ελληνικοί χαρακτήρες

γ	Συντελεστής ενεργότητας
$\Delta_{\text{evap}}h$	Ειδική ενθαλπία εξάτμισης
$\Delta_{\text{mix}}h$	Ειδική ενθαλπία ανάμιξης
ρ	Πυκνότητα
Φ	Συντελεστής τάσης διαφυγής
ω	Ακεντρικός παράγοντας

Ακρωνύμια

COP	Συντελεστής λειτουργίας
GWP	Δυναμικό θέρμανσης του πλανήτη
NRE	Καθαρό ψυκτικό αποτέλεσμα
ODP	Δυναμικό μείωσης του όζοντος

Δείκτες

abs	Απορροφητής
Aspen	Τιμή από τη βιβλιοθήκη του Aspen Plus
b	Κανονικό σημείο βρασμού
c	Κρίσιμο σημείο
calc	Υπολογιζόμενη τιμή
cold	Χαμηλή θερμοκρασία ψυκτικού κύκλου
comp	Συμπιεστής
cond	Συμπυκνωτήρας
evap	Εξατμιστήρας
exp	Πειραματική τιμή
expander	Στρόβιλος
gen	Γεννήτρια
high	Υψηλή πίεση ψυκτικού κύκλου
hot	Υψηλή θερμοκρασία ψυκτικού κύκλου
IL	Ιοντικό υγρό
low	Χαμηλή πίεση ψυκτικού κύκλου
med	Μέση πίεση ψυκτικού κύκλου
NRTL	Τιμή από την εξίσωση NRTL
pump	Αντλία
r	Ανοιγμένη τιμή
strong	Ισχυρό διάλυμα
w	Νερό
weak	Ασθενές διάλυμα

Εκθέτες

E	Περίσσεια
L	Υγρή φάση
o	Ιδανικό αέριο
S	Κορεσμός
V	Αέρια φάση

10 Παράρτημα

10.1 Αναλυτική περιγραφή προσομοιώσεων ψυκτικών κύκλων

10.1.1 Ψυκτικός κύκλος με απορρόφηση μίας βαθμίδας

Σε πρώτο βήμα πραγματοποιείται ευθεία επίλυση του διαγράμματος ροής. Για τον λόγο αυτό, εισάγονται τα δεδομένα που απαιτούνται από το λογισμικό. Παρακάτω φαίνεται ένα παράδειγμα όσον αφορά τις πληροφορίες που πρέπει να εισαχθούν για την ευθεία επίλυση, μαζί με τυπικές τιμές τους:

- STRONG-I: Παροχή νερού (1 kmol/h), Παροχή απορροφητικού μέσου (0,5 kmol/h), Θερμοκρασία (35°C), Vapor fraction (0)
- PUMP: Αύξηση πίεσης (7 kPa)
- HEATX: Θερμοκρασιακή διαφορά ρευμάτων εξόδου (5 K), Πτώση πίεσης (0)
- GEN: Θερμοκρασία (100°C), Πτώση πίεσης (0)
- COND-1: Vapor fraction (1), Πτώση πίεσης (0)
- COND-2: Vapor fraction (0), Πτώση πίεσης (0)
- VALVE-1 και VALVE-2: Πτώση πίεσης (7 kPa)
- EVAP: Vapor fraction (1), Πτώση πίεσης (0)
- ABS: Θερμοκρασία εξόδου (35°C), Πτώση πίεσης (0)

Για την επιτυχή σύγκλιση των ρευμάτων του διαγράμματος ροής επιλέγεται η μέθοδος Broyden με επιθυμητή ανοχή (tolerance) 10^{-5} .

Επειδή ορισμένα στοιχεία δέχονται κοινά δεδομένα ως εισόδους, η προσομοίωση μπορεί να απλοποιηθεί ορίζοντας τις ακόλουθες δομές Transfer στην καρτέλα *Flowsheeting Options > Transfer*, που περιγράφεται στους Πίνακες 10.1 και 10.2.

1. Η πτώση πίεσης της VALVE-1 και της VALVE-2 ισούται με την αύξηση πίεσης της PUMP.
2. Η θερμοκρασία του ρεύματος εξόδου του ABS ισούται με τη θερμοκρασία του ρεύματος STRONG-I.

Με τον τρόπο αυτό ο αριθμός των δεδομένων εισόδου περιορίζεται, καθιστώντας την ανάλυση ευαισθησίας του συστήματος ευκολότερη.

Πίνακας 10.1 Δομή Transfer (T-1) για τον ορισμό της πτώσης πίεσης της VALVE-1 και της VALVE-2 από την αύξηση πίεσης της PUMP

From		To			
Block or stream variable		Type	Block-Var	Type	Block-Var
Type	Block-Var	Block	VALVE-1	Block	VALVE-2
Block	PUMP	Variable	P-DROP	Variable	P-DROP
Variable	DELP				

Πίνακας 10.2 Δομή Transfer (T-2) για τον ορισμό της θερμοκρασίας εξόδου του ABS από τη θερμοκρασία του STRONG-I

From		To	
Block or stream variable		Type	Block-Var
Type	Stream-Var	Block	ABS
Stream	STRONG-I	Variable	TEMP
Substream	MIXED		
Variable	TEMP		

Τελευταίο βήμα αποτελεί η εισαγωγή των προδιαγραφών σχεδιασμού, ώστε η επίλυση του διαγράμματος ροής να γίνεται με βάση τα δεδομένα εισόδου που επιθυμεί ο χρήστης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, ορίζονται οι θερμοκρασίες εξόδου του εξατμιστήρα και του συμπυκνωτήρα μέσω της παροχής του απορροφητικού μέσου στο ρεύμα STRONG-I και της αύξησης της πίεσης στην αντλία, αντίστοιχα. Οι προδιαγραφές σχεδιασμού εισάγονται στην καρτέλα *Flowsheeting Options > Design Specs* με τον τρόπο που παρουσιάζεται παρακάτω:

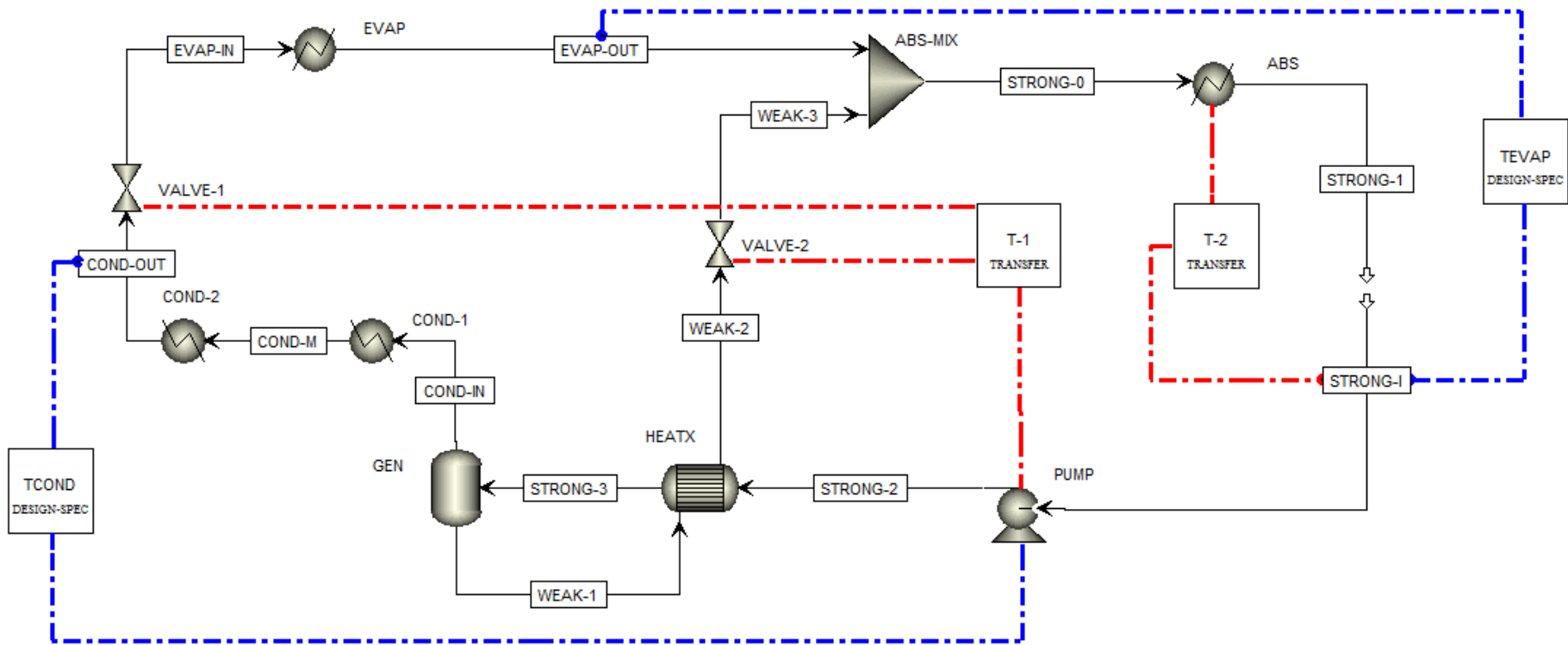
Πίνακας 10.3 Δομή Design Spec (TEVAP) για τον ορισμό της θερμοκρασίας του εξατμιστήρα μέσω της παροχής απορροφητικού μέσου στο ρεύμα STRONG-I

Define		Spec		Vary	
Variable	TEVAP	Spec	TEVAP	Type	Mole-Flow
Type	Stream-Var	Target	10	Stream	STRONG-I
Stream	EVAP-OUT	Tolerance	0,001	Substream	MIXED
Substream	MIXED			Component	IL
Variable	TEMP			Units	kmol/hr
Units	C			Lower	0,1
				Upper	1

Πίνακας 10.4 Δομή Design Spec (TCOND) για τον ορισμό της θερμοκρασίας του συμπυκνωτήρα μέσω της αύξησης της πίεσης στην αντλία

Define		Spec		Vary	
Variable	TCOND	Spec	TCOND	Type	Block-Var
Type	Stream-Var	Target	35	Block	PUMP
Stream	COND-OUT	Tolerance	0,001	Variable	DELP
Substream	MIXED			Units	kPa
Variable	TEMP			Lower	0,1
Units	C			Upper	10

Στην Εικόνα 10.1 της επόμενης σελίδας φαίνεται ένα αναλυτικό διάγραμμα ροής του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας, που περιέχει όλους τους τύπους συνδέσεων που περιγράφηκαν παραπάνω.



Εικόνα 10.1 Αναλυτικό διάγραμμα ροής του κύκλου ψύξης με απορρόφηση μίας βαθμίδας. Με κόκκινες γραμμές παρουσιάζονται οι συνδέσεις τύπου Transfer και με μπλε οι συνδέσεις τύπου Design Spec.

10.1.2 Ψυκτικός κύκλος με συμπίεση ατμών δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης

Αρχικά περιγράφεται ο ψυκτικός κύκλος όταν χρησιμοποιείται ψυκτήρας αερίου για την απομάκρυνση θερμότητας (transcritical λειτουργία). Όπως και προηγουμένως, σε πρώτη φάση πραγματοποιείται ευθεία επίλυση του διαγράμματος ροής. Παρακάτω φαίνεται ένα παράδειγμα όσον αφορά τις πληροφορίες που πρέπει να εισαχθούν για την ευθεία επίλυση, μαζί με τυπικές τιμές τους:

- SIN: Παροχή ψυκτικού (1 kg/min), Θερμοκρασία (-40°C), Vapor fraction (1)
- COMP-1: Πίεση εξόδου (40 bar), Ισεντροπικός βαθμός απόδοσης (0,75)
- COMP-2: Πίεση εξόδου (80 bar), Ισεντροπικός βαθμός απόδοσης (0,75)
- COOLER: Θερμοκρασία εξόδου (40°C), Πτώση πίεσης (0)
- VALVE-2: Πίεση εξόδου (40 bar)
- FLASH: Φορτίο (0), Πτώση πίεσης (0)
- VALVE-1: Πίεση εξόδου (10 bar)
- EVAP: Vapor fraction (1), Πτώση πίεσης (0)

Για την επιτυχή σύγκλιση των ρευμάτων του διαγράμματος ροής επιλέγεται η μέθοδος Broyden με επιθυμητή ανοχή (tolerance) 10^{-5} .

Το επόμενο βήμα αποτελεί την εισαγωγή συνδέσεων τύπου Transfer, ώστε να απλοποιηθεί η προσομοίωση. Σε αυτή την περίπτωση εισάγονται οι ακόλουθες δομές:

1. Η πίεση εξόδου της VALVE-1 ισούται με την πίεση του ρεύματος SIN.
2. Η πίεση εξόδου της VALVE-2 ισούται με την πίεση του ρεύματος S2.

Οι παραπάνω δομές, T-1 και T-2 είναι παρόμοιες. Για λόγους συντομίας, περιγράφεται αναλυτικά μόνο η πρώτη, στον Πίνακα 10.5.

Πίνακας 10.5 Δομή Transfer (T-1) για τον ορισμό της πίεσης εξόδου της VALVE-1 από την πίεση του ρεύματος SIN

From		To	
Block or stream variable		Type	Block-Var
Type	Stream-Var	Block	VALVE-1
Stream	SIN	Variable	P-OUT
Substream	MIXED		
Variable	PRES		

Στην περίπτωση που η απόρριψη θερμότητας γίνεται στην υποκρίσιμη περιοχή, ο ψυκτήρας αερίου αντικαθίσταται από έναν κλασσικό συμπυκνωτήρα. Έτσι, η υψηλή πίεση ορίζεται από το ρεύμα εξόδου του συμπυκνωτήρα. Συγκεκριμένα, οι προδιαγραφές που εισάγονται φαίνονται παρακάτω:

- COND: Θερμοκρασία εξόδου (40°C), Vapor fraction (0)

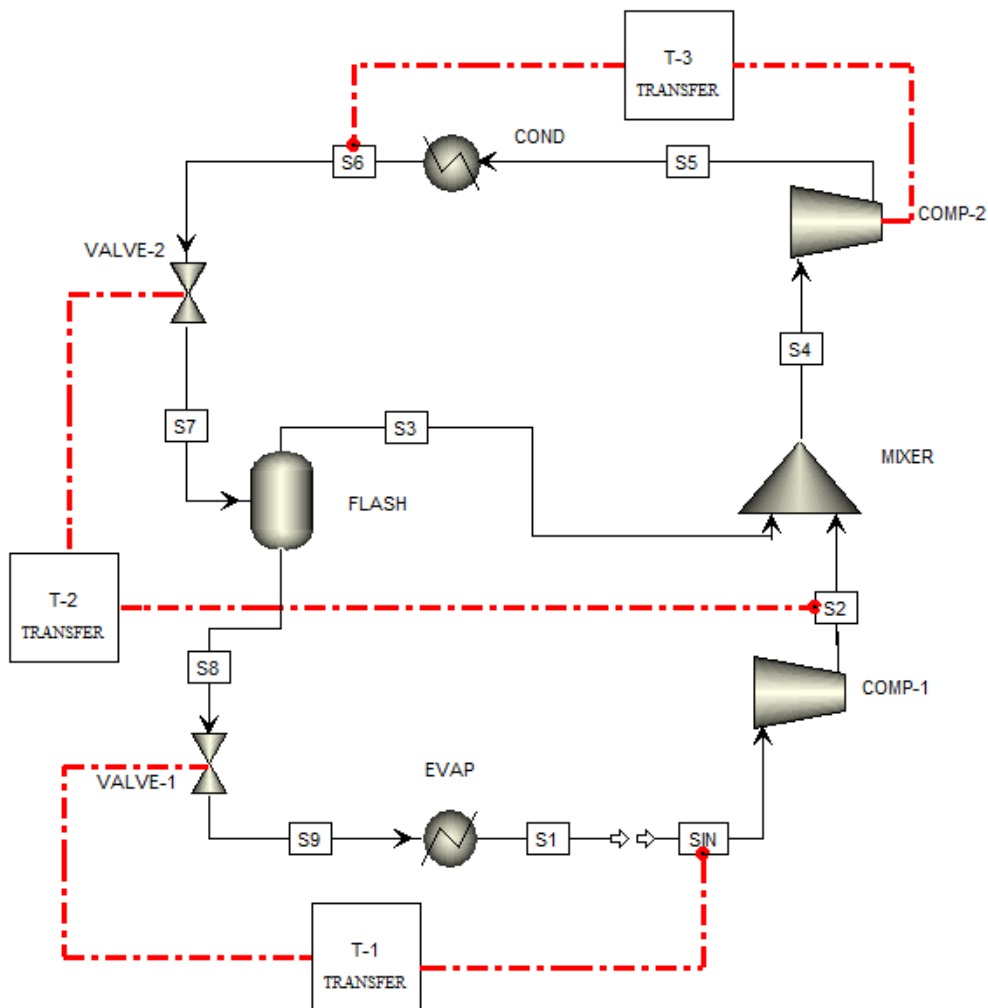
Επιπλέον, απαιτείται η προσθήκη της ακόλουθης δομής Transfer:

3. Η πίεση εξόδου του COMP-2 ισούται με την πίεση του ρεύματος S6.
 Η παραπάνω δομή (T-3) περιγράφεται αναλυτικά στον Πίνακα 10.6.

Πίνακας 10.6 Δομή Transfer (T-3) για τον ορισμό της πίεσης εξόδου του COMP-2 από την πίεση του ρεύματος S6

From		To	
Block or stream variable		Type	Block-Var
Type	Stream-Var	Block	COMP-2
Stream	S6	Variable	PRES
Substream	MIXED		
Variable	PRES		

Στην Εικόνα 10.2 φαίνεται ένα αναλυτικό διάγραμμα ροής του ψυκτικού κύκλου με χρήση συμπυκνωτήρα, που περιέχει τις τρεις συνδέσεις τύπου Transfer.



Εικόνα 10.2 Αναλυτικό διάγραμμα ροής του κύκλου ψύξης με συμπίεση ατμών δύο βαθμίδων με ανάμιξη και χρήση συμπυκνωτήρα

10.2 Εφαρμογή της μεθόδου συνεισφοράς ομάδων στα ιοντικά υγρά [C_nMIM]-[BF₄]

Σε αυτή την ενότητα γίνεται αναλυτική περιγραφή της μεθόδου συνεισφοράς ομάδων των Valderrama and Rojas [24] και Ge et al. [20] για την πρόρρηση της των ιδιοτήτων και της ειδικής θερμοχωρητικότητας των ιοντικών υγρών [C_nMIM]-[BF₄]. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι ομάδες από τις οποίες αποτελούνται όλα τα ιοντικά υγρά που εξετάστηκαν στην εργασία, καθώς και οι παράμετροι κάθε ομάδας.

Πίνακας 10.7 Διαμερισμός του [C_nMIM]-[BF₄] σύμφωνα με τη μέθοδο συνεισφοράς ομάδων

Ομάδα		Αριθμός ομάδων n	ΔT _c	ΔP _c	ΔV _c	ΔT _b	C _{pA}	C _{pB}	C _{pC}	C _{pD}
-CH ₃	No ring	2	0,0275	0,3031	66,81	23,58	19,5	-8,08E-03	1,53E-04	-9,67E-08
=CH-	Ring	3	0,0114	0,1693	42,55	26,73	-2,14	5,74E-02	-1,64E-06	-1,59E-08
>N- ή [>N<] ⁺	Ring	1	0,0063	0,0538	25,17	68,16	-31,1	2,27E-01	-3,20E-04	1,46E-07
-N= ή [>N=] ⁺	Ring	1	-0,0011	0,0559	42,15	57,55	8,83	-3,84E-03	4,35E-05	-2,60E-08
-CH ₂ -	No ring	N _{CH2}	0,0159	0,2165	57,11	22,88	-0,909	9,50E-02	-5,44E-05	1,19E-08
-B	No ring	1	0,0352	0,0348	22,45	-24,6	-71,235	2,11E-01		
-F	No ring	4	0,0228	0,2912	31,47	-0,03	26,5	-9,13E-02	1,91E-04	-1,03E-07
-P	No ring	0	-0,0084	0,1776	67,01	34,86	-72,87	2,87E-01		
-Cl	No ring	0	0,0188	0,3738	62,08	38,13	33,3	-9,63E-02	1,87E-04	-9,96E-08
-Br	No ring	0	0,0124	0,5799	76,6	66,86	28,6	-6,49E-02	1,36E-04	-7,45E-08
-O- ή [-O] ⁻	No ring	0	0,0051	0,13	15,61	22,42	25,5	-6,32E-02	1,11E-04	-5,48E-08
=O (others)	No ring	0	0,0273	0,2042	44,03	-10,5	6,82	1,96E-02	1,27E-05	-1,78E-08
-SO ₂	No ring	0	-0,0563	-0,0606	112,19	147,24	90,18	7,53E-03		
>C<	No ring	0	-0,0206	0,0539	21,78	18,25	-66,2	4,27E-01	-6,41E-04	3,01E-07

Ο υπολογισμός του κανονικού σημείου βρασμού, των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα των ιοντικών υγρών γίνεται από τις εξισώσεις (10.1).

$$\left[\begin{array}{l}
 T_b(K) = 198,2 + \sum n \cdot \Delta T_b \\
 T_c(K) = \frac{T_b}{A + B \sum n \cdot \Delta T_c - (\sum n \cdot \Delta T_c)^2} \\
 P_c(\text{bar}) = \frac{M}{(C + \sum n \cdot \Delta P_c)^2} \\
 V_c \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) = D + \sum n \cdot \Delta V_c \\
 \omega = \frac{(T_b - 43)(T_c - 43)}{(T_c - T_b)(0,7T_c - 43)} \log \left(\frac{P_c}{P_b} \right) - \frac{(T_c - 43)}{(T_c - T_b)} \log \left(\frac{P_c}{P_b} \right) + \log \left(\frac{P_c}{P_b} \right) - 1
 \end{array} \right] \quad (10.1)$$

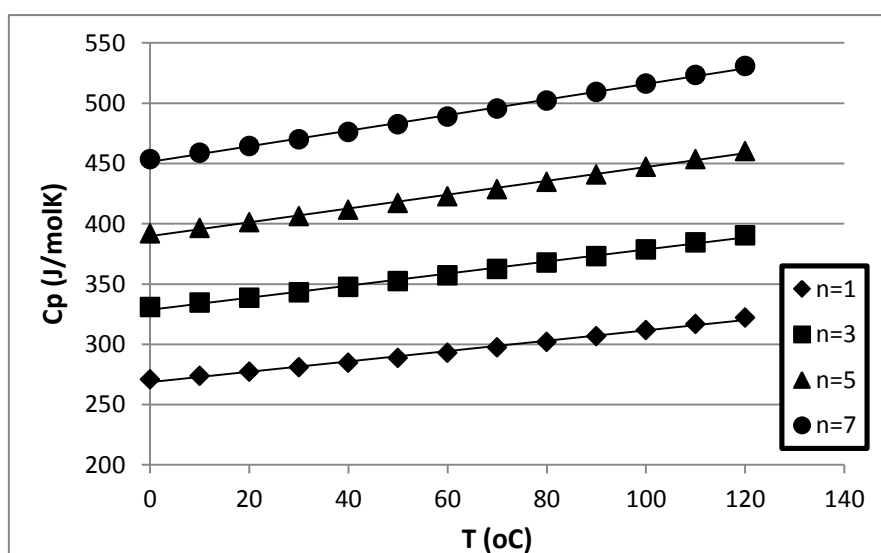
Στις παραπάνω εξισώσεις, M είναι το μοριακό βάρος του ιοντικού υγρού σε g/mol, $P_b=1,01325$ bar, $A=0,5703$, $B=1,0121$, $C=0,2573$ και $D=6,75$.

Ο υπολογισμός της ειδικής θερμοχωρητικότητας ιδανικού αερίου, C_p^0 και της ειδικής θερμοχωρητικότητας, C_p , σε J/mol/K γίνεται από τις εξισώσεις (10.2) και (10.3), αντίστοιχα.

$$C_p^0(T) = \left[\sum n \cdot C_{pA} - 37,93 \right] + \left[\sum n \cdot C_{pB} + 0,210 \right] T + \left[\sum n \cdot C_{pC} - 3,91 \cdot 10^{-4} \right] T^2 + \left[\sum n \cdot C_{pD} + 2,06 \cdot 10^{-7} \right] T^3 \quad (10.2)$$

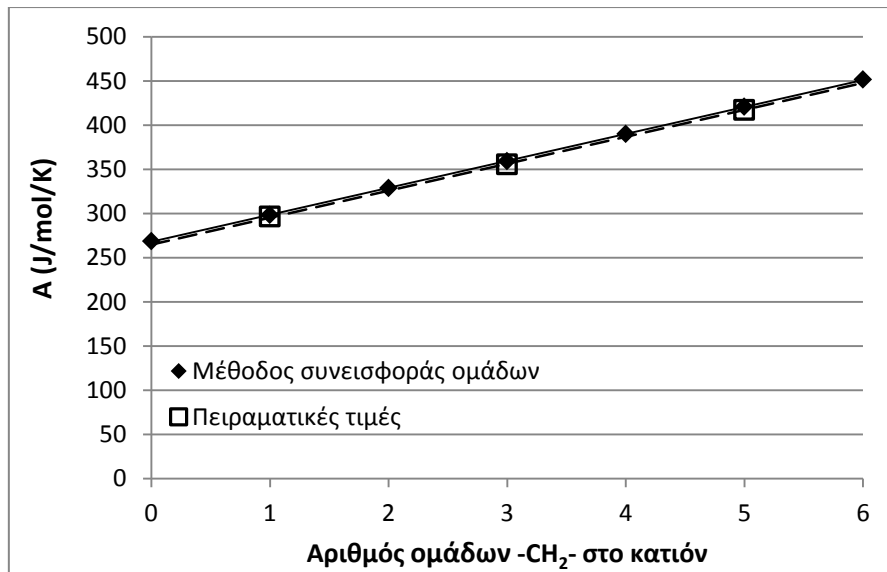
$$\frac{C_p(T) - C_p^0(T)}{R} = 1,586 + \frac{0,49}{1 - T_r} + \omega \left[4,2775 + \frac{6,3(1 - T_r)^{1/3}}{T_r} + \frac{0,4355}{1 - T_r} \right] \quad (10.3)$$

Με εφαρμογή των παραπάνω εξισώσεων προκύπτει η ειδική θερμοχωρητικότητα των ιοντικών υγρών $[C_nMIM]-[BF_4]$. Τα αποτελέσματα, για διάφορες τιμές του n φαίνονται στο Διάγραμμα 10.1.

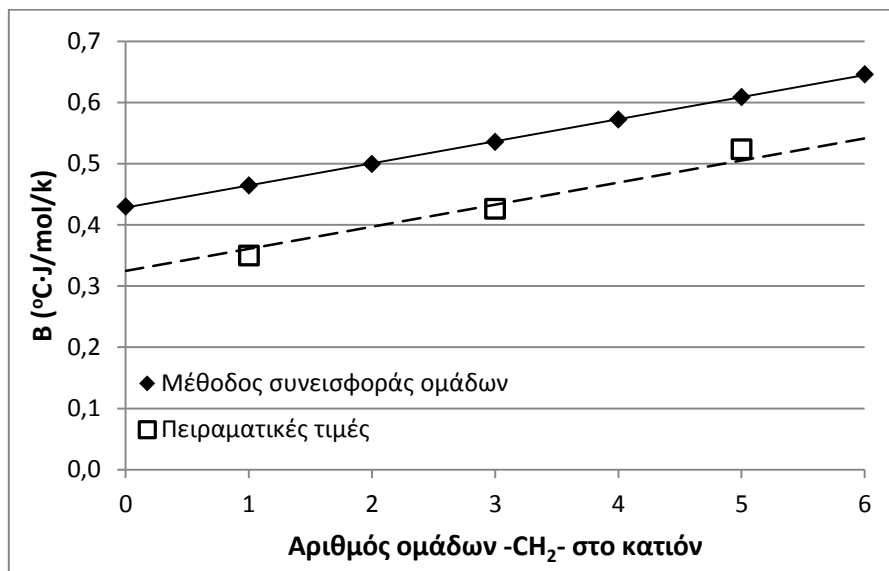


Διάγραμμα 10.1 Αποτελέσματα μεθόδου συνεισφοράς ομάδων για την πρόρρηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας των ιοντικών υγρών $[C_nMIM]-[BF_4]$ με $n=1, 3, 5, 7$

Θεωρώντας γραμμική την εξάρτηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας του ιοντικού υγρού από τη θερμοκρασία, έστω $C_p=A+B \cdot T$, οι σταθερές A και B αποτυπώνονται στα Διαγράμματα 10.2 και 10.3 που ακολουθούν. Στα ίδια διαγράμματα φαίνονται και οι πειραματικές τιμές από τους Sanmamed et al. [27]. Οι παρατηρούμενες διαφωνίες μεταξύ προβλεπόμενων και πειραματικών τιμών διορθώνονται με παράλληλη μετατόπιση των καμπύλων A και B (διακεκομμένες γραμμές). Με αυτή τη διόρθωση οι υπολογιζόμενες τιμές των συντελεστών παρουσιάζουν μέση απόκλιση από τις πειραματικές: 0,1%, για τη σταθερά A και 1,3% για τη σταθερά B.



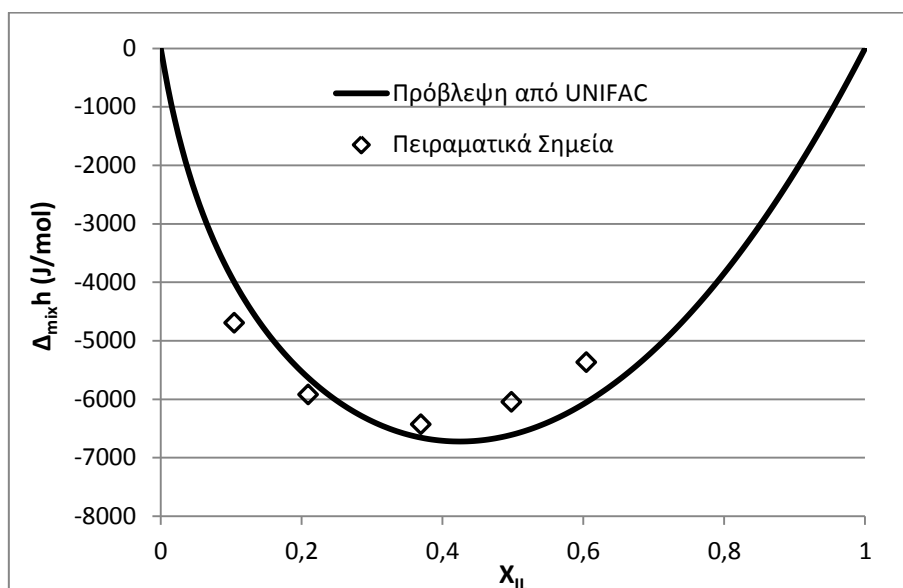
Διάγραμμα 10.2 Εξάρτηση της σταθεράς A από τον αριθμό των ομάδων -CH₂- του κατιόντος για τα ιοντικά υγρά [C_nMIM]-[BF₄]



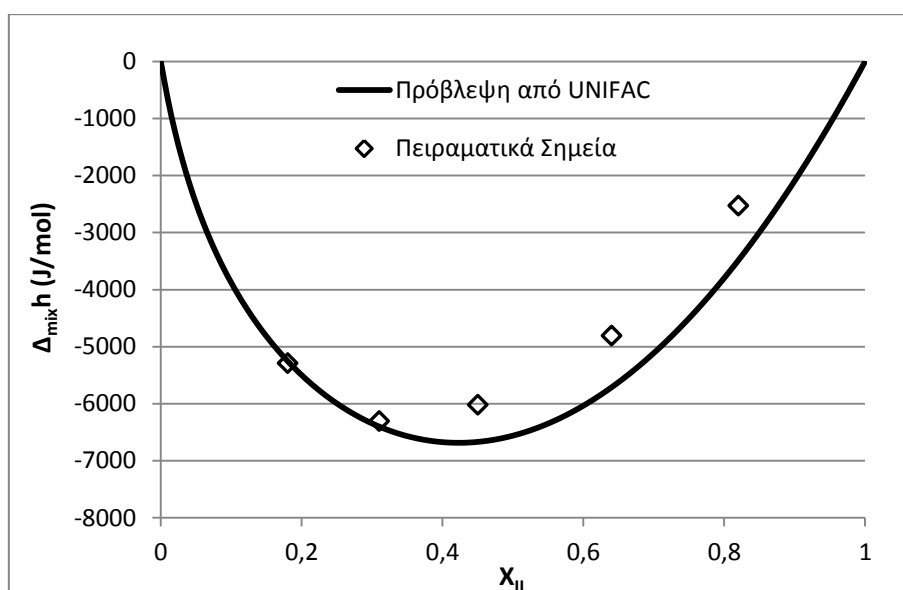
Διάγραμμα 10.3 Εξάρτηση της σταθεράς B από τον αριθμό των ομάδων -CH₂- του κατιόντος για το ιοντικό υγρό [C_nMIM]-[BF₄]

10.3 Σύγκριση πρόρρησης της ενθαλπίας ανάμιξης μιγμάτων H_2O /ιοντικού υγρού του μοντέλου UNIFAC με πειραματικά δεδομένα

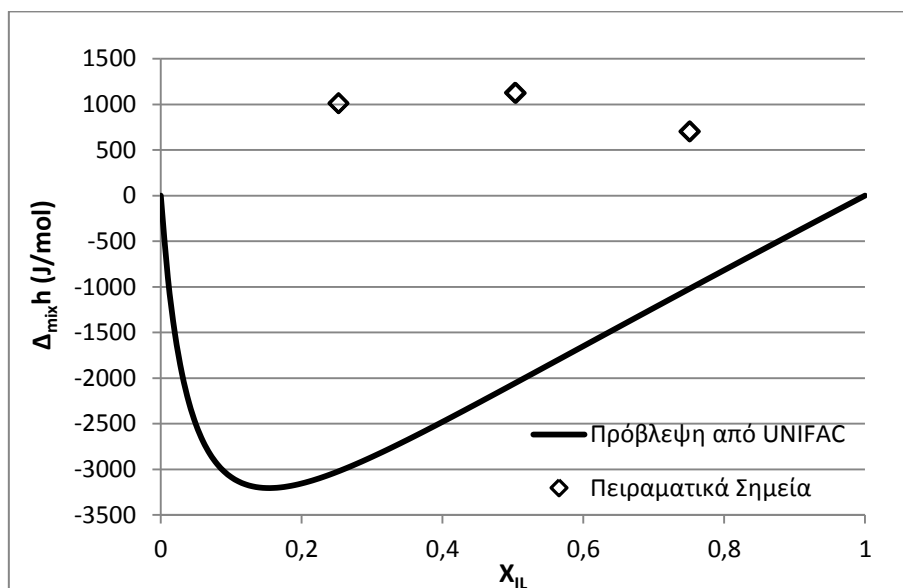
Στα παρακάτω διαγράμματα πραγματοποιείται σύγκριση της ενθαλπίας ανάμιξης μιγμάτων H_2O /ιοντικού υγρού, όπως αυτή προβλέπεται από το μοντέλο UNIFAC με αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις.



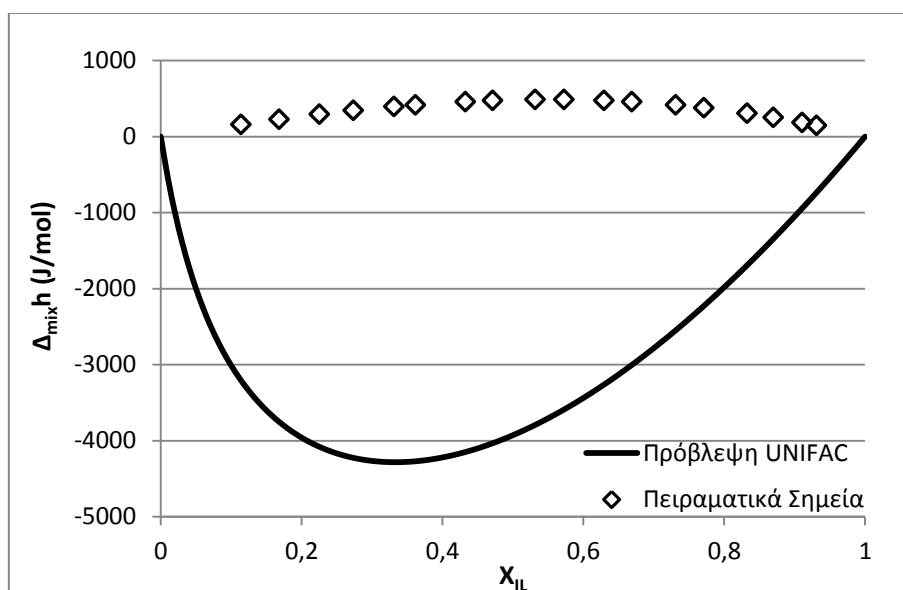
Διάγραμμα 10.4 Ενθαλπία ανάμιξης του συστήματος H_2O /[DMIM]-[DMP] τους 298,15 K [17]



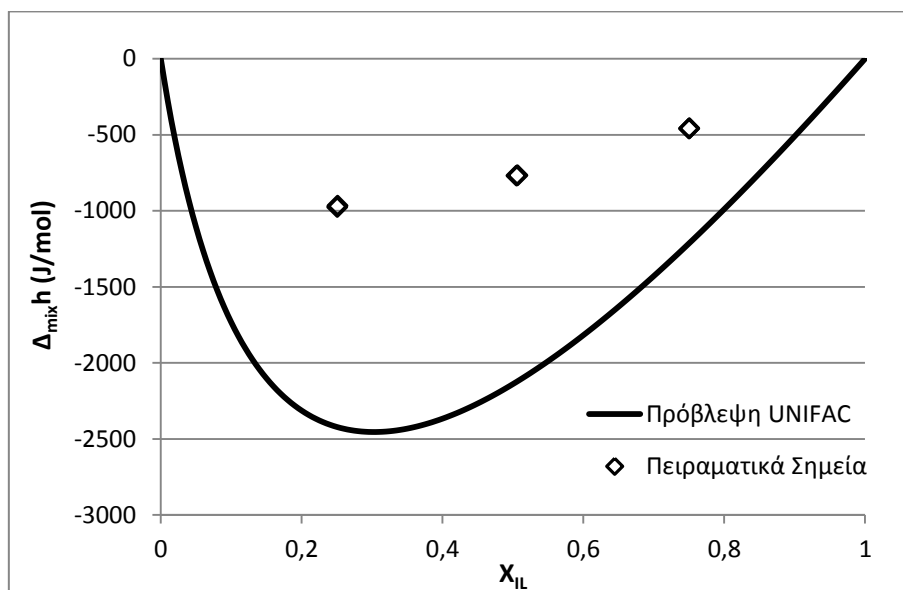
Διάγραμμα 10.5 Ενθαλπία ανάμιξης του συστήματος H_2O /[EMIM]-[DMP] στους 298,15 K [18]



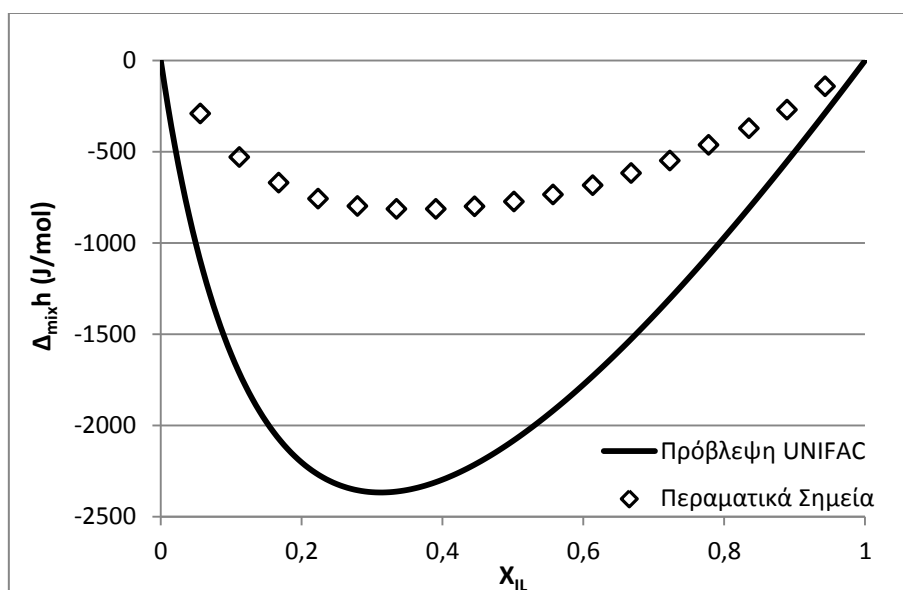
Διάγραμμα 10.6 Ενθαλπία ανάμιξης του συστήματος $H_2O/[EMIM]-[OTf]$ στους $313,13\text{ K}$ [30]



Διάγραμμα 10.7 Ενθαλπία ανάμιξης του συστήματος $H_2O/[EMIM]-[BF_4]$ στους $298,15\text{ K}$ [31]



Διάγραμμα 10.8 Ενθαλπία ανάμιξης του συστήματος $H_2O/[EMIM]-[EtSO_4]$ στους 313,14 K [30]



Διάγραμμα 10.9 Ενθαλπία ανάμιξης του συστήματος $H_2O/[EMIM]-[EtSO_4]$ στους 363,15 K [32]

10.4 Δεδομένα τάσης ατμών του νερού

Για την περιγραφή της τάσης ατμών του νερού γίνεται χρήση της εξίσωσης (10.4), η οποία προέκυψε από δεδομένα της βιβλιοθήκης του Aspen Plus, για το θερμοκρασιακό εύρος 0-200°C. Στην εξίσωση αυτή η θερμοκρασία, T, είναι σε °C και η τάση ατμών, P_w^S , σε kPa.

$$\log P_w^S = 7,068663 - \frac{1656,693}{227,2114 + T} \quad (10.4)$$

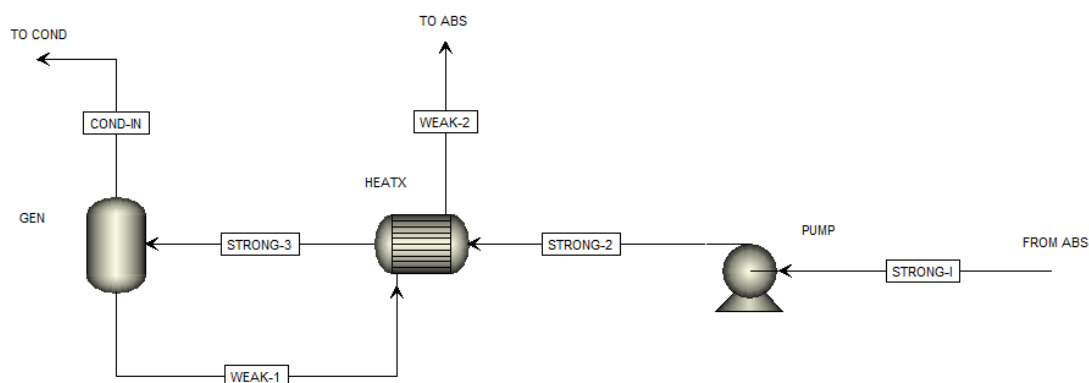
Στον Πίνακα 10.8 φαίνονται οι τιμές της τάσης ατμών του νερού από τη βιβλιοθήκη του Aspen Plus και οι υπολογιζόμενες τιμές από την εξίσωση (10.4).

Πίνακας 10.8 Δεδομένα τάσης ατμών του νερού

T (°C)	$P_{w,Aspen}^S$ (kPa)	$P_{w,calc}^S$ (kPa)	Απόκλιση (%)	T (°C)	$P_{w,Aspen}^S$ (kPa)	$P_{w,calc}^S$ (kPa)	Απόκλιση (%)
0	0,610	0,599	-1,86	104	116,585	116,612	0,02
4	0,813	0,801	-1,47	108	133,776	133,792	0,01
8	1,072	1,060	-1,14	112	153,002	153,006	0,00
12	1,402	1,390	-0,87	116	174,443	174,433	-0,01
16	1,818	1,807	-0,64	120	198,285	198,262	-0,01
20	2,339	2,329	-0,45	124	224,726	224,689	-0,02
24	2,986	2,977	-0,29	128	253,971	253,922	-0,02
28	3,784	3,778	-0,17	132	286,238	286,178	-0,02
32	4,761	4,758	-0,07	136	321,751	321,682	-0,02
36	5,949	5,950	0,01	140	360,745	360,672	-0,02
40	7,386	7,391	0,07	144	403,465	403,391	-0,02
44	9,114	9,124	0,11	148	450,165	450,095	-0,02
48	11,177	11,193	0,14	152	501,107	501,047	-0,01
52	13,630	13,652	0,16	156	556,565	556,520	-0,01
56	16,530	16,557	0,17	160	616,819	616,794	0,00
60	19,940	19,974	0,17	164	682,161	682,161	0,00
64	23,932	23,971	0,16	168	752,890	752,918	0,00
68	28,583	28,627	0,16	172	829,317	829,372	0,01
72	33,976	34,025	0,14	176	911,758	911,839	0,01
76	40,205	40,257	0,13	180	1000,541	1000,640	0,01
80	47,368	47,422	0,11	184	1096,001	1096,106	0,01
84	55,574	55,628	0,10	188	1198,483	1198,574	0,01
88	64,937	64,990	0,08	192	1308,341	1308,387	0,00
92	75,583	75,632	0,07	196	1425,935	1425,896	0,00
96	87,644	87,687	0,05	200	1551,638	1551,459	-0,01
100	101,261	101,297	0,04				

10.5 Ενεργειακοί υπολογισμοί ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με σύστημα H₂O/LiBr που πραγματοποιήθηκαν εξωτερικά του Aspen Plus

Στην ενότητα αυτή περιγράφονται οι υπολογισμοί του φορτίου της γεννήτριας, του απορροφητή και του εναλλάκτη προθέρμανσης και του έργου της αντλίας στην περίπτωση του ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με απορροφητικό μέσο LiBr. Οι υπολογισμοί αυτοί πραγματοποιήθηκαν εκτός του Aspen Plus και βασίζονται στις ιδιότητες του υδατικού διαλύματος LiBr που αναλύθηκαν στην Ενότητα 3.3.1. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται το τμήμα του ψυκτικού κύκλου στο οποίο έγιναν οι ενεργειακοί υπολογισμοί που θα περιγραφούν.



Εικόνα 10.3 Τμήμα ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση μίας βαθμίδας στο οποίο οι ενεργειακοί υπολογισμοί έγιναν εκτός του Aspen Plus

Για τους υπολογισμούς θερμικών φορτίων της γεννήτριας και του εναλλάκτη θερμότητας έγινε χρήση των αντίστοιχων ισοζυγίων ενέργειας (εξισώσεις 10.5 και 10.6), καθώς και της προδιαγραφής του εναλλάκτη (εξίσωση 10.7).

$$\dot{m}_{\text{STRONG-3}} \cdot h_{\text{STRONG-3}} + Q_{\text{gen}} = \dot{m}_{\text{WEAK-1}} \cdot h_{\text{WEAK-1}} + \dot{m}_{\text{COND-IN}} \cdot h_{\text{COND-IN}} \quad (10.5)$$

$$Q_{\text{heatx}} = \dot{m}_{\text{STRONG-2}} \cdot (h_{\text{STRONG-3}} - h_{\text{STRONG-2}}) = \dot{m}_{\text{WEAK-1}} \cdot (h_{\text{WEAK-1}} - h_{\text{WEAK-2}}) \quad (10.6)$$

$$T_{\text{WEAK-2}} = T_{\text{STRONG-3}} + 5 \text{ K} \quad (10.7)$$

Από το ολικό ισοζύγιο ενέργειας του ψυκτικού κύκλου (εξίσωση 10.8) υπολογίστηκε το φορτίο του απορροφητή.

$$Q_{\text{gen}} + Q_{\text{evap}} + \dot{W}_{\text{pump}} \cong Q_{\text{gen}} + Q_{\text{evap}} = |Q_{\text{abs}}| + |Q_{\text{cond}}| \quad (10.8)$$

Τέλος, το καθαρό έργο της αντλίας εκτιμήθηκε με χρήση της εξίσωσης (10.9).

$$\dot{W}_{\text{pump}} = \frac{\dot{m}_{\text{STRONG-1}}}{\rho_{\text{STRONG-1}}} \cdot (P_{\text{STRONG-2}} - P_{\text{STRONG-1}}) \quad (10.9)$$

Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από την προσομοίωση αφορούν τις παροχές, τις συστάσεις και τις πιέσεις των ρευμάτων, καθώς και τα φορτία του εξατμιστήρα και του συμπυκνωτήρα. Στον Πίνακα 10.9 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών. Τα κελία με σκίαση περιέχουν τα δεδομένα που υπολογίστηκαν εξωτερικά.

Πίνακας 10.9 Αποτελέσματα ενεργειακών υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν εκτός του Aspen Plus

Ρεύμα	\dot{m} (kg/h)	T (°C)	P (kPa)	W_{LiBr} (%)	h (kJ/kg)	ρ (kg/m ³)
STRONG-1	37,8276	35,00	1,2281	52,4	75,6	1565
STRONG-2	37,8276	35,00	5,6267	52,4	75,6	1565
STRONG-3	37,8276	58,25	5,6267	52,4	125,2	-
WEAK-1	29,4414	100,00	5,6267	67,3	265,0	-
WEAK-2	29,4414	63,25	5,6267	67,3	201,2	-
COND-IN	8,3862	100,00	5,6267	0,0	2675,9*	-

Στοιχείο	Φορτίο (kJ/h)
GEN	25507
HEATX	1878
PUMP	0,106
ABS	-24004
COND	-21397
EVAP	19894

* $h_{COND-IN} = h(T = 100^{\circ}C, W = 0\%) + \Delta_{evap}h_{100^{\circ}C} = 419,0 \text{ kJ/kg} + 2256,9 \text{ kJ/kg}$

10.6 Αποτελέσματα προσομοιώσεων ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση μίας βαθμίδας με συστήματα H₂O/ιοντικό υγρό

Ο Πίνακας 10.10 περιέχει αναλυτικά τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων των ψυκτικών κύκλων με απορρόφηση μίας βαθμίδας με εργαζόμενα συστήματα H₂O/ιοντικό υγρό, στις συνθήκες του σεναρίου αναφοράς.

Πίνακας 10.10 Αποτελέσματα προσομοιώσεων ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας με εργαζόμενα συστήματα H₂O/ιοντικό υγρό στο σενάριο αναφοράς

Ανιόν	Κατιόν	G ^E _{min} @100°C (kJ/mol)	W _{strong} (g/g)	W _{weak} (g/g)	Cp ^{strong} @35°C (J/g/K)	Q _{evap} (cal/s)	Δ _{mix} h=0		Δ _{mix} h από UNIFAC		Μείωση COP (%)	f	f·Cp ^{strong} @35°C (J/g/K)
							Q _{gen} (cal/s)	COP	Q _{gen} (cal/s)	COP			
DMP	DMIM	-4,628	0,814	0,932	2,21	1928	2408	0,801	2680	0,719	-10,1	7,910	17,49
	EMIM	-4,507	0,826	0,937	2,21	1940	2454	0,791	2732	0,710	-10,2	8,375	18,53
	PMIM	-4,370	0,837	0,943	2,21	1955	2506	0,780	2790	0,701	-10,2	8,882	19,65
	BMIM	-4,227	0,847	0,948	2,21	1970	2561	0,769	2853	0,691	-10,2	9,427	20,84
	HMIM	-3,943	0,866	0,957	2,21	2003	2680	0,747	2990	0,670	-10,4	10,596	23,40
Cl	DMIM	-4,557	0,768	0,898	2,25	1772	2172	0,816	2395	0,740	-9,3	6,889	15,48
	EMIM	-4,422	0,789	0,910	2,24	1785	2224	0,803	2454	0,727	-9,4	7,504	16,79
	PMIM	-4,278	0,807	0,920	2,23	1800	2279	0,790	2519	0,714	-9,6	8,155	18,17
	BMIM	-4,131	0,823	0,928	2,22	1814	2338	0,776	2587	0,701	-9,6	8,840	19,61
	HMIM	-3,843	0,851	0,942	2,20	1846	2465	0,749	2737	0,674	-9,9	10,278	22,64
EtSO ₄	DMIM	-1,503	0,919	0,984	1,80	2312	3240	0,714	3463	0,668	-6,4	15,163	27,33
	EMIM	-1,353	0,929	0,986	1,82	2321	3387	0,685	3612	0,643	-6,2	17,229	31,32
	PMIM	-1,201	0,938	0,988	1,83	2328	3557	0,654	3782	0,616	-5,9	19,659	36,02
	BMIM	-1,055	0,946	0,990	1,85	2333	3747	0,623	3973	0,587	-5,7	22,429	41,41
	HMIM	-0,791	0,958	0,992	1,87	2337	4195	0,557	4419	0,529	-5,1	28,948	54,22

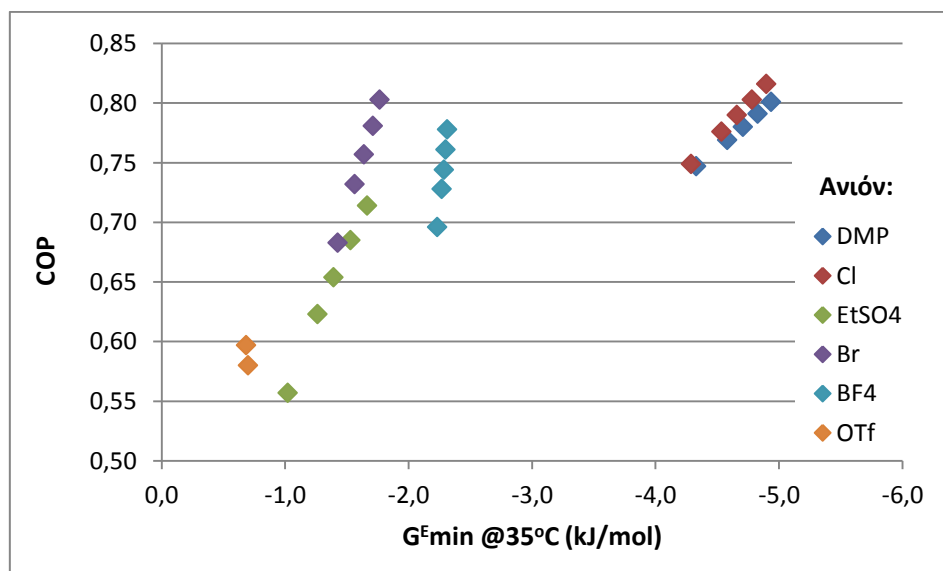
Πίνακας 10.10 (συνέχεια)

							$\Delta_{\text{mix}h=0}$		$\Delta_{\text{mix}h}$ από UNIFAC				
Ανιόν	Κατιόν	G^E_{min} @100°C (kJ/mol)	W_{strong} (g/g)	W_{weak} (g/g)	$C_{p_{\text{strong}}}$ @35°C (J/g/K)	Q_{evap} (cal/s)	Q_{gen} (cal/s)	COP	Q_{gen} (cal/s)	COP	Μείωση COP (%)	f	$f \cdot C_{p_{\text{strong}}}$ @35°C (J/g/K)
Br	DMIM	-1,526	0,890	0,981	1,57	2379	2961	0,803	3216	0,739	-8,0	10,857	17,06
	EMIM	-1,489	0,901	0,982	1,61	2374	3038	0,781	3282	0,723	-7,4	12,048	19,34
	PMIM	-1,423	0,911	0,984	1,63	2366	3126	0,757	3363	0,704	-7,0	13,514	22,07
	BMIM	-1,352	0,921	0,986	1,66	2357	3221	0,732	3456	0,682	-6,8	15,142	25,10
	HMIM	-1,216	0,935	0,988	1,70	2341	3428	0,683	3659	0,640	-6,3	18,702	31,84
BF ₄	DMIM	-1,936	0,883	0,972	1,82	2224	2857	0,778	3200	0,695	-10,7	10,865	19,74
	EMIM	-1,930	0,892	0,974	1,84	2210	2905	0,761	3247	0,681	-10,5	11,854	21,81
	PMIM	-1,918	0,900	0,976	1,86	2201	2958	0,744	3298	0,667	-10,3	12,843	23,91
	BMIM	-1,902	0,907	0,977	1,88	2194	3015	0,728	3355	0,654	-10,1	13,839	26,03
	HMIM	-1,861	0,918	0,980	1,91	2187	3140	0,696	3480	0,628	-9,8	15,859	30,36
OTf	DMIM	-0,353	0,962	0,993	1,47	2357	3948	0,597	4180	0,564	-5,6	31,644	46,47
	EMIM	-0,381	0,963	0,994	1,51	2361	4068	0,580	4296	0,549	-5,3	32,802	49,69

10.7 Εξέταση εναλλακτικών δεικτών για την αξιολόγηση των ιοντικών υγρών ως απορροφητικά μέσα

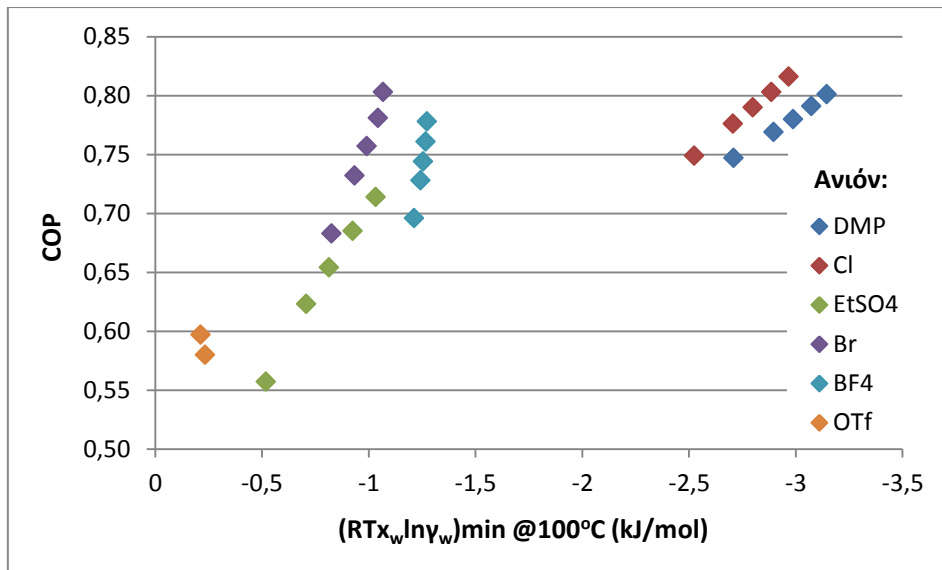
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη διερεύνηση διαφόρων παραμέτρων (εκτός των $G^E_{\min} @ 100^\circ\text{C}$, f και $f \cdot C_{p_{\text{strong}}}$, που εξετάστηκαν λεπτομερώς στην Ενότητα 5.2.3) για χρήση ως δείκτες καταλληλότητας των ιοντικών υγρών ως απορροφητικά μέσα νερού σε ψυκτικούς κύκλους. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η εξάρτηση της τιμής COP του κύκλου από την εκάστοτε παράμετρο.

Αρχικά εξετάζεται η χρήση της ελάχιστης τιμής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του εργαζόμενου συστήματος, υπολογισμένης, αυτή τη φορά, στους 35°C , τυπική θερμοκρασία λειτουργίας του απορροφητή. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 10.10, η εικόνα που παρατηρείται είναι αντίστοιχη με τη χρήση του ίδιου μεγέθους στη θερμοκρασία λειτουργίας της γεννήτριας.



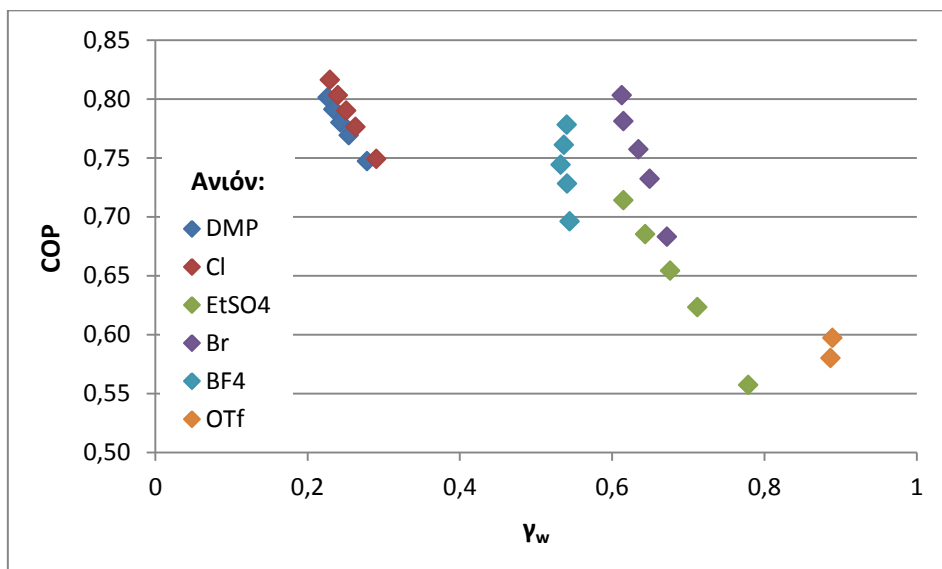
Διάγραμμα 10.10 Εξάρτηση του COP από την G^E_{\min} του συστήματος στους 35°C

Η τιμή της παραμέτρου G^E εξαρτάται από τους συντελεστές ενεργότητας του νερού και του ιοντικού υγρού. Όπως εξηγήθηκε στην Ενότητα 2.4.2, ο συντελεστής ενεργότητας του απορροφητικού μέσου δεν μπορεί να αποδοθεί σωστά από το θερμοδυναμικό μοντέλο, εξαιτίας της αμελητέας τάσης ατμών του. Έτσι, εξετάζεται η χρήση της παράστασης $R \cdot T \cdot x_w \cdot \ln \gamma_w$, του ενός, δηλαδή, από τους δύο όρους της G^E , του οποίου η τιμή αποδίδεται σωστά. Στο Διάγραμμα 10.11 φαίνεται η εξάρτηση του COP από την ελάχιστη τιμή του μεγέθους αυτού, υπολογισμένου στους 100°C . Δεν παρατηρείται ιδιαίτερη διαφορά στη συμπεριφορά, σε σχέση με τη χρήση της G^E_{\min} .



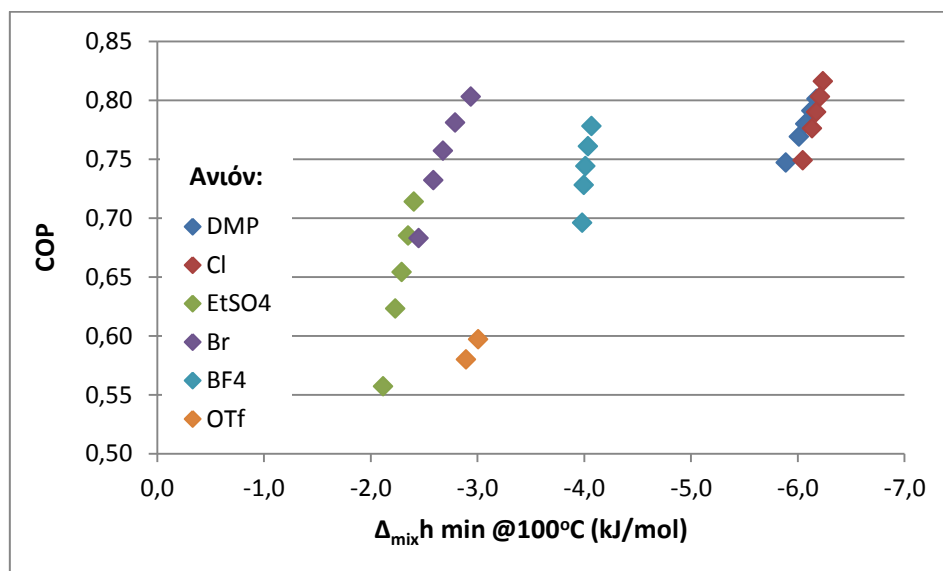
Διάγραμμα 10.11 Εξάρτηση του COP από την ελάχιστη τιμή της παράστασης $RTx_w \ln \gamma_w$, υπολογισμένης στους 100°C

Μία εναλλακτική επιλογή αποτελεί η τιμή του συντελεστή ενεργότητας του νερού, γ_w (ο οποίος αποτελεί μέτρο της απόκλισης από την ιδανικότητα του συστήματος), υπολογισμένου στην σύσταση στην οποία παρατηρείται η ελάχιστη τιμή της περίσσειας της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, στη θερμοκρασία των 100°C . Η χρήση αυτού του μεγέθους παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 10.12. Όμοια με τις προηγούμενες περιπτώσεις, δεν παρατηρείται σαφής εξάρτηση μεταξύ του δείκτη αυτού και της απόδοσης του ψυκτικού κύκλου.



Διάγραμμα 10.12 Εξάρτηση του COP από το συντελεστή ενεργότητας του νερού, υπολογισμένου στη σύσταση στην οποία παρατηρείται η ελάχιστη τιμή της $G^E @ 100^\circ\text{C}$

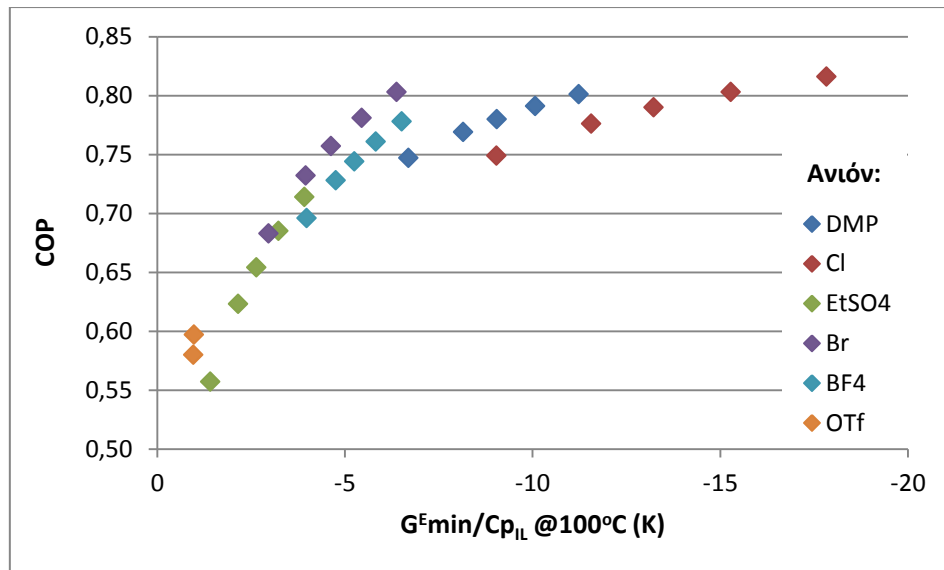
Μια διαφορετική προσέγγιση αποτελεί η αξιοποίηση της ενθαλπίας ανάμιξης του μίγματος αντί της περίσσειας της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Στο Διάγραμμα 10.13 παρουσιάζεται η εξάρτηση του COP από την ελάχιστη τιμή της $\Delta_{\text{mix}}h$ του εργαζόμενου ζεύγους, υπολογισμένης στους 100°C.



Διάγραμμα 10.13 Εξάρτηση του COP από την ελάχιστη τιμή της $\Delta_{\text{mix}}h$ του συστήματος στους 100°C

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, δεν παρατηρείται κάποια συσχέτιση μεταξύ των δύο μεγεθών. Επιπλέον, πρέπει να σχολιαστεί ότι, όπως ελέγχθηκε σε προηγούμενη ενότητα, οι υπολογιζόμενες από το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIFAC τιμές της ενθαλπίας ανάμιξης, κατά κύριο λόγο, δεν συμφωνούν με τις διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις.

Στην Ενότητα 5.2.3 διαπιστώθηκε ότι ένα ολοκληρωμένο κριτήριο πρέπει να λαμβάνει υπόψη, εκτός από την ισορροπία φάσεων και την ειδική θερμοχωρητικότητα του εργαζόμενου συστήματος. Έτσι, η τελευταία παράμετρος που εξετάζεται είναι το πηλίκο της ελάχιστης τιμής της G^E προς την ειδική θερμοχωρητικότητα του ιοντικού υγρού, εκφρασμένης σε μονάδες J/mol/K. Το μέγεθος αυτό, το οποίο παρουσιάζει μονάδες θερμοκρασίας, συνδυάζει τη χημική συγγένεια του εργαζόμενου συστήματος, εκφρασμένη μέσω του μεγέθους G^E_{min} , με την ειδική θερμοχωρητικότητα του απορροφητικού μέσου.



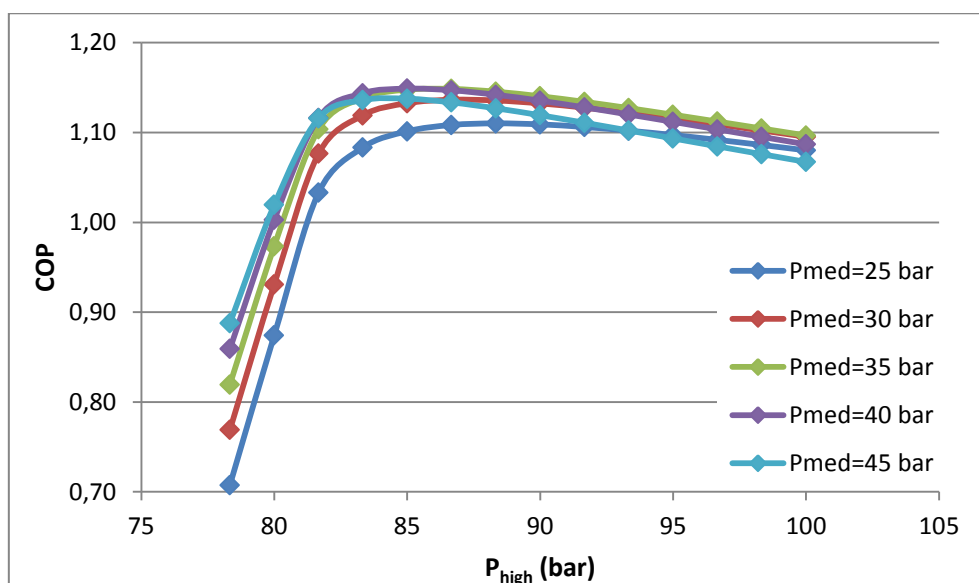
Διάγραμμα 10.14 Εξάρτηση του COP από το λόγο της ελάχιστης τιμής της G^E προς την ειδική θερμοχωρητικότητα του καθαρού ιοντικού υγρού, υπολογισμένου στους $100^\circ C$

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 10.14, όπου γίνεται χρήση του μεγέθους G^E_{min}/Cp_{IL} , υπολογισμένου στην τυπική θερμοκρασία λειτουργίας της γεννήτριας, παρατηρείται κάποια συσχέτιση μεταξύ της απόδοσης του ψυκτικού κύκλου και του εμπειρικού αυτού δείκτη.

10.8 Βέλτιστο σημείο λειτουργίας ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης και ψυκτικό μέσο CO₂

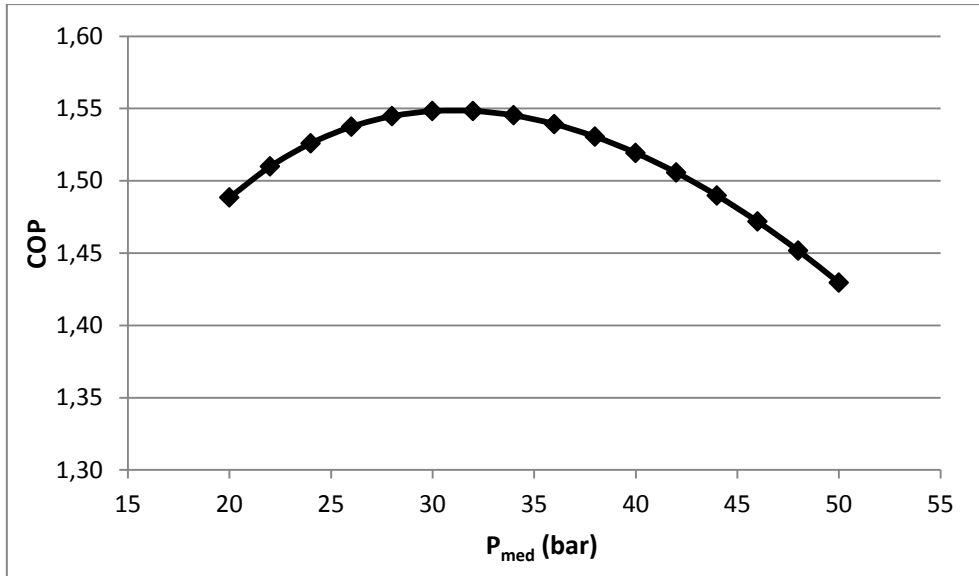
Στην ενότητα αυτή γίνεται μια αναλυτική περιγραφή του βέλτιστου σημείου λειτουργίας του ψυκτικού κύκλου συμπίεσης ατμών δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης, με εργαζόμενο μέσο CO₂, σε χαρακτηριστικές περιπτώσεις. Συγκεκριμένα, αναλύονται δύο σενάρια, όσον αφορά την υψηλή και τη χαμηλή θερμοκρασία του κύκλου: {T_{hot}=35°C, T_{cold}=-45°C} και {T_{hot}=25°C, T_{cold}=-45°C}. Η πρώτη αφορά transcritical λειτουργία και η δεύτερη υποκρίσιμη λειτουργία.

Στην transcritical λειτουργία του κύκλου, η μέση και η υψηλή πίεση αποτελούν μεταβλητές αριστοποίησης. Στο Διάγραμμα 10.15 παρουσιάζεται η επίδραση των δύο επιπέδων πίεσης στην τιμή του συντελεστή λειτουργίας. Όπως φαίνεται για σταθερή μέση πίεση, υπάρχει μια βέλτιστη τιμή υψηλής πίεσης που οδηγεί σε μεγιστοποίηση του COP, ενώ αύξηση της μέση πίεσης πάνω από τα 40 bar οδηγεί σε μικρότερες τιμές μέγιστου. Στις συγκεκριμένες συνθήκες, το βέλτιστο σημείο λειτουργίας αντιστοιχεί σε P_{med}=37,38 bar και P_{high}=85,66 bar.



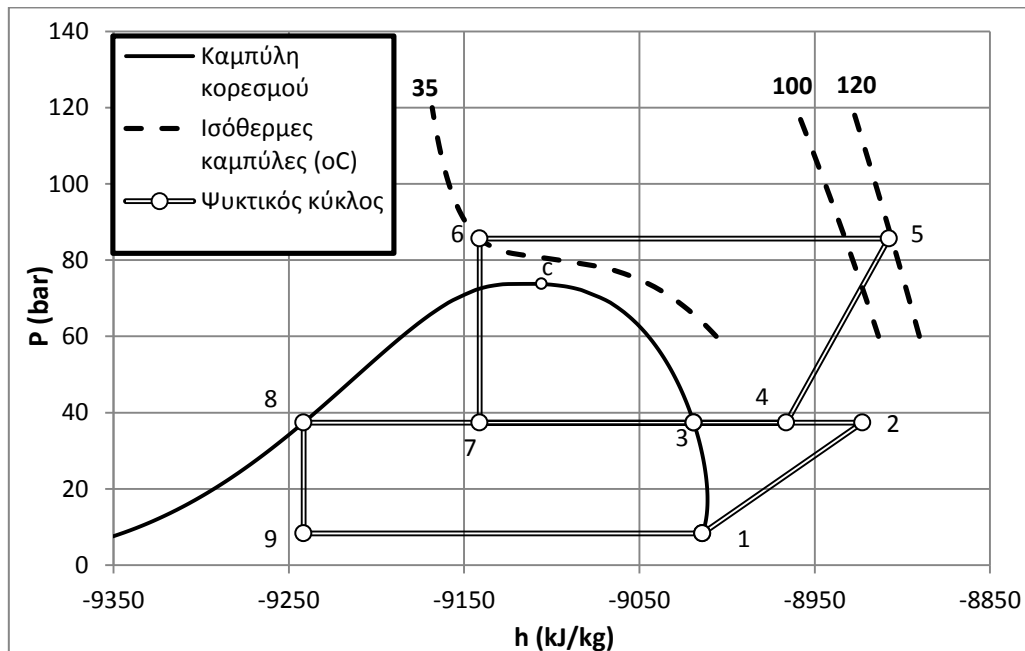
Διάγραμμα 10.15 Επίδραση μέσης και υψηλής πίεσης του κύκλου δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης με εργαζόμενο μέσο CO₂, για T_{hot}=35°C, T_{cold}=-45°C

Στην υποκρίσιμη λειτουργία, μόνο η μέση πίεση αποτελεί μεταβλητή αριστοποίησης και η επίδρασή της στο COP παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 10.16. Παρατηρείται η ύπαρξη ενός μέγιστου, η ακριβής τιμή του οποίου εντοπίζεται στη τιμή P_{med}=30,17 bar.

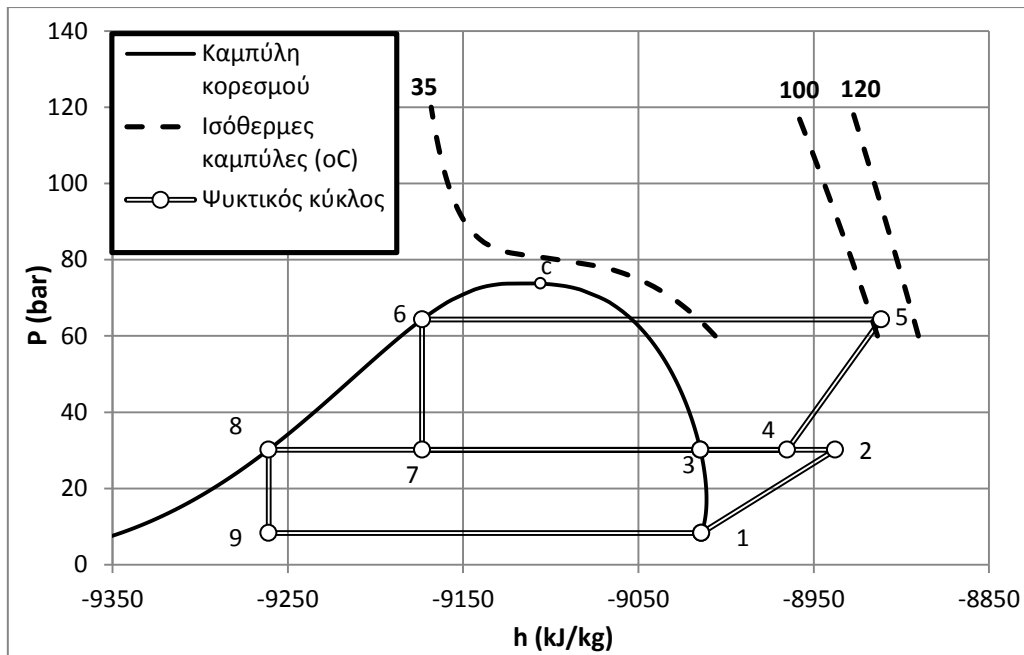


Διάγραμμα 10.16 Επίδραση μέσης πίεσης του κύκλου δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης με εργαζόμενο μέσο CO₂, για $T_{hot}=25^{\circ}\text{C}$, $T_{cold}=-45^{\circ}\text{C}$

Οι δύο ψυκτικοί κύκλοι, στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας, παρουσιάζονται σε άξονες πίεσης-ενθαλπίας παρακάτω. Να σημειωθεί ότι οι διεργασίες 1→2 και 4→5, που αντιστοιχούν στη συμπίεση των ατμών, παρουσιάζονται ως ευθείες για λόγους απλότητας. Η αρίθμηση των σημείων αντιστοιχεί στο διάγραμμα ροής της Εικόνας 4.1.



Διάγραμμα 10.17 Ψυκτικός κύκλος δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης με εργαζόμενο μέσο CO₂, για $T_{hot}=35^{\circ}\text{C}$, $T_{cold}=-45^{\circ}\text{C}$, στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας (transcritical λειτουργία)



Διάγραμμα 10.18 Ψυκτικός κύκλος δύο βαθμίδων με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης με εργαζόμενο μέσο CO₂, για T_{hot}=25°C, T_{cold}=-45°C, στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας (υποκρίσιμη λειτουργία)

10.9 Αποτελέσματα προσομοιώσεων ψυκτικών κύκλων με συμπίεση ατμών

Στον Πίνακα 10.11 που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων των ψυκτικών κύκλων με συμπίεση ατμών με εργαζόμενα μέσα CO₂, προπάνιο και R-32.

Πίνακας 10.11 Αποτελέσματα προσομοιώσεων ψυκτικών κύκλων με συμπίεση ατμών, στο βέλτιστο σημείο λειτουργίας

CO ₂								
Ψυκτική διάταξη:		Δύο βαθμίδες με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης				Μία βαθμίδα με στρόβιλο		
T _{cold} T _{hot} (°C °C)	P _{low} (bar)	COP	NRE (kJ/kg)	P _{med} (bar)	P _{high} (bar)	COP	NRE (kJ/kg)	P _{high} (bar)
-45 25	8,32	1,548	159,1	30,17	64,34	1,544	176,8	64,34
-45 30		1,316	127,4	37,38	72,14	1,277	151,9	72,14
-45 35		1,150	124,9	37,38	85,66	1,152	157,4	89,59
-45 40		1,013	113,6	39,43	97,44	1,027	151,2	103,85
-45 45		0,902	103,8	41,58	109,58	0,928	145,7	118,58
-35 25	12,02	1,932	159,8	34,56	64,34	1,943	175,3	64,34
-35 30		1,618	127,4	41,44	72,14	1,587	149,8	72,14
-35 35		1,389	124,3	40,29	85,33	1,405	154,0	88,59
-35 40		1,207	113,5	42,59	97,44	1,239	147,5	102,40
-35 45		1,063	102,2	45,25	108,91	1,109	141,8	116,65
-20 25	19,70	2,817	159,2	40,92	64,34	2,885	171,2	64,34
-20 30		2,285	125,9	47,68	72,14	2,280	144,8	72,14
-20 35		1,890	119,3	47,82	84,43	1,948	146,8	87,16
-20 40		1,599	108,9	50,23	96,55	1,676	139,9	100,31
-20 45		1,375	98,9	51,23	108,51	1,474	134,0	113,87
-10 25	26,49	3,821	157,3	45,25	64,34	3,970	166,7	64,34
-10 30		2,990	123,4	52,03	72,14	3,035	139,9	72,14
-10 35		2,385	116,7	52,44	84,48	2,496	140,0	86,25
-10 40		1,963	104,0	54,95	95,89	2,102	132,9	98,96
-10 45		1,651	96,5	55,33	108,92	1,814	126,8	112,10
0 25	34,85	5,611	153,4	49,91	64,34	5,936	160,3	64,34
0 30		4,136	119,2	56,53	72,14	4,272	132,8	72,14
0 35		3,115	108,2	58,42	83,67	3,330	130,9	85,34
0 40		2,464	98,7	59,15	95,68	2,710	123,4	97,64
0 45		2,005	91,4	59,85	108,97	2,284	117,3	110,41

Πίνακας 10.11 (συνέχεια)

Προπάνιο							
Ψυκτική διάταξη:		Δύο βαθμίδες με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης			Μία βαθμίδα με στρόβιλο		
$T_{\text{cold}} T_{\text{hot}}$ (°C °C)	P_{low} (bar)	P_{high} (bar)	COP	NRE (kJ/kg)	P_{med} (bar)	COP	NRE (kJ/kg)
-45 25	0,89	9,52	2,031	266,9	3,58	2,032	271,7
-45 30		10,79	1,862	254,8	3,92	1,857	260,1
-45 35		12,18	1,712	242,6	4,30	1,700	248,3
-45 40		13,69	1,578	230,2	4,57	1,560	236,5
-45 45		15,34	1,457	217,8	4,90	1,432	224,4
-35 25	1,37	9,52	2,531	276,4	4,18	2,541	280,0
-35 30		10,79	2,295	264,1	4,55	2,299	268,1
-35 35		12,18	2,091	251,6	4,98	2,088	256,1
-35 40		13,69	1,912	239,0	5,29	1,902	244,0
-35 45		15,34	1,753	226,4	5,87	1,735	231,7
-20 25	2,45	9,52	3,706	291,0	5,19	3,741	293,3
-20 30		10,79	3,278	278,4	5,64	3,303	281,0
-20 35		12,18	2,926	265,6	6,11	2,942	268,6
-20 40		13,69	2,629	252,7	6,61	2,637	256,0
-20 45		15,34	2,374	239,5	7,28	2,374	243,3
-10 25	3,45	9,52	5,059	301,0	6,00	5,115	302,6
-10 30		10,79	4,351	288,1	6,47	4,398	290,0
-10 35		12,18	3,798	275,0	6,98	3,836	277,3
-10 40		13,69	3,352	261,8	7,48	3,380	264,5
-10 45		15,34	2,983	248,4	8,09	3,000	251,5
0 25	4,75	9,52	7,490	311,0	6,87	7,591	312,0
0 30		10,79	6,146	297,9	7,38	6,225	299,2
0 35		12,18	5,170	284,6	7,91	5,248	286,2
0 40		13,69	4,440	271,1	8,46	4,498	273,1
0 45		15,34	3,866	257,5	9,08	3,912	259,9

Πίνακας 10.11 (συνέχεια)

R-32							
Ψυκτική διάταξη:			Δύο βαθμίδες με δοχείο ισορροπίας και θάλαμο ανάμιξης			Μία βαθμίδα με στρόβιλο	
$T_{cold} T_{hot}$ (°C °C)	P_{low} (bar)	P_{high} (bar)	COP	NRE (kJ/kg)	P_{med} (bar)	COP	NRE (kJ/kg)
-45 25	1,41	16,90	1,910	256,6	5,98	1,938	264,3
-45 30		19,28	1,751	247,3	6,56	1,773	256,1
-45 35		21,90	1,611	237,7	7,20	1,627	247,8
-45 40		24,78	1,485	227,9	7,92	1,496	239,3
-45 45		27,95	1,372	217,6	8,72	1,378	230,5
-35 25	2,21	16,90	2,404	260,3	7,06	2,442	266,3
-35 30		19,28	2,177	250,9	7,71	2,209	257,9
-35 35		21,90	1,982	241,2	8,44	2,007	249,4
-35 40		24,78	1,812	231,2	9,23	1,831	240,7
-35 45		27,95	1,661	220,9	10,18	1,674	231,7
-20 25	4,06	16,90	3,562	265,1	8,93	3,626	268,9
-20 30		19,28	3,143	255,6	9,71	3,199	260,3
-20 35		21,90	2,799	245,8	10,56	2,845	251,5
-20 40		24,78	2,511	235,6	11,48	2,550	242,5
-20 45		27,95	2,264	225,1	12,48	2,296	233,2
-10 25	5,83	16,90	4,896	267,8	10,35	4,985	270,4
-10 30		19,28	4,196	258,2	11,21	4,278	261,5
-10 35		21,90	3,653	248,2	12,14	3,721	252,5
-10 40		24,78	3,216	238,1	13,17	3,273	243,3
-10 45		27,95	2,853	227,4	14,28	2,902	233,9
0 25	8,13	16,90	7,304	269,8	11,97	7,439	271,4
0 30		19,28	5,966	260,1	12,93	6,082	262,4
0 35		21,90	4,996	250,2	13,93	5,108	253,1
0 40		24,78	4,275	239,9	15,04	4,369	243,8
0 45		27,95	3,708	229,2	16,24	3,785	234,1

11 Βιβλιογραφία

- [1] J. Sarkar, "Transcritical CO₂ refrigeration systems: Comparison with conventional solutions and applications", *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration*, vol. 20, 2012.
- [2] N. Abas, A. R. Kalair, N. Khan, A. Haider, Z. Saleem and M. S. Saleem, "Natural and synthetic refrigerants, global warming: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 90, pp. 557-569, 2018.
- [3] C. Somers, A. Mortazavi, Y. Hwang, R. Radermacher, P. Rodgers and S. Al-Hashimi, "Modeling water/lithium bromide absorption chillers in ASPEN Plus", *Applied Energy*, vol. 88, pp. 4197-4205, 2011.
- [4] B. Choudhury, B. B. Saha, P. K. Chatterjee and J. P. Sarkar, "An overview of developments in adsorption refrigeration systems towards a sustainable way of cooling", *Applied Energy*, vol. 104, pp. 554-567, 2013.
- [5] L. Dong, D. Zheng, J. Li, N. Nie and X. Wu, "Suitability prediction and affinity regularity assessment of H₂O + imidazolium ionic liquid working pairs of absorption cycle by excess property criteria and UNIFAC model", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 348, pp. 1-8, 2013.
- [6] T. Weith, M. Preißinger, S. Pöllinger and D. Brüggemann, "Multi effect plants and ionic liquids for improved absorption chillers", in *HEFAT2012, 9th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics*, Malta, 2012.
- [7] D. Zheng, L. Dong, W. Huang, X. Wu and N. Nie, "A review of imidazolium ionic liquids research and development towards working pair of absorption cycle", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 37, pp. 47-68, 2014.
- [8] F. C. McQuiston, J. D. Parker and J. D. Spitler, *Heating, Ventilating, and Air Conditioning, Analysis and Design*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [9] A. R. Trott and T. C. Welch, *Refrigeration and Air Conditioning*, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, 1999.
- [10] J. Sarkar, "Review on Cycle Modifications of Transcritical CO₂ Refrigeration and Heat Pump Systems", *Journal of Advanced Research in Mechanical Engineering*, vol. 1, pp. 22-29, 2010.
- [11] P. Neksa, "CO₂ heat pump systems", *International Journal of Refrigeration*, vol. 25, pp. 421-427, 2002.
- [12] "Chapter 30: Thermophysical Properties of Refrigerants", in *ASHRAE*

Handbook—Fundamentals (SI), 2009, pp. 30.1-30.75.

- [13] S. Fangtian and M. Yitai, "Thermodynamic analysis of transcritical CO₂ refrigeration cycle with an ejector", *Applied Thermal Engineering*, vol. 31, pp. 1184-1189, 2011.
- [14] I. Dincer and T. A. H. Ratlamwala, *Integrated Absorption Refrigeration Systems, Comparative Energy and Exergy Analyses*, Green Energy and Technology, Springer, 2016.
- [15] D. Zheng, P. Ji and J. Qi, "Maximum excess Gibbs function of working pairs and absorption cycle performance", *International Journal of Refrigeration*, vol. 24, pp. 834-840, 2001.
- [16] L. Dong, D. Zheng, N. Nie and Y. Li, "Performance prediction of absorption refrigeration cycle based on the measurements of vapor pressure and heat capacity of H₂O + [DMIM]DMP system", *Applied Energy*, vol. 98, pp. 326-332, 2012.
- [17] Z. He, Z. Zhao, X. Zhang and H. Feng, "Thermodynamic properties of new heat pump working pairs: 1,3-Dimethylimidazolium dimethylphosphate and water, ethanol and methanol", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 298, pp. 83-91, 2010.
- [18] J. Ren, Z. Zhao and X. Zhang, "Vapor pressures, excess enthalpies, and specific heat capacities of the binary working pairs containing the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate", *J. Chem. Thermodynamics*, vol. 43, pp. 576-583, 2011.
- [19] A. Rostami, A. Hemmati-Sarapardeh, A. Karkevandi-Talkhooncheh, M. M. Husein, S. Shamshirband and T. Rabczuk, "Modeling heat capacity of ionic liquids using group method of data handling: A hybrid and structure-based approach", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 129, pp. 7-17, 2019.
- [20] R. Ge, C. Hardacre, J. Jacquemin, P. Nancarrow and D. W. Rooney, "Heat Capacities of Ionic Liquids as a Function of Temperature at 0.1 MPa. Measurement and Prediction", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, pp. 2148-2153, 2008.
- [21] D. P. Tassios, *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*, Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2001.
- [22] D. A. Boryta, A. J. Maas and C. B. Grant, "Vapor Pressure-Temperature-Concentration Relationship for System Lithium Bromide and Water (40-70% Lithium Bromide)", *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 20, pp. 316-319, 1975.
- [23] S. V. Stankus, R. A. Khairulin, V. A. Gruzdev and O. I. Verba, "The Density of Aqueous Solutions of Lithium Bromide at High Temperatures and

- Concentrations", *High Temperature*, vol. 45, pp. 475-477, 2007.
- [24] J. O. Valderrama and R. E. Rojas, "Critical Properties of Ionic Liquids. Revisited", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, pp. 6890-6900, 2009.
- [25] H.-C. Hu, A. N. Soriano, R. B. Leron and M.-H. Li, "Molar heat capacity of four aqueous ionic liquid mixtures", *Thermochimica Acta*, vol. 519, pp. 44-49, 2011.
- [26] Y. U. Paulechka, A. G. Kabo, A. V. Blokhin, G. J. Kabo and M. P. Shevelyova, "Heat Capacity of Ionic Liquids: Experimental Determination and Correlations with Molar Volume", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, pp. 2719-2724, 2010.
- [27] Y. A. Sanmamed, P. Navia, D. Gonzalez-Salgado, J. Troncoso and L. Romani, "Pressure and Temperature Dependence of Isobaric Heat Capacity for [Emim][BF₄], [Bmim][BF₄], [Hmim][BF₄], and [Omim][BF₄]", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, pp. 600-604, 2010.
- [28] L. Dong, D. X. Zheng, Z. Wei and X. H. Wu, "Synthesis of 1,3-Dimethylimidazolium Chloride and Volumetric Property Investigations of Its Aqueous Solution", *Int J Thermophys*, vol. 30, pp. 1480-1490, 2009.
- [29] D. Dang and D. P. Tassios, "Prediction of Enthalpies of Mixing with a UNIFAC Model", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*, vol. 25, pp. 22-31, 1986.
- [30] L. E. Ficke, H. Rodriguez and J. F. Brennecke, "Heat Capacities and Excess Enthalpies of 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids and Water", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, pp. 2112-2119, 2008.
- [31] V. K. Sharma, S. Bhagour, S. Solanki, Sheetal and S. K. Jangra, "Excess molar enthalpies for [emim][BF₄] + pyrrolidin-2-one or 1-methyl pyrrolidin-2-one + pyridine or water mixtures", *J. Chem. Thermodynamics*, vol. 68, pp. 235-243, 2014.
- [32] T. Hector and J. Gmehling, "Present status of the modified UNIFAC model for the prediction of phase equilibria and excess enthalpies for systems with ionic liquids", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 371, pp. 82-92, 2014.
- [33] Linde, "Refrigerants Environmental Data. Ozone Depletion and Global Warming Potential.", [Online]. Available: <http://www.linde-gas.com/en/legacy/attachment?files=tcm:Ps17-111483,tcm:s17-111483,tcm:17-111483>. [Accessed Μάρτιος 2019].
- [34] E. W. Lemmon, M. O. McLinden and W. Wagner, "Thermodynamic Properties of Propane. III. A Reference Equation of State for Temperatures from the Melting Line to 650 K and Pressures up to 1000 MPa", *J. Chem. Eng. Data*, no. 54, p. 3141-3180, 2009.
- [35] R. Span and W. Wagner, "A New Equation of State for Carbon Dioxide

Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 25, pp. 1509-1596, 1994.

- [36] R. Tillner-Roth and A. Yokozeki, "An International Standard Equation of State for Difluoromethane (R-32) for Temperatures from the Triple Point at 136.34 K to 435 K and Pressures up to 70 MPa", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 26, pp. 1273-1328, 1997.