



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

Εργαστήριο Ατμοκινητήρων & Λεβήτων

*Τομέας Θερμότητας της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών*

---

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

*«Αξιολόγηση της εξεργειακής απόδοσης  
ζεοτροπικών μιγμάτων CO<sub>2</sub> και ψυκτικών πολύ  
χαμηλού δυναμικού παγκόσμιας θέρμανσης σε  
συστήματα ORC ανάκτησης θερμότητας»*

**Του Φοιτητή**

Μικέλη Άγγελου

**Επιβλέπων**

Καρέλλας Σωτήριος, Καθηγητής,

Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ

---

Αθήνα, Φεβρουάριος 2020



## Ευχαριστίες

Θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της παρούσας διπλωματικής εργασίας και Καθηγητή κ. Σωτήριο Καρέλλα για την ανάθεση αυτού του θέματος και την εμπιστοσύνη του.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διδάκτορα Κωνσταντίνο Μπραιμάκη για την συνεχή καθοδήγηση του, παρά το βεβαρυμμένο του πρόγραμμα, η οποία ήταν κομβικής σημασίας στην ολοκλήρωση της εκπόνησης της εν λόγω εργασίας. Ακόμη, οφείλω να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Αντώνη Χαραλαμπίδη για την πολύτιμη βοήθεια του και τη συνεργασία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους στάθηκαν στο πλευρό μου κατά την διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων και προπάντων την οικογένεια μου για την στήριξη που μου παρείχε.



## Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική πραγματεύεται την χρήση ζεοτροπικών μειγμάτων ως εργαζόμενα μέσα σε οργανικούς κύκλους Rankine εφαρμογών ανάκτησης απορριπτόμενης θερμότητας και την αξιολόγηση της εξεργειακής τους απόδοσης. Στο πρώτο κεφάλαιο, περιγράφεται εν συντομία η τεχνολογία των ORC και παρουσιάζονται οι διεθνείς κανονισμοί που διέπουν την παραγωγή και χρήση ψυκτικών μέσων σχετικά με την περιβαλλοντική τους διάσταση. Επιπλέον, περιλαμβάνεται μία εκτεταμένη βιβλιογραφική επισκόπηση των οφελών της χρήσης ζεοτροπικών μειγμάτων σε συστήματα ORC. Με βάση τα παραπάνω, στο πλαίσιο της εν λόγω εργασίας, επιλέγονται 6 ψυκτικά μέσα πολύ χαμηλού δυναμικού παγκόσμιας υπερθέρμανσης (GWP) και το CO<sub>2</sub> και εξετάζεται η απόδοση των δυαδικών μειγμάτων τους σε διαφορετικές συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν σε 196 διαφορετικά ρευστά ως εργαζόμενα μέσα ORC, για ένα εύρος θερμοκρασιών της πηγής θερμότητας από 100 έως 300°C. Σε κάθε περίπτωση, οι κύκλοι βελτιστοποιούνται ως προς την εξεργειακή τους απόδοση, με την μοντελοποίηση του συστήματος και την διαδικασία βελτιστοποίησης να περιγράφονται στο δεύτερο κεφάλαιο. Έπειτα, στο τρίτο κεφάλαιο, πραγματοποιείται αρχικά μια ανάλυση των οφελών που δύναται να προκύψουν με την χρήση των ζεοτροπικών μειγμάτων λόγω των ιδιοτήτων τους και στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εργασίας. Η σχετική βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης που επιτυγχάνεται με τη χρήση ζεοτροπικών μειγμάτων συγκριτικά με τους κύκλους που λειτουργούν με καθαρά μέσα τα επιμέρους συστατικά των εκάστοτε μειγμάτων εξαρτάται σημαντικά από τα εν λόγω συστατικά και την θερμοκρασία της πηγής θερμότητας και εκτείνεται από το ελάχιστο 0.56% στο μέγιστο 62.92%. Ακόμη, εξετάζονται και οι επιπτώσεις της χρήσης των μειγμάτων στα μεγέθη των εναλλακτών θερμότητας τους συστήματος. Λαμβάνοντας υπόψη τα εξεταζόμενα εργαζόμενα μέσα, η χρήση των μειγμάτων είναι ιδιαίτερα ελκυστική σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες πηγής θερμότητας, για τις οποίες μεγιστοποιούνται τα οφέλη στην εξεργειακή απόδοση. Τέλος, στο τελευταίο κεφάλαιο της εργασίας συνοψίζονται τα κύρια συμπεράσματα ενώ ταυτόχρονα προτείνονται και θέματα για μελλοντική εργασία.

## **Abstract**

The present diploma thesis deals with the use of zeotropic mixtures as working fluids in organic Rankine cycles for waste heat recovery applications and the evaluation of their exergetic efficiency. In the first chapter the technology of ORCs is briefly described and the international regulations governing the production and use of refrigerants in respect to their environmental aspect are presented. In addition, an extensive bibliographic overview of the benefits of using zeotropic mixtures in ORC systems is included. Based on the above, in the context of this work, 6 low global warming potential (GWP) organic fluids and CO<sub>2</sub> are selected and the performance of their binary mixtures at variable molar concentration ratios corresponding to a total 196 different working fluid combinations is evaluated at heat source temperatures ranging from 100 to 300 °C. In each case, the cycles are optimized with respect to their exergetic efficiency with the modeling of the system and the optimization process being described in the second chapter. Subsequently, in the third chapter, a more general theoretical analysis of the potential benefits of the use of zeotropic mixtures is firstly carried out and continually, the results of this work are presented. The relative exergetic efficiency improvement attained by the use of mixture fluid ORCs compared to the optimized pure fluid ORCs running with their constituent components strongly depends on the components and heat source temperature and typically ranges from a minimum of 0.56 % to a maximum of 62.92 %. The effect of the use of zeotropic mixtures on the size of the heat exchangers of the system is also investigated. Considering the examined working fluids, the application of zeotropic mixtures is primarily appealing at very low heat source temperatures, for which the relative exergetic efficiency benefits are maximized. Finally, in the last chapter of the thesis, the main conclusions are summarized and future work is proposed.

## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες .....	ii
Περίληψη.....	iv
Abstract .....	v
Περιεχόμενα .....	vi
Κατάλογος Σχημάτων .....	8
Κατάλογος Πινάκων.....	10
Κατάλογος Συμβόλων .....	12
<b>1. Εισαγωγή.....</b>	<b>16</b>
1.1 Γενικά .....	16
1.2 Κύκλος Clausius-Rankine .....	18
1.3 Οργανικός Κύκλος Rankine .....	20
1.3.1 Γενικά .....	20
1.3.2 Σύγκριση ORC και κύκλου Clausius-Rankine .....	21
1.3.3 Εργαζόμενα μέσα ORC .....	22
1.3.4 Εφαρμογές ORC και εμπορική κατάσταση .....	24
1.4 Περιβαλλοντική διάσταση οργανικών μέσων .....	27
1.5 Ζεοτροπικά μείγματα.....	29
1.5.1 Γενικά .....	29
1.5.2 Ζεοτροπικά μείγματα ως εργαζόμενα μέσα ORC .....	30
1.5.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση .....	32
1.6 Σκοπός της εργασίας .....	37
<b>2. Μοντελοποίηση και μεθοδολογία ανάλυσης .....</b>	<b>38</b>
2.1 Περιγραφή συστήματος.....	38
2.2 Εκλογή εργαζόμενων μέσων .....	39
2.3 Μοντελοποίηση .....	41
2.4 Συνθήκες λειτουργίας και παραδοχές.....	42
2.4.1 Πηγή Θερμότητας.....	42
2.4.2 ORC .....	42
2.5 Μεθοδολογία ανάλυσης .....	44
2.5.1 Κριτήρια αξιολόγησης.....	45
2.5.2 Διαδικασία βελτιστοποίησης.....	47
<b>3. Αποτελέσματα και συζήτηση.....</b>	<b>48</b>
3.1 Ανάλυση των πιθανών οφελών των ZORCs .....	48
3.1.1 Κρίσιμη θερμοκρασία, καμπύλη κορεσμού και ενεργειακός βαθμός απόδοσης .....	48

3.1.2 Θερμοκρασιακή ολίσθηση και βαθμός αξιοποίησης της πηγής θερμότητας .....	49
3.2 Βελτιστοποίηση της εξεργειακής απόδοσης.....	54
3.2.1 Γενική σύγκριση μεταξύ PORCs και ZORCs .....	54
3.2.2 Ανάλυση της διακύμανσης της εξεργειακής απόδοσης.....	59
3.2.3 Μελέτη περίπτωσης.....	67
3.2.4 Διακύμανση των δεικτών απόδοσης για διαφορετικές θερμοκρασίες της πηγής θερμότητας και συστάσεις.....	71
3.3 Μεγέθη εναλλακτών θερμότητας .....	74
3.3.1 Γενική σύγκριση μεταξύ PORCs και ZORCs .....	74
3.3.2 Ανάλυση της διακύμανσης των μεγεθών των εναλλακτών.....	76
3.3.3 Αξιολόγηση της βελτιστοποίησης της εξεργειακής απόδοσης σε συνδυασμό με το μέγεθος των εναλλακτών .....	77
<b>4. Συμπεράσματα και προτάσεις μελλοντικής διερεύνησης .....</b>	<b>82</b>
4.1 Συμπεράσματα.....	82
4.2 Προτάσεις .....	83
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>84</b>



## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1 Παγκόσμιες εκπομπές άνθρακα λόγω ορυκτών καυσίμων 1900-2014 [2] .....	16
Σχήμα 2 Εξέλιξη ετήσιας μέγιστης έκτασης της τρύπας του όζοντος πάνω από την Ανταρκτική [4].....	17
Σχήμα 3 Μονογραμμικό διάγραμμα και διάγραμμα T-s απλού θερμοδυναμικού κύκλου Clausius-Rankine ..	18
Σχήμα 4 Μονογραμμικό διάγραμμα απλού ORC.....	20
Σχήμα 5 Μονογραμμικό διάγραμμα ORC με ανακομιστή θερμότητας .....	20
Σχήμα 6 Καμπύλες κορεσμού νερού-ατμού και ορισμένων οργανικών μέσων [12] .....	21
Σχήμα 7 Ενδεικτικό διάγραμμα T-s των τριών κατηγοριών ρευστών ανάλογα με την κλίση των καμπυλών κορεσμένου ατμού.....	24
Σχήμα 8 Εξέλιξη συνολικής εγκατεστημένης ηλεκτρικής ισχύος ORC και αριθμού εγκατεστημένων εφαρμογών [17] .....	25
Σχήμα 9 Εγκατεστημένη ισχύς συστημάτων ORC ανά πηγή θερμότητας.....	26
Σχήμα 10 Εγκατεστημένα συστήματα ORC ανά πηγή θερμότητας [18] .....	26
Σχήμα 11 Εξέλιξη της χρήσης ουσιών υψηλού δυναμικού εξασθένισης όζοντος (ODP) [4] .....	28
Σχήμα 12 Τυπικό διάγραμμα θερμοκρασίας σύστασης ζεοτροπικού μείγματος δύο συστατικών [28].....	29
Σχήμα 13 Καμπύλες κορεσμού σε διάγραμμα T-s ζεοτροπικού μείγματος προπάνιου/κυκλοπεντάνιου για διαφορετικές αναλογίες μοριακής συγκέντρωσης [11] .....	30
Σχήμα 14 Μεταβολή κρίσιμης θερμοκρασίας ζεοτροπικών μειγμάτων με προπάνιο συναρτήσει της μοριακής συγκέντρωσης του δεύτερου συστατικού [11] .....	30
Σχήμα 15 Ποιοτικό διάγραμμα T-s ORC με ζεοτροπικό μείγμα.....	31
Σχήμα 16 Μονογραμμικό διάγραμμα μελετούμενου συστήματος.....	38
Σχήμα 17 Καμπύλες κορεσμού των επιλεγμένων μέσων σε διαγράμματα T-s.....	40
Σχήμα 18 Διάγραμμα του μοντέλου του κύκλου σε περιβάλλον AspenPlus™ [11].....	41
Σχήμα 19 Κύκλοι με καθαρά οργανικά ρευστά που προσομοιώθηκαν.....	44
Σχήμα 20 Κύκλοι με ζεοτροπικά μείγματα που προσομοιώθηκαν .....	45
Σχήμα 21 Καμπύλες κορεσμού σε διάγραμμα T-s για τα μείγματα ισοβουτάνιο/ προπυλένιο (αριστερά) και R1234ze(E)/ R1234yf (δεξιά) για διαφορετικές συγκεντρώσεις.....	48
Σχήμα 22 Μεταβολή του ενεργειακού βαθμού απόδοσης (αριστερά) και της θερμοκρασίας εισόδου στον εκτονωτή (δεξιά) για διάφορες συστάσεις των μειγμάτων ισοβουτανίου/ προπυλενίου (πάνω) και R1234ze(E)/ R1234yf (κάτω) συναρτήσει της πίεσης ατμοποίησης.....	49
Σχήμα 23 Θερμοκρασιακή ολίσθηση επιλεγμένων μειγμάτων για διαφορετικές αναλογίες των συστατικών συναρτήσει της πίεσης ατμοποίησης.....	50
Σχήμα 24 Ποιοτική απεικόνιση της επίδρασης της θερμοκρασιακής ολίσθησης στον ατμοποιητή στην αξιοποίηση της πηγής θερμότητας αναλόγως τη θέση του PP.....	51
Σχήμα 25 Ποιοτική απεικόνιση της επίδρασης της θερμοκρασιακής ολίσθησης στον συμπυκνωτή στην αξιοποίηση της πηγής θερμότητας [30].....	53

Σχήμα 26 Μέγιστη εξεργειακή απόδοση των βελτιστοποιημένων PORCs (αριστερά) και ZORCs (δεξιά) κατηγοριοποιημένων ανά HTC συναρτήσει της θερμοκρασίας της πηγής.....	54
Σχήμα 27 Σχετική διαφορά της εξεργειακής απόδοσης ανάμεσα στα βέλτιστα PORCs και ZORCs για κάθε HTC ως συνάρτηση της θερμοκρασίας πηγής θερμότητας.....	55
Σχήμα 28 Μέγιστη εξεργειακή απόδοση και σχετική διαφορά ανάμεσα στα βέλτιστα ZORCs και στα PORCs λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα εξεταζόμενα μέσα.....	56
Σχήμα 29 Εξεργειακή απόδοση όλων των βελτιστοποιημένων ZORCs (ανά HTC) συναρτήσει της θερμοκρασίας της πηγής θερμότητας.....	59
Σχήμα 30 Σχετική διαφορά της εξεργειακής απόδοσης ανάμεσα στους βέλτιστους ZORCs (ανά HTC) και στους PORCs των επιμέρους συστατικών σε σχέση με τη θερμοκρασία της πηγής θερμότητας.....	61
Σχήμα 31 Βέλτιστη πίεση ατμοποίησης κάθε μείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας της πηγής θερμότητας.....	63
Σχήμα 32 Βέλτιστη συγκέντρωση του HTC συστατικού κάθε μείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας της πηγής θερμότητας.....	64
Σχήμα 33 Ποιοτική αποτύπωση του μοτίβου της σχετικής διαφοράς της εξεργειακής απόδοσης (μαύρη καμπύλη) και της βέλτιστης συγκέντρωσης του HTC συστατικού (διάστικη καμπύλη) ενός ζεοτροπικού μείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας της πηγής θερμότητας [11].....	65
Σχήμα 34 Σχετική διαφορά της εξεργειακής απόδοσης ανάμεσα στους βέλτιστους ZORC και PORC των επιμέρους συστατικών του μείγματος πεντανίου/ ισοβουτανίου σε σχέση με τη θερμοκρασία της πηγής θερμότητας.....	67
Σχήμα 35 Επίδραση της πίεσης ατμοποίησης και της συγκέντρωσης του HTC συστατικού στην ενεργειακό βαθμό απόδοσης για τα μείγματα πεντανίου/ ισοβουτανίου.....	68
Σχήμα 36 Επίδραση της πίεσης ατμοποίησης και της συγκέντρωσης του HTC συστατικού στον βαθμό αξιοποίησης της πηγής θερμότητας για τα μείγματα πεντανίου/ ισοβουτανίου.....	69
Σχήμα 37 Επίδραση της πίεσης ατμοποίησης και της συγκέντρωσης του HTC συστατικού στην εξεργειακή απόδοση για τα μείγματα πεντανίου/ ισοβουτανίου.....	70
Σχήμα 38 Μεταβολή των δεικτών απόδοσης συναρτήσει της θερμοκρασίας της πηγής θερμότητας και της σύστασης τριών διαφορετικών μειγμάτων.....	72
Σχήμα 39 Τιμές UA του ατμοποιητή (αριστερά) και του συμπυκνωτή (δεξιά) των βελτιστοποιημένων PORCs και ZORCs σε κάθε θερμοκρασίας της πηγής θερμότητας.....	75
Σχήμα 40 Σχετική διαφορά των μεγεθών UA του ατμοποιητή (κόκκινο) και του συμπυκνωτή (μπλε) ανάμεσα στους βελτιστοποιημένους κύκλους ZORCs και PORCs συναρτήσει της πηγής θερμότητας.....	76
Σχήμα 41 Μεταβολή των τιμών UA στον ατμοποιητή (αριστερά) και στον συμπυκνωτή (δεξιά) των βελτιστοποιημένων κύκλων του μείγματος πεντανίου/ ισοβουτανίου σε συστάσεις συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	76
Σχήμα 42 Σχετική διαφορά εξεργειακής απόδοσης και μεγεθών $UA_{evap}$ , $UA_{cond}$ ανάμεσα στους βέλτιστους ZORCs (ανά HTC) και στο βέλτιστο PORC των επιμέρους συστατικών σε σχέση με τη θερμοκρασία της πηγής θερμότητας.....	79

## **Κατάλογος Πινάκων**

Πίνακας 1 Στόχοι ΕΕ για τα έτη 2020, 2030, 2050 [4] .....	17
Πίνακας 2 Κοινώς χρησιμοποιούμενα εργαζόμενα μέσα σε εμπορικές διατάξεις ORC [16] .....	22
Πίνακας 3 Σύγκριση ιδιοτήτων νερού και οργανικών μέσων [11], [12] .....	23
Πίνακας 4 Κυριότεροι κατασκευαστές διατάξεων ORC, εύρος ισχύος και αξιοποιούμενη πηγή θερμότητας των προϊόντων τους [3], [11].....	26
Πίνακας 5 Συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση μελετών περί των ζετροπικών ORC εστιασμένη στην βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης .....	34
Πίνακας 6 Επιλεγμένα εργαζόμενα μέσα και βασικές ιδιότητες τους .....	39
Πίνακας 7 Χαρακτηριστικά της πηγής θερμότητας .....	42
Πίνακας 8 Συνθήκες λειτουργίας και παραδοχές του μοντέλου .....	43
Πίνακας 9 Τεχνικές προϋποθέσεις αναλόμενων ORC .....	45
Πίνακας 10 Μεταβλητές βελτιστοποίησης και εύρη αναζήτησης.....	47
Πίνακας 11 Εξεργειακή απόδοση, εργαζόμενο μέσο, μοριακή συγκέντρωση (για τα ZORCs) και πίεση ατμοποίησης των βέλτιστων ZORCs και PORCs σε κάθε θερμοκρασία της πηγής θερμότητας.....	57
Πίνακας 12 Βέλτιστη συγκέντρωση του HTC για τα βέλτιστα ZORCs κάθε HTC σε σχέση με την θερμοκρασία του ρεύματος πηγής.....	57
Πίνακας 13 Μέγιστη σχετική βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης για κάθε μείγμα και θερμοκρασία πηγής όπου παρατηρείται.....	62
Πίνακας 14 Θερμοκρασία της πηγής θερμότητας άνω της οποίας δεν υπάρχει σχετική βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης .....	62
Πίνακας 15 Μεγέθη εναλλακτών και σχετική διαφορά τους για τους βέλτιστους κύκλους ZORC και PORC σε κάθε θερμοκρασία της πηγής θερμότητας.....	74
Πίνακας 16 Πιο ελκυστικοί κύκλοι ZORCs για κάθε HTC συστατικό και αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος λαμβάνοντας υπόψιν την βελτίωση της απόδοσης και τα μεγέθη UA .....	81



## Κατάλογος Συμβόλων

### Μεταβλητές

T	θερμοκρασία (°C)
s	ειδική εντροπία (kJ/kgK)
p	πίεση (bar)
$\dot{Q}$	θερμική ισχύς (kW)
$\dot{m}$	παροχή μάζας (kg/sec)
P	Ισχύς (kW)
h	ειδική ενθαλπία (kJ/kg)
UA	γινόμενο του συνολικού συντελεστή θερμότητας και της επιφάνειας συναλλαγής (kW/K)
C	γραμμομοριακή συγκέντρωση

### Ελληνικά Σύμβολα

$\Delta$	διαφορά
$\eta$	βαθμός απόδοσης

### Δείκτες

hs	πηγή θερμότητας
cw	ψυκτικό μέσο
crit	κρίσιμη
max	μέγιστο
ref	συνθήκες αναφοράς
sh	υπερθέρμανση
cond	συμπυκνωτής
evap	ατμοποιητής
ex	εξεργειακός
el	ηλεκτρικός
net	καθαρά παραγόμενη
gross	συνολικά παραγόμενη
pump	αντλία

exp	εκτονωτής
m	μηχανικός
G	ηλεκτρική γεννήτρια
M	μηχανικός αντλίας
is	ισεντροπικός
ORC	εργαζόμενο μέσο ORC
e	ενεργειακός
hsu	αξιοποίηση της πηγής θερμότητας
min	ελάχιστο
gl	ολίσθηση
rel	σχετικός

### **Συντομογραφίες**

ORC	οργανικός κύκλος Rankine (organic Rankine cycle)
EE	Ευρωπαϊκή Ένωση
ΑΠΕ	ανανεώσιμες πηγές ενέργειας
HCS	υδρογονάνθρακες
HFCs	υδροφθοράνθρακες
PFCs	υπερφθοράνθρακες
HFOs	υδροφθορο-ολεφίνες
CFCs	χλωροφθοράνθρακες
HCFCs	υδροχλωροφθοράνθρακες
WHR	ανάκτηση απορριπτόμενης θερμότητας (waste heat recovery)
MEK	μηχανές εσωτερικής καύσης
GWP	δυναμικό παγκόσμιας υπερθέρμανσης (global warming potential)
ODP	δυναμικό εξάντλησης του όζοντος (ozone depletion potential)
PP	ελάχιστη θερμοκρασιακή διαφορά ρευμάτων εναλλάκτη θερμότητας (pinch point)
PORC	οργανικός κύκλος Rankine με καθαρή ουσία ως εργαζόμενο μέσο
ZORC	οργανικός κύκλος Rankine με ζεοτροπικό μείγμα ως εργαζόμενο μέσο

LMTD	μέση λογαριθμική θερμοκρασιακή διαφορά (logarithmic mean temperature difference)
HTC	συστατικό υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας
LTC	συστατικό χαμηλής κρίσιμης θερμοκρασίας

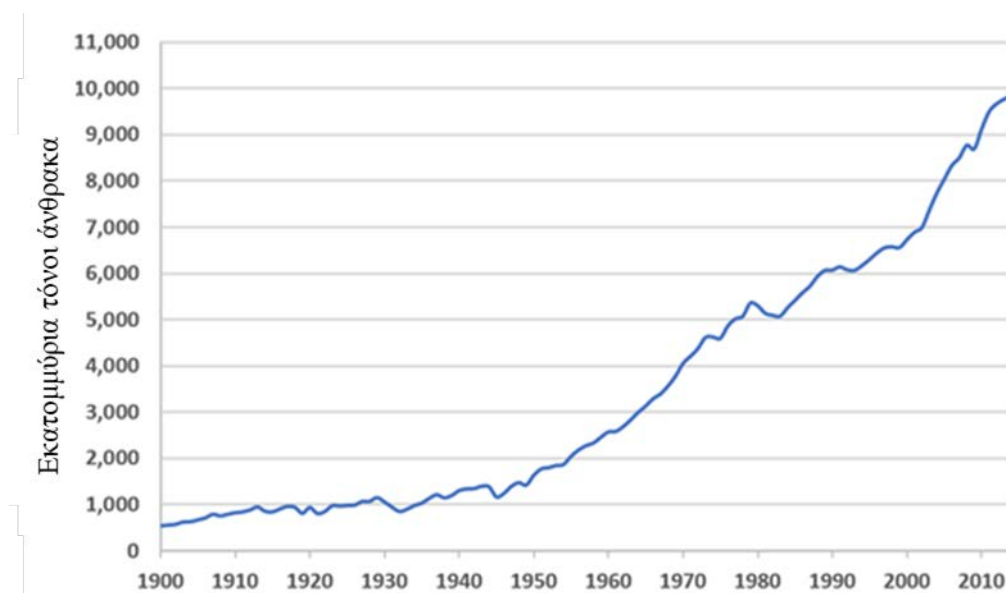




# 1. Εισαγωγή

## 1.1 Γενικά

Τις τελευταίες δεκαετίες, η προσπάθεια βελτίωσης του βιοτικού επιπέδου, σε συνδυασμό με τη σημαντική αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και την έντονη βιομηχανοποίηση, έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας. Η προσπάθεια κάλυψης των αναγκών αυτών μέσω της καύσης ορυκτών καυσίμων συνέβαλε στη ραγδαία αύξησή των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) (Σχήμα 1) και άλλων αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα και κατά συνέπεια, στην εντατικοποίηση του φαινομένου του θερμοκηπίου και της κλιματικής αλλαγής, με καταγεγραμμένη αύξηση κατά 0.9 °C στη μέση παγκόσμια θερμοκρασία από τα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα [1]. Το φαινόμενο αυτό επηρεάζει έντονα το πλανητικό οικοσύστημα και έχει ως ενδεικτικές επιπτώσεις, την αύξηση της στάθμης της θάλασσας λόγω της τήξης των πολικών πάγων και εκτεταμένες περιόδους ξηρασίας. Επιπροσθέτως των περιβαλλοντικών θεμάτων, έρχεται στην επιφάνεια το πρόβλημα της εξάντλησης των χρησιμοποιούμενων έως τώρα ορυκτών καυσίμων, το οποίο θα αποτελέσει καίριο ζήτημα για την μακροπρόθεσμη εξέλιξη του ανθρώπινου πολιτισμού.



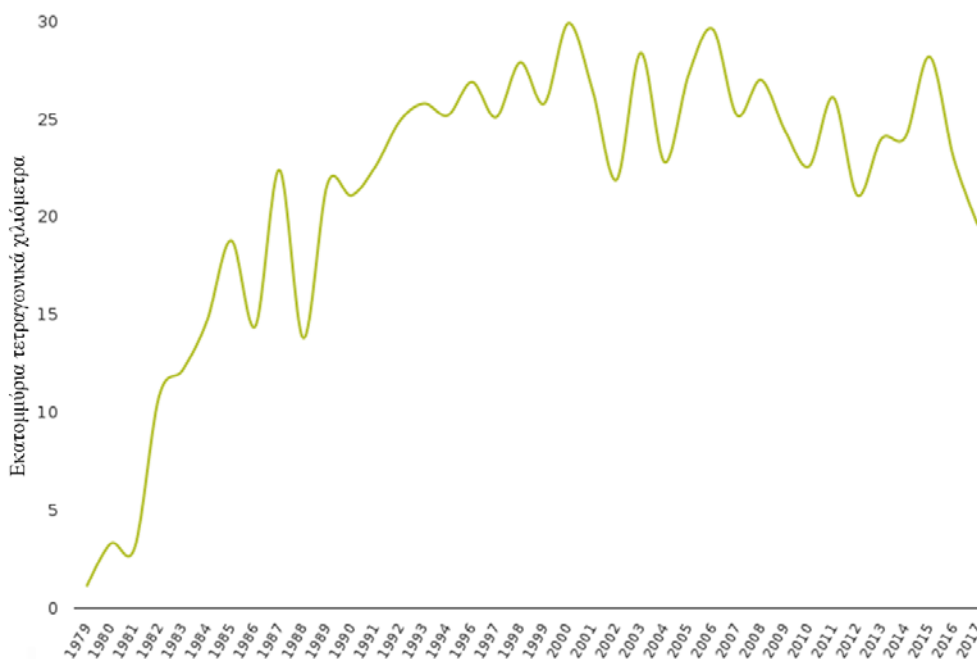
Σχήμα 1 Παγκόσμιες εκπομπές άνθρακα λόγω ορυκτών καυσίμων 1900-2014 [2]

Στο πλαίσιο αυτό, καταβάλλεται προσπάθεια υποκατάστασης της καύσης ορυκτών καυσίμων από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, ενώ συγχρόνως επιχειρείται σταδιακή «αποκέντρωση» της παραγωγής ενέργειας [3]. Ενδεικτικοί αυτού του εγχειρήματος είναι οι στόχοι που έχουν τεθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) με ορίζοντα τα έτη 2020, 2030 και 2050 [4], οι οποίοι αφορούν τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, την παραγόμενη ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) και την απόδοση των διεργασιών παραγωγής ενέργειας και συνοψίζονται στον Πίνακα 1. Για την επίτευξή τους, δίνεται έμφαση στις ΑΠΕ, όπως την ηλιακή ενέργεια, τη γεωθερμία, τη βιομάζα και την ανάκτηση της απορριπτόμενης θερμότητας, για την παραγωγή τόσο θερμικής όσο και ηλεκτρικής ενέργειας. Για την αξιοποίησή των παραπάνω πηγών ενέργειας, έχουν αναπτυχθεί αρκετές τεχνολογίες, μια εκ των οποίων είναι ο οργανικός κύκλος Rankine (Organic Rankine Cycle – ORC), ο οποίος συγκεντρώνει αρκετό ενδιαφέρον, κυρίως λόγω της δυνατότητας εκμετάλλευσης πηγών θερμότητας χαμηλών θερμοκρασιών που παρέχει.

Πίνακας 1 Στόχοι ΕΕ για τα έτη 2020, 2030, 2050 [4]

Στόχοι	Έτος		
	2020	2030	2050
Μείωση εκπομπών αερίων θερμοκηπίου συγκριτικά με 1990 (%)	20	40	80-95
Ενέργεια παραγόμενη από ΑΠΕ (%)	20	27	–
Αύξηση απόδοσης παραγωγής ενέργειας (%)	20	27	–

Ένα ακόμη σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα αφορά το στρώμα του όζοντος το οποίο βρίσκεται στην ανώτερη ατμόσφαιρα και προστατεύει τους ανθρώπους και τους ζωντανούς οργανισμούς από την υπερϊώδη ακτινοβολία του Ηλίου. Από τις αρχές της δεκαετίας του 1970, έχει παρατηρηθεί η μη φυσιολογική αύξηση της αραιώσης της στοιβάδας του όζοντος, η οποία οφείλεται κατά κύριο λόγο στη χρήση διάφορων τεχνητών χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές ψύξης. Οι εκπεμπόμενες αυτές ουσίες από ανθρώπινες δραστηριότητες παραμένουν στην στρατόσφαιρα για δεκαετίες και προκαλούν την επονομαζόμενη τρύπα του όζοντος, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2, με σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το οικοσύστημα. Το φαινόμενο αυτό, όπως αναλύεται στη συνέχεια, συνδέεται στενά με τις εφαρμογές ORC, καθώς πολλά από τα διαθέσιμα οργανικά μέσα αποτελούν χημικές ουσίες δυνάμενες να προκαλέσουν εξάντληση του στρώματος του όζοντος.



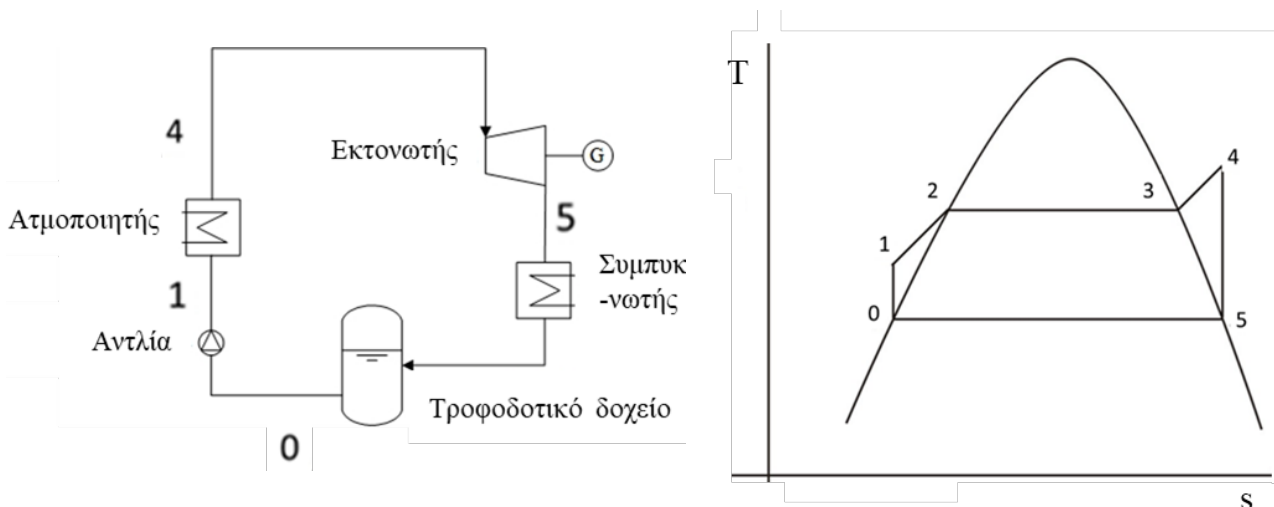
Σχήμα 2 Εξέλιξη ετήσιας μέγιστης έκτασης της τρύπας του όζοντος πάνω από την Ανταρκτική [4]

## 1.2 Κύκλος Clausius-Rankine

Ο ORC, ο οποίος αποτελεί και το αντικείμενο της παρούσας εργασίας, βασίζεται στις ίδιες θεωρητικές αρχές με τον κύκλο Clausius-Rankine. Ο τελευταίος είναι ο θερμοδυναμικός κύκλος ο οποίος υλοποιείται στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς νερού-ατμού και μια απλουστευμένη μορφή του απεικονίζεται στο Σχήμα 3. Στο αριστερό σχήμα απεικονίζονται οι βασικές διατάξεις του κύκλου ενώ στο δεξί οι αντίστοιχες θερμοδυναμικές μεταβολές σε διάγραμμα θερμοκρασίας-εντροπίας. Αποτελείται, στην βασική του μορφή, από τις παρακάτω διεργασίες [5]:

- Συμπίεση του νερού από το τροφοδοτικό δοχείο στην τροφοδοτική αντλία (μεταβολή 0-1) και οδήγηση του στον ατμοποιητή στην πίεση ατμοποίησης.
- Προθέρμανση του νερού (μεταβολή 1-2) μέχρι την κατάσταση κορεσμένου υγρού, ατμοποίηση (μεταβολή 2-3) και υπερθέρμανση (μεταβολή 3-4) υπό σταθερή πίεση στον ατμοπαραγωγό της εγκατάστασης.
- Εκτόνωση του υπέρθερμου ατμού στον αμοστρόβιλο (μεταβολή 4-5).
- Συμπύκνωση του μείγματος νερού-ατμού (μεταβολή 5-0) στο συμπυκνωτή της εγκατάστασης.

Στην περίπτωση του ιδανικού κύκλου, οι μεταβολές είναι ισόθλιπτες και ισηντροπικές. Στην πραγματικότητα, ωστόσο, η αύξηση της πίεσης του νερού στην τροφοδοτική αντλία και η αποτόνωση του ατμού δεν είναι ισηντροπικές μεταβολές, με αποτέλεσμα να δαπανάται περισσότερο έργο και να λαμβάνεται, αντίστοιχα, λιγότερο έργο [5]. Επιπλέον, στον ιδανικό κύκλο αμελούνται οι απώλειες πίεσης τόσο κατά τη διαδικασία ατμοποίησης όσο και κατά τη μεταφορά του υπέρθερμου ατμού στον αμοστρόβιλο [5].



Σχήμα 3 Μονογραμμικό διάγραμμα και διάγραμμα T-s απλού θερμοδυναμικού κύκλου Clausius-Rankine

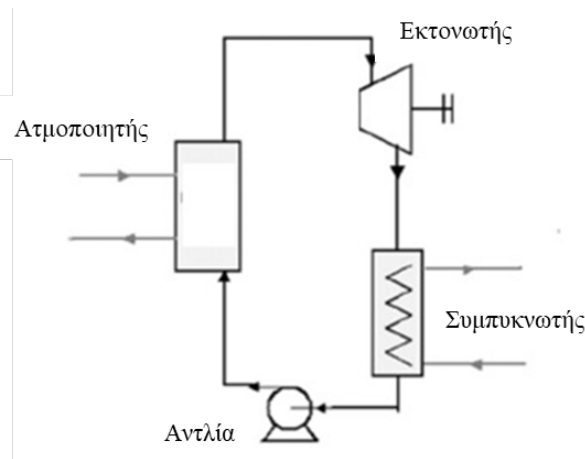
Στον τυπικό κύκλο Clausius-Rankine το εργαζόμενο μέσο είναι νερό-ατμός. Χαρακτηριστικό του νερού είναι η υψηλή (σε σχέση με τα οργανικά ρευστά) θερμοκρασία και πίεση ατμοποίησης (~100 °C για πίεση 1 bar) [6] και κατά συνέπεια, ο κύκλος υλοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις λειτουργίας. Η αύξηση της μέγιστης θερμοκρασίας του κύκλου οδηγεί σε αύξηση της παραγόμενης ισχύος, όμως τίθενται περιορισμοί σε αυτήν για λόγους τεχνολογίας και αντοχής των υλικών του αμοστρόβιλου σε υψηλές θερμοκρασίες [7]. Επιπλέον, βασικό χαρακτηριστικό του νερού-ατμού είναι η αρνητική κλίση της γραμμής κορεσμένου ατμού στο διάγραμμα T-s, η οποία καθιστά πρακτικά αναγκαία την υπερθέρμανση του ατμού (μεταβολή 3-4, Σχήμα 3), διότι οδηγεί σε μείωση του κλάσματος νερού κατά την αποτόνωση και κατ' επέκταση περιορισμό της καταπόνησης των πτερυγίων των τελευταίων βαθμίδων του στροβίλου λόγω της εμφάνισης διαφασικής ροής [7].

Όσον αφορά την απόδοση του κύκλου, αυτή χαρακτηρίζεται από το θερμικό βαθμό απόδοσης του κύκλου, ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της ωφέλιμης ηλεκτρικής ισχύος προς την προσδιδόμενη θερμική ισχύ μέσω του καύσιμου. Αναφορικά με το συμβατικό κύκλο νερού-ατμού, φτάνει μέχρι το 45% στους πιο εξελιγμένους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς, ενώ οι τυπικές τιμές για τους παλαιότερους σταθμούς σε λειτουργία κυμαίνονται μεταξύ 30% και 35% [5]. Η αύξηση του βαθμού απόδοσης μπορεί να επιτευχθεί με τη βελτίωση των θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών του υπέρθερμου ατμού και τη μείωση της θερμοκρασίας συμπύκνωσης. Τέλος, βασικές παραλλαγές του κύκλου που χρησιμοποιούνται για την αύξηση του βαθμού απόδοσης είναι η αναθέρμανση του ατμού κατά την εκτόνωση του, η αναγεννητική προθέρμανση του τροφοδοτικού νερού με απομαστευμένο ατμό ή ο συνδυασμός με άλλους θερμοδυναμικούς κύκλους [5].

## 1.3 Οργανικός Κύκλος Rankine

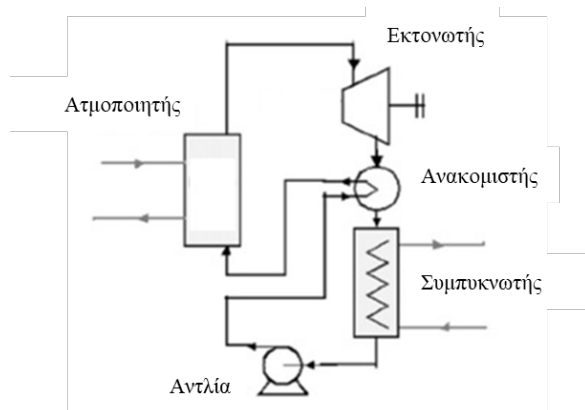
### 1.3.1 Γενικά

Ο οργανικός κύκλος Rankine είναι παρόμοιος με το θερμοδυναμικό κύκλο Clausius- Rankine, με την κύρια διαφορά να έγκειται στη χρήση ενός οργανικού ρευστού ως εργαζόμενο μέσο, αντί για νερό-ατμό. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ατμοποίησης του εργαζόμενου μέσου και αντίστοιχα, στην ανάπτυξη μικρότερων πιέσεων στον κύκλο έναντι του κύκλου νερού-ατμού. Επιπλέον, η ατμοποίηση του εργαζόμενου μέσου δε γίνεται σταδιακά (προθέρμανση-ατμοποίηση-υπερθέρμανση) όπως στο νερό, αλλά εντός ενός εναλλάκτη θερμότητας [8]. Τέλος, δεν απαιτείται η ύπαρξη τυμπάνου νερού- ατμού όπως φαίνεται και στο μονογραμμικό σχέδιο ενός απλού συστήματος ORC στο Σχήμα 4 [8]. Οι διαφορές μεταξύ των δύο κύκλων αναλύονται εκτενέστερα στην επόμενη ενότητα.



Σχήμα 4 Μονογραμμικό διάγραμμα απλού ORC

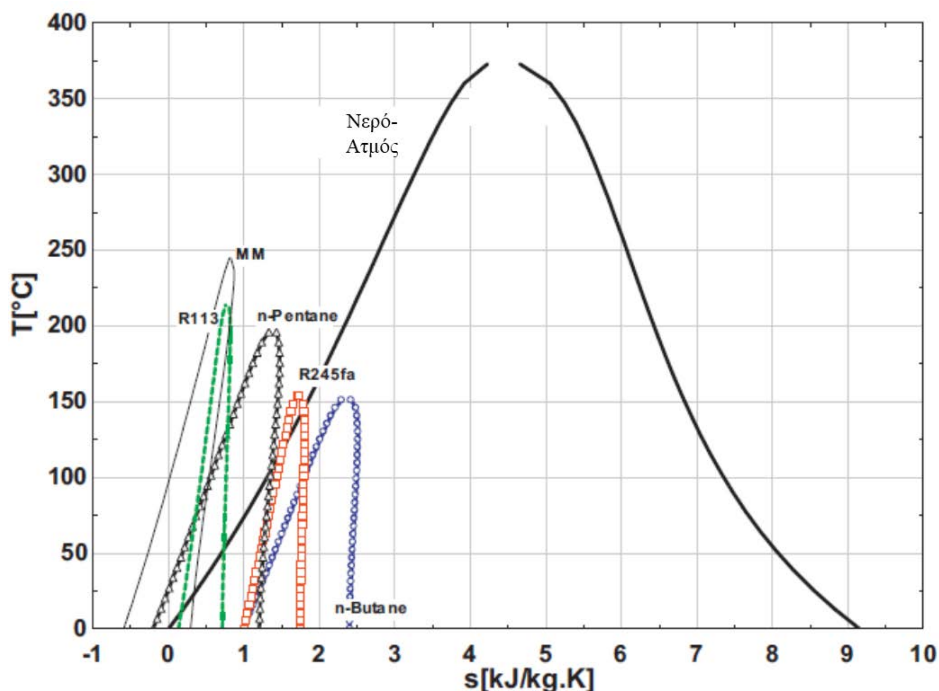
Η απόδοση του οργανικού κύκλου Rankine είναι σχετικά χαμηλή, κυρίως εξαιτίας των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας του. Για τη βελτίωση, επομένως, της απόδοσής του, έχουν προταθεί διάφορες διατάξεις, με πιο διαδεδομένη την προσθήκη ενός ανακομιστή θερμότητας, στον οποίο χρησιμοποιείται η θερμότητα του ατμού στην έξοδο του εκτονωτή για την προθέρμανση του μέσου πριν οδηγηθεί στον ατμοποιητή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5. Έτσι, μειώνεται η εξωτερικά προσδιδόμενη θερμότητα στον κύκλο και βελτιώνεται η απόδοση του. Ωστόσο, η προσθήκη του ανακομιστή δεν επιφέρει πάντα βελτίωση της απόδοσης σε εφαρμογές όπου δεν υπάρχει περιορισμός στην θερμοκρασία εξόδου του ρεύματος πηγής θερμότητας από τον ατμοποιητή [9]. Μερικές άλλες διατάξεις και τεχνικές που έχουν μελετηθεί [10] είναι η αναγεννητική προθέρμανση (regenerative ORC), οι υπερκρίσιμοι κύκλοι, οι πολλαπλές βαθμίδες εκτόνωσης και η χρήση ζεοτροπικών μειγμάτων ως εργαζόμενο μέσο, την οποία πραγματεύεται η παρούσα εργασία.



Σχήμα 5 Μονογραμμικό διάγραμμα ORC με ανακομιστή θερμότητας

### 1.3.2 Σύγκριση ORC και κύκλου Clausius-Rankine

Όπως σημειώθηκε, η ειδοποιός διαφορά μεταξύ των συστημάτων ORC και των κύκλων νερού-ατμού είναι η χρήση οργανικών ρευστών ως εργαζόμενα μέσα στα πρώτα. Βασικές κατηγορίες εργαζόμενων ρευστών, όπως αναλύεται παρακάτω, είναι οι υδρογονάνθρακες (HCs), οι υδροφθοράνθρακες (HFCs), οι υπερφθοράνθρακες (PFCs), οι αιθέρες και οι φθοριούχοι αιθέρες, οι υδροφθορο-ολεφίνες (HFOs) και τα σιλοξάνια [11]. Στο Σχήμα 6 παρουσιάζονται σε διάγραμμα  $T-s$  οι καμπύλες κορεσμού του νερού και ορισμένων τυπικών οργανικών ρευστών που χρησιμοποιούνται σε συστήματα ORC.



Σχήμα 6 Καμπύλες κορεσμού νερού-ατμού και ορισμένων οργανικών μέσων [12]

Από το παραπάνω σχήμα, εξάγονται κάποιες από τις βασικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των δύο κύκλων. Αρχικά, παρατηρείται πως οι κρίσιμες θερμοκρασίες των οργανικών μέσων είναι χαμηλότερες συγκριτικά με του νερού, όπως μικρότερη είναι και η λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τις χαμηλές θερμοκρασίες ατμοποίησης των οργανικών μέσων, καθιστούν τις τεχνολογίες ORC καταλληλότερες για την εκμετάλλευση πηγών θερμότητας χαμηλών θερμοκρασιών. Επιπλέον, λόγω της θετικής κλίσης της καμπύλης κορεσμένου ατμού των περισσότερων οργανικών μέσων που χρησιμοποιούνται προκύπτει ένα ακόμη πλεονέκτημα των ORC: η διεργασία της εκτόνωσης του μέσου συντελείται στην περιοχή υπέρθερμου ατμού, και έτσι δεν είναι απαραίτητη η υπερθέρμανση πριν την εκτόνωση, καθώς η πιθανότητα σχηματισμού υγρών σταγονιδίων στον εκτονωτή είναι μειωμένη [12].

Επιπροσθέτως, τα περισσότερα οργανικά μέσα παρουσιάζουν αυξημένη πυκνότητα έναντι του νερού με αποτέλεσμα οι εγκαταστάσεις των συστημάτων να είναι μικρότερου όγκου [3]. Επίσης, λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών οι πιέσεις που αναπτύσσονται στους ORC είναι χαμηλότερες, όπως και οι θερμικές και οι μηχανικές καταπονήσεις των εξαρτημάτων του συστήματος. Ακόμη, υπάρχει μεγαλύτερο εύρος επιλογών για τον εκτονωτή ενός κύκλου ORC [11], [13]. Επιπλέον, η σχεδίαση ενός συστήματος ORC είναι πιο ευέλικτη και λόγω της ύπαρξης πολλών πιθανών εργαζόμενων μέσων με διαφορετικές ιδιότητες.

Τα παραπάνω καθιστούν τα συστήματα ORC καταλληλότερα για αποκεντρωμένη παραγωγή ισχύος μικρής και μεσαίας κλίμακας, καθώς απαιτούν μικρότερο χώρο, έχουν μικρότερη πολυπλοκότητα, λιγότερες απαιτήσεις συντήρησης και επίβλεψης και ως εκ τούτων έχουν μειωμένο κόστος επένδυσης και λειτουργίας [13].

Στον αντίποδα, η χρήση του νερού-ατμού ως εργαζόμενο μέσο παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα. Αρχικά, το νερό παρουσιάζει πολύ καλή θερμική και χημική ισορροπία και δεν υπάρχει κίνδυνος αποσύνθεσης. Επιπλέον, είναι ασφαλές καθώς είναι μη τοξικό, μη εύφλεκτο και είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Αποτελεί, ακόμη, έναν πολύ καλό φορέα θερμότητας λόγω της υψηλής ειδικής θερμοχωρητικότητας του και εξαιτίας του χαμηλού του ιξώδους, απαιτεί μικρότερο έργο άντλησης. Λόγω αυτών των χαρακτηριστικών αλλά και των υψηλότερων θερμοκρασιών, οι κύκλοι νερού-ατμού έχουν καλύτερη ενεργειακή απόδοση. Τέλος, το νερό αποτελεί φθηνό εργαζόμενο μέσο σε αφθονία.

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζεται συνοπτικά η σύγκριση μεταξύ των ιδιοτήτων του νερού και γενικά των οργανικών μέσων, καθώς και των αντίστοιχων κύκλων.

### **1.3.3 Εργαζόμενα μέσα ORC**

Όπως γίνεται αντιληπτό, η κατάλληλη επιλογή του εργαζόμενου οργανικού μέσου σε ένα σύστημα ORC είναι ύψιστης σημασίας για την αποδοτική και ασφαλή λειτουργία του κύκλου. Είναι μία κρίσιμη παράμετρος που επηρεάζει και καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το εύρος λειτουργίας του κύκλου (θερμοκρασίες, πιέσεις), τον τύπο του χρησιμοποιούμενου εξοπλισμού, καθώς και το μέγεθος του. Επομένως, η εκλογή του κατάλληλου οργανικού μέσου μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στο σχεδιασμό του κύκλου, την επίδοση του και την οικονομική του απόδοση [14].

Πιο συγκεκριμένα, υπάρχει πληθώρα διαθέσιμων οργανικών μέσων. Για τους παραπάνω λόγους, ένας σημαντικός αριθμός μελετών και ερευνών έχουν επικεντρωθεί στην επιλογή των καταλληλότερων. Το βασικό συμπέρασμα που προκύπτει είναι πως δεν υπάρχει κάποιο ιδανικό ρευστό για όλες τις εφαρμογές ORC [11], [12], [15]. Αυτό είναι λογικό, λαμβάνοντας υπόψιν την ευρεία απόκλιση που υπάρχει μεταξύ των χαρακτηριστικών (θερμοκρασιακά προφίλ πηγών θερμότητας, συνθήκες λειτουργίας κ.α.) των διάφορων εφαρμογών. Ωστόσο, παρά το μεγάλο αριθμό υποψήφιων εργαζόμενων μέσων που έχουν μελετηθεί από την επιστημονική κοινότητα, μόνο ορισμένα χρησιμοποιούνται σε εμπορικές διατάξεις ORC παραγωγής ενέργειας, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2 [16].

*Πίνακας 2 Κοινώς χρησιμοποιούμενα εργαζόμενα μέσα σε εμπορικές διατάξεις ORC [16]*

<b>Εργαζόμενο μέσο</b>	<b>Κατασκευαστής</b>
R134a	Cryostar (Γαλλία)
R245fa	Bosch KWK (Γερμανία), Turboden pure cycle (ΗΠΑ), GE Clean cycle (ΗΠΑ), Cryostar (Γαλλία), Electrathern (ΗΠΑ)
Κανονικό πεντάνιο	Turboden (Ιταλία), Enertime (Γαλλία)
Τολουένιο	ORMAT (ΗΠΑ)
OMTS	Turboden (Ιταλία), Adoratec/Maxdxtec (Γερμανία)
R365mfc	Tri-o-gen (Ολλανδία)

Πίνακας 3 Σύγκριση ιδιοτήτων νερού και οργανικών μέσων [11], [12]

Ιδιότητα	Νερό	Οργανικά εργαζόμενα μέσα
Κρίσιμη πίεση	Υψηλή (220.64 bar) [6]	Χαμηλή (συνήθως κάτω των 50 bar)
Κρίσιμη θερμοκρασία	Υψηλή (373.95 °C) [6]	Χαμηλή (συνήθως κάτω των 200 °C)
Σημείο βρασμού	Υψηλό (99.974 °C) [6]	Χαμηλό
Ενεργειακή απόδοση	Υψηλή (>30 %)	Χαμηλή (< 24 %)
Πίεση ατμοποίησης	Υψηλή (60-70 bar)	Χαμηλή (< 40 bar για υποκρίσιμους κύκλους)
Υπερθέρμανση	Απαραίτητη	Όχι πάντα απαραίτητη
Έργο αντλίας	Χαμηλό	Υψηλό
Σύστημα απαερωτή και τροφοδοτικού δοχείου	Απαραίτητο	Όχι απαραίτητο
Θερμοκρασίες πηγής θερμότητας και εισόδου στον εκτονωτή	Υψηλές	Χαμηλές
Χημική σταθερότητα	Υψηλή	Χαμηλή, αναλόγως το ρευστό
Πυκνότητα μέσου / Μέγεθος εξοπλισμού	Χαμηλή / Αυξημένο	Υψηλή / Μειωμένο
Ειδική θερμοχωρητικότητα	Υψηλή (~4.19 kJ/kgK) [6]	Χαμηλή
Λανθάνουσα θερμότητα	Υψηλή 2256.6 kJ/kg σε πίεση 1.013 bar	Χαμηλή
Ιξώδες	Χαμηλό	Σχετικά υψηλό (απώλειες πίεσης)
Αναφλεξιμότητα	Μη εύφλεκτο	Αναλόγως το ρευστό
Τοξικότητα	Μη τοξικό	Αναλόγως το ρευστό
Περιβαλλοντική επίπτωση	Καμία	Αναλόγως το ρευστό
Διαθεσιμότητα	Υψηλή	Αναλόγως το ρευστό
Κόστος ρευστού	Φθηνό	Ακριβό

Τα εργαζόμενα μέσα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σύμφωνα με τη χημική τους σύσταση και τα άτομα που συνθέτουν τα μόριά τους. Οι κύριες κατηγορίες, όπως επισημάνθηκε, είναι οι HCs, οι HFCs, οι PFCs, οι αιθέρες και οι φθοριούχοι αιθέρες, οι HFOs και τα σιλοξάνια [11], [13]. Μία ακόμη επικρατούσα μέθοδος κατηγοριοποίησης των ρευστών είναι με βάση την κλίση της εντροπίας ως προς τη θερμοκρασία στην καμπύλη

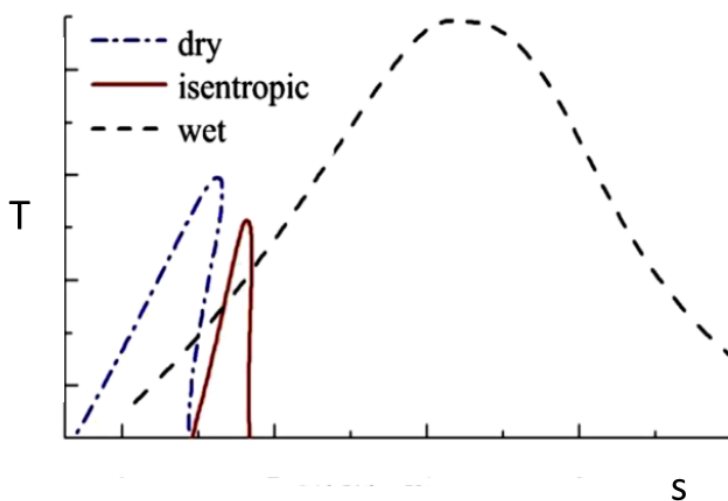


κορεσμένου ατμού στο διάγραμμα  $T-s$ . Αυτό το χαρακτηριστικό επηρεάζει σημαντικά την επιλογή του μέσου καθώς, όπως έχει αναφερθεί, καθορίζει την απαίτηση για υπερθέρμανση.

Ειδικότερα, διακρίνονται τρεις κατηγορίες ρευστών, οι οποίες αποτυπώνονται και στο Σχήμα 7:

- Τα «υγρά» (wet) ρευστά, τα οποία έχουν αρνητική κλίση, όπως το νερό.
- Τα «ισεντροπικά» (isentropic) ρευστά, όπου η κλίση είναι σχεδόν κατακόρυφη.
- Τα «ξηρά» (dry) ρευστά, όπου η κλίση είναι θετική.

Με την επιλογή ενός ισεντροπικού ή ενός ξηρού μέσου περιορίζεται η ανάγκη για υπερθέρμανση πριν την είσοδο στον εκτονωτή, η οποία στην περίπτωση των υγρών ρευστών είναι απαραίτητη για την αποφυγή του σχηματισμού υγρών σταγονιδίων στον εκτονωτή, οι οποίες μπορεί να είναι καταστροφικές για τη λειτουργία του [7].



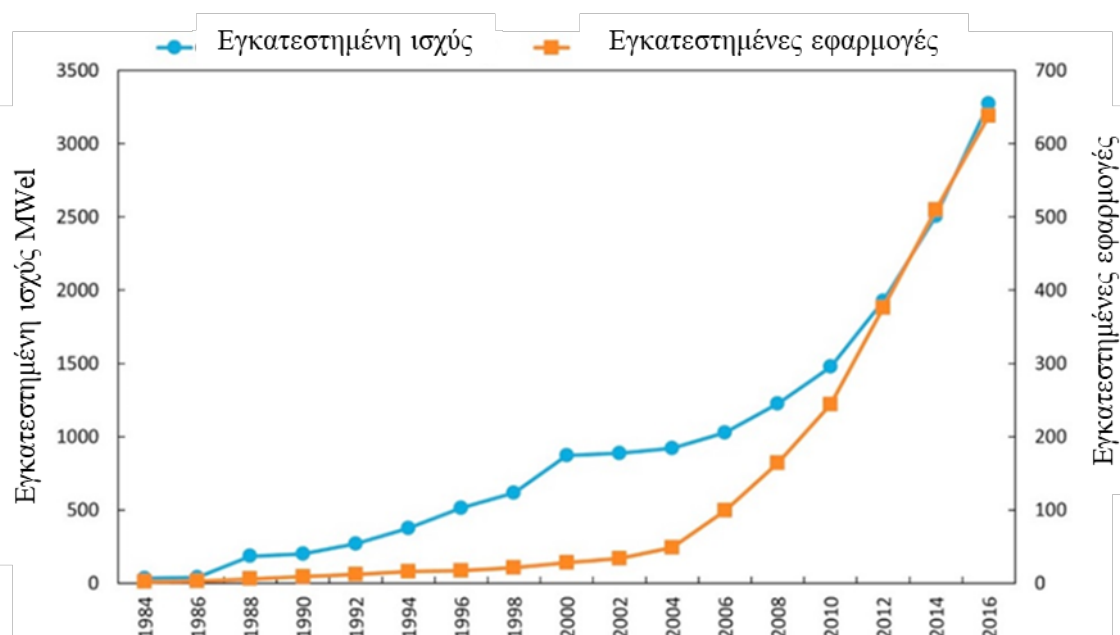
Σχήμα 7 Ενδεικτικό διάγραμμα  $T-s$  των τριών κατηγοριών ρευστών ανάλογα με την κλίση των καμπυλών κορεσμένου ατμού

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας για την επιλογή οργανικού μέσου είναι η διασφάλιση της ασφαλούς λειτουργίας του συστήματος. Αυτή καθορίζεται συνήθως από τα εξής χαρακτηριστικά του μέσου: την τοξικότητα, την ευφλεκτότητα και τη διαβρωτικότητα του. Προφανώς, προτιμώνται ρευστά δίχως τις παραπάνω ιδιότητες ή εντός λογικών πλαισίων, περιπτώσεις στις οποίες απαιτείται η λήψη κατάλληλων μέτρων. Επιπλέον, εξαιρετικά σημαντική στην επιλογή του εργαζόμενου μέσου είναι η περιβαλλοντική διάστασή του και η εναρμόνιση με την υφιστάμενη νομοθεσία, στα οποία γίνεται εκτενέστερη αναφορά στην παράγραφο 1.3. Τέλος, βασικές ιδιότητες οι οποίες λαμβάνονται υπόψη στην εκλογή ρευστού είναι η χημική σταθερότητα, η πυκνότητα, το ιξώδες, η θερμική αγωγιμότητα, η λανθάνουσα θερμότητα, η ειδική θερμοχωρητικότητα, το σημείο βρασμού και σε σημαντικό βαθμό, η διαθεσιμότητα και το κόστος του [13]. Οι περισσότερες από τις παραπάνω ιδιότητες συνοψίζονται στον Πίνακα 3.

#### **1.3.4 Εφαρμογές ORC και εμπορική κατάσταση**

Παρά το γεγονός ότι τα συστήματα ORC ερευνώνται από τη δεκαετία του 1980 [12], το ενδιαφέρον γύρω από την εφαρμογή και την αξιοποίησή τους έχει αυξηθεί τις τελευταίες δεκαετίες. Το φαινόμενο αυτό αποτελεί απόρροια της αναπτυσσόμενης ανησυχίας για την επικείμενη εξάντληση των ορυκτών καυσίμων και την περιβαλλοντική καταστροφή λόγω των παραδοσιακών μεθόδων παραγωγής ενέργειας. Στο πλαίσιο αυτό, η τεχνολογία του ORC αποτελεί μία καινοτόμο και ραγδαίως αναπτυσσόμενη πρόταση για τη θερμική παραγωγή ενέργειας, όπως αποτυπώνεται στο Σχήμα 8, κυρίως λόγω της δυνατότητας να λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες. Μία ακόμη παράμετρος που συμβάλλει στην ανάπτυξη της είναι το μεγάλο εύρος εφαρμογών και η δυνατότητα προσαρμογής της σε αποκεντρωμένα συστήματα ή σε συστήματα μικρής-μεσαίας κλίμακας

για την επίτευξη συμπαραγωγής (παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας) ή τρι-παραγωγής (παραγωγή θέρμανσης, ψύξης, ηλεκτρισμού).



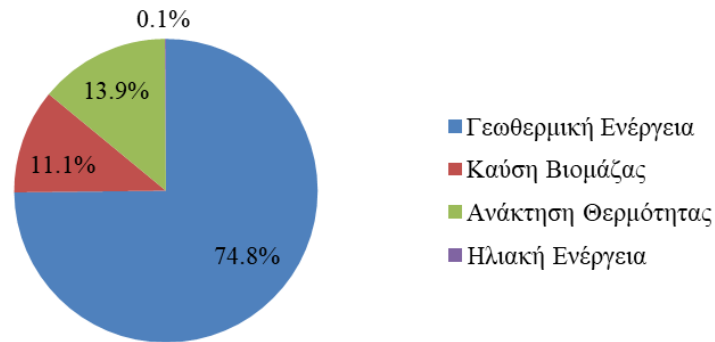
Σχήμα 8 Εξέλιξη συνολικής εγκατεστημένης ηλεκτρικής ισχύος ORC και αριθμού εγκατεστημένων εφαρμογών [17]

Οι εφαρμογές ORC μπορούν να κατηγοριοποιηθούν κατ' αρχάς με βάση την πηγή θερμότητας που αξιοποιούν. Οι βασικές πηγές θερμότητας είναι η γεωθερμική ενέργεια, η ηλιακή, η βιομάζα και η απορριπτόμενη θερμότητα από κάποια διεργασία (Waste Heat Recovery – WHR) [18], [19]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9, το μεγαλύτερο μέρος της εγκατεστημένης ισχύος αφορά σε εγκαταστάσεις γεωθερμίας σε ποσοστό 75%, ενώ ακολουθούν η απορριπτόμενη θερμότητα και η βιομάζα. Παρά ταύτα, οι περισσότερες εγκατεστημένες μονάδες αξιοποιούν απορριπτόμενη θερμότητα, όπως αποτυπώνεται στο Σχήμα 10. Όσον αφορά τη θερμοκρασία της προσφερόμενης θερμότητας, αυτή διαφέρει ανάλογα με την πηγή. Ειδικότερα, για γεωθερμικές πηγές κυμαίνεται από 80 °C για θερμότητα υπό μορφή ζεστού νερού, μέχρι 650 °C για θερμότητα υπό τη μορφή σχιστόλιθου, ενώ στα ηλιακά συστήματα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο του ηλιακού συλλέκτη, αλλά συνήθως δεν υπερβαίνει τους 400 °C. Στα συστήματα βιομάζας η θερμοκρασία της πηγής θερμότητας κυμαίνεται γύρω στους 300 °C και, λόγω των χαμηλών ηλεκτρικών βαθμών απόδοσης, συνήθως επιβάλλεται η συμπαραγωγή ηλεκτρισμού-θερμότητας.

Η απορριπτόμενη θερμότητα που αξιοποιούν οι κύκλοι ORC στις αντίστοιχες εφαρμογές διακρίνεται σε απορριπτόμενη θερμότητα από βιομηχανικές διεργασίες (τσιμεντοβιομηχανία, χαλυβουργία, υαλοποιία, διυλιστήρια κ.α.) και σε απορριπτόμενη θερμότητα από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (μηχανές εσωτερικής καύσεως (MEK), αεριοστρόβιλοι), η θερμοκρασία προσαγωγής των οποίων κυμαίνεται στο εύρος 300-400 °C και 40-900 °C, αντίστοιχα [20]. Σε ορισμένες περιπτώσεις (π.χ. βιομηχανικοί κλίβανοι), η ενεργειακή απόδοση μπορεί να αυξηθεί κατά 10 % με την ανάκτηση της απορριπτόμενης θερμότητας οδηγώντας σε μια συνολική αύξηση της ενεργειακής απόδοσης της διεργασίας κατά 50 % [21]. Η χρήση ORC για την ανάκτηση απορριπτόμενης θερμότητας (WHR ORC) έχει συγκεντρώσει αρκετό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια.

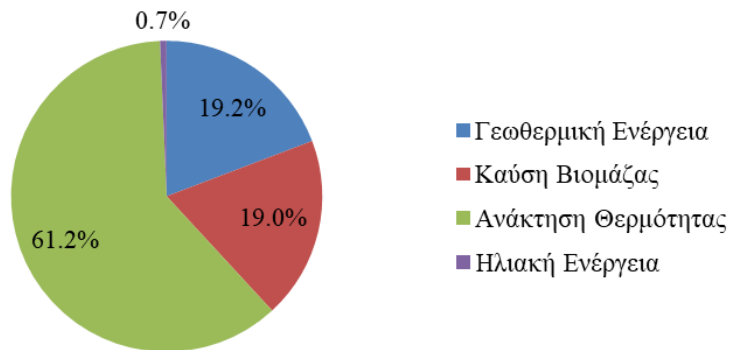
Καταλήγοντας, στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται κάποιοι από τους κυριότερους κατασκευαστές εμπορικών διατάξεων ORC, με το εύρος της παραγόμενης ισχύος τους και τις πηγές θερμότητας που αξιοποιούν.

**Συμμετοχή πηγών θερμότητας στη συνολική εγκατεστημένη ισχύ συστημάτων ORC**



Σχήμα 9 Εγκατεστημένη ισχύς συστημάτων ORC ανά πηγή θερμότητας [18]

**Συμμετοχή πηγών θερμότητας στο συνολικό πλήθος εγκατεστημένων μονάδων ORC**



Σχήμα 10 Εγκατεστημένα συστήματα ORC ανά πηγή θερμότητας [18]

Πίνακας 4 Κυριότεροι κατασκευαστές διατάξεων ORC, εύρος ισχύος και αξιοποιούμενη πηγή θερμότητας των προϊόντων τους [3], [11]

Εταιρία	Εύρος ισχύος (MW <sub>el</sub> )	Πηγή θερμότητας
Ormat	0.2-70.0	Γεωθερμία, Απορριπτόμενη, Ηλιακή
Turboden	0.2-15.0	Γεωθερμία, Απορριπτόμενη, Ηλιακή, Βιομάζα
Exergy	0.1-50.0	Γεωθερμία, Απορριπτόμενη, Ηλιακή, Βιομάζα
General Electric	6.9-16.0	Απορριπτόμενη
GMK	0.5-15.0	Γεωθερμία, Απορριπτόμενη, Βιομάζα
BNI	0.15-6	Γεωθερμία, Απορριπτόμενη
Cryostar	0.5-15	Γεωθερμία, Απορριπτόμενη, Ηλιακή
Tri-O-Gen	0.10-0.17	Απορριπτόμενη, Βιομάζα

## **1.4 Περιβαλλοντική διάσταση οργανικών μέσων**

Λόγω της χημικής δομής τους και των ιδιοτήτων τους, ορισμένα οργανικά ρευστά έχουν αρνητικές περιβαλλοντικές συνέπειες. Συγκεκριμένα, δύνανται να συνεισφέρουν στην παγκόσμια υπερθέρμανση, καθώς πολλά αποτελούν αέρια του θερμοκηπίου, και στην εξάντληση της στοιβάδας του όζοντος. Για την αξιολόγηση και την κατάταξη των ρευστών σχετικά με τα παραπάνω ζητήματα έχουν ορισθεί δύο περιβαλλοντικοί δείκτες: το δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη (Global Warming Potential – GWP) και το δυναμικό εξασθένησης του όζοντος (Ozone Depletion Potential – ODP).

Το GWP είναι ένα σχετικό μέτρο της θερμότητας που παγιδεύει ένα αέριο στην ατμόσφαιρα σε ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα (συνήθως 20, 50 ή 100 χρόνια). Ειδικότερα, συγκρίνει τη θερμότητα που παγιδεύεται από μία συγκεκριμένη μάζα του αερίου με τη ποσότητα που παγιδεύει η αντίστοιχη μάζα CO<sub>2</sub>, του οποίου το GWP ορίζεται ως 1. Αντίστοιχα, το ODP μίας ουσίας προσδιορίζει το μέγεθος της εξασθένησης που μπορεί να προκαλέσει ένα αέριο στη στοιβάδα του όζοντος, συγκριτικά με το τριχλωροφθορομεθάνιο (R-11 ή CFC-11), του οποίου το ODP ορίζεται ως 1.

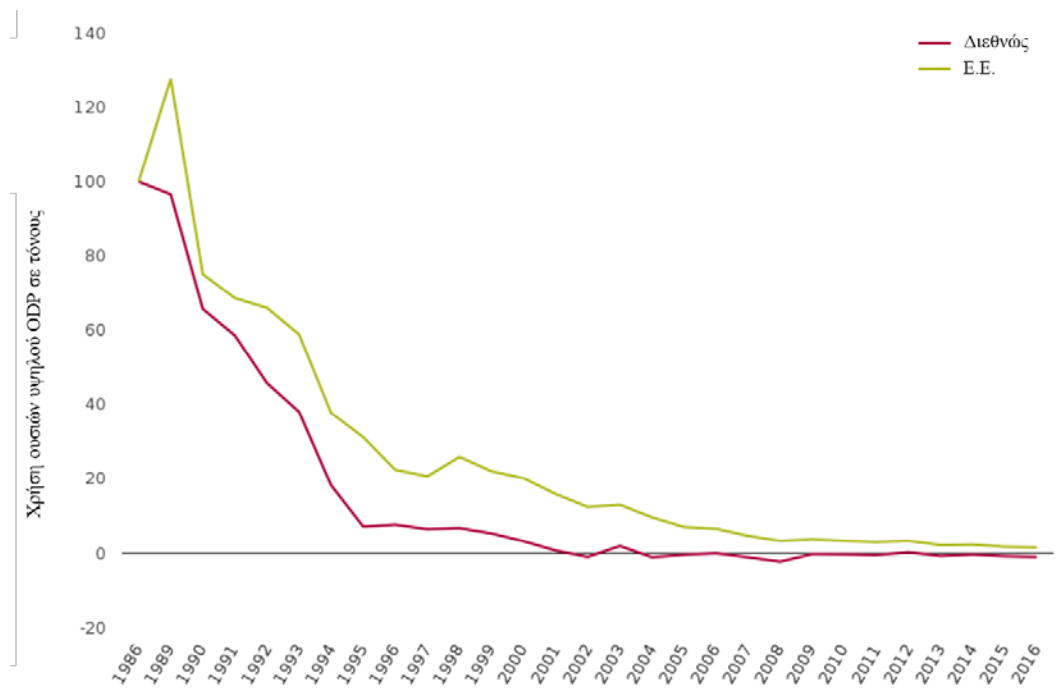
Επί του παρόντος, είναι σε ισχύ τα παρακάτω νομοθετικά πλαίσια, που καθορίζουν την περιβαλλοντική συμπεριφορά των οργανικών ουσιών που χρησιμοποιούνται ως εργαζόμενα μέσα σε ORCs και γενικότερα, σε ψυκτικές εφαρμογές:

- Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ για την προστασία του Όζοντος [22]
- Κανονισμοί ΕΕ περί όζοντος [23]
- Πρωτόκολλο του Κυότο για την παγκόσμια υπερθέρμανση [24]
- Κανονισμοί ΕΕ για τον έλεγχο των φθοριούχων αερίων (F- gases) [25]

Το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ είναι μία διεθνής συνθήκη που συντάχθηκε το 1987 με στόχο την προστασία του στρώματος του όζοντος, εξαλείφοντας σταδιακά τις ουσίες που προκαλούν την αραίωση του. Όλες οι ουσίες που ελέγχονται από το πρωτόκολλο περιέχουν χλώριο ή βρώμιο. Συγκεκριμένα αποφασίστηκε η κατάργηση της παραγωγής χλωροφθορανθράκων (CFCs) από το 1996 και υδροχλωροφθορανθράκων (HCFCs) από το 2013, με στόχο την σταδιακή εξάλειψη τους από τις υφιστάμενες εγκαταστάσεις. Οι Ευρωπαϊκοί κανονισμοί περί όζοντος εγγυώνται την εφαρμογή του πρωτοκόλλου στην ΕΕ και ακόμη, εξασφαλίζουν ένα πιο αυστηρό και φιλόδοξο πλαίσιο σε περιοχές που είναι οικονομικά και τεχνολογικά εφικτό. Όπως αποτυπώνεται στο Σχήμα 11, η εφαρμογή του πρωτοκόλλου έχει αξιοσημείωτα αποτελέσματα στη χρήση ουσιών με υψηλό ODP.

Όμως, πολλές οργανικές ουσίες οι οποίες δε σχετίζονται με την εξασθένηση του όζοντος χαρακτηρίζονται από υψηλό GWP. Το πρωτόκολλο του Κυότο, το οποίο στοχεύει στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, αφορά την παραγωγή και τη χρήση ουσιών με υψηλό GWP, όπως είναι οι υδροφθοράνθρακες (HFCs) που χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές ψύξης. Στην ίδια κατεύθυνση κινούνται και οι κανονισμοί της ΕΕ για τον έλεγχο των φθοριούχων αερίων (F-gases) όπως είναι οι υδροφθοράνθρακες (HFCs) και οι υπερφθοράνθρακες (PFCs). Συγκεκριμένα, στοχεύουν στη μείωση της χρήσης των F-gases κατά δύο τρίτα το 2030 σε σχέση με τα επίπεδα του 2014. Οι στρατηγικές που ακολουθούν οι Ευρωπαϊκοί κανονισμοί, όπως ανανεώθηκαν το 2015, περιλαμβάνουν:

- τον περιορισμό της συνολικής ποσότητας των σημαντικότερων φθοριούχων αερίων που μπορούν να πωληθούν στην ΕΕ από το 2015 και μετά, και τη σταδιακή μείωση των πωλήσεων τους το 2050 στο ένα πέμπτο των αντίστοιχων του 2014
- την απαγόρευση της χρήσης φθοριούχων αερίων σε πολλούς νέους τύπους εξοπλισμού και συσκευές όπου είναι διαθέσιμες λιγότερο επιβλαβείς εναλλακτικές λύσεις
- τον έλεγχο και την μείωση των εκπομπών τους από ήδη υπάρχουσες εφαρμογές ή την αντικατάστασή τους



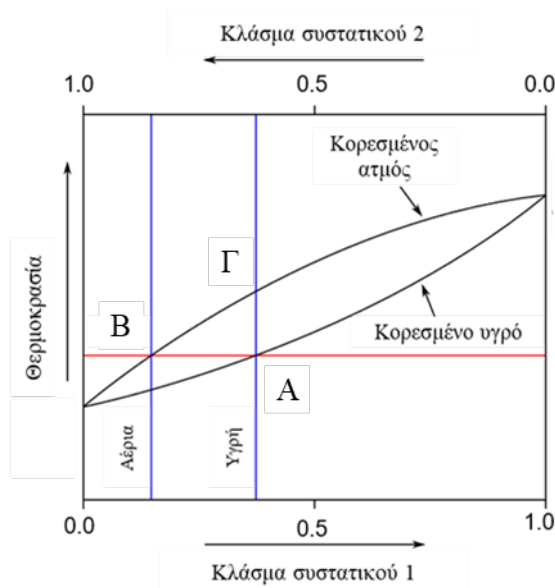
Σχήμα 11 Εξέλιξη της χρήσης ουσιών υψηλού δυναμικού εξασθένησης όζοντος (ODP) [4]

Επομένως, όπως επισημάνθηκε, ένα πολύ σημαντικό κριτήριο για την επιλογή του εργαζόμενου μέσου ενός συστήματος ORC αποτελεί η περιβαλλοντική του συμπεριφορά, η οποία αξιολογείται από τους δείκτες GWP και ODP. Όπως γίνεται αντιληπτό, η παραγωγή οργανικών ρευστών με αρνητική επίδραση στο φαινόμενο του θερμοκηπίου ή στη στοιβάδα του όζοντος θα περιοριστεί σημαντικά ως αποτέλεσμα των παραπάνω κανονισμών. Συνεπώς, δε θα είναι εφικτή η χρήση τους λόγω χαμηλής διαθεσιμότητας και υψηλού κόστους, καθώς και για λόγους περιβαλλοντικής ευαισθησίας. Έτσι, συντελείται μία στροφή στη μελέτη και τη χρήση εργαζόμενων μέσων σε συστήματα ORC με πολύ χαμηλούς δείκτες GWP και ODP. Εκτός από τους φυσικούς υδρογονάνθρακες (HCs), υποψήφια μέσα προς αυτήν την κατεύθυνση είναι οι υδροφθορο-ολεφίνες (HFOs) οι οποίες έχουν χαρακτηριστεί ως ψυκτικά μέσα 4<sup>ης</sup> γενιάς λόγω του μηδενικού ODP και του πολύ χαμηλού GWP τους. Τέτοια οργανικά ρευστά, τα οποία βρίσκονται ήδη σε χρήση είναι το R1234yf και το R1234ze(E).

## 1.5 Ζεοτροπικά μείγματα

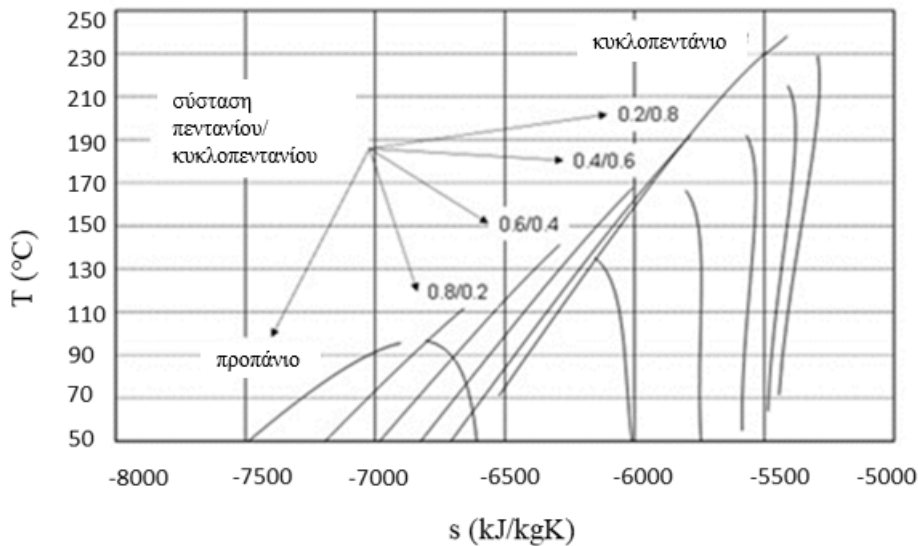
### 1.5.1 Γενικά

Ένα ζεοτροπικό (μη αζεοτροπικό) μείγμα αποτελείται από συστατικά τα οποία έχουν διαφορετικά σημεία βρασμού και οι συστάσεις της αέριας και της υγρής φάσης του κατά την ισορροπία τους δεν είναι ίδιες [26]. Αυτό αποτυπώνεται στο διάγραμμα σύστασης-θερμοκρασίας ενός τέτοιου μείγματος δύο συστατικών (δυναδικό μείγμα), υπό σταθερή πίεση (Σχήμα 12), όπου φαίνεται πως η καμπύλη κορεσμένου υγρού και η καμπύλη κορεσμένου ατμού δεν τέμνονται, παρά μόνο για συγκέντρωση 0 και 1, δηλαδή για καθαρές ουσίες. Παρατηρείται πως, όταν ένα υγρό μείγμα ορισμένης συγκέντρωσης θερμαίνεται και φτάνει στο σημείο βρασμού του (σημείο Α), η συγκέντρωσή του στην αέρια φάση αλλάζει σε αυτή του σημείου Β ενώ, όταν ολοκληρωθεί πλήρως η ατμοποίηση (σημείο Γ), η θερμοκρασία του μείγματος έχει αυξηθεί. Με άλλα λόγια, τα επιμέρους συστατικά του δεν εξατμίζονται ή δε συμπυκνώνονται στην ίδια θερμοκρασία και έτσι δημιουργείται μια διαφοροποίηση στη θερμοκρασία ατμοποίησης (ή αντίστοιχα συμπύκνωσης), η οποία αποκαλείται θερμοκρασιακή ολίσθηση (temperature glide) [27].



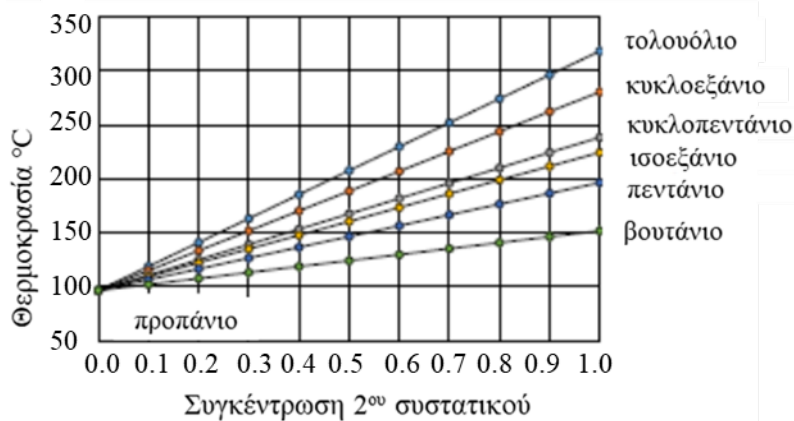
Σχήμα 12 Τυπικό διάγραμμα θερμοκρασίας σύστασης ζεοτροπικού μείγματος δύο συστατικών [28]

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες ενός ζεοτροπικού μείγματος εξαρτώνται από τις ιδιότητες των επιμέρους συστατικών που το συγκροτούν. Συγκεκριμένα, η κρίσιμη θερμοκρασία του, όπως και η μορφή των καμπυλών κορεσμού στο διάγραμμα  $T-s$ , το οποίο καθορίζει τη λανθάνουσα θερμότητα και τον τύπο του ρευστού (υγρό, ισητροπικό, ξηρό), εξαρτώνται από αυτά των καθαρών συστατικών του και της συγκέντρωσής τους στο μείγμα. Αυτό αποτυπώνεται στο Σχήμα 13, στο οποίο σχεδιάζονται οι καμπύλες κορεσμού του ζεοτροπικού μείγματος κυκλοπεντάνιου/προπάνιου για διαφορετικές συγκεντρώσεις.



Σχήμα 13 Καμπύλες κορεσμού σε διάγραμμα T-s ζεοτροπικού μείγματος προπάνιου/κυκλοπεντανίου για διαφορετικές αναλογίες μοριακής συγκέντρωσης [11]

Τέλος, η κρίσιμη θερμοκρασία ενός ζεοτροπικού μείγματος εξαρτάται γραμμικά από τις κρίσιμες θερμοκρασίες των επιμέρους συστατικών και την αναλογία των συγκεντρώσεών τους στο μείγμα, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 14, όπου σχεδιάζεται η μεταβολή της κρίσιμης θερμοκρασίας σε σχέση με την συγκέντρωση του δεύτερου συστατικού του μείγματος για διάφορα ζεοτροπικά μείγματα με πρώτο συστατικό το προπάνιο.



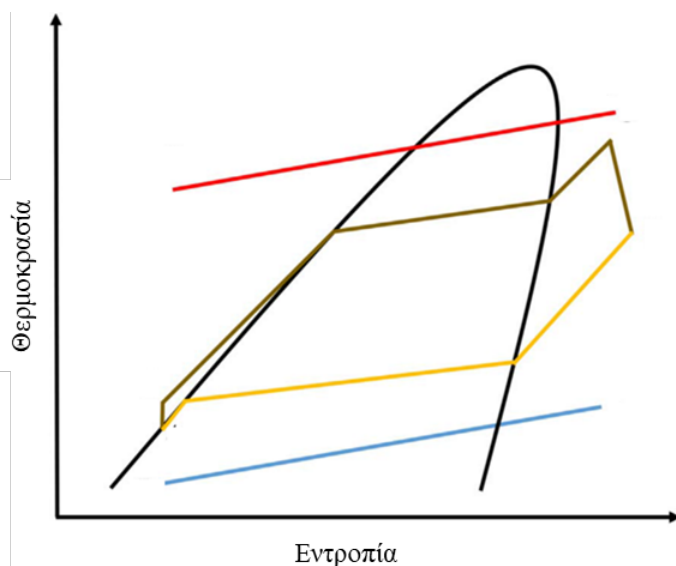
Σχήμα 14 Μεταβολή κρίσιμης θερμοκρασίας ζεοτροπικών μειγμάτων με προπάνιο συναρτήσει της μοριακής συγκέντρωσης του δεύτερου συστατικού [11]

### 1.5.2 Ζεοτροπικά μείγματα ως εργαζόμενα μέσα ORC

Όπως αναφέρθηκε στην Παράγραφο 1.3.1, η χρήση ζεοτροπικών μειγμάτων σε εφαρμογές ORC (ZORCs) θεωρείται ως μία πιθανή στρατηγική αύξησης της απόδοσης τους. Οι Lecompte et al. [10], οι οποίοι μελέτησαν εκτενώς τις διατάξεις βελτίωσης της απόδοσης των ORC, κατηγοριοποίησαν την αντικατάσταση των οργανικών ρευστών με ζεοτροπικά μείγματα ως μία τεχνική με κύριο στόχο την βελτίωση της αξιοποίησης της πηγής θερμότητας. Στην περίπτωση των ORC για εφαρμογές ανάκτησης απορριπτόμενης θερμότητας, η βελτιστοποίηση της συνολικής απόδοσης του συστήματος, που ισοδυναμεί με την αύξηση της εξεργειακής του απόδοσης, αποτελεί την κύρια κατευθυντήρια αρχή σχεδιασμού. Επομένως, σε εφαρμογές WHR ORC η χρήση ζεοτροπικών μειγμάτων προκρίνεται ως μια υποσχόμενη τεχνική βελτίωσης της συνολικής απόδοσης.



Η βασική αιτία είναι η ιδιότητά τους που αφορά την ολίσθηση της θερμοκρασίας ατμοποίησης και της θερμοκρασίας συμπύκνωσης (temperature glide), δηλαδή το γεγονός πως η αλλαγή φάσης αυτών των μειγμάτων δεν είναι ισοθερμοκρασιακή. Επομένως, το προφίλ της θερμοκρασίας του μέσου μπορεί να προσομοιάσει καλύτερα τα θερμοκρασιακά προφίλ του ρεύματος της πηγής θερμότητας στον ατμοποιητή και αντίστοιχα, του ψυκτικού μέσου στον συμπυκνωτή. Εποπτικά, αυτή η δυνατότητα φαίνεται στο Σχήμα 15, όπου αποτυπώνεται ποιοτικά ένας ORC με υπερθέρμανση ενός ζεοτροπικού μείγματος, όπου με μπλε σχεδιάζεται το προφίλ του ψυκτικού μέσου, ενώ με κόκκινο της πηγής θερμότητας.



Σχήμα 15 Ποιοτικό διάγραμμα T-s ORC με ζεοτροπικό μείγμα

Λόγω της σύγκλισης των θερμοκρασιακών προφίλ, δηλαδή της μείωσης των θερμοκρασιακών διαφορών του εργαζομένου μέσου με την πηγή θερμότητας στον ατμοποιητή και με τη δεξαμενή θερμότητας στο συμπυκνωτή, αυξάνεται η αντιστρεψιμότητα των συντελούμενων διεργασιών, με πιθανό αποτέλεσμα τη βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης του κύκλου [11], [29], [30], [31]. Η θερμοκρασιακή ολίσθηση του ζεοτροπικού μείγματος εξαρτάται από τη διαφορά των κρίσιμων θερμοκρασιών των συστατικών του και την αναλογία τους στο μείγμα, καθώς και από την πίεση στην οποία πραγματοποιείται η αλλαγή φάσης. Προκύπτει πως, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά των κρίσιμων θερμοκρασιών, τόσο αυξάνεται η ολίσθηση [27], [11], [30]. Επιπλέον, η θερμοκρασιακή ολίσθηση μεγιστοποιείται για ενδιάμεσες μοριακές συγκεντρώσεις (πχ κατά προσέγγιση 0.5/0.5) 5 και ελαττώνεται όταν ένα από τα δύο συστατικά επικρατεί στο μείγμα [11]. Τέλος, όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό και από το Σχήμα 15, η ολίσθηση είναι πιο μεγάλη όταν η αλλαγή φάσης συντελείται σε χαμηλότερες πιέσεις καθώς το πλάτος της καμπύλης κορεσμού περιορίζεται στις υψηλές πιέσεις.

Ένα ακόμη πλεονέκτημα της χρήσης ζεοτροπικών μειγμάτων σε συστήματα ORC είναι το γεγονός πως δίνουν τη δυνατότητα να συνδυαστούν καθαρές ουσίες σε διάφορες συγκεντρώσεις και επομένως, μπορούν να παραχθούν εναλλακτικές επιλογές εργαζόμενων ρευστών, αυξάνοντας έτσι τις δυνατότητες βελτιστοποίησης. Επιπλέον, έχει διαπιστωθεί πως η χρήση ζεοτροπικών μειγμάτων μπορεί να επεκτείνει τα πλεονεκτήματα της χρήσης ανακομιστή θερμότητας [32], [33] και να μειώσει το μέγεθος των εκτονωτών [32]. Τέλος, σε σύγκριση με τις υπόλοιπες υπάρχουσες τεχνικές αύξησης της απόδοσης των ORC, τα ZORCs έχουν το πλεονέκτημα του σχετικά πιο απλού σχεδιασμού καθώς το σχέδιο της εγκατάστασης είναι παρόμοιο με των τυπικών ORC χωρίς την ανάγκη εγκατάστασης επιπρόσθετου εξοπλισμού.

Όμως, παρά την προοπτική που δίνει η χρήση ζεοτροπικών μειγμάτων για βελτίωση της απόδοσης των ORC σύμφωνα με όσα προηγήθηκαν, στην πραγματικότητα οι εγκαταστάσεις ORC με ζεοτροπικά μέσα είναι εξαιρετικά περιορισμένες προς το παρόν, εξαιτίας διάφορων πρακτικών προβλημάτων. Ένα βασικό πρόβλημα αφορά την περαιτέρω θεωρητική και πειραματική έρευνα που πρέπει να πραγματοποιηθεί προκειμένου να



προβλέπονται με ακρίβεια οι θερμοδυναμικές ιδιότητες και οι συντελεστές μεταφοράς θερμότητας των ζεοτροπικών μειγμάτων [29]. Για παράδειγμα, ανακρίβειες στον υπολογισμό των συντελεστών μεταφοράς θερμότητας μπορούν να οδηγήσουν σε λανθασμένη διαστασιολόγηση των εναλλακτών θερμότητας, με συνέπεια το αυξημένο κόστος ή την κακή θερμοδυναμική απόδοση. Επιπλέον, ένας ακόμη προβληματισμός αφορά την πιθανότητα αλλαγής της σύστασης του μείγματος και την κλασματοποίηση του σε περίπτωση που η θερμοκρασιακή ολίσθηση του μείγματος είναι πολύ μεγάλη [34], η οποία ενδέχεται να οδηγήσει σε ασταθή λειτουργία. Επίσης, αλλαγή της σύστασης του μείγματος μπορεί να συμβεί σε περίπτωση διαρροής του εργαζόμενου μέσου. Τέλος, τα ζεοτροπικά μείγματα παρουσιάζουν εν γένει χαμηλότερους συντελεστές μεταφοράς θερμότητας σε σχέση με τα αντίστοιχα καθαρά οργανικά ρευστά [29], και η βελτίωση που επιφέρουν στην απόδοση του κύκλου έρχεται με την απαίτηση μεγαλύτερων επιφανειών συναλλαγής θερμότητας, δηλαδή με την αύξηση του κόστους της εγκατάστασης [35].

### **1.5.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση**

Η χρήση ζεοτροπικών μειγμάτων έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης αρκετών ερευνών και δημοσιεύσεων τα τελευταία χρόνια, λόγω του ενδιαφέροντος που συγκεντρώνει η τεχνολογία των ORC και η πιθανή βελτίωση που δύνανται να επιφέρουν στην απόδοσή της. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται μια εκτενής, βιβλιογραφική ανασκόπηση των επιστημονικών ερευνών γύρω από τα ζεοτροπικά ORC. Στην συνοπτική παρουσίαση των ερευνών δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στα αποτελέσματα που αφορούν την δυνατότητα αύξησης της εξεργειακής απόδοσης των οργανικών κύκλων με τη χρήση ζεοτροπικών μειγμάτων. Συγκεκριμένα, στον Πίνακα 5 για κάθε βιβλιογραφική αναφορά δίνονται τα εργαζόμενα μέσα που εξετάστηκαν, οι θερμοκρασίες των πηγών θερμότητας που θεωρήθηκαν και η αναφερόμενη βελτίωση στην εξεργειακή απόδοση συγκριτικά με τους κύκλους με τις αντίστοιχες καθαρές οργανικές ενώσεις (PORCs).

Οι Chys et al. (2012) [31] πραγματεύονται την προοπτική χρήσης ζεοτροπικών μειγμάτων σε ORC για αξιοποίηση πηγής θερμοκρασίας 150 °C και 250 °C, προσομοιώνοντας την λειτουργία του κύκλου με τα εξής οργανικά μέσα: ισοβουτάνιο, R245fa, ισοπεντάνιο, R365mfc, πεντάνιο, κυκλοπεντάνιο, ισοεξάνιο, εξάνιο, κυκλοεξάνιο, τολουένιο καθώς και τα δυαδικά και τριαδικά μείγματα τους. Συνοπτικά, κατέληξαν πως η χρήση ζεοτροπικών μειγμάτων έχει θετική συνεισφορά στην απόδοση του κύκλου σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις. Συγκεκριμένα, στη χαμηλότερη θερμοκρασία (150°C) μπορεί να επιτευχθεί αύξηση της απόδοσης του κύκλου κατά 15.7% και της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος κατά 12.3%, ενώ στην υψηλότερη θερμοκρασία (250°C) κατά 6.0% και 5.5%, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τους, τα πιθανά οφέλη στην απόδοση και στην παραγωγή ισχύος από τη χρήση των μειγμάτων είναι σημαντικότερα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τέλος, η προσθήκη τρίτου συστατικού στα μείγματα δεν οδήγησε σε κάποια αξιοσημείωτη βελτίωση.

Οι You-Rong et al. (2014) [36] ασχολήθηκαν επίσης, με τη προοπτική των ζεοτροπικών μειγμάτων σε κύκλους ORC για την ανάκτηση της θερμότητας των καυσαερίων ενός βιομηχανικού λέβητα. Οι συγγραφείς τονίζουν την επίδραση της σύστασης των εκάστοτε μειγμάτων στην απόδοση του κύκλου και επισημαίνουν πως, σε σύγκριση με τη χρήση καθαρών ουσιών, τα ζεοτροπικά μείγματα έχουν μικρότερη οικονομική απόδοση. Επίσης, οι Jian Song και Chun-wei Gu (2015) [37] κατέληξαν πως η χρήση ενός ζεοτροπικού μείγματος υδρογονάνθρακα με επιβραδυντικό ανάφλεξης οδηγεί σε σημαντική αύξηση της καθαρής παραγόμενης ισχύος του κύκλου, λόγω της θερμοκρασιακής ολίσθησης του μείγματος.

Οι Lecompte et al. (2014) [38] ανέλυσαν την εξεργειακή απόδοση επτά διαφορετικών ζεοτροπικών μειγμάτων σε κύκλους ORC. Κατέληξαν πως η μεγαλύτερη καταστροφή εξέργειας συντελείται στον ατμοποιητή και πως τα καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζονται όταν η θερμοκρασιακή ολίσθηση του μείγματος στο συμπυκνωτή ταυτίζεται με τη μεταβολή της θερμοκρασίας του ψυκτικού μέσου, πετυχαίνοντας αύξηση της εξεργειακής απόδοσης κατά 14.2%, συγκριτικά με τα αντίστοιχα αμιγή ρευστά, σε θερμοκρασία της πηγής θερμότητας

150°C. Το μείγμα ισοπεντανίου/ισοεξανίου παρουσίασε την καλύτερη εξεργειακή συμπεριφορά ανάμεσα στις θερμοκρασίες 120°C με 130°C, ενώ το ισοβουτάνιο/ισοπεντάνιο στις θερμοκρασίες 130°C με 160 °C.

Οι Heberle et al. (2012) [39] εξέτασαν την προοπτική χρήσης των μειγμάτων R227ea/R245fa και ισοβουτανίου/ισοπεντανίου για γεωθερμικές εφαρμογές χαμηλών θερμοκρασιών. Για θερμοκρασίες κάτω των 120°C κατέληξαν πως η χρήση των ζεοτροπικών μειγμάτων μπορεί να επιφέρει βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης μέχρι και 15%, σε σχέση με τις αντίστοιχες καθαρές οργανικές ουσίες. Όσον αφορά τους κύκλους ORC με καθαρές ουσίες, παρατήρησαν πως η απόδοση τους βελτιώνεται σημαντικά, όταν το σημείο του PP στον ατμοποιητή μετατοπίζεται στην είσοδο του προθερμαντήρα.

Οι Braimakis et al. (2015) [40] μελέτησαν δέκα δυαδικά μείγματα, αποτελούμενα κυρίως από αλκάνια, για θερμοκρασίες της πηγής θερμότητας από 150°C μέχρι 300°C και της δεξαμενής απόρριψης θερμότητας 20°C. Τα ζεοτροπικά μείγματα που εξετάστηκαν παρουσίασαν καλύτερη εξεργειακή απόδοση με την σχετική βελτίωση να φτάνει μέχρι και το 62% για το μείγμα κυκλοπεντανίου/ προπανίου, αλλά αυξημένες επιφάνειες συναλλαγής θερμότητας, ειδικά στο συμπυκνωτή, συγκριτικά με το καθαρό ψυκτικό υγρό R245fa. Στην προσομοίωση ενός υποκρίσιμου ORC που πραγματοποιήσαν οι Huixing Zhai et al. (2018) [41], η χρήση του μείγματος R227ea/R245fa με συγκεντρώσεις 0.8 και 0.2, αντίστοιχα, οδήγησε σε αύξηση της εξεργειακής απόδοσης κατά 6.1% για θερμοκρασία πηγής θερμότητας 210°C σε σχέση με την απόδοση του κύκλου με τις καθαρές ουσίες.

Οι Yuandan Wu et al. (2016) [42] ανέλυσαν τις επιδόσεις των ζεοτροπικών μειγμάτων R227ea/R245fa, βουτάνιο/R245fa και RC318/R245fa. Συμπεράναν πως η βέλτιστη απόδοση των κύκλων επιτυγχάνεται όταν η θερμοκρασιακή ολίσθηση του μείγματος στον συμπυκνωτή είναι κοντά στην αύξηση της θερμοκρασίας του ψυκτικού νερού και πως η θερμοδυναμική απόδοση και η παραγόμενη ισχύς αυξάνονται με τη χρήση των μειγμάτων, αλλά η οικονομική απόδοση μειώνεται. Οι Zhenhua Kang et al. (2015) [43], προσομοιώνοντας τη λειτουργία ενός ORC με γεωθερμική πηγή θερμότητας 110°C για δέκα διαφορετικά ζεοτροπικά μείγματα, στοιχειοθέτησαν πως η μέγιστη παραγωγή ισχύος μπορεί να επιτευχθεί με χρήση μείγματος στη βέλτιστη σύστασή του, ώστε να αποδίδεται η μέγιστη θερμοκρασιακή ολίσθηση. Ακόμη, οι Satanphol et al. (2017) [44], μελετώντας την χρήση ζεοτροπικών μειγμάτων από μία σειρά ψυκτικών υγρών για την ανάκτηση απορριπτόμενης θερμότητας, κατέληξαν πως δύναται να επιτευχθεί αύξηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος κατά 8% .

Επιπλέον, οι Dong et al. (2018) [45] ερεύνησαν την θερμοδυναμική και την οικονομική απόδοση των ZORCs με τη χρήση ορισμένων κοινών οργανικών μέσων, όπως τα R245fa, R245ca, R123, R113, R365mfc. Εκτιμήθηκε πως οι κύκλοι με ζεοτροπικά μείγματα έχουν δυνατότητα παραγωγής μεγαλύτερης καθαρής ισχύος κάτω από τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας, ειδικά για χαμηλές θερμοκρασίες της πηγής θερμότητας. Όμως, σύμφωνα με τη μελέτη, αυτή επιτυγχάνεται με την αύξηση των επιφανειών συναλλαγής και άρα, με τη μείωση της οικονομικής αποδοτικότητας του συστήματος. Υπό τον περιορισμό των ίδιων επιφανειών συναλλαγής, οι κύκλοι με καθαρές ουσίες παρουσιάζουν αυξημένη παραγωγή ισχύος. Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Dong et al. (2017) [35], οι οποίοι μελέτησαν την εξεργειακή και οικονομική απόδοση τεσσάρων ψυκτικών υγρών και των δυαδικών μειγμάτων τους, μέσω της μεθόδου «Pinch Point analysis». Τα αποτελέσματα έδειξαν αύξηση της εξεργειακής απόδοσης των κύκλων από 0.8% μέχρι και 12.1%, με παράλληλη μείωση, όμως, της οικονομικής απόδοσης λόγω των μεγαλύτερων επιφανειών συναλλαγής. Η μείωση της οικονομικής απόδοσης των κύκλων ORC με τη χρήση ζεοτροπικών μειγμάτων παρά την βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης υποστηρίζεται και από τους Feng et al. (2015) [46], οι οποίοι εφάρμοσαν γενετικούς αλγόριθμους με στόχο τη βελτιστοποίηση της απόδοσης και του κόστους παραγωγής ενέργειας σε κύκλους ORC για την ανάκτηση απορριπτόμενης θερμότητας.

Πίνακας 5 Συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση μελετών περί των ζετροπικών ORC εστιασμένη στην βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης

Αναφορά	Εργαζόμενα μέσα και θερμοκρασίες πηγών θερμότητας	Ενδεικτικά αναφερόμενα οφέλη συγκριτικά με ORC καθαρών ουσιών
Lecompte et al. [38]	κυκλοεξάνιο, εξάνιο, ισοβουτάνιο, ισοπεντάνιο, πεντάνιο, R245fa και R365mfc, $T_{hs}=150^{\circ}\text{C}$	$\Delta\eta_{ex,rel}=7.1-14.2\%$
Feng et al. [46]	R245fa, R227ea με $T_{hs}=120^{\circ}\text{C}$	$\Delta\eta_{ex,rel}=59.23\%$
Wu et al. [42]	R227ea, βουτάνιο, RC318, R245fa	$\Delta\eta_{ex,rel}=6\%$ (R227ea/R245fa) $\Delta\eta_{ex,rel}=9\%$ (RC318/R245fa)
Zhai et al. [41]	Διάφοροι HFCs, HCs, σιλοξάνια και βενζόλια από το REFPROP 9.1, $T_{hs}=210^{\circ}\text{C}$	$\Delta\eta_{ex,rel}=6.4\%$ (R1234ze(E)/R245fa) $\Delta\eta_{ex,rel}=6.1\%$ (R227ea/R245fa)
Satanphol et al. [44]	Διαδικά, τριαδικά και τετραδικά μείγματα των R218, R227ea, RC318, R245fa, R290, R152a, ισοβουτάνιο, ισοπεντάνιο, $T_{hs}=140^{\circ}\text{C}$	$\Delta\eta_{ex,rel}=8.5\%$ (R218/RC318/R245fa)
Fang et al [47]	τολουόλιο, δεκάνιο, R245fa, R123, $T_{hs}=380^{\circ}\text{C}$	Μη βελτίωση της απόδοσης
Xu et al. [48]	Τυπικό and “3D ORC ” με ρευστά: R245fa, βενζόλιο, $T_{hs}=498^{\circ}\text{C}$	$\Delta\eta_{ex,rel}=13\%$ (τυπικό) $\Delta\eta_{ex,rel}=190\%$ (“3D ORC ”)
Radulovic and Castaneda [49]	R143a, R124, RC318, $T_{hs}=87^{\circ}\text{C}-207^{\circ}\text{C}$	$\Delta\eta_{ex,rel}=5.76-7.3\%$ (R143a/R124)
Su et al. [50]	ισοβουτάνιο/ισοπεντάνιο, ισοβουτάνιο/R227ea, $T_{hs}=140^{\circ}\text{C}$	$\Delta\eta_{ex,rel}=35.41\%$ (ισοβουτάνιο/ισοπεντάνιο)
Yue et al. [51]	ισοπεντάνιο/ισοβουτάνιο, $T_{hs}=363^{\circ}\text{C}$	Μη βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης
Dong et al. [45]	R245fa, R245ca, R123, R365mfc, R113, $T_{hs}=150^{\circ}\text{C}$	$\Delta\eta_{ex,rel}=4.28-14.22\%$ (R245ca/R113), ανάλογα την θερμοκρασία εξόδου της πηγής θερμότητας
Kolahi et al. [52]	R236ea, R245fa, εξάνιο, κυκλοεξάνιο, ισοεξάνιο, $T_{hs}=425^{\circ}\text{C}$	$\Delta\eta_{ex,rel}=37.84\%$ (R236ea/Κυκλοεξάνιο)
Scaccabarozzi et al. [53]	R1233zd(E), R245fa, R1336mzz(E), R134a, ισοβουτάνιο, πεντάνιο, κυκλοπεντάνιο, αμμωνία, νερό, επτάνιο, cis-βουτένιο, $T_{hs}=245^{\circ}\text{C}$ , $354^{\circ}\text{C}$	$\Delta\eta_{ex,rel}=3.6\%$ (R123zde/R134a) με $T_{hs}=245^{\circ}\text{C}$ $\Delta\eta_{ex,rel}=3.4\%$ (κυκλοπεντάνιο/cis-βουτάνιο) με $T_{hs}=354^{\circ}\text{C}$
Le et al. [54]	R245fa, πεντάνιο, $T_{hs}=150^{\circ}\text{C}$	Μη βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης

Dong et al. [35]	R245fa, R123, R365mfc, R113, $T_{hs}=130^{\circ}\text{C}$	ελάχιστη: $\Delta\eta_{ex,rel}=0.8\%$ (R123/R365mfc) μέγιστη: $\Delta\eta_{ex,rel}=12.1\%$ (R245fa/R113)
Miao et al. [55]	Διάφορα ρευστά συμπ.: προπάνιο, προπίνιο, R227ea, R134a, ισοβουτάνιο, βουτάνιο, ισοβουτένιο, ισοπεντάνιο, πεντάνιο, εξάνιο, επτάνιο, οκτάνιο, εννεάνιο, $T_{hs}=120-350^{\circ}\text{C}$	$\Delta\eta_{ex,rel}=7.12-9.23\%$ (R227ea/προπίνιο)
Kang et al. [43]	R245fa, ισοβουτάνιο, ισοπεντάνιο, R227ea, R134a, R1234ze(E), R1234yf, $T_{hs}=110^{\circ}\text{C}$	max: $\Delta\eta_{ex,rel}=47\%$ (R1234ze/ισοπεντάνιο)
Braimakis et al. [40]	βουτάνιο, κυκλοπεντάνιο, εξάνιο, πεντάνιο, προπάνιο, $T_{hs}=150-300^{\circ}\text{C}$	$\Delta\eta_{ex,rel}=62\%$ (κυκλοπεντάνιο/προπάνιο) με $T_{hs}=256^{\circ}\text{C}$ $\Delta\eta_{ex,rel}=50\%$ (πεντάνιο/προπάνιο) με $T_{hs}=240^{\circ}\text{C}$
Liu et al. [56]	ισοβουτάνιο/ισοπεντάνιο, $T_{hs}=110, 130, 150^{\circ}\text{C}$	$\Delta\eta_{ex,rel}=4-11\%$ με $T_{hs}=150-110^{\circ}\text{C}$
Shu et al. [57]	κυκλοπεντάνιο, κυκλοεξάνιο, βενζόνιο, R11, R123, $T_{hs}=619^{\circ}\text{C}$	$\Delta\eta_{ex,rel}=7.12\%-9.72\%$
Herbele et al. [39]	ισοβουτάνιο/ισοπεντάνιο, R227ea/R245fa με $T_{hs}=120^{\circ}\text{C}$	$\Delta\eta_{ex,rel}=15\%$ (R227ea/R245fa)

Παρότι σε ορισμένες περιπτώσεις τα PORCs παρουσιάζουν ανώτερη απόδοση σε σύγκριση με τα ZORCs, στις περισσότερες μελέτες προκύπτει πως η εξεργειακή απόδοση των κύκλων βελτιώνεται με την χρήση ζεοτροπικών μειγμάτων, σε επίπεδα που φτάνουν μέχρι και 60% σχετική αύξηση της απόδοσης. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως το μέγεθος της αύξησης της εξεργειακής απόδοσης είναι διαφορετικό και αποκλειστικό για κάθε περίπτωση καθώς εξαρτάται από τους εξής παράγοντες: την θερμοκρασία της πηγής θερμότητας της εκάστοτε εφαρμογής, τα οργανικά μέσα που συνθέτουν το ζεοτροπικό μείγμα, τα οργανικά ρευστά των PORCs που χρησιμοποιούνται ως μέτρο σύγκρισης, τις συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων μειγμάτων καθώς και τις οριακές συνθήκες, τις παραδοχές και την μοντελοποίηση της λειτουργίας που επιλέγονται σε κάθε έρευνα. Επιπλέον, η εξεργειακή απόδοση αρκετές φορές δεν ορίζεται με τον ίδιο τρόπο σε όλες τις έρευνες το οποίο πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν όταν συγκρίνονται αποτελέσματα διαφορετικών μελετών. Παρά ταύτα, τα πλεονεκτήματα της χρήσης ζεοτροπικών μειγμάτων στην εξεργειακή απόδοση των ORC είναι κατά γενική ομολογία αδιαμφισβήτητα.

Ενώ οι έρευνες σχετικά με τα ζεοτροπικά μείγματα σε ORC είναι αρκετές, δεν υφίσταται αντίστοιχο πλήθος πειραματικών μελετών. Μερικές αιτίες για αυτό μπορεί να είναι η δυσκολία σχεδιασμού τέτοιων συστημάτων ORC, θέματα ασφαλείας ή ακόμη η εμπορική εμπιστευτικότητα των πειραμάτων. Οι Wang et al. (2010) [58] πραγματοποίησαν πειραματικές συγκρίσεις για ένα χαμηλής θερμοκρασίας σύστημα ηλιακού ORC. Ως καθαρή ουσία χρησιμοποίησαν το R245fa και συνέκριναν την απόδοσή του με αυτήν των ζεοτροπικών μειγμάτων R245fa/R152a (0.9/0.1) και R245fa/R152a (0.7/0.3). Κατέγραψαν πως η χρήση ενός ανακομιστή θερμότητας ήταν περισσότερο επωφελής στην περίπτωση των ζεοτροπικών μειγμάτων, λόγω της μη ισοθερμοκρασιακής τους συμπύκνωσης. Επομένως, η συνολική απόδοση του συστήματος βελτιώθηκε με τα ζεοτροπικά μείγματα καθώς, κατά μέσο όρο, μετρήθηκε ως 0.88% για την καθαρή ουσία, 0.92% για το μείγμα 0.9/0.1 και 1.28% για

το 0.7/0.3. Τέλος, οι Abadi et al. (2015) [59] διεξήγαγαν πειραματική σύγκριση για ένα σύστημα ORC 1 kW<sub>e</sub> μεταξύ του R245fa και του μείγματος R245fa/R134a (0.6/0.4). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε για εύρος θερμοκρασιών 80-120 °C, όπου παρατηρήθηκε πως η χρήση του μείγματος είναι προτιμότερη για τις χαμηλότερες θερμοκρασίες (80-100 °C) καθώς οδήγησε σε αύξηση της παραγόμενης καθαρής ηλεκτρικής ισχύος.

## **1.6 Σκοπός της εργασίας**

Λόγω των φαινομένων που αναλύθηκαν στην ενότητα 1.1, η επιστημονική κοινότητα στρέφεται στην αξιοποίηση των ΑΠΕ και της απορριπτόμενης θερμότητας διάφορων διεργασιών για την κάλυψη των αυξανόμενων αναγκών ηλεκτρικής ενέργειας. Ο οργανικός κύκλος Rankine αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία προς αυτήν την κατεύθυνση, με βασικό μειονέκτημα τη χαμηλή απόδοσή του. Στην παρούσα εργασία, εξετάζεται η αύξηση της εξεργειακής απόδοσής του με τη χρησιμοποίηση ζεοτροπικών μειγμάτων ως εργαζόμενα μέσα. Η στρατηγική της χρήσης ζεοτροπικών μειγμάτων αποτελεί μία καινοτόμο ιδέα, της οποίας η πρακτική εφαρμογή δεν είναι ευρέως διαδεδομένη προς το παρόν. Σκοπός αυτής της εργασίας είναι να συνεισφέρει στην έρευνα γύρω από τα πιθανά οφέλη και τους προβληματισμούς της εφαρμογής τους.

Στις περισσότερες μελέτες, η λειτουργία των ζεοτροπικών ORC αναλύεται σε ένα περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος πηγών θερμότητας ή υπό το πρίσμα μίας συγκεκριμένης εφαρμογής. Επιπλέον, η πλειονότητα των ερευνών εξετάζει ευρέως διαδεδομένα οργανικά ρευστά και τα μείγματα τους, χωρίς να λαμβάνει υπόψιν το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα. Όπως γίνεται αντιληπτό (Παράγραφος 1.4), είναι ιδιαίτερα σημαντικό να μελετηθεί η χρήση ζεοτροπικών μειγμάτων ρευστών τα οποία δεν έχουν αρνητική περιβαλλοντική επίδραση και εναρμονίζονται με τους διεθνείς κανονισμούς.

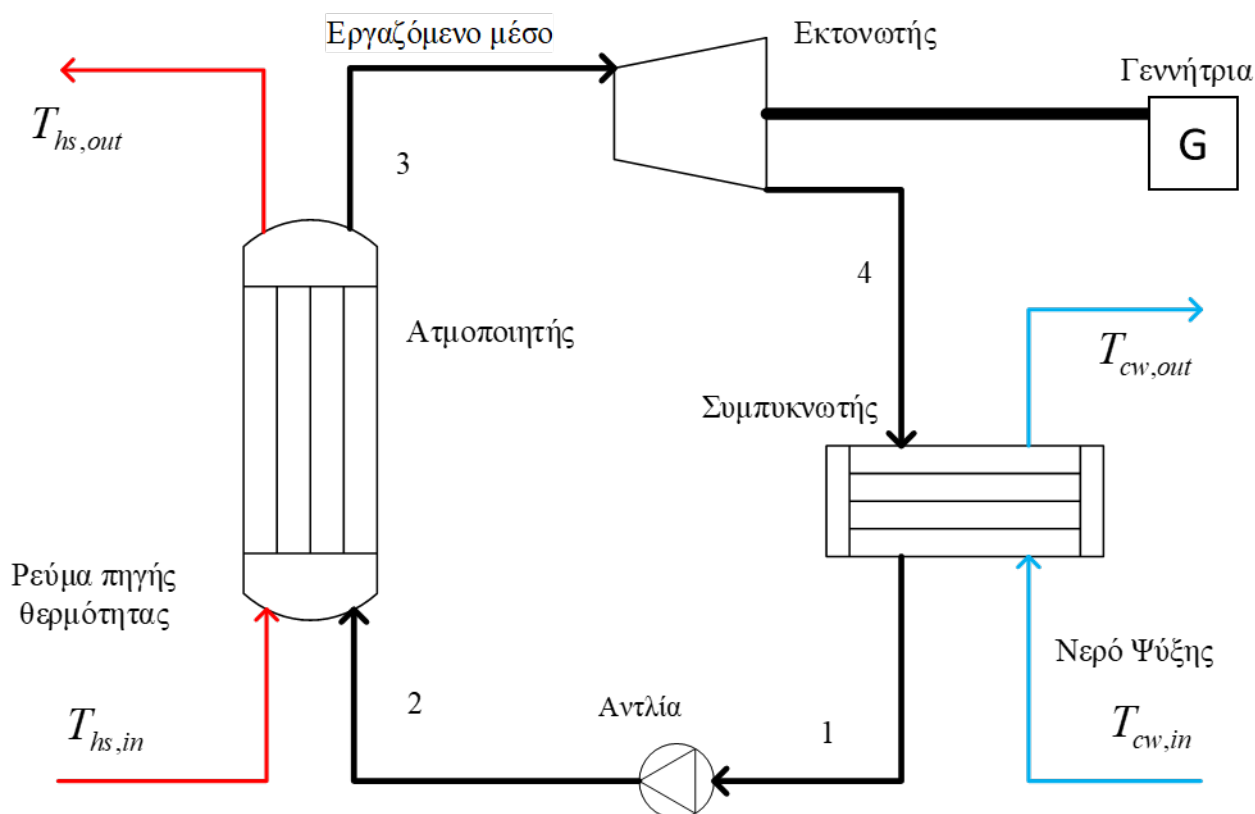
Σε αυτό το πλαίσιο, σκοπός της εργασίας είναι η συστηματική διερεύνηση της δυνατότητας βελτίωσης της εξεργειακής απόδοσης των οργανικών κύκλων Rankine οι οποίοι χρησιμοποιούν ως εργαζόμενα μέσα ζεοτροπικά μείγματα ρευστών με πολύ χαμηλά GWP και ODP, τα οποία είναι αποδεκτά από τις νομοθεσίες της Ε.Ε και η προοπτική χρήσης τους ως συστατικά ζεοτροπικών μειγμάτων σε ORC δεν έχει ερευνηθεί εκτενώς. Επιπλέον, ένας δεύτερος στόχος είναι η προσπάθεια εξαγωγής γενικευμένων κατευθυντήριων γραμμών βελτιστοποίησης της λειτουργίας των ζεοτροπικών ORC που λειτουργούν με τα προαναφερθέντα ρευστά. Προς επίτευξη αυτού, επιλέγονται έξι κατάλληλα οργανικά ρευστά (R1234yf, R1234ze(E), R32, κανονικό πεντάνιο, προπάνιο, ισοβουτάνιο, CO<sub>2</sub>) και προσομοιώνεται η λειτουργία των κύκλων με τα προκύπτοντα μείγματα σε υπολογιστικό λογισμικό για ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών πηγής θερμότητας, από 100 °C έως 300 °C. Στη συνέχεια, θα επιλεγούν οι βέλτιστες παράμετροι λειτουργίας για κάθε μείγμα, οι οποίες αφορούν την πίεση ατμοποίησης και την σύστασή του. Τέλος, η απόδοση των κύκλων με τα ζεοτροπικά μείγματα θα συγκριθεί με την αντίστοιχη των κύκλων που χρησιμοποιούν καθαρές ενώσεις ως εργαζόμενα μέσα.

## 2. Μοντελοποίηση και μεθοδολογία ανάλυσης

### 2.1 Περιγραφή συστήματος

Στην παρούσα εργασία, μελετάται η χρήση ζεοτροπικών μειγμάτων ως μία εκ των τεχνολογιών βελτίωσης στην απόδοση των οργανικών κύκλων Rankine. Ως εκ τούτου, κρίθηκε σκόπιμο η ανάλυση και η μελέτη να γίνει σε έναν απλό κύκλο ORC, όπως αποτυπώνεται στο Σχήμα 16, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα αποκλειστικά σχετικά με την επίδραση της χρήσης ζεοτροπικών μειγμάτων. Έτσι, δεν χρησιμοποιείται ανακομιστής θερμότητας και μελετώνται μόνο υποκρίσιμοι κύκλοι.

Στον απλό τυπικό κύκλο του Σχήματος 16, το κορεσμένο υγρό (κατάσταση 1) καταθλίβεται μέσω της αντλίας και αποκτάει την υψηλή πίεση λειτουργίας του κύκλου (κατάσταση 2). Στη συνέχεια, ένας εναλλάκτης θερμότητας (ατμοποιητής) χρησιμοποιείται για την μεταφορά θερμότητας από το ρεύμα της πηγής στο εργαζόμενο μέσο, το οποίο εξέρχεται στην κατάσταση υποκρίσιμου ατμού 3. Στον εκτονωτή που ακολουθεί, συντελείται εκτόνωση του ατμού και μέσω της μηχανικής σύνδεσης με μία γεννήτρια η παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. Τέλος, το εργαζόμενο μέσο (κατάσταση 4) ψύχεται στον συμπυκνωτή με χρήση νερού ψύξης και επανεισέρχεται ως κορεσμένο υγρό στην αντλία.



Σχήμα 16 Μονογραμμικό διάγραμμα μελετούμενου συστήματος

## 2.2 Εκλογή εργαζόμενων μέσων

Τα οργανικά ρευστά που μελετώνται στο πλαίσιο της εργασίας είναι τα: κανονικό πεντάνιο ή πεντάνιο (n-pentane), ισοβουτάνιο (isobutane), R1234ze(E), R1234yf, προπυλένιο (propylene), R32 και διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Στον Πίνακα 6 συνοψίζονται οι κρίσιμες πιέσεις και θερμοκρασίες τους ( $T_{crit}$  και  $P_{crit}$  αντίστοιχα), το GWP και το ODP των επιλεγμένων ρευστών καθώς και ο τύπος τους. Επιπλέον, καταγράφεται ο δείκτης της κατηγοριοποίησης των ρευστών σε θέματα ασφαλείας κατά ASHRAE (American Society Of Heating, Refrigerating And A-C Engineers). Ο δείκτης αποτελείται από ένα γράμμα και ένα νούμερο, εκ των οποίων το πρώτο αντιπροσωπεύει την τοξικότητα του μέσου και το δεύτερο την ευφλεκτότητα του. Τα ρευστά της κατηγορίας «A1» αποτελούν τα ιδανικότερα σε όρους ασφάλειας καθώς είναι τα λιγότερο τοξικά και εμπεριέχουν το μικρότερο κίνδυνο πρόκλησης φωτιάς.

Πίνακας 6 Επιλεγμένα εργαζόμενα μέσα και βασικές ιδιότητες τους

Οργανικό μέσο	$T_{crit}$ (°C)	$P_{crit}$ (bar)	ODP	GWP	Κατηγοριοποίηση κατά ASHRAE	Είδος οργανικής ένωσης
Πεντάνιο (R601)	196.6	33.7	0	4	A3	HC
Ισοβουτάνιο (R600a)	134.7	36.5	0	3	A3	HC
R1234ze(E)	109.4	33.4	0	6	A2	HFO
R1234yf	94.7	33.8	0	4	A2	HFO
Προπυλένιο (R1270)	91.9	46.2	0	1.8	A3	HC
R32	78.1	57.8	0	675	A2	HFC
CO <sub>2</sub> (R744)	31.0	73.8	0	1	A1	-

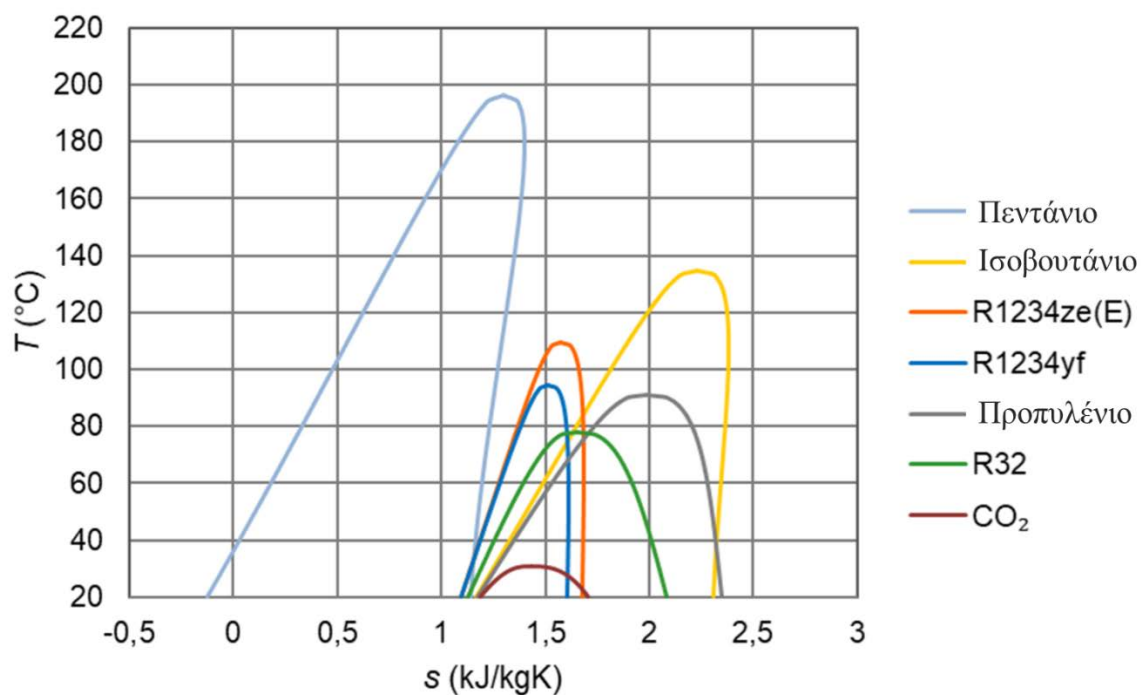
Τα εξεταζόμενα ρευστά περιλαμβάνουν δύο HFOs (R1234ze(E), R1234yf), τρεις HCs(πεντάνιο, ισοβουτάνιο, προπυλένιο), έναν HFC(R32) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Τα μείγματα που προκύπτουν από όλους τους δυαδικούς συνδυασμούς τους είναι ζεοτροπικά. Τα παραπάνω ρευστά επιλέχθηκαν με βασικό κριτήριο το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα το οποίο εκφράζεται από τους δείκτες GWP (κάτω από 10 πλην του R32) και ODP (μηδενικό). Το R32, παρά το υψηλό του GWP σε σχέση με τα υπόλοιπα, συμπεριλαμβάνεται στην έρευνα για λόγους σύγκρισης και καθώς χρησιμοποιείται ευρέως, επί του παρόντος, σε εμπορικά προϊόντα ως αντικαταστάτης άλλων οργανικών μέσων με μεγαλύτερο GWP, όπως παραδείγματι το R410A. Επιπλέον, ο συνδυασμός του με τα υπόλοιπα ρευστά πολύ χαμηλού GWP σε χαμηλές συγκεντρώσεις οδηγεί στη μείωση του GWP του προκύπτοντος εργαζόμενου μέσου.

Επιπλέον, λήφθηκε υπόψιν στην επιλογή τους η διαφοροποίηση τους σε ότι αφορά την κρίσιμη θερμοκρασία και την λανθάνουσα θερμότητα, η οποία αποτυπώνεται στο Σχήμα 17 όπου σχεδιάζονται οι καμπύλες κορεσμού των ρευστών σε διάγραμμα  $T-s$ , προκειμένου στην ανάλυση που θα ακολουθήσει να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση αυτών των σημαντικών παραμέτρων. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, οι κρίσιμες θερμοκρασίες των ρευστών ποικίλλουν σημαντικά, από περίπου 30°C για το CO<sub>2</sub> μέχρι 200°C για το πεντάνιο. Το γεγονός αυτό επιτρέπει την αξιολόγηση ενός ευρύ φάσματος θερμοκρασιών πηγών θερμότητας χωρίς την μετάβαση από υποκρίσιμους κύκλους σε υπερκρίσιμους. Σχετικά με τον τύπο των ρευστών, το πεντάνιο είναι ξηρό, το CO<sub>2</sub> και το R32 είναι υγρά και τα υπόλοιπα ισεντροπικά. Ακόμη, τα CO<sub>2</sub>, R1234ze(E) και R1234yf έχουν χαμηλότερη λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης.

Τα ρευστά αυτά καθώς και ο συνδυασμός τους, δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς στην βιβλιογραφία ως πιθανά συστατικά ζεοτροπικών μειγμάτων σε κύκλους ORC. Ειδικότερα, λίγες μελέτες ζεοτροπικών ORC ερευνούν τις HFOs, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως ψυκτικά μέσα 4<sup>th</sup> γενιάς, και τα μείγματα τους με άλλα είδη οργανικών



ενώσεων, όπως τους HCs και το CO<sub>2</sub>. Πέρα από τα όποια πιθανά οφέλη στην απόδοση από θερμοδυναμικής άποψης, ο συνδυασμός των HCs με τις HFOs και το CO<sub>2</sub> αποτελεί έναν τρόπο να παραχθούν μείγματα χαμηλότερης ευφλεκτότητας, με δεδομένο την υψηλή ευφλεκτότητα των HCs και την χαμηλή των HFOs και του CO<sub>2</sub>. Τέλος, όσον αφορά το CO<sub>2</sub>, η προοπτική χρήσης του ως συστατικό μείγματος σε ZORC συγκεντρώνει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς δύναται να συνεισφέρει στις παγκόσμιες στρατηγικές δέσμευσης και χρήσης του άνθρακα (Carbon Capture and Utilization- CCU).

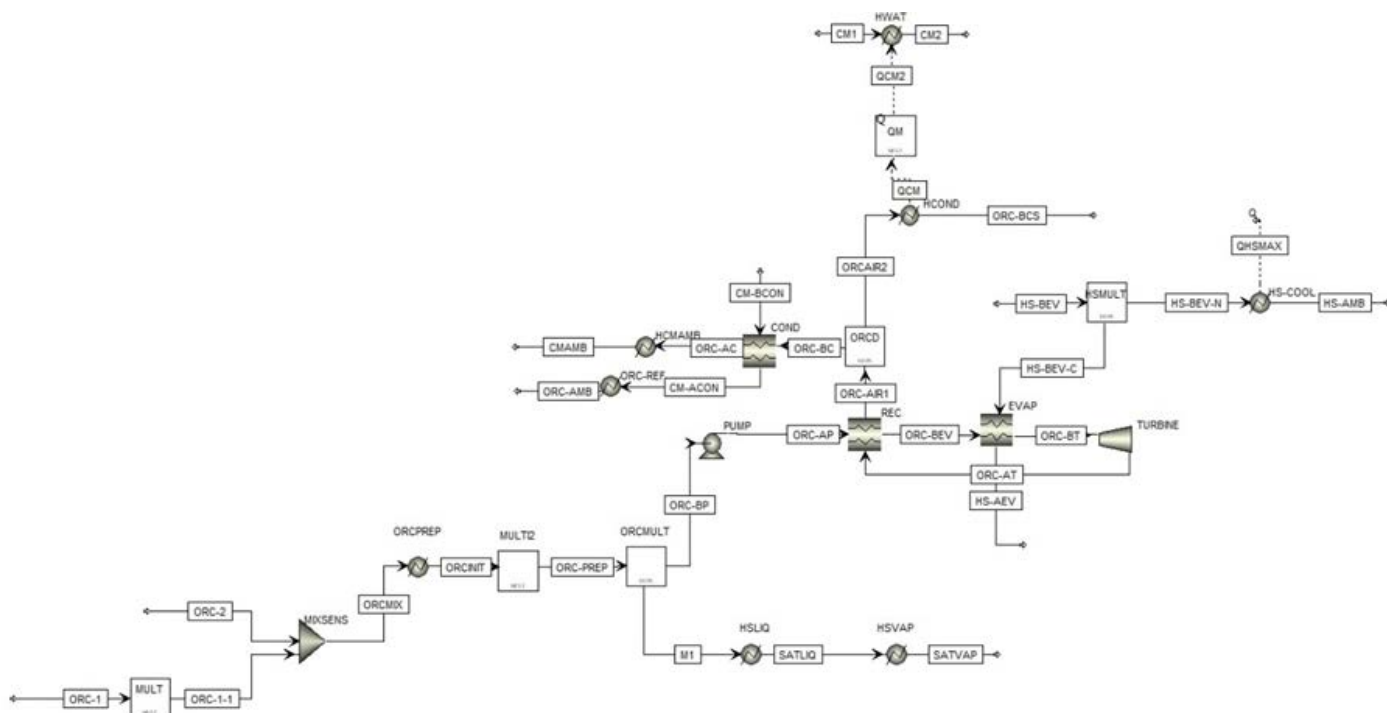


Σχήμα 17 Καμπύλες κορεσμού των επιλεγμένων μέσων σε διαγράμματα T-s

### 2.3 Μοντελοποίηση

Η προσομοίωση του ORC πραγματοποιήθηκε με χρήση του υπολογιστικού λογισμικού AspenPlus™ [60]. Όλοι οι υπολογισμοί των θερμοφυσικών ιδιοτήτων των εργαζόμενων μέσων έγιναν στο AspenPlus™ με χρήση της καταστατικής εξίσωσης των Peng-Robinson με την μέθοδο προσδιορισμού ιδιοτήτων Boston- Mathias alpha function [61].

Το διάγραμμα ροής στο περιβάλλον του λογισμικού AspenPlus™ με το οποίο προσομοιώθηκαν όλοι οι εξεταζόμενοι κύκλοι ORC αποτυπώνεται στο Σχήμα 18. Με βάση την διάταξη του Σχήματος 16, το στοιχείο του ανακομιστή (REC) ορίστηκε ως ανενεργό ώστε να μελετηθούν μόνο απλές διατάξεις, χωρίς ανακομιστή θερμότητας. Τα δύο επιλεγμένα οργανικά ρευστά (ORC-1, ORC-2) του εκάστοτε κύκλου αναμειγνύονται (MIXSENS) και ανάλογα με την εκάστοτε καθορισμένη επιθυμητή σύσταση προκύπτει το εργαζόμενο μέσο του κύκλου. Στη συνέχεια, σε πλήρη ταύτιση με το διάγραμμα του Σχήματος 16, το μέσο καταθλίβεται (PUMP), οδηγείται στον ατμοποιητή (EVAP) όπου συναλλάσσει θερμότητα με το ρεύμα πηγής θερμότητας (HS-BEV – HS-AEV), κατόπιν εκτονώνεται (TURBINE) και τέλος, συμπυκνώνεται στον συμπυκνωτή (COND) όπου αποβάλλει θερμότητα στο ρεύμα του νερού ψύξης (CM-BCON – CM-ACON).



Σχήμα 18 Διάγραμμα του μοντέλου του κύκλου σε περιβάλλον AspenPlus™ [11]

## **2.4 Συνθήκες λειτουργίας και παραδοχές**

### **2.4.1 Πηγή Θερμότητας**

Θεωρήθηκε ένα γενικό ρεύμα απορριπτόμενης θερμότητας που αποτελείται από ξηρό ατμοσφαιρικό αέρα (79% N<sub>2</sub>, 21% O<sub>2</sub>). Η προσομοίωση του συστήματος πραγματοποιείται για θερμοκρασίες της πηγής θερμότητας στην είσοδο του συστήματος από 100 έως 300°C, με βήματα των 20°C. Η παροχή μάζας της πηγής θερμότητας καθορίζεται θεωρώντας μία θεωρητική παροχή θερμικής ισχύς ( $\dot{Q}_{hs,max}$ ) των 1000 kW<sub>th</sub>. Η παροχή θερμικής ισχύς ορίζεται, υποθέτοντας ως θερμοκρασία αναφοράς ( $T_{ref}$ ) 20°C και πίεση αναφοράς ( $p_{ref}$ ) 1.013 bar, από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\dot{Q}_{hs,max} = \dot{m}_{hs}(h_{hs,in} - h_{hs,ref}) \quad (1)$$

Τα χαρακτηριστικά της πηγής θερμότητας συνοψίζονται στον Πίνακα 7.

*Πίνακας 7 Χαρακτηριστικά της πηγής θερμότητας*

Θερμική ισχύς πηγής θερμότητας ( $\dot{Q}_{hs,max}$ )	1000 kW <sub>th</sub>
Θερμοκρασία εισόδου ( $T_{hs}$ )	100-300 °C ανά βήματα 20 K
Πίεση	2 bar
Σύσταση (μοριακές συγκεντρώσεις)	79 % N <sub>2</sub> , 21 % O <sub>2</sub>

### **2.4.2 ORC**

Όλοι οι υπολογισμοί στο λογισμικό περιβάλλον του AspenPlus<sup>TM</sup> πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες σταθερής κατάστασης με χρήση απλών αριθμητικών μοντέλων για όλα τα στοιχεία του κύκλου και των αντίστοιχων διεργασιών. Οι απώλειες πίεσης και θερμότητας στις σωληνώσεις, στα εξαρτήματα και στους εναλλάκτες θερμότητας αμελήθηκαν. Όπως επίσης, οι πιθανές αλλαγές στην σύσταση των μειγμάτων λόγω της κλασματοποίησης τους κατά την αλλαγή φάσης [34] δεν λήφθηκαν υπόψιν.

Οι παραδοχές του κύκλου που επιλέχθηκαν συνοψίζονται στον Πίνακα 8. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τυπικοί βαθμοί απόδοσης για τον εκτονωτή (θεωρώντας εκτονωτή τύπου scroll/ screw [11]), την αντλία, τον ηλεκτροκινητήρα της αντλίας και την γεννήτρια. Όσον αφορά τους εναλλάκτες θερμότητας του συστήματος, η ανάλυση πραγματοποιήθηκε καθορίζοντας την ελάχιστη θερμοκρασιακή διαφορά (Pinch point- PP ) μεταξύ των δύο ρευμάτων αντιρροής.

Το Pinch point στον ατμοποιητή καθορίστηκε στους 10 K. Η παροχή μάζας του εργαζόμενου μέσου, μείγμα ή καθαρή ουσία, του κύκλου προκύπτει μέσω επαναληπτικών διαδικασιών ώστε να επιτυγχάνεται αυτό. Ο βαθμός της υπερθέρμανσης ( $\Delta T_{sh}$ ) του μέσου στην έξοδο του ατμοποιητή ορίστηκε στους 10 K. Σχετικά με το ρεύμα της πηγής θερμότητας, δεν τέθηκε κανένας περιορισμός για την θερμοκρασία του στην έξοδο του από τον ατμοποιητή. Αυτό προϋποθέτει πως το ρεύμα της πηγής θερμότητας έχει πολύ χαμηλή συγκέντρωση θειικού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και έτσι, δεν θα προκύψει κίνδυνος συμπύκνωσης του. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε εφαρμογές ανάκτησης απορριπτόμενης θερμότητας από καυσαέρια αυτή δεν είναι η συνήθης περίπτωση, και στις περισσότερες εφαρμογές η ελάχιστη τυπικά αποδεκτή θερμοκρασία ψύξης των καυσαερίων είναι στους 110°C [62]. Παρά ταύτα, αυτός ο τεχνικός περιορισμός δε λήφθηκε υπόψιν, καθώς η παρούσα μελέτη δεν στοχεύει στην εξέταση μίας συγκεκριμένης εφαρμογής- περίπτωσης, αλλά στο να εξάγει πιο γενικά θεωρητικά συμπεράσματα σχετικά με την προοπτική χρήσης ζεοτροπικών μειγμάτων για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών.

Παρομοίως, το Pinch point του συμπυκνωτή επιλέχθηκε στους 10 K. Η θερμοκρασία συμπύκνωσης του κύκλου ( $T_{cond}$ ), και έως εκ τούτου η πίεση συμπύκνωσης ( $P_{cond}$ ) υπολογίζονται μέσω επαναληπτικών διαδικασιών προς επίτευξη του PP. Στη παρούσα μελέτη, δεν τέθηκε κατώτερο όριο στην πίεση συμπύκνωσης του κύκλου αν και

η ύπαρξη πολύ χαμηλών πιέσεων, και συγκεκριμένα χαμηλότερων της ατμοσφαιρικής, μπορεί να οδηγήσει σε πιθανές διαρροές αέρα στον συμπυκνωτή και κατ' επέκταση στο κύκλωμα του ORC. Έτσι μπορεί να δημιουργηθεί η ανάγκη αύξησης της κατανάλωσης ενέργειας και της πολυπλοκότητας του εξοπλισμού για την αποφυγή τέτοιων διαρροών, η οποία, με τη σειρά της, οδηγεί σε αύξηση του κόστους λειτουργίας και συντήρησης της εγκατάστασης. Ο λόγος που δεν τέθηκε όριο για την ελάχιστη πίεση συμπύκνωσης είναι πως στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας δίνεται μεγαλύτερο βάρος στην θεωρητική- θερμοδυναμική πτυχή της χρήσης των ζεοτροπικών και στην δυνατότητα βελτίωσης της απόδοσης των ζεοτροπικών κύκλων, παρά στην τεχνική εφαρμογή τους και στην τεchnοοικονομική αξιολόγηση τους. Το νερό όπου αποβάλλεται η θερμότητα του εργαζόμενου μέσου εισέρχεται στο συμπυκνωτή στους 20°C και η αύξηση της θερμοκρασίας του καθορίζεται στους 15 K, με την παροχή μάζας του να υπολογίζεται ώστε να προκύπτει η αύξηση αυτή.

Πίνακας 8 Συνθήκες λειτουργίας και παραδοχές του μοντέλου

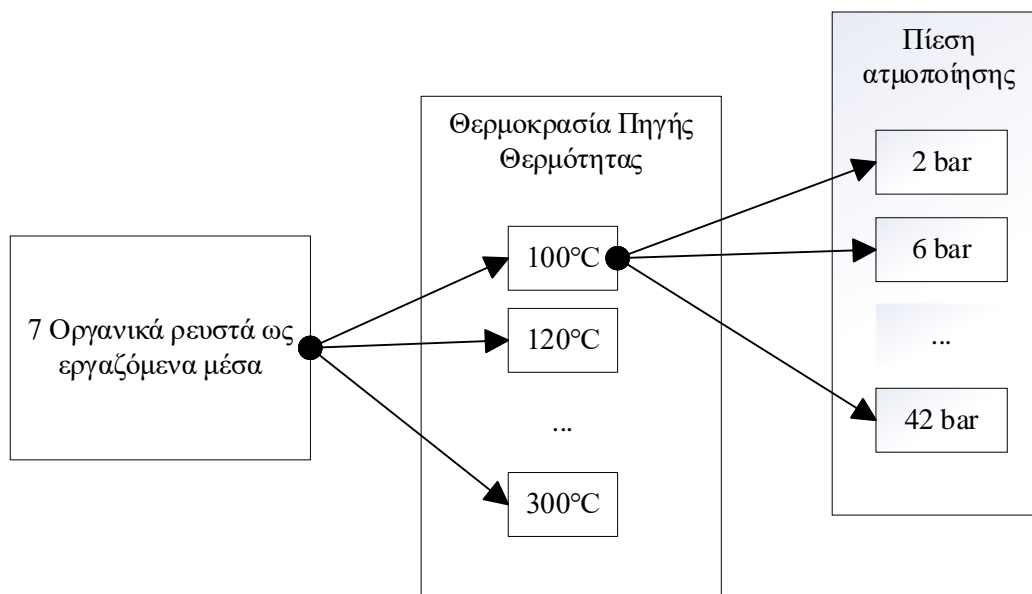
<b>Παράμετρος</b>	<b>Παραδοχή</b>
<b><u>Αποδόσεις</u></b>	
Ισεντροπικός βαθμός απόδοσης εκτονωτή	75 %
Ισεντροπικός βαθμός απόδοσης αντλίας	80 %
Ηλεκτρομηχανικός βαθμός απόδοσης	95 %
Βαθμός απόδοσης κινητήρα αντλίας	85 %
<b><u>Εναλλάκτες θερμότητας</u></b>	
Θερμοκρασία εισόδου του ψυκτικού νερού στον συμπυκνωτή	20°C
Αύξηση της θερμοκρασίας του ψυκτικού νερού στον συμπυκνωτή	15 K
Pinch point στον ατμοποιητή	10 K
Pinch point στον συμπυκνωτή	10 K
<b><u>Πιέσεις και θερμοκρασίες</u></b>	
Πίεση ατμοποίησης	Προς βελτιστοποίηση
Πίεση συμπύκνωσης	υπολογιζόμενη ώστε να επιτυγχάνεται το Pinch point στον συμπυκνωτή
Θερμοκρασία στην είσοδο του εκτονωτή	10 K βαθμός υπερθέρμανσης

## 2.5 Μεθοδολογία ανάλυσης

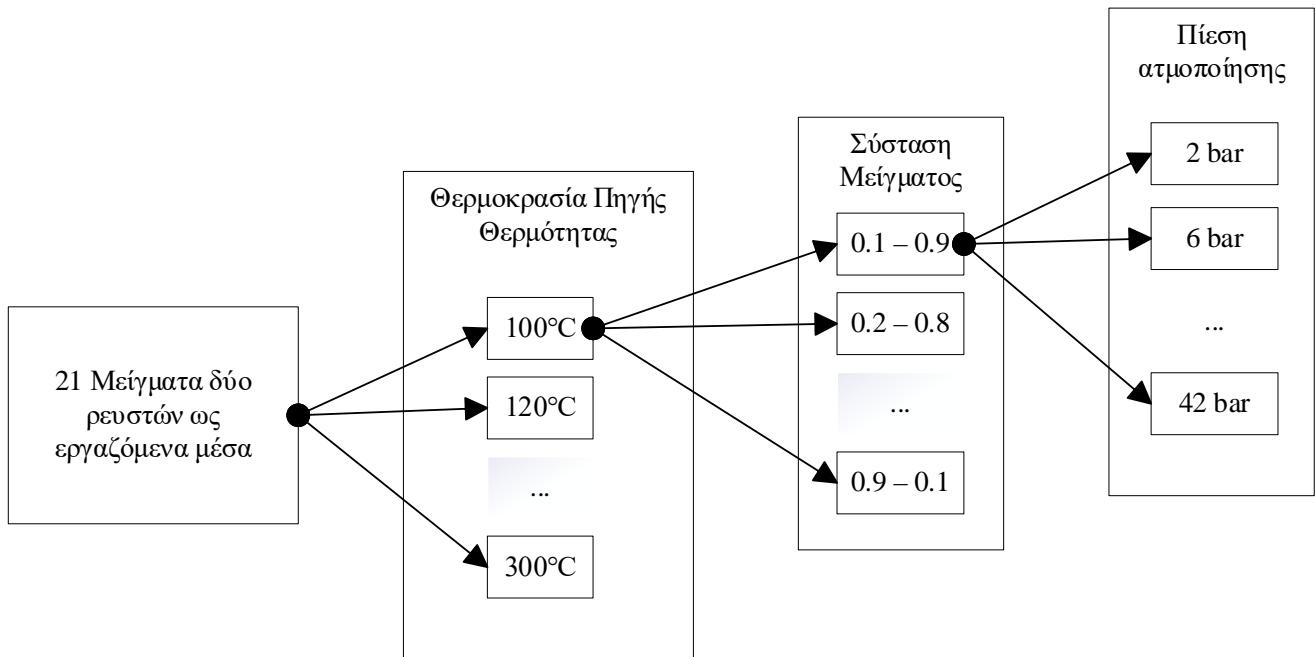
Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, όλοι οι δυαδικοί συνδυασμοί των οργανικών ρευστών του Πίνακα 6 καθώς και κάθε ρευστό ξεχωριστά εξετάστηκαν ως εργαζόμενα μέσα ORC. Δηλαδή, 21 ζεοτροπικά μείγματα και 7 καθαρά μέσα εξετάστηκαν. Σημειώνεται πως λήφθηκαν μόνο μείγματα δυο ρευστών, καθώς μείγματα με περισσότερα συστατικά αυξάνουν την πολυπλοκότητα με αμελητέα οφέλη [31].

Για κάθε εργαζόμενο μέσο, μείγμα η όχι, προσομοιώθηκαν οι κύκλοι Rankine με την θερμοκρασία της πηγής θερμότητας να παίρνει τιμές από 100°C έως 300°C με βήμα 20 K. Σε κάθε θερμοκρασία εισόδου της πηγής, στην περίπτωση προσομοίωσης ζεοτροπικού ORC, διαφορετικές μοριακές συγκεντρώσεις του μείγματος εξετάστηκαν. Συγκεκριμένα, η σύσταση κάθε μείγματος κυμαίνεται από 0.9/0.1 σε 0.1/0.9 με βήμα 0.1. Η πίεση ατμοποίησης ( $P_{\text{evap}}$ ) για κάθε διαφορετική θερμοκρασία και κάθε διαφορετική σύσταση για τα μείγματα, εξετάστηκε για τιμές από 2 bar έως 42 bar με βήμα 4 bar. Το σύνολο των περιπτώσεων που προσομοιώθηκαν αποτυπώνεται στα διαγράμματα ροής των Σχήματος 19 και Σχήματος 20, για τα PORCs και τα ZORCs αντίστοιχα.

Λαμβάνοντας υπόψιν τον αριθμό των εξεταζόμενων ρευστών και των μειγμάτων τους, τελικά προσομοιώθηκε η λειτουργία 23,716 διαφορετικών κύκλων. Προφανώς, οι κύκλοι που προέκυψαν δεν ήταν όλοι θερμοδυναμικά εφικτοί, εξαιτίας της πιθανής αδυναμίας επίτευξης των καθορισμένων Pinch point στους εναλλάκτες θερμότητας. Επίσης, σε πολλές περιπτώσεις η λειτουργία των κύκλων γινόταν υπερκρίσιμη. Επομένως, τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων φιλτραρίστηκαν και διατηρήθηκαν προς επεξεργασία και ανάλυση μόνο όσοι κύκλοι πληρούσαν τις προϋποθέσεις που καταγράφονται στον Πίνακα 9.



Σχήμα 19 Κύκλοι με καθαρά οργανικά ρευστά που προσομοιώθηκαν



Σχήμα 20 Κύκλοι με ζεοτροπικά μείγματα που προσομοιώθηκαν

Πίνακας 9 Τεχνικές προϋποθέσεις αναλυόμενων ORC

Α/α προϋπόθεσης	Συνθήκη
1	$P_{evap} \geq 1.05 P_{cond}$
2	$P_{evap} \leq P_{crit}-2$
3	$P_{evap} > 1.05 P_{cond}$
4	$\Delta T_{sh} = 10K$
5	$PP_{evap}, PP_{cond} = 10K$

### 2.5.1 Κριτήρια αξιολόγησης

Προκειμένου να αξιολογηθεί η απόδοση των κύκλων για τα διάφορα εργαζόμενα μέσα ορίστηκαν και υπολογίστηκαν ορισμένοι δείκτες της απόδοσης για κάθε περίπτωση, οι οποίοι αναλύονται στη συνέχεια. Στις εφαρμογές ORC για ανάκτηση απορριπτόμενης θερμότητας η εξεργειακή απόδοση αποτελεί συνήθως κατευθυντήρια αρχή σχεδιασμού του συστήματος. Η εξεργειακή απόδοση ορίζεται ως ο λόγος της καθαρής παραγόμενης ισχύος  $P_{el,net}$  προς την εξέργεια του συστήματος:

$$\eta_{ex} = \frac{P_{el,net}}{\dot{E}_{hs,in}} \quad (2)$$

Η καθαρή παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς ισούται με την συνολικά παραγομένη ηλεκτρική ισχύ στην γεννήτρια ( $P_{el,gross}$ ) αφαιρώντας την καταναλισκόμενη ηλεκτρική ενέργεια από την αντλία ( $P_{el,pump}$ ). Θεωρώντας τις μεταβολές της ενθαλπίας του εργαζόμενου μέσου στον εκτονωτή ( $\Delta h_{exp}$ ) και στην αντλία ( $\Delta h_{pump}$ ), καθώς και τον ηλεκτρομηχανικό βαθμό απόδοσης ( $\eta_m \eta_G$ ), τον βαθμό απόδοσης του κινητήρα της αντλίας ( $\eta_M$ ) και τους ισεντροπικούς βαθμούς απόδοσης του εκτονωτή ( $\eta_{is,exp}$ ) και της αντλίας ( $\eta_{is,pump}$ ), η καθαρή παραγόμενη ισχύς μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$P_{el,net} = P_{el,gross} - P_{el,pump} = \dot{m}_{ORC} \left[ \eta_m \eta_G \eta_{is,exp} \Delta h_{exp,is} - \frac{\Delta h_{pump,is}}{\eta_{is,pump} \eta_M} \right] \quad (3)$$

Η εξέργεια ενός θερμοδυναμικού συστήματος είναι η μέγιστη θεωρητική ποσότητα έργου που μπορεί να εξαχθεί από αυτό εάν έρθει σε ισορροπία με το περιβάλλον του (συνθήκες αναφοράς) και δίνεται από την εξίσωση:

$$\dot{E} = \dot{Q} \left( 1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \quad (3)$$

Εάν το σύστημα είναι ένα ρεύμα ρευστού τότε η εξέργεια του δίνεται από την εξίσωση:

$$\dot{E} = \dot{m} \left[ (h_T - h_{ref}) - T_{ref} (s_T - s_{ref}) \right] \quad (4)$$

Με βάση τα παραπάνω, η εξέργεια ενός ρεύματος θερμότητας που εισέρχεται σε ένα σύστημα ORC δίνεται από την εξίσωση:

$$\dot{E}_{hs,in} = \dot{m}_{hs} \left[ (h_{hs,in} - h_{ref}) - T_{ref} (s_{hs,in} - s_{ref}) \right] \quad (5)$$

όπου  $\dot{m}_{hs}$  η παροχή μάζας του ρεύματος,  $h_{hs,in}$  και  $s_{hs,in}$  η ειδική ενθαλπία και η εντροπία του στην είσοδο του συστήματος αντίστοιχα και  $T_{ref}$ ,  $h_{ref}$ ,  $s_{ref}$  η θερμοκρασία, η ενθαλπία και η εντροπία αναφοράς.

Μία ακόμη βασική παράμετρος αξιολόγησης της απόδοσης συστημάτων ORC είναι ο ενεργειακός βαθμός απόδοσης, ο οποίος ορίζεται από την εξίσωση:

$$\eta_e = \frac{P_{el,net}}{\dot{Q}_{ORC,in}} \quad (6)$$

Στην παραπάνω εξίσωση  $\dot{Q}_{ORC,in}$  είναι η θερμότητα που προσδίδεται στο σύστημα από το ρεύμα θερμότητας:

$$\dot{Q}_{ORC,in} = \dot{m}_{hs} (h_{hs,in} - h_{hs,out}) \quad (7)$$

Ο βαθμός αξιοποίησης της πηγής θερμότητας ορίζεται ως την θερμότητα που προσδίδεται στο σύστημα ORC προς το μέγιστο θεωρητικά ποσό θερμότητας που μπορεί να προσδώσει το ρεύμα θερμότητας και δίνεται αντίστοιχα από την εξίσωση:

$$\eta_{hsu} = \frac{\dot{Q}_{ORC,in}}{\dot{Q}_{hs,max}} = \frac{\dot{Q}_{ORC,in}}{\dot{m}_{hs} (h_{hs} - h_{hs,ref})} \quad (8)$$

Με τον συνδυασμό των παραπάνω εξισώσεων, ο εξεργειακός βαθμός απόδοσης μπορεί να γραφτεί εώς:

$$\eta_{ex} = \eta_e \eta_{hsu} \frac{(h_{hs,in} - h_{hs,ref})}{\left[ (h_{hs,in} - h_{hs,ref}) - T_{ref} (s_{hs,in} - s_{hs,ref}) \right]} \quad (9)$$

Από την εξίσωση 9, συμπεραίνεται πως εάν οι ιδιότητες (ειδική ενθαλπία και εντροπία) της πηγής θερμότητας είναι καθορισμένες, η εξεργειακή απόδοση εξαρτάται μόνο από το γινόμενο του ενεργειακού βαθμού απόδοσης και του βαθμού εκμετάλλευσης της πηγής. Επομένως, όπως αποδεικνύεται και από ένα πλήθος ερευνών, η μεγιστοποίηση της εξεργειακής απόδοσης βασίζεται στην εύρεση της χρυσής τομής μεταξύ της ενεργειακής απόδοσης και του βαθμού εκμετάλλευσης της πηγής.

Τέλος, υπολογίζονται οι τιμές των  $UA$  για τους δύο εναλλάκτες θερμότητας ( $UA_{evap}$  και  $UA_{cond}$ ) ως ενδεικτικά κριτήρια της τεχνοοικονομικής απόδοσης των κύκλων σε κάθε περίπτωση. Η ποσότητα  $UA$  ( $W/K$ ) ενός εναλλάκτη θερμότητας δίνεται από την εξίσωση:

$$UA = \frac{\dot{Q}}{LMTD} \quad (10)$$

όπου  $\dot{Q}$  η συναλλασσόμενη θερμική ισχύς στον εναλλάκτη και  $LMTD$  η μέση λογαριθμική θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των ρευμάτων του εναλλάκτη. Η τιμή των  $UA$  παρέχει μία εκτίμηση του μεγέθους του εξοπλισμού που απαιτείται για την συντέλεση της μεταφοράς θερμότητας. Μεγαλύτερες τιμές σημαίνουν πως περισσότερη θερμότητα πρέπει να συναλλαχθεί προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή αύξηση (ή μείωση) της θερμοκρασίας των ρευμάτων, με συνέπεια την αύξηση της συνολικής επιφάνειας του εναλλάκτη και άρα του κόστους του.

### **2.5.2 Διαδικασία βελτιστοποίησης**

Η διαδικασία της βελτιστοποίησης αποσκοπεί στην μεγιστοποίηση της εξεργειακής απόδοσης του συστήματος για κάθε εργαζόμενο μέσο σε κάθε θερμοκρασία της πηγής θερμότητας. Οι μεταβλητές της βελτιστοποίησης, όπως καταγράφονται και στον Πίνακα 10, είναι η σύσταση του μείγματος και η πίεση ατμοποίησης του κύκλου. Η μεθοδολογία της βελτιστοποίησης που ακολουθήθηκε είναι απλή και άμεση. Τα προκύπτοντα αποτελέσματα των προσομοιώσεων φιλτραρίστηκαν ώστε να συμφωνούν με τις επιταγές του Πίνακα 9, και κατόπιν, για κάθε μείγμα σε κάθε θερμοκρασία εισόδου της πηγής αναζητήθηκε ο συνδυασμός σύστασης και πίεσης ατμοποίησης που οδηγεί στην μέγιστη εξεργειακή απόδοση. Οι παραπάνω υπολογισμοί και, εν γένει, η επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιήθηκαν με χρήση υπολογιστικών φύλλων (Excel [63]).

*Πίνακας 10 Μεταβλητές βελτιστοποίησης και εύρη αναζήτησης*

<b>Μεταβλητή</b>	<b>Ελάχιστο Όριο</b>	<b>Μέγιστο Όριο</b>	<b>Βήμα</b>
$P_{evap}$ (bar)	2	42	4
Μοριακή συγκέντρωση ενός συστατικού	0	1	0.1



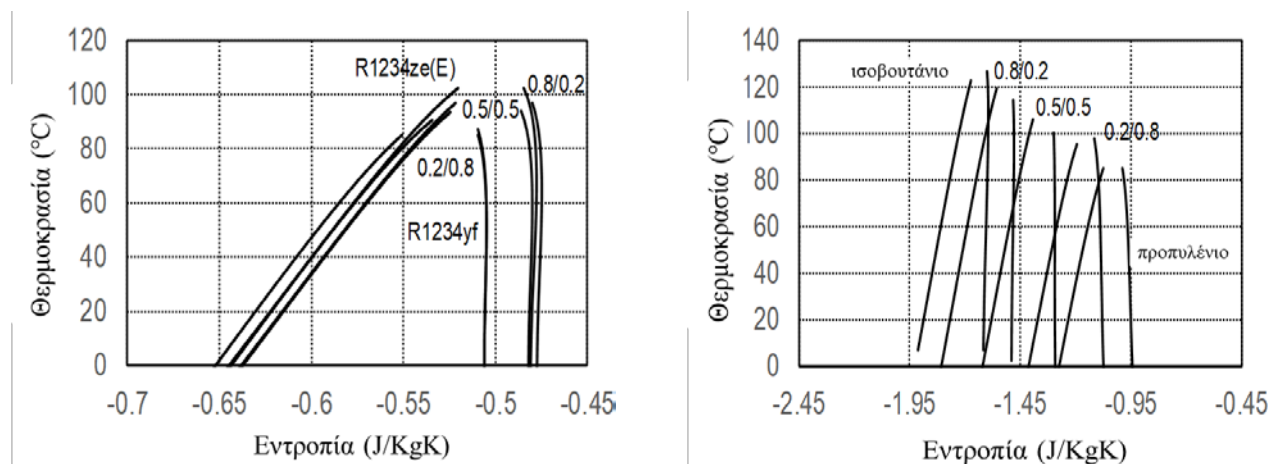
### 3. Αποτελέσματα και συζήτηση

Το παρόν κεφάλαιο χωρίζεται σε δύο μέρη. Στην πρώτη ενότητα, πραγματοποιείται μια πιο γενική θεωρητική ανάλυση των μηχανισμών που επιτρέπουν την αύξηση της απόδοσης των ORC με τη χρήση ζεοτροπικών μειγμάτων σε σύγκριση με την χρήση καθαρών οργανικών ρευστών. Στην συνέχεια, παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης.

#### 3.1 Ανάλυση των πιθανών οφελών των ZORCs

##### 3.1.1 Κρίσιμη θερμοκρασία, καμπύλη κορεσμού και ενεργειακός βαθμός απόδοσης

Οι κρίσιμες θερμοκρασίες και το σχήμα των καμπυλών κορεσμού  $T-s$  (που καθορίζουν την λανθάνουσα θερμότητα και την κλίση των καμπυλών κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού) των ζεοτροπικών μειγμάτων εξαρτώνται από τα αντίστοιχα των καθαρών ρευστών που τα συνθέτουν, καθώς και από τις συγκεντρώσεις τους. Αυτό αποτυπώνεται στα διαγράμματα  $T-s$  των επιλεγμένων από τα εξεταζόμενα μειγμάτων ισοβουτάνιο/ προπυλένιο και R1234ze(E)/ R1234yf για διαφορετικές μοριακές συγκεντρώσεις, που σχεδιάζονται στο Σχήμα 21. Μείγματα στα οποία οι κρίσιμες θερμοκρασίες των επιμέρους συστατικών διαφέρουν σημαντικά, όπως στην περίπτωση του ισοβουτανίου/ προπυλενίου, παράγουν εργαζόμενα μέσα με αρκετά διαφοροποιημένες καμπύλες κορεσμού ανάλογα την αναλογία των συγκεντρώσεων. Αντίστοιχα, στην περίπτωση μείξης οργανικών ρευστών με παρόμοιες κρίσιμες θερμοκρασίες, όπως τα R1234ze(E) και R1234yf, η διαφοροποίηση των καμπυλών δεν είναι τόσο σημαντική.

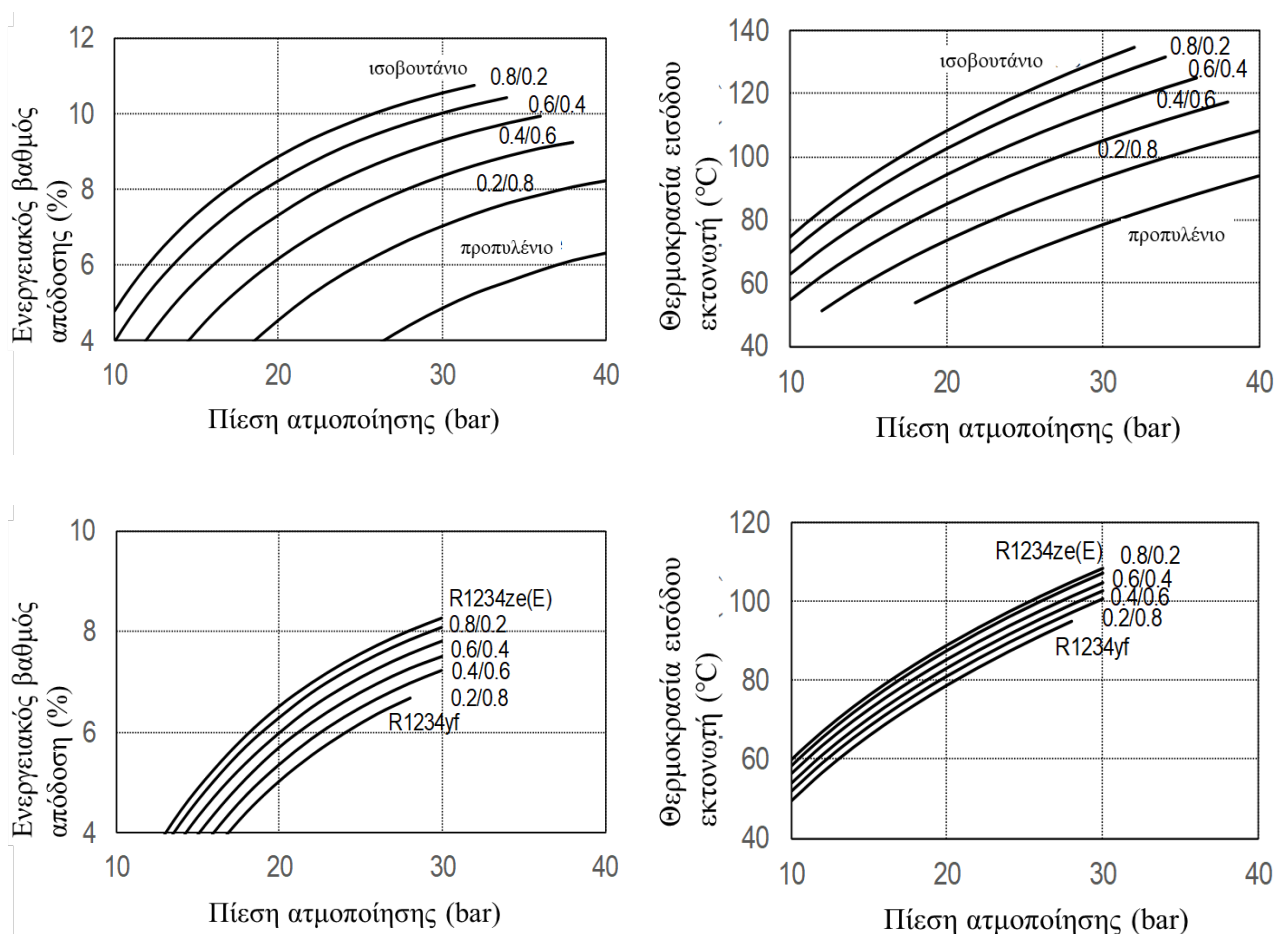


Σχήμα 21 Καμπύλες κορεσμού σε διάγραμμα  $T-s$  για τα μείγματα ισοβουτάνιο/ προπυλένιο (αριστερά) και R1234ze(E)/ R1234yf (δεξιά) για διαφορετικές συγκεντρώσεις

Επιπροσθέτως, η κρίσιμη θερμοκρασία των μειγμάτων παρουσιάζει μια γραμμική συσχέτιση με την αναλογία της μοριακής συγκέντρωσης των συστατικών. Επομένως, συνδυάζοντας οργανικά ρευστά με συγκεκριμένες συγκεντρώσεις, είναι δυνατόν να παραχθούν εργαζόμενα μέσα με ευνοϊκές κρίσιμες θερμοκρασίες και πιέσεις, με κατάλληλες καμπύλες κορεσμού και λόγω αισθητής προς λανθάνουσας θερμότητας ώστε να επιτρέπουν την ταυτόχρονη μεγιστοποίηση του ενεργητικού βαθμού απόδοσης καθώς και του βαθμού αξιοποίησης θερμότητας για μία δεδομένη θερμοκρασία του ρεύματος της πηγής θερμότητας.

Η μεταβολή του ενεργειακού βαθμού απόδοσης και της θερμοκρασίας εισόδου στον εκτονωτή των ζεοτροπικών κύκλων για τα μείγματα ισοβουτάνιο/ προπυλένιο και R1234ze(E)/ R1234yf σε συνάρτηση με την πίεση ατμοποίησης σχεδιάζονται στο Σχήμα 22. Οι καμπύλες της απόδοσης για τα μείγματα με μεγάλη διαφορά μεταξύ των κρίσιμων θερμοκρασιών των συστατικών τους (ισοβουτάνιο/ προπυλένιο) είναι πιο εκτεταμένες, παρουσιάζοντας περισσότερη διαφοροποίηση και καλύπτοντας ένα μεγαλύτερο εύρος πιέσεων ατμοποίησης.

Στον αντίποδα, οι ZORCs με παρόμοια, σε όρους κρίσιμης θερμοκρασίας και ενεργειακού βαθμού απόδοσης, καθαρά επιμέρους ρευστά όπως τα R1234ze(E) και R1234yf τείνουν να παρουσιάζουν μικρή διαφοροποίηση της ενεργειακής απόδοσης σε σχέση με την σύσταση του μείγματος. Παρατηρείται πως όσο αυξάνει η συγκέντρωση του συστατικού της υψηλότερης κρίσιμης θερμοκρασίας (HTC), υψηλότεροι βαθμοί ενεργειακής απόδοσης μπορούν να επιτευχθούν εάν δεν τίθενται όρια στην πίεση ατμοποίησης- θερμοκρασία εισόδου στον εκτονωτή. Όμως, εάν η θερμοκρασία της πηγής θερμότητας δεν είναι αρκούντως μεγάλη, η πίεση ατμοποίησης του κύκλου- η θερμοκρασία εισόδου στον εκτονωτή περιορίζονται. Έτσι, οι ZORCs όπου το HTC επικρατεί λειτουργούν αναγκαστικά σε χαμηλότερες πιέσεις ατμοποίησης με αντίκτυπο την μείωση της ενεργειακής απόδοσης. Σε αυτές τις περιπτώσεις, οι κύκλοι με μείγματα όπου η συγκέντρωση του HTC είναι χαμηλότερη μπορούν να λειτουργήσουν σε υψηλότερες πιέσεις ατμοποίησης και πιθανώς να οδηγήσουν σε βελτιωμένες αποδόσεις.

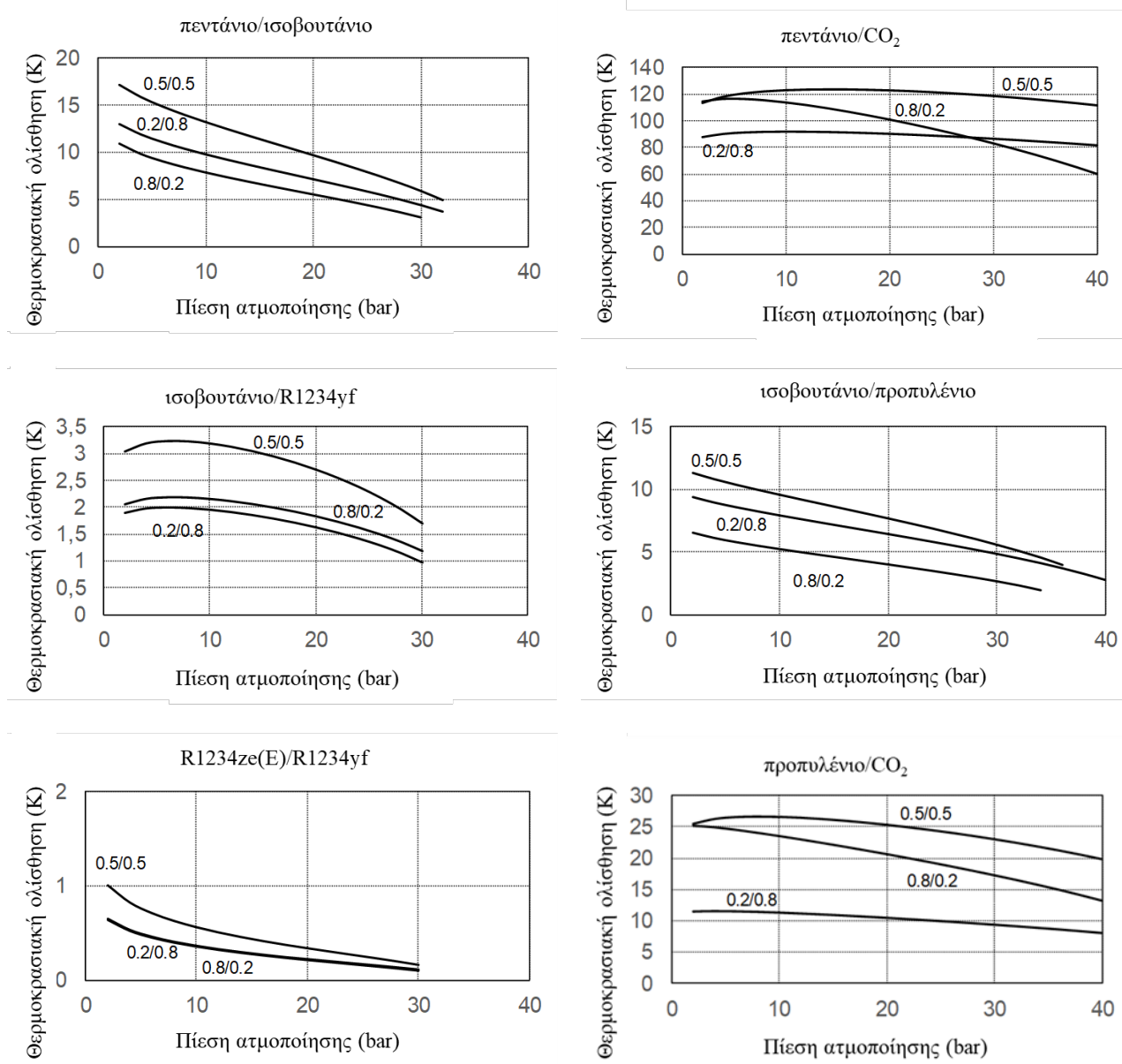


Σχήμα 22 Μεταβολή του ενεργειακού βαθμού απόδοσης (αριστερά) και της θερμοκρασίας εισόδου στον εκτονωτή (δεξιά) για διάφορες συστάσεις των μειγμάτων ισοβουτανίου/ προπυλενίου (πάνω) και R1234ze(E)/ R1234yf (κάτω) συναρτήσει της πίεσης ατμοποίησης

### 3.1.2 Θερμοκρασιακή ολίσθηση και βαθμός αξιοποίησης της πηγής θερμότητας

Μια επιπλέον παράμετρος που κυρίως επηρεάζει την εξεργειακή απόδοση των ZORCs είναι η θερμοκρασιακή ολίσθηση κατά την ισοβαρή μεταβολή φάσης, όπως επισημάνθηκε στην παράγραφο (1.5.2 Ζεοτροπικά μείγματα ως εργαζόμενα μέσα ORC), η οποία επιδρά στην αντιστοίχιση των θερμοκρασιακών προφίλ των ρευμάτων στους εναλλάκτες θερμότητας.

Η θερμοκρασιακή ολίσθηση των μειγμάτων μεγιστοποιείται όταν οι συγκεντρώσεις των επιμέρους συστατικών είναι ίσες. Ακόμη, στις χαμηλότερες πιέσεις παίρνει μεγαλύτερες τιμές καθώς το «πλάτος» στις καμπύλες  $T-s$  (το οποίο αντιστοιχεί στην λανθάνουσα θερμότητα) αυξάνεται στις χαμηλές πιέσεις. Επιπλέον, όταν η διαφορά των κρίσιμων θερμοκρασιών των επιμέρους συστατικών είναι μεγαλύτερη η προκύπτουσα θερμοκρασιακή ολίσθηση ενός μείγματος σε δεδομένη πίεση και σύσταση είναι, επίσης, μεγαλύτερη. Τα παραπάνω διακρίνονται στα διαγράμματα του Σχήματος 23, όπου σχεδιάζεται η θερμοκρασιακή ολίσθηση επιλεγμένων εξεταζόμενων μειγμάτων σε διαφορετικές συστάσεις σε σχέση με την πίεση ατμοποίησης.



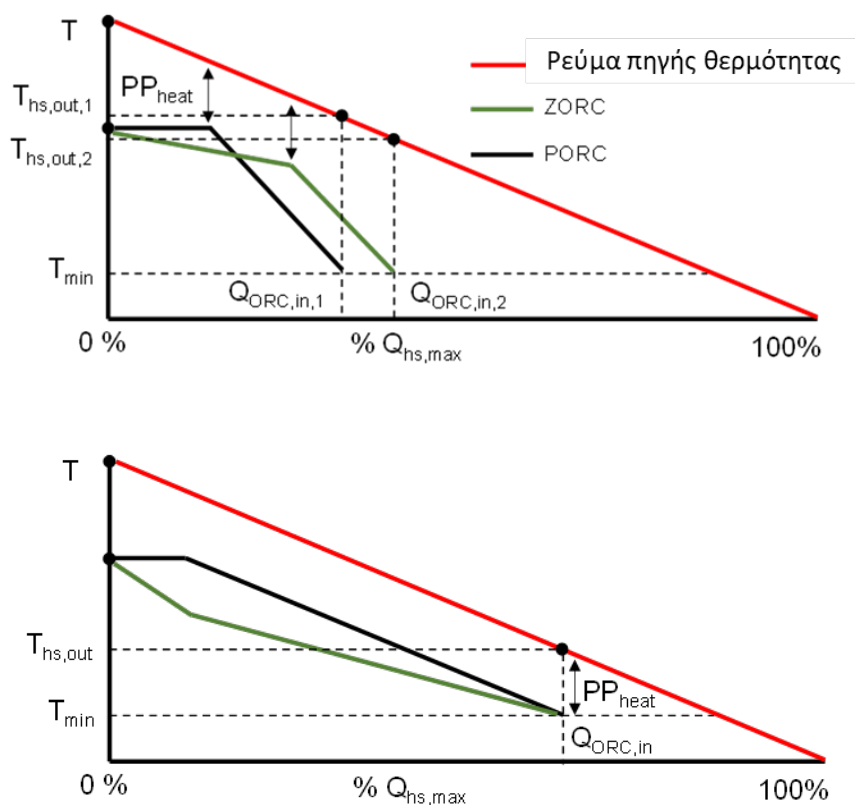
Σχήμα 23 Θερμοκρασιακή ολίσθηση επιλεγμένων μειγμάτων για διαφορετικές αναλογίες των συστατικών συναρτήσει της πίεσης ατμοποίησης

Στην συνέχεια αναλύεται η επίδραση της θερμοκρασιακής ολίσθησης στον ατμοποιητή και στον συμπυκνωτή ενός οργανικού κύκλου Rankine όπου χρησιμοποιείται ζεotropικό μείγμα ως εργαζόμενο μέσο.

## Ατμοποιητής

Στον ατμοποιητή, η υψηλή θερμοκρασιακή ολίσθηση μπορεί, κατ' αρχάς, να οδηγήσει σε καλύτερη αξιοποίηση της πηγής θερμότητας και κατ' επέκταση, σε καλύτερη απόδοση του ORC, όταν η ελάχιστη θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των δύο ρευμάτων βρίσκεται στην έξοδο του προθερμαντήρα δηλαδή στην αρχή της διεργασίας αλλαγής φάσης του μέσου. Αυτή η περίπτωση προκύπτει κυρίως όταν η θερμοκρασία της πηγής θερμότητας είναι σημαντικά μικρότερη της κρίσιμης θερμοκρασίας του εργαζόμενου μέσου [11]. Στην αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή το PP βρίσκεται στην είσοδο του προθερμαντήρα, δεν προκύπτει βελτίωση, καθώς το ρεύμα της πηγής θερμότητας εξέρχεται του ατμοποιητή στην ίδια θερμοκρασία είτε για λειτουργία με καθαρό οργανικό μέσο (PORC) είτε για λειτουργία με ζεοτροπικό μείγμα (ZORC).

Τα παραπάνω αποτυπώνονται στα ποιοτικά διαγράμματα θερμότητας θερμοκρασίας ( $Q-T$ ) του ατμοποιητή του Σχήματος 24. Όπως φαίνεται, θεωρώντας ίδια πηγή θερμότητας και ίδια τιμή του PP, στην περίπτωση που το PP βρίσκεται στην έξοδο του προθερμαντήρα (πάνω σχήμα), είναι δυνατή η περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας εξόδου του ρεύματος της πηγής και η αύξηση της προσδιδόμενης θερμότητας στον κύκλο από  $Q_{ORC,in,1}$  σε  $Q_{ORC,in,2}$  σε αντίθεση με τη δεύτερη περίπτωση (κάτω διάγραμμα).



Σχήμα 24 Ποιοτική απεικόνιση της επίδρασης της θερμοκρασιακής ολίσθησης στον ατμοποιητή στην αξιοποίηση της πηγής θερμότητας αναλόγως τη θέση του PP

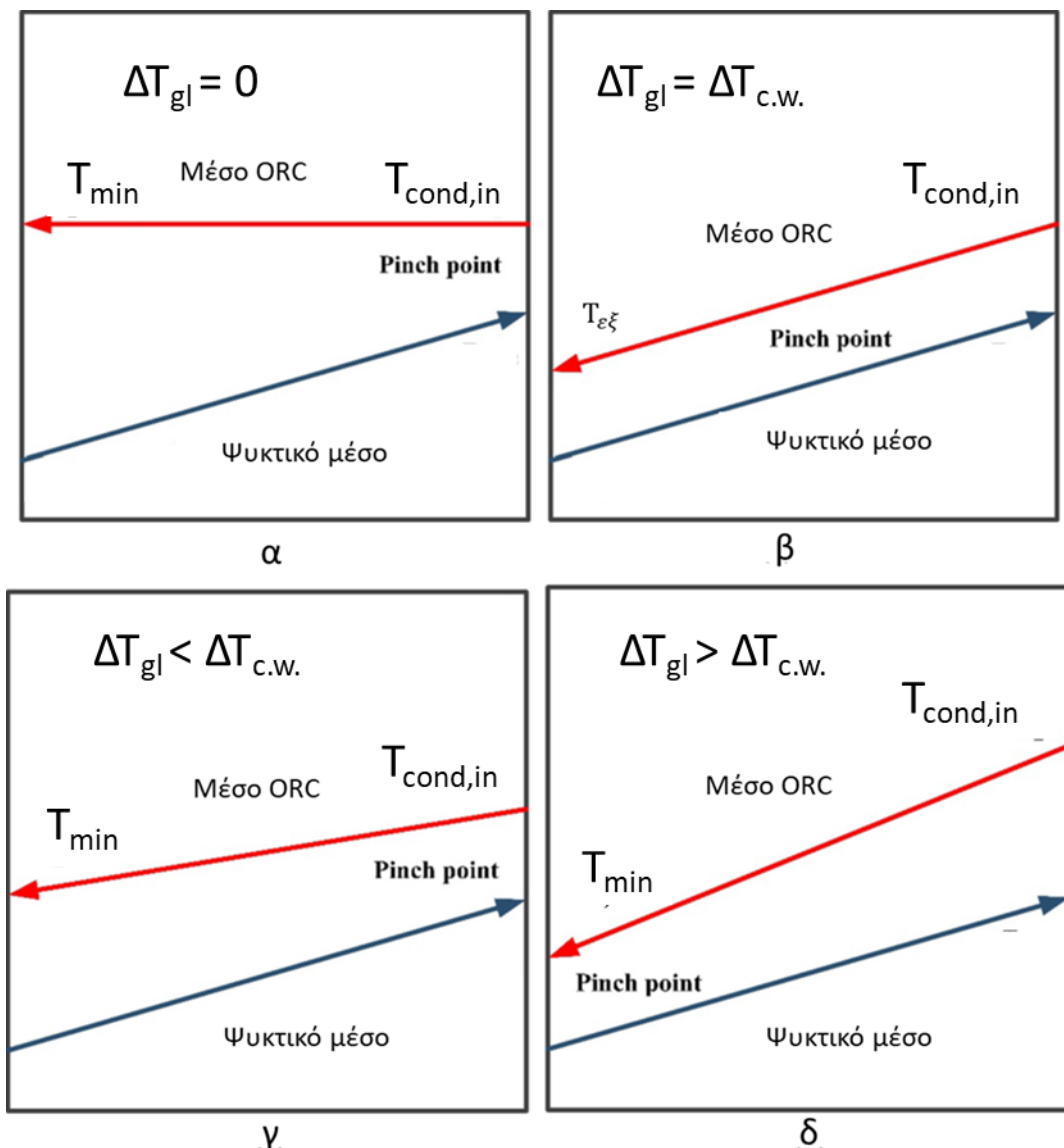
## Συμπυκνωτής

Αντίστοιχα, η θερμοκρασιακή ολίσθηση κατά τη διεργασία της συμπύκνωσης μπορεί, επίσης, να οδηγήσει στη βελτίωση της αξιοποίησης της πηγής θερμότητας. Μάλιστα, καθώς η ολίσθηση είναι μεγαλύτερη στο συμπυκνωτή, λόγω της χαμηλότερης πίεσης, και η αύξηση της θερμοκρασίας του ψυκτικού μέσου στο συμπυκνωτή μικρότερη από την μείωση της θερμοκρασίας του ζεστού ρεύματος στον ατμοποιητή, υπάρχει η δυνατότητα για μεγαλύτερη ταύτιση των θερμοκρασιακών προφίλ. Συνεπώς, η θερμοκρασιακή ολίσθηση του μείγματος στο συμπυκνωτή μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την απόδοση του κύκλου [30], [41].

Η βελτίωση αυτή δύναται να προκύψει εάν το PP στον ατμοποιητή του κύκλου βρίσκεται στην είσοδο του προθερμαντήρα (έξοδος της αντλίας). Τότε, εάν αμεληθεί η μικρή θερμοκρασιακή αύξηση του ρευστού από την αντλία, η κατώτερη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να εξέλθει το ρεύμα της πηγής θερμότητας από τον ατμοποιητή, είναι περίπου ίση με το άθροισμα της θερμοκρασίας εξόδου του εργαζόμενου μέσου από το συμπυκνωτή και του PP στον ατμοποιητή ( $T_{min} + PP_{evap}$ ), καθώς αυτό βρίσκεται στην είσοδο του προθερμαντήρα. Επομένως, η αύξηση της ολίσθησης κατά τη συμπύκνωση, παρέχει την δυνατότητα καλύτερης αξιοποίησης της πηγής θερμότητας καθώς η μείωση της θερμοκρασίας εξόδου του εργαζόμενου μέσου από τον συμπυκνωτή ( $T_{min}$ ) μειώνει επακόλουθα τη θερμοκρασία εξόδου της πηγής θερμότητας από τον ατμοποιητή [11], [30], [41].

Πιο συγκεκριμένα, στο συμπυκνωτή μπορούν να προκύψουν οι περιπτώσεις, αναφερόμενοι στη σχέση της θερμοκρασιακής ολίσθησης ( $\Delta T_{gl}$ ) και της αύξησης της θερμοκρασίας του ψυκτικού μέσου ( $\Delta T_{c.w.cond}$ ) που χρησιμοποιείται για την ψύξη του εργαζόμενου μέσου, οι οποίες εικονίζονται στο Σχήμα 25. Σε όλες τις περιπτώσεις, θεωρείται ίδια τιμή της ελάχιστης θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ των δύο ρευμάτων (pinch point) και ίση αύξηση της θερμοκρασίας του ψυκτικού νερού. Διακρίνονται στο Σχήμα 25 οι περιπτώσεις:

- Μηδενική θερμοκρασιακή ολίσθηση ( $\Delta T_{gl} = 0$ ) ( $\alpha$ ): Η περίπτωση αυτή αφορά την χρήση καθαρού μέσου και όχι ζεοτροπικού μείγματος. Το PP εμφανίζεται στην είσοδο του μέσου στο συμπυκνωτή και λόγω της μεγάλης απόκλισης των θερμοκρασιών, συντελείται μεγάλη εξεργειακή απώλεια και η αξιοποίηση της πηγής θερμότητας δεν βελτιώνεται καθώς η  $T_{min}$  είναι η μεγαλύτερη δυνατή.
- Ταύτιση θερμοκρασιακής ολίσθησης με την αύξηση της θερμοκρασίας του ψυκτικού μέσου ( $\Delta T_{gl} = \Delta T_{c.w.}$ ) ( $\beta$ ): Το οργανικό μείγμα και το ψυκτικό μέσο διατηρούν την ίδια ελάχιστη θερμοκρασιακή διαφορά (PP) καθ' όλην την αλλαγή φάσης και έτσι μειώνεται η μη-αντιστρεψιμότητα της διεργασίας, αυξάνεται η εξεργειακή της απόδοση και είναι δυνατή η μέγιστη βελτίωση της αξιοποίησης της πηγής θερμότητας, λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας εξόδου του μέσου ( $T_{min}$ ), όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.
- Μικρή θερμοκρασιακή ολίσθηση ( $\Delta T_{gl} < \Delta T_{c.w.}$ ) ( $\gamma$ ): Το PP εμφανίζεται στην είσοδο του συμπυκνωτή, όπως στην πρώτη περίπτωση, αλλά οι εξεργειακές απώλειες είναι μικρότερες και η θερμοκρασία εξόδου ( $T_{min}$ ) είναι μικρότερη οπότε μπορεί να βελτιωθεί η αξιοποίηση της πηγής θερμότητας.
- Μεγάλη θερμοκρασιακή ολίσθηση ( $\Delta T_{gl} > \Delta T_{c.w.}$ ) ( $\delta$ ): Το PP εμφανίζεται στην έξοδο του συμπυκνωτή, επομένως η  $T_{min}$  είναι η μικρότερη δυνατή και η βελτίωση της αξιοποίησης της πηγής θερμότητας είναι μέγιστη. Ωστόσο, η εξεργειακή απόδοση της διεργασίας μειώνεται με την αύξηση της ολίσθησης καθώς αυξάνει η μη-αντιστρεψιμότητα της διεργασίας.



Σχήμα 25 Ποιοτική απεικόνιση της επίδρασης της θερμοκρασιακής ολίσθησης στον συμπυκνωτή στην αξιοποίηση της πηγής θερμότητας [30]

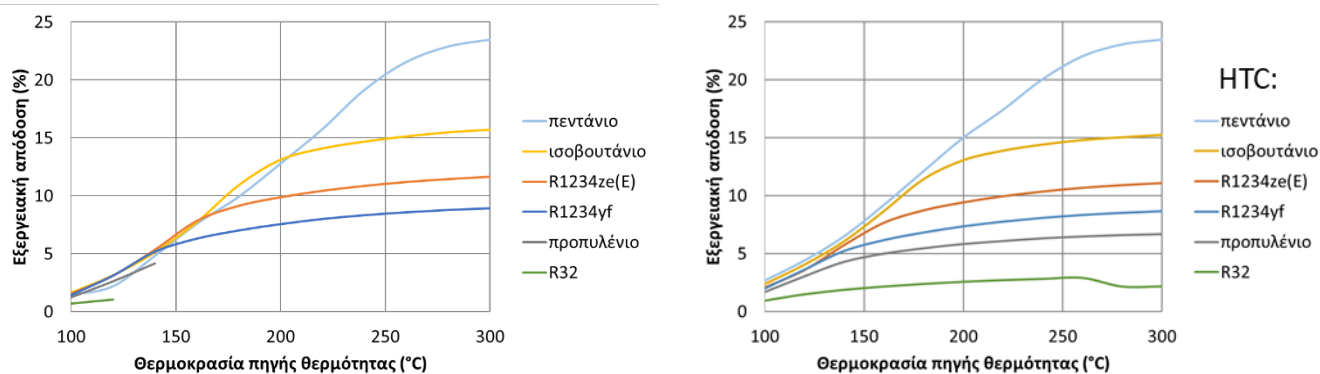
Τέλος, είναι προφανές ότι η θετική επίδραση της θερμοκρασιακής ολίσθησης στην απόδοση της αξιοποίησης της πηγής θερμότητας είναι πιο σημαντική σε χαμηλές θερμοκρασίες πηγής θερμότητας και καθίσταται λιγότερο σημαντική καθώς η θερμοκρασία της πηγής θερμότητας αυξάνει. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η σχετική αύξηση του βαθμού αξιοποίησης της πηγής θερμότητας ανά 1 K πρόσθετης μείωσης της θερμοκρασίας του ρεύματος πηγής θερμότητας είναι υψηλότερη σε χαμηλές θερμοκρασίες.



## 3.2 Βελτιστοποίηση της εξεργειακής απόδοσης

### 3.2.1 Γενική σύγκριση μεταξύ PORCs και ZORCs

Με βάση την διαδικασία βελτιστοποίησης που περιεγράφηκε στην παράγραφο 2.5.2, η μέγιστη εξεργειακή απόδοση των βελτιστοποιημένων κύκλων PORC και ZORC ως συνάρτηση της θερμοκρασίας της πηγής θερμότητας αποτυπώνεται στο Σχήμα 26. Στην περίπτωση των PORCs (αριστερό διάγραμμα), κάθε γραμμή αντιστοιχεί σε ένα διαφορετικό καθαρό οργανικό ρευστό ως εργαζόμενο μέσο. Σημειώνεται πως οι καμπύλες των ρευστών προπυλένιο και R32 σταματούν στις χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτό συμβαίνει διότι, για υψηλότερες θερμοκρασίες της πηγής, το PP στον ατμοποιητή δε μπορεί να επιτευχθεί χωρίς την μετάβαση σε υπερκρίσιμο κύκλο ή διότι σε αυτά τα θερμοκρασιακά εύρη το μέσο στην έξοδο του εκτονωτή μπορεί να βρίσκεται στην διφασική περιοχή. Παρομοίως, οι κύκλοι με μέσο το CO<sub>2</sub> δεν μπορούν να επιτευχθούν χωρίς μετάβαση στην υπερκρίσιμη περιοχή. Όσον αφορά τα ZORCs (δεξιά διάγραμμα), κάθε καμπύλη αντιστοιχεί σε κύκλους με ίδιο HTC ενώ τα διαφορετικά σημεία αντιστοιχούν στο συστατικό χαμηλής κρίσιμης θερμοκρασίας (LTC), στην σύσταση και στην πίεση ατμοποίησης που μεγιστοποιούν την εξεργειακή απόδοση στη δεδομένη θερμοκρασία της πηγής.



Σχήμα 26 Μέγιστη εξεργειακή απόδοση των βελτιστοποιημένων PORCs (αριστερά) και ZORCs (δεξιά) κατηγοριοποιημένων ανά HTC συναρτήσει της θερμοκρασίας της πηγής

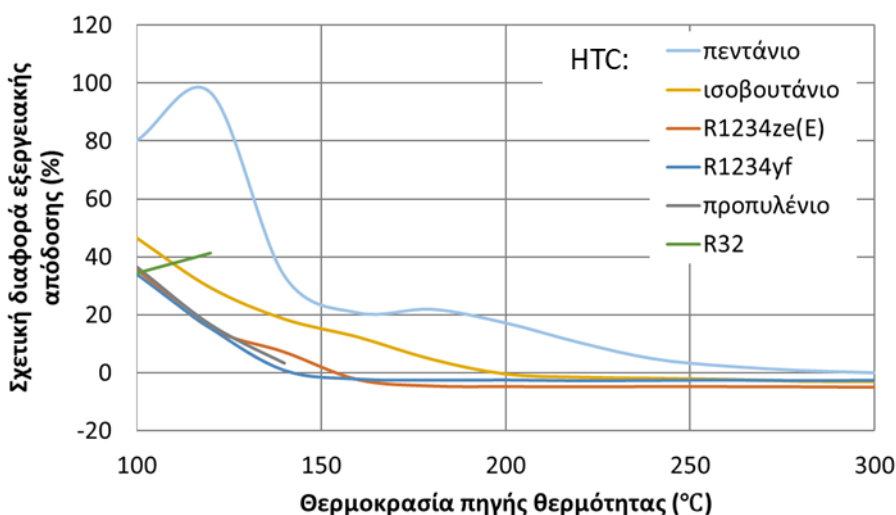
Σχετικά με την μορφή των παραπάνω διαγραμμάτων παρατηρείται πως ο βαθμός της εξεργειακής απόδοσης αυξάνεται αρχικά σχεδόν γραμμικά σε σχέση με την θερμοκρασία της πηγής ενώ μετά από ένα σημείο, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ο ρυθμός αύξησης μειώνεται. Για κάθε εργαζόμενο μέσο, η μέγιστη εξεργειακή απόδοση εξαρτάται από την θέση του PP και συνήθως παρατηρείται σε μία θερμοκρασία 1.1-1.2 φορές μεγαλύτερη της κρίσιμης θερμοκρασίας. Σε αυτές τις χαμηλές θερμοκρασίες, όσο η θερμοκρασία της πηγής αυξάνει είναι δυνατή η επιλογή αυξημένων πιέσεων και θερμοκρασιών ατμοποίησης οδηγώντας στην αύξηση της ενεργειακής απόδοσης λόγω της μεγαλύτερης ενθαλπικής πτώσης στον εκτονωτή και στην επακόλουθη μεγαλύτερη παραγόμενη ενέργεια. Επιπλέον, στις χαμηλές θερμοκρασίες (100- 160°C), το PP στον ατμοποιητή βρίσκεται στην έξοδο του προθερμαντήρα και οδηγεί σε καλύτερο ταίριασμα των θερμοκρασιακών προφίλ αυξάνοντας τον βαθμό αξιοποίησης της θερμότητας. Ως αποτέλεσμα, η εξεργειακή απόδοση των κύκλων αυξάνει με μεγάλο ρυθμό. Όμως, η περεταίρω αύξηση της θερμοκρασίας της πηγής μετά από ένα σημείο δεν επιφέρει αύξηση της πίεσης ατμοποίησης και ακόμη, μετατοπίζει την θέση του PP στην είσοδο του προθερμαντήρα. Ως εκ τούτου, ο ενεργειακός βαθμός απόδοσης και ο βαθμός αξιοποίησης της θερμότητας σταθεροποιούνται και οδηγούν στην σταθεροποίηση της εξεργειακής απόδοσης. Το σημείο καμψής εξαρτάται από την κρίσιμη θερμοκρασία του μέσου. Για μέσα με υψηλές κρίσιμες θερμοκρασίες, όπως το ισοβουτάνιο και το πεντάνιο, η θερμοκρασία της πηγής στην οποία ο ρυθμός αύξησης της απόδοσης ξεκινάει να μικραίνει είναι υψηλότερη.

Ανάμεσα στα εξεταζόμενα PORCs, το πεντάνιο είναι το ευνοϊκότερο ρευστό για θερμοκρασίες άνω των 200°C ακολουθούμενο από το ισοβουτάνιο, το R1234ze(E) και το R1234yf. Για θερμοκρασίες από 160°C έως 200°C, το ισοβουτάνιο παρουσιάζει την μεγαλύτερη απόδοση. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (100-140°C), το R1234yf είναι το επικρατέστερο ρευστό. Στο πλαίσιο των ZORCs, η μεταβολή της εξεργειακής απόδοσης ακολουθεί παρόμοιο μοτίβο. Τα μείγματα με το πεντάνιο ως HTC παρουσιάζουν την μέγιστη εξεργειακή απόδοση σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, ακολουθούμενα κατά σειρά από τα μείγματα με HTC τα ισοβουτάνιο, R1234ze(E), R1234yf, προπυλένιο και R32 αντίστοιχα. Επομένως, παρατηρείται μία συσχέτιση μεταξύ των βέλτιστων PORCs ρευστών και των ρευστών που αποτελούν το HTC στα βέλτιστα ZORCs μείγματα. Επιπλέον, παρατηρείται πως υποκρίσιμα ZORCs με μείγματα όπου το προπυλένιο και το R32 είναι τα HTC είναι θερμοδυναμικά εφικτοί.

Στο Σχήμα 27 αποτυπώνεται η σχετική διαφορά της εξεργειακής απόδοσης ανάμεσα στα βέλτιστα ZORCs με μείγματα κατηγοριοποιημένα ανά το HTC τους και στα βέλτιστα PORCs με το αντίστοιχο HTC ως καθαρό μέσο, η οποία υπολογίζεται δηλαδή ως:

$$\Delta\eta_{ex,rel}^{ZORC-PORC} = \frac{\eta_{ex,max}^{ZORC} - \eta_{ex,max}^{PORC,HTC}}{\eta_{ex,max}^{PORC,HTC}} \quad (11)$$

Στις θερμοκρασίες από 100°C έως 140°C, η σχετική βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης των περισσότερων ZORCs κυμαίνεται από περίπου 10% έως 40%. Η βελτίωση είναι σημαντικά υψηλότερη για τα ZORCs με το πεντάνιο, αφού κυμαίνεται από το 40% έως σχεδόν 100%. Στα μέσα επίπεδα θερμοκρασιών (150-200°C), μόνο οι κύκλοι που λειτουργούν με το πεντάνιο και το ισοβουτάνιο ως HTC έχουν καλύτερη απόδοση σε σχέση με τα αντίστοιχα PORC. Η βελτίωση είναι περίπου στο 20% για τα μείγματα με βάση το πεντάνιο ενώ για τα μείγματα του ισοβουτανίου η βελτίωση παρουσιάζει μια γραμμική μείωση από περίπου 18% σε μηδενική. Άνω των 200°C, μόνο τα μείγματα με HTC το πεντάνιο έχουν δυνατότητα βελτίωσης της απόδοσης τους, η οποία ελαττώνεται από περίπου 19% ( $T_{hs}=200^{\circ}\text{C}$ ) σε 7% ( $T_{hs}=250^{\circ}\text{C}$ ). Τέλος, για θερμοκρασίες του ρεύματος πηγής υψηλότερες των 250°C, η βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης με τα ZORCs ελαχιστοποιείται, και οι αντίστοιχοι κύκλοι με τα καθαρά ρευστά παρουσιάζουν ανώτερη επίδοση.



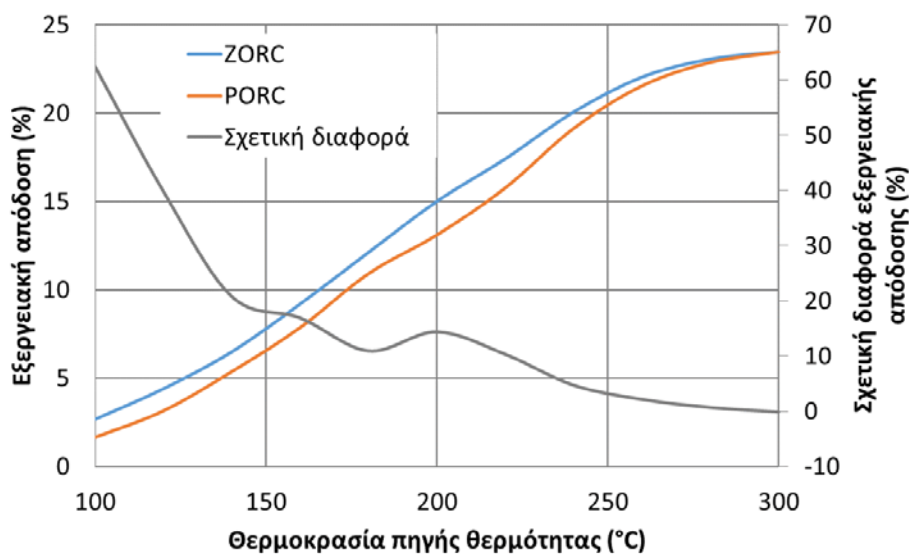
Σχήμα 27 Σχετική διαφορά της εξεργειακής απόδοσης ανάμεσα στα βέλτιστα PORCs και ZORCs για κάθε HTC ως συνάρτηση της θερμοκρασίας πηγής θερμότητας



Στο διάγραμμα του Σχήματος 28 σχεδιάζονται οι βέλτιστες εξεργειακές αποδόσεις από όλα συνολικά τα εξεταζόμενα ZORCs (μπλέ) και PORCs (πορτοκαλί) συναρτήσει την θερμοκρασία του ρεύματος της πηγής. Επιπλέον, σχεδιάζεται η σχετική διαφορά ανάμεσα τους η οποία ορίζεται ως:

$$\Delta\eta_{ex,rel}^{ZORC-PORC} = \frac{\eta_{ex,max}^{ZORC} - \eta_{ex,max}^{PORC}}{\eta_{ex,max}^{PORC}} \quad (12)$$

Όπως παρατηρείται, η εξεργειακή απόδοση των ZORCs είναι ανώτερη σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος, όσον αφορά τα εξεταζόμενα ρευστά και μείγματα της παρούσας εργασίας, με μία εξαίρεση στους 300°C. Η σχετική βελτίωση παίρνει την μέγιστη τιμή της, 62.44%, στους 100°C και γίνεται περίπου μηδενική στους 300°C. Γενικά, τα εξεργειακά οφέλη που μπορούν να αποκτηθούν με χρήση των ζεοτροπικών μειγμάτων μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας της πηγής.



Σχήμα 28 Μέγιστη εξεργειακή απόδοση και σχετική διαφορά ανάμεσα στα βέλτιστα ZORCs και στα PORCs λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα εξεταζόμενα μέσα

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 26 και στο Σχήμα 28 συνοψίζονται πιο λεπτομερώς στον Πίνακα 11. Σε αυτόν τον πίνακα, εκτός από την βέλτιστη εξεργειακή απόδοση και την σχετική διαφορά σε κάθε θερμοκρασία, περιλαμβάνονται η αντίστοιχη βέλτιστη πίεση ατμοποίησης και η αντίστοιχη βέλτιστη σύσταση για τα ζεοτροπικά μείγματα. Επιπλέον, στον Πίνακα 12 καταγράφεται για κάθε ρευστό η βέλτιστη συγκέντρωση του ως HTC ζεοτροπικού μείγματος σε σχέση με την θερμοκρασία της πηγής θερμότητας. Επισημαίνεται πως στις περιπτώσεις που η συγκέντρωση είναι 1.0, η εξεργειακή απόδοση του κύκλου που λειτουργεί με καθαρό εργαζόμενο μέσο το αντίστοιχο ρευστό είναι ανώτερη από τα μείγματα όπου το ρευστό αυτό αποτελεί HTC.

Πίνακας 11 Εξεργειακή απόδοση, εργαζόμενο μέσο, μοριακή συγκέντρωση (για τα ZORCs) και πίεση ατμοποίησης των βέλτιστων ZORCs και PORCs σε κάθε θερμοκρασία της πηγής θερμότητας

T <sub>hs</sub> (°C)	ZORCs				PORCs			Δη <sub>ex,rel</sub>
	η <sub>ex</sub> (%)	Εργαζόμενο μέσο	C <sub>opt</sub>	p <sub>evap</sub> (bar)	η <sub>ex</sub> (%)	Εργαζόμενο μέσο	p <sub>evap</sub> (bar)	
100	2.66	πεντάνιο/ισοβουτάνιο	0.4/0.6	6	1.64	ισοβουτάνιο	10	62.20
120	4.39	πεντάνιο/ισοβουτάνιο	0.6/0.4	6	3.14	ισοβουτάνιο	14	39.81
140	6.48	πεντάνιο/ισοβουτάνιο	0.3/0.7	10	5.36	R1234ze(E)	26	20.90
160	9.19	πεντάνιο/R1234ze(E)	0.1/0.9	30	7.86	R1234ze(E)	34	16.92
180	12.11	πεντάνιο/R1234ze(E)	0.2/0.8	34	10.91	ισοβουτάνιο	30	11.00
200	14.99	πεντάνιο/ισοβουτάνιο	0.2/0.8	30	13.11	ισοβουτάνιο	34	14.34
220	17.40	πεντάνιο/ισοβουτάνιο	0.3/0.7	30	15.77	πεντάνιο	14	10.34
240	20.05	πεντάνιο/ισοβουτάνιο	0.8/0.2	26	19.14	πεντάνιο	18	4.75
260	22.03	πεντάνιο/ισοβουτάνιο	0.8/0.2	30	21.55	πεντάνιο	26	2.23
280	23.05	πεντάνιο/R1234ze(E)	0.9/0.1	30	22.88	πεντάνιο	30	0.74
300	23.46	πεντάνιο/ισοβουτάνιο	0.9/0.1	30	23.48	πεντάνιο	30	-0.09

Πίνακας 12 Βέλτιστη συγκέντρωση του HTC για τα βέλτιστα ZORCs κάθε HTC σε σχέση με την θερμοκρασία του ρεύματος πηγής

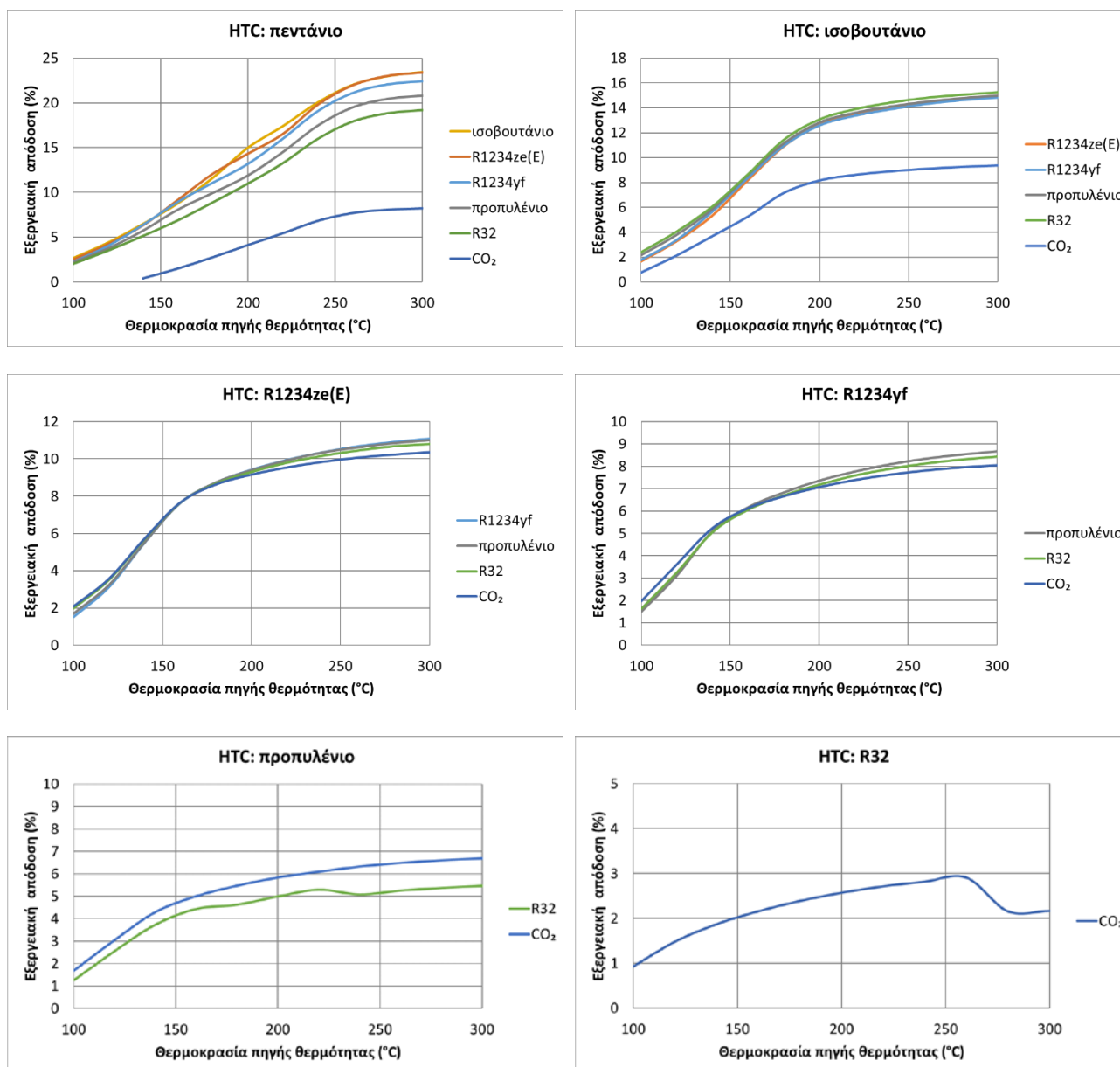
T <sub>hs</sub> (°C)	πεντάνιο	ισοβουτάνιο	R1234ze(E)	R1234yf	προπυλένιο	R32
100	ισοβουτάνιο (0.4)	R32 (0.6)	CO2 (0.9)	CO2 (0.9)	CO2 (0.9)	CO2 (0.9)
120	ισοβουτάνιο (0.6)	R32 (0.7)	CO2 (0.9)	CO2 (0.9)	CO2 (0.9)	CO2 (0.9)
140	ισοβουτάνιο (0.3)	R32 (0.8)	CO2 (0.9)	CO2 (0.9)	CO2 (0.9)	CO2 (0.9)
160	R1234ze(E) (0.1)	R32 (0.7)	– (1.0)	– (1.0)	CO2 (0.9)	CO2 (0.9)
180	R1234ze(E) (0.2)	R32 (0.8)	– (1.0)	– (1.0)	CO2 (0.9)	CO2 (0.9)
200	ισοβουτάνιο (0.2)	– (1.0)	– (1.0)	– (1.0)	CO2 (0.9)	CO2 (0.9)
220	ισοβουτάνιο (0.3)	– (1.0)	– (1.0)	– (1.0)	CO2 (0.9)	CO2 (0.9)
240	ισοβουτάνιο (0.8)	– (1.0)	– (1.0)	– (1.0)	CO2 (0.9)	CO2 (0.9)
260	ισοβουτάνιο (0.8)	– (1.0)	– (1.0)	– (1.0)	CO2 (0.9)	CO2 (0.9)
280	R1234ze(E) (0.9)	– (1.0)	– (1.0)	– (1.0)	CO2 (0.9)	CO2 (0.8)
300	– (1.0)	– (1.0)	– (1.0)	– (1.0)	CO2 (0.9)	CO2 (0.8)

Οι ζεοτροπικοί κύκλοι με το πεντάνιο ως HTC βελτιστοποιούνται κυρίως όταν συνδυάζεται με το ισοβουτάνιο ως LTC, με εξαίρεση κάποιες περιπτώσεις (όταν  $T_{hs}=160,180$  και  $280^{\circ}\text{C}$ ) όπου το R1234ze(E) είναι το καλύτερο δεύτερο συστατικό. Αντίστοιχα, η απόδοση των ZORCs με ισοβουτάνιο μεγιστοποιείται όταν το LTC είναι το R32 μέχρι τους  $180^{\circ}\text{C}$ , καθώς για μεγαλύτερες θερμοκρασίες τα PORCs του ισοβουτανίου έχουν καλύτερη εξεργειακή απόδοση. Τα ZORCs όπου HTC είναι τα R1234ze(E), R1234yf, προπυλένιο και R32 παρουσιάζουν την βέλτιστη εξεργειακή απόδοση όταν το LTC είναι το  $\text{CO}_2$ . Όμως, στις δύο πρώτες περιπτώσεις, όταν η θερμοκρασία αυξηθεί άνω των  $140^{\circ}\text{C}$  τα PORCs με χρήση των αντίστοιχων HTC ρευστών έχουν ανώτερη επίδοση. Στις δύο τελευταίες περιπτώσεις, δηλαδή με HTC το προπυλένιο και το R32, η συγκέντρωση του  $\text{CO}_2$  είναι 0.1 σε όλες τις θερμοκρασίες με εξαίρεση στους  $280-300^{\circ}\text{C}$  για το R32 όπου είναι 0.2.

Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, είναι εμφανές πως η χρήση των ζεοτροπικών μειγμάτων που βασίζονται στα καθαρά ρευστά που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης, κυρίως στις χαμηλότερες θερμοκρασίες της πηγής θερμότητας κάτω των  $160^{\circ}\text{C}$ . Είναι κατανοητό, πως η εύρεση του βέλτιστου μείγματος ZORC εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία του ρεύματος πηγής θερμότητας και τα εξεταζόμενα ρευστά, και έως εκ τούτου δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός ενός συγκεκριμένου μείγματος με συγκεκριμένη σύσταση ως καθολικά ανώτερο.

### 3.2.2 Ανάλυση της διακύμανσης της εξεργειακής απόδοσης

Στο Σχήμα 29 παρουσιάζεται η βέλτιστη εξεργειακή απόδοση όλων των ζεοτροπικών μειγμάτων που εξετάστηκαν κατηγοριοποιημένων κατά το συστατικό υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας, σε σχέση με την θερμοκρασία της πηγής θερμότητας. Κάθε σημείο των καμπύλων του σχήματος αντιστοιχεί στη βέλτιστη πίεση ατμοποίησης και μοριακή συγκέντρωση που οδηγούν στη μεγιστοποίηση του εξεργειακού βαθμού απόδοσης. Σε όλες τις περιπτώσεις επιβεβαιώνονται οι παρατηρήσεις που έγιναν στην προηγούμενη παράγραφο (Σχήμα 26), καθώς η εξεργειακή απόδοση αρχικά αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας της πηγής μέχρι ενός σημείου όπου αρχίζει να σταθεροποιείται.



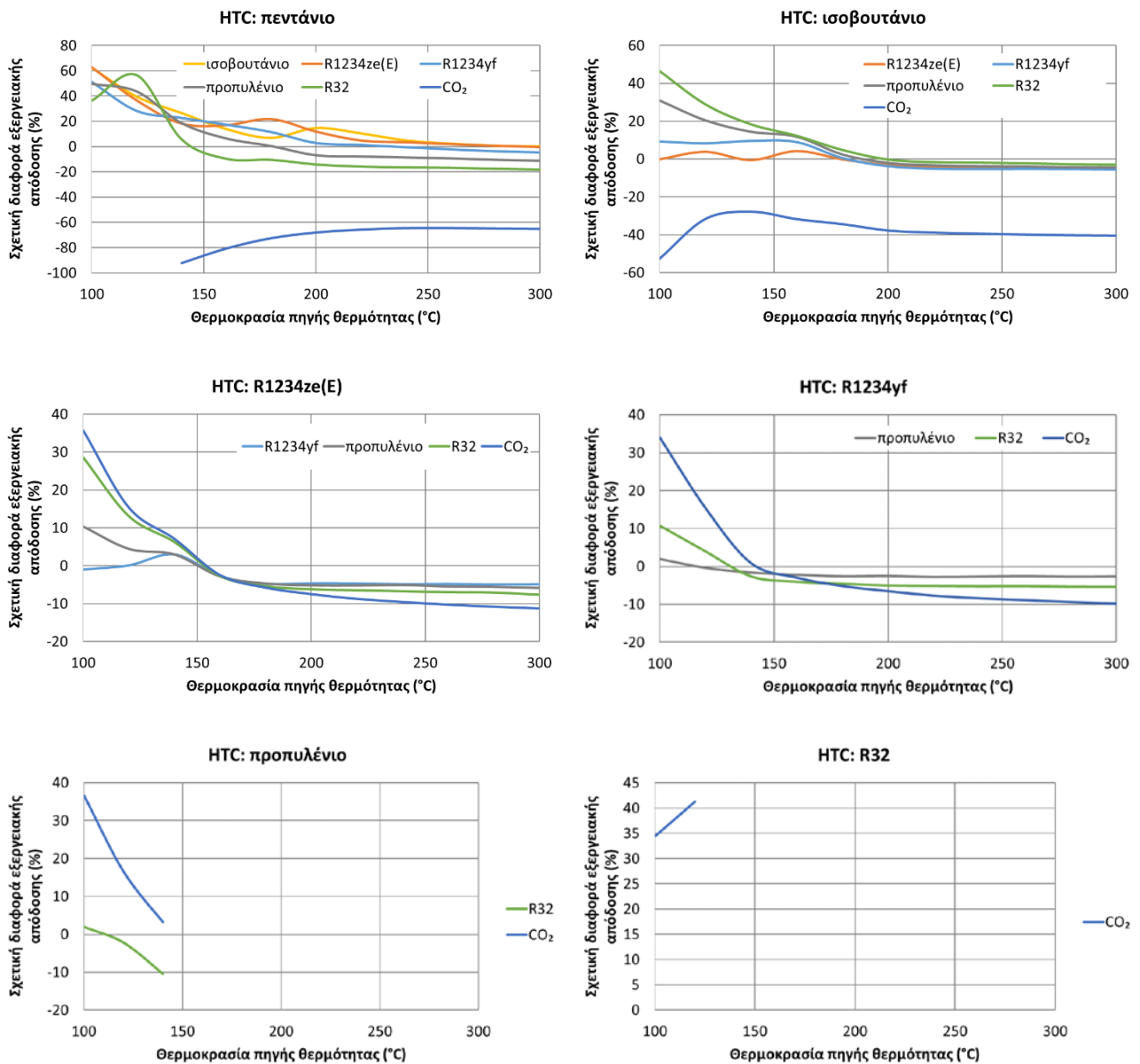
Σχήμα 29 Εξεργειακή απόδοση όλων των βελτιστοποιημένων ZORCs (ανά HTC) συναρτήσει της θερμοκρασίας της πηγής θερμότητας

Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα 3.2.1, αφορούσαν το σύνολο των εξεταζόμενων εργαζόμενων μέσων και παρείχαν μια γενικότερη σύγκριση μεταξύ της επίδοσης των ζεοτροπικών κύκλων και των κύκλων καθαρών ρευστών. Στη συνέχεια, η προοπτική βελτίωσης της απόδοσης με τη χρήση των ζεοτροπικών μειγμάτων και οι αρχές που την διέπουν εξετάζονται πιο λεπτομερώς για κάθε δυαδικό μείγμα. Για τον λόγο αυτό, η εξεργειακή απόδοση κάθε βελτιστοποιημένου μείγματος συγκρίνεται με την υψηλότερη εξεργειακή απόδοση εκ των αποδόσεων των βέλτιστων PORCs των επιμέρους δύο συστατικών του μείγματος. Δηλαδή, υπολογίζεται η σχετική διαφορά του βαθμού εξεργειακής απόδοσης ανάμεσα στους ζεοτροπικούς και στους καθαρούς κύκλους ως:

$$\Delta\eta_{ex,rel} = \frac{\eta_{ex,max}^{ZORC} - \max(\eta_{ex,max}^{PORC,HTC}, \eta_{ex,max}^{PORC,LTC})}{\max(\eta_{ex,max}^{PORC,HTC}, \eta_{ex,max}^{PORC,LTC})} \quad (13)$$

Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται στα διαγράμματα του Σχήματος 30, στον Πίνακα 13 και στον Πίνακα 14. Κάθε διάγραμμα περιλαμβάνει μείγματα που έχουν ως HTC συστατικό το ίδιο ρευστό το οποίο αναγράφεται στην κορυφή του διαγράμματος, ενώ οι διαφορετικές καμπύλες αντιστοιχούν στα διαφορετικά LTC συστατικά που αναμειγνύονται με το HTC σε κάθε περίπτωση. Στον Πίνακα 13 καταγράφονται η μέγιστη παρατηρούμενη σχετική βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης για κάθε εξεταζόμενο μείγμα (ανά HTC) και η θερμοκρασία όπου παρατηρείται. Τέλος, στον Πίνακα 14 σημειώνεται η θερμοκρασία της πηγής θερμότητας έπειτα από την οποία δεν προκύπτει βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης για το εκάστοτε μείγμα.

Η σχετική αύξηση της εξεργειακής απόδοσης μεγιστοποιείται, στις περισσότερες περιπτώσεις, στις θερμοκρασίες των 100°C ενώ στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες τα ZORCs οδηγούν σε μειωμένη απόδοση σε σύγκριση με το PORC του πιο αποδοτικού συστατικού τους. Η σχετική βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης εκτείνεται από την ελάχιστη του 0.56% στους 280°C στη μέγιστη ύψους 62.96% στους 100°C για τα μείγματα πεντανίου/ ισοβουτανίου και πεντανίου/ R1234ze(E) αντίστοιχα. Παρά ταύτα, η βελτίωση της απόδοσης μειώνεται σημαντικά για όλα τα εξεταζόμενα μείγματα όταν η θερμοκρασία της πηγής θερμότητας πλησιάζει και γίνεται μεγαλύτερη της κρίσιμης θερμοκρασίας του HTC του μείγματος. Επιπλέον, παρατηρείται πως εάν οι κρίσιμες θερμοκρασίες των συστατικών διαφέρουν επαρκώς, μία μικρή αύξηση της βελτίωσης της εξεργειακής απόδοσης λαμβάνει χώρα για θερμοκρασίες πηγής ανάμεσα στις δύο επιμέρους κρίσιμες θερμοκρασίες. Ακόμη σημειώνεται πως παρόλο που οι κύκλοι με καθαρά μέσα τα ρευστά χαμηλής κρίσιμης θερμοκρασία R32 και CO<sub>2</sub> δεν είναι θερμοδυναμικά εφικτοί, τα ρευστά αυτά μπορούν να οδηγήσουν σε βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης εάν συνδυαστούν σε μείγματα με ρευστά υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας.



Σχήμα 30 Σχετική διαφορά της εξεργειακής απόδοσης ανάμεσα στους βέλτιστους ZORCs (ανά HTC) και στους PORCs των επιμέρους συστατικών σε σχέση με τη θερμοκρασία της πηγής θερμότητας

Πίνακας 13 Μέγιστη σχετική βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης για κάθε μείγμα και θερμοκρασία πηγής όπου παρατηρείται

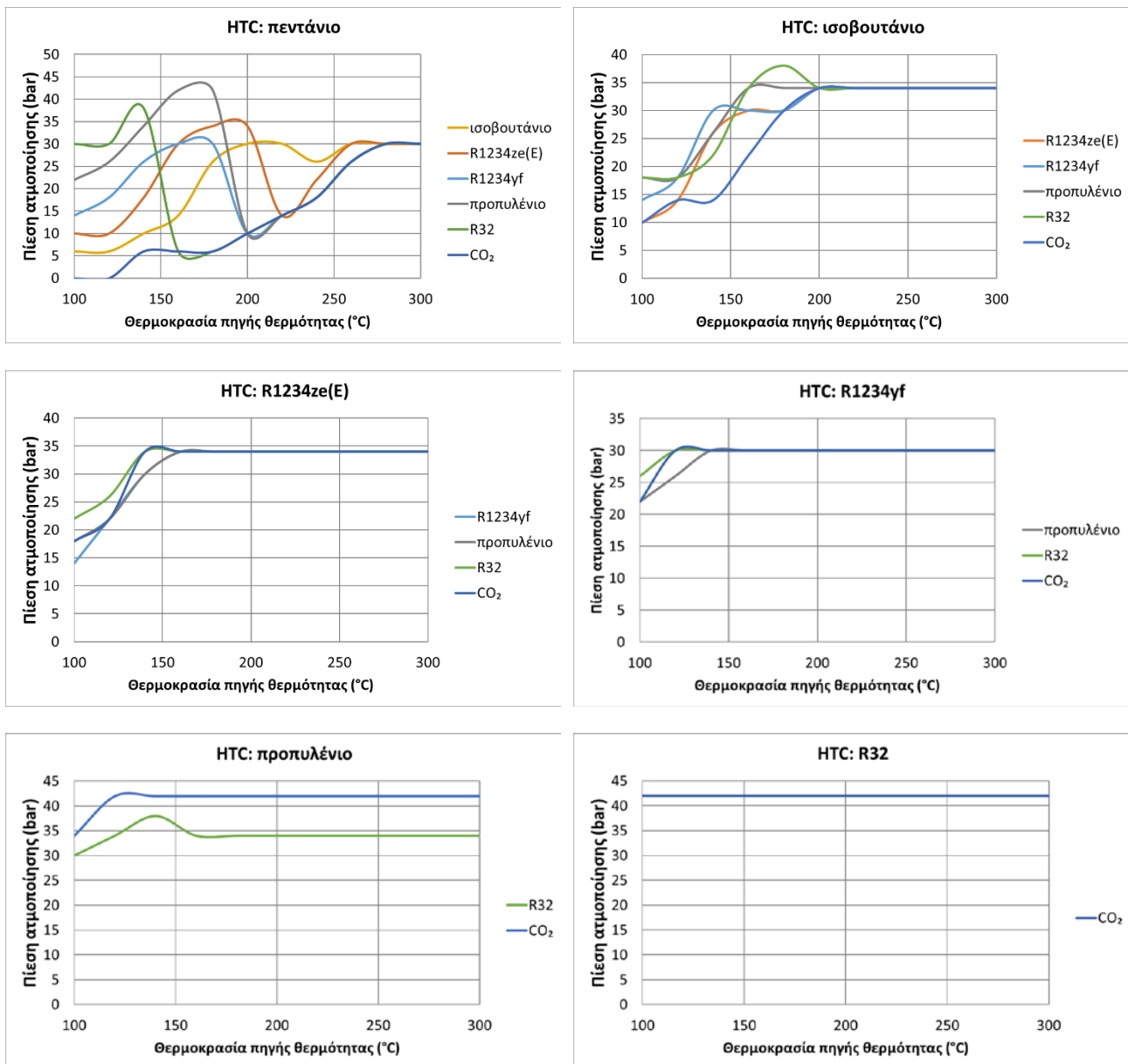
Μέγιστη $\Delta\eta_{ex,rel}$ (%) και θερμοκρασία πηγής θερμότητας						
HTC	LTC					
	ισοβουτάνιο	R1234ze(E)	R1234yf	προπυλένιο	R32	CO <sub>2</sub>
πεντάνιο	62.4 %, 100 °C	62.9 %, 100 °C	51.3 %, 100 °C	49.5 %, 100 °C	56.7 %, 120 °C	-
ισοβουτάνιο		4.3 %, 160 °C	9.5 %, 140 °C	30.8 %, 100 °C	46.5 %, 100 °C	-
R1234ze(E)			3.0 %, 140 °C	10.3 %, 100 °C	28.5 %, 100 °C	35.6 %, 100 °C
R1234yf				1.94 %, 100 °C	10.8 %, 100 °C	34.1 %, 100 °C
προπυλένιο					2.0 %, 100 °C	36.5 %, 100 °C
R32						41.3 %, 120 °C

Πίνακας 14 Θερμοκρασία της πηγής θερμότητας άνω της οποίας δεν υπάρχει σχετική βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης

Θερμοκρασία της πηγής θερμότητας άνω της οποίας $\Delta\eta_{ex,rel} \leq 0$ % (°C)						
HTC	LTC					
	ισοβουτάνιο	R1234ze(E)	R1234yf	προπυλένιο	R32	CO <sub>2</sub>
πεντάνιο	280 °C	280 °C	220 °C	180 °C	140 °C	για όλες
ισοβουτάνιο		160 °C	180 °C	180 °C	180 °C	για όλες
R1234ze(E)			140 °C	140 °C	140 °C	140 °C
R1234yf				100 °C	120 °C	140 °C
προπυλένιο					100 °C	140 °C
R32						120 °C

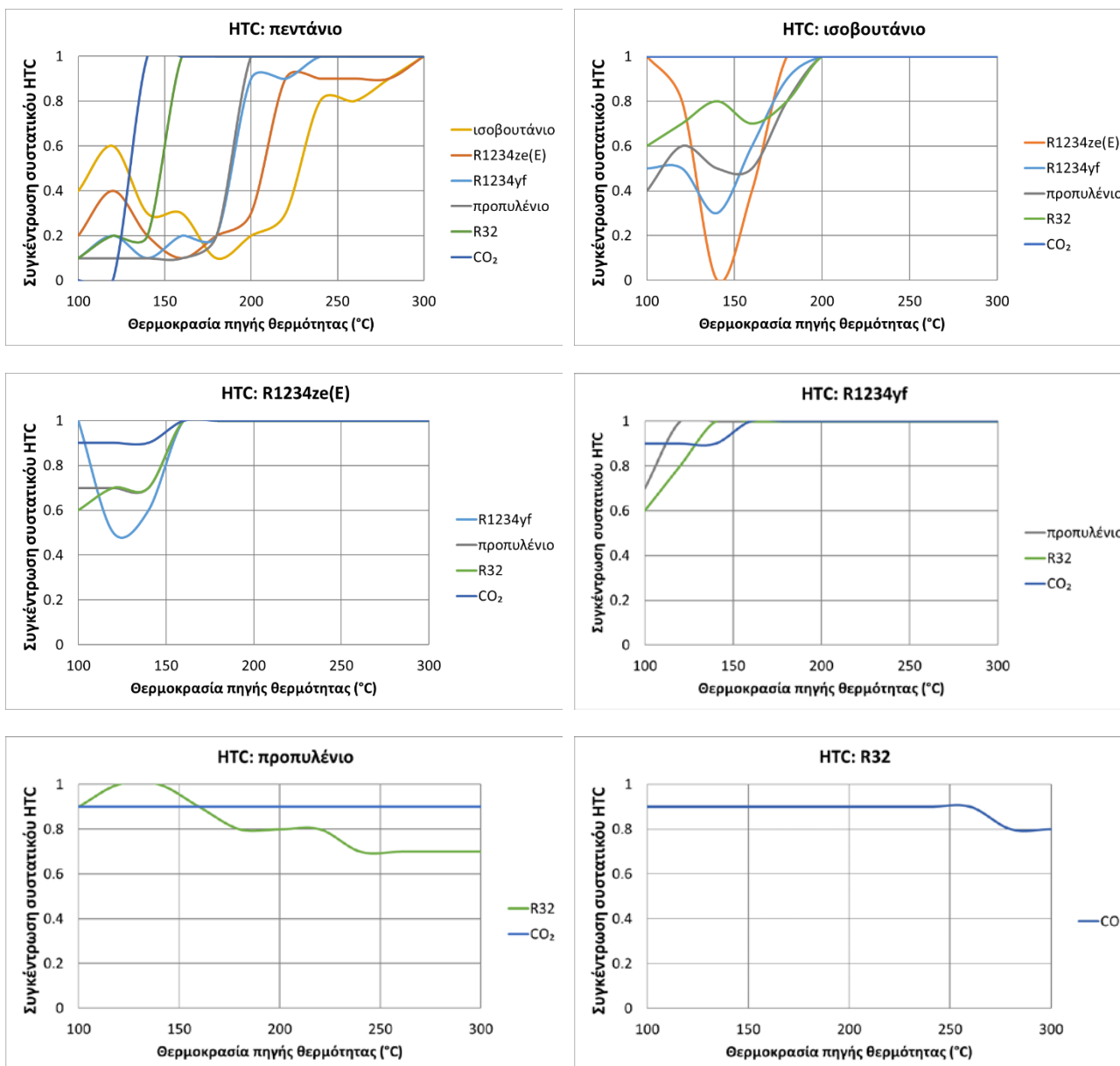
Προκειμένου να μελετηθεί πιο λεπτομερώς η διακύμανση της εξεργειακής απόδοσης των κύκλων όπου χρησιμοποιούνται ζεοτροπικά μείγματα και η συσχέτιση της με τις μεταβλητές της βελτιστοποίησης σχεδιάζονται το Σχήμα 31 και το Σχήμα 32. Στο πρώτο, σχεδιάζεται για κάθε ζεοτροπικό μείγμα, τα οποία κατηγοριοποιούνται ξανά με βάση το HTC, η βέλτιστη πίεση ατμοποίησης που προέκυψε σε κάθε θερμοκρασία της πηγής θερμότητας. Στο Σχήμα 32, αποτυπώνεται, αντίστοιχα, η βέλτιστη σύσταση κάθε μείγματος με κριτήριο την εξεργειακή απόδοση. Συγκεκριμένα, για κάθε μείγμα σχεδιάζεται η βέλτιστη συγκέντρωση του HTC συστατικού το οποίο αναγράφεται στην κορυφή κάθε διαγράμματος όταν συνδυάζεται με το αντίστοιχο LTC συστατικό από τα αναγραφόμενα στο υπόμνημα. Στις θερμοκρασίες όπου η συγκέντρωση μηδενίζεται ή γίνεται ίση με την μονάδα, συμπεραίνεται πως η απόδοση του αντίστοιχου ρευστού ως καθαρό μέσο είναι υψηλότερη της απόδοσης οποιοδήποτε συνδυασμού μεταξύ των δύο ρευστών που συγκροτούν το εξεταζόμενο μείγμα.

Με βάση τα διαγράμματα του Σχήματος 30, του Σχήματος 31 και του Σχήματος 32, παρατηρείται πως για κάθε μείγμα η σχετική διαφορά της εξεργειακής απόδοσης ανάμεσα στο βελτιστοποιημένο ZORC και στο βέλτιστο PORC εκ των επιμέρους συστατικών του, καθώς και η βέλτιστη πίεση ατμοποίησης και η σύσταση του μείγματος παρουσιάζουν ισχυρή εξάρτηση από την θερμοκρασία του ρεύματος πηγής θερμότητας. Συμπεραίνεται, δηλαδή, πως δεν υπάρχει μία καθολικά βέλτιστη πίεση ή μία βέλτιστη αναλογία συγκέντρωσης για τα δυαδικά μείγματα, και εώς εκ τούτου, αυτές οι μεταβλητές πρέπει να ρυθμιστούν αναλόγως την θερμοκρασίας της πηγής.



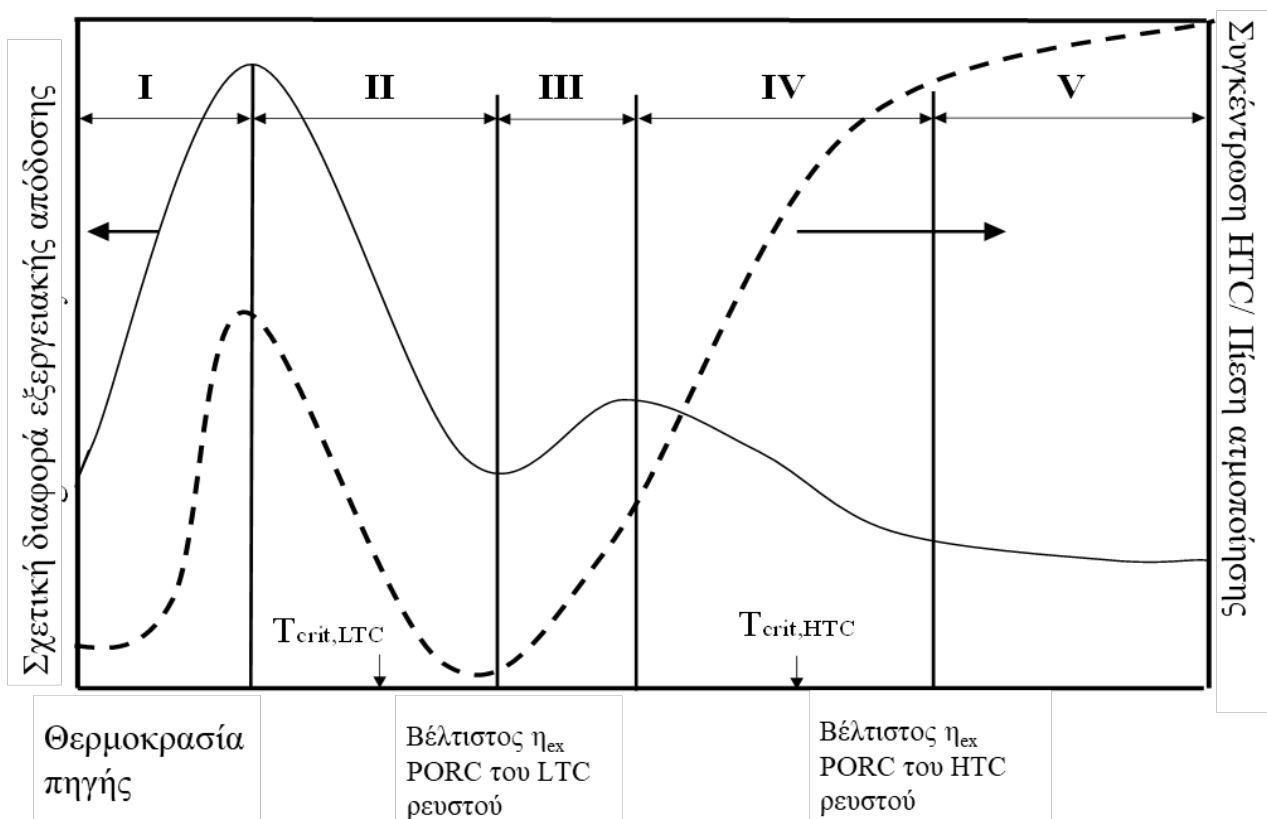
Σχήμα 31 Βέλτιστη πίεση ατμοποίησης κάθε μείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας της πηγής θερμότητας





Σχήμα 32 Βέλτιστη συγκέντρωση του HTC συστατικού κάθε μείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας της πηγής θερμότητας

Παρατηρώντας τα προηγούμενα διαγράμματα, μπορούν να εξαχθούν κάποιες γενικές αρχές που διέπουν την διακύμανση της σχετικής διαφοράς της εξεργειακής απόδοσης όπως επίσης, της βέλτιστης συγκέντρωσης και πίεσης ατμοποίησης σε σχέση με την θερμοκρασία της πηγής θερμότητας. Αυτές μπορούν να γίνουν καλύτερα κατανοητές με την βοήθεια του ποιοτικού διαγράμματος του Σχήματος 33 [11]. Στο διάγραμμα αυτό, αποτυπώνονται ποιοτικά η σχετική διαφορά  $\Delta\eta_{ex,rel}$  όπως ορίστηκε στην εξίσωση 13, καθώς και η βέλτιστη συγκέντρωση του HTC συστατικού για κάθε δυαδικό μείγμα ως συνάρτηση της θερμοκρασία της πηγής θερμότητας. Η διακύμανση της πίεσης ατμοποίησης ακολουθεί, σε γενικές γραμμές, αυτή της συγκέντρωσης. Το διάγραμμα διαιρείται σε 5 τμήματα, αριθμημένα με τους λατινικούς αριθμούς I, II, III, IV και V, προς διευκόλυνση της ανάλυσης.



Σχήμα 33 Ποιοτική αποτύπωση του μοτίβου της σχετικής διαφοράς της εξεργειακής απόδοσης (μαύρη καμπύλη) και της βέλτιστης συγκέντρωσης του HTC συστατικού (διάστικη καμπύλη) ενός ζεοτροπικού μείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας της πηγής θερμότητας [11]

Στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες της πηγής θερμότητας (τμήμα I), εάν η κρίσιμη θερμοκρασία του HTC είναι πολύ υψηλή συγκρινόμενη με τη θερμοκρασία της πηγής θερμότητας, κύκλοι όπου η συγκέντρωση του HTC στο μέσο είναι υψηλή μπορεί να είναι ανέφικτοι, καθώς οδηγούν σε υψηλές θερμοδυναμικά ανέφικτες θερμοκρασίες ατμοποίησης. Ακόμη και εάν, όμως, είναι εφικτοί, η πίεση ατμοποίησης τους θα πρέπει να είναι αναγκαστικά αρκετά μικρή για τον λόγο που αναφέρθηκε. Ως εκ τούτου, παρά τα πιθανά οφέλη από τη θερμοκρασιακή ολιόσηση, τα ZORCs μπορεί να είναι υποδεέστερα του PORC που λειτουργεί με το LTC συστατικό, διότι σε αυτό μπορεί να επιτευχθούν υψηλότερες πιέσεις ατμοποίησης. Για αυτό το λόγο, σε αυτό το τμήμα η συγκέντρωση του HTC συστατικού τείνει να είναι πολύ χαμηλή. Σημειώνεται πως το τμήμα I είναι εμφανές μόνο στα διαγράμματα των Σχημάτων 30, 31 και 32 που αφορούν μείγματα με HTC συστατικό το πεντάνιο το οποίο έχει την υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία ανάμεσα στα εξεταζόμενα ρευστά (196.6°C). Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως οι κρίσιμες θερμοκρασίες των ρευστών που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία δεν είναι κατά πολύ μεγαλύτερες της ελάχιστης θερμοκρασίας της πηγής θερμότητας (100°C).

Καθώς αυξάνει η θερμοκρασία της πηγής, όντας ακόμα στο πρώτο τμήμα, σε θερμοκρασίες πιο κοντά σε σχέση με την κρίσιμη θερμοκρασία του HTC, είναι εφικτό να εφαρμοστούν ZORCs με ελαφρώς υψηλότερη συγκέντρωση του HTC συστατικού και υψηλές πιέσεις ατμοποίησης, οδηγώντας σε αυξανόμενες ενεργειακές αποδόσεις. Επιπλέον, η θετική επίδραση της θερμοκρασιακής ολιόσησης βελτιώνει την εξεργειακή απόδοση των ZORCs. Σε όλο το τμήμα I, χαμηλές συγκεντρώσεις του HTC είναι οι βέλτιστες για τα μείγματα που αποτελούνται από ρευστά με μεγάλη διαφορά κρίσιμων θερμοκρασιών, ενώ το αντίθετο ισχύει για μείγματα ρευστών με παρόμοιες κρίσιμες θερμοκρασίες. Υποδεικνύεται, έτσι, πως η διαδικασία της βελτιστοποίησης τείνει να αυξήσει το μέγεθος της θερμοκρασιακής ολιόσησης των μειγμάτων στον ατμοποιητή ώστε να βελτιωθεί ο βαθμός αξιοποίησης της πηγής θερμότητας.

Όταν η θερμοκρασία της πηγής παίρνει τιμές ελαφρώς μεγαλύτερες της κρίσιμης θερμοκρασίας του LTC (τμήμα II), η θετική επίδραση της ολίσθησης ελαττώνεται ενώ παράλληλα η απόδοση του PORC με μέσο το LTC βελτιώνεται καθώς η αναλογία λανθάνουσας- αισθητής θερμότητας στον ατμοποιητή επιτρέπει την λειτουργία σε μεγάλες πιέσεις ατμοποίησης και με υψηλή αξιοποίηση της διαθέσιμης θερμότητας. Συνεπώς, η σχετική διαφορά της εξεργειακής απόδοσης μεταξύ των ZORCs και των PORCs μειώνεται. Στο τμήμα II, πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του HTC (και άρα υψηλές LTC) σε συνδυασμό με μεγάλες πιέσεις ατμοποίησης διακρίνονται ως βέλτιστες επιλογές. Στους κύκλους αυτούς όπου κυριαρχούν τα LTC συστατικά, η θέση του PP στον ατμοποιητή μετατοπίζεται στην είσοδο του προθερμαντήρα και έτσι η θερμοκρασιακή ολίσθηση είναι επωφελής στον συμπυκνωτή για την αξιοποίηση της πηγής θερμότητας.

Στον τομέα III, υπάρχει ένα εύρος θερμοκρασιών στο οποίο κανένα από τα δύο συστατικά δεν δύναται να οδηγήσουν σε PORCs υψηλής απόδοσης. Από τη μία, όσον αφορά τους κύκλους με μέσα τα LTC, παρόλο που λειτουργούν με υψηλές πιέσεις ατμοποίησης (και άρα υψηλή ενεργητική απόδοση), οι αντίστοιχες θερμοκρασίες εισόδου στον εκτονωτή είναι χαμηλές σε σχέση με την θερμοκρασία της πηγής (εξ' αιτίας των χαμηλών κρίσιμων θερμοκρασιών τους) με αποτέλεσμα την αυξημένη καταστροφή εξέργειας στον ατμοποιητή. Από την άλλη, οι κύκλοι με τα HTC λειτουργούν σε χαμηλές πιέσεις ατμοποίησης και άρα ενεργειακές αποδόσεις εξ' αιτίας του υψηλού λόγου λανθάνουσας προς αισθητής θερμότητας. Συνεπώς, τα ZORCs με ισορροπημένες συγκεντρώσεις είναι επικρατέστερα καθώς η προκύπτουσα κρίσιμη θερμοκρασία τους είναι ιδανική επιτρέποντας την καλύτερη αντιστοίχιση μεταξύ των θερμοκρασιακών προφίλ στον ατμοποιητή μαζί με μέτριες πιέσεις ατμοποίησης. Συγχρόνως, επωφελούνται από την επίδραση της θερμοκρασιακής ολίσθησης είτε στον ατμοποιητή είτε στον συμπυκνωτή αναλόγως την θέση του  $PP_{evap}$ . Το φαινόμενο αυτό αναπαρίσταται με μία μικρή αύξηση της σχετικής διαφοράς της απόδοσης η οποία συνοδεύεται από την αύξηση της συγκέντρωσης του HTC συστατικού και της πίεσης ατμοποίησης συγκριτικά με το τμήμα II.

Ανεξαρτήτως το μείγμα, για τιμές της θερμοκρασίας της πηγής ανώτερης μίας συγκεκριμένης θερμοκρασίας κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία του HTC (τμήμα IV), ο κύκλος που λειτουργεί με καθαρό μέσο το HTC συστατικό έχει βελτιωμένη απόδοση σε συμφωνία με όσα αναφέρθηκαν στο τμήμα II, αντίστοιχα, για το LTC συστατικό. Ως εκ τούτου, υπάρχει μία απότομη μείωση της δυνατότητας βελτίωσης της απόδοσης με τη χρήση του ζεοτροπικού μείγματος. Ακολουθώντας, οι βέλτιστες συγκεντρώσεις του HTC μαζί με τις πιέσεις ατμοποίησης των ZORCs παίρνουν μεγαλύτερες τιμές. Σε πολλές περιπτώσεις, η απόδοση των PORCs είναι μάλιστα ανώτερη αυτής των ZORCs.

Τελικά (τμήμα V), εάν η θερμοκρασία της πηγής θερμότητας αυξηθεί σε τιμές αρκετά μεγαλύτερης της κρίσιμης θερμοκρασίας του HTC συστατικού, οι κύκλοι με καθαρά μέσα γίνονται γενικά επικρατέστεροι των ZORCs. Αυτό συμβαίνει διότι η βελτίωση του βαθμού αξιοποίησης της πηγής λόγω της θερμοκρασιακής ολίσθησης στον συμπυκνωτή είναι αμελητέα και όχι αρκετή για να αντισταθμίσει την υψηλή εξεργειακή καταστροφή που λαμβάνει χώρα στον ατμοποιητή λόγω των χαμηλών πιέσεων ατμοποίησης. Σημειώνεται πως στις υψηλές θερμοκρασίες (τμήματα IV και V), στα βέλτιστα ZORCs μειγμάτων που αποτελούνται από ένα συστατικό με υψηλή  $T_{crit}$  και από ένα με χαμηλή, η συγκέντρωση του HTC είναι κατά πολύ επικρατέστερη ώστε τα προκύπτοντα μείγματα να έχουν υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία και χαμηλές εξεργειακές απώλειες. Από την άλλη, για τα μείγματα ρευστών παρόμοιων υψηλών κρίσιμων θερμοκρασιών, επιλέγονται χαμηλότερες σχετικά συγκεντρώσεις του HTC καθώς σε αυτή τη περίπτωση δύναται η επίτευξη μεγάλης θερμοκρασιακής ολίσθησης (λόγω της ισορροπημένης σύστασης) δεν οδηγεί σε σημαντική μείωση της κρίσιμης θερμοκρασίας του μείγματος.

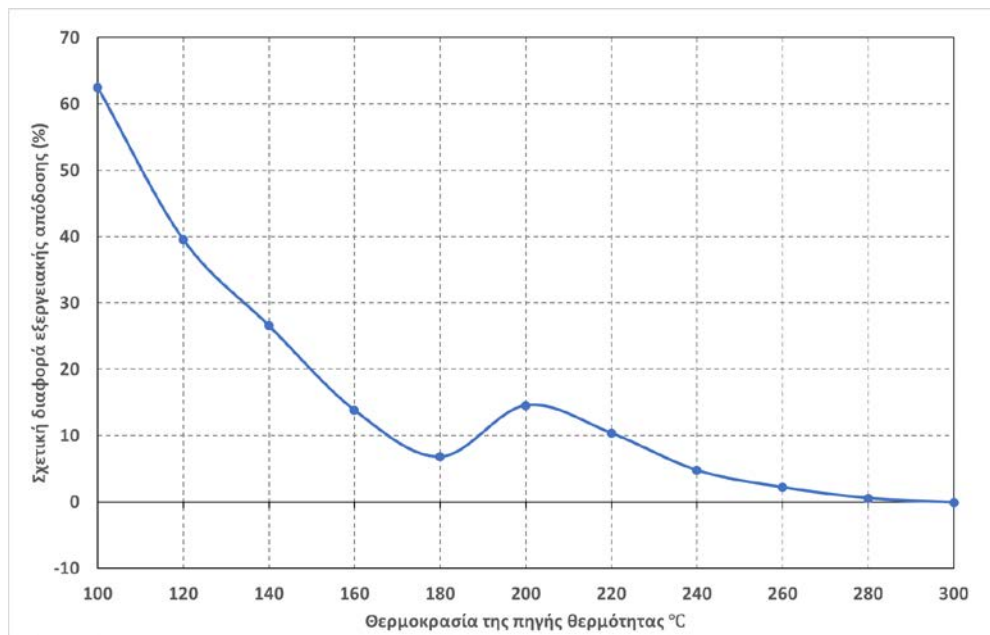
Θα πρέπει να τονιστεί ότι το ποιοτικό διάγραμμα του Σχήματος 33 και η ακόλουθη συζήτηση, αντιστοιχεί στη γενική περίπτωση για την οποία υπάρχει μια σημαντική διαφορά μεταξύ των κρίσιμων θερμοκρασιών των συστατικών του ZORC και στην οποία η θερμοκρασία της πηγής θερμότητας ποικίλλει από τιμές πολύ χαμηλότερες από τη κρίσιμη θερμοκρασία του LTC σε τιμές πολύ υψηλότερες από την κρίσιμη θερμοκρασία

του HTC. Για μείγματα με συστατικά παρόμοιων  $T_{crit}$ , η μεταβολή της σχετικής εξεργειακής απόδοσης είναι απλούστερη και δεν παρουσιάζει τις περιγραφόμενες εσωτερικές διακυμάνσεις. Αντ' αυτού, σταδιακά μειώνεται από τις υψηλότερες τιμές της (σε χαμηλές θερμοκρασίες πηγής θερμότητας) έως τις χαμηλότερες (για υψηλές θερμοκρασίες πηγών θερμότητας), επηρεασμένη κυρίως από την επίδραση της θερμοκρασιακής ολίσθησης. Γενικά, ανάλογα με τη διαφορά μεταξύ των κρίσιμων θερμοκρασιών του HTC και του LTC και της σχέσης τους με τη θερμοκρασία της πηγής θερμότητας, η ποιοτική καμπύλη μεταβολής της εξεργειακής απόδοσης του Σχήματος 33 μπορεί να μεταφερθεί προς τα αριστερά ή προς τα δεξιά.

### **3.2.3 Μελέτη περίπτωσης**

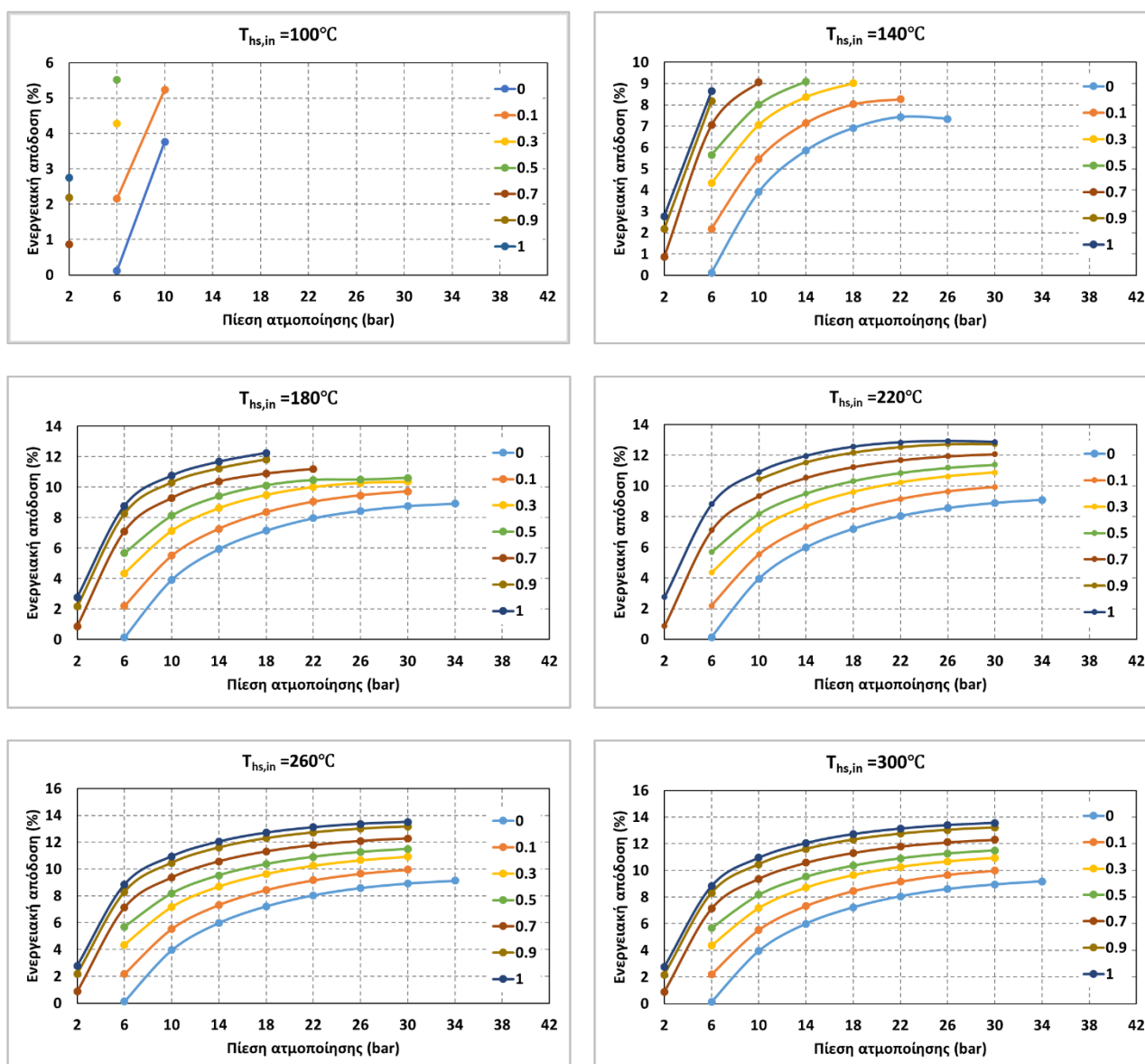
Στην παρούσα παράγραφο, επιλέγεται ένα από τα εξεταζόμενα μείγματα και μελετάται η επίδραση της πίεσης ατμοποίησης του κύκλου και της σύστασης του στην απόδοση του. Δίνεται έμφαση, ουσιαστικά, στη συμπεριφορά της απόδοσης ενός μείγματος ως παράδειγμα της ανάλυσης και των γενικών συμπερασμάτων που προηγήθηκαν στην ενότητα 3.2.2. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται λεπτομερώς η απόδοση του μείγματος πεντανίου/ισοβουτανίου με την βοήθεια των Σχημάτων 34, 35, 36 και 37.

Στο πρώτο, αποτυπώνεται η σχετική διαφορά της εξεργειακής απόδοσης σε κάθε θερμοκρασία του ρεύματος θερμότητας ανάμεσα στον βέλτιστο κύκλο που λειτουργεί με μείγμα πεντανίου/ισοβουτανίου (ZORC) και στον βέλτιστο κύκλο που λειτουργεί με καθαρό μέσο ένα εκ των δύο συστατικών (PORC). Παρατηρώντας το Σχήμα 34, διακρίνεται το μοτίβο διακύμανσης της σχετικής διαφοράς της εξεργειακής απόδοσης που αναλύθηκε προηγουμένως. Στην περίπτωση του μείγματος αυτού, καθώς η κρίσιμη θερμοκρασία του LTC συστατικού (ισοβουτανίου) δεν είναι σημαντικά υψηλότερη της χαμηλότερης εξεταζόμενης θερμοκρασίας της πηγής (134.7°C και 100°C αντίστοιχα) το ποιοτικό διάγραμμα του Σχήματος 33 πρέπει να μετατοπιστεί ελαφρώς προς τα αριστερά ώστε να έρθει σε ταύτιση με την διακύμανση που παρουσιάζει το συγκεκριμένο μείγμα.

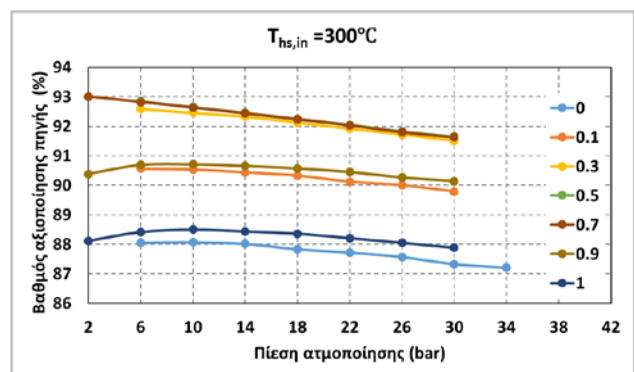
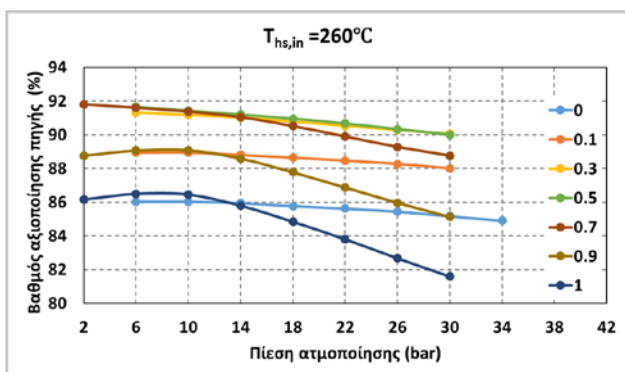
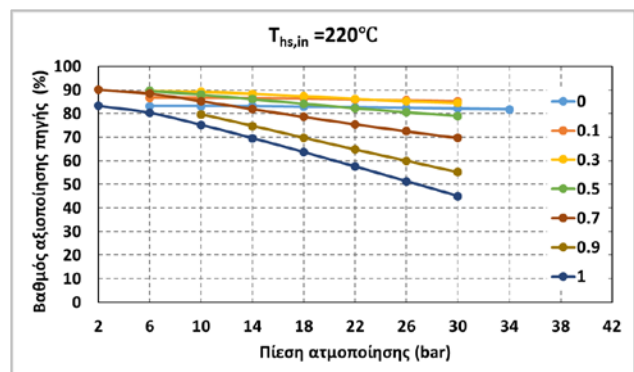
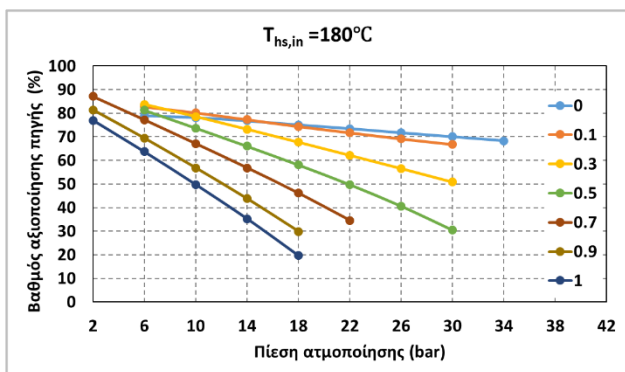
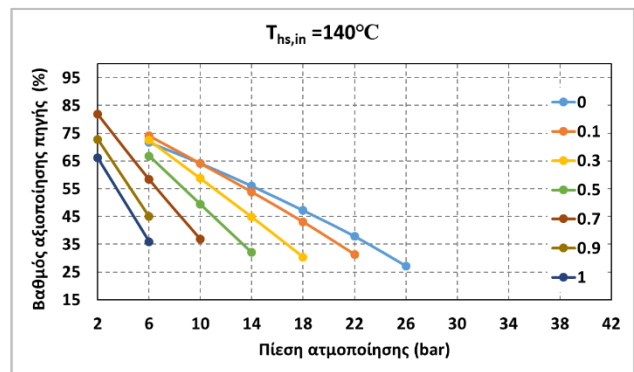
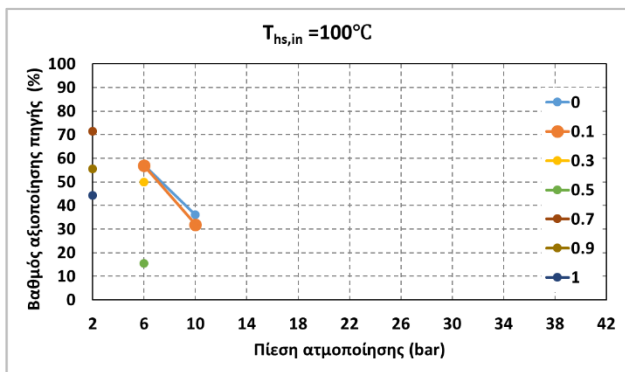


*Σχήμα 34 Σχετική διαφορά της εξεργειακής απόδοσης ανάμεσα στους βέλτιστους ZORC και PORC των επιμέρους συστατικών του μείγματος πεντανίου/ισοβουτανίου σε σχέση με τη θερμοκρασία της πηγής θερμότητας*

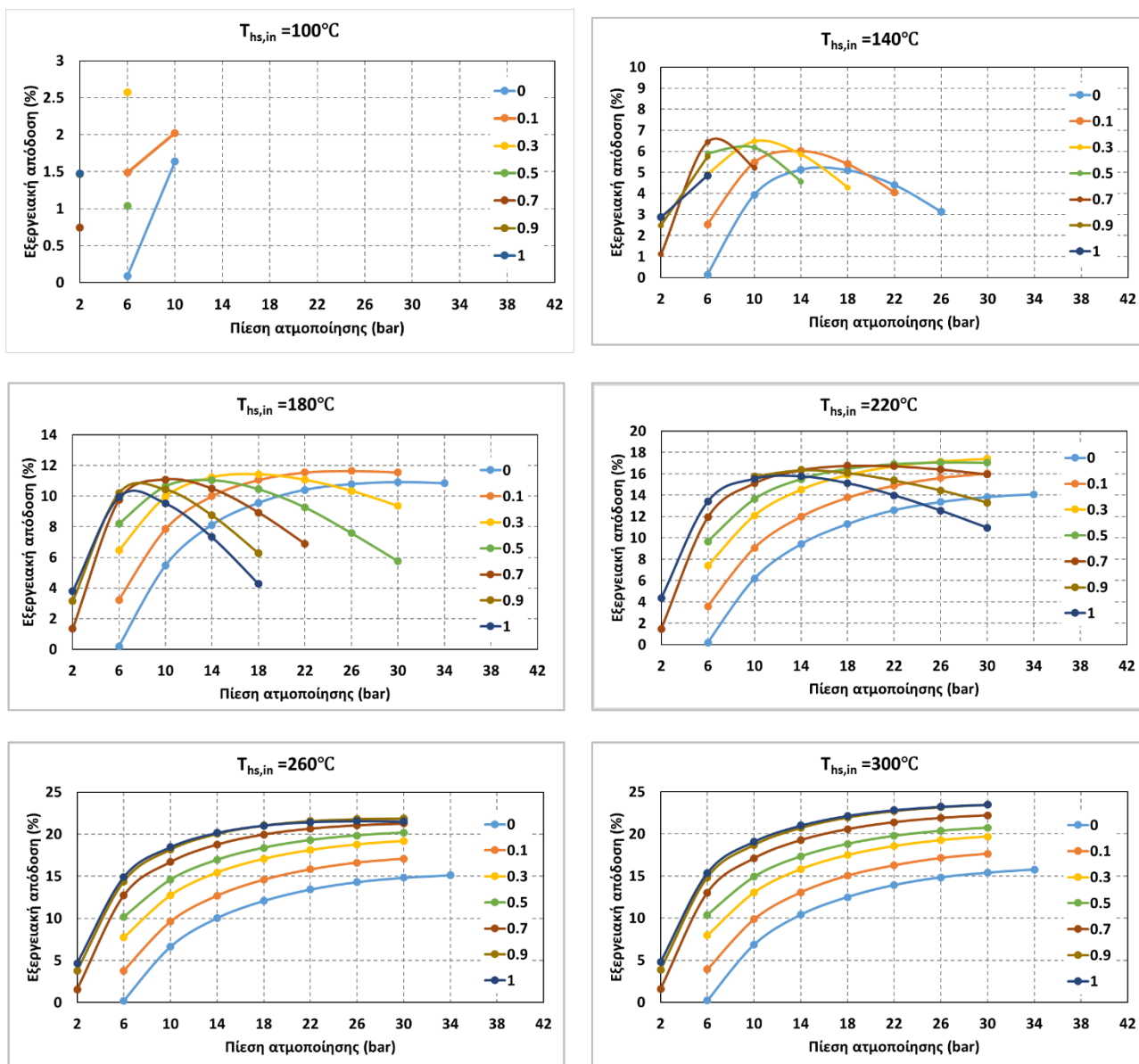
Στα σχήματα που ακολουθούν, αποτυπώνεται η διακύμανση των κριτηρίων αξιολόγησης των κύκλων του μείγματος για διάφορες πιέσεις ατμοποίησης και συγκεντρώσεις του πεντανίου (HTC συστατικό) σε διαφορετικές θερμοκρασίες εισόδου του ρεύματος της πηγής θερμότητας. Συγκεκριμένα, κάθε ένα διάγραμμα των ακόλουθων σχημάτων αντιστοιχεί σε θερμοκρασία 100°C, 140°C, 180°C, 220°C, 260°C και 300°C η οποία αναγράφεται στην κορυφή των διαγραμμάτων. Επιπλέον, τα μείγματα διαφορετικών συστάσεων σχεδιάζονται με διαφορετικό χρώμα, με τους κύκλους με καθαρό μέσο το πεντάνιο να σχεδιάζονται με σκούρο μπλε ενώ του ισοβουτανίου με γαλάζιο. Στο Σχήμα 35 σχεδιάζεται η διακύμανση του ενεργειακού βαθμού απόδοσης  $\eta_{en}$ , ενώ αντίστοιχα στο Σχήμα 36 του βαθμού αξιοποίησης της πηγής θερμότητας  $\eta_{hsu}$ , και στο Σχήμα 37 του εξεργειακού βαθμού απόδοσης  $\eta_{ex}$ . Σημειώνεται πως σύμφωνα με την εξίσωση 9, η εξεργειακή απόδοση εξαρτάται από το γινόμενο της ενεργειακής απόδοσης και του βαθμού εκμετάλλευσης της πηγής θερμότητας.



Σχήμα 35 Επίδραση της πίεσης ατμοποίησης και της συγκέντρωσης του HTC συστατικού στην ενεργειακό βαθμό απόδοσης για τα μείγματα πεντανίου/ ισοβουτανίου



Σχήμα 36 Επίδραση της πίεσης ατμοποίησης και της συγκέντρωσης του HTC συστατικού στον βαθμό αξιοποίησης της πηγής θερμότητας για τα μείγματα πεντανίου/ισοβουτανίου



Σχήμα 37 Επίδραση της πίεσης ατμοποίησης και της συγκέντρωσης του HTC συστατικού στην εξεργειακή απόδοση για τα μείγματα πεντανίου/ ισοβουτανίου

Στην περίπτωση των  $100^{\circ}\text{C}$ , οι κύκλοι όπου κυριαρχεί το πεντάνιο, και άρα και ο κύκλος με καθαρό μέσο το πεντάνιο, παρότι είναι θερμοδυναμικά εφικτοί λειτουργούν με πολύ χαμηλές πιέσεις ατμοποίησης εξ' αιτίας της υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας του πεντανίου. Ανάμεσα στους διαφορετικούς συνδυασμούς συστάσεων, την καλύτερη εξεργειακή απόδοση παρουσιάζει το μείγμα με σύσταση 0.3(πεντάνιο)/ 0.7(ισοβουτάνιο) παρά το γεγονός πως λειτουργεί σε χαμηλότερη πίεση ατμοποίησης από τα μέσα όπου το ισοβουτάνιο έχει συγκέντρωση 0.9 και 1. Όμως, καθώς η θερμοκρασία του ρεύματος της πηγής είναι αρκετά μικρή, η βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης από την αύξηση της αξιοποίησης της θερμότητας λόγω της θερμοκρασιακής ολίσθησης στον ατμοποιητή είναι αρκετά σημαντική και για αυτό δεν επικρατεί εξεργειακά το καθαρό ισοβουτάνιο.



Καθώς η θερμοκρασία της πηγής αυξάνει στους 140°C, οι κύκλοι όλων των διαφορετικών συστάσεων είναι θερμοδυναμικά εφικτοί και πλέον, οι κύκλοι όπου επικρατεί το πεντάνιο μπορούν να λειτουργήσουν σε ελαφρώς υψηλότερες πιέσεις ατμοποίησης. Όμως, καθώς η θερμοκρασία είναι ακόμα χαμηλή, κανένας από τους δύο PORC δεν παρέχει ικανοποιητική εξεργειακή απόδοση όπως, επίσης, και τα μείγματα όπου ένα από τα δύο συστατικά επικρατεί χαρακτηριστικά (0.9/ 0.1 και 0.1/0.9). Αντίθετα, η εφαρμογή ζεοτροπικών μειγμάτων με ισορροπημένες συστάσεις οδηγεί σε αυξημένους βαθμούς αξιοποίησης της πηγής θερμότητας και κατ'επέκταση εξεργειακούς βαθμούς απόδοσης, πάλι κυρίως λόγω της επίδρασης της θερμοκρασιακής ολίσθησης.

Όταν η θερμοκρασία της πηγής ισούται με 180°C, ο κύκλος με καθαρό μέσο το ισοβουτάνιο παρουσιάζει ιδιαίτερα ανταγωνιστική εξεργειακή απόδοση και έτσι η σχετική βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης παρουσιάζει μία πτώση, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 34. Αυτό εξηγείται σε αντιστοιχία με το Σχήμα 33 καθώς η θερμοκρασία των 180°C είναι κατάτι μεγαλύτερη από την κρίσιμη θερμοκρασία του ισοβουτανίου (τμήμα II).

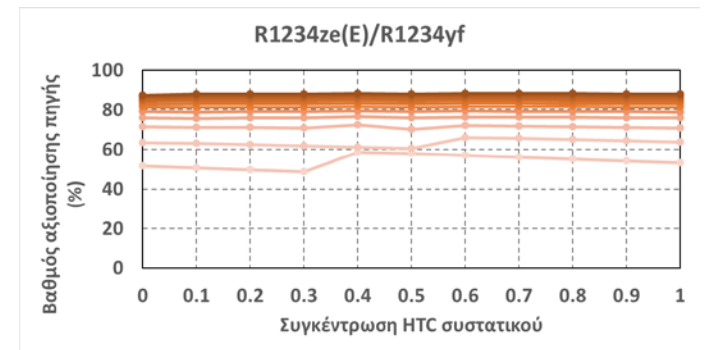
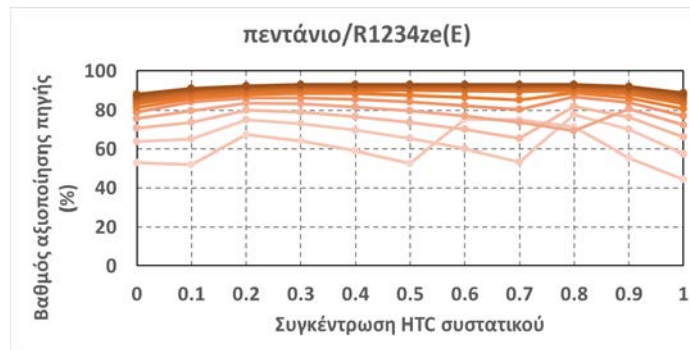
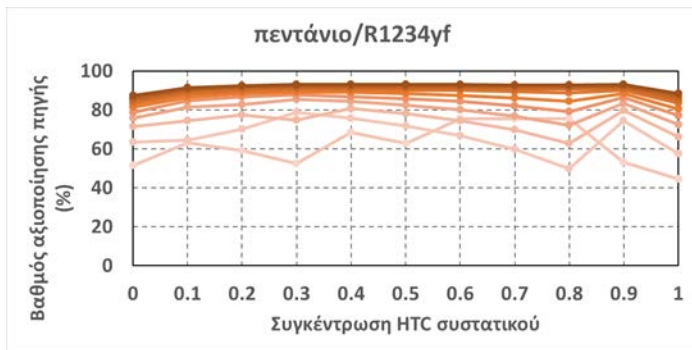
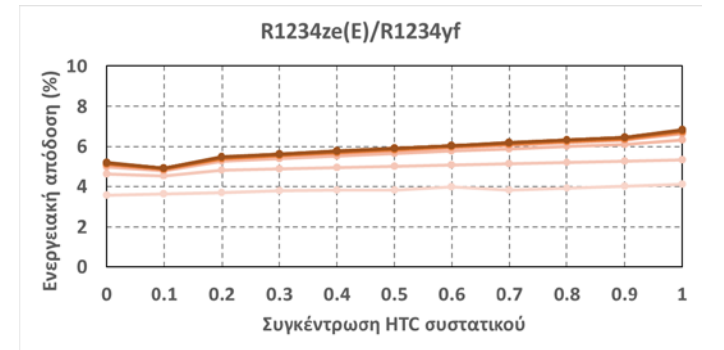
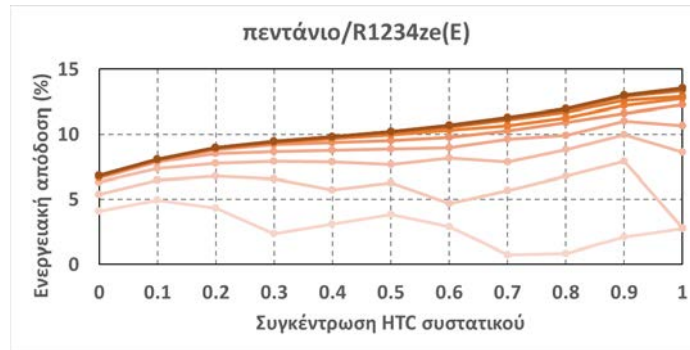
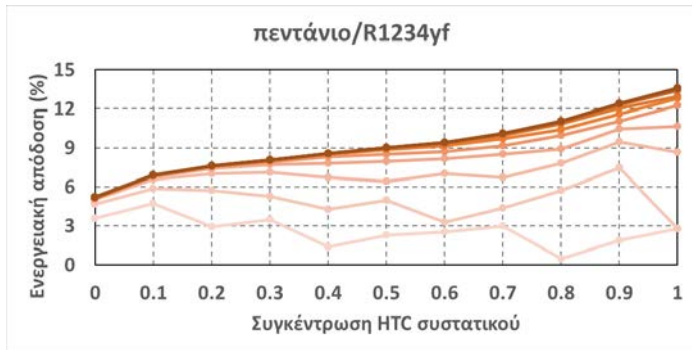
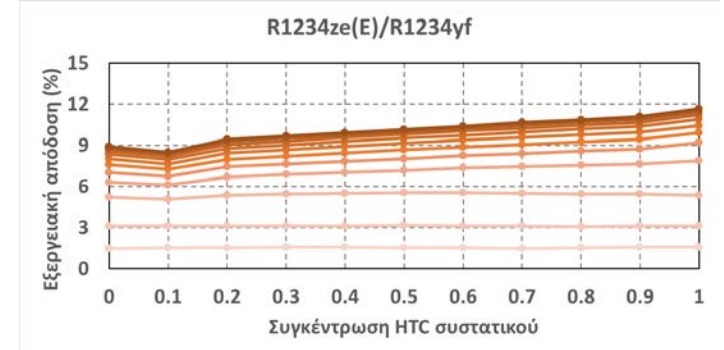
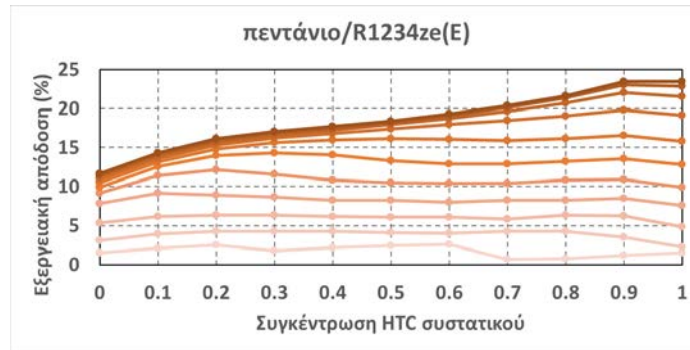
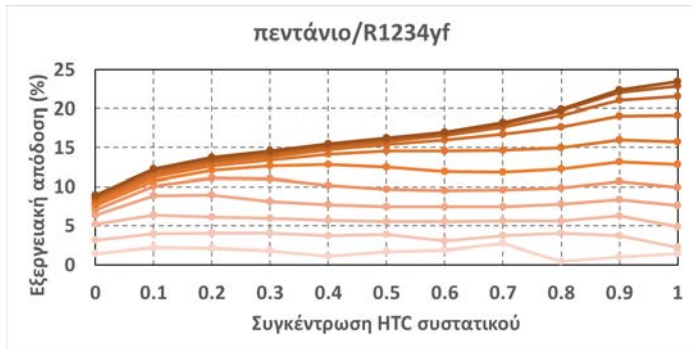
Όμως στους 220°C τα ζεοτροπικά μείγματα ισορροπημένης σύστασης γίνονται ξανά κατά πολύ επικρατέστερα από την σκοπιά της εξεργειακής απόδοσης, καθώς σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών δεν επιτρέπεται σε κανένα από τα PORCs των δύο συστατικών να συνδυάσουν υψηλές ενεργειακές αποδόσεις με ικανοποιητικούς βαθμούς αξιοποίησης της θερμότητας. Όμως, στις πιο υψηλές θερμοκρασίες της πηγής θερμότητας των 260°C και 300°C, ο καθαρός κύκλος που λειτουργεί με το HTC συστατικό, το πεντάνιο, παρουσιάζει σημαντική αύξηση της εξεργειακής του απόδοσης όπως χαρακτηριστικά αποτυπώνεται και στο γενικό ποιοτικό διάγραμμα στο Σχήμα 33. Εώς εκ τούτου, τα εξεργειακά οφέλη από τη χρήση του μείγματος σταδιακά εξαλείφονται και μάλιστα στους 300°C, ο κύκλος του καθαρού πεντανίου παρουσιάζει την επικρατέστερη εξεργειακή απόδοση.

#### **3.2.4 Διακύμανση των δεικτών απόδοσης για διαφορετικές θερμοκρασίες της πηγής θερμότητας και συστάσεις**

Στα διαγράμματα του Σχήματος 38, σχεδιάζεται η μεταβολή της εξεργειακής απόδοσης, του ενεργειακού βαθμού απόδοσης και του βαθμού αξιοποίησης της πηγής θερμότητας που αντιστοιχούν στους βέλτιστους κύκλους τριών διαφορετικών μειγμάτων, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του HTC συστατικού για όλο το εξεταζόμενο εύρος θερμοκρασιών της πηγής θερμότητας. Συγκεκριμένα, σχεδιάζονται οι προηγούμενοι δείκτες για τα μείγματα πεντανίου/ R1234yf, πεντανίου/ R1234ze(E) και R1234ze(E)/ R1234yf, όπου το συστατικό που αναγράφεται πρώτο έχει την μεγαλύτερη κρίσιμη θερμοκρασία. Κάθε καμπύλη χρωματίζεται ανάλογα την θερμοκρασία του ρεύματος της πηγής, με την πιο ανοιχτόχρωμη πορτοκαλί καμπύλη να αντιστοιχεί στους 100°C και κλιμακωτά, καταλήγοντας στη πιο σκουρόχρωμη που αντιστοιχεί στους 300°C.

Οι κρίσιμες θερμοκρασίες των πεντανίου και R1234yf διαφέρουν σημαντικά και έτσι η θερμοκρασιακή ολίσθηση κατά την διεργασία μεταβολής φάσης είναι σχετικά μεγάλη, ακόμα και σε μη ισορροπημένες αναλογίες σύστασης. Στις χαμηλές θερμοκρασίες πηγής, η αύξηση της συγκέντρωσης του HTC συστατικού οδηγεί αρχικά σε μείωση του ενεργειακού βαθμού απόδοσης καθώς περιορίζονται η πίεση ατμοποίησης αυτών των μειγμάτων. Όμως, αφού η πίεση ατμοποίησης σταθεροποιηθεί σε μία ελάχιστη τιμή η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του πεντανίου οδηγεί σε βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης καθώς αυξάνεται έτσι η κρίσιμη θερμοκρασία του μείγματος. Ωστόσο, όσο αυξάνουν οι εξεταζόμενες θερμοκρασίες της πηγής, η αρνητική επίδραση της αύξησης του HTC στην ενεργειακή απόδοση σταδιακά αποτονώνεται, καθώς πλέον τα ZORCs δύναται να λειτουργήσουν σε υψηλότερες πιέσεις ατμοποίησης. Συνεπώς, μετά τους 160°C η ενεργειακή απόδοση παρουσιάζει μονότονη θετική συσχέτιση με την αύξηση της συγκέντρωσης του HTC συστατικού, λαμβάνοντας μέγιστη τιμή για το PORC πεντανίου.





Σχήμα 38 Μεταβολή των δεικτών απόδοσης συναρτήσει της θερμοκρασίας της πηγής θερμότητας και της σύστασης τριών διαφορετικών μειγμάτων

Σε κάθε θερμοκρασία της πηγής, υπάρχει μία συγκεκριμένη συγκέντρωση  $C_{HTC,s}$  κάτω της οποίας η θέση του ΡΡ στον ατμοποιητή μετατοπίζεται από την είσοδο του, στην είσοδο του προθερμαντήρα. Συνεπώς, για μία δεδομένη σταθερή θερμοκρασία της πηγής, εάν  $C_{HTC} < C_{HTC}$  τότε η θερμοκρασιακή ολίσθηση κατά την συμπύκνωση επηρεάζει κυρίως την αξιοποίησης της πηγής θερμότητας. Αντιστοίχως, εάν  $C_{HTC} > C_{HTC}$ , η ολίσθηση στον ατμοποιητή έχει μεγαλύτερη επιρροή. Είναι κατανοητό πως όσο μεγαλύτερη είναι η δεδομένη θερμοκρασία της πηγής, δηλαδή όσο πιθανότερο είναι το ΡΡ να βρίσκεται στην είσοδο του προθερμαντήρα, τόσο υψηλότερη είναι η  $C_{HTC}$ . Στις χαμηλές θερμοκρασίες, συνεπώς, η θέση του ΡΡ είναι στην έξοδο του προθερμαντήρα για μηδενική συγκέντρωση πεντανίου και η προσθήκη μικρών ποσοτήτων πεντανίου οδηγεί σε βελτίωση της αξιοποίησης της θερμότητας λόγω της προκύπτουσας ολίσθησης στον ατμοποιητή. Σε αυτές τις θερμοκρασίες, η εξεργειακή απόδοση αυξάνει ελαφρώς αρχικά με προσθήκη του ΗΤC και μεγιστοποιείται στο σημείο όπου η συγκέντρωση επιτρέπει την κάρπωση των οφελών της ολίσθησης στον ατμοποιητή χωρίς να μειώνεται κατά πολύ ο ενεργειακός βαθμός απόδοσης λόγω των χαμηλών πιέσεων. Όμως, αυξάνοντας και άλλο την συγκέντρωση του ΗΤC η εξεργειακή απόδοση τείνει να μειώνεται καθώς αλλάζει θέση το ΡΡ. Από την άλλη, όσο αφορά τις υψηλότερες θερμοκρασίες, δηλαδή θερμοκρασίες πιο μεγάλες από την κρίσιμη του πεντανίου, η εξεργειακή απόδοση παρουσιάζει μία συνεχή μονότονη αύξηση με την αύξηση της συγκέντρωσης του ΗΤC, παίρνοντας την μέγιστη τιμή της για το ΡΟRС πεντανίου, ως αποτέλεσμα της αύξησης της ενεργειακής απόδοσης λόγω των υψηλών επιτρεπόμενων πιέσεων ατμοποίησης. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και το μείγμα πεντανίου/ R134ze(E), στο οποίο η διαφορά των επιμέρους κρίσιμων είναι ελαφρώς μεγαλύτερη.

Σχετικά με το μείγμα R123ze(E)/ R1234yf, οι κρίσιμες θερμοκρασίες και πιέσεις των επιμέρους συστατικών είναι πολύ κοντινές με αποτέλεσμα την μικρότερη σημασία επίδραση της θερμοκρασιακής ολίσθησης και την χαμηλότερη διαφοροποίηση της ενεργειακής απόδοσης για μείγματα διαφορετικών συστάσεων. Εώς εκ τούτου, η συμπεριφορά των διάφορων αναλογιών μειγμάτων προσομοιάζει αυτή ενός καθαρού ρευστού, ενώ υπάρχουν πολύ μικρές διαφορές στην απόδοση μεταξύ των μειγμάτων διαφορετικών συστάσεων. Η ενεργειακή απόδοση παρουσιάζει μία μικρή μονότονη αύξηση με την αύξηση της συγκέντρωσης του ΗΤC, κυρίως για θερμοκρασίες πηγής 120°C και άνω, καθώς η κρίσιμη θερμοκρασία του R1234ze(E) είναι 109.4°C και έτσι είναι δυνατή η λειτουργία κύκλων όπου επικρατεί το R1234ze(E) σε υψηλές πιέσεις. Ο βαθμός αξιοποίησης της πηγής θερμότητας μεγιστοποιείται για όλες τις θερμοκρασίες σε ισορροπημένες αναλογίες σύστασης καθώς σε αυτές η ολίσθηση παίρνει τις μεγαλύτερες τιμές της. Βεβαίως, επειδή οι κρίσιμες θερμοκρασίες των συστατικών δεν διαφέρουν κατά πολύ και άρα προκύπτουσα ολίσθηση είναι σχετικά μικρή, η διαφοροποίηση του βαθμού αξιοποίησης ανάλογα με την σύσταση δεν είναι σημαντική.

### 3.3 Μεγέθη εναλλακτών θερμότητας

#### 3.3.1 Γενική σύγκριση μεταξύ PORCs και ZORCs

Στον Πίνακα 15 καταγράφονται για τους βέλτιστους κύκλους, με βάση την εξεργειακή τους απόδοση, οι τιμές των μεγεθών UA των δύο εναλλακτών θερμότητας του εξεταζόμενου συστήματος ORC. Επιπλέον, στο Σχήμα 39 αποτυπώνονται γραφικά οι τιμές αυτές σε συνάρτηση με την θερμοκρασία της πηγής τόσο για τα βέλτιστα ZORCs (μπλε καμπύλη) όσο και για τα βέλτιστα PORCs (πορτοκαλί καμπύλη). Ακόμη, στον Πίνακα 15 και στο Σχήμα 40 παρουσιάζονται οι σχετικές διαφορές των μεγεθών για τον ατμοποιητή και τον συμπυκνωτή,  $\Delta UA_{evap,rel}$  και  $\Delta UA_{cond,rel}$  αντίστοιχα, που αντιστοιχούν στους βέλτιστους κύκλους κάθε θερμοκρασίας οι οποίες υπολογίζονται ως:

$$\Delta UA_{rel}^{ZORC-PORC} = \frac{UA^{ZORC_{max,hex}} - UA^{PORC_{max,hex}}}{UA^{PORC_{max,hex}}} \quad (14)$$

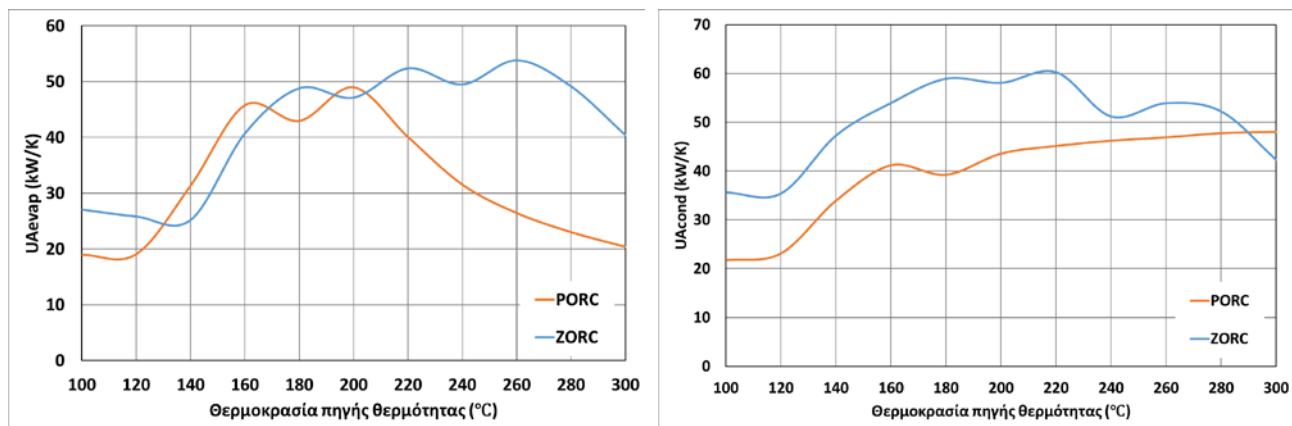
Πίνακας 15 Μεγέθη εναλλακτών και σχετική διαφορά τους για τους βέλτιστους κύκλους ZORC και PORC σε κάθε θερμοκρασία της πηγής θερμότητας

T <sub>hs</sub> (°C)	ZORCs			PORCs			ΔUA <sub>evap</sub> (%)	ΔUA <sub>cond</sub> (%)
	Εργαζόμενο μέσο	UA <sub>evap</sub> (KW/K)	UA <sub>cond</sub> (KW/K)	Εργαζόμενο μέσο	UA <sub>evap</sub> (KW/K)	UA <sub>cond</sub> (KW/K)		
100	πεντάνιο/ισοβουτάνιο	27.05	35.65	ισοβουτάνιο	18.96	21.75	42.62	63.92
120	πεντάνιο/ισοβουτάνιο	25.81	35.44	ισοβουτάνιο	19.08	23.16	35.26	53.01
140	πεντάνιο/ισοβουτάνιο	25.18	47.31	R1234ze(E)	31.38	33.97	-19.75	39.28
160	πεντάνιο/R1234ze(E)	40.72	53.97	R1234ze(E)	45.78	41.20	-11.06	30.99
180	πεντάνιο/R1234ze(E)	48.81	58.93	ισοβουτάνιο	42.95	39.26	13.64	50.11
200	πεντάνιο/ισοβουτάνιο	47.14	58.10	ισοβουτάνιο	48.98	43.59	-3.77	33.28
220	πεντάνιο/ισοβουτάνιο	52.38	60.27	πεντάνιο	40.08	45.15	30.71	33.47
240	πεντάνιο/ισοβουτάνιο	49.50	51.19	πεντάνιο	31.54	46.24	56.95	10.72
260	πεντάνιο/ισοβουτάνιο	53.83	53.92	πεντάνιο	26.45	46.92	103.48	14.91
280	πεντάνιο/R1234ze(E)	49.15	52.24	πεντάνιο	23.02	47.77	113.51	9.36
300	πεντάνιο/ισοβουτάνιο	40.41	42.34	πεντάνιο	20.40	48.04	98.12	-11.86

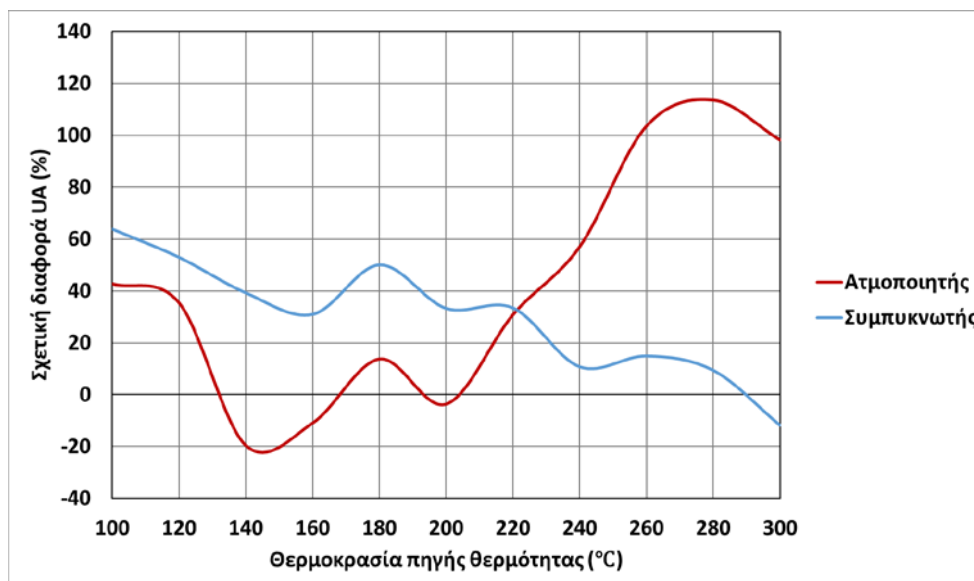
Η μεταβολή των μεγεθών, όπως αποτυπώνεται στο Σχήμα 39, είναι μη συνεχής, παρουσιάζοντας διακυμάνσεις ακόμη και στην περίπτωση γειτονικών θερμοκρασιών πηγής. Αυτό συμβαίνει λόγω του μεγάλου αριθμού εξεταζόμενων εργαζόμενων μέσων, όσον αφορά τα συστατικά τους και τους λόγους συγκέντρωσης τους. Ειδικότερα, ο ευρισκόμενος βέλτιστος κύκλος σε κάθε θερμοκρασία, είτε στην περίπτωση των ZORCs είτε για τους PORCs, μπορεί να λειτουργεί με εντελώς διαφορετικά μείγματα ή καθαρά ρευστά αντίστοιχα, σε διαφορετικές συστάσεις ή πιέσεις ατμοποίησης με αποτέλεσμα πολύ διαφορετικές θερμοδυναμικές και θερμοφυσικές ιδιότητες. Ακόμη, η έντονη μεταβλητότητα των τεχνικών παραμέτρων συνδέεται επίσης μερικώς με τις υποθέσεις που ακολουθούνται όσον αφορά τα όρια αναζήτησης της πίεσης ατμοποίησης. Πιο συγκεκριμένα, σε ορισμένες περιπτώσεις, επιλέγονται ως βέλτιστες τιμές οι οποίες δεν είναι απαραίτητα οι θερμοδυναμικά βέλτιστες, καθώς οι πιέσεις ατμοποίησης που δυνητικά θα οδηγούσαν σε καλύτερη απόδοση, δεν ανήκουν στην περιοχή αναζήτησης που έχει καθοριστεί (Πίνακας 10).

Παρά τις παρατηρούμενες υψηλές διακυμάνσεις, οι βελτιστοποιημένοι κύκλοι ZORCs έχουν συνήθως υψηλότερες τιμές  $UA$  στον ατμοποιητή, με εξαίρεση τρεις θερμοκρασίες πηγής θερμότητας, 140°C, 160 °C και 20°C όπου η διαφορά με την χρήση ζεοτροπικών μειγμάτων παίρνει τιμές από -20% έως -3%. Η σχετική αύξηση του  $UA_{evap}$  κυμαίνεται από το 42% στους 100°C έως το 113% στους 280°C.

Από την άλλη ο δείκτης  $UA_{cond}$  παρουσιάζει μία πιο συστηματική μεταβολή και διαφοροποίηση μεταξύ των βέλτιστων κύκλων ζεοτροπικών μειγμάτων και των βέλτιστων καθαρών ρευστών. Οι τιμές των  $UA$  στον συμπυκνωτή των ZORCs είναι αρκετά υψηλότερες των αντίστοιχων των PORCs καθολικά, με εξαίρεση τους 300°C. Συγκεκριμένα, η σχετική αύξηση παίρνει την μέγιστη τιμή της στους 100°C (64%) και την ελάχιστη στους 280°C (9,36%). Η αύξηση αυτή είναι αναμενόμενη καθώς η θερμοκρασιακή ολίσθηση των ζεοτροπικών μειγμάτων κατά την διεργασία της συμπύκνωσης έχει αποτέλεσμα την σύγκλιση των θερμοκρασιών των δύο ρευμάτων στον εναλλάκτη, η οποία κατ' επέκταση κάνει την διεργασία μεταφοράς θερμότητας πιο απαιτητική.



Σχήμα 39 Τιμές  $UA$  του ατμοποιητή (αριστερά) και του συμπυκνωτή (δεξιά) των βελτιστοποιημένων PORCs και ZORCs σε κάθε θερμοκρασίας της πηγής θερμότητας

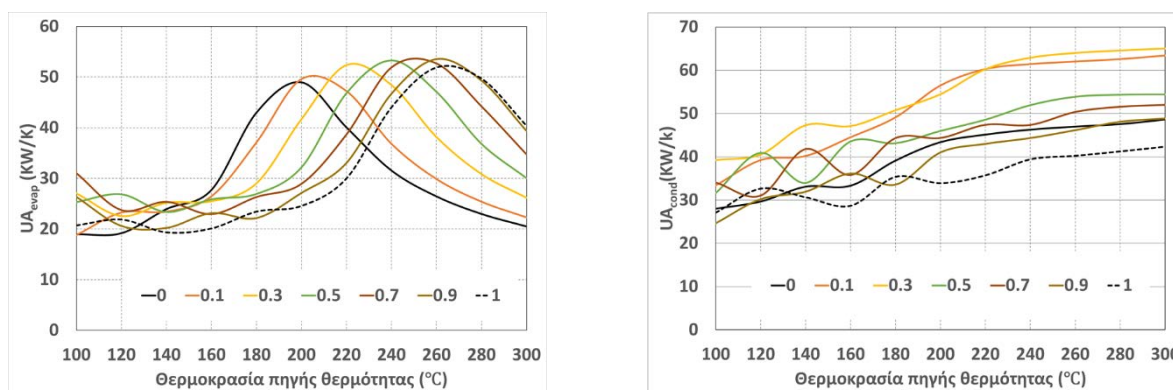


Σχήμα 40 Σχετική διαφορά των μεγεθών UA του ατμοποιητή (κόκκινο) και του συμπυκνωτή (μπλε) ανάμεσα στους βελτιστοποιημένους κύκλους ZORCs και PORCs συναρτήσει της πηγής θερμότητας

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, οι βελτιστοποιημένοι κύκλοι που λειτουργούν με εργαζόμενα μέσα ζεοτροπικά μείγματα παρουσιάζουν, γενικά, αυξημένες απαιτήσεις σε ότι αφορά την μεταφορά θερμότητας τόσο στον ατμοποιητή όσο και στον συμπυκνωτή. Όμως, η βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης που δύναται να οδηγήσουν όπως έχει δειχτεί, μπορεί να αντισταθμίσει το αυξημένο κόστος των εναλλακτών θερμότητας, ειδικότερα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες πηγής θερμότητας όπου η σχετική αύξηση της απόδοσης του συστήματος ORC είναι σημαντικά υψηλή. Από την άλλη, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, είναι μάλλον απίθανο η εφαρμογή τους να οδηγήσει πράγματι σε βελτιωμένες τεχνικοοικονομικές επιδόσεις, καθώς η βελτίωση της εξεργειακής απόδοσης είναι λιγότερο σημαντική και επίσης η σχετική αύξηση του UA στον ατμοποιητή παίρνει αρκετά μεγάλες τιμές.

### 3.3.2 Ανάλυση της διακύμανσης των μεγεθών των εναλλακτών

Σε αυτήν την ενότητα, παρουσιάζεται μια πιο εκτενής ανάλυση της διακύμανσης των τεχνικών παραμέτρων  $UA_{evap}$  και  $UA_{cond}$  των ZORCs για διαφορετικές μοριακές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες της πηγής θερμότητας. Στο Σχήμα 41 σχεδιάζονται οι μεταβολές τους, αντίστοιχα, οι οποίες αφορούν το μείγμα πεντανίου/ισοβουτανίου σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος της πηγής θερμότητας. Οι διαφορετικές καμπύλες αντιστοιχούν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις στο μείγμα του HTC συστατικού, δηλαδή του πεντανίου.



Σχήμα 41 Μεταβολή των τιμών UA στον ατμοποιητή (αριστερά) και στον συμπυκνωτή (δεξιά) των βελτιστοποιημένων κύκλων του μείγματος πεντανίου/ισοβουτανίου σε συστάσεις συναρτήσει της θερμοκρασίας

Οι τιμές  $UA$  στον ατμοποιητή εμφανίζουν, γενικά, μια αρχική ελαφρά μείωση, φθάνοντας σε ένα τοπικό ελάχιστο, και στη συνέχεια αυξάνονται απότομα, αγγίζοντας τη μέγιστη τιμή τους πριν μειωθούν ξανά. Αυτό συμβαίνει επειδή καθώς η θερμοκρασία της πηγής θερμότητας αυξάνεται, η θερμότητα που απορροφάται από το ρεύμα της πηγής θερμότητας αυξάνεται με χαμηλότερο ρυθμό από το  $LMTD$ , το οποίο αυξάνει γραμμικά. Ωστόσο, με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως έχει αναλυθεί, το  $PP$  στον ατμοποιητή μετατοπίζεται στην είσοδο του προθερμαντήρα και οι καμπύλες των δυο ρευμάτων του ατμοποιητή στο διάγραμμα  $Q-T$  (βλ. Σχήμα 24) γίνονται παράλληλες. Έτσι η μέση λογαριθμική θερμοκρασιακή διαφορά των δύο ρευμάτων μειώνεται δραστικά με αποτέλεσμα την απότομη αύξηση του  $UA_{evap}$ . Το μέγεθος  $UA$  παίρνει την μέγιστη τιμή του στην θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η μετατόπιση του  $PP$ . Ως εκ τούτου, η μέγιστη τιμή εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες για τα μείγματα όπου επικρατεί το  $HTC$  συστατικό. Αφού έχει μετατοπιστεί το  $PP$ , και καθώς η θερμοκρασία της πηγής αυξάνει περισσότερο, η θερμοκρασία εισόδου του μέσου στον εκτονωτή, ή αλλιώς η θερμοκρασία εξόδου του από τον ατμοποιητή, έχει περιοριστεί σε ένα ανώτερο όριο καθορισμένο από την μέγιστη πίεση ατμοποίησης του κύκλου και συνεπώς το  $LMTD$  αρχίζει να αυξάνει και πάλι οδηγώντας στην μείωση των τιμών  $UA$ . Μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι τιμές  $UA$  μειγμάτων με υψηλές αναλογίες συγκέντρωσης του  $HTC$  είναι γενικά χαμηλότερες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η εξάτμιση για τα ρευστά αυτά λαμβάνει χώρα στις κατώτερες περιοχές της καμπύλης κορεσμού  $T-s$  και έτσι η αναλογία λανθάνουσας προς αισθητής θερμότητας στον ατμοποιητή είναι υψηλότερη. Εφόσον ανταλλάσσεται περισσότερη θερμότητα για αυτά τα μέσα σε σταθερή θερμοκρασία, το  $LMTD$  είναι υψηλότερο και άρα το  $UA$  χαμηλότερο.

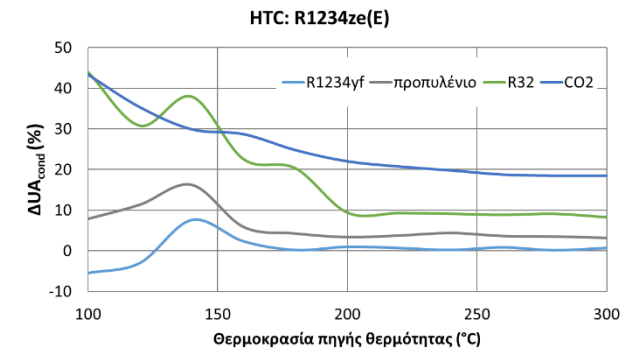
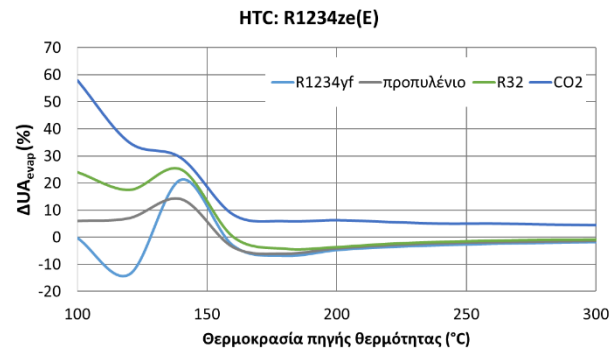
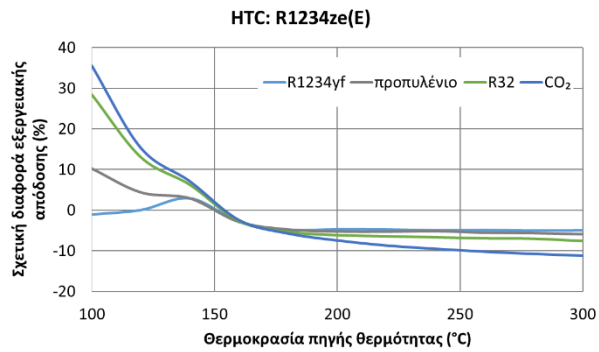
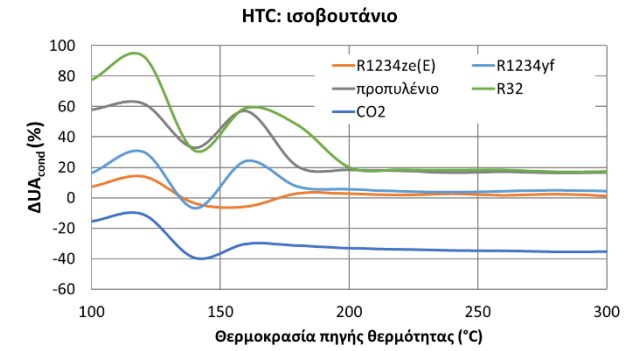
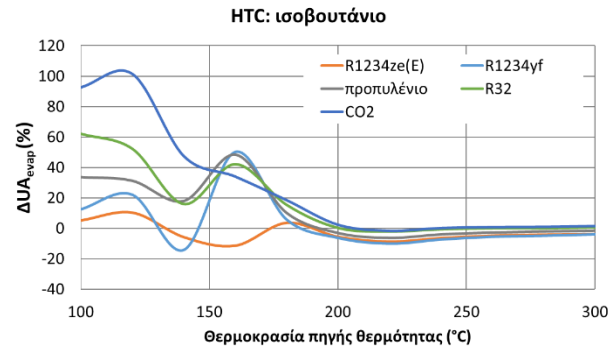
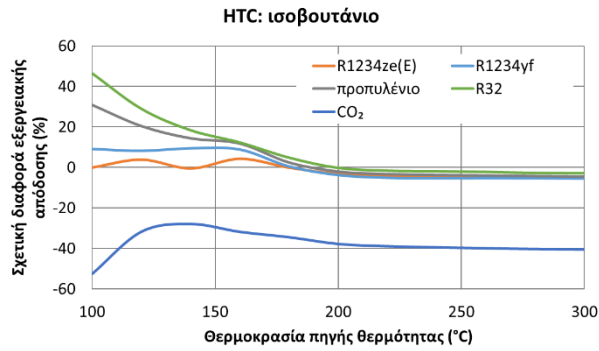
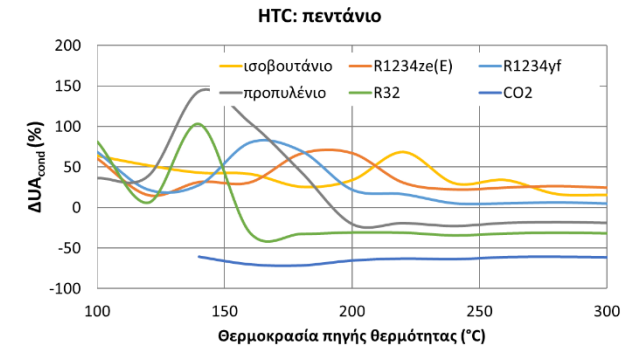
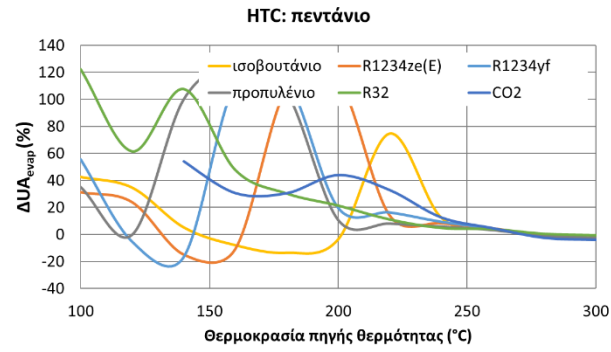
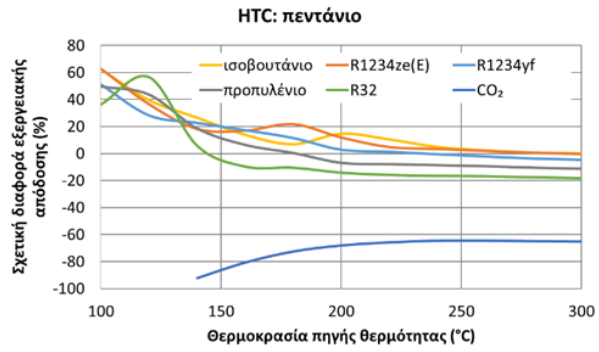
Όσον αφορά τις τιμές των  $UA$  στον συμπυκνωτή, παρουσιάζουν αρχικά αύξηση καθώς αυξάνει η θερμοκρασία της πηγής θερμότητας. Αυτό συμβαίνει διότι με την αύξηση της θερμοκρασίας πηγής επιλέγονται υψηλότερες πιέσεις ατμοποίησης και έτσι προκύπτουν αυξημένες θερμοκρασίες εξόδου του μέσου από τον εκτονωτή (ή αλλιώς εισόδου στον συμπυκνωτή). Καθώς όμως οι πιέσεις ατμοποίησης παίρνουν τις μέγιστες τιμές τους, ο ρυθμός αύξησης των  $UA$  μειώνεται σημαντικά αφού πλέον οφείλεται κυρίως στην αύξηση του φορτίου θερμότητας που συναλλάσσεται. Τα καθαρά μέσα, και αντίστοιχα τα μείγματα όπου ένα από τα δύο συστατικά κυριαρχεί έχουν χαμηλότερες τιμές  $UA$  λόγω της απουσίας, ή αντίστοιχα της μειωμένης, θερμοκρασιακής ολίσθησης.

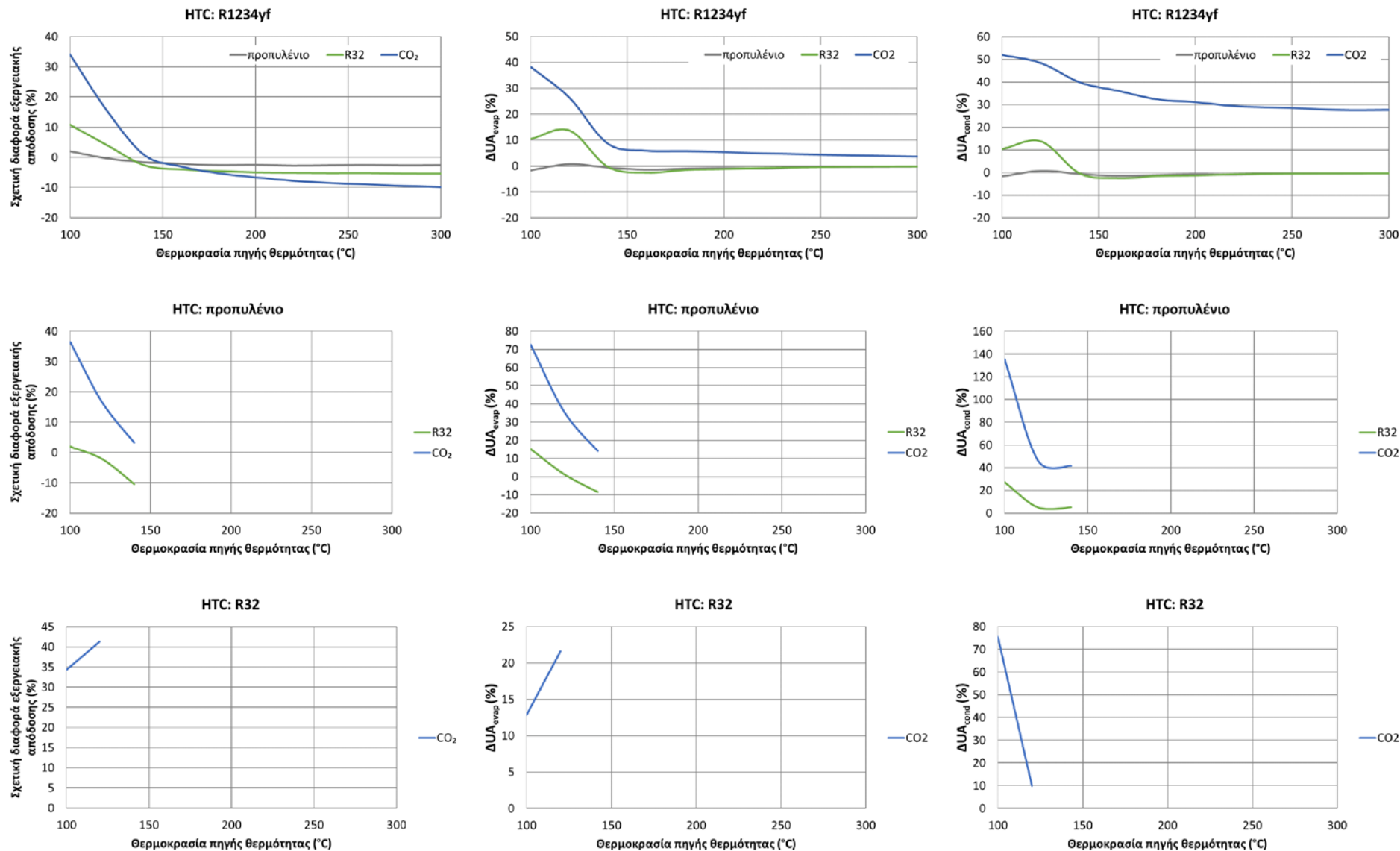
### **3.3.3 Αξιολόγηση της βελτιστοποίησης της εξεργειακής απόδοσης σε συνδυασμό με το μέγεθος των εναλλακτών**

Στα διαγράμματα του Σχήματος 42, παρουσιάζονται για κάθε εξεταζόμενο δυαδικό ζεοτροπικό μείγμα η σχετική διαφορά της εξεργειακής του απόδοσης, όπως αυτή ορίστηκε στην ενότητα 3.2.2, καθώς και η σχετική διαφορά των μεγεθών  $UA$  τόσο στον ατμοποιητή όσο στον συμπυκνωτή σε συνάρτηση με την θερμοκρασία του ρεύματος απορριπτόμενης θερμότητας. Τα μείγματα κατηγοριοποιούνται σύμφωνα με το  $HTC$  συστατικό τους, ενώ οι διαφορετικά χρωματιζόμενες καμπύλες κάθε διαγράμματος αντιστοιχούν σε διαφορετικό μείγμα ανάλογα με το  $LTC$  συστατικό που αναγράφεται. Σκοπός είναι να παραχθεί μία πιο γενική επισκόπηση της επίδρασης της χρήσης των ζεοτροπικών μειγμάτων των συγκεκριμένων ρευστών. Η σχετική διαφορά των τιμών  $UA$  υπολογίζεται σε αυτήν την ενότητα ανάμεσα στο βελτιστοποιημένο ζεοτροπικό κύκλο (βέλτιστη σύσταση και πίεση ατμοποίησης) και στον καλύτερο βελτιστοποιημένο, με βάση την εξεργειακή απόδοση πάλι, καθαρό κύκλο των δύο επιμέρους συστατικών, δηλαδή:

$$\Delta U A_{rel}^{ZORC-PORC} = \frac{U A^{ZORC_{max,hex}} - U A^{PORC_{max,hex}(HTC \text{ or } LTC)}}{U A^{PORC_{max,hex}(HTC \text{ or } LTC)}} \quad (15)$$







Σχήμα 42 Σχετική διαφορά εξεργειακής απόδοσης και μεγεθών  $UA_{evap}$ ,  $UA_{cond}$  ανάμεσα στους βέλτιστους ZORCs (ανά HTC) και στο βέλτιστο PORC των επιμέρους συστατικών σε σχέση με τη θερμοκρασία της πηγής θερμότητας



### **HTC: πεντάνιο**

Για τα ZORCs που λειτουργούν με συστατικό υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας το πεντάνιο παρατηρείται πως στις χαμηλές θερμοκρασίες της πηγής θερμότητας (100-160°C) υπάρχει σημαντική αύξηση της εξεργειακής απόδοσης όταν συνδυάζεται με οποιοδήποτε LTC πλην του CO<sub>2</sub>. Ειδικότερα, η βελτίωση της απόδοσης μπορεί να ξεπεράσει το 50% στους 100 °C όταν συνδυάζεται με τα ισοβουτάνιο, R1234yf, R32, R1234ze(E) και το προπυλένιο ενώ στους 160°C παίρνει τιμές περίπου στο 20%. Όμως, το μείγμα πεντανίου/ R32 επιφέρει πολύ μεγάλη αύξηση των τιμών UA, ειδικά στον ατμοποιητή (μέχρι και 120%) οπότε η οικονομική αποδοτικότητα του είναι αμφισβητήσιμη όπως και του μείγματος με το προπυλένιο. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες παρουσιάζεται βελτίωση της απόδοσης μόνο για σύζευξη με το R1234ze(E) (20% στους 180°C) και με το ισοβουτάνιο (17% στους 200°C) με τα μεγέθη των UA να μην αυξάνουν σημαντικά. Στις πιο υψηλές θερμοκρασίες (>200°C), όμως, τα ζεοτροπικά μείγματα δεν οδηγούν σε αξιοσημείωτη βελτίωση της απόδοσης.

### **HTC: ισοβουτάνιο**

Όταν το ισοβουτάνιο αποτελεί το HTC, η απόδοση βελτιώνεται αισθητά σε πιο περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος. Συγκεκριμένα, από τους 100°C έως τους 160°C όταν το ισοβουτάνιο χρησιμοποιείται σε μείγματα με LTC τα R32, προπυλένιο και R1234yf παρατηρείται σημαντική αύξηση η οποία φτάνει το 45% (με R32 στους 100°C) και παίρνει τιμές περίπου στο 10% στους 160°C και για τους τρεις συνδυασμούς. Παρά ταύτα, το μείγμα ισοβουτανίου/ R32 επιφέρει μεγάλη σχετική αύξηση των UA τόσο στον ατμοποιητή (μέχρι και 60%) όσο και στον συμπυκνωτή (μέχρι και 95%). Όμως, για τα μείγματα με το προπυλένιο και το R1234yf, αν και οι τιμές των UA αυξάνονται, η αύξηση δεν παρουσιάζεται τόσο σημαντική και στους δύο εναλλάκτες οπότε σε αυτές τις θερμοκρασίες η χρήση των μειγμάτων αυτών είναι πιθανόν να οδηγήσει σε βελτιωμένη τεχνοοικονομική απόδοση.

### **HTC: R1234ze(E)**

Τα εξεταζόμενα ZORCs με το R1234ze(E) ως HTC μπορούν να οδηγήσουν σε ενίσχυση της εξεργειακής απόδοσης σε σύγκριση με τα PORCs για θερμοκρασίες της πηγής έως τους 140°C. Ειδικότερα, με LTC συστατικά τα CO<sub>2</sub> και R32 η σχετική διαφορά κυμαίνεται από περίπου 30% στους 100°C μέχρι περίπου 10% στους 140°C. Ταυτόχρονα, οι τιμές των μεγεθών UA αυξάνονται τόσο στον συμπυκνωτή όσο και στον ατμοποιητή με την σχετική αύξηση, όμως, να μην είναι αποτρεπτική.

### **HTC: R1234yf**

Τα ζεοτροπικά μείγματα με HTC συστατικό το R1234yf και με δεύτερο συστατικό τα CO<sub>2</sub> και R32 αντίστοιχα, δύναται να επιφέρουν σημαντική βελτίωση της απόδοσης (>5%) μέχρι θερμοκρασία του ρεύματος της πηγής ίση με 120°C. Για τον συνδυασμό με το CO<sub>2</sub>, μάλιστα, στους 100°C υπολογίσθηκε βελτίωση ύψους 35% ενώ με το R32 ύψους 10%. Η αύξηση των τιμών UA με το R32 είναι αρκετά μικρή (περίπου 10%) ενώ με το CO<sub>2</sub> ελαφρώς αυξημένη (περίπου 40%).

### **HTC: προπυλένιο**

Το μείγμα του προπυλενίου με το CO<sub>2</sub> μπορεί να οδηγήσει σε βελτίωση της απόδοσης του συστήματος στο εύρος 100 με 140°C, με την μέγιστη σχετική διαφορά να είναι στο 35% και την ελάχιστη στο 5%. Όμως αυτή η αύξηση συνοδεύεται από σχετική αύξηση των δεικτών UA η οποία φτάνει το 70% για τον εναλλάκτη του ατμοποιητή και το 140% για τον συμπυκνωτή.

## **HTC: R32**

Σε αυτήν την περίπτωση ο συνδυασμός του R32 με το CO<sub>2</sub> οδηγεί σε σχετική αύξηση 35% στους 100°C και 42% στους 120°C συνοδευόμενη από μικρή σχετική αύξηση του  $UA_{evap}$  και μεγαλύτερη του  $UA_{cond}$ . Σημειώνεται πως σε αυτή την περίπτωση, όπως και για τα μείγματα του πεντανίου, οι καμπύλες των διαγραμμάτων σταματούν στις χαμηλές θερμοκρασίες καθώς στις υψηλότερες δεν είναι εφικτοί οι αντίστοιχοι υποκρίσιμοι καθαροί κύκλοι ώστε να υπάρξει σύγκριση.

Στον Πίνακα 16 παρουσιάζεται συνοπτικά η παραπάνω αξιολόγηση της βελτίωσης της εξεργειακής απόδοσης που επιφέρει η χρήση των συγκεκριμένων ζεοτροπικών μειγμάτων, κατηγοριοποιημένων ανά HTC, λαμβάνοντας υπόψιν και την διακύμανση που επιφέρουν στα μεγέθη των εναλλακτών. Για κάθε ρευστό υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας, αναγράφονται τα LTC ρευστά με τα οποία ο συνδυασμός τους παρουσιάζεται αρκετά ελκυστικός και το εύρος θερμοκρασιών ανά περίπτωση.

*Πίνακας 16 Πιο ελκυστικοί κύκλοι ZORCs για κάθε HTC συστατικό και αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος λαμβάνοντας υπόψιν την βελτίωση της απόδοσης και τα μεγέθη UA*

<b>Συστατικό υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας (HTC)</b>						
	<b>πεντάνιο</b>	<b>ισοβουτάνιο</b>	<b>R1234ze(E)</b>	<b>R1234yf</b>	<b>προπυλένιο</b>	<b>R32</b>
<b>LTC</b>	R1234yf, R1234ze(E), ισοβουτάνιο	προπυλένιο, R1234yf	CO <sub>2</sub> , R32	CO <sub>2</sub> , R32	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
$T_{hs,in}$ (°C)	100 - 200	100 - 160	100 - 140	100 - 120	100 - 140	100 - 120
$\Delta\eta_{ex,rel}$	++	++	++	+	+	++
$UA_{evap}$	++	++	+	++	+	++
$UA_{cond}$	+	+	++	++	-	+
$\Delta\eta_{ex,rel}$ : ++(>30%), +(0-30%)						
UA: ++(<50%), +(50-100%), -(>100%)						

## **4. Συμπεράσματα και προτάσεις μελλοντικής διερεύνησης**

### **4.1 Συμπεράσματα**

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας ερευνήθηκε η χρήση δυαδικών μειγμάτων 7 οργανικών ρευστών φιλικών προς το περιβάλλον και εναρμονισμένων με τις διεθνείς οδηγίες, ήτοι με πολύ χαμηλούς δείκτες GWP και μηδενικού ODP, ως εργαζόμενα μέσα οργανικών κύκλων Rankine για εφαρμογές ανάκτησης απορριπτόμενης θερμότητας. Τα μείγματα εξετάστηκαν σε διάφορες αναλογίες γραμμομοριακής συγκέντρωσης που αντιστοιχούν σε 196 διαφορετικούς δυαδικούς συνδυασμούς συστατικών ως εργαζόμενα μέσα και σε ένα εύρος θερμοκρασιών της πηγής θερμότητας από 100°C έως 300°C. Σε κάθε περίπτωση, η βέλτιστη πίεση ατμοποίησης και σύσταση εκλέχθηκαν ώστε να μεγιστοποιηθεί η εξεργειακή απόδοση του συστήματος. Η έρευνα κατέδειξε την ευελιξία σχεδιασμού που παρέχει η χρήση των ζεοτροπικών μειγμάτων καθώς και τα πιθανά οφέλη της στην εξεργειακή απόδοση.

Τα αποτελέσματα έδειξαν πως με την κατάλληλη ρύθμιση της πίεσης ατμοποίησης και της μοριακής συγκέντρωσης των επιμέρους συστατικών των κύκλων που λειτουργούν με ζεοτροπικά μείγματα, είναι δυνατόν να επιτευχθούν ανώτερες εξεργειακές επιδόσεις συγκριτικά με τους κύκλους με εργαζόμενα μέσα τα καθαρά οργανικά ρευστά. Ανάμεσα στα καθαρά εξεταζόμενα ρευστά, την υψηλότερη εξεργειακή απόδοση για θερμοκρασίες του ρεύματος θερμότητας μέχρι τους 200°C επέδειξε το ισοβουτάνιο, με εξαίρεση τους 140°C και 160°C όπου κύκλοι με μέσο το R1234ze(E) ήταν επικρατέστεροι. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, οι κύκλοι με το πεντάνιο παρουσίασαν την μέγιστη απόδοση. Όσον αφορά τους εξεταζόμενους κύκλους ζεοτροπικών μειγμάτων, τα μείγματα που εμπεριείχαν το πεντάνιο, και ειδικότερα σε συνδυασμό του με το ισοβουτάνιο και σε κάποιες περιπτώσεις (160°C, 180°C και 280°C) με το R1234ze(E), επέδειξαν τις μεγαλύτερες εξεργειακές επιδόσεις σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, ακολουθούμενα από μείγματα όπου το ισοβουτάνιο ήταν το συστατικό υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας. Συγκρίνοντας τους βέλτιστους κύκλους με ζεοτροπικά μείγματα που προέκυψαν σε κάθε θερμοκρασία με τους αντίστοιχους καθαρών μέσων, η σχετική βελτίωση της απόδοσης εκκινεί από το 62% στους 100°C και καταλήγει στο 1% στους 280°C, ενώ στους 300°C ο κύκλος του πεντανίου είναι επικρατέστερος όλων των μειγμάτων.

Συγκρίνοντας, στην συνέχεια, για κάθε βελτιστοποιημένο εξεταζόμενο μείγμα την εξεργειακή του απόδοση με την απόδοση των βελτιστοποιημένων PORCs των επιμέρους συστατικών, προκύπτει πως στις χαμηλές θερμοκρασίες, από 100°C έως 150°C η σχετική αύξηση της εξεργειακής απόδοσης είναι σημαντική για όλα τα μείγματα. Πιο συγκεκριμένα, κυμαίνεται περίπου γύρω από το 20% για τα περισσότερα μείγματα ενώ μεγιστοποιείται στους 100°C σε κάθε περίπτωση, φτάνοντας το 62% για το μείγμα πεντανίου/ ισοβουτανίου και το 43% για το ισοβουτάνιο/ R32. Αν και χαμηλότερης απόδοσης από τα προαναφερθέντα μείγματα, τα εργαζόμενα μέσα που αποτελούνται από τα R1234ze(E) και R1234yf σε συνδυασμό με το CO<sub>2</sub> παρουσιάζουν αξιοσημείωτα βελτιωμένη απόδοση από 10% έως και 38% στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών πηγής θερμότητας και είναι αρκετά ελκυστικά λαμβάνοντας υπόψιν τα μηδενικά GWP και ευφλεκτότητα. Επιπλέον η χρήση του CO<sub>2</sub> σε ZORCs μπορεί να αποτελέσει μέρος της παγκόσμιας στρατηγικής για τη δέσμευση και αξιοποίηση του άνθρακα. Σε θερμοκρασίες της πηγής θερμότητας υψηλότερες των 150°C, όμως, μόνο τα ZORCs όπου εμπεριέχουν ως HTC το πεντάνιο και το ισοβουτάνιο επιφέρουν βελτίωση της απόδοσης, η οποία είναι σχετικά μειωμένη (μέχρι 20%). Άνω των 200°C μόνο μείγματα του πεντανίου με το ισοβουτάνιο και το R1234ze(E) οδηγούν σε ελαφρά, μικρότερη του 10%, αύξηση του εξεργειακού βαθμού απόδοσης ενώ, τέλος, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 250°C τα ZORCs με βάση τα εξεταζόμενα ρευστά δεν προσφέρουν βελτίωση της απόδοσης σε σχέση με τα PORCs.

Για κάθε ζεοτροπικό μείγμα, η σχετική εξεργειακή βελτίωση καθώς και η βέλτιστη πίεση ατμοποίησης και η βέλτιστη γραμμομοριακή συγκέντρωση παρουσιάζουν ένα συγκεκριμένο πρότυπο μεταβολής σε σχέση με την θερμοκρασία της πηγής θερμότητας και τις κρίσιμες θερμοκρασίες των συστατικών του. Τα υψηλότερα οφέλη στην εξεργειακή απόδοση επιτυγχάνονται, κατ' αρχήν, όταν α) η θερμοκρασία της πηγής θερμότητας είναι χαμηλότερη της κρίσιμης θερμοκρασίας του LTC συστατικού και, σε μικρότερο βαθμό, β) όταν είναι εντός μίας περιοχής μεταξύ των κρίσιμων θερμοκρασιών των επιμέρους συστατικών. Οι βέλτιστες πιέσεις ατμοποίησης και συγκεντρώσεις που οδηγούν στην μεγιστοποίηση των εξεργειακών οφελών βασίζονται στην εύρεση της χρυσής τομής ανάμεσα στον βαθμό ενεργειακής απόδοσης και στον βαθμό αξιοποίησης της πηγής θερμότητας. Η ενεργειακή απόδοση, από την μία, επηρεάζεται από την σχέση της θερμοκρασίας της πηγής με την κρίσιμη θερμοκρασία του εργαζόμενου μέσου, καθώς αυτή η σχέση καθορίζει το ύψος των πιέσεων ατμοποίησης. Η αξιοποίηση της πηγής, από την άλλη, επηρεάζεται από την θερμοκρασιακή ολίσθηση του μείγματος και την θέση του PP στον ατμοποιητή. Γενικά, η θερμοκρασιακή ολίσθηση έχει μεγαλύτερη επιρροή στον ατμοποιητή στις χαμηλότερες θερμοκρασίες πηγής και μεγαλύτερη στον συμπυκνωτή στις υψηλότερες. Στην πρώτη περίπτωση, των χαμηλών θερμοκρασιών πηγής, οι πιο ισορροπημένες συγκεντρώσεις και οι χαμηλότερες πιέσεις είναι κατά βάση οι βέλτιστες επιλογές, ενώ στις υψηλότερες επιλέγονται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του HTC συστατικού και υψηλότερες πιέσεις ατμοποίησης.

Συγκριτικά με τα βελτιστοποιημένα PORCs των εξεταζόμενων οργανικών ρευστών, τα ZORCs επιφέρουν γενικά σχετική αύξηση των μεγεθών UA και στους δύο εναλλάκτες θερμότητα, η οποία φτάνει και το 60% και για τους δύο, ενώ η σχετική αύξηση παρουσιάζεται σημαντικότερη στον συμπυκνωτή. Με βάση την διακύμανση και των μεγεθών UA και της σχετικής βελτίωσης της εξεργειακής απόδοσης, τα βελτιστοποιημένα ZORCs των εξεταζόμενων ρευστών συγκεντρώνουν περισσότερο ενδιαφέρον σε ένα χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος 100 με 160°C στο οποίο παρουσιάζουν αξιοσημείωτη βελτίωση της απόδοσης.

## **4.2 Προτάσεις**

Στο πλαίσιο μίας μελλοντικής μελέτης, θα μπορούσε να αξιολογηθεί η απόδοση των μειγμάτων διαφορετικών οργανικών ρευστών, εναρμονισμένων με τις διεθνείς περιβαλλοντικές οδηγίες, των οποίων οι κρίσιμες θερμοκρασίες θα παρουσιάζουν μεγαλύτερο εύρος διακύμανσης.

Παρά τις προκύπτουσες βελτιώσεις στην απόδοση με τη χρήση των μειγμάτων, όμως, μια πιο ολιστική λεπτομερής θερμο-οικονομική ανάλυση πρέπει να διεξαχθεί ώστε να εξετασθεί η σκοπιμότητα της εφαρμογής τους από τεχνοοικονομική σκοπιά. Σε αυτό το πλαίσιο μπορούν να παραχθούν ακριβείς συντελεστές μεταφοράς θερμότητας για τα μείγματα οι οποίοι να επικυρώνονται με πειραματικές δοκιμές. Έτσι, μπορεί να αξιολογηθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια και το μέγεθος των απαιτούμενων εναλλακτών θερμότητας. Επιπλέον, πρέπει να αξιολογηθούν και οι απώλειες πίεσης και θερμότητας στο σύστημα, όπως επίσης, οι πιθανές αλλαγές στην σύσταση των μειγμάτων κατά την λειτουργία. Ακόμη, πρέπει να ληφθούν υπόψιν οι οικονομικές επιπτώσεις των πολύ χαμηλών πιέσεων συμπύκνωσης.

Τέλος, συγκεντρώνει αρκετό ενδιαφέρον και θα μπορούσε να αποτελέσει αντικείμενο μελλοντικής διερεύνησης η χρήση των ζεοτροπικών μειγμάτων σε συνδυασμό με άλλες διατάξεις ORC που χρησιμοποιούνται για την βελτίωση της απόδοσης του κύκλου, όπως η προσθήκη ενός ανακομιστή θερμότητας ή η χρήση πολλαπλών βαθμίδων εκτόνωσης.

## **Βιβλιογραφία**

- [1] « <https://climate.nasa.gov/evidence/>,» National Aeronautics and Space Administration, 2018. [Ηλεκτρονικό].
- [2] T. Boden, G. Marland και R. Andres, «Global, Regional and National Fossil-fuel CO<sub>2</sub> emission,» Carbon Dioxide Analysis Center, U.S. Department of Energy, 2017.
- [3] Α. Χαραλαμπίδης, Σύζευξη συστήματος ORC μικρής ισχύος με οικιακό ηλιακό σύστημα και σχεδιασμός κατάλληλης διάταξης, Αθήνα, 2018.
- [4] «[https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies_en),» Climate Action - European Commission, 2016. [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies_en).
- [5] Ε. Κακαράς και Σ. Καρέλλας, Αποκεντρωμένα Θερμικά Συστήματα, Αθήνα: Εκδόσεις Τσότρας, 2015.
- [6] Ε. S. U. Grigull, Πίνακες ιδιοτήτων νερού- υδρατμού, Αθήνα: Εκδόσεις Φούντας.
- [7] Κ. Μαθιουδάκης, Λειτουργία Αεριοστροβίλων και Ατμοστροβίλων, Αθήνα: Εκδόσεις ΕΜΠ, 2007.
- [8] S. Quoilin, M. V. D. Broek, S. Declaye, P. Dewallef και V. Lemort, «Techno-economic survey of Organic Rankine Cycle systems,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, τόμ. 22, pp. 168-186, 2013.
- [9] Κ. Braimakis και S. Karellas, «Energetic Optimization of regenerative Organic Rankine Cycle (ORC) configurations,» *Energy Conversion and Management*, αρ. 150, pp. 353-370, 2018.
- [10] S. Lecompte, H. Huisseune, M. v. d. Broek, B. Vanslambrouck και M. d. Paepe, «Review of ORC architectures for waste heat recovery,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, αρ. 47, pp. 448-461, 2015.
- [11] Κ. Braimakis, Multi-scale thermo-economic optimization and thermodynamic assessment of energetic and exergetic efficiency improvement concepts of ORC, Athens: NTUA, LSBTP, 2018.
- [12] B. F. Tchanche, G. Lambrinos, A. Frangoudakis και G. Papadakis, «Low-grade heat conversion into power using organic Rankine Cycles- A review of various applications,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, αρ. 15, pp. 3963-3979, 2011.
- [13] J. Bao και L. Zhao, «A review of working fluid and expander selections fo ORCs,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, αρ. 24, pp. 325-342, 2013.
- [14] A. Schuster, S. Karellas, E. Kakaras και H. Spliethoff, «Energetic and economic investigation of Organic Rankine Cycle applications,» *Applied Thermal Engineering*, αρ. 29, pp. 1809-1817, 2009.
- [15] Α. Papadopoulos, M. Stijepovic και P. Linke, «On the systematic design and selection of optimal working fluids for Organic Rankine Cycles,» *Applied Thermal Engineering*, αρ. 30, pp. 760-769, 2012.

- [16] D.Maraver, J.Royo, V.Lemort και S.Quoilin, «Systematic optimization if subcritical and transcritical organic Rankine cycles constrained by technical parameters in multiple applications,» *Applied Energy*, αρ. 117, pp. 11-29, 2014.
- [17] J. Pereira, R. JB, R. Mendes, G. Vaz και J. Andre, «ORC based micro-cogeneration systems fore residential application- A state of thee art review and current challenges,» *Renewable and sustainable eneregy reviews*, αρ. 92\, pp. 728-743, 2018.
- [18] T. T. και A. M., «A world overview of the organic Rankine cycle market,» *Energy Procedia*, αρ. 129, pp. 2-9, 2017.
- [19] Z. Huixhing, A. Qingsong, S. Lin, L. Vincent και S. Quoilin, «Categorization and analysis of heat sources for organic Rankine cycle systems,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, αρ. 64, pp. 790-805, 2016.
- [20] Z. H., Q.An, V. Shi, Lemort και Q. S., «Categorization and analysis of heat sources for ORC systems,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, αρ. 64, pp. 790-805, 2016.
- [21] H. Tian και G. Shu, «Organic Rankine Cycle systems for large-scale waste heat recovery to produce electricity,» *Organic Rankine Cycle (ORC) Power Systems: Technology and Applications*, pp. 613-636, 2017.
- [22] V. Grover, «Montreal Protocol,» σε *Encyclopedia of Global Warming and Climate Change*, SAGE publications.
- [23] «REGULATION (EC) No 1005/2009 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL,» *Official Journal of the European Union*, 2009.
- [24] V. Grover, «Kyoto Protocol,» σε *Encyclopedia of Global Warming and Climate Change*, SAGE publications.
- [25] «REGULATION (EU) NO 517/2014 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL,» *Official Journal of the European Union*, 2014.
- [26] P. Gaspar και P. da silva, *Handbook of Research on Advances and Applications in Refrigeration Systems and Technologies*, IGI Global, 2015.
- [27] Ε. Ρογδάκης, *Εφαρμοσμένη θερμοδυναμική Μιγμάτων*, Αθήνα: Ε.Μ.Π., 2015.
- [28] H. Padleckas, «[https://en.wikipedia.org/wiki/Zeotropic\\_mixture](https://en.wikipedia.org/wiki/Zeotropic_mixture),» Wikimedia commons, 10 11 2010. [Ηλεκτρονικό]. [Πρόσβαση 2019].
- [29] G. B. Abadi και C. Kyung, «Investigation of Organic Rankine Cycles with zeotropic mixtures as a working fluid: Advantages and Issues,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, αρ. 73, pp. 1000-1013, 2017.
- [30] Q. Liu, Y. Duan και Z. Yang, «Effect of condensation temperature glide on the performance of ORC with zeotrpic mixtures working fluids,» *Applied Energy*, αρ. 115, pp. 394-404, 2014.

- [31] M. Chys, V. M και P. De, «Potential of zeotropic mixtures as working fluids in organic Rankine cycles,» *Energy*, αρ. 44, pp. 623-632, 2014.
- [32] X. Wang και L. Zhao, «Analysis of zeotropic mixtures used in low temperature solar Rankine Cycles for power generation,» *Solar Energy*, αρ. 83, pp. 605-613, 2009.
- [33] G. Angelino και C. d. Paliano, «Multicomponent working fluids for organic Rankine cycles,» *Energy*, αρ. 23, pp. 449-463, 1998.
- [34] Z. Yaodong, Z. Fengyuan και Y. Lijun, «The discussion of composition shift in organic Rankine cycle using zeotropic mixtures,» *Energy conversion and management*, αρ. 140, pp. 324-333, 2017.
- [35] B. Dong, X. Guoqiang, L. Xiang, Z. Laihe και Yongkai.Quan, «Potential of low temperature organic Rankine cycle with zeotropic mixtures as working fluid,» *Energy Procedia*, αρ. 105, pp. 1489-1494, 2017.
- [36] L. You-Rong, D. Mei-Thang, W. Chun-Mei και L. Chao, «Potential of organic Rankine cycle using zeotropic mixtures as working fluids for waste heat recovery,» *Energy*, αρ. 77, pp. 509-519, 2014.
- [37] S. Jian και G. Chun-wei, «Analysis of ORC systems with pure hydrocarbons and mixtures of hydrocarbon and reterdant for engine waste heat recovery,» *Applied Thermal Engineering*, αρ. 89, pp. 693-702, 2015.
- [38] S. Lecompte, B. Ameel, D. Ziviani, M. van de Broek και D. Paepe.M, «Exergy analysis of zeotropic mixtures as working fluids in Organic Rankine cycles,» *Energy Conversion and Management*, αρ. 85, pp. 727-739, 2014.
- [39] H. Florian, P. Markus και B. Dieter, «Zeotropic mixtures as working fluids in Organinc Rakine cycles for low-enthalpy geothermal resources,» *Renearable Energy*, αρ. 37, pp. 364-370, 2012.
- [40] K. Braimakis, M. Preivinger, D. Bruggermann, S. Karellas και K. Panopoulos, «Low grade waste heat recovery with subcritical and supercritical Organic Rankine Cycle based on natural refrigerants and their binary mixtures,» *Energy*, αρ. 88, pp. 80-92, 2015.
- [41] Z. Huixing, A. Qinsong και S. Lin, «Zeotropic mixture active design method for Organic Rankine Cycle,» *Applied Thermal Engineering*, αρ. 129, pp. 1171-1180, 2018.
- [42] W. Yuandan, Z. Yadong και Y. Lijun, «Thermal and economic performance analysis of zeotropic mixtures for Organic Rankine cycles,» *Applied Thermal Engineering* , αρ. 96, pp. 57-63, 2016.
- [43] Z. Kang, Z. Jialing, L. Xinli, L. Tailu και W. Xiujie, «Parametric optimization and performance analysis of zeotropic mixtures for an organic Rankin cycle driven by low-medium temperature geothermal fluids,» *Applied Thermal Engieneering*, αρ. 89, pp. 323-331, 2015.
- [44] K. Satanphol, W. Pridasawas και B. Suphanit, «A study on optimal composition of zeotropic working fluid in an Organic Rankine cycle for low grade heat recovery,» *Energy*, αρ. 123, pp. 326-339, 2017.
- [45] B. Dong, X. Guoqiang, L. Tingting, Q. Yongkai και W. Jiew, «Thermodynamic and economic analysis of zeotropic mixtures as working fluids in low temperature organic Rankine cycles,» *Applied Thermal engineering*, αρ. 132, pp. 545-553, 2018.

- [46] Y. Feng, H. TzuChen, G. Kowalski, Z. Yaning, L. Bingxi και Y. Jinfu, «Theroeconomic comparison between pure and mixture working fluids of organic Rankin cycles for low temperature waste heat recovery,» *Energy Conversion and Management*, αρ. 106, pp. 859-872, 2015.
- [47] Y. Fang, F. Yang και Z. Hongguang, «Comparative analysis and multi-objective optimization of organic Rankine cycle (ORC) using pure working fluids and their zeotropic mixtures for diesel engine waste heat recovery,» *Applied Thermal Engineering*, τόμ. 157, αρ. 113704, 2019.
- [48] W. Xu, S. Deng, Y. Zhang, D. Zhao και L. Zhao, «How to give a full play to the advantages of zeotropic working fluids in organic Rankine cycle(ORC),» *Energy Procedia*, τόμ. 158, pp. 1591-1597, 2019.
- [49] J. Radulovic και N. Castaneda, «On the potential of zeotropic mixtures in supercritical ORC powered by geothermal energy source,» *Energy Conversion and Management*, τόμ. 88, pp. 365-371, 2014.
- [50] W. Su, Y. Hwang, S. Deng, L. Zhao και D. Zhao, «Thermodynamic performance comparison of Organic Rankine Cycle between zeotropic mixtures and pure fluids under open heat source,» *Energy Conversion and Management*, τόμ. 165, pp. 720-737, 2018.
- [51] C. Yue, D. Han, W. Pu και W. He, «Thermal matching performance of a geothermal ORC system,» *Renewable Energy*, τόμ. 80, pp. 746-754, 2015.
- [52] M. Kolahi, S. Mahmoudi και F. Mohammadkhani, «Thermodynamic and economic performance improvement of ORCS through using zeotropic mixtures: Case of waste heat recovery in an offshore platform,» *Case studies in Thermal Engineering*, τόμ. 8, pp. 51-70, 2016.
- [53] R. Scaccabarozzi, M. Tavano, C. Invernizzi και E. Martelli, «Thermodynamic Optimization of heat recovery ORCs for heavy duty Internal Combustion Engine; pure fluids vs zeotropic mixtures,» *Energy Procedia*, τόμ. 129, pp. 168-175, 2017.
- [54] V. L. Le, A. Kheiri, M. Feidt και S. Pelloux-Prayer, «Thermodynamic and economic optimiaztions of a waste heat to power plant driven by a subcritical ORC (Organic Rankine Cycle) using pure or zeotropic working fluid,» *Energy*, τόμ. 78, pp. 622-638, 2014.
- [55] Z. Miao, Z. Kai, W. Mengxiao και X. Jinliang, «Thermodynamic selction criteria of zeotroic mixtures for subcritical rganic Rankine cycle,» *Energy*, αρ. 167, pp. 484-497, 2019.
- [56] Q. Liu, A. Shen και Y. Duan, «Parametric optimization and performance analyses of geothermal organice Rankine cycles using R600a/R601a mixtures as working fluids,» *Applied Energy*, τόμ. 148, pp. 410-420, 2015.
- [57] G. Shu, G. Yuanyuan, H. Tian, H. Wei και X. Liang, «Study of mixtures based on hydrocarbons used in ORC (Organic Rankine Cycle) for engine waste heat recovery,» *Energy*, τόμ. 74, pp. 428-438, 2014.
- [58] J.L.Wang, L.Zhao και W. X.D., «A comparative study of pure and zeotropic mixtures in low temperature Rankine cycle,» *Applied Energy*, αρ. 87, pp. 3366-3373, 2010.
- [59] G. B. Abadi, Y. Eunkoo και C. Kuyng, «Experimental study of a 1 KW organic Rankine cycle with a zeotropic mixture of R245fa/R134a,» *Energy*, αρ. 93, pp. 2363-2373, 2015.



[60] «AspenPlus,» Aspen Technology Inc.

[61] Aspen Technology Inc, Aspen One V7, Process Optimization for Engineering Manufacturing and Supply Chain, Burlington: Aspen Plus V7.3 ed. Aspen Technology, 2011.

[62] Q. Liu, «Waste Heat Recovery from Fossil- Fired Power Plants by Organic Rankine Cycles,» σε *ORC for Waste Heat Recovery Applications* , IntechOpen, 2019.

[63] Excel, Microsoft Office Applications.