



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ, ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ
ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Πρόβλεψη ιδιοτήτων καθαρών ψυκτικών μέσων και
μιγμάτων ψυκτικών με εφαρμογή στο σχεδιασμό κύκλων
ψύξης με συμπίεση ατμών**

Σιάκουλης Γεώργιος

Επιβλέπων: Βουτσάς Επαμεινώνδας, Καθηγητής

Αθήνα, Φεβρουάριος 2021

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	4
Abstract.....	6
Εισαγωγή.....	8
1 Θεωρητικό Μέρος.....	10
1.1 Θερμοδυναμική Ισορροπία	10
1.2 Ισορροπία Φάσεων.....	11
1.3 Κυβικές καταστατικές εξισώσεις	12
1.3.1 Υπολογισμός ισορροπίας φάσεων με την PR	14
1.4 Έκφραση ενεργειακής παραμέτρου καταστατικής εξίσωσης	15
1.4.1 Έκφραση Soave	15
1.4.2 Έκφραση Mathias-Copeman.....	16
1.5 ΕoS/G ^E Μοντέλα.....	16
1.6 Κανόνες Ανάμιξης-Universal Mixing Rules (UMR).....	17
1.7 REFPROP.....	19
1.7.1 Γενικά στοιχεία	19
1.7.2 Καθαρά συστατικά.....	20
1.7.3 Μίγματα συστατικών.....	22
2 Βάση Δεδομένων	26
2.1 Ομάδες της UNIFAC	26
2.2 Ιδιότητες καθαρών ψυκτικών μέσων	28
2.3 Τάση ατμών καθαρών συστατικών	29
2.4 Υπολογισμός των παραμέτρων της Mathias-Copeman.....	30
2.5 Διαδικά Μίγματα	31
2.6 Τριαδικά Μίγματα	33
3 Υπολογισμοί σε καθαρά συστατικά.....	34
3.1 Τάση ατμών.....	34
4 Υπολογισμοί σε δυαδικά συστήματα	37
4.1 Υπολογισμός δυαδικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης	37
4.1.1 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH ₂ -CH ₂ F ₂	40
4.1.2 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH ₂ -CF ₃	42
4.1.3 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH ₂ -CF ₂ και CF ₂ -CF ₃	45
4.1.4 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH ₂ -CF/CF-CF ₃	47
4.1.5 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH ₂ -CF=CH ₂ /CF ₃ -CF=CH ₂	50

4.1.6	Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH ₂ O-CH ₂	53
4.1.7	Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH ₂ F ₂ -CF ₃	56
4.1.8	Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH ₂ F ₂ -CF.....	58
4.1.9	Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH ₂ F ₂ -CF ₂	60
4.1.10	Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH ₂ F ₂ -CF=CH ₂	62
4.1.11	Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CF ₂ -CF	64
4.1.12	Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH ₂ F ₂ -CH ₂ O	66
4.1.13	Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CF ₃ -CH ₂ O.....	68
4.1.14	Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CF-CH ₂ O	70
4.1.15	Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CF ₂ -CH ₂ O.....	72
4.1.16	Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CF-CF=CH ₂	74
4.1.17	Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CF ₂ -CF=CH ₂	76
4.2	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα	79
5	Υπολογισμοί σε πολυσυστατικά μίγματα.....	80
5.1	Παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	80
5.2	R134a-R1234yf-iC4.....	80
5.3	R32-R125-R134a	83
5.4	R125-R143a-R134a.....	86
5.5	R32-R125-143a.....	89
6	Χρήση του μοντέλου UMR σε προσομοίωση ψυκτικού κύκλου	90
	Συμπεράσματα.....	94
	Ευρετήριο Πινάκων.....	96
	Ευρετήριο Σχημάτων	98
	Βιβλιογραφία	101
	Παράρτημα Α	106
	Παράρτημα Β	110
	Παράρτημα Γ.....	113

Περίληψη

Η ανάγκη για τεχνητή ψύξη στις μέρες μας αποτελεί ένα πρόβλημα το οποίο χρήζει βελτιστοποίησης μιας και η τεχνητή ψύξη μπήκε στις ζωές των ανθρώπων σχετικά πρόσφατα. Σαν φυσικό επακόλουθο λοιπόν, δημιουργείται η ανάγκη εύρεσης και μελέτης νέων ψυκτικών μέσων, φιλικότερα προς το περιβάλλον, τα οποία θα είναι σε θέση να υποστηρίξουν τη χρήση και λειτουργία των διαφόρων ψυκτικών συσκευών είτε σε οικιακό είτε σε βιομηχανικό επίπεδο.

Στο πλαίσιο αυτό, σημαντικό ρόλο στην αριστοποίηση της όλης διεργασίας παίζει και η ακριβής περιγραφή της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού στα καθαρά αλλά και στα μίγματα των ψυκτικών. Η δυνατότητα πρόβλεψης της ισορροπίας φάσεων σε ψυκτικά μέσα είναι υψίστης σημασίας όσο αφορά τη σωστή και εύρυθμη λειτουργία των ψυκτικών κύκλων που λειτουργούν με συμπίεση ατμών. Για το σκοπό αυτό, είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός εύχρηστου και αξιόπιστου θερμοδυναμικού μοντέλου.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η επέκταση του θερμοδυναμικού μοντέλου UMR-PRU, που έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε διάφορα μίγματα, προκειμένου να καταστεί δυνατή η χρήση του σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων σε ψυκτικά μέσα. Το συγκεκριμένο μοντέλο ανήκει στην κατηγορία των μοντέλων EoS/G^E, συνδυάζοντας την κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson με ένα μοντέλο συντελεστή ενεργότητας, τη UNIFAC, μέσω των κανόνων ανάμιξης UMR.

Για το σκοπό αυτό, αρχικά γίνεται συλλογή των απαραίτητων πειραματικών δεδομένων, τόσο για τα καθαρά ψυκτικά μέσα, όσο και για τα μίγματά τους, δυαδικά και πολυσυστατικά. Στη συνέχεια, προκειμένου να περιγραφεί με ακρίβεια η τάση ατμών των καθαρών ψυκτικών μέσων, γίνεται χρήση της έκφρασης των Mathias-Corpean (MC) για τον ελκτικό όρο της PR, προσαρμόζοντας τις παραμέτρους της σε δεδομένα τάσης ατμών. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίνονται με αυτά της κλασικής έκφρασης του Soave, αποδεικνύοντας την ανωτερότητα της MC, η οποία οδηγεί σε ένα μέσο σφάλμα ίσο με 0.8% , πολύ μικρότερο από αυτό του Soave (4.1%).

Η επέκταση του μοντέλου UMR-PRU σε μίγματα ψυκτικών μέσων πραγματοποιήθηκε μέσω της προσαρμογής των δυαδικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης της UNIFAC σε δυαδικά πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων των ψυκτικών. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με το UMR-PRU συγκρίθηκαν με αυτά του μοντέλου REFPROP, το οποίο περιλαμβάνεται μεταξύ άλλων στο υπολογιστικό πακέτο του εμπορικού προσομοιωτή ASPEN και προτείνεται για υπολογισμούς με ψυκτικά μέσα όπως αυτά που μελετώνται στην παρούσα εργασία. Τα αποτελέσματα είναι πολύ καλά και για τα δύο μοντέλα, με το UMR-PRU να είναι ανώτερο του REFPROP καθώς δίνει ένα συνολικό μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα στις πιέσεις σημείου φυσαλίδας ίσο με 0.8 % και μια μέση απόλυτη απόκλιση στις συστάσεις της ατμώδους φάσης ίσο με 0.8, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για το REFPROP είναι 2.6 % και 1.2.

Ύστερα από τους υπολογισμούς των παραμέτρων αλληλεπίδρασης από τα δυαδικά μίγματα, κρίθηκε αναγκαίο οι παράμετροι αυτές να χρησιμοποιηθούν για την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων και σε πολυσυστατικά μίγματα των ψυκτικών. Αυτό έγινε προκειμένου να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα του μοντέλου UMR-PRU στην πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων. Όπως διαπιστώθηκε από τα αποτελέσματα των υπολογισμών η περιγραφή της ισορροπίας φάσεων με το

μοντέλο UMR-PRU σε πολυσυστατικά μίγματα ήταν ικανοποιητική καθώς τα συνολικά σφάλματα που υπολογίζονται είναι 2.3 % για την πίεση και 1.1 για τη σύσταση της αέριας φάσης.

Τέλος για την πλήρη και ολοκληρωμένη αξιολόγηση του μοντέλου UMR-PRU, αναπτύχθηκε προσομοίωση ενός ψυκτικού κύκλου. Η συγκεκριμένη προσομοίωση δημιουργήθηκε στο περιβάλλον του ASPEN HYSYS και αφορά ένα απλό, μονοβάθμιο κύκλο ψύξης με συμπίεση ατμών, για ένα δυαδικό μίγμα ψυκτικών. Το μοντέλο UMR-PRU ενσωματώθηκε στον προσομοιωτή με τη βοήθεια του πρωτοκόλλου Case Open, και τα αποτελέσματά του συγκρίθηκαν με εκείνα του μοντέλου REFPROP. Στόχος ήταν να υπολογιστούν τα ενεργειακά μεγέθη που αφορούσαν την προσομοίωση, και συγκεκριμένα το απαιτούμενο έργο του συμπιεστή, με τη διαφορά των υπολογισμών ανάμεσα στα δύο μοντέλα να είναι 0.2 KW. Ο συντελεστής λειτουργίας της ψυκτικής μηχανής, υπολογίστηκε ίσος με 1.46 με το UMR-PRU και 1.51 για το REFPROP.

Συμπερασματικά, το μοντέλο UMR-PRU αποδεικνύεται ότι είναι ένα εύχρηστο και αξιόπιστο θερμοδυναμικό μοντέλο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή συστημάτων ψυκτικών ρευστών, οδηγώντας σε ακριβή αποτελέσματα, τα οποία είναι καλύτερα στις περισσότερες περιπτώσεις από εκείνα του εμπορικού μοντέλου REFPROP που χρησιμοποιείται για αυτού του είδους τα συστήματα.

Abstract

The need for artificial refrigeration nowadays is a problem that needs to be optimized since artificial refrigeration has entered people's lives relatively recently. As a natural consequence, the need arises to find and study new refrigerants, more environmentally friendly, which will be able to support the use and operation of various refrigeration appliances either at home or at the industrial level.

In this context, an important role in the optimization of the whole process plays the accurate description of the vapor-liquid equilibrium in the pure and in the refrigerant mixtures. The ability to predict the phase equilibrium in refrigerants is of utmost importance in terms of the correct and orderly operation of refrigeration cycles that operate with vapor compression. For this purpose, it is necessary to have an easy-to-use and reliable thermodynamic model.

In the present work, the extension of the thermodynamic model UMR-PRU is studied, which has been successfully applied in various mixtures, in order to enable its use in phase equilibrium calculations in refrigerants. This model belongs to the category of EoS / G^E models, combining the cubic equation of state of Peng-Robinson with an activity coefficient model, UNIFAC, through the UMR mixing rules.

For this purpose, the necessary experimental data are first collected, both for pure refrigerants and their mixtures, binary and multicomponent. Then, in order to accurately describe the vapor pressure of pure refrigerants, the Mathias-Copeman (MC) expression is used for the attractive term of PR, fitting its parameters to vapor pressure data. The results obtained are compared with those of the classic Soave expression, proving the superiority of MC, which leads to an average error of 0.8%, much smaller than that of Soave (4.1%).

The extension of the UMR-PRU model to refrigerant mixtures was accomplished by fitting the UNIFAC binary interaction parameters to refrigerant vapor-liquid equilibrium experimental data. The results obtained with the UMR-PRU were compared with those of the REFPROP model, which is included in the ASPEN commercial simulator computing package and is recommended for refrigerant calculations such as those studied in the present work. The results are very good for both models, with the UMR-PRU being superior to REFPROP as it gives an overall average absolute relative error at bubble point pressures of 0.8% and an average absolute deviation in the vapor phase compositions of 0.8, while the corresponding values for REFPROP are 2.6% and 1.2.

After calculating the interaction parameters from the binary mixtures, it was deemed necessary to use these parameters to predict the vapor-liquid equilibrium in multicomponent refrigerant mixtures as well. This was done to determine the effectiveness of the UMR-PRU model in predicting phase equilibrium. As the results of the calculations showed, the description of the phase equilibrium with the UMR-PRU model in multicomponent mixtures was satisfactory as the total errors calculated are 2.3% for the pressure and 1.1 for the vapor phase composition.

Finally, for the complete and integrated evaluation of the UMR-PRU model, a refrigeration cycle simulation was developed. This simulation was created in the environment of ASPEN HYSYS and concerns a simple, single-stage refrigeration cycle with vapor compression, for a binary mixture of refrigerants. The UMR-PRU model was integrated into the simulator using the Cape Open protocol, and its results were compared with those of the REFPROP model. The aim was to calculate the energy

values related to the simulation, and in particular the required work of the compressor, with the difference between the calculations between the two models being 0.2 KW. The operating coefficient of the refrigeration cycle was calculated equal to 1.46 for the UMR-PRU and 1.51 for the REFPROP.

In conclusion, the UMR-PRU model proves to be an easy-to-use and reliable thermodynamic model, which can be used to describe refrigerant systems, leading to accurate results, which are better in most cases than those of the commercial REFPROP model used for such systems.

Εισαγωγή

Στη σημερινή εποχή όπου η ανάγκη για τεχνητή ψύξη γίνεται ολοένα και μεγαλύτερη μέρα με τη μέρα είναι επιτακτική η ανάγκη εύρεσης, παραγωγής και χρήσης ψυκτικών μέσων, ασφαλών και φιλικών προς το περιβάλλον, τόσο για οικιακή χρήση (π.χ. κλιματιστικά) όσο και για βιομηχανική χρήση (π.χ. ανάγκες για ψύξη σε βιομηχανικές διεργασίες). Τα διάφορα ψυκτικά μέσα χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές πριν από τη δεκαετία του 1930 όπου ήταν συχνά τα εργατικά ατυχήματα που σχετίζονταν με ψυκτικά συστήματα, λόγω της τοξικότητας και της ευφλεκτότητας των περισσότερων ψυκτικών μέσων που χρησιμοποιούνταν τότε (SO₂, μεθυλο- και αιθυλο-χλωρίδιο).

Λόγω αυτών των κινδύνων, αναπτύχθηκαν δύο κατηγορίες συνθετικών ψυκτικών μέσων, οι οποίες περιέχουν χλώριο και διαθέτουν εξαιρετικά σταθερές μοριακές δομές: οι CFCs (χλωροφθοράνθρακες) και οι HCFCs (υδροχλωροφθοράνθρακες). Αυτά τα ψυκτικά μέσα ήταν ευρέως γνωστά με το εμπορικό όνομα «φρέον». Στις αρχές της δεκαετίας του 1930, η παραγωγή CFCs ξεκίνησε με τα ψυκτικά μέσα R-11, R-12 (το πιο δημοφιλές), R-113 και R-114. Το 1936, εισήχθη το πρώτο ψυκτικό μέσο τύπου HCFC, το R-22. Βεβαία παρόλο που οι χλωροφθοράνθρακες ήταν σταθερά μόρια η χρήση τους ήταν αρκετά επιβαρυντική για το περιβάλλον καθώς είναι εξαιρετικά καταστρεπτικοί για τη στοιβάδα του όζοντος στη στρατόσφαιρα. Σχετικά με την καταστροφή της στοιβάδας του όζοντος έχει οριστεί ο δείκτης του δυναμικού μείωσης όζοντος (Ozone Depletion Potential, ODP) ο οποίος αποτελεί σχετικό μέτρο συνεισφοράς κάθε ουσίας στην καταστροφή μορίων όζοντος στη στρατόσφαιρα. Ουσία αναφοράς είναι ο CFC-11 (CCl₃F)–R11 του οποίου η τιμή ODP είναι 1.

Επίσης εκτός από την καταστροφή της στοιβάδας του όζοντος τα συγκεκριμένα ψυκτικά μέσα συμβάλλουν και στην επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου με το αντίστοιχο δείκτη σε αυτή την περίπτωση να είναι το Παγκόσμιο δυναμικό θέρμανσης (Global Warming Potential, GWP) το οποίο είναι το σχετικό μέτρο της ικανότητας κάθε ουσίας να παγιδεύει τη θερμότητα στην ατμόσφαιρα. Ουσία αναφοράς είναι το CO₂, του οποίου η τιμή GWP είναι 1. Έτσι κατά το έτος 1987, τέθηκε σε ισχύ μια διεθνής συμφωνία για την απαγόρευση της παραγωγής ορισμένων ψυκτικών μέσων που περιέχουν χλώριο. Ως απάντηση σε αυτή την απαγόρευση, αναπτύχθηκε μια νέα κατηγορία ψυκτικών μέσων χωρίς χλώριο, οι HFCs (υδροφθοράνθρακες). Ένας από αυτούς, το R-134a, έχει χρησιμοποιηθεί για πάνω από 20 χρόνια ως ο κύριος αντικαταστάτης του R-12. Παρόλο που το R-134a και άλλα ψυκτικά HFC δε συμβάλλουν στην καταστροφή του ατμοσφαιρικού όζοντος, εντούτοις επιβαρύνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, άρα και την κλιματική αλλαγή. Λόγω του σχετικά μεγάλου GWP του R-134a (~1430), αρχίζει να αποσύρεται, παρά την εκτεταμένη εφαρμογή του στα συστήματα ψύξης και κλιματισμού, συμπεριλαμβανομένου του κλιματισμού αυτοκινήτων. Το CO₂ (R-744) και το R-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropene, CF₃CF = CH₂) είναι πιθανοί αντικαταστάτες του R-134a στα συστήματα κλιματισμού αυτοκινήτων. Είναι λοιπόν φανερό ότι οι υδροφθοράνθρακες παίζουν ήδη σημαντικό ρόλο στον τομέα της τεχνητής ψύξης και θα διαδραματίσουν πιθανώς ακόμα σημαντικότερο στο μέλλον καθώς νέα εναλλακτικά ψυκτικά μέσα έχουν βγει στο προσκήνιο, φιλικότερα προς το περιβάλλον που παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές GWP σε σχέση με προγενέστερα.

Συνεπώς όπως είναι λογικό γεννιέται η ανάγκη για συστηματική μελέτη των νέων ψυκτικών μέσων και ανάπτυξη θερμοδυναμικών μοντέλων για τον υπολογισμό διαφόρων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων (π.χ. θερμοχωρητικότητα) των καθαρών ψυκτικών μέσων καθώς και των μιγμάτων τους. Σημαντικό

ρόλο συνεπώς παίζει και ο αποτελεσματικός υπολογισμός της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού (Vapor Liquid Equilibrium-VLE) ανάμεσα στα διάφορα ψυκτικά. Αυτή η αναγκαιότητα πηγάζει από τις ολοένα αυξανόμενες απαιτήσεις της βιομηχανίας για τεχνητή ψύξη η οποία υλοποιείται τελικά μέσω των ψυκτικών κύκλων τα οποία με τη σειρά τους απαιτούν την ύπαρξη ενός μεγάλου εύρους παραμέτρων και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για τον αποτελεσματικό σχεδιασμό τους. Άρα η ανάπτυξη ενός θερμοδυναμικού μοντέλου για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων των καθαρών συστατικών καθώς και της ισορροπίας φάσεων VLE μιγμάτων είναι ιδιαίτερα σημαντική.

Σκοπός, της παρούσας εργασίας είναι η επέκταση του ήδη υπάρχοντος θερμοδυναμικού μοντέλου UMR-PRU, το οποίο συνδυάζει την κυβική καταστατική εξίσωση PR με το μοντέλο συντελεστού ενεργότητας UNIFAC μέσω των κανόνων ανάμειξης UMR και έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε διάφορα συστήματα, πολικά και μη, μεγάλης ασυμμετρίας κτλ., σε μίγματα ψυκτικών μέσων. Για το σκοπό αυτό, προσδιορίστηκαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου με ανάλυση παλινδρόμησης σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού. Για λόγους σύγκρισης εφαρμόστηκε στα ίδια δεδομένα και το προτεινόμενο στη βιβλιογραφία για ψυκτικά ρευστά μοντέλο REFPROP. Τέλος, τα μοντέλα UMR-PRU και REFPROP εφαρμόστηκαν στην προσομοίωση απλού ψυκτικού κύκλου στον εμπορικό προσομοιωτή ASPEN HYSYS χρησιμοποιώντας το πρωτόκολλο Care-Open προκειμένου να καταστεί δυνατό να λάβουν χώρα οι υπολογισμοί στο περιβάλλον του, ενώ συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα με αυτά του μοντέλου REFPROP.

1 Θεωρητικό Μέρος

1.1 Θερμοδυναμική Ισορροπία

Όταν αναφέρεται ο όρος ισορροπία υποδηλώνεται μια κατάσταση η οποία είναι στατική από την άποψη ότι δεν λαμβάνει χώρα καμία μεταβολή όσο αναφορά την κατάσταση του συστήματος στην εξέλιξη του χρόνου. Από θερμοδυναμική σκοπιά, η ισορροπία έχει την έννοια όχι μόνο της απουσίας μεταβολών αλλά και της απουσίας οποιαδήποτε τάσης για αυθόρμητη μεταβολή της κατάστασης του συστήματος. Προκειμένου λοιπόν να προκληθεί οποιαδήποτε αυθόρμητη μεταβολή θα πρέπει εξ' ορισμού να υπάρχει και κάποια κινητήρια δύναμη (δυναμικό) η οποία θα προκαλέσει τη μεταβολή του συστήματος. Συνεπώς, για να μπορεί ένα σύστημα να βρεθεί σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας θα πρέπει να απουσιάζει οποιοδήποτε είδος κινητήριας δύναμης στο εσωτερικό του. Άρα, υπό την προϋπόθεση ότι το σύστημα δεν υφίσταται καμία επίδραση από το περιβάλλον του, η κατάσταση ισορροπίας του θα πρέπει να παραμείνει αμετάβλητη.

Τα είδη ισορροπίας τα οποία υπάρχουν είναι 4: η θερμική, η μηχανική, η χημική και η ισορροπία φάσεων. Όταν ένα σύστημα βρίσκεται σε θερμική ισορροπία σημαίνει ότι η θερμοκρασία είναι η ίδια σε όλη την έκταση του συστήματος. Στην περίπτωση της μηχανικής ισορροπίας η πίεση σε κάθε σημείο του συστήματος παραμένει αμετάβλητη στο χρόνο, παρόλα αυτά η τιμή της μπορεί να αλλάξει από σημείο σε σημείο λόγω της επίδρασης της βαρύτητας. Όσο αναφορά τη χημική ισορροπία ένα σύστημα θεωρείται ότι βρίσκεται σε χημική ισορροπία όταν η χημική σύσταση της ύλης η οποία εμπεριέχεται σε αυτό παραμένει σταθερή με το χρόνο. Με άλλα λόγια σε ένα σύστημα υπό χημική ισορροπία δεν πραγματοποιείται καμία χημική αντίδραση μεταξύ των χημικών ειδών που εμπεριέχονται σε αυτό ή αν πραγματοποιείται κάποια χημική αντίδραση αυτή βρίσκεται σε ισορροπία. Τέλος σχετικά με την ισορροπία φάσεων, ένα σύστημα το οποίο αποτελείται από δύο ή περισσότερες φάσεις βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας φάσεων, στην περίπτωση που η ύλη της κάθε φάσης από τις οποίες αποτελείται είναι και παραμένει σε κατάσταση ισορροπίας. Σε πολυφασικά συστήματα τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία, ο ρυθμός μεταφοράς μάζας ενός ή περισσότερων ουσιών από τη μία φάση σε μία άλλη είναι ο ίδιος το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα το ποσό της ύλης σε κάθε φάση να παραμένει σταθερό.

Τελικά, λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι για να μπορέσει ένα σύστημα να βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας θα πρέπει, αν είναι μονοφασικό, να βρίσκεται ταυτόχρονα σε θερμική, μηχανική και χημική ισορροπία ενώ αν είναι πολυφασικό και σε ισορροπία φάσεων. [51]

1.2 Ισορροπία Φάσεων

Αν θεωρηθεί ένα κλειστό σύστημα το οποίο διαθέτει δύο φάσεις I και II, μια υγρή και μια αέρια αντίστοιχα, και περιέχει η συστατικά τα οποία δεν αντιδρούν χημικά μεταξύ τους, τότε σύμφωνα με τα παραπάνω η ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού -Vapor-Liquid-Equilibrium (VLE)- ορίζεται ως η κατάσταση κατά την οποία δεν παρατηρείται σε μακροσκοπικό επίπεδο μεταφορά μάζας από τη μία φάση στην άλλη καθώς θα βρίσκονται υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Για ένα κλειστό σύστημα λοιπόν υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση και για μία αντιστρεπτή μεταβολή προκύπτει ότι όσο το σύστημα πλησιάζει στην ισορροπία, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συστήματος μειώνεται συνεχώς μέχρι τη στιγμή που θα λάβει την ελάχιστη τιμή της όπου και πλέον καμία άλλη περαιτέρω μεταβολή δε θα είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί οπότε και το σύστημα θα φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας. Επιπροσθέτως, τόσο για την υγρή όσο και για την αέρια φάση σε συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας θα ισχύει για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συστήματος ότι:

$$dG = \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad [1]$$

όπου μ_i είναι το χημικό δυναμικό του συστατικού i και N_i είναι τα mol του συστατικού i , στο μίγμα. Δεδομένου ότι κατά την ισορροπία η ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συστήματος γίνεται ελάχιστη, αυτό σημαίνει σε μαθηματικούς όρους ότι $dG=0$. Συνεπώς, προκύπτει η ισότητα των χημικών δυναμικών στις δύο φάσεις για κάθε συστατικό το οποίο περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\mu(I)_i = \mu(II)_i \quad [2]$$

όπου $\mu(I)_i$ είναι το χημικό δυναμικό του συστατικού i στη φάση I και $\mu(II)_i$ το χημικό δυναμικό του συστατικού i στη φάση II. Εν συνεχεία έχει αποδειχθεί ότι το χημικό δυναμικό μ_i ενός συστατικού i σε ένα ομογενές μίγμα συνδέεται με της τάση διαφυγής \hat{f}_i του συστατικού σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$d\mu_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad [3]$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση για σταθερή θερμοκρασία και πίεση και αξιοποιώντας την σχέση ισότητας των χημικών δυναμικών σε κάθε φάση στην ισορροπία προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση για την ισορροπία φάσεων:

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} \quad [4]$$

δηλαδή ότι στην ισορροπία η τάση διαφυγής του συστατικού i στη φάση I είναι ίση με την τάση διαφυγής του συστατικού i στη φάση II. [52]

1.3 Κυβικές καταστατικές εξισώσεις

Οι καταστατικές εξισώσεις -KE- (Equations of State-EoS) είναι εξισώσεις που συσχετίζουν τη θερμοδυναμική κατάσταση μεταβλητών θερμοκρασίας (T), πίεσης (P), μοριακού όγκου (v) και σύστασης (x_i). Οι KE εφαρμόζονται τόσο στην ατμώδη όσο και στην υγρή φάση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό όλων των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων με τη χρήση απλών εξισώσεων. Η ικανότητά τους να περιγράφουν πολύ διαφορετικά μίγματα που κυμαίνονται από ελαφρά υπερκρίσιμα αέρια έως βαριά υγρά, η εφαρμογή τους σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων, η χρήση τους στον υπολογισμό όλων των τύπων ισορροπίας ρευστού- ρευστού μεταξύ δύο ή περισσότερων φάσεων καθώς και η ικανότητα υπολογισμού των ιδιοτήτων των ρευστών, τις καθιστά πολύτιμα επιστημονικά εργαλεία.[50]

Οι καταστατικές εξισώσεις είναι μαθηματικά εκφρασμένες με τέτοιο τρόπο ώστε μέσω της δομής τους να μπορεί να εκφραστεί η επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων. Έτσι λοιπόν μια καταστατική εξίσωση μπορεί να γραφτεί στη μορφή:

$$P = P_R + P_A \quad [5]$$

όπου P_R και P_A είναι ο απωστικός και ο ελκτικός όρος αντίστοιχα. Είναι αναμενόμενο ο όρος των απωστικών δυνάμεων να έχει θετική συνεισφορά στη συνολική πίεση ($P_R > 0$) και ο όρος των ελκτικών δυνάμεων αρνητική συνεισφορά ($P_A < 0$). [52]

Η πρώτη κυβική καταστατική εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει την ισορροπία ατμού-υγρού (VLE) και τα κρίσιμα φαινόμενα ήταν η καταστατική εξίσωση van der Waals (vdW) το 1873. Λόγω της απλότητάς της, η vdW EoS μπορεί να παρέχει μόνο ποιοτική περιγραφή των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των πραγματικών ρευστών. Πολλές τροποποιήσεις αυτής της KE είχαν ως αποτέλεσμα μια μεγάλη οικογένεια KE, κυβικές ως προς τον όγκο, η οποία μπορεί να γραφτεί στην ακόλουθη γενική μορφή:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T)}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)} \quad [6]$$

όπου P είναι πίεση, T είναι θερμοκρασία, v είναι ο γραμμομοριακός όγκος, R είναι η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων, δ_1 και δ_2 είναι ειδικές σταθερές συγκεκριμένες για κάθε KE. Επίσης $\alpha(T)$ είναι η ενεργειακή παράμετρος που αντιστοιχεί στις δυνάμεις διασποράς και b η απωστική παράμετρος, που αντιπροσωπεύει την απώθηση μεταξύ των μορίων όταν πλησιάζουν μεταξύ τους σε μοριακό επίπεδο.

Μία από τις πιο γνωστές κυβικές καταστατικές εξισώσεις καθώς και αυτή που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία είναι η KE Peng-Robinson (PR) [52] η οποία ακολουθεί τον γενικό φορμαλισμό της Εξ. 6 και έχει τα παρακάτω ειδικά χαρακτηριστικά:

$$\delta_1 = 1 + \sqrt{2} \quad , \quad \delta_2 = 1 - \sqrt{2} \quad [7]$$

$$a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad [8]$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad [9]$$

όπου R είναι η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων, T_c η κρίσιμη θερμοκρασία και P_c η κρίσιμη πίεση. Οι παραπάνω εκφράσεις για τις παραμέτρους a_c και b , που τις δίνουν σαν συνάρτηση των κρίσιμων ιδιοτήτων του ρευστού προκύπτουν θέτοντας τις μερικές παραγώγους $\frac{\partial P}{\partial v}$ και $\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}$ ίσες με το μηδέν στο κρίσιμο σημείο. [50]

Η παράμετρος $a(T)$ αποτελεί μία έκφραση η οποία συνήθως εξαρτάται από τον ακεντρικό παράγοντα ω και αναλύεται περαιτέρω στη συνέχεια.

Όσο αφορά τους υπολογισμούς σε μίγματα με χρήση καταστατικών εξισώσεων, απαιτείται η χρήση κάποιων κανόνων ανάμειξης και συνδυασμού για τον υπολογισμό των παραμέτρων της καταστατικής για τα μίγματα. Στην περίπτωση των κυβικών καταστατικών εξισώσεων, οι πιο συνηθισμένοι είναι οι κανόνες ανάμειξης Van der Waals τους ενός ρευστού [52]:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad [10]$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad [11]$$

με

$$a_{ii} = a_{c_i} \alpha_i \quad [12]$$

$$b_{ii} = b_i \quad [13]$$

Συνήθως όσο αφορά τις παραμέτρους a_{ij} και b_{ij} γίνεται χρήση των ακόλουθων κανόνων συνδυασμού:

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} \quad [14]$$

Και

$$b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \quad [15]$$

Σε αυτό το σημείο σημειώνεται ότι η καταστατική εξίσωση PR είναι μια κυβική ΚΕ η οποία αποτελεί μια αναλυτική έκφραση της Αρχής Αντιστοίχων Καταστάσεων με τρεις παραμέτρους. Αυτό φαίνεται εύκολα αν εκφραστεί ως ένα πολυώνυμο του συντελεστή συμπίεστικότητας z , που έχει την ακόλουθη μορφή:

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 2B - 3B^2)z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad [16]$$

με

$$z = \frac{Pv}{RT} \quad [17]$$

$$A = \frac{a_c \alpha(T)P}{R^2 T^2} \quad [18]$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad [19]$$

Όπως είναι φανερό η έκφραση που προκύπτει είναι της μορφής $z = f(T_c, P_c, \omega)$ συνεπώς εξαρτάται μόνο από τις κρίσιμες ιδιότητες του ρευστού καθώς και τον ακεντρικό παράγοντα, άρα ικανοποιείται η Αρχή Αντιστοίχων Καταστάσεων τριών παραμέτρων. [52]

1.3.1 Υπολογισμός ισορροπίας φάσεων με την PR

Προκειμένου να επιτευχθεί ο υπολογισμός της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού σε καθαρές ουσίες χρησιμοποιώντας την PR συνδυάζεται η έκφραση της PR στη μορφή $z = f(T_c, P_c, \omega)$ μαζί με την εξίσωση των τάσεων διαφυγής που ισχύει στην ισορροπία και προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$\ln \varphi = (z - 1) - \ln(z - B) - \left(\frac{A}{(\delta_1 - \delta_2)B} \right) \ln \left(\frac{z + \delta_1 B}{z + \delta_2 B} \right) \quad [20]$$

με

$$\varphi = \frac{f}{P} \quad [21]$$

Όπου φ είναι ο συντελεστής τάσης διαφυγής.

Όσο αφορά τα μίγματα ουσιών οι Εξ. 20 και 21 μεταβάλλονται με τον εξής τρόπο:

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{B_i}{B} (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{B} \left(\frac{2 \sum_j x_j A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right) \quad [22]$$

με

$$A = \frac{\alpha P}{(RT)^2} \quad [23]$$

$$A_{ij} = \frac{\alpha_{ij} P}{(RT)^2} \quad [24]$$

$$B_i = \frac{b_i P}{RT} \quad [25]$$

$$B = \frac{b P}{RT} \quad [26]$$

και το συντελεστή τάσης διαφυγής να δίνεται από την σχέση:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad [27]$$

όπου x_i το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i .

1.4 Έκφραση ενεργειακής παραμέτρου καταστατικής εξίσωσης

1.4.1 Έκφραση Soave

Η χρήση διαφορετικών συναρτήσεων για τον υπολογισμό της παραμέτρου $a(T)$ του ελκτικού όρου της καταστατικής εξίσωσης είναι γνωστό ότι βελτιώνει την πρόβλεψη της τάσης ατμών των καθαρών συστατικών. Ο πιο κοινός φορμαλισμός των συναρτήσεων $a(T)$ είναι πολυωνυμικού ή εκθετικού τύπου. Η συνήθης πρακτική με τις διάφορες συναρτήσεις για το $a(T)$ είναι η παραμετροποίηση τους από υποκρίσιμες ιδιότητες (συνήθως τάση ατμών) και η προεκβολή τους στην υπερκρίσιμη περιοχή. Ωστόσο, σε μια προσπάθεια ακριβούς περιγραφής τόσο των υποκρίσιμων όσο και των υπερκρίσιμων περιοχών, είναι σύνηθες να χρησιμοποιούνται διαφορετικές προσεγγίσεις για κάθε περιοχή. Αυτό συνεπάγεται είτε τη χρήση διαφορετικών συναρτήσεων $a(T)$ είτε διαφορετικών σχημάτων παραμετροποίησης για υποκρίσιμες και υπερκρίσιμες θερμοκρασίες. Οι συναρτήσεις $a(T)$ συνήθως γενικεύονται με τη χρήση του ακεντρικού παράγοντα. [50]

Παράδειγμα η έκφραση του Soave[52] για τη συγκεκριμένη παράμετρο είναι η εξής:

$$a(T) = \left(1 + m(1 - \sqrt{T_r})\right)^2 \quad [28]$$

με

$$m = d_0 + d_1\omega + d_2\omega^2 \quad [29]$$

όπου T_r είναι η ανηγμένη θερμοκρασία ως προς το κρίσιμο σημείο, ω είναι ο ακεντρικός παράγοντας και d_0, d_1 και d_2 είναι τιμές οι οποίες εξαρτώνται από την καταστατική εξίσωση η οποία χρησιμοποιείται.

1.4.2 Έκφραση Mathias-Copeman

Μία ακόμα πολυωνυμική έκφραση που χρησιμοποιείται για το $a(T)$ και η οποία υιοθετήθηκε και στην παρούσα εργασία είναι αυτή των Mathias-Copeman και χρησιμοποιείται διότι περιέχει τρεις προσαρμόσιμες παραμέτρους οι οποίες μπορούν να προσαρμοστούν σε πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών. [50]:

$$\alpha(T) = [1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3]^2, \quad T_r \leq 1 \quad [30]$$

$$\alpha(T) = [1 + c_1(1 - \sqrt{T_r})]^2, \quad T_r > 1 \quad [31]$$

Όπου c_1, c_2 και c_3 είναι παράμετροι οι οποίες προσαρμόζονται σε πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών καθαρών συστατικών. [50]

1.5 EoS/G^E Μοντέλα

Προκειμένου να γίνει αποτελεσματική εφαρμογή των καταστατικών εξισώσεων οι οποίες περιγράφηκαν παραπάνω, στον υπολογισμό των διαφόρων ιδιοτήτων των μιγμάτων, δημιουργήθηκε η ανάγκη για χρήση διαφόρων κανόνων ανάμιξης για τον υπολογισμό των παραμέτρων a και b της καταστατικής εξίσωσης για το μίγμα χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες παραμέτρους των καθαρών συστατικών. Οι πιο συνηθισμένοι κανόνες ανάμιξης είναι οι κανόνες ανάμιξης van der Waals του ενός ρευστού (vdW-1f), οι οποίοι όμως δίνουν ακριβή αποτελέσματα κυρίως σε υπολογισμούς που αφορούν μη-πολικά ή ελαφρώς πολικά μίγματα. Για αυτό το λόγο δημιουργήθηκε η ιδέα για την ανάπτυξη νέων κανόνων ανάμιξης μέσα από το συνδυασμό των

καταστατικών εξισώσεων (EoS) μαζί με μοντέλα περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs (G^E), όπως για παράδειγμα τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας UNIFAC, NRTL, UNIQUAC κ.λπ. [52]. Η ιδέα αυτή εκφράζεται μαθηματικά με την εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs όπως αυτή υπολογίζεται από μία καταστατική εξίσωση με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs όπως αυτή υπολογίζεται από ένα μοντέλο συντελεστή ενεργότητας σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και σύστασης. Ο νέος κανόνας ανάμιξης προκύπτει από τον υπολογισμό της παραμέτρου a του ελκτικού όρου της καταστατικής εξίσωσης από την λύση της εξίσωσης:

$$G_{EoS}^E(x_i, T, P^{ref}) = G_M^E(x_i, T, P) \quad [32]$$

όπου G_{EoS}^E είναι η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs η οποία έχει υπολογιστεί μέσω της καταστατικής εξίσωσης και G_M^E η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs η οποία έχει υπολογιστεί μέσω ενός μοντέλου συντελεστή ενεργότητας. [53]

1.6 Κανόνες Ανάμιξης-Universal Mixing Rules (UMR)

Το μοντέλο UMR-PRU, που προτάθηκε αρχικά από τους Voutsas et al. , ανήκει στην τάξη των μοντέλων EoS/ G^E και συνδυάζουν την κυβική καταστατική εξίσωση PR με την Original UNIFAC [50], μέσω των Universal Mixing Rules (UMR), εξ ου και η συντομογραφία UMR-PRU. Οι κανόνες ανάμιξης UMR είναι τροποποιήσεις του κανόνα ανάμιξης MHV1 [50] σε μηδενική πίεση αναφοράς και παρουσιάζονται παρακάτω:

$$\frac{a}{bRT} = \frac{1}{A} \frac{G_{AC}^{E,SG} + G_{AC}^{E,res}}{RT} + \sum_i x_i \frac{a_i}{RTb_i} \quad [33]$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad [34]$$

με

$$b_{ij}^{1/2} = \frac{b_i^{1/2} + b_j^{1/2}}{2} \quad [35]$$

όπου, x_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στο μίγμα, a είναι η ελκτική παράμετρος της καταστατικής εξίσωσης, b η απωστική παράμετρος της καταστατικής εξίσωσης, R η παγκόσμια σταθερά ιδανικού αερίου, T η απόλυτη θερμοκρασία, A μια ειδική σταθερά της καταστατικής εξίσωσης ($A = -0,53$ για την PR), $G_{AC}^{E,SG}$, $G_{AC}^{E,res}$ είναι ο όρος Staverman-Guggenheim από τον

συνδυαστικό όρο και ο υπολειμματικός όρος της Original UNIFAC, αντίστοιχα. Ο όρος Staverman-Guggenheim της Original UNIFAC υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης:

$$\frac{G_{AC}^{E,SG}}{RT} = 5 \sum_{i=1}^{NC} x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} \quad [36]$$

όπου x_i είναι το μοριακό κλάσμα, θ_i είναι το κλάσμα επιφάνειας, φ_i το κλάσμα τμήματος του συστατικού i και NC είναι ο αριθμός των συστατικών στο μίγμα με:

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{NC} x_j r_j} \quad [37]$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{NC} x_j q_j} \quad [38]$$

όπου x_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα της ένωσης i , r_i είναι η σχετική παράμετρος μεγέθους και q_i η σχετική παράμετρος επιφάνειας τα οποία υπολογίζονται από το άθροισμα των αντίστοιχων τιμών των ομάδων από τις οποίες αποτελείται το κάθε μόριο:

$$r_i = \sum_{k=1}^{NG} v_k^i R_k \quad [39]$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{NG} v_k^i Q_k \quad [40]$$

όπου v_k^i είναι ο αριθμός ομάδων του είδους k στο μόριο i , οι R_k και Q_k είναι ο όγκος vdW και η παράμετρος επιφάνειας της ομάδας k και το NG είναι ο αριθμός των ομάδων στο μόριο i .

Ο υπολειμματικός όρος της Original UNIFAC υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης:

$$\frac{G_{AC}^{E,res}}{RT} = \sum_{i=1}^{NC} x_i v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad [41]$$

όπου x_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα της ένωσης i , v_k^i είναι ο αριθμός ομάδων του είδους k στο μόριο i , Γ_k είναι ο υπολειμματικός συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k στο διάλυμα και Γ_k^i είναι ο

υπολειμματικός συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k στο καθαρό συστατικό i. Και οι δύο αυτοί όροι υπολογίζονται μέσω της εξίσωσης:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{NG} \theta_{mk} \Psi_{mk} \right) - \left(\sum_{m=1}^{NG} \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_{n=1}^{NG} \theta_n \Psi_{nm}} \right) \right] \quad [42]$$

Για την ομάδα m:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^{NG} Q_n X_n} \quad [43]$$

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^{NC} v_m^j x_j}{\sum_{j=1}^{NC} \sum_{n=1}^{NG} v_n^j x_j} \quad [44]$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left[- \frac{A_{nm} + B_{nm}(T - 298.15) + C_{nm}(T - 298.15)^2}{T} \right] \quad [45]$$

όπου n, m και k είναι ομάδες, και i, j συστατικά, Ψ_{nm} είναι οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης της UNIFAC και A_{nm} , B_{nm} και C_{nm} είναι οι παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες που δίνουν τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του Ψ_{nm} . [50]

1.7 REFPROP

1.7.1 Γενικά στοιχεία

Το REFPROP είναι ένα αρκτικόλεξο για το REFerence liquid PROPerTies. Το συγκεκριμένο μοντέλο, που αναπτύχθηκε από το Εθνικό Ινστιτούτο Προτύπων και Τεχνολογίας (NIST), παρέχει θερμοδυναμικές και μεταφορικές ιδιότητες ρευστών σημαντικών για τη βιομηχανία καθώς και των μιγμάτων τους με έμφαση στα ψυκτικά και τους υδρογονάνθρακες, και ειδικότερα στα συστήματα φυσικού αερίου. Το REFPROP χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό θερμοδυναμικών ιδιοτήτων χρησιμοποιώντας καταστατικές εξισώσεις. Αυτή η προσέγγιση εξασφαλίζει θερμοδυναμική συνοχή και επιτρέπει

υπολογισμούς σε όλες τις συνθήκες. Άλλες προσεγγίσεις, όπως ο συνδυασμός ενός μοντέλου για την ατμώδη φάση με εξισώσεις τάσης ατμών και πυκνότητας υγρού ενδέχεται να μην εφαρμόζονται στις υπερκρίσιμες περιοχές καθώς και σε αυτές του συμπιεστού υγρού διότι δεν δίνουν πάντα αξιόπιστα αποτελέσματα για παράγωγες ιδιότητες όπως η θερμοχωρητικότητα και η ταχύτητα του ήχου.

1.7.2 Καθαρά συστατικά

Τρία μοντέλα χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των καθαρών συστατικών, ανάλογα με τη διαθεσιμότητα δεδομένων. Το πρώτο είναι η τροποποιημένη καταστατική εξίσωση Benedict-Webb-Rubin (MBWR). Αυτό το μοντέλο προτάθηκε για πρώτη φορά από τους Jacobsen και Stewart (1973) και έχει εφαρμοστεί σε μια μεγάλη ποικιλία ρευστών, συμπεριλαμβανομένων των υδρογονανθράκων, των κρυογονικών ρευστών και των ψυκτικών. Είναι ικανό να αναπαραστήσει με ακρίβεια τις ιδιότητες ενός ρευστού σε μεγάλα εύρη θερμοκρασίας, πίεσης και πυκνότητας. Η εξίσωση MBWR είναι η βάση για το τρέχον διεθνές πρότυπο για τις ιδιότητες του R123 (Younglove και McLinden, 1994).

Η εξίσωση MBWR εκφράζει την πίεση ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της γραμμομοριακής πυκνότητας και έχει τη μορφή,

$$P = \sum_{n=1}^9 \alpha_n \rho^n + \exp \left[\left(\rho / \rho^{crit} \right)^2 \right] \sum_{n=10}^{15} \alpha_n \rho^{2n-17} \quad [46]$$

όπου οι α_i είναι απλές συναρτήσεις της θερμοκρασίας που τελικά περιλαμβάνουν 32 ρυθμιζόμενες παραμέτρους.

Για μια πλήρη περιγραφή των ενεργειακών ποσοτήτων (ενθαλπία, εντροπία, κ.λπ.), η εξίσωση MBWR συνδυάζεται με μια έκφραση για τη γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα ιδανικού αερίου, δηλαδή ατμών στο όριο της μηδενικής πίεσης. Η συγκεκριμένη έκφραση παρουσιάζεται παρακάτω:

$$C_p^{id} = \sum_i c_i T^b + \sum_k \frac{u_k^2 \exp(u_k)}{[\exp(u_k) - 1]^2} \quad [47]$$

με

$$u_k = \frac{c_k}{T} \quad [48]$$

Όλες οι θερμοδυναμικές ιδιότητες μπορούν να υπολογιστούν από τις Εξ. (46-48), όπως περιγράφεται λεπτομερώς από τους Younglove και McLinden (1994).

Η δεύτερη καταστατική εξίσωση υψηλής ακρίβειας για τα καθαρά ρευστά εκφράζεται με όρους ανηγμένης γραμμομοριακής ελεύθερης ενέργειας Helmholtz (A):

$$a = \frac{A}{RT} = a^{id} + a^r = \ln \delta + \sum_i \alpha_i \tau^{t_i} + \sum_k \alpha_k \tau^{t_k} \delta^{d_k} \exp(-\gamma \delta^{l_k}) \quad [49]$$

όπου οι δύο πρώτοι όροι στη δεξιά πλευρά της Εξ. 49 συνιστούν την συνεισφορά του ιδανικού αερίου a^{id} . Είναι ανάλογες με τον συνδυασμό του όρου a_1 στην καταστατική εξίσωση MBWR ($a_1 = RT$) και της θερμοχωρητικότητας του ιδανικού αερίου (Εξ. 47 και 48).

Το δεύτερο άθροισμα είναι η υπολειμματική, του πραγματικού ρευστού, συνεισφορά a^r . Η θερμοκρασία και η πυκνότητα εκφράζονται με τη χρήση αδιάστατων μεταβλητών $\tau = T^*/T$ και $\delta = \rho/\rho^*$, όπου τα T^* και ρ^* είναι παράμετροι που είναι συχνά, αλλά όχι πάντα, ίσες με τις κρίσιμες παραμέτρους. Τα α_i και α_k είναι αριθμητικοί συντελεστές προσαρμοσμένοι σε πειραματικά δεδομένα και οι εκθέτες t_i , t_k και d_k καθορίζονται συνήθως από έναν αλγόριθμο επιλογής που ξεκινά με μια πληθώρα όρων. Η παράμετρος γ είναι ίση με μηδέν για όρους με $l_k=0$ και είναι ίσο με 1 για όρους με $l_k \neq 0$.

Αυτό το μοντέλο μερικές φορές ονομάζεται και «θεμελιώδης εξίσωση» (“fundamental equation”) επειδή δίνει μια πλήρη περιγραφή των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, όπως συζητήθηκε από τους Tillner-Roth και Baehr (1994). Παρόλα αυτά η καταστατική εξίσωση MBWR σε συνδυασμό με μια εξίσωση C_p^{id} είναι εντελώς ισοδύναμη.

Το τρίτο μοντέλο για καθαρά ρευστά είναι το μοντέλο των εκτεταμένων αντίστοιχων καταστάσεων ECS (extended corresponding states) των Huber και Ely (1994). Χρησιμοποιείται για ρευστά με περιορισμένα πειραματικά δεδομένα. Οι απλές αντίστοιχες καταστάσεις βασίζονται στην υπόθεση ότι διαφορετικά ρευστά υπακούν, σε ανηγμένους όρους, στον ίδιο νόμο περί διαμοριακών δυνάμεων. Αυτή η υπόθεση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι, με την κατάλληλη κλιμάκωση της θερμοκρασίας και της πυκνότητας, οι ανηγμένες υπολειπόμενες ενέργειες Helmholtz και οι συντελεστές συμπιεστότητας ($Z = p / RT\rho$) του άγνωστου ρευστού "j" και ενός ρευστού αναφοράς "0" (για το οποίο μια καταστατική εξίσωση είναι διαθέσιμη) είναι ίσες. Έτσι έχουμε τις παρακάτω σχέσεις:

$$a_j^r(T_j, \rho_j) = a_0^r(T_0, \rho_0) \quad [50]$$

Και

$$Z_j(T_j, \rho_j) = Z_0(T_0, \rho_0) \quad [51]$$

Όταν συνδυάζεται με μια έκφραση για τη θερμοχωρητικότητα ιδανικού αερίου (όπως οι Εξ. 47 και 48), μπορούν να υπολογιστούν όλες οι άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες. Το ρευστό αναφοράς υπολογίζεται σε μια «συμβατική» θερμοκρασία και πυκνότητα οι οποίες δίνονται παρακάτω:

$$T_0 = \frac{T_j}{f_j} = T_j \frac{T_0^{crit}}{T_j^{crit} \theta(T)} \quad [52]$$

Και

$$\rho_0 = \rho_j h_j = \rho_j \frac{\rho_0^{crit}}{\rho_j^{crit}} \varphi(T) \quad [53]$$

όπου οι πολλαπλασιαστές $1/f_j$ και h_j ονομάζονται αναγωγικοί λόγοι. Οι απλές αντίστοιχες καταστάσεις αναπτύχθηκαν για σφαιρικά συμμετρικά μόρια, για τα οποία οι αναγωγικοί λόγοι είναι απλοί λόγοι των κρίσιμων παραμέτρων. Το μοντέλο ECS επεκτείνει τη μέθοδο σε άλλους τύπους μορίων με την εισαγωγή των «παραγόντων σχήματος» θ και φ . Αυτοί οι παράγοντες σχήματος θεωρούνται ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας και της πυκνότητας. Οι παράγοντες σχήματος αυτοί προσαρμόζονται σε πειραματικά δεδομένα, συνήθως τάσης ατμών και πυκνότητας κορεσμένων υγρών. Το ρευστό αναφοράς επιλέγεται για να παρέχει την καλύτερη δυνατή προσαρμογή των δεδομένων και συνήθως είναι χημικά παρόμοιο με το εξεταζόμενο ρευστό.

1.7.3 Μίγματα συστατικών

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των μιγμάτων υπολογίζονται με ένα νέο μοντέλο που αναπτύχθηκε, σε ελαφρώς διαφορετικές μορφές, ανεξάρτητα από τους Tillner-Roth (1993) και Lemmon (1996, 1999). Εφαρμόζει κανόνες ανάμιξης στην ενέργεια Helmholtz των συστατικών του μίγματος:

$$a_{mix} = \sum_{j=1}^n [x_j (a_j^{id} + a_j^r) + x_j \ln x_j] + \sum_{p=1}^{n-1} \sum_{q=p+1}^n x_p x_q F_{pq} a_{pq}^{excess} \quad [54]$$

Αυτός ο κανόνας ανάμειξης μπορεί να εφαρμοστεί απευθείας στην εξίσωση κατάστασης Helmholtz. Η εφαρμογή στην καταστατική εξίσωση MBWR και στην έκφραση της θερμοχωρητικότητας του ιδανικού αερίου που χρησιμοποιείται με τα μοντέλα MBWR και ECS απαιτεί ορισμένους μετασχηματισμούς:

$$a^r = \frac{1}{RT} \int_V^\infty (P - RT\rho) dV \quad [55]$$

$$a^{id} = \frac{h_{ref}}{RT} - \frac{S_{ref}}{R} - 1 + \ln \left(\frac{T\rho}{T_{ref}\rho_{ref}} \right) + \frac{1}{RT} \int_{T_{ref}}^T C_p^{id} dT - \frac{1}{R} \int_{T_{ref}}^T \frac{C_p^{id}}{T} dT \quad [56]$$

όπου h_{ref} και S_{ref} είναι μια αυθαίρετη ενθαλπία και εντροπία αναφοράς στην κατάσταση αναφοράς που καθορίζεται από τα T_{ref} και ρ_{ref} .

Το πρώτο άθροισμα στην Εξ. (43) αντιπροσωπεύει την ιδανική λύση. Αποτελείται από όρους ιδανικού αερίου (εκθέτης 'id') και υπολειμματικούς όρους ή όρους πραγματικού ρευστού (εκθέτης 'r') για καθένα από τα καθαρά ρευστά στο μείγμα των n συστατικών. Οι όροι $x_j^* \ln x_j$ προκύπτουν από την εντροπία ανάμειξης ιδανικών αερίων όπου x_j είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού j . Το διπλό άθροισμα αντιπροσωπεύει την περίσσεια ελεύθερης ενέργειας. Τα F_{pq} είναι παράμετροι γενίκευσης που συσχετίζουν τη συμπεριφορά ενός δυαδικού ζεύγους με ένα άλλο. Το F_{pq} πολλαπλασιάζει τους όρους a_{pq}^{excess} , οι οποίοι είναι εμπειρικές συναρτήσεις προσαρμοσμένες σε πειραματικά δεδομένα δυαδικών μιγμάτων. Οι συναρτήσεις a^r και a_{pq}^{excess} στις Εξ. (54 και 55) δεν υπολογίζονται στη θερμοκρασία και την πυκνότητα του μίγματος T_{mix} και ρ_{mix} αλλά σε μια ανηγμένη θερμοκρασία και πυκνότητα τ και δ αντίστοιχα. Αυτά τ και δ είναι έχουν παρόμοια λογική με τη συμβατική θερμοκρασία και πυκνότητα της μεθόδου ECS και αποτελούν βασική καινοτομία σε αυτό το μοντέλο. Οι κανόνες ανάμειξης για τις ανηγμένες παραμέτρους που χρησιμοποιούνται στο REFPROP είναι:

$$\tau = \frac{T^*}{T_{mix}} \quad \text{με} \quad T^* = \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n k_{T,pq} x_p x_q \frac{1}{2} (T_p^{crit} + T_q^{crit}) \quad [57]$$

και

$$\delta = \frac{\rho_{mix}}{\rho^*} \quad \text{με} \quad \frac{1}{\rho^*} = \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n k_{V,pq} x_p x_q \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho_p^{crit}} + \frac{1}{\rho_q^{crit}} \right) \quad [58]$$

Χρησιμοποιούνται επίσης ισοδύναμες μορφές που συνδυάζουν το $k_{T,pq}$ με τις κρίσιμες θερμοκρασίες και το $k_{V,pq}$ με τις κρίσιμες πυκνότητες:

$$\frac{1}{\rho^*} = \sum_{p=1}^n x_p \frac{1}{\rho_p^{crit}} + \sum_{p=1}^{n-1} \sum_{q=p+1}^n \xi_{pq} x_p x_q \quad [59]$$

Και

$$T^* = \sum_{p=1}^n x_p T_p^{crit} + \sum_{p=1}^{n-1} \sum_{q=p+1}^n \zeta_{pq} x_p^{\beta_{pq}} x_q \quad [60]$$

Μόνο εάν τα δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού (VLE) είναι περιορισμένα, ο όρος a_{pq}^{excess} θεωρείται μηδέν και μόνο οι παράμετροι $k_{T,pq}$ ή/και $k_{V,pq}$ προσαρμόζονται σε πειραματικά δεδομένα. Η παράμετρος $k_{T,pq}$ συνδέεται στενότερα με τις πιέσεις σημείου φυσαλίδας και είναι απαραίτητη για την αναπαραγωγή της αζεotropicής συμπεριφοράς. Η παράμετρος $k_{V,pq}$ σχετίζεται με τις μεταβολές όγκου κατά την ανάμιξη. (Τριαδικά και υψηλότερης τάξης μίγματα μοντελοποιούνται με βάση τα συστατικά τους). Εάν εκτεταμένα δεδομένα, συμπεριλαμβανομένης της μονοφασικής πίεσης, όγκου και θερμοκρασίας (PVT) και δεδομένα θερμοχωρητικότητας, είναι διαθέσιμα, μπορεί να προσδιοριστεί η συνάρτηση a_{pq}^{excess} . Η παράμετρος F_{pq} χρησιμοποιείται (μόνη της ή σε συνδυασμό με τις παραμέτρους $k_{T,pq}$ και $k_{V,pq}$) για τη γενίκευση της λεπτομερούς συμπεριφοράς μίγματος που περιγράφεται από τη συνάρτηση a_{pq}^{excess} σε άλλα, παρόμοια, δυαδικά ζεύγη. Ο Lemmon (1996) έχει αναπτύξει μια συνάρτηση a_{pq}^{excess} βασισμένη σε δεδομένα για 28 δυαδικά ζεύγη υδρογονανθράκων, ανόργανων συστατικών και υδροφθορανθράκων.

Το συγκεκριμένο μοντέλο παρέχει πολλά πλεονεκτήματα. Εφαρμόζοντας κανόνες ανάμιξης στην ενέργεια Helmholtz των συστατικών του μίγματος, επιτρέπει τη χρήση καταστατικών εξισώσεων υψηλής ακρίβειας για τα συστατικά και οι ιδιότητες του μίγματος ανάγονται ακριβώς στα καθαρά συστατικά καθώς η σύσταση πλησιάζει ένα γραμμομοριακό κλάσμα πολύ κοντά στη μονάδα. Επίσης διαφορετικά συστατικά σε ένα μίγμα μπορούν να μοντελοποιηθούν με διαφορετικές μορφές. Για παράδειγμα, μια εξίσωση MBWR μπορεί να χρησιμοποιηθεί μαζί με μια καταστατική εξίσωση

Helmholtz. Εάν τα συστατικά μοντελοποιηθούν με τη μέθοδο ECS, προσθέεται η ικανότητα αυτού του μοντέλου να επιτρέπει τη χρήση διαφορετικού ρευστού αναφοράς για κάθε συστατικό. Το μίγμα μοντελοποιείται με θεμελιώδη τρόπο, και έτσι η συνάρτηση απόκλισης έχει γενικά μια σχετικά μικρή συνεισφορά στη συνολική ενέργεια Helmholtz για τα περισσότερα μίγματα ψυκτικών. Η μεγάλη ευελιξία των ρυθμιζόμενων παραμέτρων σε αυτό το μοντέλο επιτρέπει την ακριβή αναπαράσταση μιας μεγάλης ποικιλίας μιγμάτων, πάντα βέβαια υπό την προϋπόθεση ότι υπάρχουν επαρκή πειραματικά δεδομένα.[54]

Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με το μοντέλο REFPROP και τις κρίσιμες παραμέτρους που χρησιμοποιεί δίνονται στο Παράρτημα Γ.

2 Βάση Δεδομένων

2.1 Ομάδες της UNIFAC

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως το μοντέλο UMR-PRU χρησιμοποιεί και το μοντέλο πρόρρησης συντελεστή ενεργότητας της UNIFAC το οποίο με τη σειρά του χωρίζει τα μόρια σε χαρακτηριστικές ομάδες (groups) προκειμένου να μπορέσει να υπολογίσει τον συντελεστή ενεργότητας. Σε πρώτη φάση γίνεται προσπάθεια κατηγοριοποίησης των ουσιών με βάση τις ομάδες της UNIFAC που διαθέτει το κάθε μόριο. Αρχικά, έγινε προσπάθεια προκειμένου η κατηγοριοποίηση αυτή να γίνει με βάση το εγχειρίδιο της UNIFAC [55] που περιέχει μια πληθώρα ομάδων και τις αντίστοιχες παραμέτρους αλληλεπίδρασης. Καθώς όμως οι ομάδες που απαρτίζουν τα μόρια των περισσότερων ψυκτικών που μελετώνται στην παρούσα εργασία δεν περιέχονται στο παραπάνω εγχειρίδιο πραγματοποιήθηκε ο χωρισμός των μορίων σε νέα groups της UNIFAC και υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο UMR-PRU.

Στη συνέχεια δίνονται τα καθαρά συστατικά τα οποία μελετώνται στην παρούσα εργασία :

Πίνακας 2.1: Πίνακας καθαρών συστατικών

Συστατικά
n-butane ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
isobutane ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
R-143a(CF_3CH_3)
R-125(CF_3CHF_2)
R-134a($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$)
R-32(CH_2F_2)
DME(CH_3OCH_3)
R-1234yf ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$)

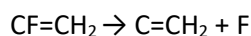
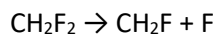
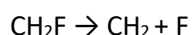
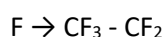
Παρατηρείται ότι τα δύο πρώτα συστατικά είναι υδρογονάνθρακες, (κανονικό βουτάνιο και ισοβουτάνιο). Επιπλέον υπάρχει ο διμεθυλαιθέρας (DME), ενώ τα υπόλοιπα συστατικά είναι υδροφθοράνθρακες (HFCs), με το τελευταίο συστατικό (R1234yf) να ανήκει συγκεκριμένα στην κατηγορία των υδροφθοροολεφινών (HFOs).

Οι ομάδες που προέκυψαν από τον χωρισμό των παραπάνω ψυκτικών μέσων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2. Με εξαίρεση τις δύο πρώτες ομάδες που υπήρχαν ήδη στο εγχειρίδιο της UNIFAC, οι υπόλοιπες δημιουργήθηκαν για τις ανάγκες της εργασίας αυτής.

Πίνακας 2.2: Ομάδες της UNIFAC που χρησιμοποιήθηκαν

Αριθμός ομάδας	Κύρια ομάδα	Υποομάδες
1	CH ₂	CH, CH ₂ , CH ₃
13	CH ₂ O	CH ₃ O
1N	CF ₃	CF ₃
2N	CF ₂	CHF ₂
3N	CF	CH ₂ F
4N	CH ₂ F ₂	CH ₂ F ₂
5N	CF=CH ₂	CF=CH ₂

Κάθε μία από τις παραπάνω ομάδες χαρακτηρίζεται από τις παραμέτρους όγκου και επιφάνειας, R και Q αντίστοιχα. Για τα groups των CH, CH₂, CH₃, CF₃ και CH₃O οι παράμετροι R και Q υπήρχαν ήδη στο εγχειρίδιο της UNIFAC οπότε και χρησιμοποιήθηκαν αυτούσιες. Επιπλέον από το εγχειρίδιο της UNIFAC χρησιμοποιήθηκαν και οι ήδη υπάρχουσες παράμετροι R και Q για τα groups των CF₂ και C=CH₂ οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να γίνουν οι απαραίτητοι υπολογισμοί. Παρακάτω δίνεται η διαδικασία που έλαβε χώρα για τον υπολογισμό των άγνωστων παραμέτρων:



Κάθε μία από τις παραπάνω πράξεις αντιπροσωπεύει τις πράξεις που έγιναν ανάμεσα στις παραμέτρους R και Q της κάθε ομάδας. Για παράδειγμα στην πρώτη πράξη υπολογίζονται οι τιμές των παραμέτρων R και Q της ομάδας του F αν από τις παραμέτρους της ομάδας CF₃ αφαιρεθούν αυτές της ομάδας CF₂. Σύμφωνα λοιπόν με την παραπάνω διαδικασία δημιουργείται ο παρακάτω πίνακας στον οποίο παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων όγκου και επιφάνειας για κάθε ομάδα:

Πίνακας 2.3: Παράμετροι όγκου (R) και επιφάνειας (Q) των διαφόρων ομάδων

Ομάδα	R	Q
CH	0.4469	0.228
CH2	0.6744	0.54
CH3	0.9011	0.848
CF3	1.406	1.38
CH2F	1.0699	1
CHF2	1.2379	1.148
CH2F2	1.4654	1.46
CF=CH2	1.5128	1.448
CH3O	1.145	1.088

2.2 Ιδιότητες καθαρών ψυκτικών μέσω

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται όλα τα βιβλιογραφικά δεδομένα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διεκπεραιωθούν με επιτυχία οι υπολογισμοί οι οποίοι θα παρουσιαστούν στα επόμενα κεφάλαια.

Αρχικά δίνονται οι διάφορες θερμοδυναμικές ιδιότητες οι οποίες ήταν απαραίτητες για κάθε καθαρό συστατικό:

Πίνακας 2.4: Θερμοδυναμικές ιδιότητες των καθαρών συστατικών

Συστατικό	Ttr(K)	Tc(K)	Pc(bar)	ω
nC4	134.86	425.12	37.96	0.2002
iC4	113.54	408.14	36.48	0.177
R143a	161.82	346.25	37.581	0.2529
R125	170.15	339.19	35.95	0.3026
R134a	172.15	374.1	40.6	0.3256
R32	137	351.6	58.3	0.2727
DME	131.65	400.1	53.7	0.2036
R1234yf	220	367.85	33.822	0.276

όπου T_{tr} η θερμοκρασία του τριπλού σημείου, T_c η κρίσιμη θερμοκρασία, P_c η κρίσιμη πίεση, ω ο ακεντρικός παράγοντας. Όλες αυτές οι ιδιότητες αντλήθηκαν από τη βάση δεδομένων του DIPPR[56] με εξαίρεση το συστατικό R1234yf του οποίου οι αντίστοιχες ιδιότητες αντλήθηκαν από διαφορετική πηγή.[49]

2.3 Τάση ατμών καθαρών συστατικών

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η βάση δεδομένων του DIPPR [Daubert et al., 1994] για την τάση ατμών των καθαρών συστατικών. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη εξίσωση:

$$P^S = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E\right) \quad [61]$$

Όπου P^S είναι η τάση ατμών σε Pa, T η θερμοκρασία σε K, ενώ τα A, B, C, D και E είναι οι παράμετροι οι οποίες έχουν προσαρμοστεί σε πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών των καθαρών συστατικών και αντλήθηκαν από τον DIPPR[56] με εξαίρεση το συστατικό R1234yf του οποίου οι παράμετροι υπολογίστηκαν σε αυτή την εργασία μετά από προσαρμογή τους σε πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών. Οι τιμές των παραμέτρων αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.5, ενώ τα δεδομένα τάσης ατμών του R1234yf που χρησιμοποιήθηκαν δίνονται στον Πίνακα 2.6.

Πίνακας 2.5: Παράμετροι για την Εξ. 61

Συστατικό	A	B	C	D	E
nC4	66.343	-4363.2	-7.046	9.4509E-06	2
iC4	76.858	-4497.4	-8.806	0.00001324	2
R143a	67.29	-3762.5	-7.3449	0.000013873	2
R125	39.864	-3083.2	-2.7043	5.2299E-17	6
R134a	81.808	-4676.6	-9.4881	0.000015122	2
R32	53.144	-3526.3	-4.7611	2.0363E-16	6
DME	44.704	-3525.6	-3.4444	5.4574E-17	6
R1234yf	137.034	-5637.25	-20.0397	0.031817	1

Πίνακας 2.6: Πληροφορίες για τα δεδομένα τάσης ατμών για το R1234yf

Συστατικό	Ndp	T-range(K)	p-range(bar)	Reference
R1234yf	107	224.12-366.01	0.389-32.602	46-49

2.4 Υπολογισμός των παραμέτρων της Mathias-Copeman

Όσο αναφορά τις σταθερές c_1, c_2, c_3 που χρησιμοποιούνται στην έκφραση της Mathias-Copeman (Εξ.30), υπολογίστηκαν με ανάλυση παλινδρόμησης κάνοντας προσαρμογή σε «ψευδο»-πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών τα οποία υπολογίστηκαν από την Εξ.61 κάνοντας χρήση των σταθερών από τον Πίνακα 2.5. Συνοπτικά, υπολογίζονται τάσεις ατμών σε 30 σημεία από την Εξ.61 («ψευδο»-πειραματικά δεδομένα), και προσαρμόζονται σε αυτές οι σταθερές c_1, c_2, c_3 για την PR χρησιμοποιώντας την παρακάτω συνάρτηση ελαχιστοποίησης[50]:

$$F = \sum_1^{NP} \frac{P_{exp} - P_{calc}}{P_{exp}} \quad [62]$$

όπου P_{exp} η τάση ατμών που υπολογίστηκε από την Εξ.61, P_{calc} η τάση ατμών που υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την PR με την έκφραση των Mathias-Copeman για τον ελκτικό όρο και NP ο αριθμός των σημείων που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι 30.

Με δεδομένα τα παραπάνω παρουσιάζεται στη συνέχεια ο Πίνακας 2.9 με τις σχετικές παραμέτρους.

Πίνακας 2.7: Παράμετροι Mathias-Copeman

Συστατικό	c1	c2	c3
nC4	0.67123	-0.03803	0.21886
iC4	0.65617	-0.1387	0.50392
R143a	0.731729	0.082823	0.003971
R125	0.780696	0.235063	-0.28766
R134a	0.876603	-0.26117	0.709631
R32	0.782685	-0.06033	0.084932
DME	0.662357	0.102509	-0.16905
R1234yf	0.802927	-0.36364	1.378618

2.5 Δυαδικά Μίγματα

Προκειμένου να είναι δυνατός ο υπολογισμός των παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων που παρουσιάστηκαν παραπάνω ήταν απαραίτητη η συλλογή πειραματικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων ατμών-υγρού (ΙΦΑΥ) για μια πληθώρα δυαδικών μιγμάτων των συστατικών που μελετώνται στην παρούσα εργασία.

Για τη συλλογή των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκε ως κύρια πηγή άντλησης δεδομένων η βάση δεδομένων του NIST από όπου και συγκεντρώθηκε το μεγαλύτερο ποσοστό δεδομένων ΙΦΑΥ για τα παραπάνω μίγματα.

Στον Πίνακα 2.8 παρουσιάζεται η συνοπτική έκδοση της βάσης δεδομένων η οποία δημιουργήθηκε για τα δυαδικά μίγματα των ψυκτικών μέσων, όπου N_{dp} το πλήθος των πειραματικών πιέσεων, N_{dy} το πλήθος των πειραματικών γραμμομοριακών κλασμάτων στην αέρια φάση, T -range το θερμοκρασιακό εύρος μέσα στο οποίο βρίσκονται τα πειραματικά δεδομένα, p -range το εύρος των πειραματικών πιέσεων, x -range και y -range το εύρος των γραμμομοριακών κλασμάτων της υγρής και αέριας φάσης αντίστοιχα. Στην τελευταία στήλη του πίνακα αυτού βρίσκονται οι αναφορές των επιστημονικών δημοσιεύσεων από τις οποίες αντλήθηκαν τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα

Πίνακας 2.8: Βάση Δεδομένων ΙΦΑΥ διαδικιών μιγμάτων

Μίγμα	Ndp	Ndy	T-range(K)	p-range(bar)	x-range	y-range	Αναφορές
R32-nC4	182	182	263.15 - 333.15	0.696 - 39.330	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	1-3
R32-iC4	72	72	260.00 - 321.80	1.323 - 30.770	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	4,5
R143a-nC4	134	134	273.15 - 363.15	1.040 - 37.180	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	6,7
R143a-iC4	19	19	323.15 - 333.15	6.833 - 28.690	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	8
R125-nC4	64	64	278.15 - 333.15	1.250 - 31.570	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	9,3
R125-iC4	40	40	293.15 - 313.15	3.045 - 20.030	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	10
R125- R143a	18	18	273.15 - 313.15	6.221 - 20.084	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	11
R134a-nC4	138	138	273.15 - 333.15	1.034 - 17.450	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	12,3
R134a-iC4	19	19	323.15 - 333.15	6.833 - 28.690	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	5,37
R143a- R134a	54	54	263.15 - 313.15	2.001 - 18.318	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	13
R1234yf-nC4	50	50	283.15 - 323.15	1.481 - 13.024	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	14
R1234yf-iC4	60	60	283.15 - 323.15	2.222 - 13.108	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	15
R143a-R1234yf	45	45	283.15 - 323.15	4.365 - 23.107	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	16
DME-nC4	76	76	282.96 - 328.01	1.474 - 12.850	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	17,18
DME-iC4	64	64	280.12 - 320.15	2.019 - 10.604	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	19
R32- R143a	69	69	263.15 - 323.15	4.501 - 31.500	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	20,21
R32- R134a	177	177	258.15 - 350.15	1.639 - 48.770	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	22-25
R32-R125	80	80	268.15 - 363.45	3.100 - 48.100	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	26,27
R32- R1234yf	55	55	283.15 - 323.15	4.374 - 31.380	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	28
R125-R134a	85	85	263.15 - 363.15	2.013 - 39.200	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	23,24
R32- DME	132	132	258.15 - 363.21	1.529 - 55.060	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	29-31
R143a- DME	64	64	313.15 - 363.15	8.840 - 42.330	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	32
R134a- DME	48	48	293.18 - 358.15	4.876 - 28.613	0.0129 - 0.9137	0.0125 - 0.9293	33
R125- DME	121	121	258.15 - 363.15	1.521 - 38.970	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	34,35
R134a- R1234yf	63	63	273.31 - 333.21	2.955 - 17.330	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	36
R125- R1234yf	84	84	273.31 - 333.21	3.183 - 31.756	0.0000 - 1.0000	0.0000 - 1.0000	36

2.6 Τριαδικά Μίγματα

Στη συνέχεια μετά τον υπολογισμό των παραμέτρων με βάση τα δυαδικά μίγματα κρίθηκε σκόπιμη και η χρήση των υπολογισμένων παραμέτρων αλληλεπίδρασης για την πρόρρηση της ΙΦΑΥ σε πολυσυστατικά μίγματα προκειμένου να εξακριβωθεί η αποτελεσματικότητα του μοντέλου UMR-PRU. Για να πραγματοποιηθεί αυτό δημιουργήθηκε και μία δεύτερη βάση δεδομένων με δεδομένα ΙΦΑΥ για πολυσυστατικά μίγματα των ψυκτικών μέσων που εξετάζονται, η οποία παρουσιάζεται παρακάτω:

Πίνακας 2.9: Βάση Δεδομένων ΙΦΑΥ πολυσυστατικών μιγμάτων

Μίγμα	N _{dp}	N _{dy}	T-range(K)	p-range(bar)	x-range	γ-range	Αναφορές
R134a-R1234yf-iC4	45	45	283.15 - 323.15	4.602 - 14.357	0.1119 - 0.6752	0.1334 - 0.6590	38
R32-R125-R134a	102	29	205.19 - 363.15	0.260 - 47.680	0.0000 - 0.9570	0.0000 - 0.9690	39
R32-R125-R143a	5	-	279.99 - 319.99	9.000 - 25.630	0.3328 - 0.3356	-	40
R125-R143a-R134a	13	13	204.56 - 363.76	0.168 - 39.630	0.1565 - 0.1717	0.1627 - 0.3276	25,27,41,42

3 Υπολογισμοί σε καθαρά συστατικά

3.1 Τάση ατμών

Στην ενότητα αυτή υπολογίστηκε η τάση ατμών των καθαρών ψυκτικών με την PR με χρήση της MC και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αυτά που προκύπτουν χρησιμοποιώντας την έκφραση του Soave.

Οι υπολογισμοί της τάσης ατμών για όλα τα ψυκτικά έγιναν μέσα σε ένα εύρος από $T_{tr} \cdot 1.1$ έως $T_c/1.1$ (30 σημεία), όπου T_{tr} η θερμοκρασία του τριπλού σημείου και T_c η κρίσιμη θερμοκρασία για κάθε συστατικό.

Μετά την ολοκλήρωση των υπολογισμών για τις τάσεις ατμών, υπολογίστηκαν και τα αντίστοιχα μέσα σφάλματα σε σχέση με τις «πειραματικές» τάσεις ατμών, που παρήχθησαν από την Εξ.61, σύμφωνα με τον τύπο:

$$AAD\% = \sum_{i=1}^{NP} \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} 100\% \quad [63]$$

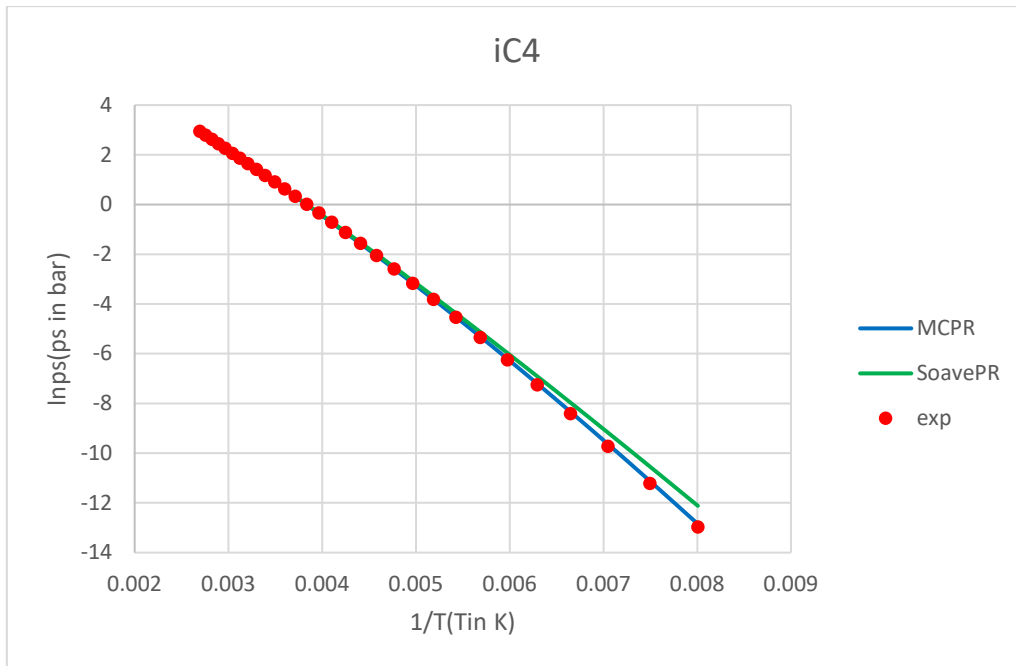
όπου P_{exp} η τάση ατμών όπως υπολογίστηκε από την Εξ.61, P_{calc} η τάση ατμών όπως υπολογίστηκε από την PR με τις διαφορετικές εκφράσεις για τον ελκτικό όρο (Εξ.28 και 30) και NP ο αριθμός των σημείων. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1, ενώ στα Σχήματα 1 και 2 δίνεται γραφικά η τάση ατμών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα ψυκτικά iC4 και R134a.

Πίνακας 3.1: Σφάλματα υπολογισμού της τάσης ατμών των καθαρών συστατικών με χρήση της PR με την έκφραση των Mathias-Corpean (MCPR) και του Soave (SoavePR) για τον ελκτικό της όρο.

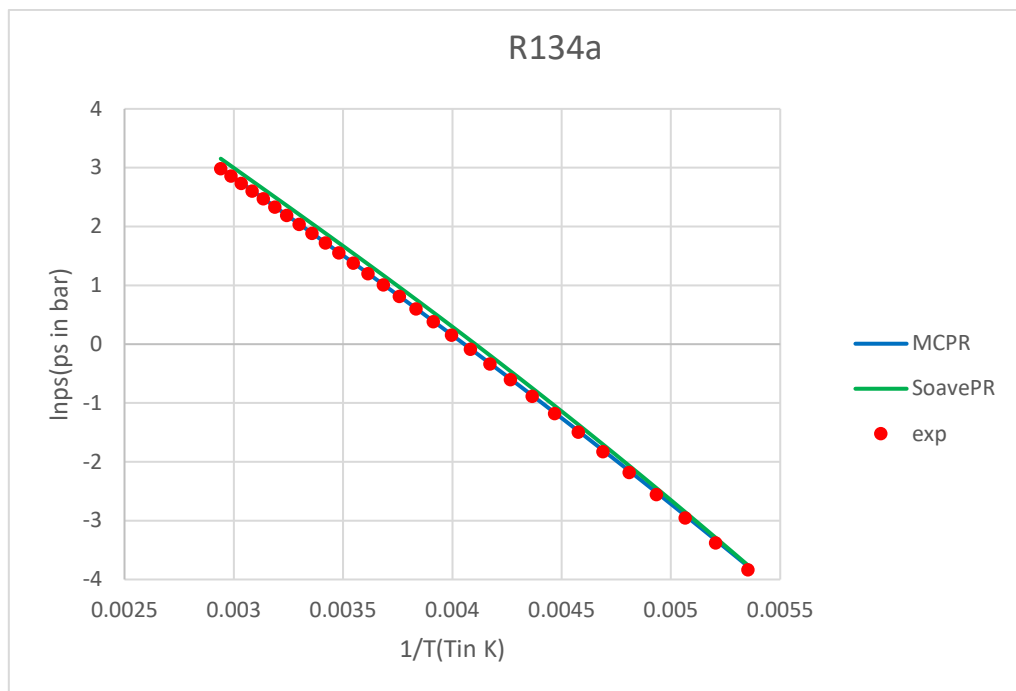
Συστατικό	MCPR AAD%	SoavePR AAD%
nC4	0.3	3.5
iC4	2.5	17.6
R143a	0.1	0.9
R125	0.6	1.2
R134a	1.7	6.4
R32	0.8	1.2
DME	0.6	1.5
R1234yf	0.2	0.3

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα των υπολογισμών, το μοντέλο MCPR υπερτερεί σε σχέση με αυτό που χρησιμοποιεί την έκφραση του Soave καθώς οδηγεί σε όλες τις περιπτώσεις σε μικρότερα

σφάλματα. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο καθώς οι παράμετροι c_1 , c_2 , και c_3 του μοντέλου MCPR έχουν προσαρμοστεί σε αυτά τα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 1:Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών για το ισοβουτάνιο



Σχήμα 2:Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών για το R134a

Συμπερασματικά με βάση τόσο τον Πίνακα 3.1, όσο και τα Σχήματα 1 και 2 μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

- Για όλα σχεδόν τα ψυκτικά μέσα, τα αποτελέσματα των υπολογισμών ακολουθούν τα «ψευδο»-πειραματικά δεδομένα σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό με την PR και με τις δύο εκφράσεις.
- Συγκεκριμένα για το ισοβουτάνιο (Σχήμα 1) παρατηρείται ότι το μοντέλο Soave-PR υπερεκτιμά την τάση ατμών, το οποίο είναι πιο έντονο στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες κοντά στο τριπλό σημείο και το οποίο αντικατοπτρίζεται και από το υψηλό μέσο σφάλμα που έχει υπολογιστεί για το ισοβουτάνιο από το μοντέλο Soave-PR. Από την άλλη η καμπύλη για το μοντέλο MCPR συμβαδίζει με τα «ψευδο»-πειραματικά δεδομένα σε αρκετά υψηλό βαθμό.
- Επίσης για το ψυκτικό R134a παρατηρείται από την καμπύλη που αντιστοιχεί στο μοντέλο Soave-PR ότι γίνεται μια μικρή υπερεκτίμηση της τάσης ατμών αλλά όμως στη συγκεκριμένη περίπτωση στις πιο υψηλές θερμοκρασίες κοντά στο κρίσιμο σημείο, κάτι το οποίο δεν παρατηρείται με το μοντέλο MCPR του οποίου η καμπύλη διαγράφει την πορεία των ψευδο»-πειραματικών δεδομένων με αρκετά μεγάλη ακρίβεια.
- Για όλα τα υπόλοιπα ψυκτικά, φαίνεται ότι και τα δύο μοντέλα συμβαδίζουν με τα αποτελέσματα της εξίσωσης του DIPPR σε πολύ μεγάλο βαθμό το οποίο φαίνεται κιάλας και από τα μικρά μέσα σφάλματα που υπολογίστηκαν και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

4 Υπολογισμοί σε δυαδικά συστήματα

4.1 Υπολογισμός δυαδικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης

Στη συνέχεια σειρά έχουν τα δυαδικά μίγματα των ψυκτικών μέσων και οι υπολογισμοί της ΙΦΑΥ των μιγμάτων αυτών. Τα συστατικά αυτά, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2, χωρίζονται σε ομάδες της UNIFAC και οι παράμετροι αλληλεπίδρασης οι οποίες υπολογίζονται είναι αυτές που εμφανίζονται στην Εξ.45, δηλαδή οι παράμετροι ανάμεσα σε δύο ομάδες n και m ($A_{mn}, A_{nm}, B_{mn}, B_{nm}, C_{mn}, C_{nm}$). Οι παράμετροι αυτές προσαρμόζονται σε πειραματικά δυαδικά δεδομένα ΙΦΑΥ τα οποία παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 2, χρησιμοποιώντας σαν αντικειμενική συνάρτηση ελαχιστοποίησης την Εξ.62. Σημειώνεται σε αυτό το σημείο πως επειδή τα πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ τα οποία συλλέχθηκαν βρίσκονται σε ένα σχετικά περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος, αντί για την προσαρμογή έξι παραμέτρων, έγινε προσαρμογή μόνο των τεσσάρων πρώτων, δηλαδή παραλήφθηκαν οι όροι C_{mn} και C_{nm} οι οποίοι για την Εξ.45 θεωρούνται ίσοι με το μηδέν.

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα μίγματα για τα οποία συλλέχθηκαν δεδομένα ΙΦΑΥ στα οποία θα γίνει η προσαρμογή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης.

Επίσης στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζεται η μέθοδος που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεταξύ των ζευγών των ομάδων της UNIFAC. Κάθε κελί του Πίνακα 4.2 κάτω από την κύρια διαγώνιο περιέχει τον αριθμό των μιγμάτων που αντιστοιχούν στον Πίνακα 4.1 τα οποία χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των αντίστοιχων παραμέτρων. Τα κελιά της κύριας διαγωνίου περιέχουν το γράμμα α το οποίο χρησιμοποιείται προκειμένου να σημειωθεί ότι οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ ομοίων ομάδων είναι εξ' ορισμού μηδέν. Επιπλέον υπάρχει ένα κελί με το γράμμα β το οποίο χρησιμοποιείται για να σημειωθεί ότι η συγκεκριμένη παράμετρος αλληλεπίδρασης δεν έχει υπολογιστεί στην παρούσα εργασία καθώς δε βρέθηκαν τα απαραίτητα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 4.1: Μίγματα και groups που περιέχουν

Αριθμός Μίγματος	Μίγμα	Ομάδες	Πλήθος Ομάδων
1	R32-nC4	CH ₂ F ₂ , CH ₂	2
2	R32-iC4	CH ₂ F ₂ , CH ₂	2
3	R143a-nC4	CF ₃ , CH ₂	2
4	R143a-iC4	CF ₃ , CH ₂	2
5	R125-nC4	CF ₃ , CF ₂ , CH ₂	3
6	R125-iC4	CF ₃ , CF ₂ , CH ₂	3
7	R125- R143a	CF ₃ , CF ₂ , CH ₂	3
8	R134a-nC4	CF ₃ , CF , CH ₂	3
9	R134a-iC4	CF ₃ , CF , CH ₂	3
10	R134a- R143a	CF ₃ , CF , CH ₂	3
11	R1234yf-nC4	CF ₃ , CF=CH ₂ , CH ₂	3
12	R1234yf-iC4	CF ₃ , CF=CH ₂ , CH ₂	3
13	R143a-R1234yf	CF ₃ , CF=CH ₂ , CH ₂	3
14	DME-nC4	CH ₂ , CH ₂ O	2
15	DME-iC4	CH ₂ , CH ₂ O	2
16	R32- R143a	CH ₂ F ₂ , CH ₂ , CF ₃	3
17	R32- R134a	CH ₂ F ₂ , CF , CF ₃	3
18	R32-R125	CH ₂ F ₂ , CF ₂ , CF ₃	3
19	R32- R1234yf	CH ₂ F ₂ , CF ₃ , CF=CH ₂	3
20	R125-R134a	CF ₃ , CF ₂ , CF	3
21	R32- DME	CH ₂ F ₂ , CH ₂ , CH ₂ O	3
22	R143a- DME	CH ₂ , CF ₃ , CH ₂ O	3
23	R134a- DME	CH ₂ , CH ₂ O , CF , CF ₃	4
24	R125- DME	CH ₂ , CH ₂ O , CF ₂ , CF ₃	4
25	R134a- R1234yf	CF , CF ₃ , CF=CH ₂	3
26	R125- R1234yf	CF ₂ , CF ₃ , CF=CH ₂	3

Πίνακας 4.2: Μέθοδος υπολογισμού παραμέτρων αλληλεπίδρασης

Ομάδα	CH ₂	CH ₂ F ₂	CF	CF ₂	CF ₃	CF=CH ₂	CH ₂ O
CH ₂	α						
CH ₂ F ₂	1,2	α					
CF	8,9,10	17	α				
CF ₂	5,6,7	18	20	α			
CF ₃	3,4	16	8,9,10	5,6,7	α		
CF=CH ₂	11,12,13	19	25	26	11,12,13	α	
CH ₂ O	14,15	21	23	24	22	β	α

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα του υπολογισμού ανά ζεύγος παραμέτρων, μέσω προσαρμογής, των παραμέτρων αλληλεπίδρασης καθώς και τα αποτελέσματα των υπολογισμών της ΙΦΑΥ για κάθε μίγμα ψυκτικού. Οι υπολογισμοί των παραμέτρων αλληλεπίδρασης έγινε χρησιμοποιώντας το μοντέλο UMR-PRU με την έκφραση των Mathias-Correau, όπως αυτό περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 1 μέσω ενός προγράμματος σε γλώσσα προγραμματισμού Fortran που συντάχθηκε για αυτό το σκοπό. Τέλος, τα αποτελέσματα του UMR-PRU συγκρίθηκαν με αυτά του μοντέλου REFPROP το οποίο περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 1 και αποτελεί ένα εμπορικό μοντέλο το οποίο περιλαμβάνεται μεταξύ άλλων στο λογισμικό του Aspen και ενδείκνυται για ψυκτικά μέσα όπως αυτά που μελετώνται στην παρούσα εργασία. Σημειώνεται ότι οι υπολογισμοί οι οποίοι γίνονται για την ΙΦΑΥ είναι υπολογισμοί Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας (Bubble Point Pressure). Αυτό σημαίνει ότι δίνονται σαν δεδομένα η θερμοκρασία και η σύσταση της υγρής φάσης στην ισορροπία και υπολογίζονται η πίεση και η σύσταση της ατμώδους φάσης.

Προκειμένου να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα των δυο μοντέλων υπολογίζονται για κάθε μίγμα τα μέσα σφάλματα στην πίεση και στο γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης, όπου αυτά είναι διαθέσιμα. Τα σφάλματα που υπολογίζονται για την πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης y , για κάθε σημείο, δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$AAD\% = \sum_{i=1}^{NP} \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} 100\% \quad [64]$$

$$\Delta y = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} |y_{exp} - y_{calc}| 100 \quad [65]$$

όπου P_{exp} η πειραματική πίεση, P_{calc} η υπολογισμένη πίεση, y_{exp} το πειραματικό γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης και y_{calc} το υπολογισμένο γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης.

4.1.1 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH₂-CH₂F₂

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂ και CH₂F₂ χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ από τα μίγματα R32/nC4 και R32/iC4. Σε καθένα από τα δύο μίγματα υπάρχουν μόνο 2 κύριες ομάδες της UNIFAC και συγκεκριμένα οι CH₂F₂ και CH₂ (η οποία περιλαμβάνει τις υποομάδες : CH, CH₂, CH₃). Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που υπήρχαν διαθέσιμα ήταν για το θερμοκρασιακό εύρος των 70 K για το μίγμα R32/nC4 και 60 K για το μίγμα R32/iC4, χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι αλληλεπίδρασης (A, B).

Πίνακας 4.3: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂ και CH₂F₂

n	m	A _{nm} (K)	B _{nm} (-)	A _{mn} (K)	B _{mn} (-)
CH ₂	CH ₂ F ₂	283.76	-0.3842	51.03	-0.5917

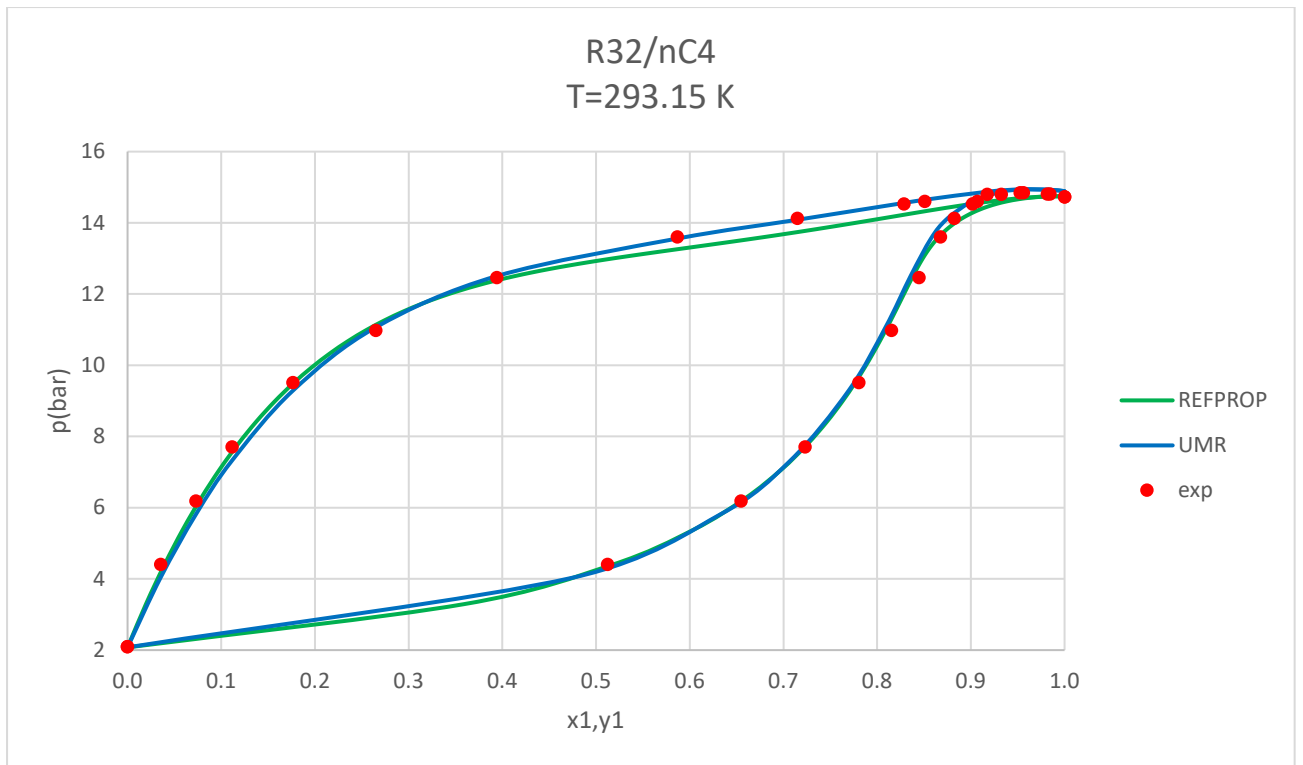
Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν από τα μίγματα R32/nC4 και R32/iC4 ανάμεσα στις ομάδες CH₂ και CH₂F₂, ενώ στον Πίνακα 4.4 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και την σύσταση της αέριας φάσης για τα μίγματα αυτά.

Πίνακας 4.4: Μέσα σφάλματα για τα μίγματα R32/nC4 και R32/iC4 με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU

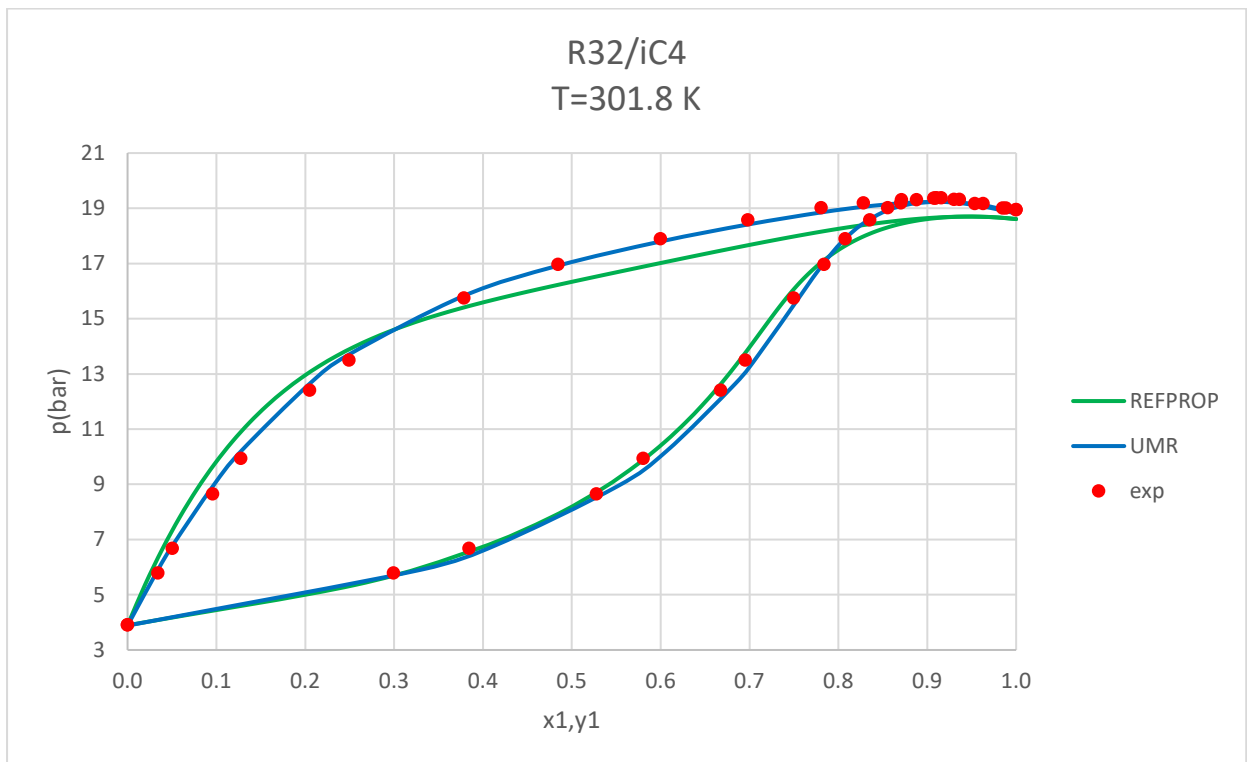
Μίγματα	AAD%		Δγ	
	REFPROP	UMR	REFPROP	UMR
R32-nC4	2.0	1.4	1.4	0.9
R32-iC4	6.6	2.5	3.1	1.9

Παρατηρείται ότι το μοντέλο UMR-PRU δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το REFPROP και ως προς την πίεση και ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης. Τα μέσα σφάλματα που υπολογίστηκαν από το UMR είναι αρκετά χαμηλά, το οποίο βέβαια είναι αναμενόμενο λόγω προσαρμογής των παραμέτρων σε αυτά τα δεδομένα, πράγμα που σημαίνει ότι υπολογίζει την ΙΦΑΥ για τα δύο αυτά μίγματα αρκετά ικανοποιητικά σε σχέση με το REFPROP το οποίο ενώ για το μίγμα R32/nC4 δίνει εξίσου καλά αποτελέσματα με το UMR, δεν υπολογίζει αρκετά ικανοποιητικά την ΙΦΑΥ για το μίγμα R32/iC4.

Τέλος, δίνονται ενδεικτικά και κάποια διαγράμματα ΙΦΑΥ για τα δύο μίγματα.



Σχήμα 3: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/nC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=293.15 K



Σχήμα 4: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/iC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=301.8 K

Συμπερασματικά, από τα παραπάνω αποτελέσματα γίνονται αντιληπτά τα ακόλουθα:

- Όπως φαίνεται και τα δύο μίγματα παρουσιάζουν θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult και μάλιστα έντονα θετικές καθώς όπως φαίνεται από τα πειραματικά δεδομένα και τα δύο μίγματα εμφανίζουν αζεότροπο μεγίστου ως προς την πίεση το οποίο εμφανίζεται όταν πλησιάζουμε κοντά στο καθαρό R32. Όσο αφορά στο UMR-PRU, αυτό προβλέπει με επιτυχία την εμφάνιση αζεοτρόπου και στα δύο μίγματα, ενώ το REFPROP δεν καταφέρνει να προβλέψει την ύπαρξη του αζεοτρόπου στην περίπτωση του δεύτερου μίγματος.
- Όσο αφορά το πρώτο μίγμα και τα δύο μοντέλα φαίνεται να υπολογίζουν ικανοποιητικά την ΙΦΑΥ χωρίς να παρατηρείται κάποια συστηματική υπερεκτίμηση ή υποεκτίμηση της πίεσης. Το UMR-PRU φαίνεται να ακολουθεί λίγο καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα πράγμα αναμενόμενο αφού παρουσιάζει και χαμηλότερα μέσα σφάλματα σε σχέση με το REFPROP.
- Όσο αφορά το δεύτερο μίγμα, το UMR υπερέχει σε σχέση με το με το REFPROP καθώς το δεύτερο εκτός του ότι αδυνατεί να προβλέψει την ύπαρξη του αζεοτρόπου, σε κάποιες περιπτώσεις δεν προβλέπει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα γεγονός που αντανακλάται και από τα σχετικά μεγάλα μέσα σφάλματα που υπολογίστηκαν σε σχέση με το UMR-PRU.
- Σχετικά με την τάση ατμών των καθαρών συστατικών διαπιστώνεται ότι το UMR-PRU υπολογίζει πολύ ικανοποιητικά την τάση ατμών και για τα δύο καθαρά συστατικά με το REFPROP να μην υπολογίζει με ακρίβεια την τάση ατμών για το καθαρό ισοβουτάνιο.

4.1.2 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH₂-CF₃

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂ και CF₃ χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ από τα μίγματα R143a/nC4 και R143a/iC4. Σε καθένα από τα δύο μίγματα υπάρχουν μόνο 2 κύριες ομάδες της UNIFAC και συγκεκριμένα οι CF₃ και CH₂ (η οποία περιλαμβάνει τις υποομάδες : CH, CH₂, CH₃). Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που υπήρχαν διαθέσιμα ήταν για το θερμοκρασιακό εύρος των 90 K για το μίγμα R143a/nC4 και 20 K για το μίγμα R143a/iC4, χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι αλληλεπίδρασης (A, B).

Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν από τα μίγματα R143a/nC4 και R143a/iC4 ανάμεσα στις ομάδες CH₂ και CF₃.

Πίνακας 4.5: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂ και CF₃

n	m	A _{nm} (K)	B _{nm} (-)	A _{mn} (K)	B _{mn} (-)
CH ₂	CF ₃	290.63	-0.4397	96.09	-0.4315

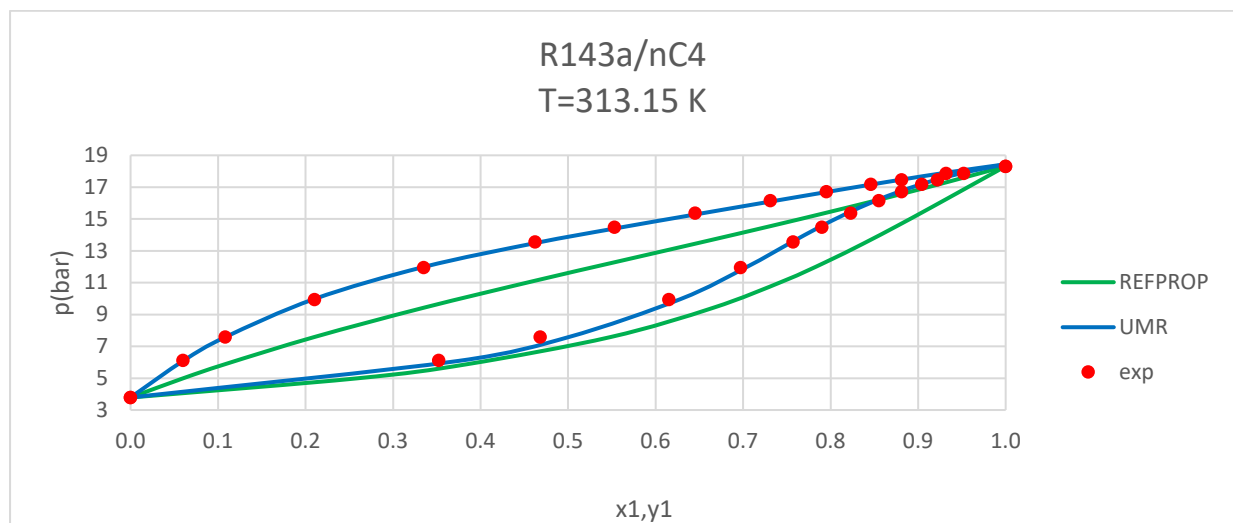
Στον Πίνακα 4.6 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης για κάθε μίγμα

Πίνακας 4.6: Μέσα σφάλματα για τα μίγματα R143a/nC4 και R143a /iC4 με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU

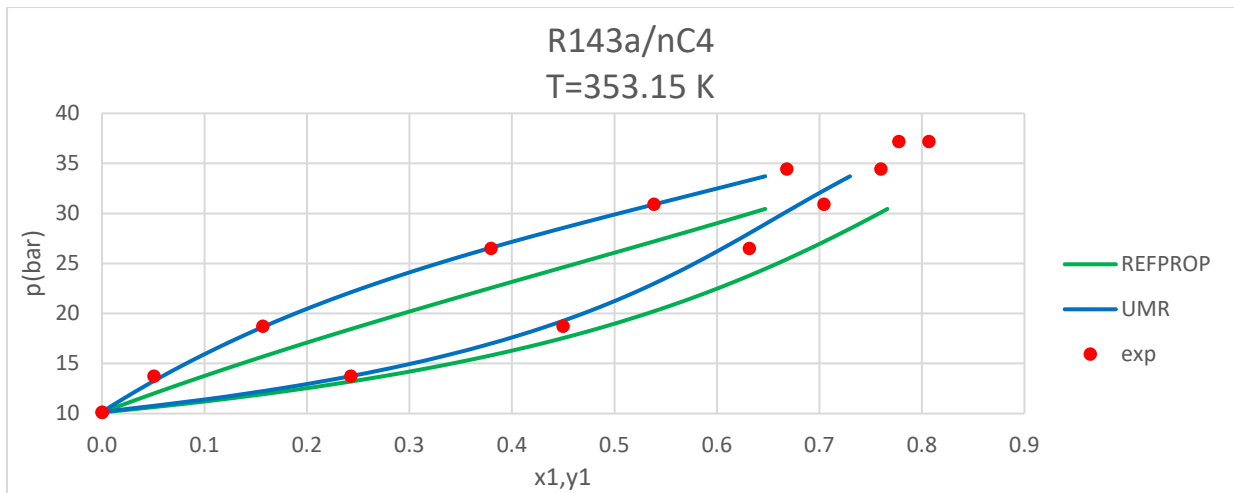
Μίγματα	AAD%		$\Delta\gamma$	
	REFPROP	UMR	REFPROP	UMR
R143a-nC4	11.4	0.6	2.8	1.3
R143a-iC4	1.6	1.4	1.1	1.5

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6 διαπιστώνεται ότι το μοντέλο UMR-PRU δίνει πολύ καλά αποτελέσματα για την πίεση και το γ και για τα δύο μίγματα. Από την άλλη το REFPROP ενώ για το δεύτερο μίγμα δίνει αποτελέσματα συγκρίσιμα με του UMR-PRU, για το πρώτο μίγμα αδυνατεί να υπολογίσει ικανοποιητικά την ΙΦΑΥ γεγονός που φαίνεται από το υψηλό μέσο σφάλμα στην πίεση.

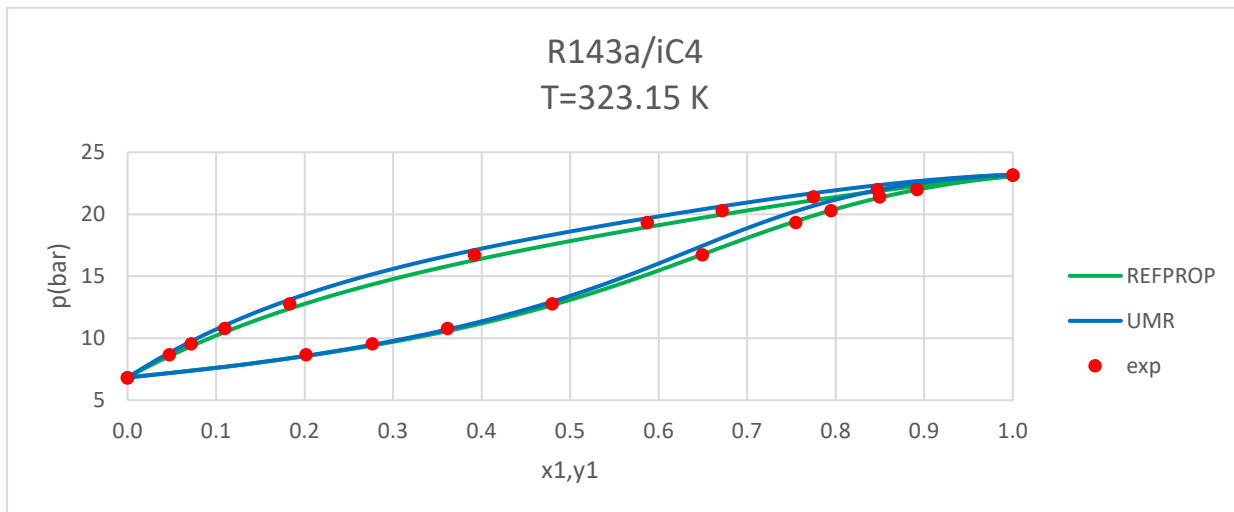
Στα Σχήματα 11 και 12 παρουσιάζονται γραφικά κάποια ενδεικτικά αποτελέσματα για τα συγκεκριμένα μίγματα.



Σχήμα 5: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R143a(1)/nC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=313.15 K



Σχήμα 6: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R143a(1)/nC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=353.15 K



Σχήμα 7: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R143a(1)/iC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=323.15 K

Παρατηρήσεις:

- Και τα δύο εξεταζόμενα μίγματα παρουσιάζουν θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult χωρίς όμως να παρουσιάζουν αζεότροπο.
- Όσο αφορά το πρώτο μίγμα, όπως σχολιάστηκε και παραπάνω, το UMR-PRU δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα ενώ το REFPROP αδυνατεί να προβλέψει την ΙΦΑΥ για το συγκεκριμένο μίγμα.
- Επίσης για το πρώτο μίγμα, όπως φαίνεται και από το Σχ. 5, υπήρχαν διαθέσιμα υπερκρίσιμα δεδομένα ως προς το ένα συστατικό, με τα δύο μοντέλα να αδυνατούν να προβλέψουν επιτυχώς τα πειραματικά δεδομένα.
- Όσο αφορά το δεύτερο μίγμα και τα δύο μοντέλα προβλέπουν ικανοποιητικά την ΙΦΑΥ όπως άλλωστε φαίνεται και από τα μέσα σφάλματα τα οποία υπολογίστηκαν
- Τέλος όσο αφορά την τάση ατμών των καθαρών συστατικών και τα δύο μοντέλα υπολογίζουν πολύ ικανοποιητικά την τάση ατμών των καθαρών ψυκτικών και για τα τρία συστατικά που συμμετέχουν στα εξεταζόμενα μίγματα.

4.1.3 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH₂-CF₂ και CF₂-CF₃

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂-CF₂ και CF₂-CF₃ χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα IΦΑΥ από τα μίγματα R125/nC4, R125/iC4 και R125/R143a. Σε αυτά τα τρία μίγματα υπάρχουν συνολικά τρεις κύριες ομάδες της UNIFAC και συγκεκριμένα οι CF₃, CF₂ (και συγκεκριμένα η υποομάδα CHF₂) και CH₂ (η οποία περιλαμβάνει τις υποομάδες : CH, CH₂, CH₃). Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που υπήρχαν διαθέσιμα ήταν για το θερμοκρασιακό εύρος των 55 K για το μίγμα R125/nC4, 20 K για το μίγμα R125/iC4 και 40 K για το μίγμα R125/R143a, χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι αλληλεπίδρασης (A, B).

Πίνακας 4.7: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂-CF₂ και CF₂-CF₃

n	m	k	A _{nm} (K)	B _{nm} (-)	A _{mn} (K)	B _{mn} (-)	A _{mk} (K)	B _{mk} (-)	A _{km} (K)	B _{km} (-)
CH ₂	CF ₂	CF ₃	-25.11	1.1318	44.94	-0.5469	611.85	-7.6494	-89.95	2.4617

Στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν από τα μίγματα R125/nC4, R125/iC4 και R125/R143a ανάμεσα στις ομάδες CH₂-CF₂ και CF₂-CF₃.

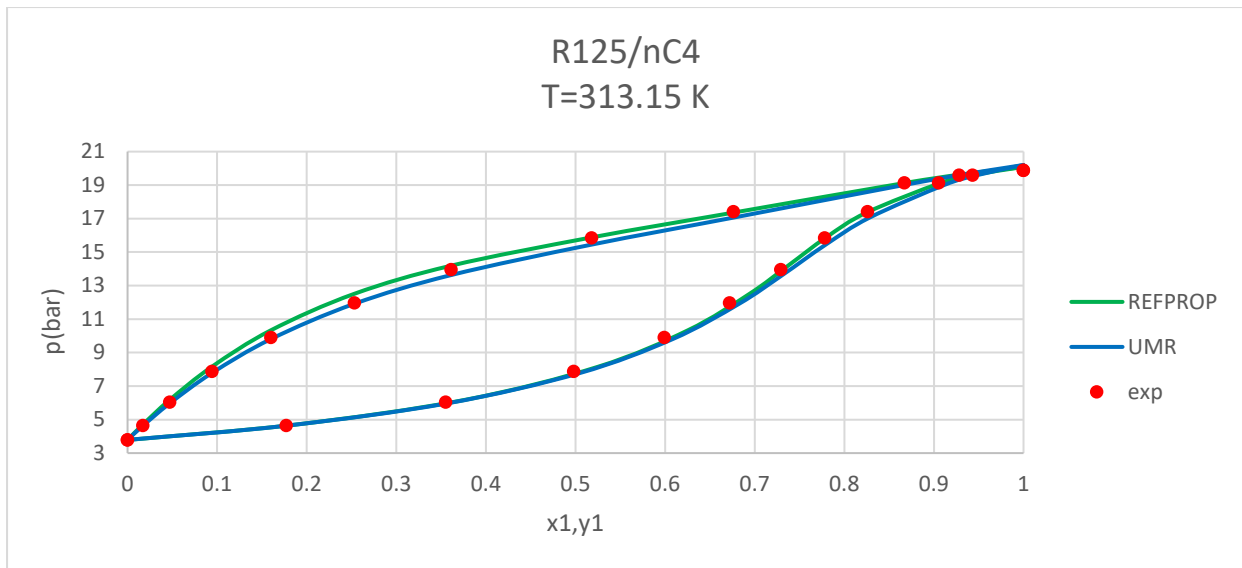
Πίνακας 4.8: Μέσα σφάλματα για τα μίγματα R125/nC4, R125/iC4 και R125/R143a με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU

Μίγματα	AAD%		Δγ	
	REFPROP	UMR	REFPROP	UMR
R125-nC4	1.4	1.1	0.9	0.5
R125-iC4	0.9	1.1	0.6	0.9
R125-R143a	1.6	0.5	0.1	0.3

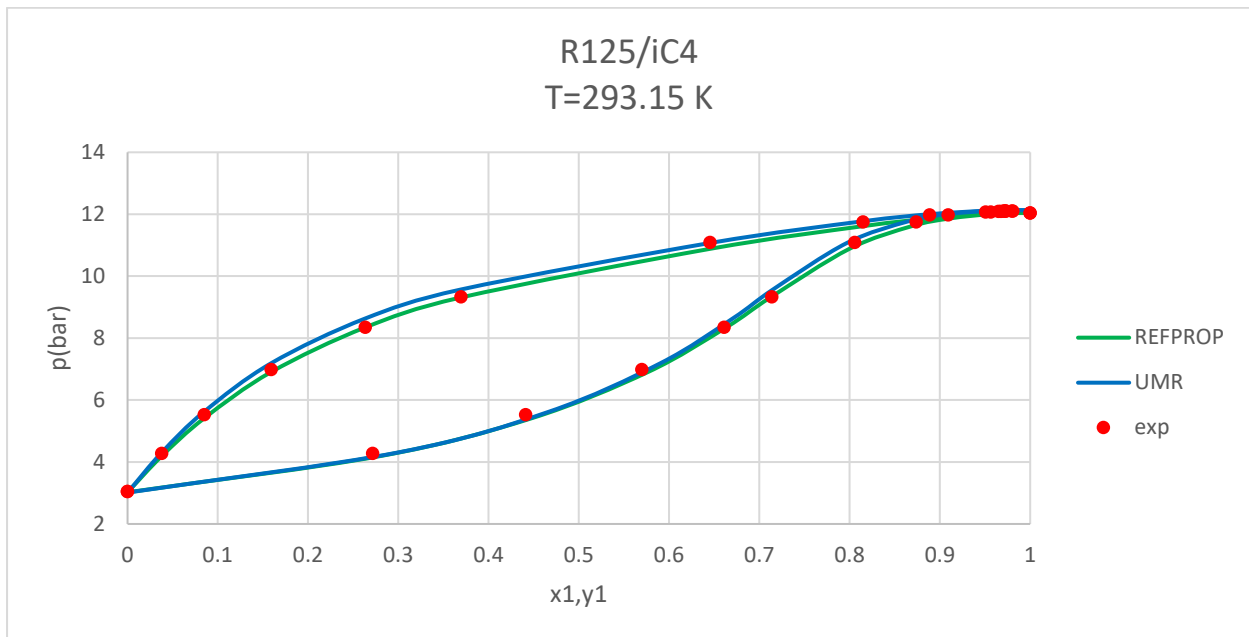
Στον Πίνακα 4.8 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης για κάθε μίγμα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8 διαπιστώνεται ότι και τα δύο μοντέλα οδηγούν σε πολύ καλά αποτελέσματα και για τα τρία μίγματα, με τις διαφορές στα μέσα σφάλματα μεταξύ των δύο μοντέλων να είναι αρκετά μικρές. Συγκεκριμένα, το UMR-PRU υπερτερεί ελαφρώς στο σφάλμα της πίεσης για τα μίγματα R125/nC4 και R125/R143a.

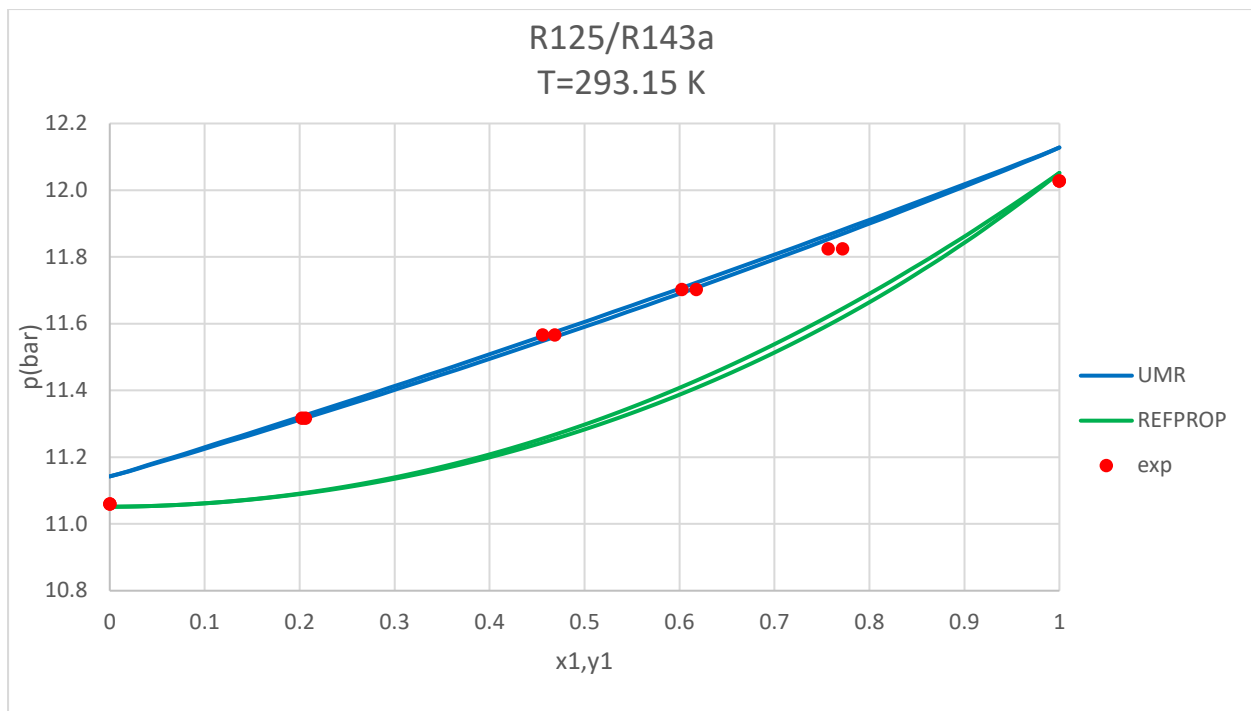
Παρουσιάζονται επίσης μερικά ενδεικτικά διαγράμματα φάσεων για τα εξεταζόμενα μίγματα.



Σχήμα 8: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R125(1)/nC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=313.15 Κ



Σχήμα 9: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R125(1)/iC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=293.15 Κ



Σχήμα 10: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R125(1)/R143a(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=293.15 K

Παρατηρήσεις:

- Και τα τρία μίγματα που εξετάζονται παρουσιάζουν θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult και συγκεκριμένα το μίγμα R125/iC4 φαίνεται να εμφανίζει αζεότροπο πολύ κοντά στη σύσταση του καθαρού R125. Τα δύο μοντέλα προβλέπουν την ύπαρξη του αζεοτρόπου, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα.
- Όσο αφορά τα δύο πρώτα μίγματα, τα δύο μοντέλα καταφέρνουν να περιγράψουν ικανοποιητικά την ΙΦΑΥ το οποίο αντικατοπτρίζεται και από τα χαμηλά μέσα σφάλματα τα οποία υπολογίστηκαν.
- Όσο αφορά το τρίτο μίγμα, το μοντέλο UMR-PRU υπολογίζει ικανοποιητικά την ΙΦΑΥ, ενώ το REFPROP παρόλο που τα σφάλματα που έχουν υπολογιστεί είναι αρκετά μικρά φαίνεται από το διάγραμμα ότι αποκλίνει από τα πειραματικά σημεία.
- Τέλος όσο αφορά τις τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών, για τα δύο πρώτα μίγματα και τα δύο μοντέλα τις υπολογίζουν με μεγάλη ακρίβεια, όμως στο τρίτο μίγμα το REFPROP υπερτερεί σε σχέση με το UMR-PRU.

4.1.4 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH₂-CF/ CF- CF₃

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂-CF και CF-CF₃ χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ από τα μίγματα R134a/nC4, R134a/iC4 και R143a/R134a. Σε αυτά τα τρία μίγματα υπάρχουν συνολικά τρεις κύριες ομάδες της UNIFAC και συγκεκριμένα οι CF₃, CF (και συγκεκριμένα η υποομάδα CH₂F) και CH₂ (η οποία περιλαμβάνει τις υποομάδες : CH, CH₂, CH₃). Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που υπήρχαν διαθέσιμα ήταν για το θερμοκρασιακό εύρος των 70 K για το μίγμα R134a/nC4, 40 K για

το μίγμα R134a /iC4 και 60 K για το μίγμα R143a /R134a, χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι αλληλεπίδρασης (A, B).

Πίνακας 4.9: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂-CF και CF-CF₃

n	m	k	A _{nm} (K)	B _{nm} (-)	A _{mn} (K)	B _{mn} (-)	A _{mk} (K)	B _{mk} (-)	A _{km} (K)	B _{km} (-)
CH ₂	CF	CF ₃	-129.09	1.3160	103.69	-1.7371	756.12	-8.3944	-269.30	0.4631

Στον Πίνακα 4.9 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν από τα μίγματα R134a /nC4 ,R134a/iC4 και R143a /R134a ανάμεσα στις ομάδες CH₂ -CF και CF- CF₃.

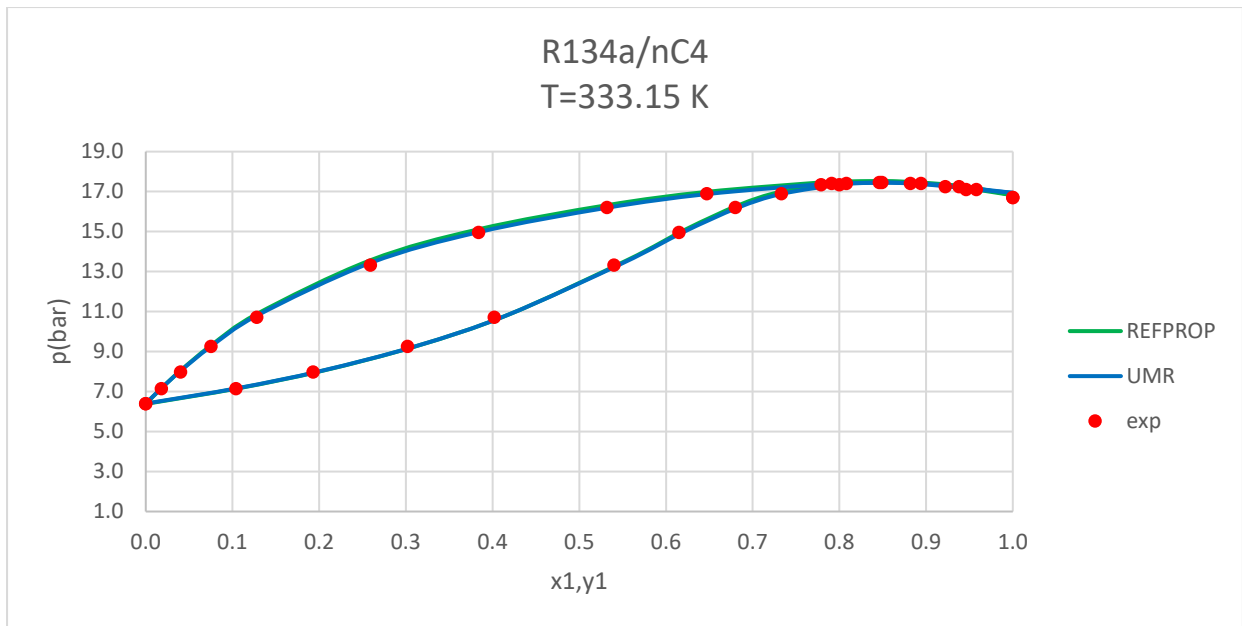
Πίνακας 4.10: Μέσα σφάλματα για τα μίγματα R134a /nC4 ,R134a/iC4 και R143a /R134a με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU

Μίγματα	AAD%		Δγ	
	REFPROP	UMR	REFPROP	UMR
R134a-nC4	1.2	0.9	1.2	1.4
R134a-iC4	1.1	2.0	0.5	0.8
R143a-R134a	0.4	0.4	0.5	0.6

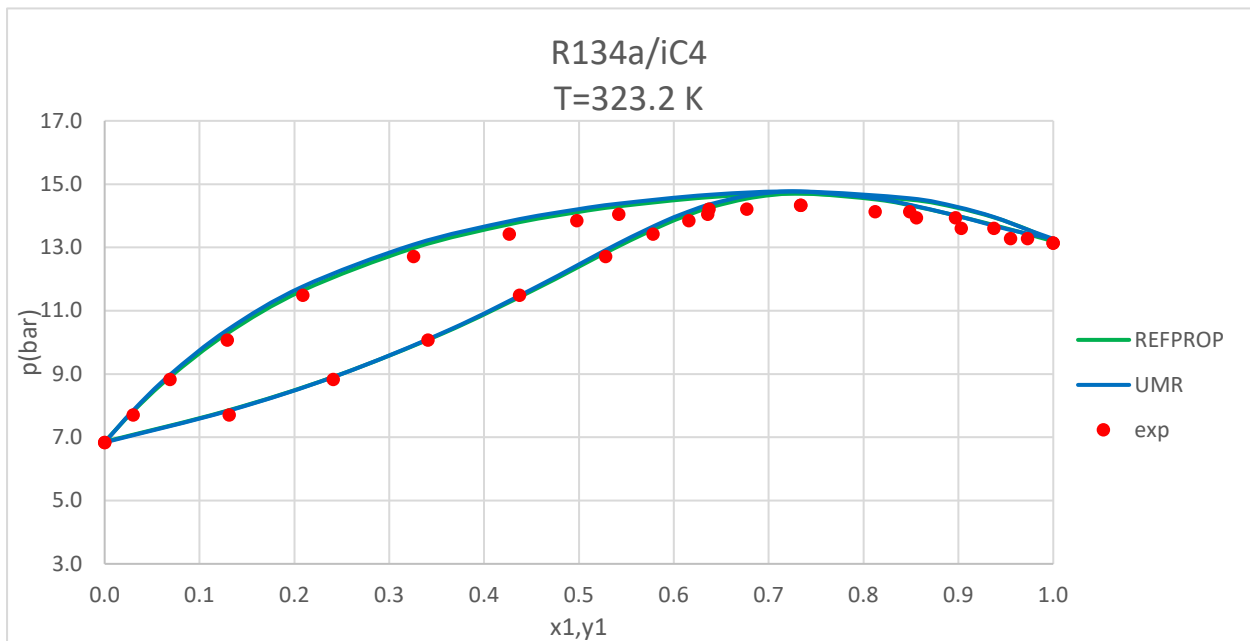
Στον Πίνακα 4.10 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης για κάθε μίγμα

Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα που έδωσαν και τα δύο μοντέλα είναι πολύ ικανοποιητικά και για τα τρία μίγματα. Οι διαφορές στον υπολογισμό της ΙΦΑΥ μεταξύ των δύο μοντέλων για τα συγκεκριμένα μίγματα είναι αρκετά μικρές.

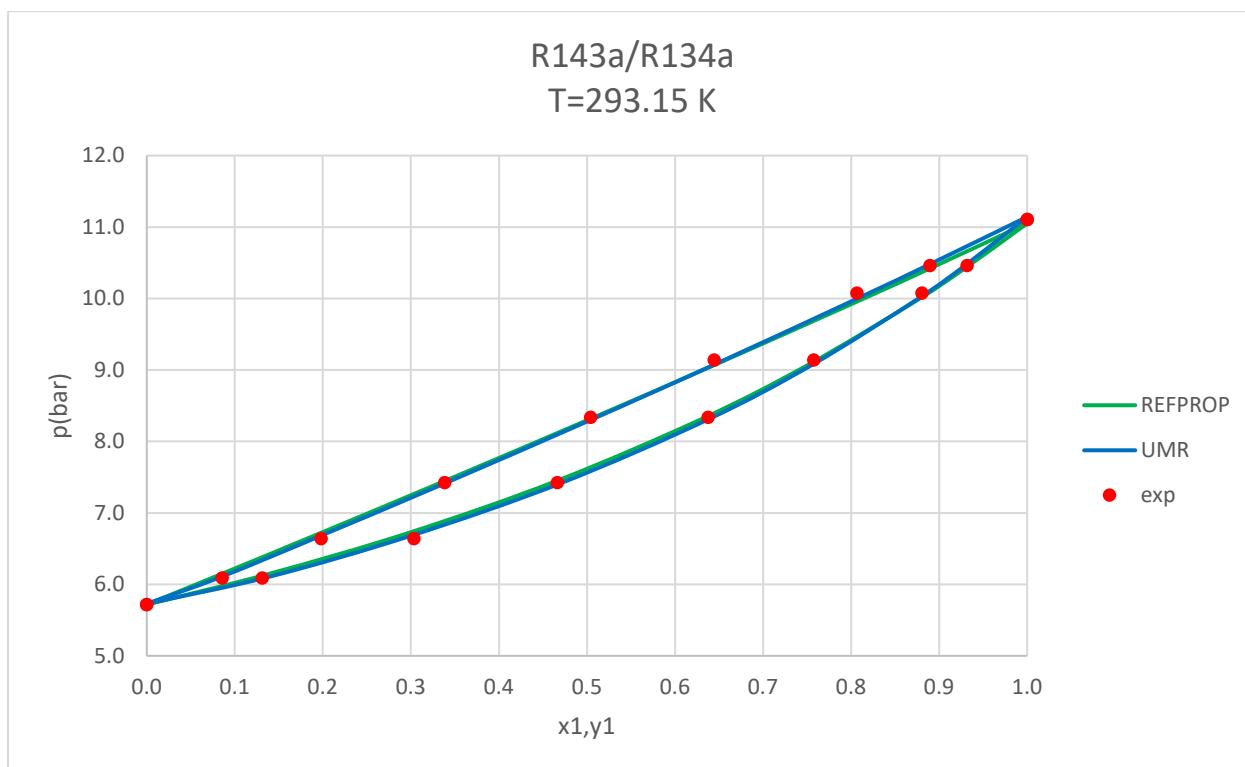
Μαζί με τα μέσα σφάλματα δίνονται και μερικά ενδεικτικά διαγράμματα φάσεων για καλύτερη εποπτικότητα των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 11: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R134a(1)/nC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=333.15 K



Σχήμα 12: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R134a(1)/iC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=323.15 K



Σχήμα 13: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R143a(1)/R134a(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=293.15 K

Παρατηρήσεις:

- Από τα διαγράμματα παρατηρείται ότι τα δύο πρώτα μίγματα παρουσιάζουν θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult και συγκεκριμένα έντονα θετικές αποκλίσεις καθώς εμφανίζουν αζεότροπο μεγίστου ως προς την πίεση. Το τρίτο μίγμα παρουσιάζει αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult χωρίς όμως να εμφανίζει αζεότροπο.
- Όσο αφορά το πρώτο μίγμα και τα δύο μοντέλα δίνουν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα στον υπολογισμό της ΙΦΑΥ και καταφέρνουν να προβλέψουν και την εμφάνιση του αζεοτρόπου με επιτυχία.
- Σχετικά με το δεύτερο μίγμα, και τα δύο μοντέλα δίνουν αρκετά καλά αποτελέσματα και καταφέρνουν και πάλι να προβλέψουν την ύπαρξη του αζεοτρόπου.
- Όσο αφορά το τρίτο μίγμα, τα αποτελέσματα και από τα δύο μοντέλα είναι πολύ ικανοποιητικά όπως φαίνεται και από χαμηλά τα μέσα σφάλματα.
- Τέλος όσο αφορά τις τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών από τα διαγράμματα συμπεραίνεται ότι και τα δύο μοντέλα τις προβλέπουν πολύ ικανοποιητικά.

4.1.5 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH₂-CF=CH₂/CF₃-CF=CH₂

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂-CF=CH₂ και CF₃-CF=CH₂ χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ από τα μίγματα R1234yf/nC4 ,R1234yf

/iC4 και R143a/R1234yf. Σε αυτά τα τρία μίγματα υπάρχουν συνολικά τρεις κύριες ομάδες της UNIFAC και συγκεκριμένα οι CF₃, CF=CH₂ και CH₂ (η οποία περιλαμβάνει τις υποομάδες : CH, CH₂, CH₃). Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που υπήρχαν διαθέσιμα ήταν για το θερμοκρασιακό εύρος των 50 K για όλα τα μίγματα, χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι αλληλεπίδρασης (A, B).

Πίνακας 4.11: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂-CF=CH₂ και CF₃-CF=CH₂

n	m	k	A _{nm} (K)	B _{nm} (-)	A _{mn} (K)	B _{mn} (-)	A _{mk} (K)	B _{mk} (-)	A _{km} (K)	B _{km} (-)
CH ₂	CF=CH ₂	CF ₃	-20.70	-2.2041	58.05	2.2622	38.46	2.4144	279.83	-3.3851

Στον Πίνακα 4.11 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν από τα μίγματα R1234yf/nC4, R1234yf/iC4 και R143a/R1234yf ανάμεσα στις ομάδες CH₂-CF=CH₂ και CF₃-CF=CH₂.

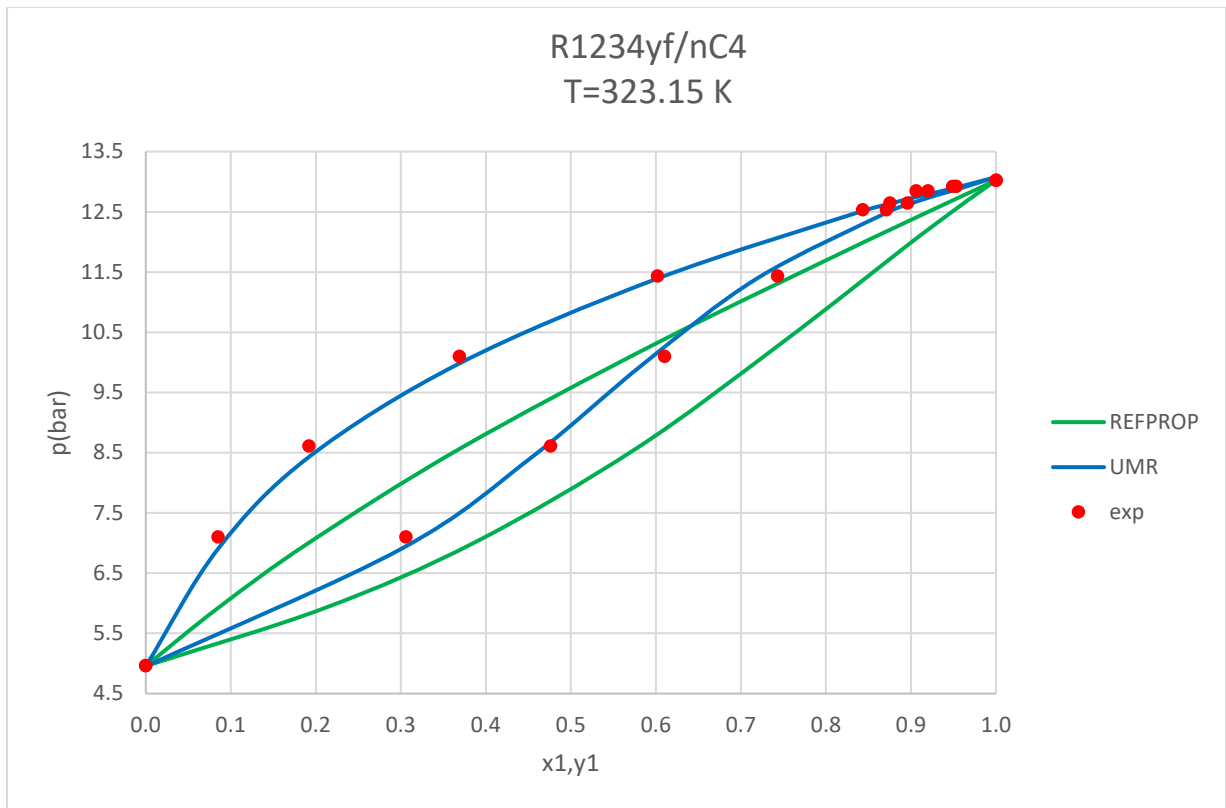
Πίνακας 4.12: Μέσα σφάλματα για τα μίγματα R1234yf/nC4, R1234yf/iC4 και R143a/R1234yf με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU

Μίγματα	AAD%		Δγ	
	REFPROP	UMR	REFPROP	UMR
R1234yf-nC4	8.4	0.8	3.6	1.1
R1234yf-iC4	5.6	0.9	1.5	0.7
R143a-R1234yf	0.7	0.3	0.4	0.1

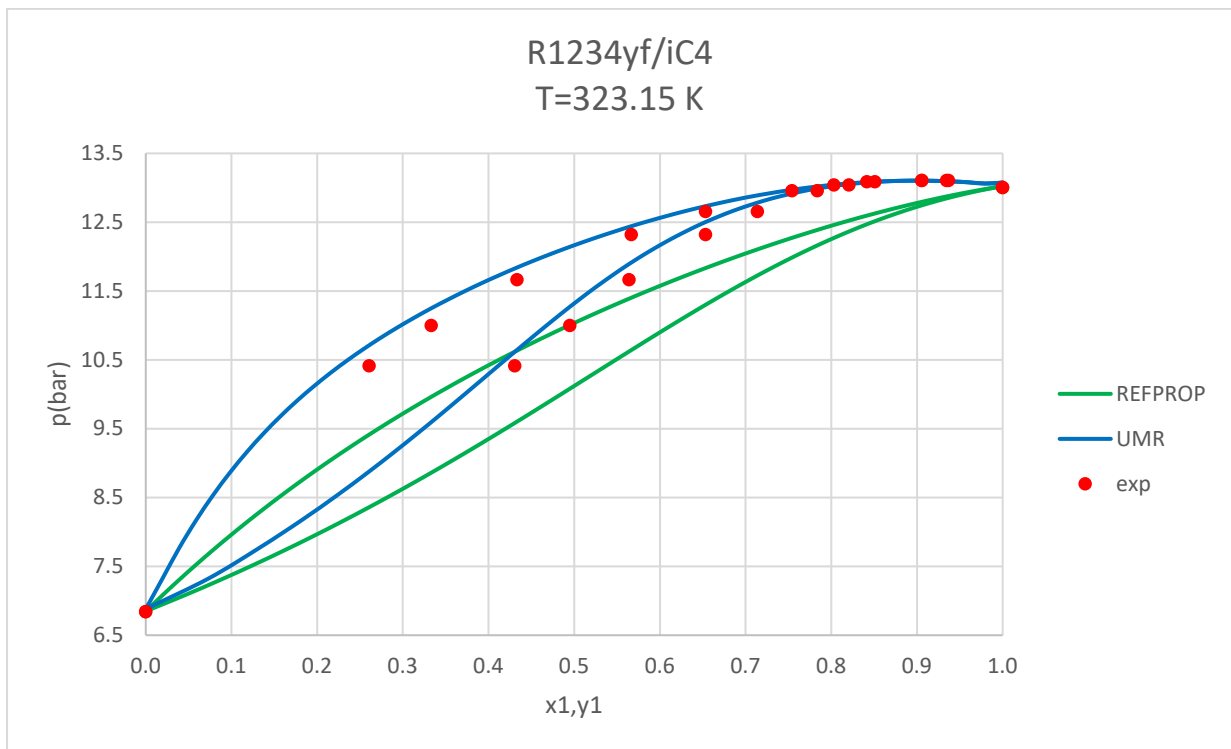
Στον Πίνακα 4.12 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης για κάθε μίγμα.

Με βάση τα σφάλματα που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 4.12 συμπεραίνεται ότι όσο αφορά το UMR, τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι πολύ ικανοποιητικά και για τα τρία μίγματα. Από την άλλη όσο αφορά το REFPROP, τα αποτελέσματα για τα πρώτα δύο μίγματα δεν είναι καλά καθώς όπως φαίνεται το μοντέλο αδυνατεί να προβλέψει ικανοποιητικά την ΙΦΑΥ για τα συγκεκριμένα μίγματα. Ωστόσο τα αποτελέσματα που προέκυψαν για το τρίτο μίγμα είναι πολύ ικανοποιητικά και εφάμιλλα με αυτά του UMR-PRU.

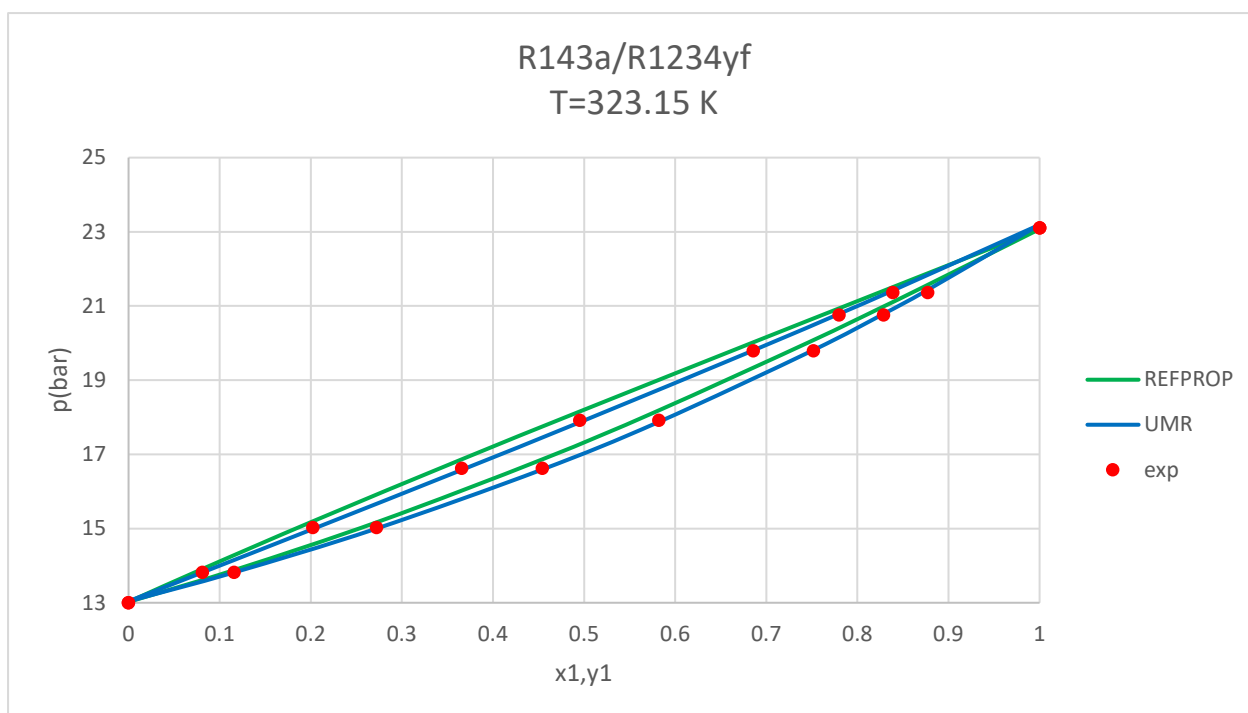
Δίνονται επίσης ενδεικτικά κάποια διαγράμματα φάσεων για τα συγκεκριμένα μίγματα.



Σχήμα 14: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R1234yf(1)/nC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=323.15 K



Σχήμα 15: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R1234yf(1)/iC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=323.15 K



Σχήμα 16: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R143a(1)/ R1234yf (2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=323.15 K

Παρατηρήσεις:

- Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα, τα πρώτα δύο μίγματα παρουσιάζουν θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult και μάλιστα το δεύτερο μίγμα εμφανίζει και αζεότροπο μέγιστου ως προς την πίεση. Το τρίτο μίγμα παρουσιάζει αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult χωρίς όμως να εμφανίζει αζεότροπο.
- Όσο αφορά το πρώτο μίγμα, το UMR υπολογίζει πολύ ικανοποιητικά την ΙΦΑΥ και προβλέπει και την ύπαρξη του αζεοτρόπου. Από την άλλη το REFPROP αδυνατεί να προβλέψει την ΙΦΑΥ καθώς και την εμφάνιση του αζεοτρόπου.
- Σχετικά με το δεύτερο μίγμα, το UMR-PRU δίνει αρκετά καλά αποτελέσματα, όμως και πάλι το REFPROP αδυνατεί να προβλέψει σωστά την ΙΦΑΥ.
- Όσο αφορά το τρίτο μίγμα, και τα δύο μοντέλα δίνουν αρκετά καλά αποτελέσματα με το UMR-PRU να υπερέχει σε κάποιο βαθμό του REFPROP.
- Τέλος σχετικά με τις τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών φαίνεται ότι και τα δύο μοντέλα τις υπολογίζουν πολύ ικανοποιητικά, ακόμα και το REFPROP που στην ΙΦΑΥ για τα δύο πρώτα μίγματα δεν έδωσε καλά αποτελέσματα.

4.1.6 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH₂O-CH₂

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂O και CH₂ χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ από τα μίγματα DME/nC₄ και DME /iC₄. Σε αυτά

τα δύο μίγματα υπάρχουν συνολικά δύο κύριες ομάδες της UNIFAC και συγκεκριμένα οι CH₂O (και συγκεκριμένα η υποομάδα CH₃O) και CH₂ (η οποία περιλαμβάνει τις υποομάδες : CH, CH₂, CH₃). Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που υπήρχαν διαθέσιμα ήταν για το θερμοκρασιακό εύρος των 55 K για το μίγμα DME /nC4 και 50 K για το μίγμα DME/iC4 χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι αλληλεπίδρασης (A, B). Σημειώνεται σε αυτό το σημείο ότι στο εγχειρίδιο της UNIFAC υπήρχαν ήδη οι συγκεκριμένες παράμετροι αλληλεπίδρασης αλλά για να περιγραφεί με ακρίβεια η ισορροπία φάσεων καθώς με τις υπάρχουσες παραμέτρους αυτό δεν συνέβαινε, λόγω του ότι ήταν προσαρμοσμένες σε άλλα δεδομένα, πάρθηκε η απόφαση να υπολογιστούν εκ νέου δεδομένου ότι υπολογίστηκαν από την αρχή και όλες οι υπόλοιπες παράμετροι που εξετάζονται στην παρούσα εργασία.

Πίνακας 4.13: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂O και CH₂

n	m	A _{nm} (K)	B _{nm} (-)	A _{mn} (K)	B _{mn} (-)
CH₂	CH₂O	253.89	-0.3056	-36.96	-0.6425

Στον Πίνακα 4.13 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν από τα μίγματα DME/nC4 και DME /iC4 ανάμεσα στις ομάδες CH₂O και CH₂.

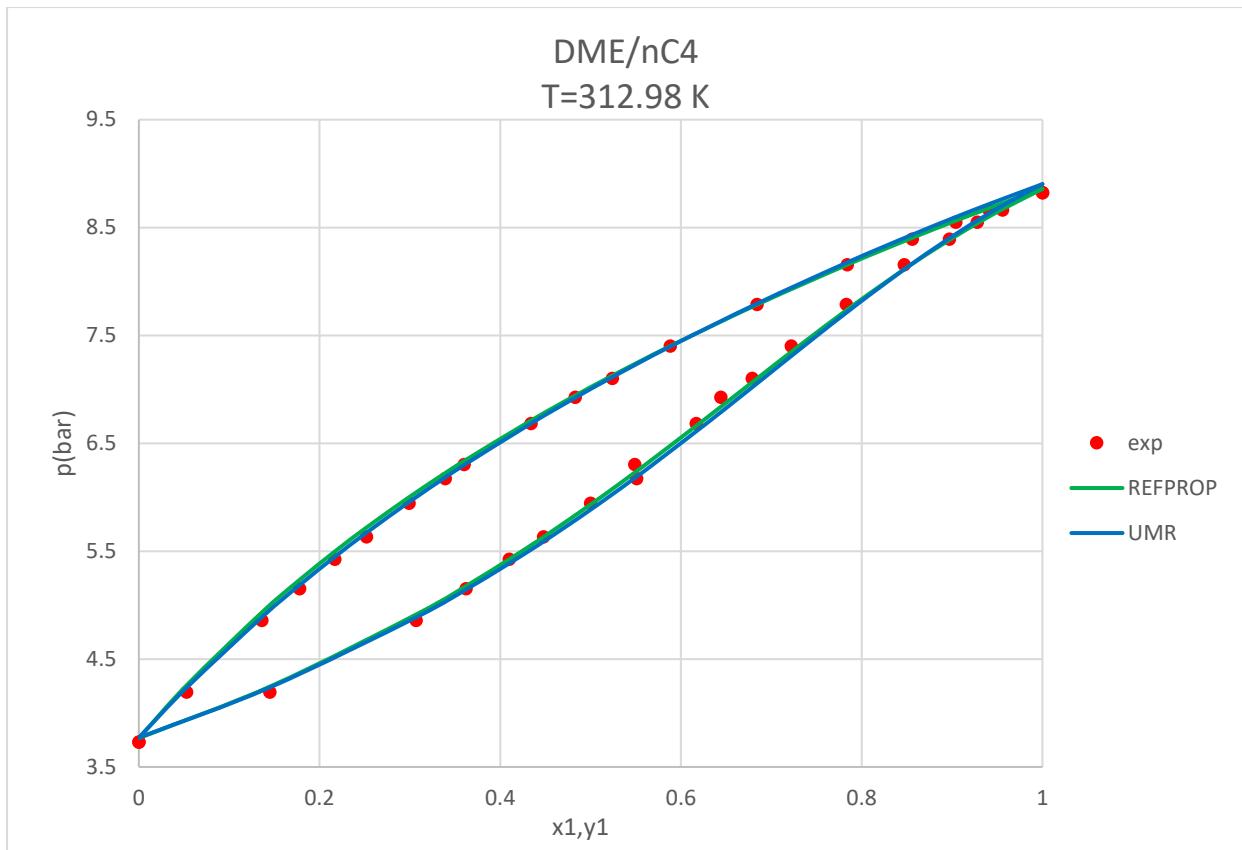
Πίνακας 4.14: Μέσα σφάλματα για τα μίγματα DME/nC4 και DME /iC4 με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU

Μίγματα	AAD%		Δγ	
	REFPROP	UMR	REFPROP	UMR
DME-nC4	0.9	0.7	1.1	1.2
DME-iC4	0.3	0.3	0.2	0.2

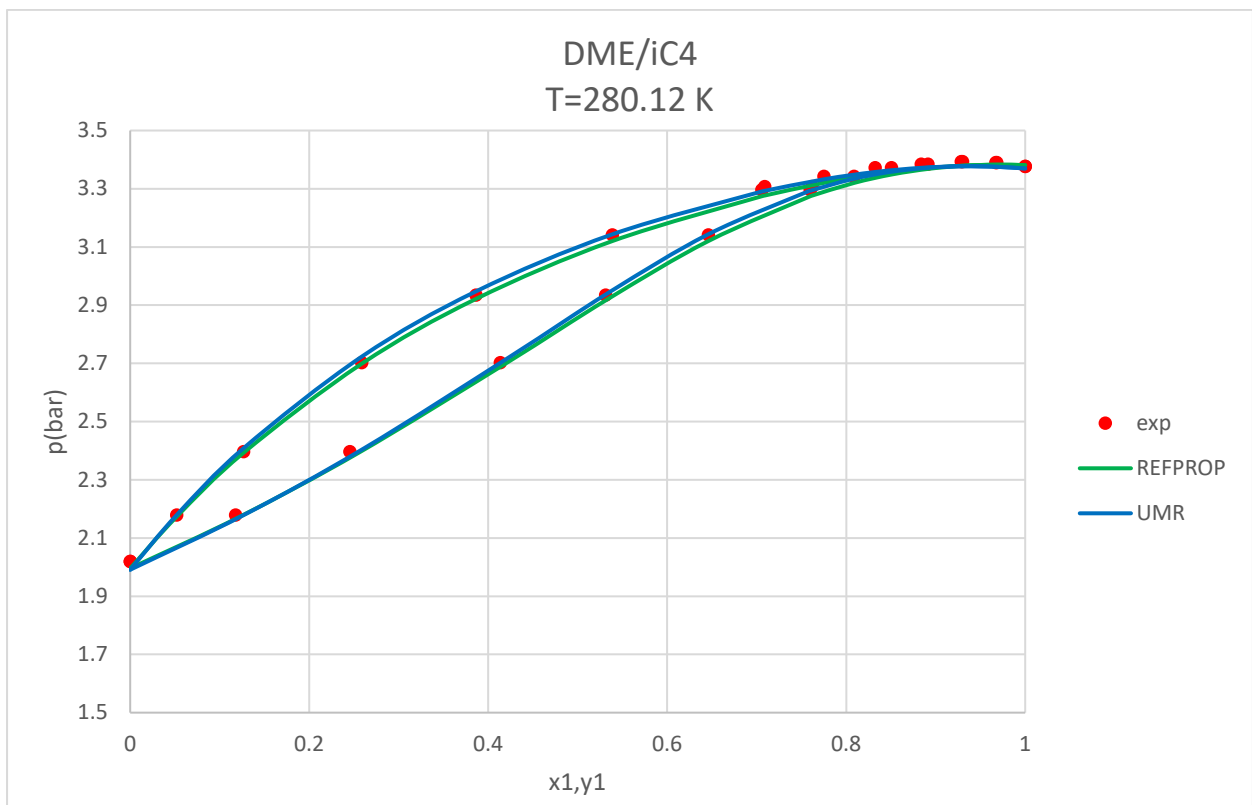
Στον Πίνακα 4.14 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης για κάθε μίγμα.

Παρατηρείται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.14 ότι και τα δύο μοντέλα υπολογίζουν την ΙΦΑΥ και για τα δύο μίγματα εξίσου ικανοποιητικά, με τα μέσα σφάλματα να είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα τόσο στην πίεση όσο και στο γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης.

Δίνονται επίσης και μερικά ενδεικτικά διαγράμματα φάσεων για καλύτερη εποπτικότητα των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 17: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα DME(1)/nC4 (2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=312.98 K



Σχήμα 18: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα DME(1)/iC4 (2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=280.12 K

Παρατηρήσεις:

- Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα και τα δύο μίγματα παρουσιάζουν θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult και μάλιστα το δεύτερο μίγμα εμφανίζει και αζεότροπο μεγίστου ως προς την πίεση.
- Όσο αφορά το πρώτο μίγμα, και τα δύο μοντέλα δίνουν εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα για τον υπολογισμό της ΙΦΑΥ.
- Σχετικά με το δεύτερο μίγμα, τα δύο μοντέλα δίνουν επίσης πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα καθώς προβλέπουν και τα δύο την ύπαρξη του αζεοτρόπου.
- Τέλος αναφορικά με την τάση ατμών των καθαρών συστατικών, και τα δύο μοντέλα την υπολογίζουν αρκούντως καλά.

4.1.7 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH₂F₂-CF₃

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂F₂ και CF₃ χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ από το μίγμα R32/R143a. Σε αυτό το μίγμα υπάρχουν συνολικά δύο κύριες ομάδες της UNIFAC με άγνωστες παραμέτρους αλληλεπίδρασης και συγκεκριμένα οι CH₂F₂ και CF₃. Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που υπήρχαν διαθέσιμα ήταν για το θερμοκρασιακό εύρος των 70 K για το μίγμα R32/R143a χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι αλληλεπίδρασης (A, B).

Πίνακας 4.15: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂F₂ και CF₃

n	m	A _{nm} (K)	B _{nm} (-)	A _{mn} (K)	B _{mn} (-)
CH ₂ F ₂	CF ₃	49.05	-0.9013	-11.96	0.5924

Στον Πίνακα 4.15 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν από το μίγμα R32/R143a ανάμεσα στις ομάδες CH₂F₂ και CF₃.

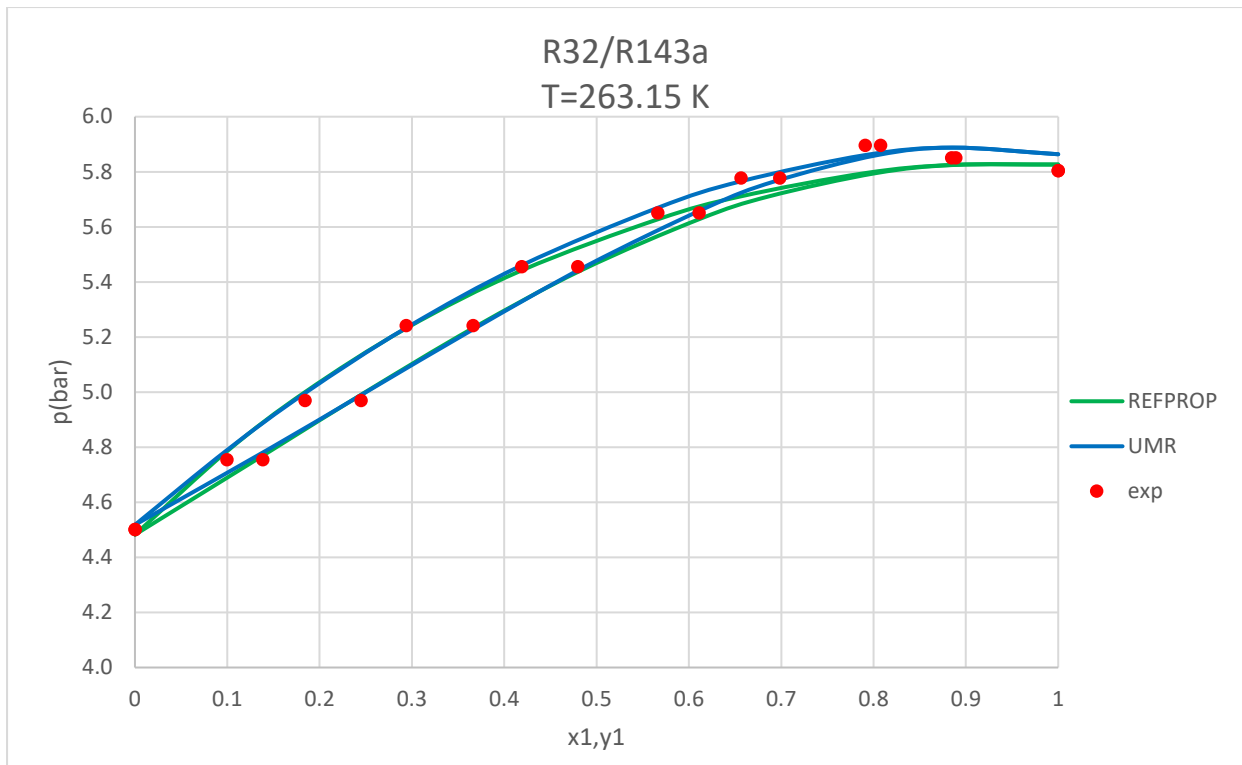
Πίνακας 4.16: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R32/R143a με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU

Μίγμα	AAD%		Δγ	
	REFPROP	UMR	REFPROP	UMR
R32-R143a	0.5	0.4	0.5	0.5

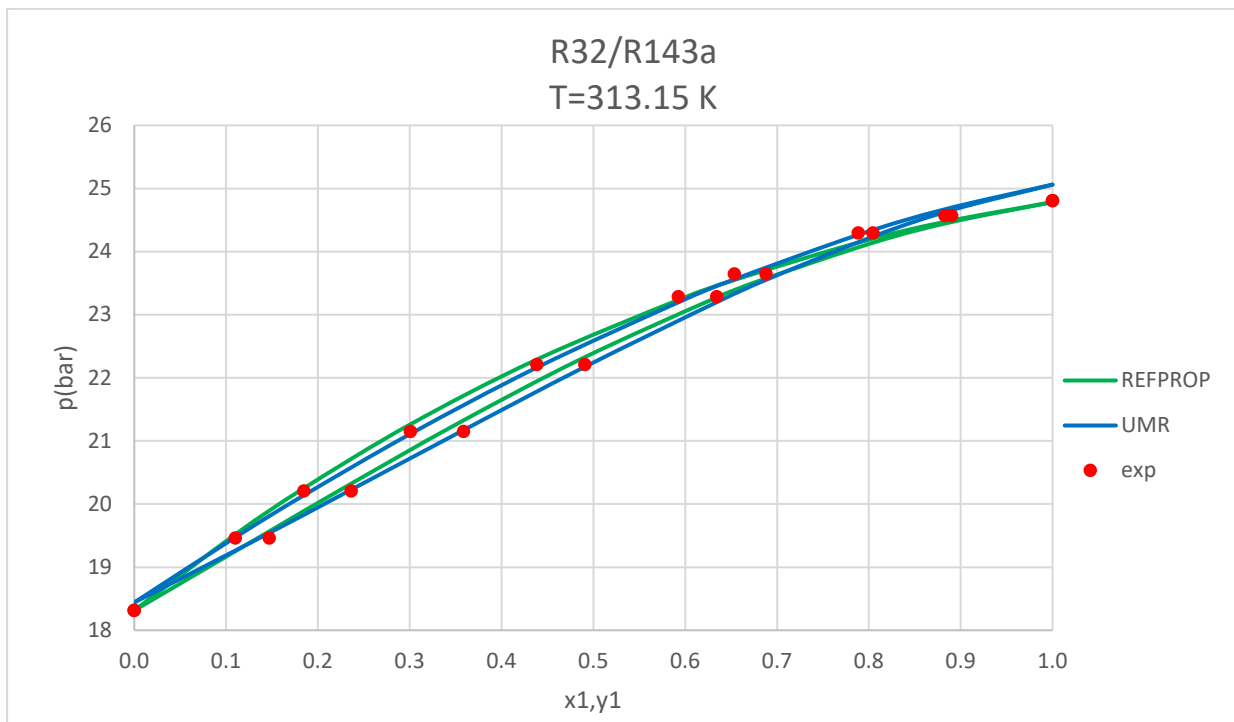
Στον Πίνακα 4.16 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης για το εξεταζόμενο μίγμα.

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 4.16 και τα δύο μοντέλα δίνουν πολύ παρόμοια και εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα όσο αναφορά τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης.

Δίνονται επίσης και μερικά ενδεικτικά διαγράμματα φάσεων για το συγκεκριμένο μίγμα.



Σχήμα 19: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R143a(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=263.15 K



Σχήμα 20: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R143a(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=313.15 K

Παρατηρήσεις:

- Από τα διαγράμματα συμπεραίνεται ότι το συγκεκριμένο μίγμα παρουσιάζει θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult και μάλιστα σε χαμηλές θερμοκρασίες όπως αυτή του πρώτου διαγράμματος εμφανίζεται και αζεότροπο μεγίστου ως προς την πίεση, ενώ σε πιο υψηλές θερμοκρασίες όπως αυτή του δεύτερου διαγράμματος το αζεότροπο εξαφανίζεται.
- Αναφορικά με το πρώτο διάγραμμα, το UMR-PRU δίνει καλύτερα αποτελέσματα στον υπολογισμό της ΙΦΑΥ καθώς προβλέπει την ύπαρξη του αζεοτρόπου ενώ το REFPROP όχι.
- Σχετικά με το δεύτερο διάγραμμα, και τα δύο μοντέλα δίνουν εφάμιλλα αποτελέσματα τα οποία είναι αρκετά ικανοποιητικά.
- Τέλος όσο αφορά την τάση ατμών των καθαρών συστατικών, το REFPROP δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το UMR και για τα δύο καθαρά ψυκτικά μέσα.

4.1.8 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH₂F₂-CF

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂F₂ και CF χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ από το μίγμα R32/R134a. Σε αυτό το μίγμα υπάρχουν συνολικά δύο κύριες ομάδες της UNIFAC με άγνωστες παραμέτρους αλληλεπίδρασης και συγκεκριμένα οι CH₂F₂ και CF (και συγκεκριμένα η υποομάδα CH₂F). Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που υπήρχαν διαθέσιμα ήταν για το θερμοκρασιακό εύρος των 90 K για το μίγμα R32/R134a χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι αλληλεπίδρασης (A, B).

Πίνακας 4.17: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂F₂ και CF

n	m	A _{nm} (K)	B _{nm} (-)	A _{mn} (K)	B _{mn} (-)
CF	CH ₂ F ₂	284.68	-0.2069	-166.91	-0.0765

Στον Πίνακα 4.17 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν από το μίγμα R32/R134a ανάμεσα στις ομάδες CH₂F₂ και CF.

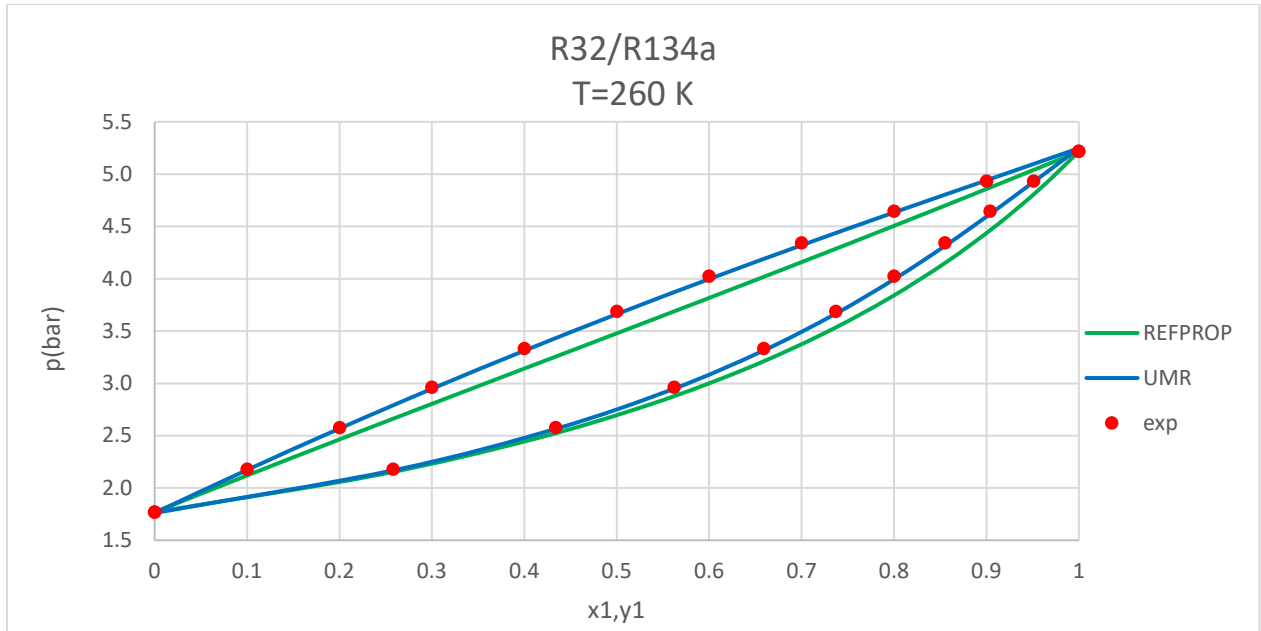
Πίνακας 4.18: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R32/R134a με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU

Μίγμα	AAD%		Δγ	
	REFPROP	UMR	REFPROP	UMR
R32-R134a	2.1	1.3	2.1	1.8

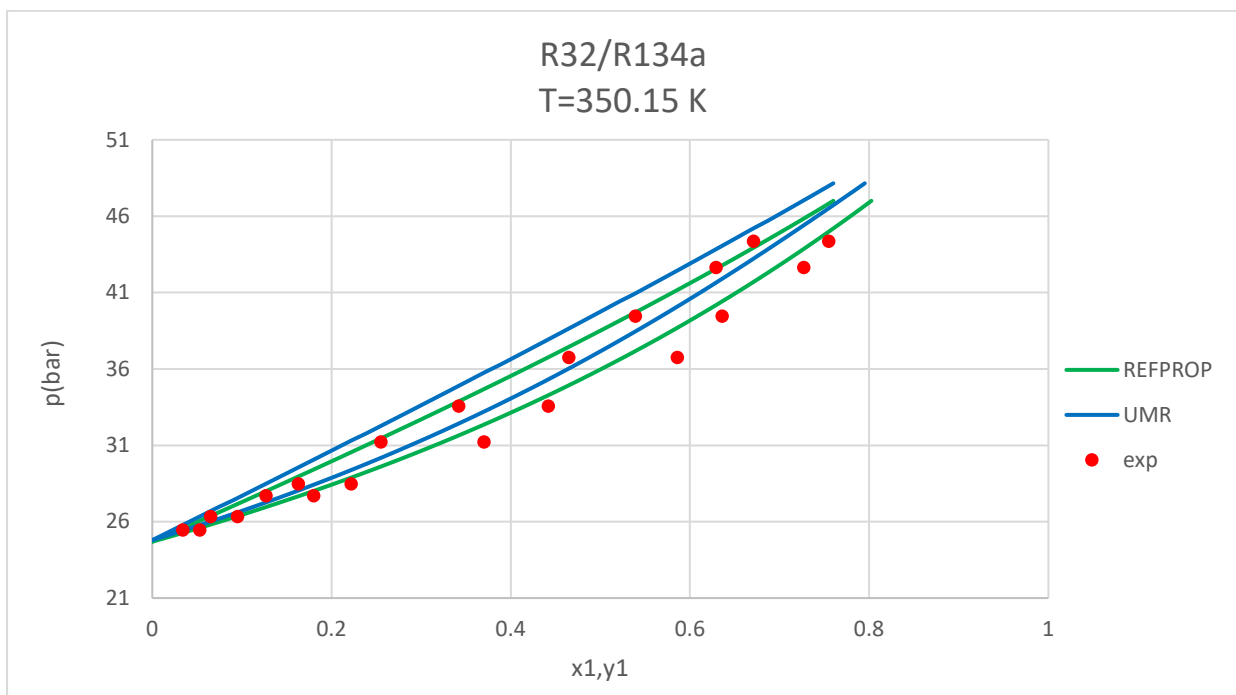
Στον Πίνακα 4.18 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης για το εξεταζόμενο μίγμα.

Όπως συμπεραίνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.18 και τα δύο μοντέλα δίνουν σχετικά ικανοποιητικά αποτελέσματα αναφορικά με τα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης, με το UMR να υπερέχει ελαφρώς του REFPROP.

Δίνονται, επίσης, και μερικά ενδεικτικά διαγράμματα φάσεων για το συγκεκριμένο μίγμα.



Σχήμα 21: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R134a(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=260 K



Σχήμα 22: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R134a(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=350.15 K

Παρατηρήσεις:

- Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα το συγκεκριμένο μίγμα παρουσιάζει θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult χωρίς όμως να εμφανίζεται κάποιο αζεότροπο, ενώ το δεύτερο διάγραμμα φάσεων είναι σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από την κρίσιμη θερμοκρασία του ελαφρύτερου συστατικού.
- Αναφορικά με το πρώτο διάγραμμα, το UMR-PRU δίνει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα για την ΙΦΑΥ του συγκεκριμένου μίγματος καθώς και οι δύο καμπύλες κορεσμού ακολουθούν τέλεια τα πειραματικά σημεία. Το REFPROP δίνει και αυτό αρκετά καλά αποτελέσματα αλλά είναι υποδεέστερο του UMR-PRU σε αυτή τη θερμοκρασία.
- Σχετικά με το δεύτερο διάγραμμα, φαίνεται ότι το REFPROP σε αυτήν τη περίπτωση είναι καλύτερο σε σχέση με το UMR γενικά να χάνει αυτήν την ισόθερμη καθώς όπως φαίνεται και από το διάγραμμα όσο πλησιάζει προς το κρίσιμο σημείο αποκλίνει όλο και περισσότερο από τα πειραματικά σημεία.
- Τέλος όσο αφορά την τάση ατμών των καθαρών συστατικών και τα δύο μοντέλα φαίνεται να την υπολογίζουν αρκετά καλά με το REFPROP να είναι λίγο καλύτερο.

4.1.9 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους $\text{CH}_2\text{F}_2\text{-CF}_2$

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH_2F_2 και CF_2 χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ από το μίγμα R32/R125. Σε αυτό το μίγμα υπάρχουν συνολικά δύο κύριες ομάδες της UNIFAC με άγνωστες παραμέτρους αλληλεπίδρασης και συγκεκριμένα οι CH_2F_2 και CF_2 (και συγκεκριμένα η υποομάδα CHF_2). Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που υπήρχαν διαθέσιμα ήταν για το θερμοκρασιακό εύρος των 60 K για το μίγμα R32/R125 χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι αλληλεπίδρασης (A, B).

Πίνακας 4.19: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH_2F_2 και CF_2

n	m	$A_{nm}(\text{K})$	$B_{nm}(-)$	$A_{mn}(\text{K})$	$B_{mn}(-)$
CF_2	CH_2F_2	319.52	-1.0585	45.89	3.6412

Στον Πίνακα 4.19 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν από το μίγμα R32/R125 ανάμεσα στις ομάδες CH_2F_2 και CF_2 .

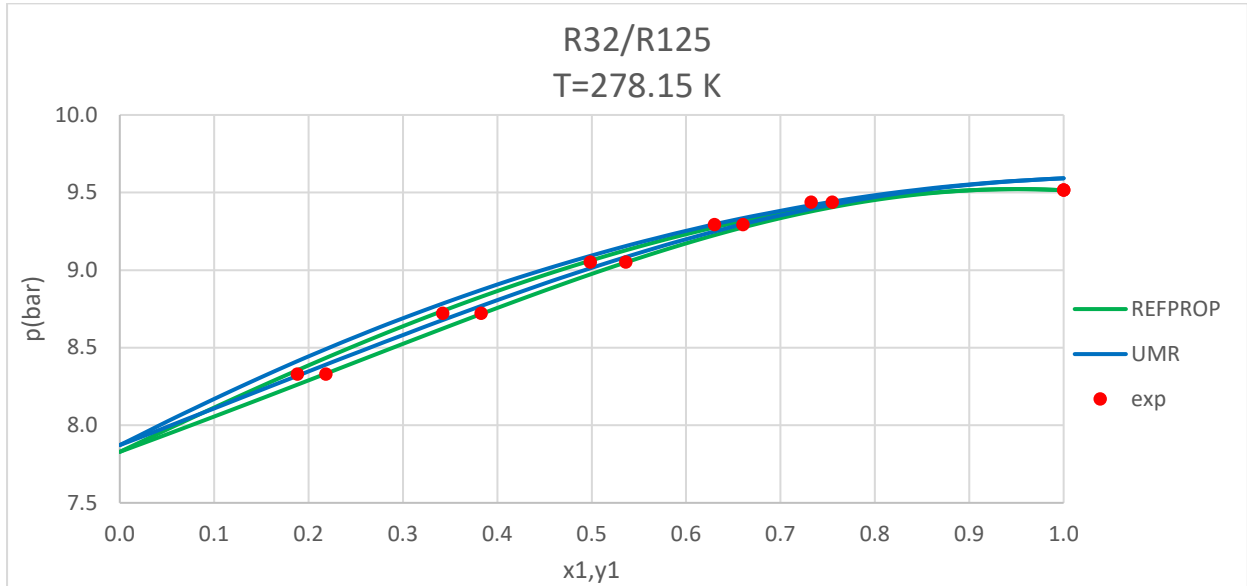
Πίνακας 4.20: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R32/R125 με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU

Μίγμα	AAD%		Δy	
	REFPROP	UMR	REFPROP	UMR
R32-R125	0.7	0.8	0.4	0.4

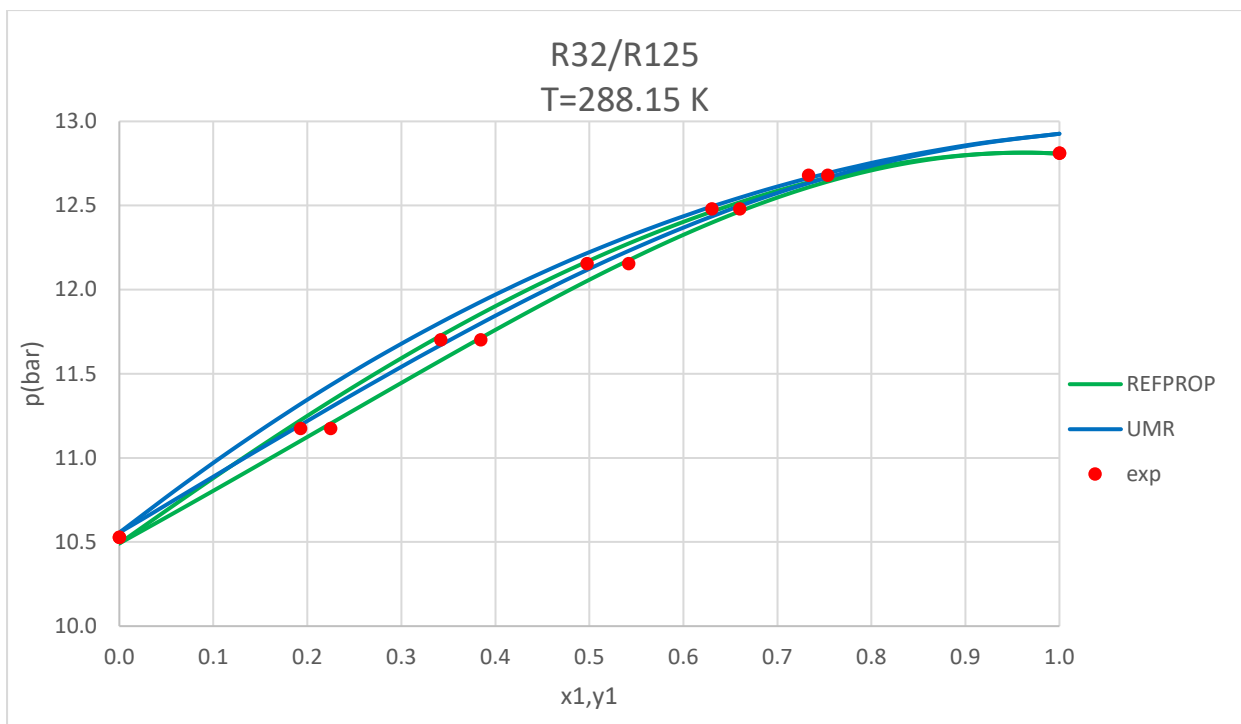
Στον Πίνακα 4.20 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης για το εξεταζόμενο μίγμα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.20 φαίνεται ότι και τα δύο μοντέλα δίνουν εξίσου καλά αποτελέσματα και στον υπολογισμό της πίεσης και στο γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης.

Επίσης δίνονται και μερικά ενδεικτικά διαγράμματα φάσεων για καλύτερη εποπτικότητα των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 23: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R125(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=278.15 K



Σχήμα 24: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R125(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=288.15 K

Παρατηρήσεις:

- Όπως συμπεραίνεται από τα διαγράμματα το συγκεκριμένο μίγμα παρουσιάζει θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult και μάλιστα φαίνεται να εμφανίζει αζεότροπο μεγίστου ως προς την πίεση κοντά στην περιοχή του καθαρού R32.
- Σχετικά με τη συμπεριφορά των μοντέλων συμπεραίνεται ότι το REFPROP υπολογίζει καλύτερα την ΙΦΑΥ σε σχέση με το UMR-PRU για το συγκεκριμένο μίγμα και αυτό φαίνεται και από το γεγονός ότι το UMR αδυνατεί να προβλέψει την εμφάνιση του αζεοτρόπου ενώ το REFPROP το επιτυγχάνει.
- Αναφορικά με την τάση ατμών των καθαρών συστατικών, και πάλι το REFPROP την υπολογίζει με μεγάλη ακρίβεια ενώ το UMR-PRU την υπερεκτιμά το οποίο θεωρείται και ο βασικός λόγος που αδυνατεί να προβλέψει και την εμφάνιση του αζεοτρόπου. Το ζήτημα αυτό διερευνάται περαιτέρω στο Παράρτημα Α.

4.1.10 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους $\text{CH}_2\text{F}_2\text{-CF}=\text{CH}_2$

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH_2F_2 και $\text{CF}=\text{CH}_2$ χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ από το μίγμα R32/R1234yf. Σε αυτό το μίγμα υπάρχουν συνολικά δύο κύριες ομάδες της UNIFAC με άγνωστες παραμέτρους αλληλεπίδρασης και συγκεκριμένα οι CH_2F_2 και $\text{CF}=\text{CH}_2$. Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που υπήρχαν διαθέσιμα ήταν για το θερμοκρασιακό εύρος των 60 K για το μίγμα R32/R1234yf χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι αλληλεπίδρασης (A, B).

Πίνακας 4.21: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH_2F_2 και $\text{CF}=\text{CH}_2$

n	m	$A_{nm}(K)$	$B_{nm}(-)$	$A_{mn}(K)$	$B_{mn}(-)$
CH_2F_2	$\text{CF}=\text{CH}_2$	47.58	-0.9119	337.09	2.9179

Στον Πίνακα 4.21 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν από το μίγμα R32/R1234yf ανάμεσα στις ομάδες CH_2F_2 και $\text{CF}=\text{CH}_2$.

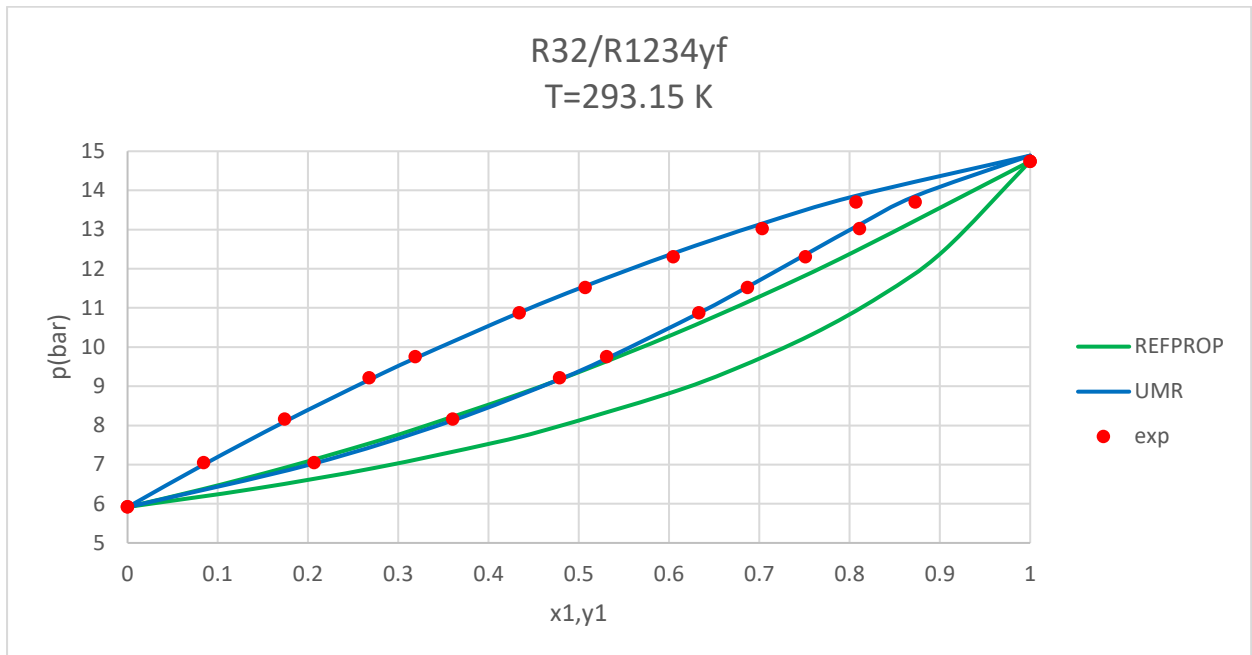
Πίνακας 4.22: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R32/R1234yf με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU

Μίγμα	AAD%		Δy	
	REFPROP	UMR	REFPROP	UMR
R32-R1234yf	11.9	0.6	3.4	0.3

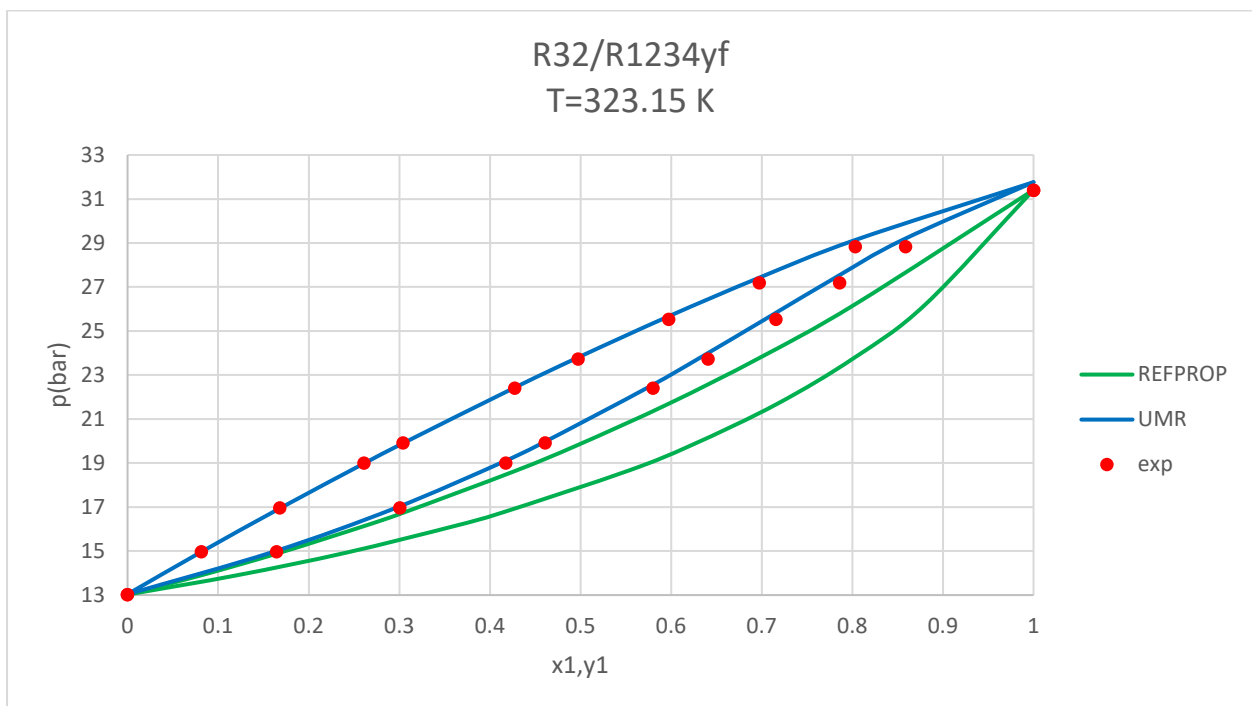
Στον Πίνακα 4.22 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης για το εξεταζόμενο μίγμα.

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 4.22 το UMR-PRU δίνει πολύ καλά αποτελέσματα το οποίο φαίνεται από τα χαμηλά μέσα σφάλματα τα οποία έχουν υπολογιστεί. Από την άλλη το REFPROP δεν δίνει καθόλου καλά αποτελέσματα καθώς ειδικά το μέσο σφάλμα στην πίεση ξεπερνά το 10%.

Για καλύτερη εποπτικότητα των αποτελεσμάτων δίνονται ενδεικτικά και μερικά διαγράμματα φάσεων για το συγκεκριμένο μίγμα.



Σχήμα 25: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R1234yf(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=293.15 K



Σχήμα 26: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R1234yf(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=323.15 K

Παρατηρήσεις:

- Από τα διαγράμματα συμπεραίνεται ότι το συγκεκριμένο μίγμα παρουσιάζει θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult χωρίς όμως να εμφανίζει αζεότροπο.
- Όπως φαίνεται και από τα δύο διαγράμματα το UMR-PRU δίνει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα το οποίο αντικατοπτρίζεται και από τα χαμηλά μέσα σφάλματα τα οποία προέκυψαν. Από την άλλη το REFPROP δίνει ιδιαιτέρως άσχημα καθώς δίνει πρακτικά αρνητική απόκλιση από το νόμο του Raoult, ενώ από τα πειραματικά δεδομένα φαίνεται πως το συγκεκριμένο μίγμα παρουσιάζει θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.
- Αναφορικά με την τάση ατμών των καθαρών συστατικών, το UMR-PRU δίνει αρκετά καλά αποτελέσματα όπως και το REFPROP, το οποίο παρόλο που αδυνατεί να περιγράψει την ΙΦΑΥ υπολογίζει τις τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών με μεγάλη ακρίβεια, μεγαλύτερη και από το UMR-PRU.

4.1.11 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CF₂-CF

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF₂ και CF χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ από το μίγμα R125/R134a. Σε αυτό το μίγμα υπάρχουν συνολικά δύο κύριες ομάδες της UNIFAC με άγνωστες παραμέτρους αλληλεπίδρασης και συγκεκριμένα οι CF (η οποία περιλαμβάνει την υποομάδα CH₂F) και CF₂ (η οποία περιλαμβάνει την υποομάδα CHF₂). Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που υπήρχαν διαθέσιμα ήταν για το θερμοκρασιακό εύρος των 100 K για το μίγμα R125/R134a χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι αλληλεπίδρασης (A, B)

Πίνακας 4.23: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF₂ και CF

n	m	A _{nm} (K)	B _{nm} (-)	A _{mnn} (K)	B _{mnn} (-)
CF	CF ₂	-63.65	-0.1372	144.44	0.3263

Στον Πίνακα 4.23 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν από το μίγμα R125/R134a ανάμεσα στις ομάδες CF₂ και CF.

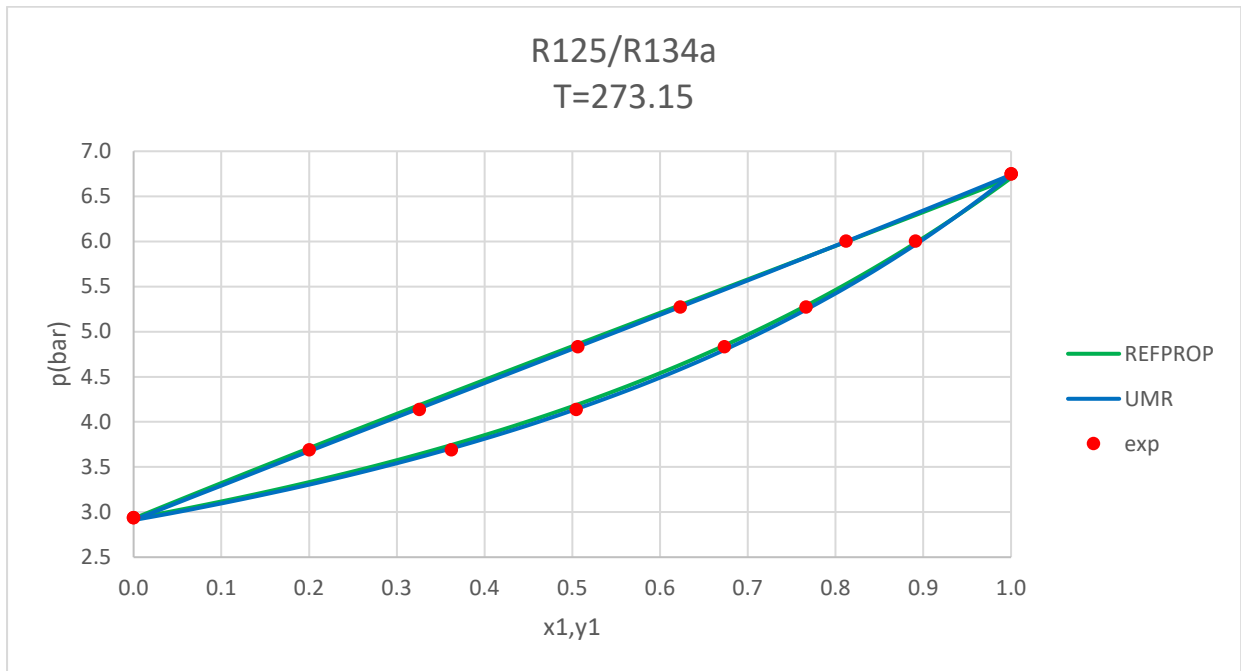
Πίνακας 4.24: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R125/R134a με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU

Μίγμα	AAD%		Δγ	
	REFPROP	UMR	REFPROP	UMR
R125-R134a	0.9	0.7	0.8	0.9

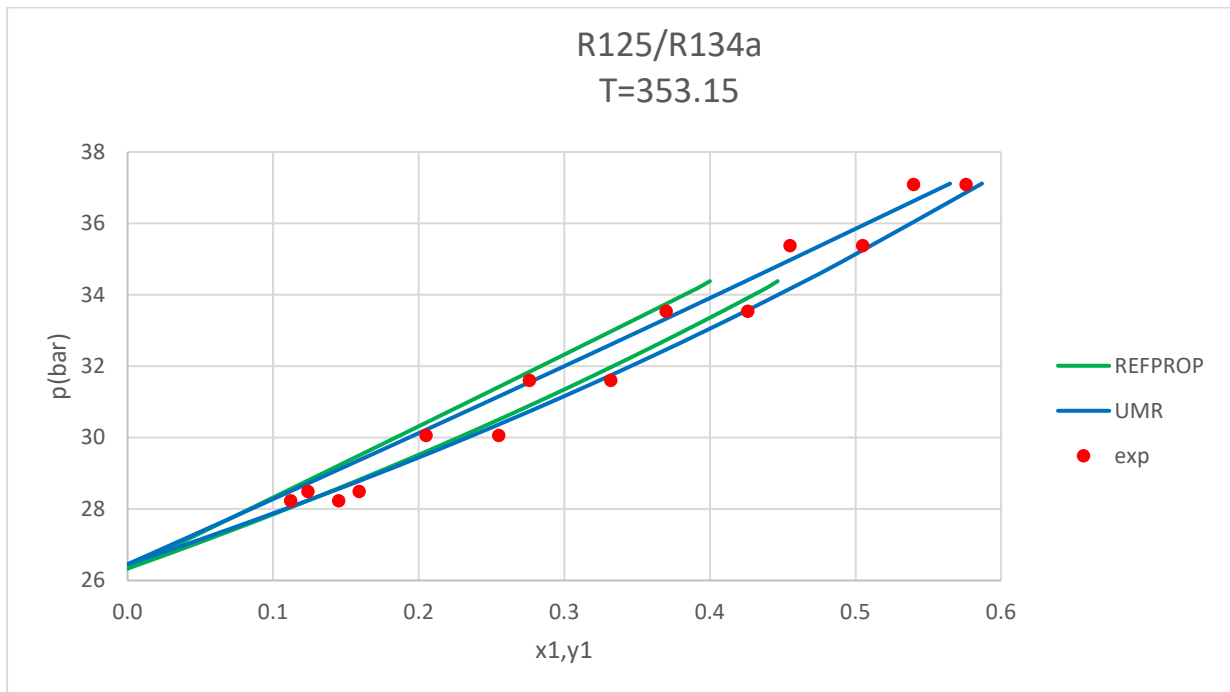
Στον Πίνακα 4.24 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης για το εξεταζόμενο μίγμα.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.24 συμπεραίνεται ότι και τα δύο μοντέλα είναι σε θέση να περιγράψουν ικανοποιητικά την ΙΦΑΥ για το συγκεκριμένο μίγμα καθώς τα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης είναι αρκετά χαμηλά και για τα δύο μοντέλα.

Δίνονται επίσης ενδεικτικά και μερικά διαγράμματα φάσεων από το συγκεκριμένο μίγμα για καλύτερη εποπτικότητα των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 27: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R125(1)/R134a(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=273.15 K



Σχήμα 28: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R125(1)/R134a(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=353.15 K

Παρατηρήσεις:

- Διαπιστώνεται από τα διαγράμματα ότι το συγκεκριμένο μίγμα παρουσιάζει αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult χωρίς όμως να εμφανίζεται αζεότροπο. Επίσης όπως φαίνεται και από το δεύτερο διάγραμμα παρουσιάζονται δεδομένα τα οποία είναι σε θερμοκρασία υψηλότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία του ελαφρύτερου συστατικού.
- Αναφορικά με το πρώτο διάγραμμα, φαίνεται ότι σε υποκρίσιμες θερμοκρασίες και τα δύο μοντέλα δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο και από τα χαμηλά σφάλματα τα οποία υπολογίστηκαν.
- Σχετικά με το δεύτερο διάγραμμα το οποίο είναι σε θερμοκρασία υψηλότερη της κρίσιμης του R125 συμπεραίνεται ότι το UMR-PRU μπορεί και υπολογίζει καλύτερα σε αυτήν την περίπτωση την ΙΦΑΥ στην υπερκρίσιμη περιοχή σε σχέση με το REFPROP το οποίο αδυνατεί από μία σύσταση και πάνω να δώσει αποτέλεσμα όπως φαίνεται και από το δεύτερο διάγραμμα.
- Τέλος όσο αφορά τις τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών και τα δύο μοντέλα τις υπολογίζουν εξίσου ικανοποιητικά.

4.1.12 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CH₂F₂-CH₂O

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂F₂ και CH₂O χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ από το μίγμα R32/DME. Σε αυτό το μίγμα υπάρχουν συνολικά δύο κύριες ομάδες της UNIFAC με άγνωστες παραμέτρους αλληλεπίδρασης και συγκεκριμένα οι CH₂F₂ και CH₂O (η οποία περιλαμβάνει την υποομάδα CH₃O). Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που υπήρχαν διαθέσιμα ήταν για το θερμοκρασιακό εύρος των 105 K για το μίγμα R32/DME χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι αλληλεπίδρασης (A, B)

Πίνακας 4.25: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH₂F₂ και CH₂O

n	m	A _{nm} (K)	B _{nm} (-)	A _{mn} (K)	B _{mn} (-)
CH ₂ F ₂	CH ₂ O	-59.45	0.5834	-56.05	-0.4801

Στον Πίνακα 4.25 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν από το μίγμα R32/DME ανάμεσα στις ομάδες CH₂F₂ και CH₂O.

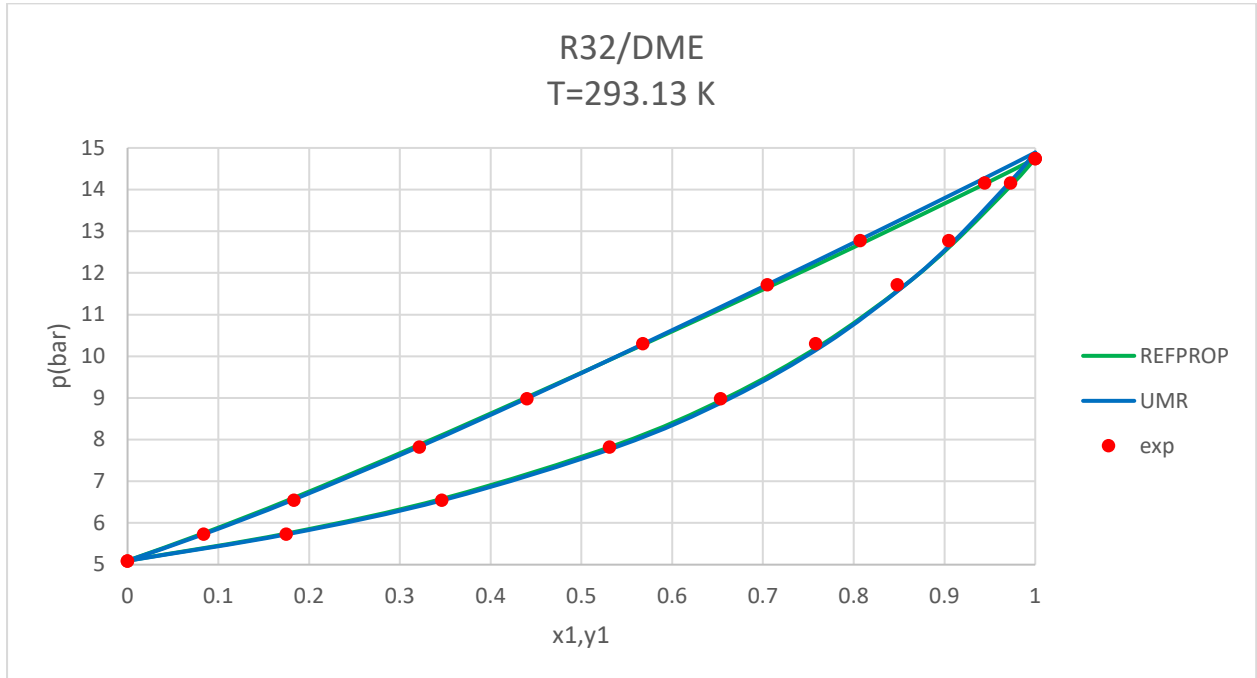
Πίνακας 4.26: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R32/DME με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU

Μίγμα	AAD%		Δγ	
	REFPROP	UMR	REFPROP	UMR
R32-DME	0.4	0.5	0.8	0.7

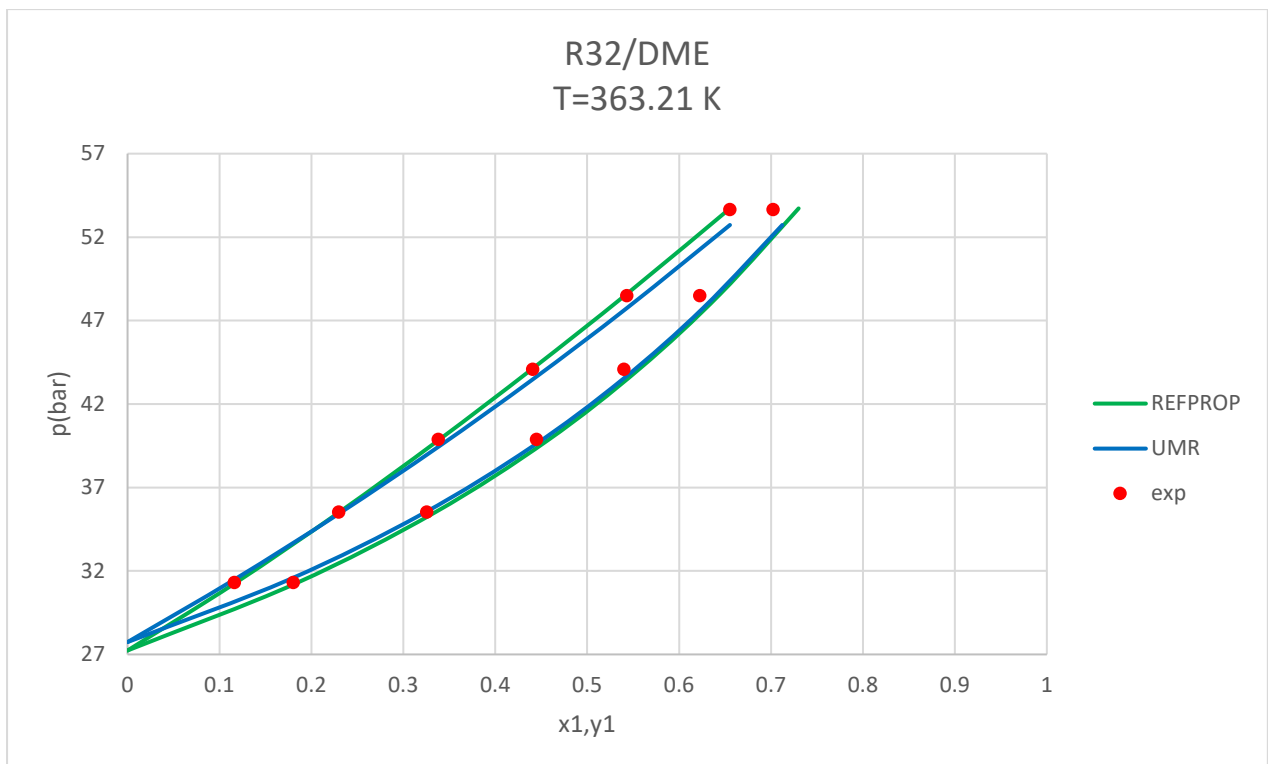
Στον Πίνακα 4.26 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης για το εξεταζόμενο μίγμα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.26 διαπιστώνεται ότι και τα δύο μοντέλα δίνουν εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα καθώς τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης είναι εξαιρετικά χαμηλά.

Παρουσιάζονται στη συνέχεια κάποια ενδεικτικά διαγράμματα φάσεων.



Σχήμα 29: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/DME(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=293.13 K



Σχήμα 30: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/DME(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=363.21 K

Παρατηρήσεις:

- Από τα διαγράμματα διαπιστώνεται ότι το συγκεκριμένο παρουσιάζει αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult αλλά δεν εμφανίζεται αζεότροπο στο θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο μελετάται. Επίσης παρουσιάζονται δεδομένα και υπολογισμοί σε θερμοκρασία υψηλότερη της κρίσιμης του ελαφρότερου συστατικού.
- Αναφορικά με το πρώτο διάγραμμα συμπεραίνεται ότι και τα δύο μοντέλα περιγράφουν πού ικανοποιητικά την ΙΦΑΥ στην υποκρίσιμη περιοχή δεδομένων των πολύ χαμηλών σφαλμάτων που υπολογίστηκαν.
- Σχετικά με το δεύτερο διάγραμμα, και τα δύο μοντέλα περιγράφουν αρκετά καλά την ΙΦΑΥ παρόλο που βρίσκεται σε υπερκρίσιμη ως προς το ελαφρύτερο συστατικό θερμοκρασία.
- Τέλος όσο αφορά τις τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών και τα δύο μοντέλα τις περιγράφουν αρκετά ικανοποιητικά με το REFPROP να είναι λίγο καλύτερο.

4.1.13 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{O}$

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF_3 και CH_2O χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ από το μίγμα R143a/DME. Σε αυτό το μίγμα υπάρχουν συνολικά δύο κύριες ομάδες της UNIFAC με άγνωστες παραμέτρους αλληλεπίδρασης και συγκεκριμένα οι CF_3 και CH_2O (η οποία περιλαμβάνει την υποομάδα CH_3O). Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που υπήρχαν διαθέσιμα ήταν για το θερμοκρασιακό εύρος των 60 K για το μίγμα R143a/DME χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι αλληλεπίδρασης (A, B)

Πίνακας 4.27: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF_3 και CH_2O

n	m	$A_{nm}(K)$	$B_{nm}(-)$	$A_{mn}(K)$	$B_{mn}(-)$
CF_3	CH_2O	159.16	-2.6198	-119.71	2.4995

Στον Πίνακα 4.27 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν από το μίγμα R143a/DME ανάμεσα στις ομάδες CF_3 και CH_2O .

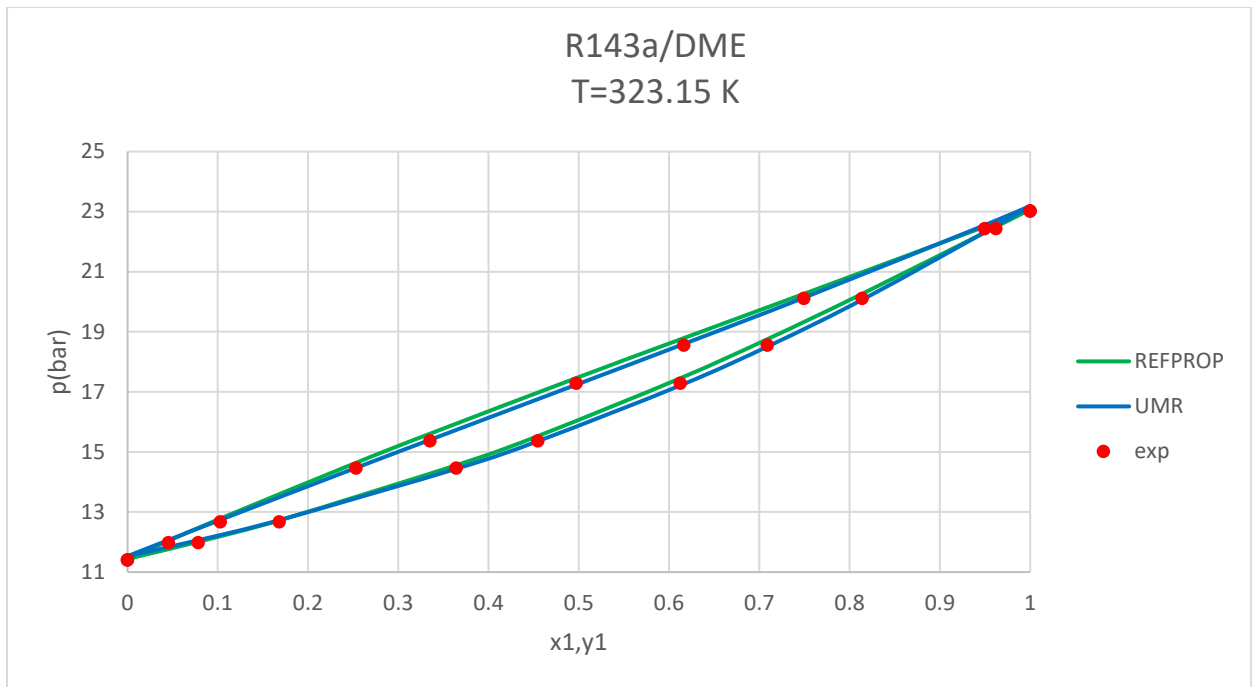
Πίνακας 4.28: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R143a/DME με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU

Μίγμα	AAD%		$\Delta\gamma$	
	REFPROP	UMR	REFPROP	UMR
R143a-DME	0.6	0.5	0.5	0.4

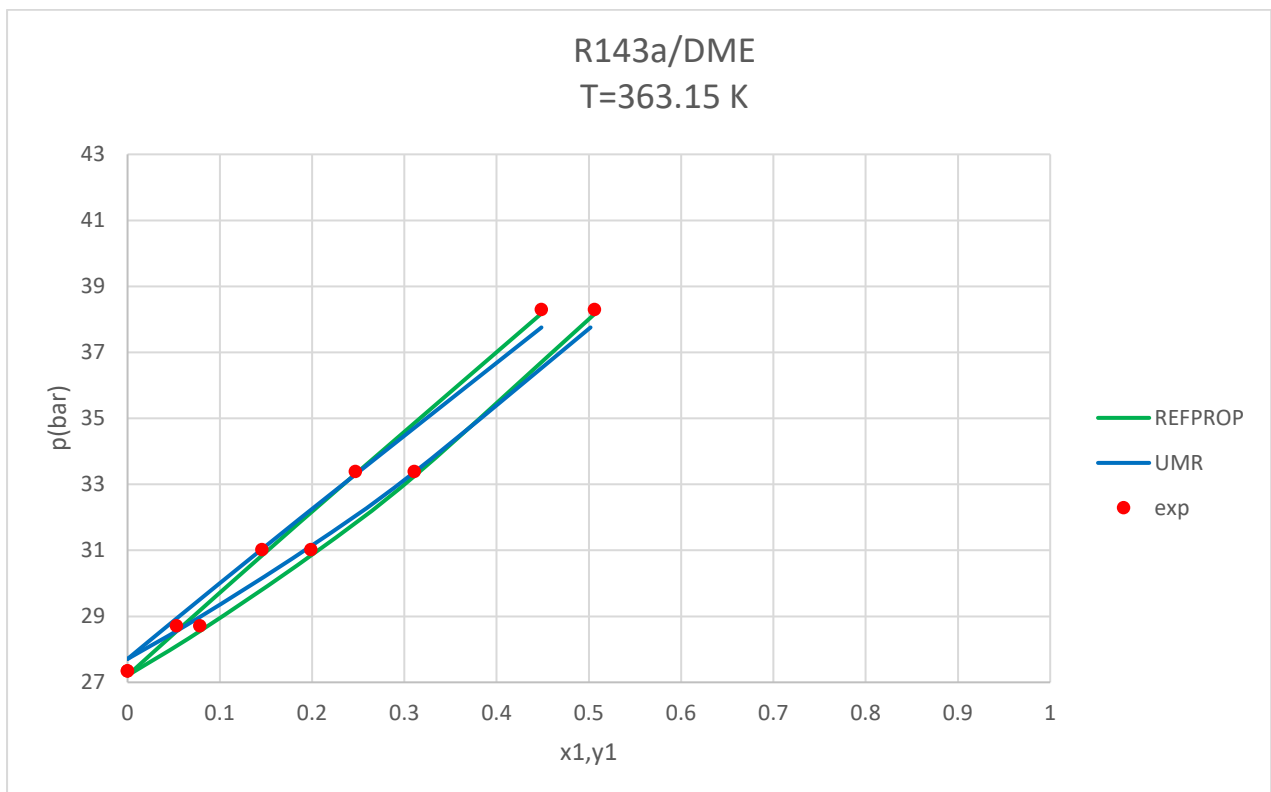
Στον Πίνακα 4.28 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης για το εξεταζόμενο μίγμα.

Με βάση τον Πίνακα 4.28 διαπιστώνεται ότι και τα δύο μοντέλα δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα στον υπολογισμό της ΙΦΑΥ δεδομένων των πολύ χαμηλών μέσων σφαλμάτων που έχουν υπολογιστεί.

Δίνονται επίσης ενδεικτικά και μερικά διαγράμματα φάσεων για το συγκεκριμένο μίγμα.



Σχήμα 31: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R143a(1)/DME(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=323.15 K



Σχήμα 32: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R143a(1)/DME(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=363.15 K

Παρατηρήσεις:

- Το συγκεκριμένο μίγμα, όπως διαπιστώνεται από τα διαγράμματα, παρουσιάζει αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult χωρίς όμως να εμφανίζεται κάποιο αζεότροπο. Επίσης δίνονται πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της κρίσιμης θερμοκρασίας του ελαφρύτερου συστατικού ώστε να διαπιστωθεί η δυνατότητα περιγραφής και αυτής της περίπτωσης από τα δύο μοντέλα.
- Με βάση το πρώτο διάγραμμα συμπεραίνεται ότι τα δύο μοντέλα περιγράφουν ικανοποιητικά την ΙΦΑΥ για το συγκεκριμένο μίγμα, με το UMR-PRU να είναι ελαφρώς ανώτερο από το REFPROP.
- Αναφορικά με το δεύτερο διάγραμμα, διαπιστώνεται ότι και πάλι τα δύο μοντέλα περιγράφουν ικανοποιητικά την ΙΦΑΥ ακόμα και σε θερμοκρασία υψηλότερη της κρίσιμης του R143a.
- Τέλος σχετικά με τις τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών φαίνεται ότι το REFPROP υπερέχει ελαφρώς του UMR-PRU.

4.1.14 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CF-CH₂O

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF και CH₂O χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ από το μίγμα R134a/DME. Σε αυτό το μίγμα υπάρχουν συνολικά δύο κύριες ομάδες της UNIFAC με άγνωστες παραμέτρους αλληλεπίδρασης και συγκεκριμένα οι CF (η οποία περιλαμβάνει την υποομάδα CH₂F) και CH₂O (η οποία περιλαμβάνει την υποομάδα CH₃O). Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που υπήρχαν διαθέσιμα ήταν για το θερμοκρασιακό εύρος των 75 K για το μίγμα R134a/DME χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι αλληλεπίδρασης (A, B)

Πίνακας 4.29: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF και CH₂O

n	m	A _{nm} (K)	B _{nm} (-)	A _{mnn} (K)	B _{mnn} (-)
CF	CH ₂ O	141.73	-4.3806	-241.21	3.0015

Στον Πίνακα 4.29 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν από το μίγμα R134a/DME ανάμεσα στις ομάδες CF και CH₂O.

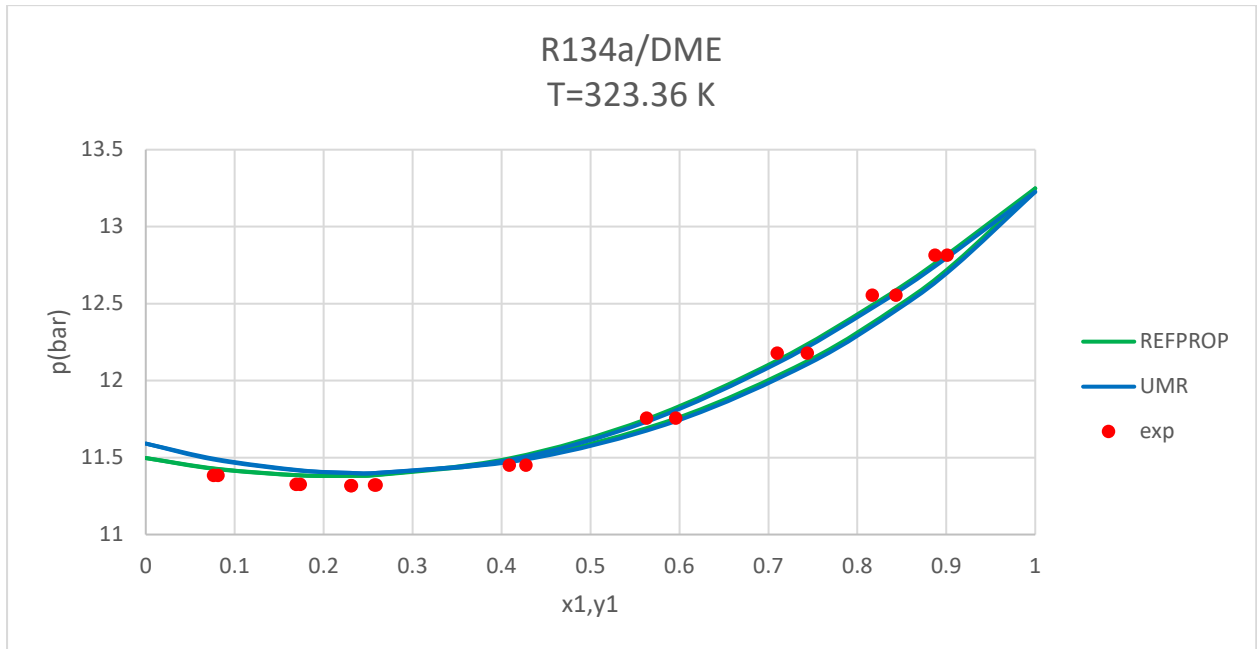
Πίνακας 4.30: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R134a/DME με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU

Μίγμα	AAD%		Δγ	
	REFPROP	UMR	REFPROP	UMR
R134a-DME	0.9	0.7	0.3	0.3

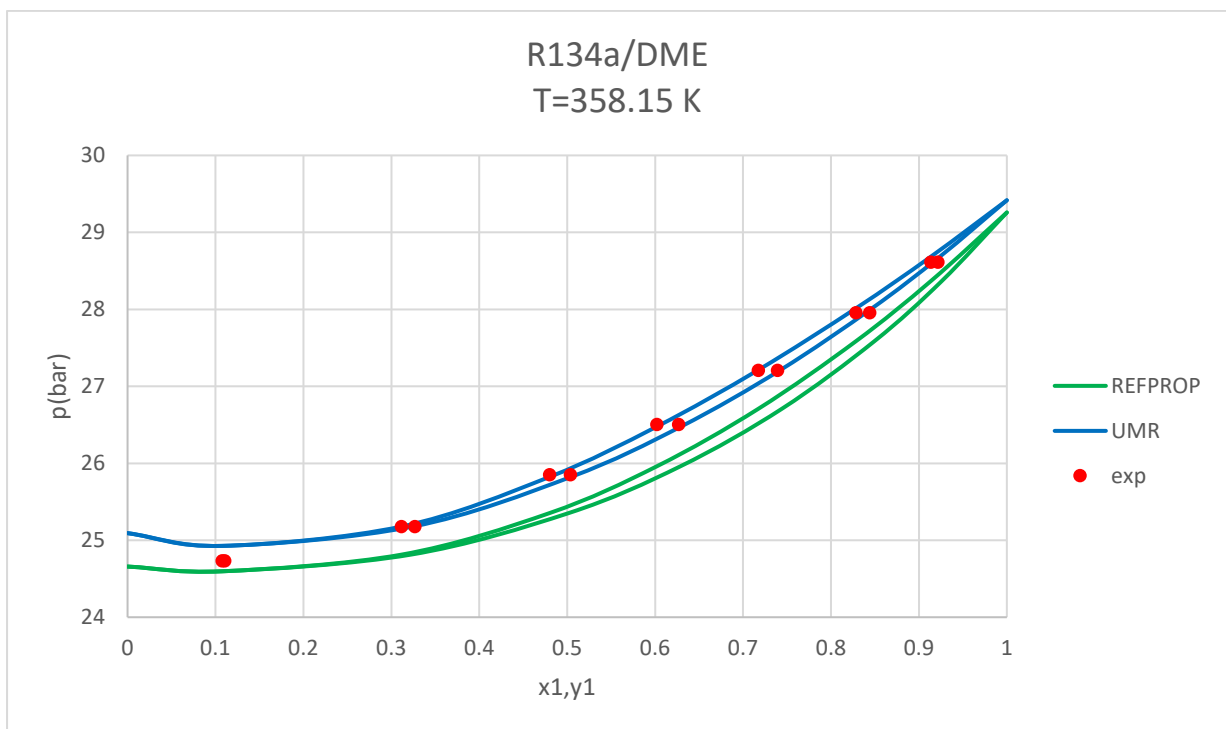
Στον Πίνακα 4.30 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης για το εξεταζόμενο μίγμα.

Με βάση τον Πίνακα 4.30 συμπεραίνεται πως και τα δύο μοντέλα δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα δεδομένου ότι τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης είναι πολύ χαμηλά.

Για καλύτερη εποπτικότητα των αποτελεσμάτων δίνονται και μερικά ενδεικτικά διαγράμματα της ΙΦΑΥ για το συγκεκριμένο μίγμα.



Σχήμα 33: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R134a(1)/DME(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=323.36 K



Σχήμα 34: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R134a(1)/DME(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=358.15 K

Παρατηρήσεις:

- Με βάση τα διαγράμματα διαπιστώνεται πως το συγκεκριμένο μίγμα παρουσιάζει αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult και μάλιστα έντονα αρνητικές καθώς εμφανίζει και αζεότροπο ελαχίστου σημείου ως προς την πίεση.
- Όσο αφορά το πρώτο διάγραμμα παρατηρείται ότι και τα δύο μοντέλα περιγράφουν αρκετά καλά την ΙΦΑΥ ενώ και τα δύο προβλέπουν την ύπαρξη του αζεοτρόπου.
- Σχετικά με το δεύτερο διάγραμμα, και πάλι τα δύο μοντέλα προβλέπουν το αζεότροπο με τη διαφορά ότι το UMR-PRU υπερτερεί του REFPROP στην περιγραφή της ΙΦΑΥ καθώς το δεύτερο κάνει συστηματική υποεκτίμηση των πιέσεων.

4.1.15 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CF₂-CH₂O

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF₂ και CH₂O χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ από το μίγμα R125/DME. Σε αυτό το μίγμα υπάρχουν συνολικά δύο κύριες ομάδες της UNIFAC με άγνωστες παραμέτρους αλληλεπίδρασης και συγκεκριμένα οι CF₂ (η οποία περιλαμβάνει την υποομάδα CHF₂) και CH₂O (η οποία περιλαμβάνει την υποομάδα CH₃O). Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που υπήρχαν διαθέσιμα ήταν για το θερμοκρασιακό εύρος των 105 K για το μίγμα R125/DME χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι αλληλεπίδρασης (A, B)

Πίνακας 4.31: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF₂ και CH₂O

n	m	A _{nm} (K)	B _{nm} (-)	A _{mn} (K)	B _{mn} (-)
CF ₂	CH ₂ O	1095.29	-5.3484	-393.53	1.1547

Στον Πίνακα 4.31 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν από το μίγμα R125/DME ανάμεσα στις ομάδες CF₂ και CH₂O.

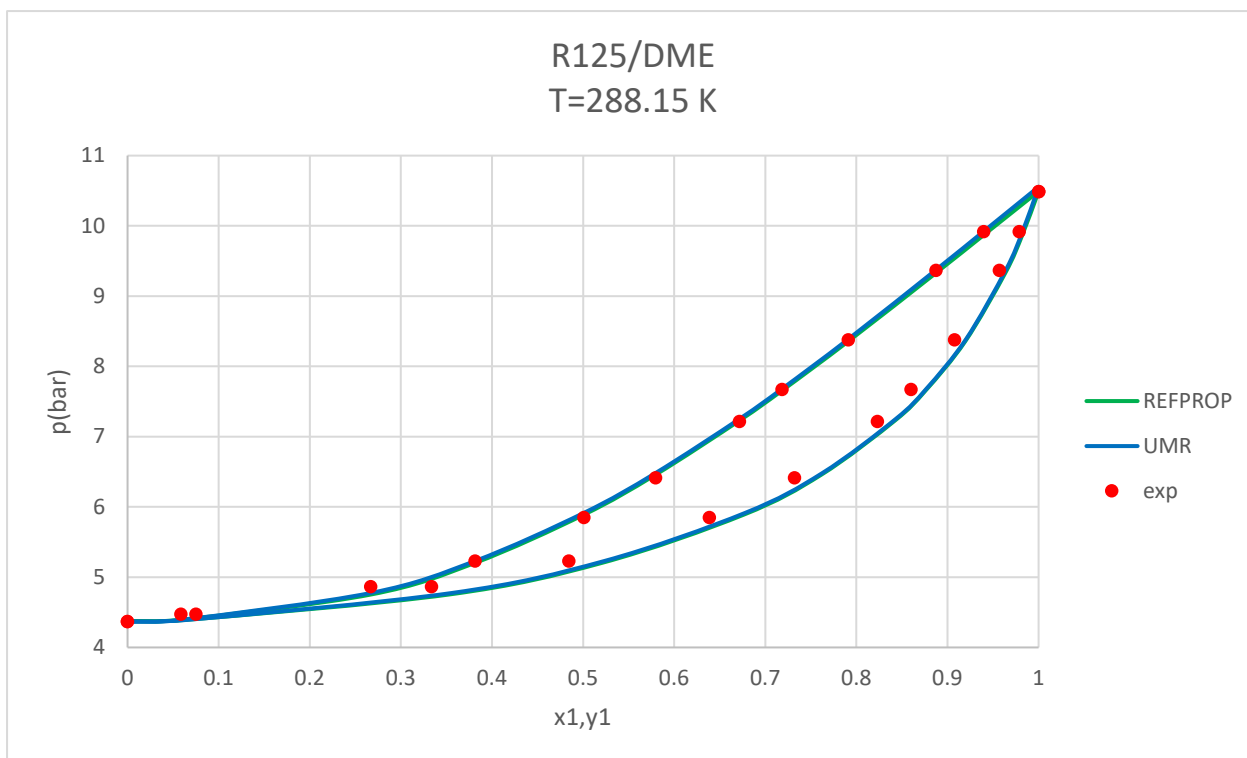
Πίνακας 4.32: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R125/DME με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU

Μίγμα	AAD%		Δγ	
	REFPROP	UMR	REFPROP	UMR
R125-DME	3.3	0.7	1.6	1.3

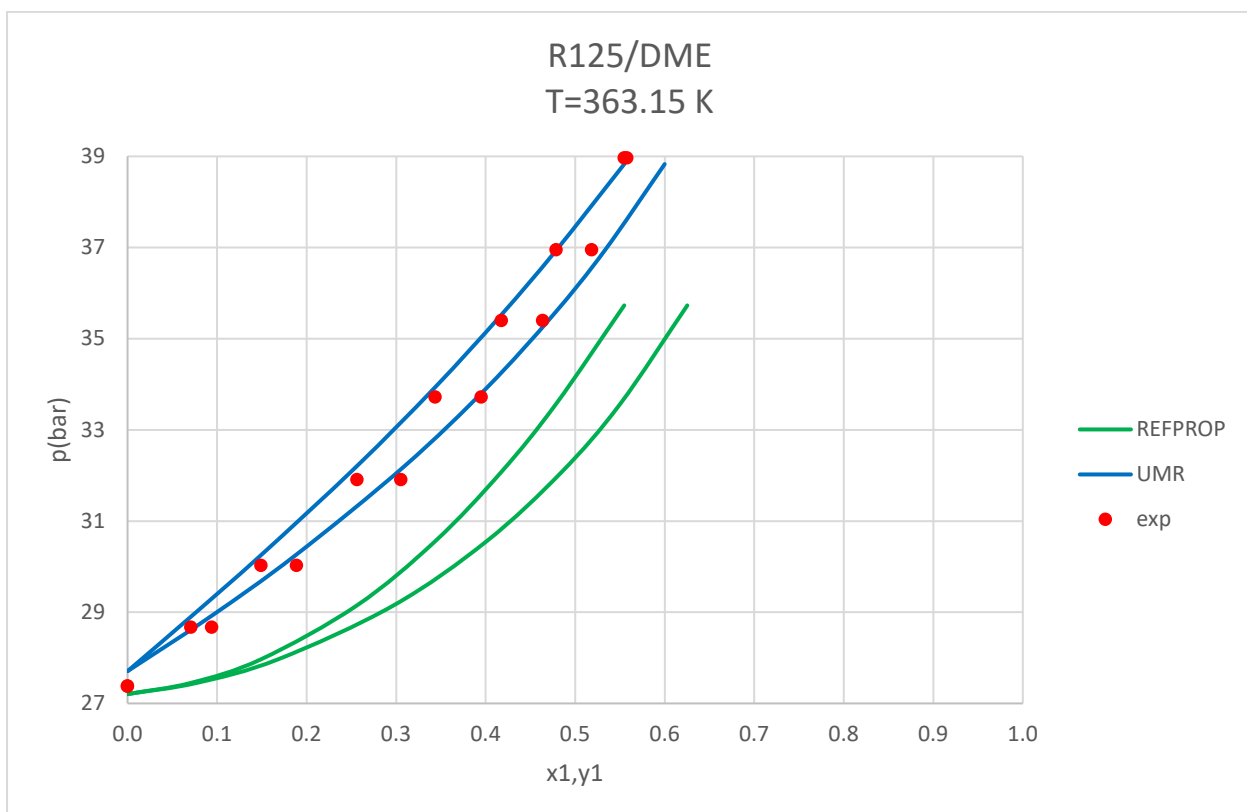
Στον Πίνακα 4.32 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης για το εξεταζόμενο μίγμα.

Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.32 συμπεραίνεται πως το UMR-PRU δίνει καλύτερα αποτελέσματα από το REFPROP δεδομένων των χαμηλότερων μέσων σφαλμάτων που υπολογίστηκαν παρόλο που και τα σφάλματα για το REFPROP δεν είναι ιδιαίτερα υψηλά.

Για καλύτερη εποπτικότητα των αποτελεσμάτων παρουσιάζονται και μερικά ενδεικτικά διαγράμματα.



Σχήμα 35: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R125(1)/DME(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=288.15 K



Σχήμα 36: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R125(1)/DME(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=363.15 K

Παρατηρήσεις:

- Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα, διαπιστώνεται ότι το συγκεκριμένο μίγμα παρουσιάζει αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult και μάλιστα στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζει και αζεότροπο μέγιστο ως προς την πίεση το οποίο όμως παύει να υπάρχει στις πιο υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης όπως φαίνεται και από το δεύτερο διάγραμμα δίνονται πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της κρίσιμης θερμοκρασίας του ελαφρύτερου συστατικού.
- Αναφορικά με το πρώτο διάγραμμα, παρατηρείται πως και τα δύο μοντέλα περιγράφουν αρκετά ικανοποιητικά την ΙΦΑΥ στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες καθώς επίσης και την εμφάνιση του αζεοτρού.
- Σχετικά με το δεύτερο διάγραμμα, το UMR-PRU περιγράφει επίσης αρκετά καλά την ΙΦΑΥ ακόμα και σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της κρίσιμης του R125. Από την άλλη το REFPROP αδυνατεί να περιγράψει την ΙΦΑΥ σε αυτή τη θερμοκρασία καθώς και οι δύο καμπύλες κορεσμού βρίσκονται κάτω από τα πειραματικά σημεία, δηλαδή το REFPROP υποεκτιμά συστηματικά την πίεση σε αυτή τη θερμοκρασία.
- Τέλος σχετικά με τις τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών, στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες και τα δύο μοντέλα δίνουν εξίσου καλά αποτελέσματα ενώ στις πιο υψηλές φαίνεται το REFPROP να υπερτερεί λίγο του UMR-PRU όσο αφορά το DME.

4.1.16 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους CF-CF=CH₂

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF και CF=CH₂ χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ από το μίγμα R134a/R1234yf. Σε αυτό το μίγμα υπάρχουν συνολικά δύο κύριες ομάδες της UNIFAC με άγνωστες παραμέτρους αλληλεπίδρασης και συγκεκριμένα οι CF (η οποία περιλαμβάνει την υποομάδα CH₂F) και CF=CH₂. Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που υπήρχαν διαθέσιμα ήταν για το θερμοκρασιακό εύρος των 60 K για το μίγμα R134a/R1234yf χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι αλληλεπίδρασης (A, B)

Πίνακας 4.33: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF και CF=CH₂

n	m	A _{nm} (K)	B _{nm} (-)	A _{mn} (K)	B _{mn} (-)
CF	CF=CH ₂	112.52	-2.6555	-8.92	2.5343

Στον Πίνακα 4.33 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν από το μίγμα R134a/R1234yf ανάμεσα στις ομάδες CF και CF=CH₂.

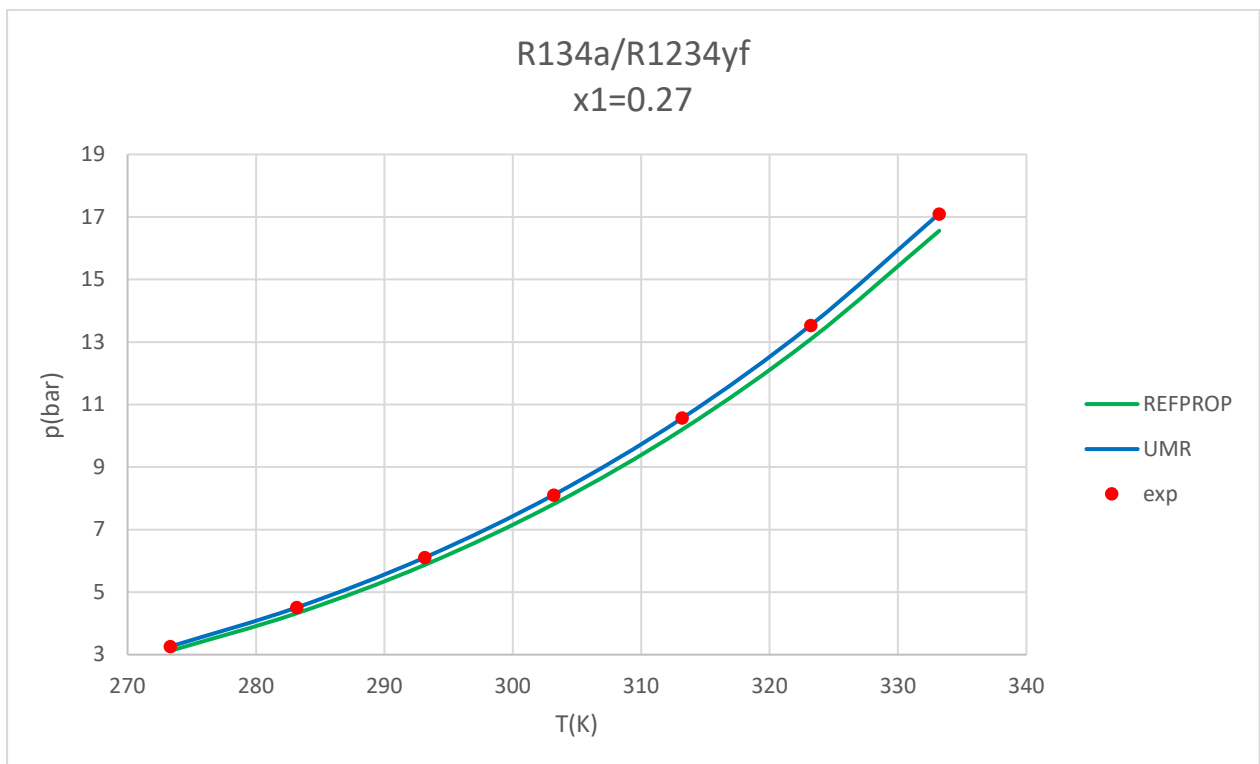
Πίνακας 4.34: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R134a/R1234yf με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU

Μίγμα	AAD%		Δγ	
	REFPROP	UMR	REFPROP	UMR
R134a-R1234yf	2.7	0.2	1.3	0.5

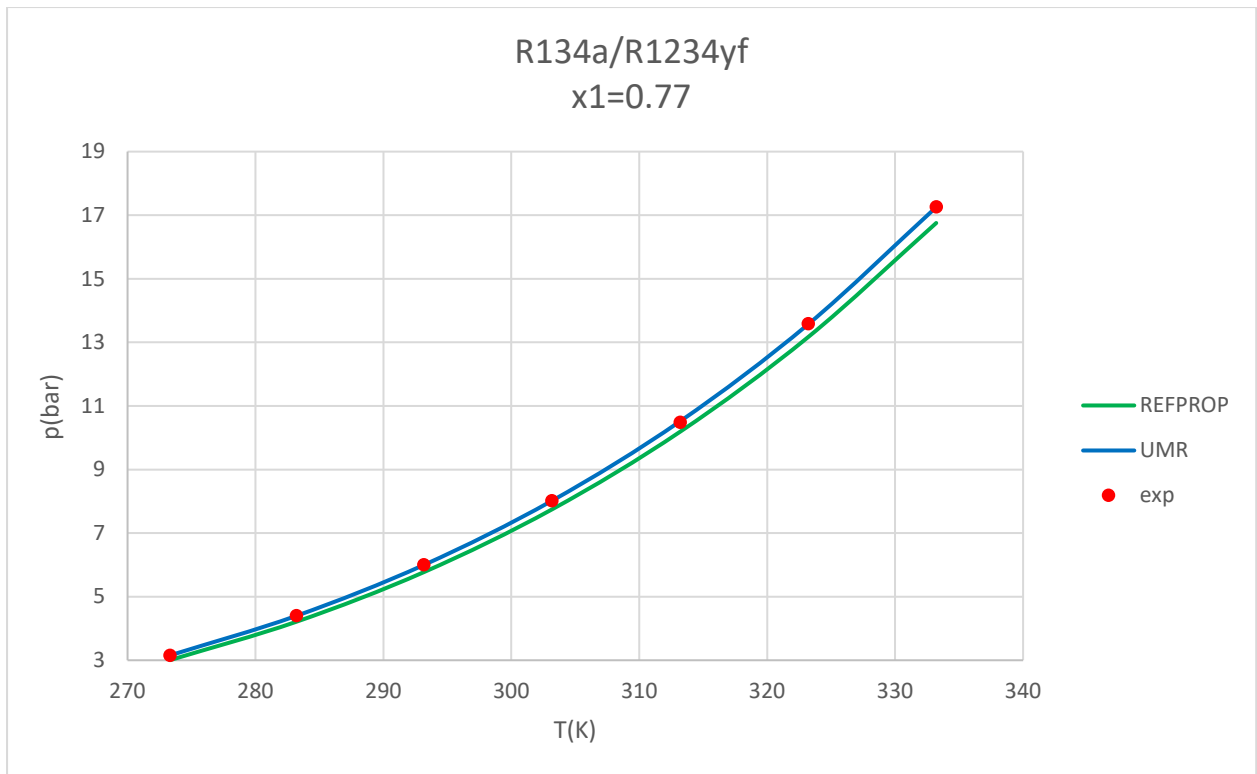
Στον Πίνακα 4.34 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης για το εξεταζόμενο μίγμα.

Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.34 διαπιστώνεται ότι το μοντέλο UMR-PRU δίνει πολύ καλά αποτελέσματα δεδομένων των πολύ χαμηλών μέσων σφαλμάτων που υπολογίστηκαν. Το REFPROP δίνει και αυτό σχετικά καλά αποτελέσματα, χειρότερα όμως από αυτά του UMR-PRU.

Δίνονται επίσης ενδεικτικά διαγράμματα φάσεων για το συγκεκριμένο μίγμα. Σημειώνεται ότι για το συγκεκριμένο μίγμα τα πειραματικά δεδομένα IΦAY δεν ήταν ισοθερμοκρασιακά δεδομένα P_{xy} αλλά ήταν δεδομένα σταθερής σύστασης (isopleth) και ως εκ τούτου τα διαγράμματα τα οποία δημιουργήθηκαν είναι διαγράμματα P-T.



Σχήμα 37: P-T πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένες τιμές για το σύστημα R134a(1)/R1234yf(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR για σύσταση της υγρής φάσης $x_1=0.27$



Σχήμα 38: P-T πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένες τιμές για το σύστημα R134a(1)/R1234yf(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR για σύσταση της υγρής φάσης $x_1=0.77$

Παρατηρήσεις :

- Αναφορικά με το UMR-PRU διαπιστώνεται ότι τα αποτελέσματα των υπολογισμών για την πίεση είναι πολύ ικανοποιητικά ανεξαρτήτως της σύστασης για την οποία πραγματοποιήθηκαν το οποίο φαίνεται και από τα πολύ μικρά μέσα σφάλματα που υπολογίστηκαν για την πίεση.
- Σχετικά με το REFPROP συμπεραίνεται πως το μοντέλο κάνει μια μικρή συστηματική υποεκτίμηση της πίεσης η οποία είναι πιο έντονη στις πιο υψηλές θερμοκρασίες ανεξαρτήτως της σύστασης.

4.1.17 Υπολογισμός των παραμέτρων ζεύγους $CF_2-CF=CH_2$

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF_2 και $CF=CH_2$ χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα IΦΑΥ από το μίγμα R125/R1234yf . Σε αυτό το μίγμα υπάρχουν συνολικά δύο κύριες ομάδες της UNIFAC με άγνωστες παραμέτρους αλληλεπίδρασης και συγκεκριμένα οι CF_2 (η οποία περιλαμβάνει την υποομάδα CHF_2) και $CF=CH_2$. Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων που υπήρχαν διαθέσιμα ήταν για το θερμοκρασιακό εύρος των 60 K για το μίγμα R125/R1234yf χρησιμοποιήθηκαν 2 παράμετροι αλληλεπίδρασης (A, B)

Πίνακας 4.35: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF₂ και CF=CH₂

n	m	A _{nm} (K)	B _{nm} (-)	A _{mn} (K)	B _{mn} (-)
CF ₂	CF=CH ₂	101.22	-3.0960	-78.04	2.7443

Στον Πίνακα 4.35 παρουσιάζονται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν από το μίγμα R125/R1234yf ανάμεσα στις ομάδες CF₂ και CF=CH₂.

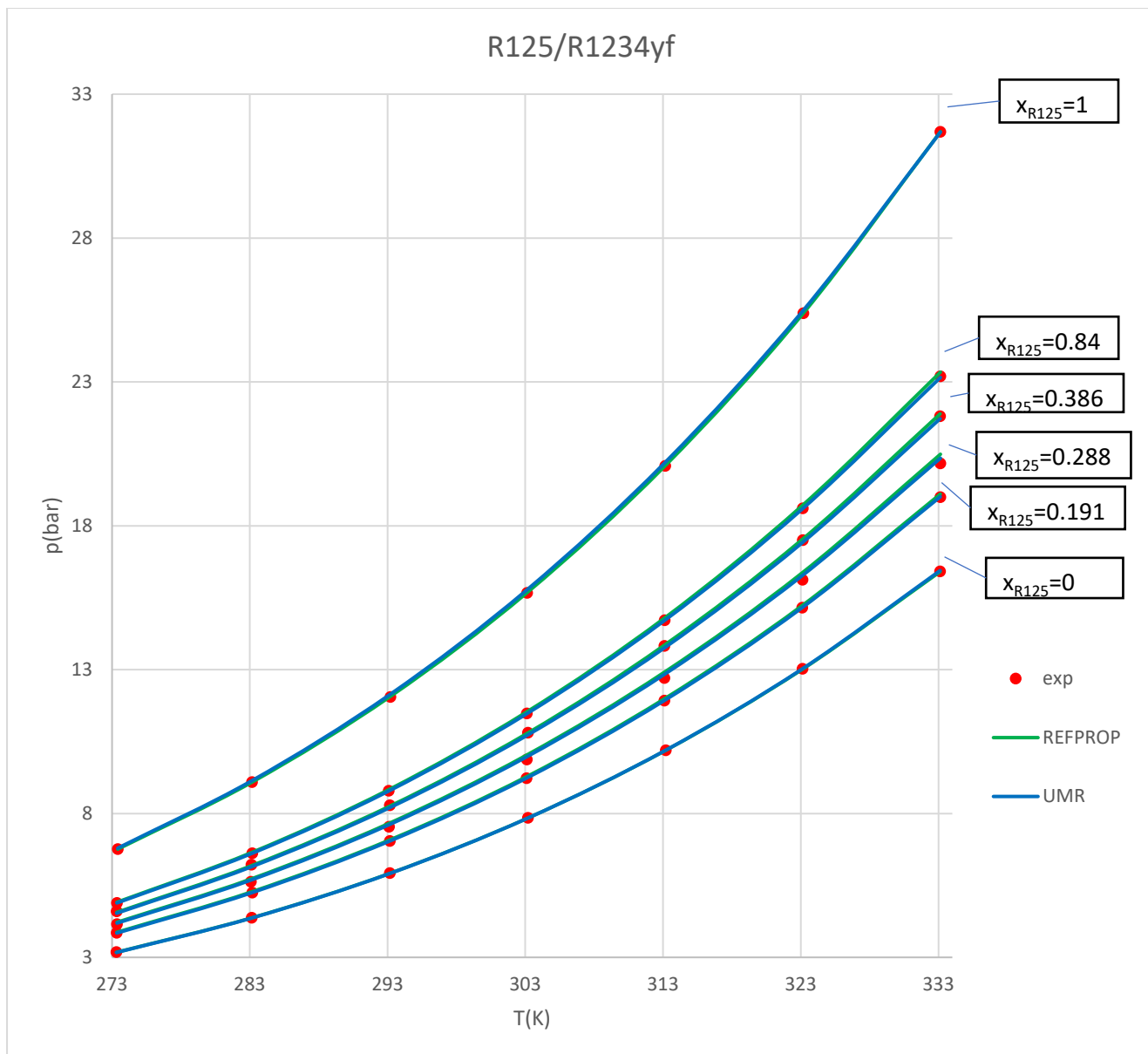
Πίνακας 4.36: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R125/R1234yf με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU

Μίγμα	AAD%		Δγ	
	REFPROP	UMR	REFPROP	UMR
R125-R1234yf	0.5	0.3	1.0	1.0

Στον Πίνακα 4.36 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης για το εξεταζόμενο μίγμα.

Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.36 διαπιστώνεται πως και τα δύο μοντέλα δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα στον υπολογισμό της ΙΦΑΥ για το συγκεκριμένο μίγμα.

Για καλύτερη εποπτικότητα των αποτελεσμάτων δίνονται επίσης τα διαγράμματα φάσεων για το συγκεκριμένο μίγμα. Σημειώνεται ότι για το συγκεκριμένο μίγμα τα πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ δεν ήταν ισοθερμοκρασιακά δεδομένα Pxy αλλά ήταν δεδομένα σταθερής σύστασης και ως εκ τούτου τα διαγράμματα τα οποία δημιουργήθηκαν είναι διαγράμματα P-T.



Σχήμα 39: P-T πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένες τιμές για το σύστημα R125(1)/R1234yf(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR για διάφορες τιμές σύστασης της υγρής φάσης

Παρατηρήσεις:

- Με βάση το παραπάνω διάγραμμα, διαπιστώνεται πως και τα δύο μοντέλα περιγράφουν πολύ καλά την πίεση στην ΙΦΑΥ ανεξαρτήτως σύστασης και θερμοκρασίας όπως αναμενόταν άλλωστε και από τα πολύ μικρά σφάλματα που υπολογίστηκαν.
- Σχετικά με τις τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών, επίσης και τα δύο μοντέλα δίνουν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα και για τα δύο συστατικά

4.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

Σε αυτό το σημείο ολοκληρώνεται το κομμάτι που αφορούσε τους υπολογισμούς ΙΦΑΥ των δυαδικών μιγμάτων και παρουσιάζονται σε έναν συγκεντρωτικό πίνακα (Πίνακας 4.37) οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν για το μοντέλο UMR-PRU.

Πίνακας 4.37: Συγκεντρωτικός Πίνακας παραμέτρων αλληλεπίδρασης

Ομάδα n	Ομάδα m	$A_{nm}(K)$	$B_{nm}(-)$	$A_{mn}(K)$	$B_{mn}(-)$
CH ₂	CH ₂ F ₂	283.76	-0.3842	51.03	-0.5917
	CF	-129.09	1.3160	103.69	-1.7371
	CF ₂	-25.11	1.1318	44.94	-0.5469
	CF ₃	290.63	-0.4397	96.09	-0.4315
	CF=CH ₂	-20.70	-2.2041	58.05	2.2622
	CH ₂ O	253.89	-0.3056	-36.96	-0.6425
CH ₂ F ₂	CF	-166.91	-0.0765	284.68	-0.2069
	CF ₂	45.89	3.6412	319.52	-1.0585
	CF ₃	49.05	-0.9013	-11.96	0.5924
	CF=CH ₂	47.58	-0.9119	337.09	2.9179
	CH ₂ O	-59.45	0.5834	-56.05	-0.4801
CF	CF ₂	-63.65	-0.1372	144.44	0.3263
	CF ₃	756.12	-8.3944	-269.30	0.4631
	CF=CH ₂	112.52	-2.6555	-8.92	2.5343
	CH ₂ O	141.73	-4.3806	-241.21	3.0015
CF ₂	CF ₃	611.85	-7.6494	-89.95	2.4617
	CF=CH ₂	101.22	-3.0960	-78.04	2.7443
	CH ₂ O	1095.29	-5.3484	-393.53	1.1547
CF ₃	CF=CH ₂	279.83	-3.3851	38.46	2.4144
	CH ₂ O	159.16	-2.6198	-119.71	2.4995

5 Υπολογισμοί σε πολυσυστατικά μίγματα

5.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Αφού έγιναν όλοι οι υπολογισμοί για τα δυαδικά μίγματα και υπολογίστηκαν όλες οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων της UNIFAC, το επόμενο λογικό βήμα είναι η χρήση αυτών των παραμέτρων για πρόβλεψη της ΙΦΑΥ σε πολυσυστατικά μίγματα. Αυτό γίνεται προκειμένου να εξακριβωθεί το κατά πόσο μπορεί το μοντέλο UMR-PRU να προβλέψει ικανοποιητικά την ισορροπία φάσεων πολυσυστατικών μιγμάτων βασισμένο σε παραμέτρους που υπολογίστηκαν από δυαδικά μίγματα. Με αυτόν τον τρόπο λοιπόν ελέγχεται η αποτελεσματικότητα του μοντέλου.

Οι υπολογισμοί που γίνονται για τα πολυσυστατικά μίγματα είναι και πάλι υπολογισμοί σημείου φυσαλίδας όπως και στα δυαδικά μίγματα.

Πίνακας 5.1: Μέσα σφάλματα για τα πολυσυστατικά μίγματα

Μίγματα	AAD%	Dy1	Dy2
R134a-R1234yf-iC4	0.898	0.654	1.920
R32-R125-R134a	3.018	2.048	0.944
R32-R125-R143a	3.715	-	-
R125-R143a-R134a	1.747	0.631	0.223

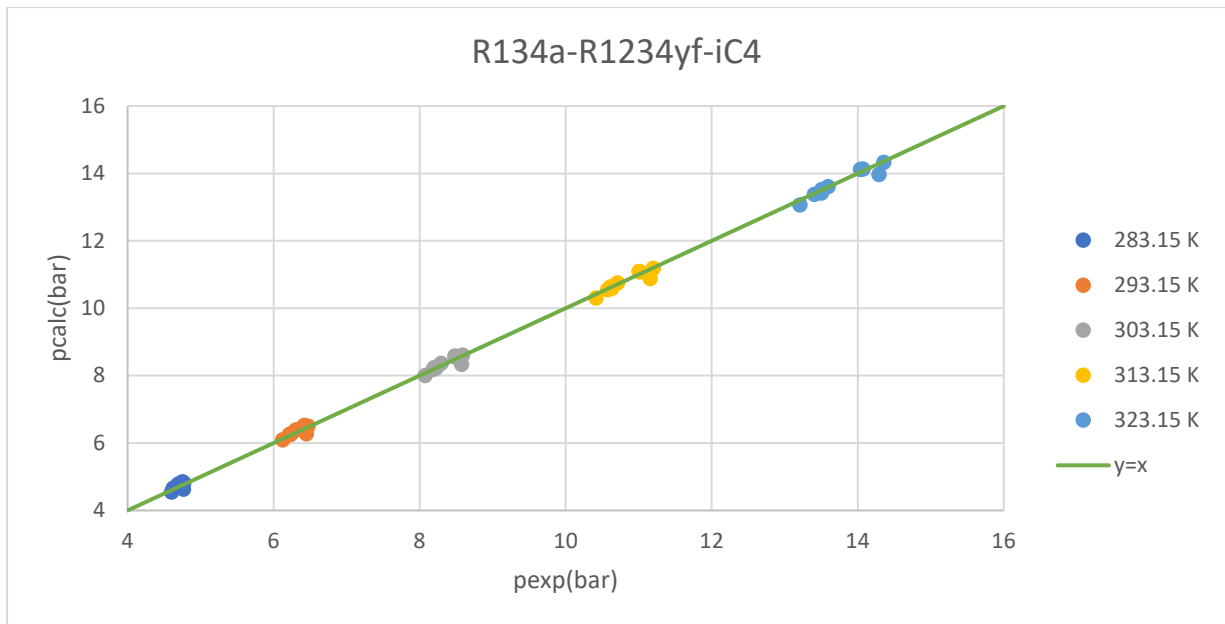
Στον Πίνακα 5.1 δίνονται τα μέσα σφάλματα στην πίεση και στο γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης.

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 5.1 τα αποτελέσματα τα οποία προκύπτουν από τους υπολογισμούς πρόβλεψης της ΙΦΑΥ για τα τέσσερα τριαδικά μίγματα είναι αρκετά ικανοποιητικά δεδομένου πάντα ότι οι παράμετροι αλληλεπίδρασης βάσει των οποίων έγιναν οι υπολογισμοί προέκυψαν από τα δυαδικά μίγματα.

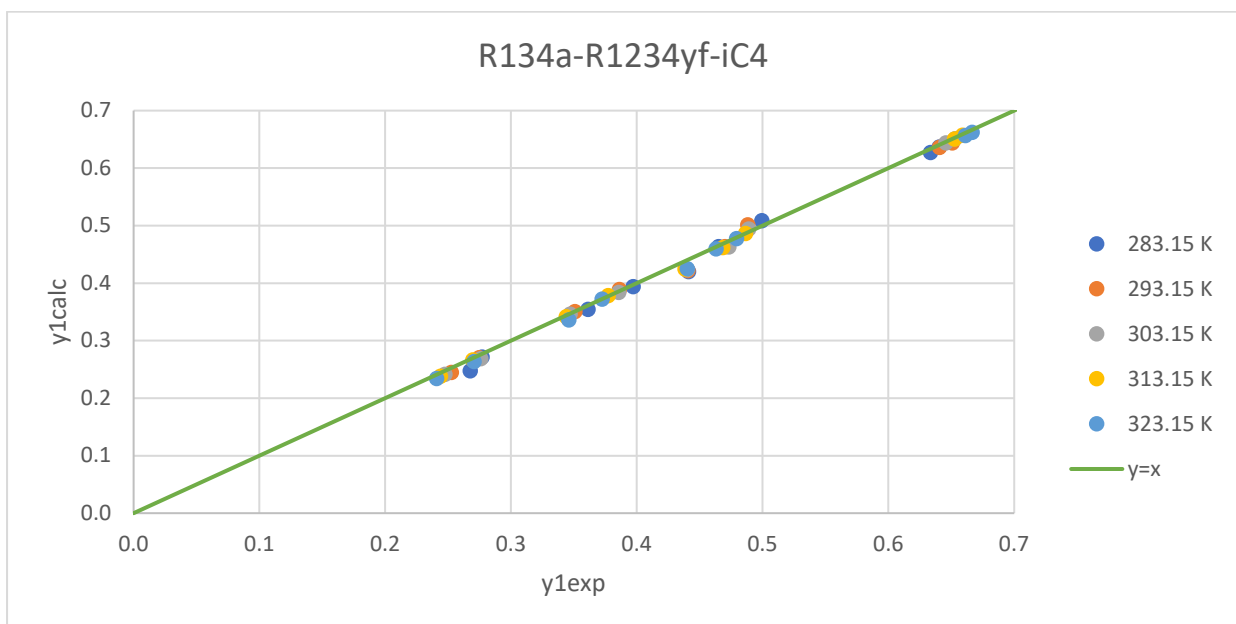
Για να γίνει μια καλύτερη αποτίμηση των αποτελεσμάτων, στις επόμενες ενότητες παρουσιάζονται διαγράμματα $P_{calc}-P_{exp}$ καθώς και $y_{calc}-y_{exp}$ ανά εξεταζόμενο σύστημα.

5.2 R134a-R1234yf-iC4

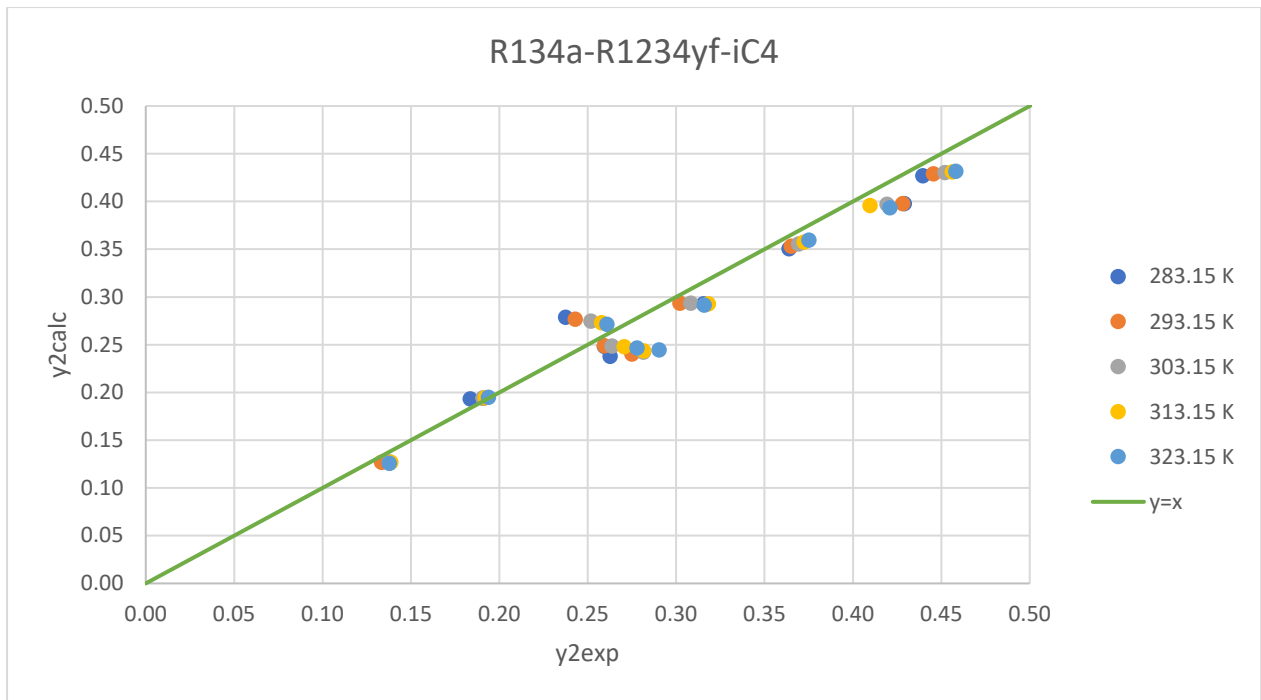
Στα Σχήματα 40-43 παρουσιάζονται τα διαγράμματα $P_{calc}-P_{exp}$ καθώς και $y_{calc}-y_{exp}$ για το μίγμα R134a-R1234yf-iC4.



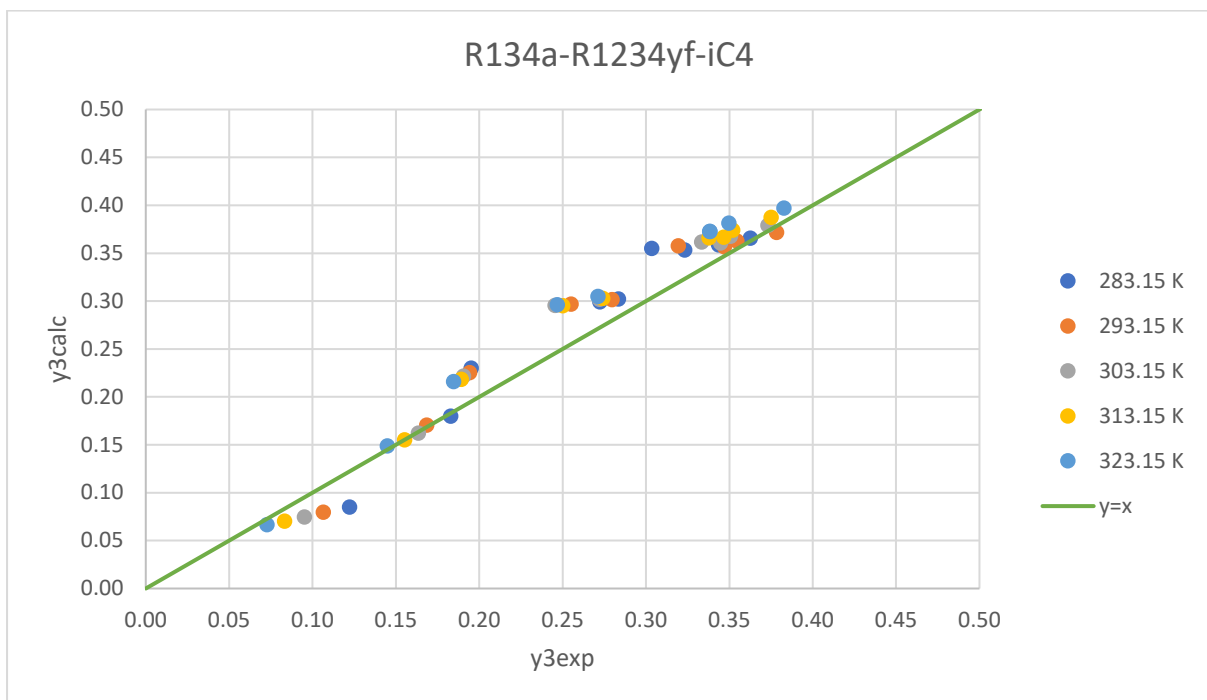
Σχήμα 40: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές πίεσης για το σύστημα R134a(1)/R1234yf(2)/iC4(3) με το μοντέλο UMR σε διάφορες θερμοκρασίες



Σχήμα 41: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R134a(1)/R1234yf(2)/iC4(3) με το μοντέλο UMR σε διάφορες θερμοκρασίες



Σχήμα 42: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R134a(1)/R1234yf(2)/iC4(3) με το μοντέλο UMR σε διάφορες θερμοκρασίες



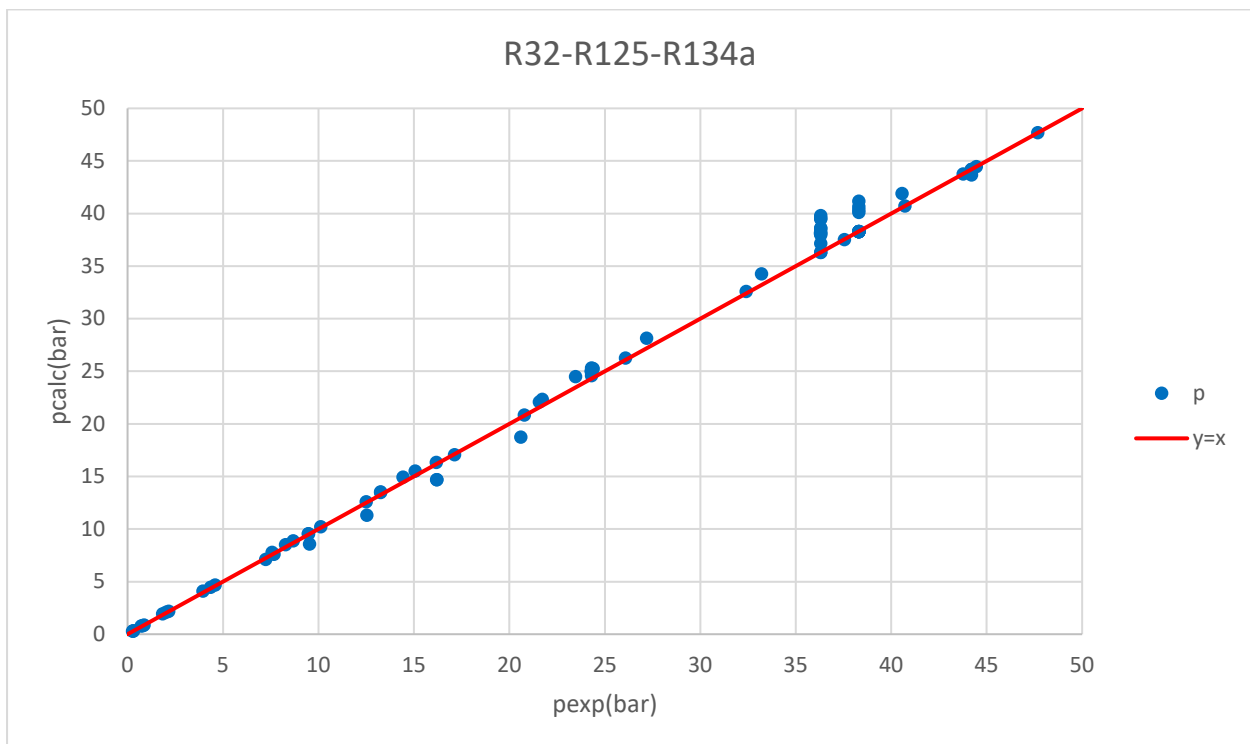
Σχήμα 43: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R134a(1)/R1234yf(2)/iC4(3) με το μοντέλο UMR σε διάφορες θερμοκρασίες

Παρατηρήσεις:

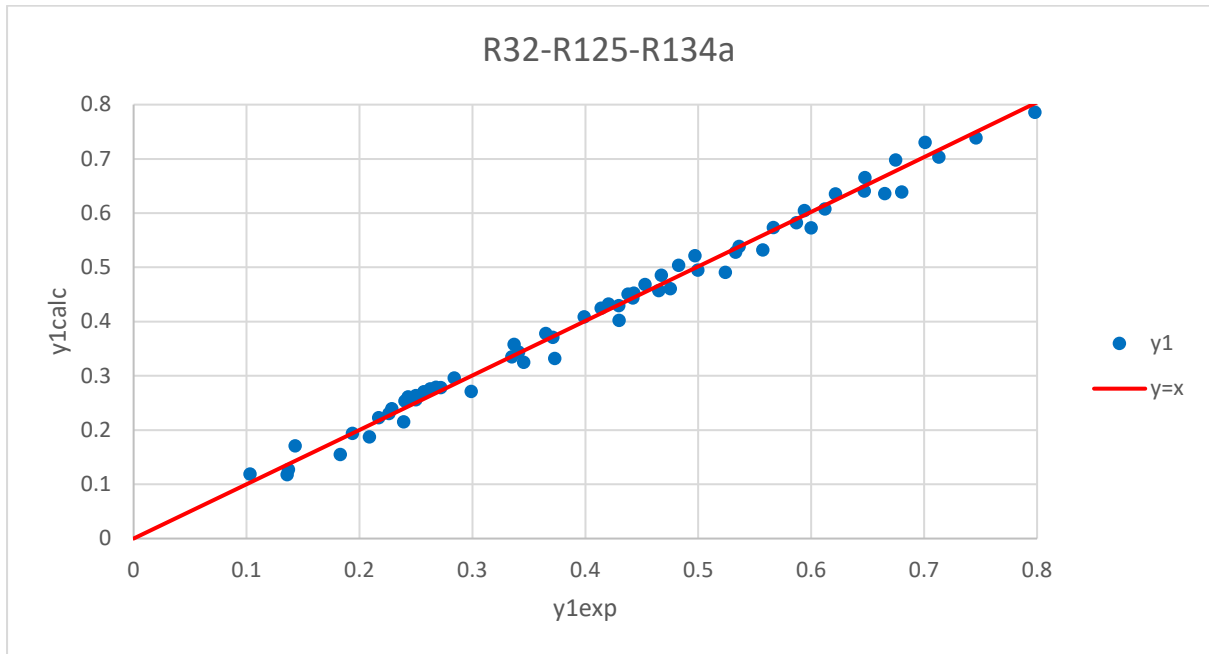
- Όσο αφορά το διάγραμμα $p_{\text{calc}}-p_{\text{exp}}$ παρατηρείται ότι τα σημεία για κάθε θερμοκρασία βρίσκονται πολύ κοντά στη διαγώνιο $y=x$ με ελάχιστες διακυμάνσεις πάνω ή κάτω από τη διαγώνιο. Κατά συνέπεια δεν παρατηρείται κάποια τάση των σημείων να βρίσκονται συστηματικά πάνω ή κάτω από τη διαγώνιο, γεγονός που συνηγορεί στην αποτελεσματικότητα του μοντέλου το οποίο προβλέπει ικανοποιητικά την τάση ατμών για το συγκεκριμένο τριαδικό μίγμα.
- Όσο αφορά τα διαγράμματα $\gamma_{\text{calc}}-\gamma_{\text{exp}}$ για το πρώτο από τα τρία ισχύει ότι και για την πίεση, με τα σημεία να τοποθετούνται πολύ κοντά στη διαγώνιο χωρίς ιδιαίτερες διακυμάνσεις, ενώ για τα άλλα δύο διαγράμματα παρόλο που παρατηρούνται κάποιες διακυμάνσεις σε σχέση με τη διαγώνιο αυτές δε θεωρούνται ιδιαίτερα μεγάλες. Επίσης οι διακυμάνσεις αυτές δεν είναι συστηματικές, δηλ. τα σημεία δεν εμφανίζουν με κάποια συγκεκριμένη τάση προς τα πάνω ή κάτω από τη διαγώνιο.

5.3 R32-R125-R134a

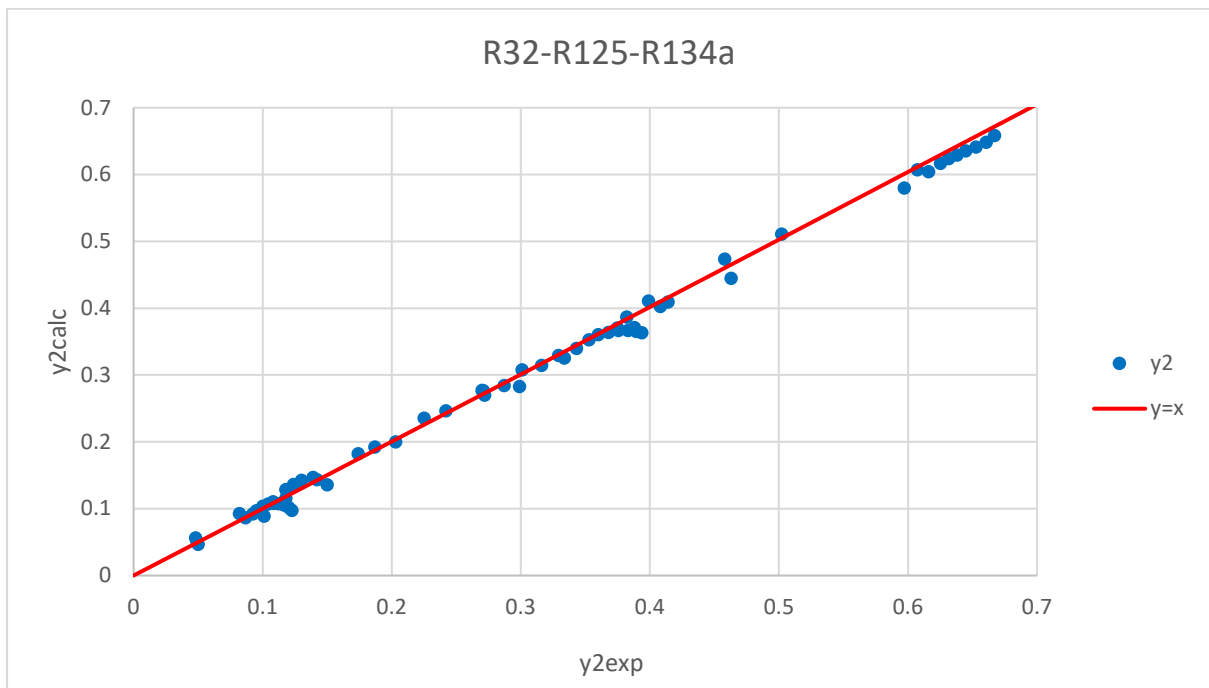
Στα Σχήματα 44-47 παρουσιάζονται τα διαγράμματα $P_{\text{calc}}-P_{\text{exp}}$ καθώς και $\gamma_{\text{calc}}-\gamma_{\text{exp}}$ για το μίγμα R32-R125-R134a.



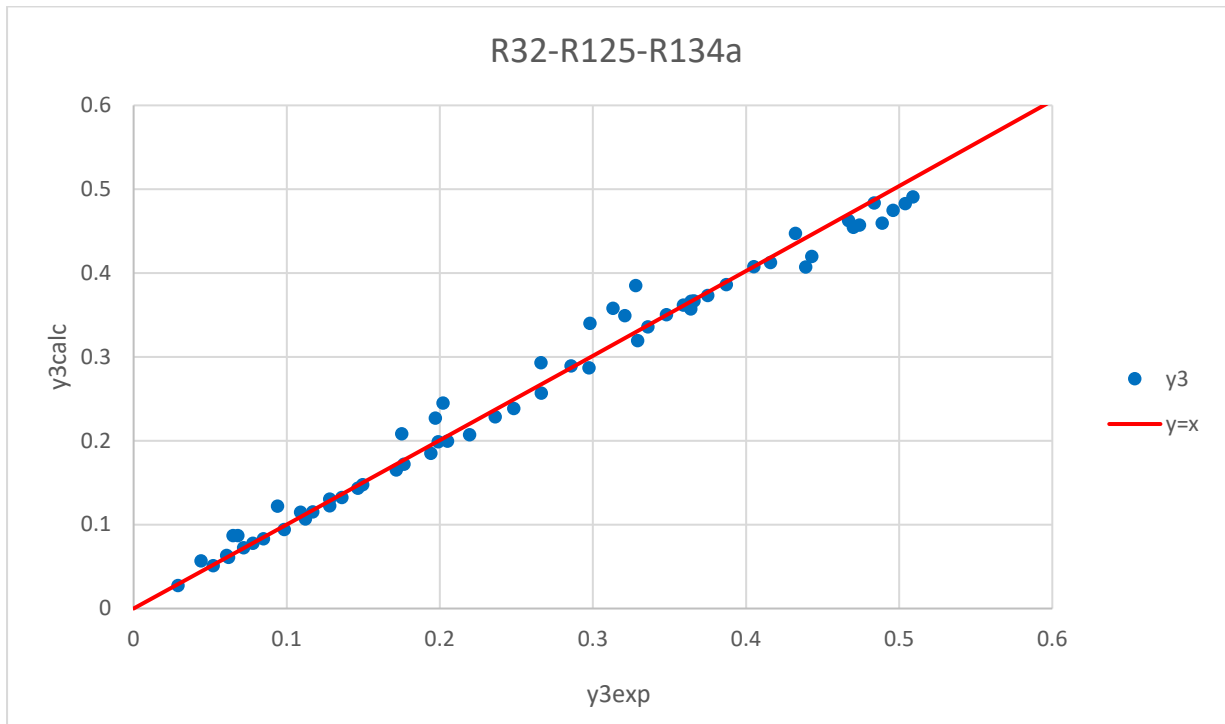
Σχήμα 44: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές πίεσης για το σύστημα R32(1)/R125(2)/R134a(3) με το μοντέλο UMR



Σχήμα 45: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R32(1)/R125(2)/R134a(3) με το μοντέλο UMR



Σχήμα 46: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R32(1)/R125(2)/R134a(3) με το μοντέλο UMR



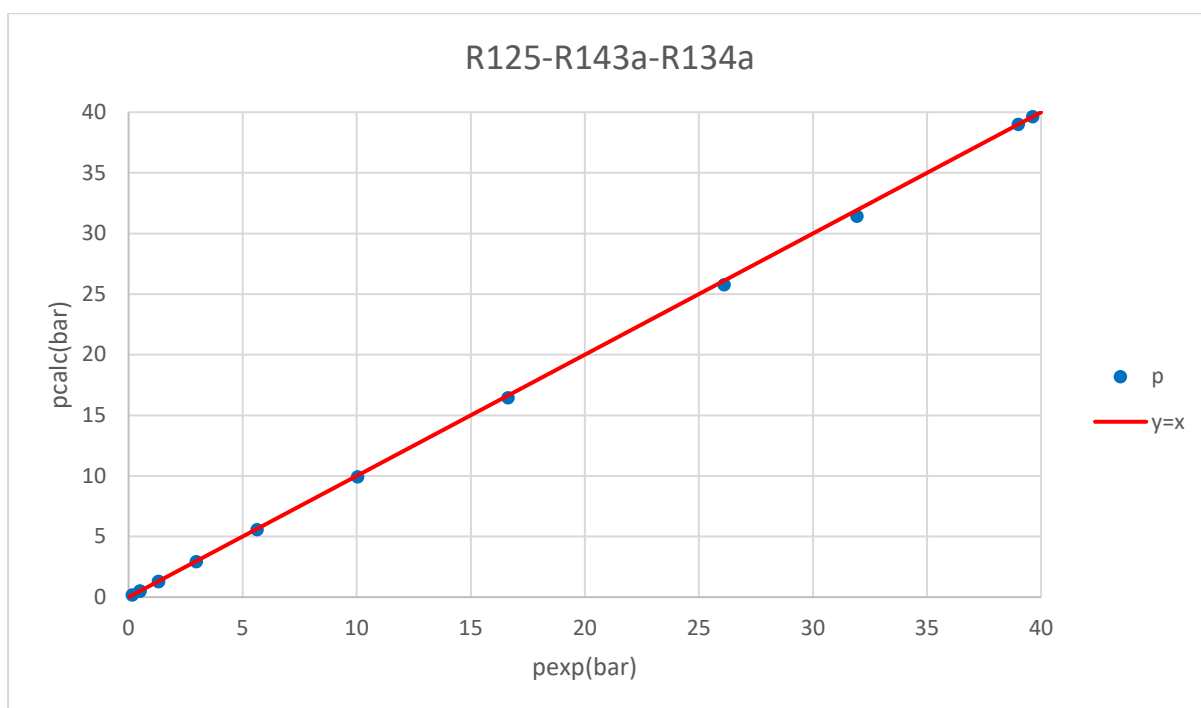
Σχήμα 47: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R32(1)/R125(2)/R134a(3) με το μοντέλο UMR

Παρατηρήσεις:

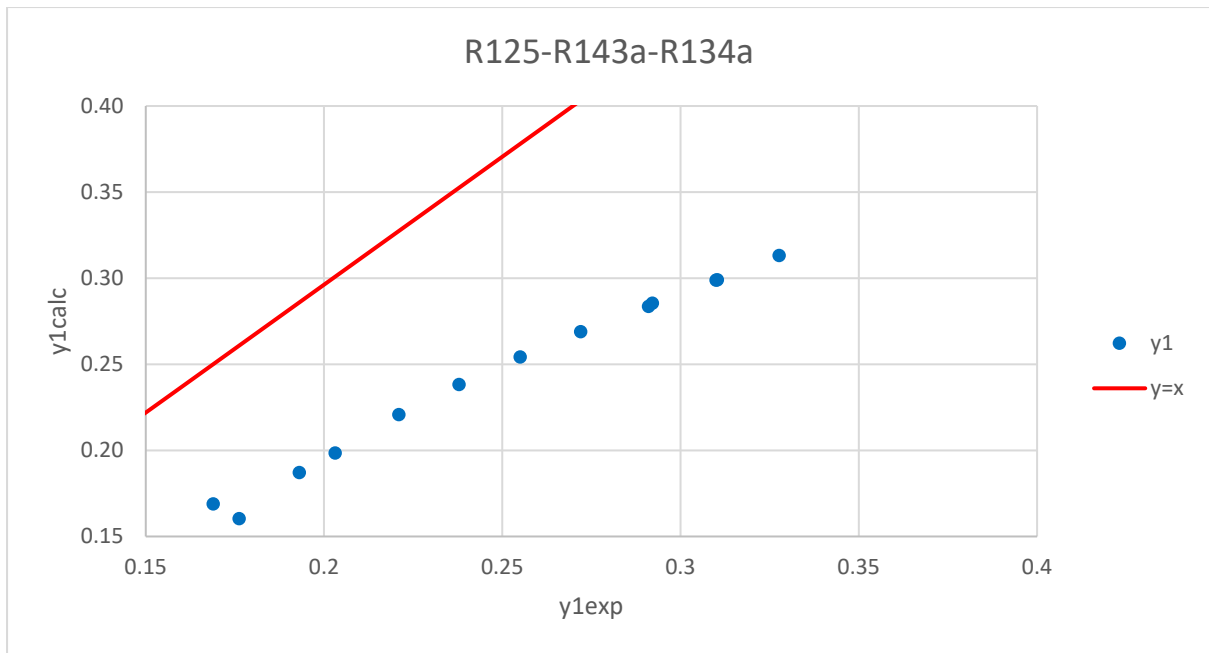
- Όσο αφορά το διάγραμμα $\rho_{\text{calc}}-\rho_{\text{exp}}$ παρατηρείται ότι τα σημεία κατανέμονται πολύ κοντά στη διαγώνιο με ελάχιστες διακυμάνσεις με εξαίρεση ίσως μερικά σημεία τα οποία ξεφεύγουν λίγο από τη διαγώνιο όχι όμως σε υπερβολικό βαθμό. Τα σημεία και πάλι δεν έχουν κάποια τάση να βρίσκονται συστηματικά πάνω ή κάτω από τη διαγώνιο.
- Όσο αφορά τα διαγράμματα $\gamma_{\text{calc}}-\gamma_{\text{exp}}$ παρατηρείται ότι στα πρώτα δύο διαγράμματα (Σχήματα 45 και 46) η κατανομή των σημείων είναι αρκετά κοντά στη διαγώνιο με μικρές διακυμάνσεις κυρίως στο πρώτο διάγραμμα και χωρίς κάποια τάση να κατανέμονται συστηματικά πάνω ή κάτω από τη διαγώνιο. Στο Σχήμα 47, γενικά δεν παρατηρούνται μεγάλες διακυμάνσεις με εξαίρεση ίσως μερικά σημεία χωρίς βέβαια οι διακυμάνσεις αυτές να είναι υπερβολικές, με τα σημεία και πάλι να μην κατανέμονται συστηματικά πάνω ή κάτω από τη διαγώνιο.

5.4 R125-R143a-R134a

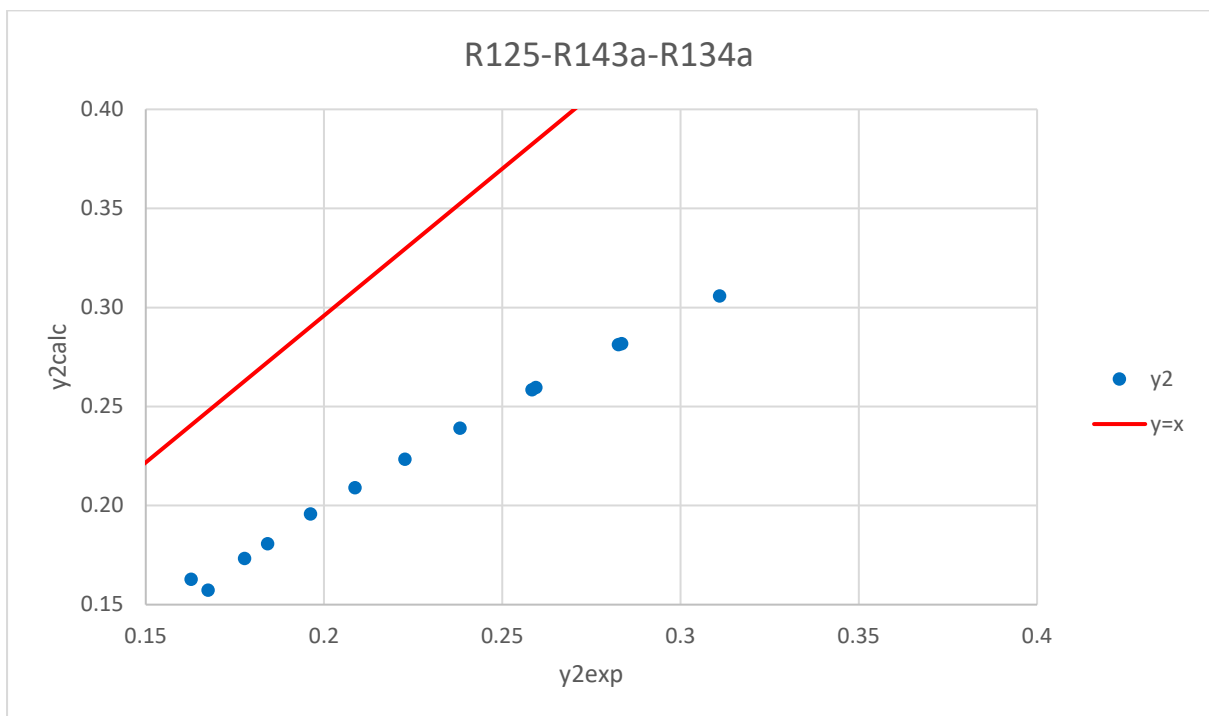
Στα Σχήματα 48-51 παρουσιάζονται τα διαγράμματα $P_{\text{calc}}-P_{\text{exp}}$ καθώς και $\gamma_{\text{calc}}-\gamma_{\text{exp}}$ για το μίγμα R125-R143a-R134a.



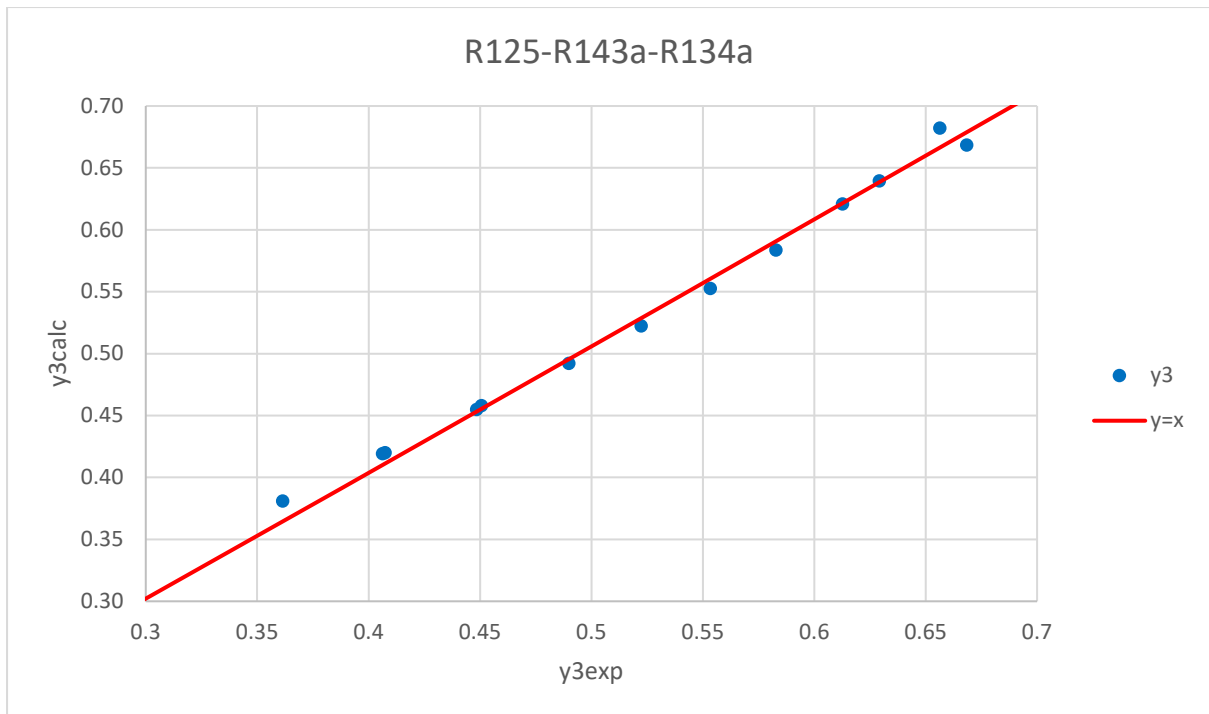
Σχήμα 48: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές πίεσης για το σύστημα R125(1)/R143a(2)/R134a(3) με το μοντέλο UMR



Σχήμα 49: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R125(1)/R143a(2)/R134a(3) με το μοντέλο UMR



Σχήμα 50: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R125(1)/R143a(2)/R134a(3) με το μοντέλο UMR



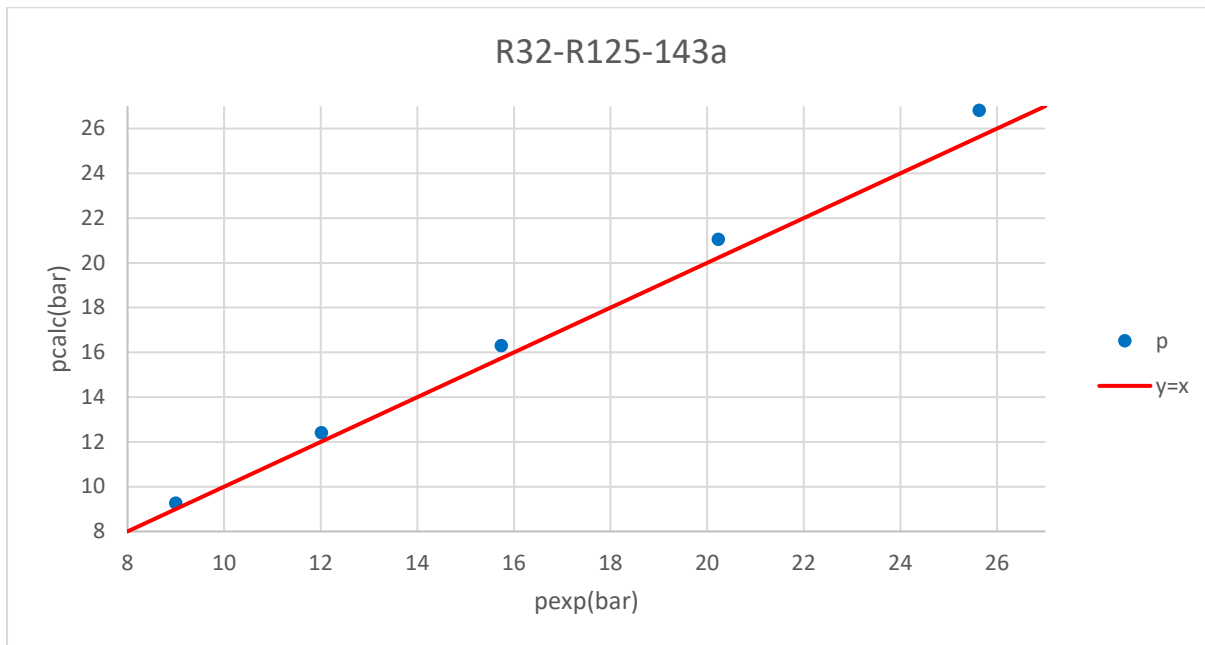
Σχήμα 51 Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R125(1)/R143a(2)/R134a(3) με το μοντέλο UMR

Παρατηρήσεις:

- Όσο αφορά το διάγραμμα $p_{calc}-p_{exp}$ παρατηρείται ότι τα σημεία κατανέμονται όλα σχεδόν πάνω στη διαγώνιο με σχεδόν καμία διακύμανση γεγονός που μαρτυρά την πολύ καλή πρόβλεψη της πίεσης που πετυχαίνει το μοντέλο UMR όσο αφορά το συγκεκριμένο τριαδικό μίγμα.
- Όσο αφορά τα διαγράμματα $\gamma_{calc}-\gamma_{exp}$ και στα τρία παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά με τα σημεία να κατανέμονται αρκετά κοντά στη διαγώνιο χωρίς να εμφανίζουν τάση για συστηματική κατανομή πάνω ή κάτω από τ διαγώνιο.

5.5 R32-R125-143a

Στα Σχ. 52 παρουσιάζεται το διάγραμμα $P_{\text{calc}}-P_{\text{exp}}$ για το μίγμα R32-R125-143a



Σχήμα 52: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές πίεσης για το σύστημα R32(1)/R125(2)/R143a(3) με το μοντέλο UMR

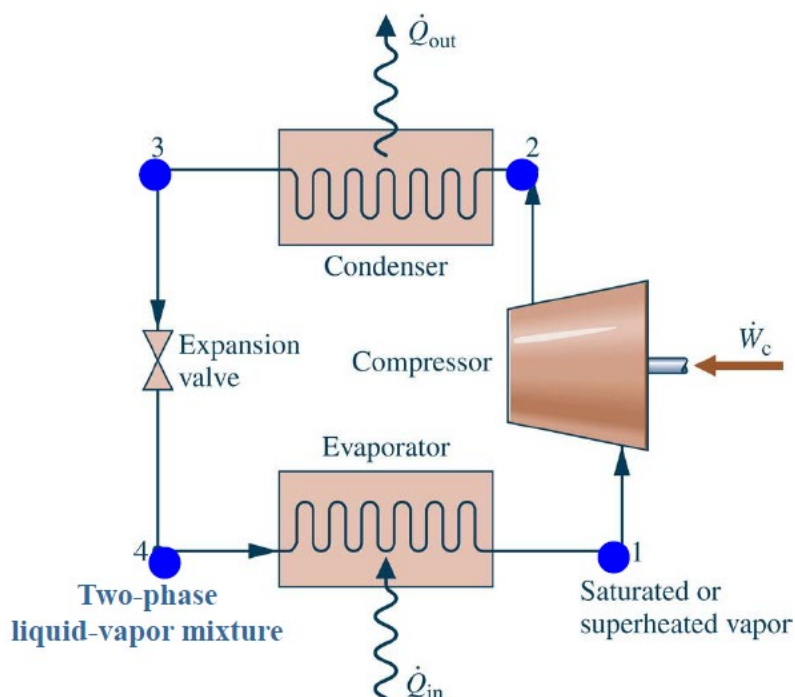
Παρατηρήσεις:

- Τα σημεία του παραπάνω διαγράμματος κατανέμονται αρκετά κοντά στη διαγώνιο με την παρατήρηση ωστόσο μιας μικρής τάσης για συστηματική υπερεκτίμηση της πίεσης η οποία φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης.

6 Χρήση του μοντέλου UMR σε προσομοίωση ψυκτικού κύκλου

Μετά και από τους υπολογισμούς της ΙΦΑΥ σε πολυσυστατικά μίγματα ψυκτικών, το επόμενο και τελευταίο βήμα για την πλήρη αξιολόγηση του μοντέλου UMR-PRU είναι η χρήση του σε μία προσομοίωση ενός ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών προκειμένου να χρησιμοποιηθεί το μοντέλο σε μια πραγματική εφαρμογή.

Η προσομοίωση αυτή περιλαμβάνει ένα απλό ψυκτικό κύκλο με συμπίεση ατμών το οποίο περιλαμβάνει 4 βασικά στοιχεία: ένα συμπιεστή, 2 εναλλάκτες θερμότητας και μία βαλβίδα (Σχήμα 53).



Σχήμα 53: Τυπικό ψυκτικό κύκλο μίας βαθμίδας

Το ψυκτικό κύκλο που παρουσιάζεται στο Σχ.53 είναι ένα τυπικό παράδειγμα ψυκτικού κύκλου μίας βαθμίδας και περιλαμβάνει 4 βασικές διεργασίες:

Διεργασία 1→2: Οι ατμοί του ψυκτικού συμπιέζονται σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία χρησιμοποιώντας το έργο του συμπιεστή.

Διεργασία 2→3: Οι ατμοί του ψυκτικού που βρίσκονται πλέον σε υψηλή πίεση συμπυκνώνονται στον συμπυκνωτήρα με μεταφορά θερμότητας.

Διεργασία 3→4: Το υγρό πλέον ψυκτικό εκτονώνεται μέσω της βαλβίδας σε χαμηλή πίεση.

Διεργασία 1→4: Το διφασικό μίγμα ατμού-υγρού του ψυκτικού εξατμίζεται στον εξατμιστήρα απάγοντας θερμότητα από το χώρο που ψύχεται.

Εφαρμόζοντας το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα για ανοιχτά συστήματα προκύπτουν οι εξισώσεις οι οποίες διέπουν τη λειτουργία ενός απλού ιδανικού ψυκτικού κύκλου το οποίο λειτουργεί με συμπίεση ατμών.

Αρχικά δίνεται η εξίσωση για το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα:

$$Q - W = H_{out} - H_{in} \quad [66]$$

όπου Q (KJ) είναι η θερμότητα που το σύστημα απορροφά (θετικό πρόσημο) ή αποδίδει (αρνητικό πρόσημο) στο περιβάλλον, W (KJ) είναι το έργο KJ που το σύστημα προσφέρει στο περιβάλλον (θετικό πρόσημο) ή το έργο που προσφέρεται στο σύστημα από το περιβάλλον (αρνητικό πρόσημο). Επίσης H_{in} (KJ) είναι η ενθαλπία του ρευστού που εισέρχεται στο σύστημα και H_{out} (KJ) είναι η ενθαλπία του ρευστού που εξέρχεται από αυτό.

Αναφορικά με τον συμπιεστή ισχύει η ακόλουθη σχέση:

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = h_1 - h_2 \quad [67]$$

όπου \dot{W}_c το έργο του συμπιεστή υποθέτοντας αδιαβατική συμπίεση, \dot{m} (kg/s) η ροή μάζας του ψυκτικού, h_1 και h_2 η ειδική ενθαλπία του ψυκτικού στην είσοδο και έξοδο του συμπιεστή αντίστοιχα.

Σχετικά με τον συμπυκνωτήρα ισχύει η ακόλουθη σχέση:

$$\frac{\dot{Q}_{out}}{\dot{m}} = h_3 - h_2 \quad [68]$$

όπου \dot{Q}_{out} η θερμότητα που απάγεται από το ψυκτικό στον συμπυκνωτήρα, h_2 και h_3 η ειδική ενθαλπία του ψυκτικού στην είσοδο και έξοδο του συμπυκνωτήρα αντίστοιχα.

Για τη βαλβίδα εκτόνωσης ισχύει ότι:

$$h_4 = h_3 \quad [69]$$

όπου h_3 και h_4 η ειδική ενθαλπία του ψυκτικού στην είσοδο και έξοδο του βαλβίδας αντίστοιχα.

Τέλος για τον εξατμιστήρα ισχύει ότι:

$$\frac{\dot{Q}_{in}}{\dot{m}} = h_1 - h_4 \quad [70]$$

όπου \dot{Q}_{in} η θερμότητα που απορροφάται από το ψυκτικό στον εξατμιστήρα, h_4 και h_1 η ειδική ενθαλπία του ψυκτικού στην είσοδο και έξοδο του εξατμιστήρα αντίστοιχα.

Από τις παραπάνω εξ ο Συντελεστής Λειτουργίας-Coefficient of Performance (COP), ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος του ψυκτικού αποτελέσματος της ψυκτικής μηχανής, δηλαδή η θερμότητα που απάγεται στον εξατμιστήρα προς το έργο εισόδου, δηλαδή το έργο του συμπιεστή:

$$COP = \frac{\dot{q}_{in}}{|\dot{w}_c|} \quad [71]$$

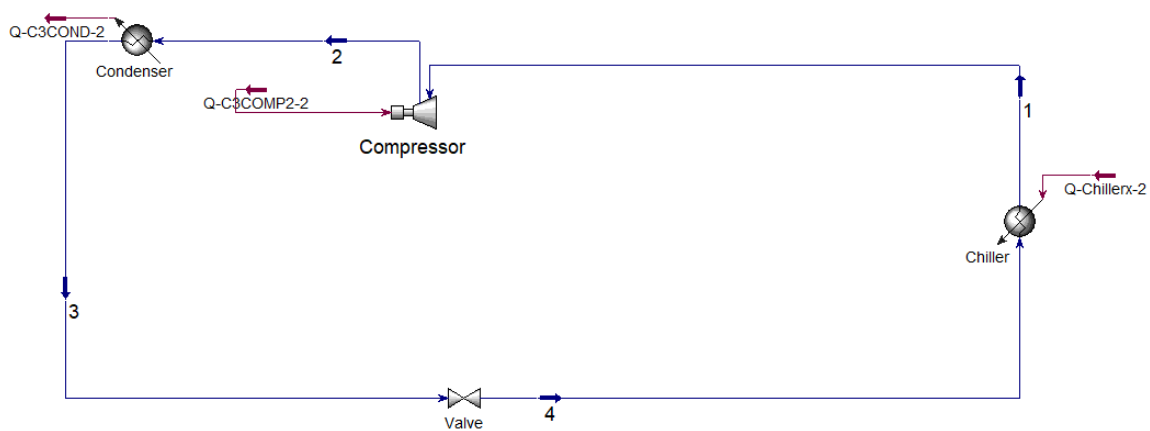
με $\dot{q}_{in} = \frac{\dot{Q}_{in}}{\dot{m}}$ [72]

και $\dot{w}_c = \frac{\dot{W}_c}{\dot{m}}$ [73]

Προκειμένου λοιπόν να υλοποιηθεί η προσομοίωση ενός απλού μονοβάθμιου κύκλου ψύξης χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό πακέτο του ASPEN HYSYS και με τη βοήθεια του πρωτοκόλλου Cape Open (Computer Aided Process Engineering OPEN) ενσωματώθηκε το μοντέλο UMR-PRU, ενώ για λόγους σύγκρισης εξετάστηκε και το μοντέλο REFPROP.

Το ψυκτικό το οποίο επιλέχθηκε για την προσομοίωση ήταν ένα εμπορικό ψυκτικό μίγμα, το R410A, το οποίο είναι μίγμα 50% R32 και 50% R125 κατά βάρος.

Η προσομοίωση που στήθηκε στο περιβάλλον του HYSYS παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα ροής:



Σχήμα 54: Διάγραμμα ροής στο περιβάλλον του HYSYS για το ψυκτικό κύκλο

Όσο αφορά τη συγκεκριμένη προσομοίωση ορίστηκαν τα εξής δεδομένα:

Θερμοκρασία εξόδου από τον εξατμιστήρα -40°C , καθώς τέθηκε ως προδιαγραφή η θερμοκρασία του ψυχόμενου χώρου -30°C , σε κατάσταση κορεσμένου ατμού (ρεύμα 1). Θερμοκρασία εξόδου από τον συμπυκνωτήρα 35°C σε κατάσταση κορεσμένου υγρού (ρεύμα 3), θεωρώντας ότι το ψυκτικό συμπυκνώνεται στον συμπυκνωτήρα χρησιμοποιώντας νερό στους 25°C . Η θερμότητα η οποία απάγεται στον εξατμιστήρα Q_{Chiller} τέθηκε ίση με 10 kW .

Επίσης, σαν μέτρο σύγκρισης παρουσιάζονται κάποια πειραματικά δεδομένα για το μίγμα των ψυκτικών στις συνθήκες εξόδου από τον συμπυκνωτήρα, όπου το μίγμα των δύο ψυκτικών είναι σε κατάσταση κορεσμένου υγρού σε θερμοκρασία 35°C. Συγκεκριμένα η σύσταση του μίγματος σαν γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού R32 είναι $x_{R32}=0.6976$.

Πίνακας 6.1: Σύγκριση αποτελεσμάτων για το μίγμα των ψυκτικών στην έξοδο του συμπυκνωτήρα

Experimental			REFPROP			UMR		
T(K)	xR32	p(bar)	T(K)	xR32	p(bar)	T(K)	xR32	p(bar)
308.15	0.6237	21.219	308.15	0.6976	21.448	308.15	0.6976	21.483
308.15	0.73	21.589						

Όπως διαπιστώνεται από τον Πίνακα 6.1 και τα δύο μοντέλα προβλέπουν με αρκετή ακρίβεια την πίεση του μίγματος στην έξοδο του συμπυκνωτήρα γεγονός που συνηγορεί στην αποτελεσματικότητά τους.

Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών που έγιναν στο HYSYS σχετικά με την προσομοίωση του απλού μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου με τα μοντέλα REFPROP και UMR. Όπως φαίνεται και τα δύο μοντέλα δίνουν παραπλήσια αποτελέσματα όσο αφορά τα διάφορα ενεργειακά μεγέθη της προσομοίωσης, με το UMR να οδηγεί σε λίγο μεγαλύτερες τιμές για τα W_{comp} και Q_{cond} κι επομένως σε ελαφρώς μικρότερο COP.

Πίνακας 6.2:Αποτελέσματα υπολογισμών για το ψυκτικό κύκλο χρησιμοποιώντας τα μοντέλα REFPROP και UMR

Μοντέλο	W_{comp} (KW)	Q_{cond} (KW)	COP
REFPROP	6.7	16.7	1.507
UMR	6.9	16.9	1.458

Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, μελετήθηκε η επέκταση του θερμοδυναμικού μοντέλου UMR-PRU, το οποίο έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Συγκεκριμένα έγινε επέκταση του μοντέλου αυτού μέσω του υπολογισμού δυαδικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης ζευγών της UNIFAC για τα ψυκτικά μέσα που μελετήθηκαν από δυαδικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού. Τέλος, εξετάσθηκε η απόδοση του μοντέλου στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού σε πολυσυστατικά μίγματα ψυκτικών και την προσομοίωση ενός μονοβάθμιου κύκλου ψύξης που χρησιμοποιεί συμπύεση ατμών στον εμπορικό προσομοιωτή ASPEN/HYSYS.

Αρχικά επιχειρήθηκε η ακριβής περιγραφή της τάσης ατμών των καθαρών ψυκτικών μέσων με την PR. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε η έκφραση των Mathias-Coreman για τον ελκτικό όρο της καταστατικής εξίσωσης προσαρμόζοντας τις παραμέτρους της σε δεδομένα τάσης ατμών για τα καθαρά ψυκτικά. Τα αποτελέσματα της έκφρασης των Mathias-Coreman ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά οδηγώντας σε ένα μέσο σφάλμα ίσο με 0.8% για την τάση ατμών, το οποίο ήταν πολύ μικρότερο από το αντίστοιχο σφάλμα (4.1%) στο οποίο οδηγεί η χρήση της κλασικής έκφρασης του Soave για τον ελκτικό όρο της PR. Αυτό βέβαια ήταν αναμενόμενο καθώς οι παράμετροι της έκφρασης των Mathias-Coreman προσαρμόστηκαν στα συγκεκριμένα δεδομένα τάσης ατμών των καθαρών ψυκτικών.

Όσο αφορά στην επέκταση του μοντέλου UMR-PRU σε μίγματα ψυκτικών, υπολογίστηκαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης της UNIFAC και τα αποτελέσματα της περιγραφής της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των δυαδικών μιγμάτων των ψυκτικών συγκρίθηκαν με εκείνα του εμπορικού μοντέλου REFPROP το οποίο συμπεριλαμβάνεται μεταξύ άλλων στον εμπορικό προσομοιωτή του ASPEN και προτείνεται για υπολογισμούς που αφορούν ψυκτικές ουσίες σαν κι αυτές της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών έδειξαν πως και τα δύο θερμοδυναμικά μοντέλα δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα όσο αναφορά τους υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων δυαδικών μιγμάτων ψυκτικών. Από τα δύο μοντέλα αυτό που τελικά φάνηκε να είναι ανώτερο ήταν το μοντέλο UMR-PRU και αυτό αντικατοπτρίζεται και από τα πολύ χαμηλά σφάλματα που υπολογίστηκαν στην πίεση και τη σύσταση της αέριας φάσης. Πιο συγκεκριμένα για το UMR-PRU υπολογίστηκαν συνολικά μέσα σφάλματα 0.8 % για την πίεση και απόκλιση $\Delta y \cdot 100 = 0.8$ για τη σύσταση της αέριας φάσης, με τα αντίστοιχα σφάλματα για το REFPROP να είναι 2.6 % και 1.2. Σημειώνεται επίσης, ότι το REFPROP σε κάποια συγκεκριμένα μίγματα έπεσε αρκετά εκτός και οι υπολογισμοί έδωσαν αποτελέσματα τα οποία ήταν αρκετά μακριά από τα πειραματικά δεδομένα. Συγκεκριμένα υπολογίστηκαν σφάλματα στην πίεση της τάξεως του 11-12 % το οποίο υποδηλώνει ίσως κάποια αδυναμία σε συγκεκριμένα μίγματα. Από την άλλη στο UMR-PRU το μέγιστο μέσο σφάλμα που υπολογίστηκε ήταν 2.5 % για την πίεση και 1.8 για τη σύσταση της αέριας φάσης με τα σφάλματα στην πλειονότητα των περιπτώσεων να μην ξεπερνούν το 1 % για την πίεση.

Επιπλέον, εξετάσθηκε η απόδοση του UMR-PRU και στην πρόρρηση ισορροπίας φάσεων σε πολυσυστατικά μίγματα ψυκτικών. Συγκεκριμένα, το UMR-PRU έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα επιβεβαιώνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα και την αξιοπιστία του μοντέλου. Συγκεκριμένα

υπολογίστηκαν συνολικά μέσα σφάλματα 2.3 % για την πίεση και 1.1 για τη σύσταση της αέριας φάσης γεγονός που συνηγορεί στην πολύ καλή απόδοση του μοντέλου.

Συμπληρωματικά με τους υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων σε δυαδικά και πολυσυστατικά μίγματα ψυκτικών, πραγματοποιήθηκε και προσομοίωση ενός μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών στο περιβάλλον του εμπορικού προσομοιωτή ASPEN HYSYS χρησιμοποιώντας το μοντέλο UMR-PRU αλλά και το REFPROP σαν μέτρο σύγκρισης. Υπολογίστηκαν και συγκρίθηκαν ορισμένα ενεργειακά μεγέθη της προσομοίωσης, όπως για παράδειγμα το έργο του αεροσυμπιεστή, για το οποίο τα δύο μοντέλα υπολόγισαν κοντινές τιμές με μια διαφορά 0.2 KW. Εξίσου κοντινές ήταν και οι τιμές των συντελεστών λειτουργίας (COP) της ψυκτικής μηχανής, με το UMR-PRU να οδηγεί σε COP= 1.458, λίγο μικρότερη από αυτή του REFPROP (COP=1.507).

Συνολικά και με βάση όλα τα παραπάνω, συμπεραίνεται πως το μοντέλο UMR-PRU είναι ένα θερμοδυναμικό μοντέλο ικανό να δώσει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα όσο αναφορά την ισορροπία φάσεων σε συστήματα ψυκτικών μέσων, όπως φαίνεται άλλωστε και από τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 2.1: Πίνακας καθαρών συστατικών.....	26
Πίνακας 2.2: Ομάδες της UNIFAC που χρησιμοποιήθηκαν.....	27
Πίνακας 2.3: Παράμετροι όγκου (R) και επιφάνειας (Q) των διαφόρων ομάδων.....	28
Πίνακας 2.4: Θερμοδυναμικές ιδιότητες των καθαρών συστατικών.....	28
Πίνακας 2.5: Παράμετροι για την Εξ. 61.....	29
Πίνακας 2.6: Πληροφορίες για τα δεδομένα τάσης ατμών για το R1234yf.....	30
Πίνακας 2.7: Παράμετροι Mathias-Correman.....	30
Πίνακας 2.8: Βάση Δεδομένων ΙΦΑΥ δυαδικών μιγμάτων	32
Πίνακας 2.9: Βάση Δεδομένων ΙΦΑΥ πολυσυστατικών μιγμάτων.....	33
Πίνακας 3.1: Σφάλματα υπολογισμού της τάσης ατμών των καθαρών συστατικών με χρήση της PR με την έκφραση των Mathias-Correman (MCPR) και του Soave (SoavePR) για τον ελκτικό της όρο. .	34
Πίνακας 4.1: Μίγματα και groups που περιέχουν.....	38
Πίνακας 4.2: Μέθοδος υπολογισμού παραμέτρων αλληλεπίδρασης.....	39
Πίνακας 4.3: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH ₂ και CH ₂ F ₂	40
Πίνακας 4.4: Μέσα σφάλματα για τα μίγματα R32/nC ₄ και R32/iC ₄ με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU	40
Πίνακας 4.5: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH ₂ και CF ₃	42
Πίνακας 4.6: Μέσα σφάλματα για τα μίγματα R143a/nC ₄ και R143a /iC ₄ με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU	43
Πίνακας 4.7: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH ₂ -CF ₂ και CF ₂ -CF ₃	45
Πίνακας 4.8: Μέσα σφάλματα για τα μίγματα R125/nC ₄ , R125/iC ₄ και R125/R143a με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU	45
Πίνακας 4.9: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH ₂ -CF και CF-CF ₃	48
Πίνακας 4.10: Μέσα σφάλματα για τα μίγματα R134a /nC ₄ ,R134a/iC ₄ και R143a /R134a με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU	48
Πίνακας 4.11: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH ₂ -CF=CH ₂ και CF ₃ -CF=CH ₂	51
Πίνακας 4.12: Μέσα σφάλματα για τα μίγματα R1234yf/nC ₄ ,R1234yf /iC ₄ και R143a/R1234yf με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU	51
Πίνακας 4.13: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH ₂ O και CH ₂	54
Πίνακας 4.14: Μέσα σφάλματα για τα μίγματα DME/nC ₄ και DME /iC ₄ με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU	54
Πίνακας 4.15: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH ₂ F ₂ και CF ₃	56
Πίνακας 4.16: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R32/R143a με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU	56
Πίνακας 4.17: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH ₂ F ₂ και CF	58
Πίνακας 4.18: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R32/R134a με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU	58
Πίνακας 4.19: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH ₂ F ₂ και CF ₂	60
Πίνακας 4.20: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R32/R125 με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU	60
Πίνακας 4.21: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH ₂ F ₂ και CF=CH ₂	62
Πίνακας 4.22: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R32/R1234yf με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU ..	62
Πίνακας 4.23: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF ₂ και CF	64
Πίνακας 4.24: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R125/R134a με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU ..	64
Πίνακας 4.25: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH ₂ F ₂ και CH ₂ O.....	66
Πίνακας 4.26: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R32/DME με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU	66
Πίνακας 4.27: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF ₃ και CH ₂ O.....	68

Πίνακας 4.28: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R143a/DME με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU ...	68
Πίνακας 4.29: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF και CH ₂ O	70
Πίνακας 4.30: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R134a/DME με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU ...	70
Πίνακας 4.31: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF ₂ και CH ₂ O.....	72
Πίνακας 4.32: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R125/DME με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU	72
Πίνακας 4.33: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF και CF=CH ₂	74
Πίνακας 4.34: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R134a/R1234yf με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU	74
Πίνακας 4.35: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CF ₂ και CF=CH ₂	77
Πίνακας 4.36: Μέσα σφάλματα για το μίγμα R125/R1234yf με τα μοντέλα REFPROP και UMR-PRU	77
Πίνακας 4.37: Συγκεντρωτικός Πίνακας παραμέτρων αλληλεπίδρασης	79
Πίνακας 5.1: Μέσα σφάλματα για τα πολυσυστατικά μίγματα.....	80
Πίνακας A.1: Νέες παράμετροι της Mathias-Coreman για το ψυκτικό R32.....	106
Πίνακας A.2: Νέες παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH ₂ F ₂ και CF ₂	106
Πίνακας B.1: Δεδομένα για τα μίγματα αιθέρων με αλκάνια	110
Πίνακας B.2: Μέσα σφάλματα για τα μίγματα τα μίγματα αιθέρων-αλκανίων	110

Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 1:Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών για το ισοβουτάνιο.....	35
Σχήμα 2:Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών για το R134a.....	35
Σχήμα 3:Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/nC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=293.15 Κ.....	41
Σχήμα 4: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/iC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=301.8 Κ.....	41
Σχήμα 5: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R143a(1)/nC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=313.15 Κ.....	43
Σχήμα 6: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R143a(1)/nC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=353.15 Κ.....	44
Σχήμα 7: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R143a(1)/iC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=323.15 Κ.....	44
Σχήμα 8: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R125(1)/nC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=313.15 Κ.....	46
Σχήμα 9: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R125(1)/iC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=293.15 Κ.....	46
Σχήμα 10: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R125(1)/R143a(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=293.15 Κ.....	47
Σχήμα 11: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R134a(1)/nC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=333.15 Κ.....	49
Σχήμα 12: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R134a(1)/iC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=323.15 Κ.....	49
Σχήμα 13: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R143a(1)/R134a(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=293.15 Κ.....	50
Σχήμα 14: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R1234yf(1)/nC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=323.15 Κ.....	52
Σχήμα 15: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R1234yf(1)/iC4(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=323.15 Κ.....	52
Σχήμα 16: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R143a(1)/ R1234yf (2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=323.15 Κ.....	53
Σχήμα 17: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα DME(1)/nC4 (2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=312.98 Κ.....	55
Σχήμα 18: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα DME(1)/iC4 (2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=280.12 Κ.....	55
Σχήμα 19: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R143a(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=263.15 Κ.....	57
Σχήμα 20: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R143a(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=313.15 Κ.....	57
Σχήμα 21: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R134a(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=260 Κ.....	59
Σχήμα 22: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R134a(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=350.15 Κ.....	59

Σχήμα 23: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R125(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=278.15 Κ.....	61
Σχήμα 24: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R125(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=288.15 Κ.....	61
Σχήμα 25: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R1234yf(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=293.15 Κ.....	63
Σχήμα 32: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R1234yf(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=323.15 Κ.....	63
Σχήμα 27: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R125(1)/R134a(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=273.15 Κ.....	65
Σχήμα 28: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R125(1)/R134a(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=353.15 Κ.....	65
Σχήμα 29: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/DME(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=293.13 Κ.....	67
Σχήμα 30: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/DME(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=363.21 Κ.....	67
Σχήμα 31: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R143a(1)/DME(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=323.15 Κ.....	69
Σχήμα 32: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R143a(1)/DME(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=363.15 Κ.....	69
Σχήμα 33: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R134a(1)/DME(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=323.36 Κ.....	71
Σχήμα 34: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R134a(1)/DME(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=358.15 Κ.....	71
Σχήμα 35: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R125(1)/DME(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=288.15 Κ.....	73
Σχήμα 36: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R125(1)/DME(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=363.15 Κ.....	73
Σχήμα 37: P-T πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένες τιμές για το σύστημα R134a(1)/R1234yf(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR για σύσταση της υγρής φάσης $x_1=0.27$	75
Σχήμα 38: P-T πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένες τιμές για το σύστημα R134a(1)/R1234yf(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR για σύσταση της υγρής φάσης $x_1=0.77$	76
Σχήμα 39: P-T πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένες τιμές για το σύστημα R125(1)/R1234yf(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR για διάφορες τιμές σύστασης της υγρής φάσης.....	78
Σχήμα 40: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές πίεσης για το σύστημα R134a(1)/R1234yf(2)/iC4(3) με το μοντέλο UMR σε διάφορες θερμοκρασίες.....	81
Σχήμα 41: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R134a(1)/R1234yf(2)/iC4(3) με το μοντέλο UMR σε διάφορες θερμοκρασίες.....	81
Σχήμα 42: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R134a(1)/R1234yf(2)/iC4(3) με το μοντέλο UMR σε διάφορες θερμοκρασίες.....	82
Σχήμα 43: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R134a(1)/R1234yf(2)/iC4(3) με το μοντέλο UMR σε διάφορες θερμοκρασίες.....	82
Σχήμα 44: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές πίεσης για το σύστημα R32(1)/R125(2)/R134a(3) με το μοντέλο UMR.....	83

Σχήμα 45: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R32(1)/R125(2)/R134a(3) με το μοντέλο UMR	84
Σχήμα 46: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R32(1)/R125(2)/R134a(3) με το μοντέλο UMR	84
Σχήμα 47: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R32(1)/R125(2)/R134a(3) με το μοντέλο UMR	85
Σχήμα 48: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές πίεσης για το σύστημα R125(1)/R143a(2)/R134a(3) με το μοντέλο UMR.....	86
Σχήμα 49: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R125(1)/R143a(2)/R134a(3) με το μοντέλο UMR	87
Σχήμα 50: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R125(1)/R143a(2)/R134a(3) με το μοντέλο UMR	87
Σχήμα 51 Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης για το σύστημα R125(1)/R143a(2)/R134a(3) με το μοντέλο UMR	88
Σχήμα 52: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές πίεσης για το σύστημα R32(1)/R125(2)/R143a(3) με το μοντέλο UMR.....	89
Σχήμα 53: Τυπικό ψυκτικό κύκλο μίας βαθμίδας	90
Σχήμα 54: Διάγραμμα ροής στο περιβάλλον του HYSYS για το ψυκτικό κύκλο.....	92
Σχήμα Β.1: P-T πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένες τιμές για το σύστημα DME(1)/nC5(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε σταθερή σύσταση υγρής φάσης.....	111
Σχήμα Β.2:Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένες τιμές ΙΦΑΥ για το σύστημα DME(1)/nC6(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=335.66 K.....	111
Σχήμα Β.3:Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένες τιμές Σημείου Φυσαλίδας για το σύστημα iC4(1)/DEE(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=322.7 K	112

Βιβλιογραφία

- 1 Fedele, L., Bobbo, S., Scattolini, M., Camporese, R. & Stryjek, R. Vapor–Liquid Equilibrium for the Difluoromethane (R32) + n -Butane (R600) System. *J. Chem. Eng. Data* 50, 44–48 (2005).
- 2 Shimawaki, S. & Fujii, K. Vapor-Liquid Equilibria of HFC-32/n-Butane Mixtures. *International Journal of Thermophysics* 24, (2003).
- 3 Im, J., Kim, M., Lee, B.-G. & Kim, H. Vapor–Liquid Equilibria of the Binary n -Butane (HC-600) + Difluoromethane (HFC-32), + Pentafluoroethane (HFC-125), + 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) Systems. *J. Chem. Eng. Data* 50, 359–363 (2005)..
- 4 Akasaka, R., Higashi, Y., Tanaka, K., Kayukawa, Y. & Fujii, K. Vapor–liquid equilibrium measurements and correlations for the binary mixture of difluoromethane+ isobutane and the ternary mixture of propane+ isobutane+ difluoromethane. *Fluid Phase Equilibria* 261, 286–291 (2007).
- 5 Lim, J. S., Park, J.-Y., Lee, B.-G., Lee, Y.-W. & Kim, J.-D. Reply to Comments by Stanislaw K. Malanowski and Roman Stryjek on *J. Chem. Eng. Data* 1999 , 44 , 1226–1230. *J. Chem. Eng. Data* 45, 1219–1221 (2000).
- 6 Im, J., Lee, G., Lee, Y.-J. & Kim, H. Vapor-Liquid Equilibria of the 1,1,1-Trifluoroethane + n-Butane System. 4.
- 7 Seong, G., Lim, J. S. & Byun, H.-S. Vapor–Liquid Equilibria for the Binary System of 1,1,1-Trifluoroethane (HFC-143a) + Butane (R600) at Various Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* 53, 1470–1473 (2008).
- 8 Lim, J. S., Park, J.-Y., Lee, B. G. & Kim, J.-D. Phase Equilibria of Chlorofluorocarbon Alternative Refrigerant Mixtures. Binary Systems of Trifluoromethane + Isobutane at 283.15 and 293.15 K and 1,1,1-Trifluoroethane + Isobutane at 323.15 and 333.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 45, 734–737 (2000).
- 9 Fedele, L., Bobbo, S., Camporese, R. & Stryjek, R. Vapour–liquid equilibrium measurements and correlation for the pentafluoroethane (R125)+n-butane (R600) system. *Fluid Phase Equilibria* 227, 275–281 (2005).
- 10 Lee, B.-G., Park, J.-Y., Lim, J. S., Lee, Y.-W. & Lee, C.-H. Vapor–Liquid Equilibria for Isobutane + Pentafluoroethane (HFC-125) at 293.15 to 313.15 K and + 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane (HFC-227ea) at 303.15 to 323.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 45, 760–763 (2000).
- 11 Higashi, Y. Vapor-Liquid Equilibrium, Coexistence Curve, and Critical Locus for Pentafluoroethane + 1,1,1-Trifluoroethane (R125/R143a). 5.

- 12 Lim, J. S., Seong, G., Roh, H.-K. & Byun, H.-S. Vapor–Liquid Equilibria for the 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) + n -Butane (R-600) System. *J. Chem. Eng. Data* 52, 1313–1318 (2007).
- 13 Kim, C.-N. et al. Vapor-Liquid Equilibria for the 1,1,1-Trifluoroethane (HFC-143a)+1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) System. *International Journal of Thermophysics* 21, (2000).
- 14 Hu, P., Zhang, N., Chen, L.-X. & Cai, X.-D. Vapor–Liquid Equilibrium Measurements for 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene + Butane at Temperatures from 283.15 to 323.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 63, 1507–1512 (2018).
- 15 Hu, P., Chen, L.-X. & Chen, Z.-S. Vapor–liquid equilibria for binary system of 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf) +isobutane (HC-600a). *Fluid Phase Equilibria* 365, 1–4 (2014).
- 16 Hu, P., Chen, L.-X. & Chen, Z.-S. Vapor–liquid equilibria for the 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a)+1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC-227ea) and 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a)+2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf) systems. *Fluid Phase Equilibria* 360, 293–297 (2013).
- 17 E. Pozo de Fernández, M., Calado, J. C. G., Zollweg, J. A. & Streett, W. B. Vapor-liquid equilibria in the binary system dimethyl ether + n-butane from 282.9 to 414.5 k at pressures to 4.82 MPa. *Fluid Phase Equilibria* 74, 289–302 (1992).
- 18 Dahlhoff, G., Pfennig, A., Hammer, H. & van Oorschot, M. Vapor–Liquid Equilibria in Quaternary Mixtures of Dimethyl Ether + n -Butane + Ethanol + Water. *J. Chem. Eng. Data* 45, 887–892 (2000).
- 19 Bobbo, S., Camporese, R., Stryjek, R. & Malanowski, S. K. Vapor–Liquid Equilibrium for Dimethyl Ether and 2-Methylpropane. *J. Chem. Eng. Data* 45, 829–832 (2000).
- 20 Kim, C. N. & Park, Y. M. Vapor–Liquid Equilibria for the Difluoromethane (HFC-32) + 1,1,1-Trifluoroethane (HFC-143a) System. *J. Chem. Eng. Data* 45, 34–37 (2000).
- 21 Lee, B. G., Park, J. Y., Lim, J. S., Cho, S. Y. & Park, K. Y. Phase Equilibria of Chlorofluorocarbon Alternative Refrigerant Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 44, 190–192 (1999).
- 22 Cui, X., Chen, G., Li, C. & Han, X. Vapor–liquid equilibrium of difluoromethane +1,1,1,2-tetrafluoroethane systems over a temperature range from 258.15 to 343.15K. *Fluid Phase Equilibria* 249, 97–103 (2006).
- 23 Kato, R. & Nishiumi, H. Vapor–liquid equilibria and critical loci of binary and ternary systems composed of CH₂F₂, C₂HF₅ and C₂H₂F₄. *Fluid Phase Equilibria* 249, 140–146 (2006).

- 24 Kim, C.-N. & Park, Y.-M. Vapor-Liquid Equilibrium of HFC-32/134a and HFC-125/134a Systems. *International Journal of Thermophysics* 20, (1999).
- 25 Weber, L. A. & Silva, A. M. Design of a High-Pressure Ebulliometer, with Vapor-Liquid Equilibrium Results for the Systems CHF₃ Cl + CF₃-CH₃ and CF₃-CH₂ F + CH₂ F₂. *International Journal of Thermophysics* 17, (1996).
- 26 Jung, M. Y., Kim, C. N., Park, Y. M. & Yoo, J. S. Vapor-Liquid Equilibria for the Difluoromethane (HFC-32) + Pentafluoroethane (HFC-125) System. 4.
- 27 Kobayashi, M. & Nishiumi, H. Vapor-liquid equilibria for the pure, binary and ternary systems containing HFC32, HFC125 and HFC134a. 12 (1998).
- 28 Hu, X., Yang, T., Meng, X., Bi, S. & Wu, J. Vapor liquid equilibrium measurements for difluoromethane (R32) p 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) and fluoroethane (R161) p 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf). *Fluid Phase Equilibria* 8 (2017).
- 29 Coquelet, C., Valtz, A. & Richon, D. Vapor-liquid equilibrium data for the difluoromethane (R32)-dimethyl ether (RE170) system at temperatures from 283.03 to 363.21K and pressures up to 5.5MPa. *Fluid Phase Equilibria* 232, 44-49 (2005).
- 30 Im, J., Lee, G. & Kim, H. Vapor-Liquid Equilibria of the Difluoromethane + Dimethyl Ether and 1,1,1,2-Tetrafluoroethane + Dimethyl Ether Systems. *J. Chem. Eng. Data* 51, 1126-1129 (2006).
- 31 Fedele, L., Bobbo, S., Stefani, V. D., Camporese, R. & Stryjek, R. Isothermal VLE Measurements for Difluoromethane + Dimethyl Ether and an Evaluation of Hydrogen Bonding. 5.
- 32 Im, J., Lee, G., Lee, J. & Kim, H. Vapor-liquid equilibria of the 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a)+dimethyl ether (DME) system. *Fluid Phase Equilibria* 251, 59-62 (2007).
- 33 Valtz, A., Gicquel, L., Coquelet, C. & Richon, D. Vapour-liquid equilibrium data for the 1,1,1,2 tetrafluoroethane (R134a)+dimethyl ether (DME) system at temperatures from 293.18 to 358.15K and pressures up to about 3MPa. *Fluid Phase Equilibria* 230, 184-191 (2005).
- 34 Im, J., Lee, G., Lee, J. & Kim, H. (Vapour+liquid) equilibria of the {pentafluoroethane (HFC-125)+dimethyl ether (DME)} system. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 38, 1510-1514 (2006).
- 35 Bobbo, S., Fedele, L., Camporese, R. & Stryjek, R. Hydrogen-bonding of HFCs with dimethyl ether: evaluation by isothermal VLE measurements. *Fluid Phase Equilibria* 199, 153-160 (2002).
- 36 Kamiaka, T., Dang, C. & Hihara, E. Vapor-liquid equilibrium measurements for binary mixtures of R1234yf with R32, R125, and R134a. *International Journal of Refrigeration* 36, 965-971 (2013).

- 37 Bobbo, S., Stryjek, R., Elvassore, N. & Bertucco, A. A recirculation apparatus for vapor–liquid equilibrium measurements of refrigerants. Binary mixtures of R600a, R134a and R236fa. *Fluid Phase Equilibria* 150–151, 343–352 (1998).
- 38 Hu, P., Zhu, W.-B., Chen, L.-X., Cai, X.-D. & Chen, Z.-S. Vapor–liquid equilibria measurements of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a)+2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf)+isobutane (HC-600a) ternary system. *Fluid Phase Equilibria* 414, 111–116 (2016).
- 39 Widiatmo, J. V., Fujimine, T., Ohta, H. & Watanabe, K. Bubble-Point Pressures and Liquid Densities of Mixtures Blended with Difluoromethane, Pentafluoroethane, and 1,1,1-Trifluoroethane. *J. Chem. Eng. Data* 44, 1315–1320 (1999).
- 40 Nagel, M. & Bier, K. Vapour-liquid equilibrium of ternary mixtures of the refrigerants R125, R143a and R134a. *International Journal of Refrigeration* 19, 264–271 (1996).
- 41 Nagel, M. & Bier, K. Vapour-liquid equilibrium of ternary mixtures of the refrigerants R32, R125 and R134a. *International Journal of Refrigeration* 18, 534–543 (1995).
- 42 Widiatmo, J. V., Fujimine, T., Sato, H. & Watanabe, K. Liquid Densities of Alternative Refrigerants Blended with Difluoromethane, Pentafluoroethane, and 1,1,1,2-Tetrafluoroethane. *J. Chem. Eng. Data* 42, 270–277 (1997).
- 43 Outcalt, S. L. & Lemmon, E. W. Bubble-Point Measurements of Eight Binary Mixtures for Organic Rankine Cycle Applications. *J. Chem. Eng. Data* 58, 1853–1860 (2013).
- 44 Sundberg, A. T., Uusi-Kyyny, P., Pakkanen, M. & Alopaeus, V. Vapor–Liquid Equilibrium for Methoxymethane + Methyl Formate, Methoxymethane + Hexane, and Methyl Formate + Methanol. *J. Chem. Eng. Data* 56, 2634–2640 (2011).
- 45 Strothmann, B., Noll, O., Fischer, K. & Gmehling, J. Isothermal P, x Data and Excess Enthalpies for Two Binary Systems. *J. Chem. Eng. Data* 44, 379–382 (1999).
- 46 Di Nicola, G., Polonara, F. & Santori, G. Saturated Pressure Measurements of 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf). *J. Chem. Eng. Data* 55, 201–204 (2010).
- 47 Fedele, L., Bobbo, S., Groppo, F., Brown, J. S. & Zilio, C. Saturated Pressure Measurements of 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) for Reduced Temperatures Ranging from 0.67 to 0.93. *J. Chem. Eng. Data* 56, 2608–2612 (2011).
- 48 Richter, M., McLinden, M. O. & Lemmon, E. W. Thermodynamic Properties of 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf): Vapor Pressure and $p - \rho - T$ Measurements and an Equation of State. *J. Chem. Eng. Data* 56, 3254–3264 (2011).
- 49 Tanaka, K. & Higashi, Y. Thermodynamic properties of HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropene). *International Journal of Refrigeration* 33, 474–479 (2010).
- 50 Novak, N. E. Thermodynamic modeling of natural gas mixtures. (NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS School of Chemical Engineering, (2018).

- 51 Παπαϊωάννου, Ά. Θ. Θερμοδυναμική Βασικές Αρχές και Νόμοι-Καθαρές Ουσίες. (2007).
- 52 Tassios, D. P. Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής. (2001).
- 53 Βουτσάς, Ε. & Μαγουλάς, Κ. ΕΙΔΙΚΑ ΚΕΦΑΛΑΙΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ. (2007).
- 54 Lemmon, E. W., McLinden, M. O. & Huber, M. L. NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties—REFPROP Version 7.0. (2002)
- 55 H.K. Hansen, B. Goto, B. Kuhlmann, SEP 9212, Institut for Kemiteknik, Lyngby, Denmark, (1992).
- 56 T.E. Daubert, R.P. Danner, Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals, Data Compilation, Hemisphere, New York, (1994).

Παράρτημα Α

Στο παράρτημα αυτό εξετάζεται περαιτέρω το θέμα που δημιουργήθηκε στην Παράγραφο 4.1.9 στον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH_2F_2 και CF_2 από το μίγμα R32/R125. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε πως το UMR, σε αντίθεση με το REFPROP, δεν ήταν ικανό να προβλέψει την εμφάνιση του αζεοτρόπου μίγματος. Η πηγή αυτού του προβλήματος θεωρήθηκε πως ήταν η αδυναμία της καταστατικής εξίσωσης PR να υπολογίσει με ακρίβεια την τάση ατμών του καθαρού συστατικού R32, καθώς το αζεότροπο εμφανιζόταν πολύ κοντά στην σύσταση του καθαρού R32. Προκειμένου λοιπόν να διορθωθεί αυτό το πρόβλημα, αρχικά έγινε εκ νέου ο υπολογισμός των παραμέτρων c_1 , c_2 , c_3 της Mathias-Coreman με την διαδικασία που περιγράφηκε στην Παράγραφο 2.4 με τη διαφορά ότι στην περίπτωση αυτή, η προσαρμογή των παραμέτρων δεν έγινε σε «ψευδο»-πειραματικά δεδομένα που παρήχθησαν από την Εξ.61, που χρησιμοποιεί τις σταθερές του DIPPR. Αντ' αυτού στη θέση των «ψευδο»-πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν τάσεις ατμών για το καθαρό R32 οι οποίες υπολογίστηκαν με το μοντέλο REFPROP στο εύρος 268-318 K, παίρνοντας ένα σημείο ανά 3 K. Αυτό έγινε διότι το REFPROP διαπιστώθηκε ότι υπολογίζει τις τάσεις ατμών του R32 με μεγάλη ακρίβεια εφόσον όλες οι τάσεις ατμών που υπολογίστηκαν με το REFPROP για το συγκεκριμένο συστατικό ήταν πολύ κοντά στις πειραματικές. Έτσι λοιπόν υπολογίστηκαν οι νέες σταθερές της Mathias-Coreman για το συστατικό R32 οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα Α.1.

Πίνακας Α.1: Νέες παράμετροι της Mathias-Coreman για το ψυκτικό R32

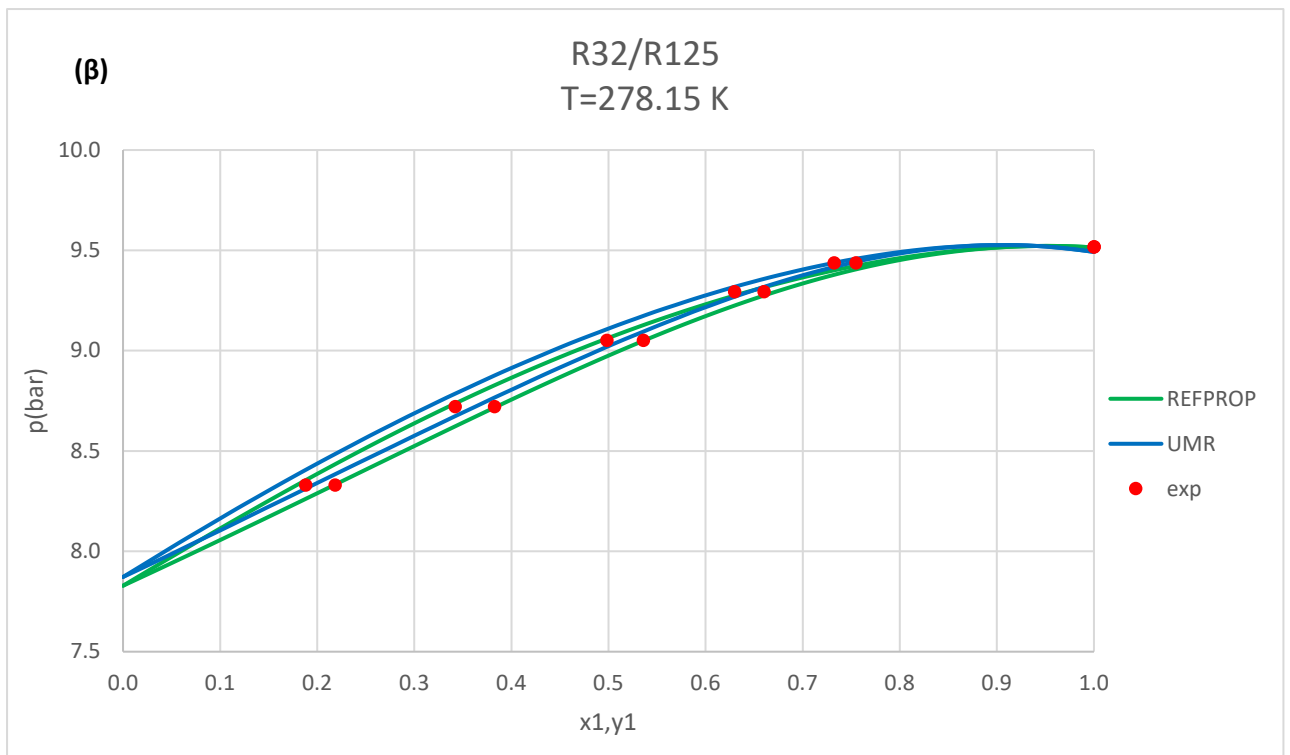
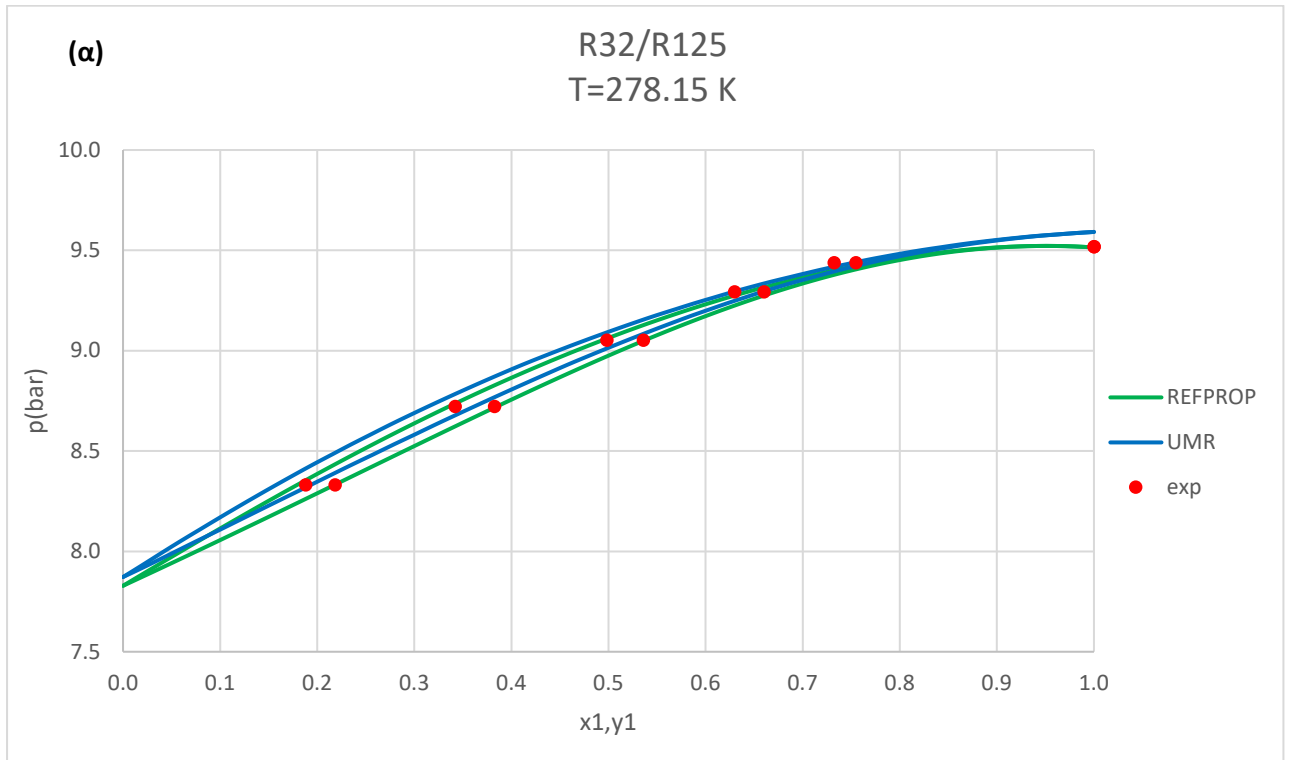
Συστατικό	c_1	c_2	c_3
R32	0.825629	-0.38417	0.39904

Μετά τον υπολογισμό των παραμέτρων c_1 , c_2 , c_3 της Mathias-Coreman σειρά έχει ο εκ νέου υπολογισμός και των δυαδικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης για τις ομάδες CH_2F_2 και CF_2 από το μίγμα R32/R125. Οι νέες παράμετροι αλληλεπίδρασης παρουσιάζονται στον Πίνακα Α.2.

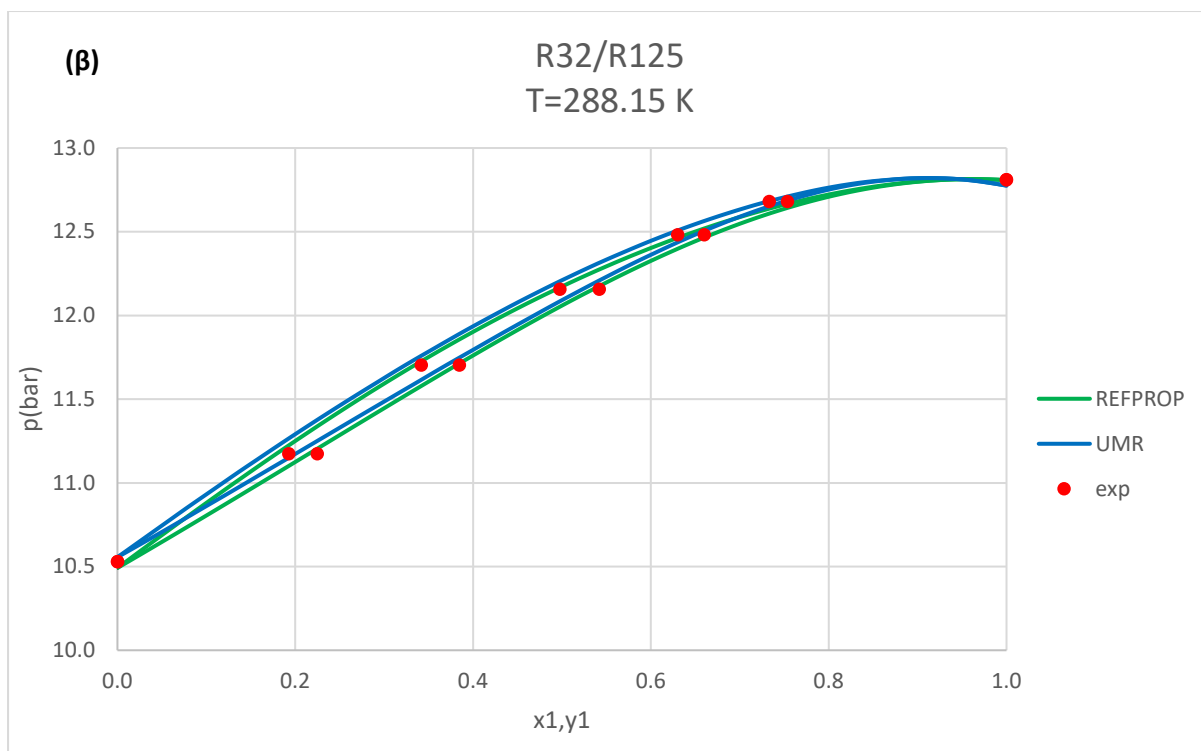
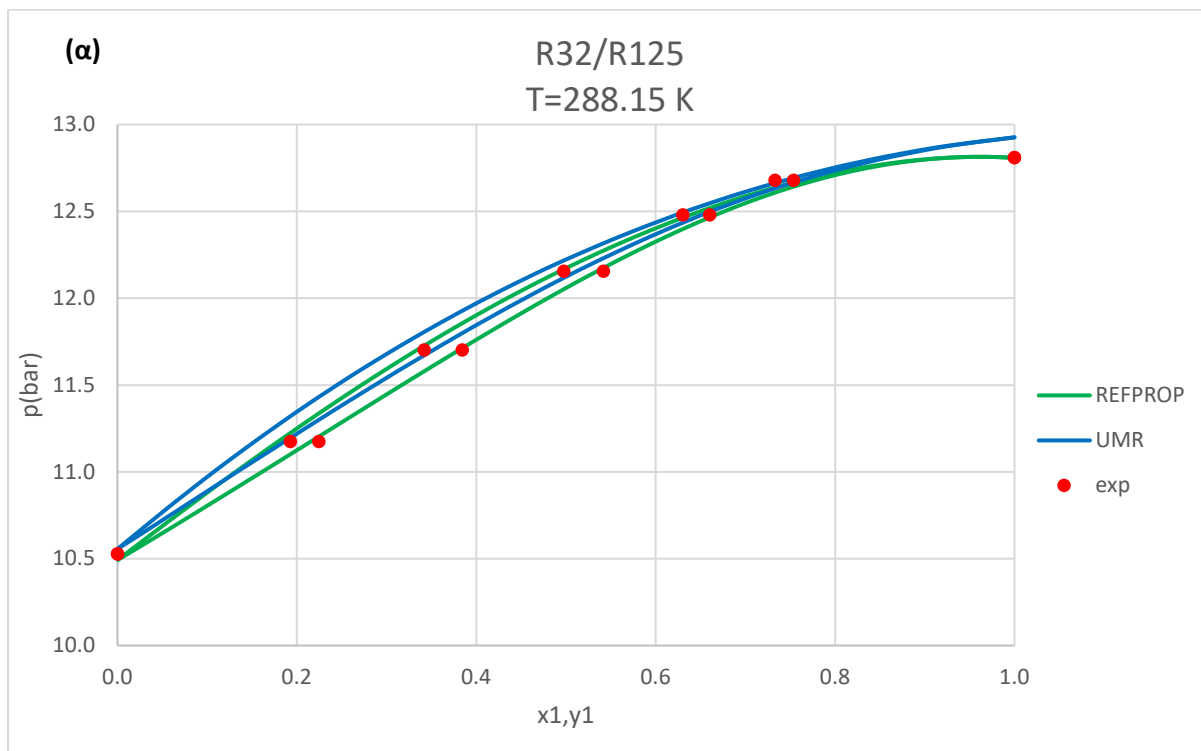
Πίνακας Α.2: Νέες παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες CH_2F_2 και CF_2

Ομάδα n	Ομάδα m	$A_{nm}(K)$	$B_{nm}(-)$	$A_{mn}(K)$	$B_{mn}(-)$
CF_2	CH_2F_2	214.76	-4.5239	22.27	3.7325

Με βάση λοιπόν τις νέες παραμέτρους αλληλεπίδρασης έγιναν και οι υπολογισμοί ΙΦΑΥ για το μίγμα R32/R125. Προκειμένου να γίνει σύγκριση των νέων αποτελεσμάτων και να διαπιστωθεί αν όντως λύθηκε το πρόβλημα που παρουσιάστηκε για το συγκεκριμένο μίγμα παρατίθενται τα αντίστοιχα διαγράμματα που δόθηκαν και στην Παράγραφο 4.1.9.



Σχήμα Α.1: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R125(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=278.15 K με τις (α) παλαιές παραμέτρους αλληλεπίδρασης και (β) με τις νέες παραμέτρους αλληλεπίδρασης



Σχήμα Α.2: Περιγραφή της ΙΦΑΥ για το σύστημα R32(1)/R125(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία $T=288.15\text{ K}$ με τις(α) παλιές παραμέτρους αλληλεπίδρασης και (β) με τις νέες παραμέτρους αλληλεπίδρασης

Όπως φαίνεται από τα Σχήματα A.1 και A.2, το μοντέλο UMR με τις νέες παραμέτρους (Mathias-Correman και αλληλεπίδρασης της UNIFAC) οδηγεί σε καλύτερη περιγραφή της ΙΦΑΥ για το μίγμα R32/R125, προβλέποντας και το αζεότροπο, το οποίο αδυνατούσε να δώσει προηγουμένως.

Τέλος, αναφορικά με τις τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών, όπως ήταν αναμενόμενο βελτιώθηκαν τα αποτελέσματα του UMR για το R32, το οποίο ήταν άλλωστε το αρχικό πρόβλημα και ο λόγος για τον οποίο υπολογίστηκαν εκ νέου οι παράμετροι.

Παράρτημα Β

Στο παρόν παράρτημα διερευνάται περαιτέρω ένα θέμα το οποίο αναφέρθηκε στην Παράγραφο 4.1.6 σχετικά με τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων CH₂O και CH₂ από τα μίγματα DME/nC₄ και DME/iC₄. Συγκεκριμένα οι συγκεκριμένες παράμετροι αλληλεπίδρασης υπήρχαν ήδη στο εγχειρίδιο της UNIFAC, παρόλα αυτά έγινε η επιλογή να υπολογιστούν εκ νέου μαζί με τις υπόλοιπες παραμέτρους. Προκειμένου λοιπόν να διαπιστωθεί κατά πόσο οι νέες αυτές παράμετροι αλληλεπίδρασης περιγράφουν ικανοποιητικά την ΙΦΑΥ μιγμάτων με αιθέρες, πέρα από αυτά των DME/nC₄ και DME/iC₄ που μελετήθηκαν, συγκεντρώθηκαν δεδομένα ΙΦΑΥ για τρία νέα μίγματα αιθέρων με αλκάνια τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα Β.1.

Πίνακας Β.1: Δεδομένα για τα μίγματα αιθέρων με αλκάνια

Μίγμα	Ndp	Ndy	T-range(K)	p-range(bar)	x-range	y-range	Αναφορές
DME-nC5	23	-	270-380	1.857-27.502	0.392-0.679	-	43
DME-nC6	52	52	308.13-335.66	0.308-15.396	0.000-1.000	0.000-1.000	44
iC4-DEE	49	-	322.7	1.683-6.779	0.000-1.000	-	45

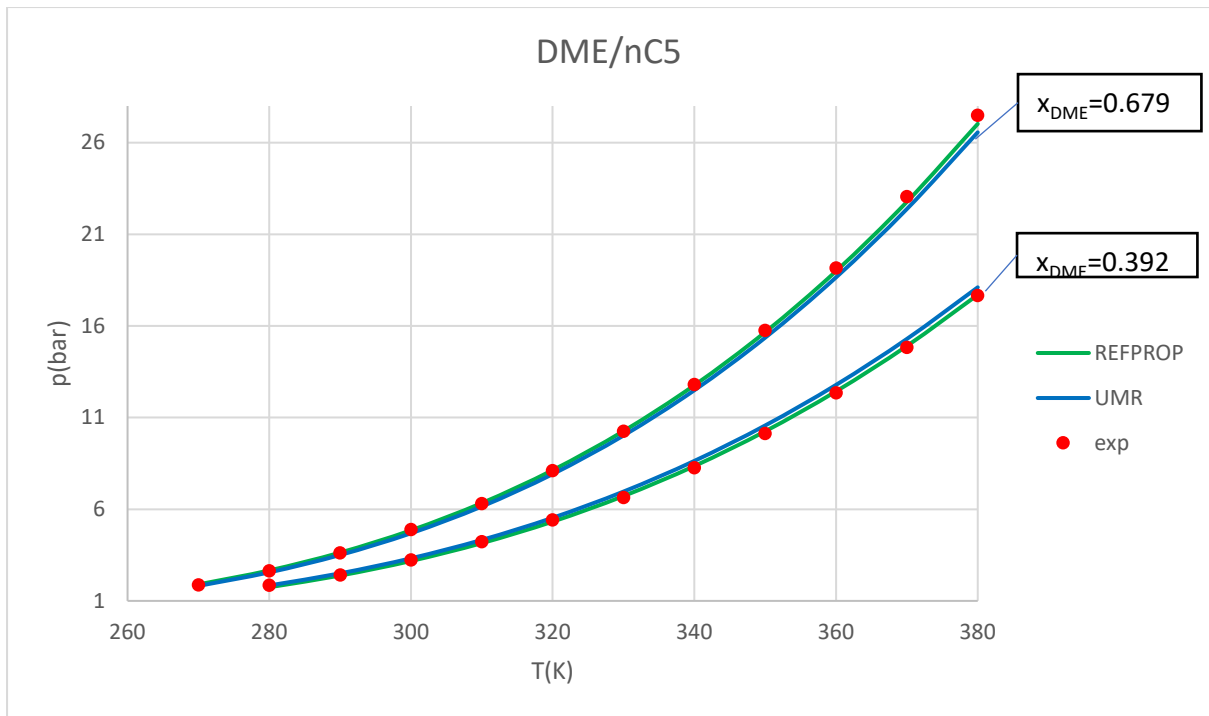
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το μοντέλο UMR για τα μίγματα αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα Β.2. μαζί με εκείνα του REFPROP. Τα μέσα σφάλματα έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με τις Εξισώσεις 64 και 65.

Πίνακας Β.2: Μέσα σφάλματα για τα μίγματα τα μίγματα αιθέρων-αλκανίων

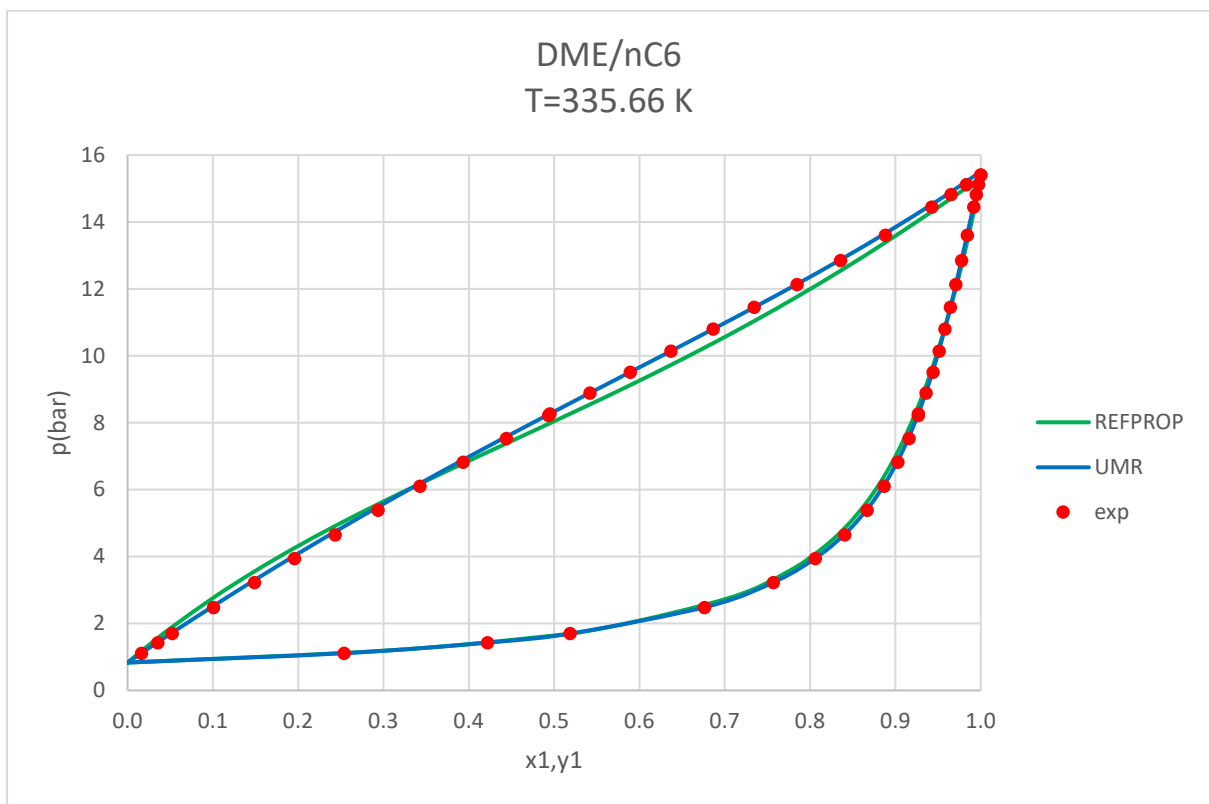
Μίγμα	REFPROP, AAD%	UMR, AAD%	D _y ,REFPROP	D _y ,UMR
DME-nC5	1.165	3.011	-	-
DME-nC6	4.539	0.961	1.0176	0.1678
iC4-DEE	5.260	0.901	-	-

Όπως συμπεραίνεται τα αποτελέσματα των υπολογισμών είναι αρκετά ικανοποιητικά όσο αναφορά το UMR το οποίο φαίνεται να υπερέχει του REFPROP τουλάχιστον για τα μίγματα των DME/nC₆ και iC₄/DEE. Γενικώς, διαπιστώνεται ότι οι παράμετροι που υπολογίστηκαν δίνουν αρκετά καλά αποτελέσματα σε μίγματα αιθέρων-αλκανίων.

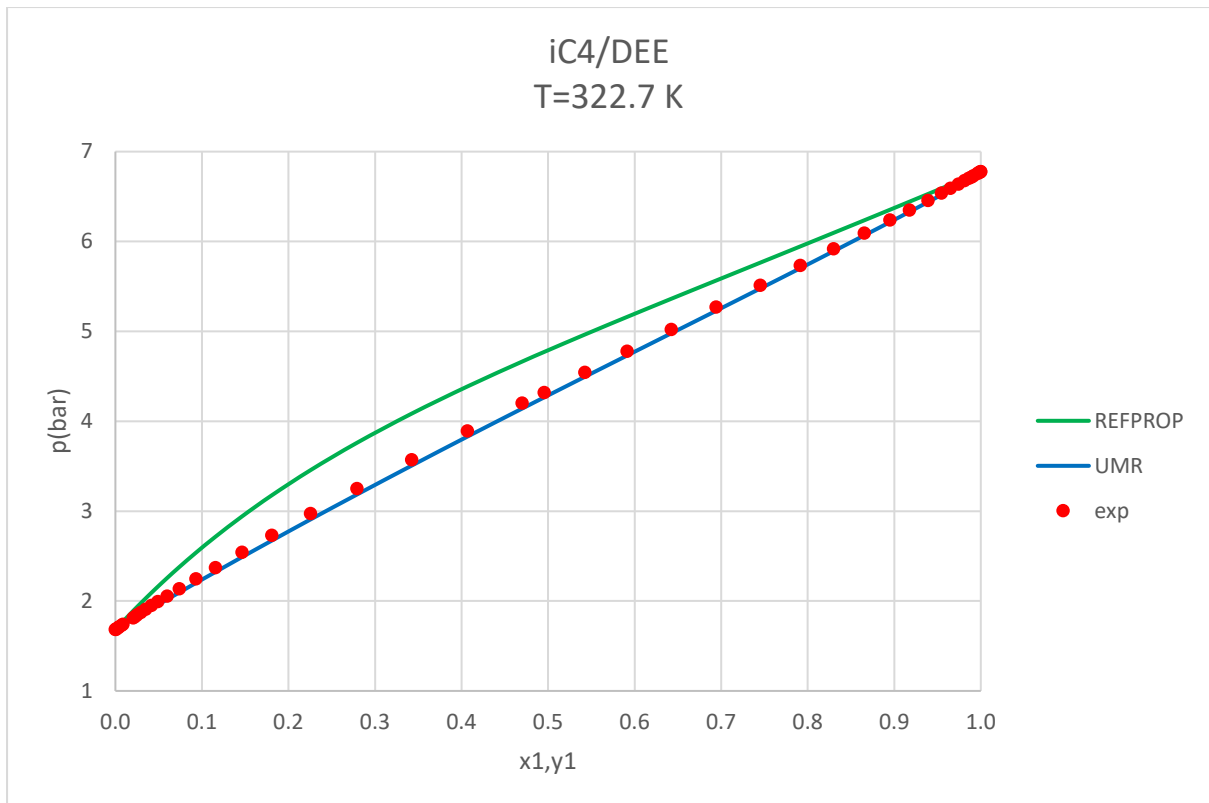
Δίνονται επίσης και μερικά διαγράμματα φάσεων για καλύτερη εποπτικότητα των αποτελεσμάτων (Σχήματα Β.1-Β.3)



Σχήμα Β.55: P-T πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένες τιμές για το σύστημα DME(1)/nC5(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε σταθερή σύσταση υγρής φάσης



Σχήμα Β.56: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένες τιμές ΙΦΑΥ για το σύστημα DME(1)/nC6(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=335.66 K



Σχήμα Β.57: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμένες τιμές Σημείου Φυσαλίδας για το σύστημα iC4(1)/DEE(2) με τα μοντέλα REFPROP και UMR σε θερμοκρασία T=322.7 K

Παρατηρήσεις:

- Σχετικά με το πρώτο διάγραμμα και τα δύο μοντέλα φαίνεται να δίνουν αρκετά καλά αποτελέσματα, με το REFPROP να είναι ελαφρώς καλύτερο από το UMR το οποίο αναμενόταν και από τα μικρότερα μέσα σφάλματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα Β.2.
- Αναφορικά με το δεύτερο διάγραμμα πάλι και τα δύο μοντέλα δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα με το UMR αυτή τη φορά να είναι καλύτερο από το REFPROP στην περιγραφή της ΙΦΑΥ, ενώ η τάση ατμών των καθαρών συστατικών υπολογίζεται εξίσου καλά και από τα δύο μοντέλα.
- Τέλος όσο αφορά το τρίτο διάγραμμα διαπιστώνεται πως το UMR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από το REFPROP για την ΙΦΑΥ, ενώ και τα δύο μοντέλα υπολογίζουν με μεγάλη ακρίβεια την τάση ατμών των καθαρών συστατικών.
- Σαν γενικότερο συμπέρασμα και σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, διαπιστώνεται πως αν και οι παράμετροι αλληλεπίδρασης υπολογίστηκαν με βάση μια περιορισμένη βάση δεδομένων, οδηγούν σε ικανοποιητικά αποτελέσματα και για άλλα μίγματα που περιέχουν τις ομάδες CH₂O και CH₂.

Παράρτημα Γ

Κρίσιμες παράμετροι μίγματος για το μοντέλο REFPROP

Η ανηγμένη θερμοκρασία και πυκνότητα T^* και ρ^* ενεργειακό μοντέλο Helmholtz για μίγματα δεν είναι οι κρίσιμες παράμετροι για το μίγμα. Τα θερμοδυναμικά κριτήρια για τις κρίσιμες θέσεις ενός δυαδικού μίγματος είναι:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{P,T} = 0 \quad [74]$$

Και

$$\left(\frac{\partial^3 g}{\partial x^3}\right)_{P,T} = 0 \quad [75]$$

όπου g είναι η γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Οι Εξισώσεις 74 και 75 έχουν επιλυθεί για επιλεγμένα μίγματα και οι προκύπτουσες κρίσιμες θέσεις έχουν προσαρμοστεί σε εμπειρικές συναρτήσεις:

$$T^{crit} = x_i T_i^{crit} + x_j T_j^{crit} + \sum_{k=1}^6 c_k x_i^k x_j \quad [76]$$

όπου c_k είναι προσαρμοσμένες παράμετροι. Μια ανάλογη συνάρτηση χρησιμοποιείται και για τον κρίσιμο όγκο. Όπου αυτές οι συναρτήσεις δεν είναι διαθέσιμες, οι κρίσιμες παράμετροι του μίγματος θεωρούνται γραμμικοί συνδυασμοί των κρίσιμων παραμέτρων των επιμέρους συστατικών (δηλαδή τα c_k είναι όλα μηδέν).

Για τριαδικά και υψηλότερης τάξης μίγματα, τα θερμοδυναμικά κριτήρια για τις κρίσιμες θέσεις γίνονται όλο και πιο περίπλοκα και χρονοβόρα για τον υπολογισμό. Ο αριθμός των πιθανών συνδυασμών μιγμάτων αυξάνεται επίσης γεωμετρικά με τον αριθμό των συστατικών. Προκειμένου λοιπόν να υπολογιστούν οι ζητούμενες κρίσιμες παράμετροι το το REFPROP συνδυάζει τις δυαδικές κρίσιμες παραμέτρους για να προσεγγίσει τις ζητούμενες κρίσιμες παραμέτρους κατά τον παρακάτω τρόπο:

$$T^{crit} = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j T_{ij}^{crit}(z)}{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j} \quad [77]$$

όπου το $T_{ij}^{crit}(z)$ είναι η δυαδική κρίσιμη παράμετρος για το δυαδικό ζεύγος (i, j) που υπολογίζεται σε μια ψευδοσύσταση z, με βάση τη σύσταση του μίγματος x:

$$z_i = \frac{x_i + (1 - x_j)}{2} \quad [78]$$

Και

$$z_j = \frac{x_j + (1 - x_i)}{2} \quad [79]$$

Και πάλι, μια ανάλογη έκφραση χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του κρίσιμου όγκου. Αυτή η μέθοδος αποδίδει κρίσιμες παραμέτρους που είναι προσεγγίσεις και θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή.

Η κρίσιμη πίεση υπολογίζεται από την καταστατική εξίσωση του μίγματος δεδομένης της κρίσιμης θερμοκρασίας και όγκου που υπολογίζεται με τη μέθοδο που περιγράφεται παραπάνω. [54]