



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας II: Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης
Διεργασιών & Συστημάτων

Εργαστήριο Θερμοδυναμικής & Φαινομένων Μεταφοράς

Διπλωματική Εργασία

**Πρόβλεψη ιδιοτήτων καθαρών ψυκτικών ρευστών καθώς και μιγμάτων
ψυκτικών. Εφαρμογή σε κύκλα ψύξης με συμπίεση ατμών**

Κολυβά Μιχαέλα

Επιβλέπων: Επαμεινώνδας Βουτσάς, Καθηγητής

Αθήνα, Σεπτέμβρης 2023



Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά την θερινή περίοδο του Ακαδημαϊκού Έτους 2022 - 2023 στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής & Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας. Οφείλω να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες, προς τον επιβλέποντα της εργασίας, Καθηγητή κ. Επαμεινώνδα Βουτσά, για την καθοδήγησή του και την πολύτιμη βοήθεια που προσέφερε σε κάθε στάδιο εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Επίσης, τον Δρ. Βασίλη Κουλοχέρη και την Δρ. Βασιλική Λούλη για την καθοδήγησή τους καθ' όλη τη διάρκεια του ακαδημαϊκού εξαμήνου. Χωρίς τη συμπαράσταση και τη συνεχή βοήθειά τους, η ολοκλήρωση αυτής της εργασίας δεν θα ήταν δυνατή.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την οικογένεια και τους φίλους μου οι οποίοι στάθηκαν αρωγοί σε όλα τα στάδια των σπουδών μου.



Περίληψη

Η ανάγκη συμμόρφωσης με τους πρόσφατους Κανονισμούς και οδηγίες έχει ως απόρροια την εντατικοποίηση στην αναζήτηση βιώσιμων και περιβαλλοντικά φιλικών ψυκτικών μέσων. Απαιτείται η εύρεση νέων ψυκτικών μέσων που δύνανται να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά στα διάφορα οικιακά και βιομηχανικά ψυκτικά συστήματα, επιτυγχάνοντας το μικρότερο δυνατό οικολογικό αποτύπωμα.

Σε αυτό το πλαίσιο, τα μίγματα που αποτελούνται από εναλλακτικά ψυκτικά μέσα παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, διότι προσφέρουν τη δυνατότητα επιλογής της σύνθεσής τους ώστε να εμφανίζουν τις επιθυμητές ιδιότητες σε κάθε εφαρμογή. Ωστόσο η διαθεσιμότητα πειραματικών δεδομένων που αφορούν τις θερμοφυσικές ιδιότητες των εναλλακτικών ψυκτικών είναι περιορισμένη, ενώ είναι ακόμη μικρότερη στις περιπτώσεις των μιγμάτων αυτών. Το γεγονός αυτό δυσχεραίνει την πρόβλεψη της αποτελεσματικότητας των νέων ψυκτικών μέσων και την εκτίμηση της προοπτικής χρήσης τους στα συστήματα ψύξης. Κατά συνέπεια, είναι πολύ σημαντική η ανάπτυξη θερμοδυναμικών μοντέλων που να μπορούν να προβλέπουν με ικανοποιητική ακρίβεια τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των καθαρών ψυκτικών μέσων και των μιγμάτων τους, απαιτώντας το ελάχιστο πλήθος πειραματικών δεδομένων.

Στην παρούσα εργασία διερευνάται η χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου UMR-MCPRU στον υπολογισμό της ισορροπίας φάσεων ατμών-υγρού στα καθαρά ψυκτικά και στα μίγματα τους. Το μοντέλο συγκαταλέγεται στην κατηγορία των EoS/G^E και συνδυάζει την κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson με το μοντέλο συντελεστού ενεργότητας UNIFAC, χρησιμοποιώντας τους κανόνες ανάμιξης UMR.

Αρχικά, δημιουργήθηκε μία βάση πειραματικών δεδομένων για τα καθαρά συστατικά, η οποία περιλαμβάνει δεδομένα τάσης ατμών, γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης, ειδικών θερμοτήτων κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης και ενθαλπίας εξάτμισης. Με στόχο την ακριβή περιγραφή της τάσης ατμών των καθαρών συστατικών, χρησιμοποιήθηκε η έκφραση των Mathias-Copeman (MC) για τον ελκτικό όρο της Peng-Robinson, πραγματοποιώντας προσαρμογή των τριών παραμέτρων της στα δεδομένα τάσης ατμών και ειδικών θερμοτήτων. Η έκφραση MC πέτυχε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με την έκφραση Soave, οδηγώντας σε μέσο σχετικό σφάλμα υπολογισμού της τάσης ατμών της τάξης 0.5%, έναντι του 4.3% της κλασικά χρησιμοποιούμενης έκφρασης Soave. Τα σφάλματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης των καθαρών συστατικών με χρήση του μοντέλου MCPR προέκυψαν ίσα με 6.6% και 12.7% αντίστοιχα. Στη συνέχεια υπολογίστηκε ο γραμμομοριακός όγκος στην κορεσμένη υγρή και στην κορεσμένη ατμώδη κατάσταση. Προκειμένου να βελτιωθούν τα αποτελέσματα, η εξίσωση MCPR τροποποιήθηκε με την προσθήκη διόρθωσης όγκου που υπολογίστηκε ώστε να ελαχιστοποιεί τον μέσο όρο των μέσων σχετικών σφαλμάτων του γραμμομοριακού όγκου υγρής φάσης. Τα σφάλματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου των καθαρών συστατικών με την MCPR με προσθήκη διόρθωσης όγκου προέκυψαν ίσα με 2.7% στην κορεσμένη υγρή και 1.2 % στην κορεσμένη ατμώδη φάση. Οι υπολογισμοί που αφορούν τα καθαρά συστατικά



ολοκληρώνονται με τον προσδιορισμό της ενθαλπίας εξάτμισης. Το σφάλμα της MCPR στον υπολογισμό της ενθαλπίας εξάτμισης προέκυψε ίσο με 1.4%.

Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης της UNIFAC μέσω προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων δυαδικών μιγμάτων. Για συγκριτικούς λόγους, η ισορροπία φάσεων ατμών-υγρού προβλέφθηκε και με το μοντέλο REFPROP το οποίο χρησιμοποιείται στη μελέτη ψυκτικών μέσων και είναι ενσωματωμένο στο υπολογιστικό πακέτο του Aspen Hysys[®] V11. Πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας. Τα δύο μοντέλα δίνουν εξίσου καλά αποτελέσματα, με το μέσο σχετικό σφάλμα πρόβλεψης της τάσης ατμών να είναι ίσο με 1.57% με το UMR-MCPRU και 1.55% με το REFPROP. Το μέσο σχετικό σφάλμα πρόβλεψης της γραμμομοριακής σύστασης ατμών φάσης είναι 0.99% με το UMR-MCPRU και 1.15% με το REFPROP.

Μετά την ολοκλήρωση των υπολογισμών στα δυαδικά μίγματα, οι παράμετροι αλληλεπίδρασης της UNIFAC χρησιμοποιήθηκαν για την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων ατμών-υγρού τριαδικών μιγμάτων των μελετούμενων ψυκτικών μέσων. Όπως και στα δυαδικά μίγματα, τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τα αντίστοιχα του REFPROP. Το μέσο σχετικό σφάλμα στον υπολογισμό της πίεσης σημείου φυσαλίδας είναι 2.60% με το UMR-MCPRU και 1.16% με το REFPROP. Τα μέσα σφάλματα γραμμομοριακής σύστασης ατμών φάσης των τριών συστατικών κάθε μίγματος είναι 1.46%, 1.59% και 2.97% με το UMR-MCPRU και 0.94%, 0.94% και 1.41% με το REFPROP. Τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά και για τα δύο θερμοδυναμικά μοντέλα. Συγκριτικά, το REFPROP φαίνεται να προβλέπει ακριβέστερα την ισορροπία φάσεων των πολυσυστατικών μιγμάτων.

Τέλος, προκειμένου το UMR-MCPRU να αξιολογηθεί όσο το δυνατόν πληρέστερα, προσομοιώθηκε η λειτουργία ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών στο περιβάλλον του UniSim Design R492. Έγινε προσομοίωση ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών σε μία βαθμίδα και σε δύο βαθμίδες, χρησιμοποιώντας καθαρά ψυκτικά μέσα, δυαδικά και τριαδικά μίγματα. Το UMR-MCPRU εισάχθηκε στο UniSim Design της εταιρείας Honeywell με το πρωτόκολλο Cape-Open, ενώ τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα του REFPROP. Τα μεγέθη που υπολογίστηκαν με τα δύο μοντέλα είναι η θερμοκρασία και η πίεση σε διάφορα σημεία του κύκλου και η μαζική και η ογκομετρική παροχή του ψυκτικού. Ακόμη, υπολογίστηκαν η θερμότητα που απομακρύνεται από τον εξατμιστήρα, το καταναλισκόμενο έργο συμπίεσης και ο συντελεστής λειτουργίας του κύκλου. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με το UMR-MCPRU διαφέρουν ελάχιστα από αυτά που προκύπτουν με το REFPROP, ενισχύοντας την αξιοπιστία του μοντέλου.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας υποδεικνύουν πως η χρήση του μοντέλου UMR-MCPRU για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς ψυκτικών μέσων σε συστήματα ψύξης οδηγεί σε έγκυρα αποτελέσματα. Πρόκειται για ένα αξιόπιστο και εύχρηστο θερμοδυναμικό μοντέλο που δύναται να χρησιμοποιηθεί σε αυτού του είδους τα συστήματα, στα οποία χρησιμοποιείται ευρέως το εμπορικό μοντέλο REFPROP.

Λέξεις κλειδιά: ψυκτικά μέσα, UMR-MCPRU, ισορροπία φάσεων ατμών-υγρού, ψυκτικό κύκλο, προσομοίωση



Abstract

The need of compliance with the recent regulations and guidelines has resulted in the intensification of the research for sustainable and environmentally friendly refrigerants. It is necessary to find new refrigerants that can be used effectively in various domestic and industrial refrigeration systems, leaving the smallest possible ecological footprint.

In this context, mixtures of alternative refrigerants are interesting, because they offer the possibility of selecting their composition in order to achieve the desired properties in each application. However, the availability of experimental data concerning the thermophysical properties of alternative refrigerants is limited, even more regarding their mixtures. This fact makes it difficult to predict the effectiveness of new refrigerants and to estimate the prospect of their use in refrigeration systems. It is very important to develop thermodynamic models that can precisely predict the thermodynamic behavior of pure refrigerants and mixtures, requiring the minimum amount of experimental data.

In this work, the use of the thermodynamic model UMR-MCPRU for the calculation of the vapor-liquid phase equilibrium of pure refrigerants and their mixtures is studied. The model belongs to the category of EoS/G^E and combines the cubic equation of state Peng-Robinson with the UNIFAC group-contribution activity coefficient model, using the UMR mixing rules.

First, an experimental data base for the pure components was created, which includes data on vapor pressure, saturated liquid and vapor molar volumes, saturated liquid and vapor specific heats, and enthalpies of vaporization. Aiming to accurately describe the vapor pressure of the pure components, the Mathias-Copeman expression (MC) was used for the Peng-Robinson attractive term, fitting its three parameters to the vapor pressure and specific heat experimental data. The MC expression achieved better results compared to the Soave expression, leading to an average relative deviation (ARD) in vapor pressure of 0.5%, compared to Soave's 4.3% which is conventionally used. The ARDs of the isobar specific heat at saturated liquid and vapor phases of the pure components using the MCPR model were found to be equal to 6.6% and 12.7%, respectively. The molar volume at the saturated liquid and vapor states was then calculated. In order to improve the results, the MCPR equation was modified by adding a volume translation, calculated to minimize the ARD of the liquid phase molar volume. The ARDs of the molar volume of the pure components with MCPR were equal to 2.7% in the saturated liquid and 1.2% in the saturated vapor phase. Calculations involving the pure components are completed by determining the enthalpy of vaporization. The error of MCPR in calculating the enthalpy of vaporization was found to be equal to 1.4%.

The UNIFAC interaction parameters employed by UMR-MCPRU were then calculated by fitting to vapor-liquid phase equilibrium experimental data of binary mixtures. For comparative purposes, the vapor-liquid phase equilibrium was also calculated with the REFPROP model, which is recommended for the study of refrigerants and is included in Aspen Hysys[®] V11. Bubble Point calculations were performed. The two models perform equally well, with the average relative error in vapor pressure being equal to 1.57% with UMR-MCPRU and 1.55% with REFPROP. The average relative error in the molar composition of the vapor phases is 0.99% with UMR-MCPRU and 1.15% with REFPROP.



After the calculations on the binary mixtures, the UNIFAC interaction parameters were used to predict the vapor-liquid phase equilibria of the ternary mixtures of the studied refrigerants. As with binary mixtures, the results were compared to those of REFPROP. The average relative deviation in vapor pressure calculation is 2.60% with UMR-MCPRU and 1.16% with REFPROP. The ARDs in the molar composition of the vapor phase of the three components of each mixture are 1.46%, 1.59% and 2.97% with UMR-MCPRU and 0.94%, 0.94% and 1.41% with REFPROP. The results are sufficiently good for both thermodynamic models. In comparison, REFPROP appears to be more accurate at the prediction of the phase equilibria of multicomponent mixtures.

Finally, in order to evaluate the UMR-MCPRU model, the operation of a vapor compression refrigeration cycle was simulated using the UniSim Design R492 environment. A single-stage and a two-stage vapor compression refrigeration cycle was simulated using pure refrigerants, binary and ternary mixtures. UMR-MCPRU was integrated into the UniSim Design of Honeywell company with the Cape-Open protocol, and the results were compared with those of REFPROP model. The values calculated with the two models are the temperature and pressure at various points of the cycle and the mass and volumetric flow of the refrigerant. In addition, the heat that is removing from the evaporator, the work of compression and the operating coefficient of the cycle were calculated. The results obtained with UMR-MCPRU are similar to those obtained with REFPROP, enhancing the reliability of the model.

The results of the present work indicate that the use of the UMR-MCPRU model for predicting the behavior of refrigerants in refrigeration systems leads to accurate results. It is a reliable and easy-to-use thermodynamic model that can be used in this kind of systems, where the commercial REFPROP model is widely used.

Key-words: refrigerants, UMR-MCPRU, vapor-liquid phase equilibria, refrigerant cycle, simulation



Πίνακας Περιεχομένων

1	Εισαγωγή.....	14
2	Θεωρητικό Μέρος.....	15
2.1	Ιδιότητες των ψυκτικών μέσων	15
2.2	Επιλεγμένα Ψυκτικά Μέσα	16
2.3	Ψυκτικά Κύκλα	19
2.4	Θερμοδυναμικά Μοντέλα.....	23
2.4.1	Η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson.....	23
2.4.2	Το μοντέλο UMR-MCPRU	25
2.4.3	Το μοντέλο REFPROP	27
3	Αποτελέσματα	31
3.1	Καθαρά συστατικά.....	31
3.1.1	Βάση Δεδομένων καθαρών συστατικών	31
3.1.2	Υπολογισμός των παραμέτρων Mathias Copeman.....	34
3.1.3	Υπολογισμός της τάσης ατμών	34
3.1.4	Υπολογισμός της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας	37
3.1.5	Υπολογισμός του γραμμομοριακού όγκου	39
3.1.6	Υπολογισμός της ενθαλπίας εξάτμισης.....	44
3.2	Δυαδικά μίγματα.....	45
3.2.1	Βάση δεδομένων δυαδικών μιγμάτων.....	45
3.2.2	Υπολογισμός παραμέτρων αλληλεπίδρασης UNIFAC.....	46
3.3	Τριαδικά μίγματα.....	61
3.3.1	Βάση δεδομένων τριαδικών μιγμάτων	61
3.3.2	Πρόβλεψη της ΙΦΑΥ τριαδικών μιγμάτων.....	62
4	Προσομοίωση	65
4.1	Προσομοίωση μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών.....	66
4.2	Προσομοίωση διβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπίεσης ατμών	68
5	Συμπεράσματα.....	70
6	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	72
7	Βιβλιογραφία	74
	Παράρτημα Α: Εξισώσεις υπολογισμού ειδικών θερμοτήτων και ενθαλπίας.....	79
	Παράρτημα Β: Αποτελέσματα υπολογισμού ισοβαρούς ειδικής θερμότητας καθαρών συστατικών με το μοντέλο MCPR.....	80



Παράρτημα Γ: Αποτελέσματα υπολογισμού γραμμομοριακού όγκου καθαρών συστατικών με το μοντέλο MCPR.....	88
Παράρτημα Δ: Αποτελέσματα υπολογισμού ΙΦΑΥ δυαδικών μιγμάτων με το μοντέλο UMR-MCPRU.....	94
Παράρτημα Ε: Αποτελέσματα προσομοίωσης ψυκτικού κύκλου	103



Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 2.1: Πίνακας καθαρών συστατικών	16
Πίνακας 2.2: Ιδιότητες καθαρών ψυκτικών μέσων.....	18
Πίνακας 3.1: Θερμοδυναμικές ιδιότητες καθαρών συστατικών [25, 26].	31
Πίνακας 3.2: Συντελεστές της εξίσωσης (3.1) για τον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας ιδανικού αερίου $c_{p, id}$ [25].	31
Πίνακας 3.3: Πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών (P) και γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής (V_l) και κορεσμένης ατμώδους φάσης (V_v) των καθαρών συστατικών[27].	32
Πίνακας 3.4: Πειραματικά δεδομένα ειδικών θερμοτήτων κορεσμένης υγρής ($C_{p,l}$) και κορεσμένης ατμώδους φάσης ($C_{p,v}$) και ενθαλπίας εξάτμισης (ΔH_{vap}) των καθαρών συστατικών [27].	32
Πίνακας 3.5: Πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών και γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής φάσης (V_l) των συστατικών DME και R1234yf.	32
Πίνακας 3.6: Πειραματικά δεδομένα γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης ατμώδους φάσης (V_v) των συστατικών DME και R1234yf.	33
Πίνακας 3.7: Πειραματικά δεδομένα ειδικών θερμοτήτων κορεσμένης υγρής φάσης ($C_{p,l}$) των συστατικών DME και R1234yf.	33
Πίνακας 3.8: Πειραματικά δεδομένα ειδικών θερμοτήτων κορεσμένης ατμώδους φάσης ($C_{p,v}$) του συστατικού R1234yf.	33
Πίνακας 3.9: Πειραματικά δεδομένα ενθαλπίας εξάτμισης (ΔH_{vap}) των συστατικών DME και R1234yf.	33
Πίνακας 3.10: Παράμετροι Mathias-Coreman.	34
Πίνακας 3.11: Σφάλματα υπολογισμού της τάσης ατμών των καθαρών συστατικών με χρήση του μοντέλου PR και των εκφράσεων MC και Soave για τον υπολογισμό του ελκτικού όρου.	34
Πίνακας 3.12: Σφάλματα υπολογισμού της συνολικής ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης των καθαρών συστατικών με χρήση του μοντέλου MCPR.	37
Πίνακας 3.13: Τιμές σταθεράς διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου c	40
Πίνακας 3.14: Σφάλματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης των καθαρών συστατικών με χρήση του τροποποιημένου μοντέλου MCPR με διόρθωση όγκου.	40
Πίνακας 3.15: Σφάλματα υπολογισμού της ενθαλπίας εξάτμισης των καθαρών συστατικών με χρήση του μοντέλου MCPR.	44
Πίνακας 3.16: Βάση δεδομένων IFAΥ δυαδικών μιγμάτων.	45
Πίνακας 3.17: Ομάδες της UNIFAC.	46
Πίνακας 3.18: Παράμετροι όγκου R και επιφάνειας Q των ομάδων UNIFAC.	46
Πίνακας 3.19: Δυαδικά μίγματα και ομάδες UNIFAC που περιέχουν.	48
Πίνακας 3.20: Μέθοδος υπολογισμού των παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων της UNIFAC.	49
Πίνακας 3.21: Υπολογισμένες τιμές παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων UNIFAC.	49
Πίνακας 3.22: Σφάλματα υπολογισμού της πίεσης και της γραμμομοριακής σύστασης ατμώδους φάσης στην IFAΥ δυαδικών μιγμάτων ψυκτικών με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP.	51
Πίνακας 3.23: Βάση δεδομένων τριαδικών μιγμάτων.	61
Πίνακας 3.24: Σφάλματα υπολογισμού της πίεσης και των γραμμομοριακών συστάσεων ατμώδους φάσης στην IFAΥ των τριαδικών μιγμάτων με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP.	62
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα προσομοίωσης μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπίεσης ατμών.	67
Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα προσομοίωσης διβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπίεσης ατμών.	69
Πίνακας E. 1: Αποτελέσματα προσομοίωσης μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπίεσης ατμών.	103
Πίνακας E. 2: Αποτελέσματα προσομοίωσης μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπίεσης ατμών.	104
Πίνακας E. 3: Αποτελέσματα προσομοίωσης διβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπίεσης ατμών.	105
Πίνακας E. 4: Αποτελέσματα προσομοίωσης διβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπίεσης ατμών.	106



Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 2.1: Μονοβάθμιο ψυκτικό κύκλο με συμπίεση ατμού [1].....	19
Σχήμα 2.2: Διάγραμμα θερμοκρασίας-εντροπίας (T-s) μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπίεσης ατμού με καθαρό ψυκτικό μέσο[1]......	20
Σχήμα 2.3: Διβάθμιο ψυκτικό κύκλο με συμπίεση ατμού.....	22
Σχήμα 3.1: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών για το κανονικό βουτάνιο με την PR με χρήση της έκφρασης του Soave και των MC.....	35
Σχήμα 3.2: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών για το ισοβουτάνιο με την PR με χρήση της έκφρασης του Soave και των MC.....	35
Σχήμα 3.3: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών για το R152a με την PR με χρήση της έκφρασης του Soave και των MC.....	36
Σχήμα 3.4: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το nC4 με την KE MCPR.....	37
Σχήμα 3.5: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμών φάσης για το nC4 με την KE MCPR.....	38
Σχήμα 3.6: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το R143a με την KE MCPR.....	38
Σχήμα 3.7: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμών φάσης για το R143a με την KE MCPR.....	39
Σχήμα 3.8: Αποτελέσματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το iC4.....	41
Σχήμα 3.9: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών και γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής και ατμών φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το iC4.....	41
Σχήμα 3.10: Αποτελέσματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το R143a.....	42
Σχήμα 3.11: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών και γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής και ατμών φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το R143a.....	42
Σχήμα 3.12: Αποτελέσματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το R152a.....	43
Σχήμα 3.13: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών και γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής και ατμών φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το R152a.....	43
Σχήμα 3.14: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R32(1)/nC4(2).	52
Σχήμα 3.15: : Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R125(1)/iC4(2).	53
Σχήμα 3.16: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R143a(1)/R134a(2).	53
Σχήμα 3.17: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R1234yf(1)/C3(2).	54
Σχήμα 3.18: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R1234yf(1)/nC4(2).	55
Σχήμα 3.19: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα DME(1)/iC4(2).	55
Σχήμα 3.20: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R32(1)/R143a(2) σε χαμηλές πιέσεις.	56
Σχήμα 3.21: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R32(1)/R143a(2) σε υψηλές πιέσεις.....	56
Σχήμα 3.22: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R32(1)/R125(2).	57



Σχήμα 3.23: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R32(1)/R1234yf(2).	58
Σχήμα 3.24: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R125(1)/R134a(2).	58
Σχήμα 3.25: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R134a(1)/DME(2) σε χαμηλές πιέσεις.	59
Σχήμα 3.26: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R134a(1)/DME(2) σε υψηλές πιέσεις.	59
Σχήμα 3.27: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R125(1)/R1234yf(2).	60
Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ροής προσομοίωσης μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμού στο περιβάλλον του UniSim Design.	66
Σχήμα 4.2: Διάγραμμα ροής προσομοίωσης διβάθμιου ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμού στο περιβάλλον του UniSim Design.	68
Σχήμα Β. 1: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το C3 με την ΚΕ MCPR.	80
Σχήμα Β. 2 : Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμώδους φάσης για το C3 με την ΚΕ MCPR.	80
Σχήμα Β. 3: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το iC4 με την ΚΕ MCPR.	81
Σχήμα Β. 4: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμώδους φάσης για το iC4 με την ΚΕ MCPR.	81
Σχήμα Β. 5: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το R125 με την ΚΕ MCPR.	82
Σχήμα Β. 6: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμώδους φάσης για το R125 με την ΚΕ MCPR.	82
Σχήμα Β. 7: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το R134a με την ΚΕ MCPR.	83
Σχήμα Β. 8: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμώδους φάσης για το R125 με την ΚΕ MCPR.	83
Σχήμα Β. 9: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το R32 με την ΚΕ MCPR.	84
Σχήμα Β. 10: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμώδους φάσης για το R32 με την ΚΕ MCPR.	84
Σχήμα Β. 11: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το DME με την ΚΕ MCPR.	85
Σχήμα Β. 12: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το R1234yf με την ΚΕ MCPR.	85
Σχήμα Β. 13: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμώδους φάσης για το R1234yf με την ΚΕ MCPR.	86
Σχήμα Β. 14: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το R152a με την ΚΕ MCPR.	86
Σχήμα Β. 15: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμώδους φάσης για το R152a με την ΚΕ MCPR.	87
Σχήμα Γ. 1: Αποτελέσματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το C3.	88
Σχήμα Γ. 2: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών και γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το C3.	88
Σχήμα Γ. 3: Αποτελέσματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το nC4.	89



Σχήμα Δ. 15: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R143a(1)/DME(2).....	101
Σχήμα Δ. 16: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R125(1)/DME(2).....	101
Σχήμα Δ. 17: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R32(1)/152a(2).	102



1 Εισαγωγή

Η ψύξη αποτελεί μια από τις βασικότερες διεργασίες που συναντώνται σε μία βιομηχανική μονάδα, αλλά είναι αναγκαία και στον οικιακό χώρο και στα περισσότερα κτίρια. Βασικό συστατικό ενός συστήματος ψύξης είναι το ψυκτικό μέσο, το οποίο μεταβαίνει από την αέρια στην υγρή φάση (και αντίστροφα), αποδίδοντας το απαιτούμενο έργο για την ολοκλήρωση της διεργασίας ψύξης. Τα συστήματα ψύξης έχουν εξελιχθεί σε μεγάλο βαθμό τα τελευταία χρόνια, επιτείνοντας την ανάγκη παραγωγής και χρήσης ψυκτικών μέσων που φέρουν τα κατάλληλα για την εφαρμογή τους χαρακτηριστικά. Πλέον πολύ σημαντική είναι η εύρεση ψυκτικών μέσων που εκτός από το να φέρουν τις επιθυμητές θερμοδυναμικές ιδιότητες που τα καθιστούν αποδοτικά, είναι φιλικά προς το περιβάλλον τόσο κατά την οικιακή όσο και κατά τη βιομηχανική χρήση. Στο παρελθόν, η χρήση ψυκτικών μέσων που περιέχουν χλώριο, γνωστά με την ονομασία «φρέον», αποδείχτηκε εξαιρετικά επιζήμια για το περιβάλλον, διότι καταστρέφει τη στοιβάδα του όζοντος ενώ συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και κατά συνέπεια στην κλιματική αλλαγή. Τα ψυκτικά μέσα που εμφανίστηκαν μεταγενέστερα και που χρησιμοποιούνται μέχρι και σήμερα, αν και δεν περιέχουν χλώριο και δεν συμμετέχουν στην καταστροφή της στοιβάδας του όζοντος, επιβαρύνουν σε κάποιο βαθμό το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Για το λόγο αυτό το ενδιαφέρον στρέφεται στην εύρεση νέων, εναλλακτικών ψυκτικών μέσων.

Στο πλαίσιο αυτό δημιουργείται η ανάγκη ανάπτυξης θερμοδυναμικών μοντέλων που να προβλέπουν με ακρίβεια τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των καθαρών συστατικών και των μιγμάτων τους. Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες για τον υπολογισμό της απόδοσης ενός συστήματος ψύξης και για τον προσδιορισμό της βέλτιστης σύστασης ενός ψυκτικού μέσου, είναι η ισορροπία φάσεων ατμών-υγρού (IFAY). Η ύπαρξη ενός μοντέλου που να μπορεί να προβλέψει με ακρίβεια την IFAY των συστατικών είναι απαραίτητη για το σχεδιασμό ενός ψυκτικού κύκλου.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει την επέκταση του θερμοδυναμικού μοντέλου UMR-MCPRU σε μίγματα ψυκτικών μέσων. Το UMR-MCPRU αποτελεί συνδυασμό της κυβικής καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson με το μοντέλο της UNIFAC, μέσω των κανόνων ανάμιξης UMR (Universal Mixing Rules). Χρησιμοποιώντας την PR με την έκφραση των Mathias-Copeman (MC) για τον ελκτικό όρο υπολογίζονται η τάση ατμών, ο γραμμομοριακός όγκος, η ισοβαρής ειδική θερμότητα και η ενθαλπία εξάτμισης των καθαρών συστατικών. Με το UMR-MCPRU υπολογίζεται η ισορροπία φάσεων ατμών-υγρού των μιγμάτων. Τα αποτελέσματα που αφορούν μίγματα συγκρίνονται με τα αντίστοιχα του μοντέλου REFPROP, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη ψυκτικών ρευστών. Τέλος, τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP χρησιμοποιούνται σε προσομοίωση ψυκτικού κύκλου μονοβάθμιας και διβάθμιας συμπίεσης ατμών.



2 Θεωρητικό Μέρος

2.1 Ιδιότητες των ψυκτικών μέσων

Η συνεχής αυστηροποίηση των κανονισμών που περιορίζουν τη χρήση ψυκτικών μέσων με σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση σε συνδυασμό με την ανάγκη διατήρησης υψηλής αποτελεσματικότητας των διεργασιών ψύξης έχουν οδηγήσει στην επιτακτική αναζήτηση οικολογικά βιώσιμων και αποδοτικών ψυκτικών μέσων. Το περιβαλλοντικό αποτύπωμα ενός ψυκτικού μέσου αξιολογείται κατά βάση από τις τιμές δύο δεικτών, τους ODP (Ozone Depletion Potential) και GWP (Global Warming Potential). Ο δείκτης ODP εκφράζει τη συμβολή ενός ψυκτικού μέσου στη μείωση του στρώματος του όζοντος, θεωρώντας ως σημείο αναφοράς το ψυκτικό R11 για το οποίο ODP=1. Ο δείκτης αυτός απασχόλησε έντονα τις βιομηχανίες των χημικών προς το τέλος δεκαετίας του 1960, που έως τότε χρησιμοποιούσαν χλωροφθοράνθρακες (CFCs) ως ψυκτικά μέσα. Οι CFCs και οι εκπομπές τους στην ατμόσφαιρα βρέθηκε πως επιβάρυναν σημαντικά τη διάσπαση της στοιβάδας του όζοντος, οπότε ξεκίνησε η χρήση μιας νέας γενιάς ψυκτικών, των υδροχλωροφθορανθράκων (HCFCs). Οι HCFCs παρά τις χαμηλότερες τιμές ODP και την καλύτερη απόδοση που επέτυχαν, δεν εκμηδενίζουν την συμβολή τους στο φαινόμενο της διάσπασης της στοιβάδας του όζοντος, ενώ τα φθοριούχα αέρια που εκπέμπουν ενοχοποιούνται για την υπερθέρμανση του πλανήτη λόγω της όξυνσης του φαινομένου του θερμοκηπίου [1].

Η επίδραση ενός ψυκτικού μέσου στην Παγκόσμια Υπερθέρμανση κρίνεται από την τιμή του δείκτη GWP. Ο δείκτης GWP εκφράζει την ικανότητα ενός εκπεμπόμενου αερίου να παγιδεύει θερμότητα στην ατμόσφαιρα για δεδομένο χρονικό διάστημα. Ο δείκτης αυτός συγκρίνει τη θερμότητα που εγκλωβίζεται στην ατμόσφαιρα από την εκπομπή μίας ποσότητας εξεταζόμενου αερίου με τη θερμότητα που θα εγκλωβιζόταν αν εκπεμπόταν ίση ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα. Το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί την ουσία αναφοράς έχοντας GWP=1. Στο πλαίσιο αυτό, το 1987 τέθηκε σε ισχύ το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ το οποίο επιβάλλει την κατάργηση των ψυκτικών μέσων που περιέχουν χλώριο. Σε απάντηση στην απαγόρευση, προτάθηκαν από τη βιομηχανία νέα ψυκτικά μέσα, οι υδροφθοράνθρακες (HFCs), οι οποίοι εμφανίζουν μηδενικές τιμές ODP, αλλά όχι και GWP. Σήμερα, φιλοδοξία της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι η αντικατάσταση των HFCs με υψηλό GWP με ψυκτικά που επιδρούν το ελάχιστο δυνατό στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, ενώ παράλληλα εμφανίζουν και άλλα απαραίτητα χαρακτηριστικά που τα καθιστούν ασφαλή, εύχρηστα και αποτελεσματικά στον σκοπό χρήσης τους [1].

Για να επιλεγθεί ένα ψυκτικό μέσο σε συγκεκριμένη εφαρμογή, θα πρέπει να εξετάζονται και άλλα κριτήρια πέραν των περιβαλλοντικών κριτηρίων που αναφέρθηκαν. Η ουσία θα πρέπει να έχει τις κατάλληλες θερμοδυναμικές και θερμοφυσικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, το σημείο τήξης του ψυκτικού θα πρέπει να είναι σημαντικά χαμηλότερο από τη θερμοκρασία εξάτμισης ώστε να αποτρέπεται ο κίνδυνος στερεοποίησης και απόφραξης των σωληνώσεων. Η πίεση στον συμπυκνωτή (πίεση κατάθλιψης) δε θα πρέπει να είναι πολύ υψηλή ώστε να μην απαιτείται μεγάλη ισχύς συμπίεσης, υψηλή κατανάλωση ενέργειας και αυξημένα έξοδα κατασκευής εξοπλισμού. Αντιθέτως, η πίεση στον εξατμιστήρα (πίεση αναρρόφησης) δε θα πρέπει να είναι μικρότερη της ατμοσφαιρικής, διότι δημιουργείται κίνδυνος εισόδου αέρα και υγρασίας στις σωληνώσεις της εγκατάστασης και δυσχεραίνεται η ανίχνευση ενδεχόμενων διαρροών. Γενικά, ο λόγος πίεσης κατάθλιψης/αναρρόφησης



επιδιώκεται να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος, ώστε να εξοικονομείται ενέργεια. Ακόμη ένας σημαντικός παράγοντας είναι η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης, η οποία θα πρέπει να είναι μεγάλη για να περιορίζεται η απαιτούμενη μαζική παροχή ψυκτικού στην εγκατάσταση. Όμως μια πολύ υψηλή τιμή λανθάνουσας θερμότητας μπορεί να έχει ως συνέπεια υψηλότερη τιμή λόγου πίεσης/αναρρόφησης. Για τον λόγο αυτό, κρίνεται αναγκαία η βελτιστοποίηση μεταξύ των μεγεθών. Επιπλέον, ο ειδικός όγκος της ουσίας στον συμπιεστή πρέπει να είναι μικρός για να μην απαιτείται μεγάλη ογκομετρική ικανότητα, ενώ χρειάζεται υψηλή θερμική αγωγιμότητα για την επίτευξη υψηλών συντελεστών μεταφοράς. Τα ψυκτικά θα πρέπει να διέπονται από χημική σταθερότητα για να αποφεύγεται η αλλοίωση και ο μετασχηματισμός τους σε άλλα χημικά είδη κατά την έκθεσή τους στο ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και πιέσεων στις εγκαταστάσεις ψύξης.

Εφόσον πληρούνται τα περιβαλλοντικά και θερμοδυναμικά κριτήρια, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και οι παράγοντες ασφαλείας. Το ψυκτικό πρέπει να είναι μη τοξικό, μη δηλητηριώδες, μη εύφλεκτο και μη εκρηκτικό, ώστε να μη θέτει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία αλλά και να είναι ασφαλής η χρήση του σε εφαρμογές απουσία επίβλεψης εξειδικευμένου προσωπικού, όπως σε κλιματιστικά ή οικιακούς ψύκτες. Τέλος, θα πρέπει να είναι μια ουσία με χαμηλό κόστος και επαρκή διαθεσιμότητα, δεδομένης της χρήσης της σε μεγάλες ποσότητες[2].

2.2 Επιλεγμένα Ψυκτικά Μέσα

Στην παρούσα εργασία μελετάται ένα σύνολο ψυκτικών μέσων αποτελούμενων είτε από καθαρά συστατικά είτε από μίγματα αυτών. Κάποια από τα επιλεγμένα συστατικά έχουν ευρεία χρήση στα σημερινά συστήματα ψύξης, ενώ κάποια βρίσκονται στο στάδιο της διερεύνησης ως πιθανοί αντικαταστάτες των κλασικών ψυκτικών, διότι πληρούν τις σύγχρονες συνεχώς αυστηρότερες περιβαλλοντικές προδιαγραφές. Η επιλογή τους πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη το εύρος της παρούσας εφαρμογής τους, το ενδιαφέρον που εμφανίζουν για χρήση σε μελλοντικές εφαρμογές και τη διαθεσιμότητα των πειραματικών δεδομένων. Τα συστατικά που θα μελετηθούν σε αυτή την εργασία παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1:

Πίνακας 2.1: Πίνακας καθαρών συστατικών

Συστατικό	Ονομασία Ψυκτικού	Αρ. CAS	Ημισυντακτικός Τύπος
Προπάνιο (C_3)	R290	74-98-6	$CH_3 - CH_2 - CH_3$
Κανονικό βουτάνιο (nC_4)	R600	106-97-8	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$
Ισοβουτάνιο (iC_4)	R600a	75-28-5	$CH_3 - CH(CH_3) - CH_3$
1,1,1-τριφθοραιθάνιο	R143a	420-46-2	$CH_3 - CF_3$
Πενταφθοροαιθάνιο	R125	354-33-6	$CHF_2 - CF_3$
1,1,1,2-τετραφθοροαιθάνιο	R134a	811-97-2	$CH_2F - CF_3$
Διφθορομεθάνιο	R32	75-10-5	CH_2F_2
Διμεθυλαιθέρας (DME)	R-E-170	115-10-6	$CH_3 - O - CH_3$
2,3,3,3-τετραφθοροπροπένιο	R1234yf	754-12-1	$CH_2 = CF - CF_3$
1,1-διφθοραιθάνιο	R152a	75-37-6	$CH_3 - CHF_2$



Τα τρία πρώτα συστατικά του Πίνακα 2.1. είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, ενώ τα περισσότερα από τα υπόλοιπα ψυκτικά ανήκουν στην κατηγορία των υδροφθορανθράκων (HFCs). Εξαιρέση αποτελούν ο διμεθυλαιθέρας και το R1234yf που κατηγοριοποιείται στην ομάδα των υδροφθοροολεφινών (HFOs).

Οι υδρογονάνθρακες ως ψυκτικά μέσα εμφανίζουν μηδενικές τιμές ODP και πολύ χαμηλές τιμές GWP, ενώ οι θερμοδυναμικές τους ιδιότητες τα καθιστούν ιδανικά για χρήση σε διάφορες εφαρμογές. Συνδυάζουν χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση, καλή απόδοση και ενδεχομένως να μπορούν να αποτελέσουν μακροπρόθεσμες εναλλακτικές λύσεις σε οικιακά ψυγεία και κλιματιστικά. Ωστόσο, προκύπτουν τεχνικά προβλήματα και ζητήματα ασφαλείας λόγω της ευφλεκτότητάς τους που τα καθιστά ακατάλληλα ως αντικαταστάτες των κλασικών ψυκτικών μέσων σε συστήματα ψύξης χωρίς ειδικές προφυλάξεις και πολύ προσεκτικό χειρισμό [3].

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του R143a είναι κατάλληλες για χρήση σε εμπορικούς καταψύκτες που λειτουργούν σε χαμηλές και μέσες θερμοκρασίες, ενώ αποτελεί βασικό συστατικό μιγμάτων που χρησιμοποιούνται σε συστήματα ψύξης, όπως τα R404A και R427A. Είναι μη τοξικό και το ODP του είναι μηδενικό, όπως όλων των ψυκτικών της κατηγορίας HFCs, όμως η πολύ υψηλή τιμή GWP και η ευφλεκτότητά του έχουν οδηγήσει στο σταδιακό περιορισμό του τα τελευταία έτη [4].

Το R125 είναι ένα μη τοξικό και μη εύφλεκτο ψυκτικό που αποτελεί συστατικό πολλών ψυκτικών μιγμάτων που χρησιμοποιούνται ευρέως σε οικιακά και εμπορικά κλιματιστικά, φορητούς καταψύκτες και καταψύκτες/ ψυγεία καταστημάτων σούπερ μάρκετ. Ωστόσο, η υψηλή τιμή GWP που παρουσιάζει καθιστά αδύνατη τη χρήση του ως καθαρό ψυκτικό και συνηγορεί στη μελλοντική κατάργηση των μιγμάτων που το περιέχουν [5].

Το R134a είναι μη τοξικό, μη εύφλεκτο και σήμερα χρησιμοποιείται εκτεταμένα στα συστήματα κλιματισμού των αυτοκινήτων, αφοτό αντικατέστησε το ρυπογόνο R12. Επιπλέον συναντάται σε αντλίες θερμότητας και σε εμπορικούς καταψύκτες μικρής δυναμικής. Παρόλο που δε συμβάλλει στην καταστροφή του ατμοσφαιρικού όζοντος, ενοχοποιείται για την επιβάρυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου και για αυτό ξεκινά να αποσύρεται [6].

Το R32 είναι ένα ψυκτικό που συνδυάζει κάποια πλεονεκτήματα όπως η απουσία τοξικότητας και η μειωμένη τιμή GWP συγκριτικά με τα περισσότερα HFCs. Την τελευταία εικοσαετία το R32 χρησιμοποιούταν κυρίως ως βασικό συστατικό των μιγμάτων R407 και R410A, ενώ τείνει να αντικαταστήσει το R410A σε εφαρμογές κλιματισμού και αντλιών θερμότητας. Εξαιτίας της υψηλής τιμής του και του αυξημένου κόστους λόγω λειτουργίας σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίας, δε φαίνεται πιθανή η χρήση του σε παραδοσιακές βιομηχανικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Υπάρχει όμως δυνατότητα χρήσης του σε μικρές βιομηχανικές εφαρμογές όπου το κόστος του ψυκτικού αντισταθμίζεται από το μειωμένο κόστος εξοπλισμού. Ένα ακόμη πλεονέκτημα του R32 είναι η συμβατότητά του με τον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται στα υπάρχοντα συστήματα που λειτουργούν με συμβατικά ψυκτικά της κατηγορίας των HFCs [7].



Το ψυκτικό R1234yf αποτελεί μια περιβαλλοντικά φιλική επιλογή, αφού ο δείκτης ODP είναι μηδενικός και ο δείκτης GWP είναι μόλις 4. Αυτά τα χαρακτηριστικά το θέτουν εντός των αυστηρότερων περιβαλλοντικών προδιαγραφών παγκοσμίως, ενώ επιπλέον είναι μη τοξικό και φαίνεται να επιτυγχάνει υψηλές αποδόσεις στα συστήματα ψύξης. Σήμερα τείνει να αντικαταστήσει το R134a στον κλιματισμό των αυτοκινήτων. Ωστόσο, κατά τη χρήση του απαιτούνται πρόσθετα μέτρα ασφαλείας λόγω της ευφλεκτότητάς του. Επίσης, δε θα πρέπει να χρησιμοποιείται σε συστήματα ψύξης σχεδιασμένα να λειτουργούν με συμβατικά ψυκτικά μέσα, όπως το R134a. Τέλος, πρόκειται για ένα κοστοβόρο υλικό, γεγονός που πιθανόν να περιορίσει το εύρος της βιομηχανικής του εφαρμογής [5, 8].

Το R152a είναι ένα ψυκτικό μέσο με χαμηλή τιμή GWP, μη τοξικό και ελαφρώς εύφλεκτο. Λόγω της μικρής περιβαλλοντικής του επίδρασης, διερευνάται ως πιθανός αντικαταστάτης του R134a σε πολλές εφαρμογές σε συστήματα κλιματισμού και ψύξης που λειτουργούν σε ενδιάμεσες έως υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας. Το R152a χρησιμοποιείται ως συστατικό πολλών ψυκτικών μιγμάτων. Μελέτες έχουν δείξει υψηλή αποτελεσματικότητα και καλή συμβατότητα με τις υπάρχουσες εγκαταστάσεις διεργασιών ψύξης, αλλά θα πρέπει να ληφθούν μέτρα λόγω της ευφλεκτότητας [9].

Κάποια από τα βασικά χαρακτηριστικά των μελετούμενων ψυκτικών συνοψίζονται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2: Ιδιότητες καθαρών ψυκτικών μέσων

Refrigerant	Composition (%w)	GWP (100y)	Toxicity	Flammability	Safety Class
R290	Pure	3	No	Extremely Flammable	A ₃
R600	Pure	4	No	Extremely Flammable	A ₃
R600a	Pure	3	No	Extremely Flammable	A ₃
R143a	Pure	4470	No	Extremely Flammable	A _{2L}
R125	Pure	3500	No	No	A ₁
R134a	Pure	1430	No	No	A ₁
R32	Pure	675	No	Flammable	A _{2L}
R-E-170	Pure	3	No	Extremely Flammable	A ₃
R1234yf	Pure	4	No	Flammable	A _{2L}
R152a	Pure	124	No	Flammable	A ₂
R410A	R32 50% R125 50%	2088	No	No	A ₁
R404A	R125 44% R143a 52% R134a 4%	3922	No	No	A ₁
R452B	R125 7% R1234yf 26% R32 67%	698	No	Flammable	A _{2L}

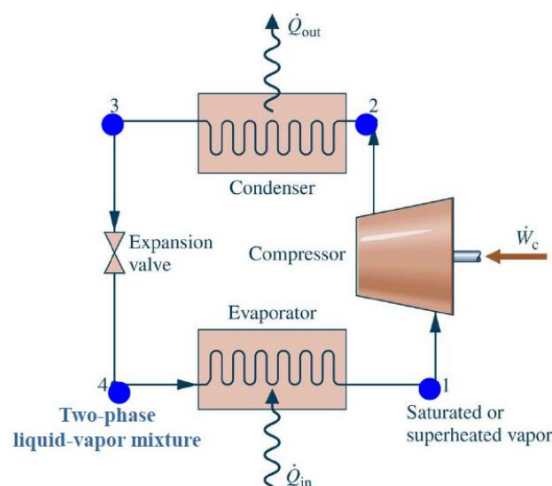
Στον Πίνακα 2.2 η κατηγοριοποίηση των ψυκτικών στις βαθμίδες ασφαλείας είναι αυτή που ισχύει σύμφωνα με το πρότυπο ISO 817:2014. Το πρότυπο ορίζει δύο βαθμίδες τοξικότητας, τις A και B. Στη βαθμίδα A περιλαμβάνονται τα ψυκτικά με όριο έκθεσης 400ppm ή μεγαλύτερο, ενώ στη βαθμίδα B αυτά με όριο έκθεσης μικρότερο των 400ppm. Επιπλέον, το πρότυπο κατηγοριοποιεί τα ψυκτικά σε τρεις βαθμίδες με βάση την ευφλεκτότητα, ενώ ορίζει και μία υποκατηγορία:

- Κατηγορία 1: Μη εύφλεκτο
- Κατηγορία 2: Λιγότερο εύφλεκτο
Στην Κατηγορία 2 υφίσταται διάκριση σε 2L και 2s ανάλογα με την ταχύτητα καύσης του ψυκτικού.
- Κατηγορία 3: Πολύ εύφλεκτο

2.3 Ψυκτικά Κύκλα

Σκοπός των διεργασιών ψύξης είναι η μεταφορά θερμότητας από ένα χώρο χαμηλής θερμοκρασίας και η απόρριψή της σε έναν χώρο υψηλής θερμοκρασίας. Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα, η απόδοση θερμότητας από ψυχρότερη σε θερμότερη πηγή δεν είναι αυθόρμητη διεργασία και απαιτεί δαπάνη έργου. Η λειτουργία μιας ψυκτικής μηχανής βασίζεται στη μεταβολή της θερμοκρασίας εξάτμισης ενός υγρού μέσου ανάλογα με την πίεση. Σε συνθήκες χαμηλής πίεσης το ψυκτικό εξατμίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Σε ένα ψυκτικό κύκλο, το ψυκτικό εξατμίζεται σε χαμηλή πίεση και θερμοκρασία απάγοντας θερμότητα από τον χώρο ψύξης και συμπυκνώνεται σε υψηλότερη πίεση και θερμοκρασία αποβάλλοντας τη θερμότητα σε άλλο χώρο. Η αύξηση της πίεσης απαιτεί κατανάλωση έργου [1].

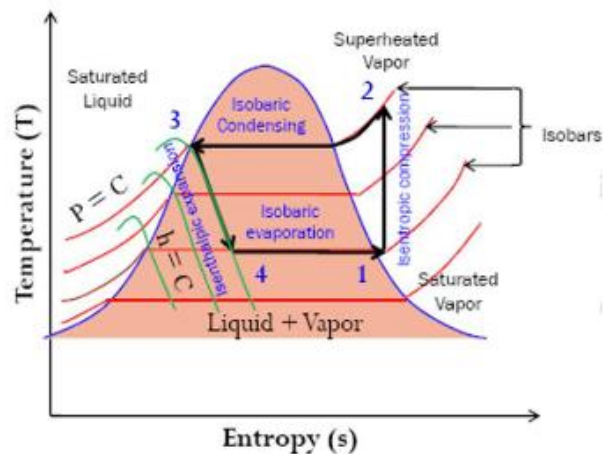
Ένα απλό ψυκτικό κύκλο που λειτουργεί με συμπίεση ατμού αποτελείται από ένα συμπιεστή, έναν συμπυκνωτήρα, έναν εξατμιστήρα και μια βαλβίδα, όπως φαίνεται στο διάγραμμα ροής του Σχήματος 2.1.



Σχήμα 2.1: Μονοβάθμιο ψυκτικό κύκλο με συμπίεση ατμού [1].

Κατά τον σχεδιασμό του κύκλου, η πίεση εισόδου στο συμπιεστή προσδιορίζεται από την επιθυμητή θερμοκρασία ψύξης, ενώ στην έξοδο του συμπιεστή η πίεση προσδιορίζεται από τη θερμοκρασία του χρησιμοποιούμενου ψυκτικού μέσου στον συμπυκνωτήρα. Το μηχανικό έργο που πρέπει να προσδοθεί στον συμπιεστή προσδιορίζεται από τη διαφορά των πιέσεων εισόδου - εξόδου.

Οι διεργασίες ενός κύκλου που λειτουργεί με καθαρό ψυκτικό μέσο περιγράφονται στο διάγραμμα θερμοκρασίας-εντροπίας (T-s) του Σχήματος 2.2.



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα θερμοκρασίας-εντροπίας (T-s) μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπίεσης ατμού με καθαρό ψυκτικό μέσο[1].

Κατά τη διεργασία 4→1 το ψυκτικό μέσο που βρίσκεται σε κατάσταση μίγματος υγρού-ατμού εξατμίζεται στον εναλλάκτη θερμότητας και εξέρχεται από αυτόν σε κατάσταση κορεσμένου ατμού. Κατά την εξατμηση απάγεται θερμότητα από το χώρο που επιθυμείται να ψυχθεί. Κατά τη διεργασία 1→2 το ψυκτικό συμπιέζεται ισεντροπικά φτάνοντας σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση καταναλώνοντας έργο. Στη συνέχεια, στη διεργασία 2→3 πραγματοποιείται ισοβαρής συμπύκνωση κατά την οποία εκλύεται θερμότητα στο περιβάλλον. Το ψυκτικό μέσο εξέρχεται από τον συμπυκνωτήρα σε κατάσταση κορεσμένου υγρού. Τέλος, το ψυκτικό εκτονώνεται στην πίεση λειτουργίας του εξατμιστήρα μέσω της βαλβίδας.

Καταστρώνοντας τα ισοζύγια ενέργειας ανοιχτών συστημάτων, διαμορφώνονται οι εξισώσεις λειτουργίας των βασικών στοιχείων ενός ιδανικού κύκλου συμπίεσης. Με εφαρμογή του πρώτου θερμοδυναμικού αξιώματος προκύπτει:

$$Q - W = H_{out} - H_{in} \quad (2.1)$$



όπου Q η θερμότητα εναλλαγής μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος, W το δαπανώμενο ή προσφερόμενο έργο και H_{in}, H_{out} οι ενθαλπίες του ρευστού που εισέρχεται και εξέρχεται από το σύστημα αντίστοιχα. Να σημειωθεί πως η εξίσωση (2.1) έχει οριστεί θεωρώντας πως η θερμότητα εναλλαγής Q λαμβάνει θετικό πρόσημο όταν το σύστημα απάγει θερμότητα από το περιβάλλον και αρνητικό πρόσημο όταν εκλύει θερμότητα προς αυτό. Επιπλέον το έργο W συμβολίζεται με θετικό πρόσημο όταν προσφέρεται από το σύστημα προς το περιβάλλον και με αρνητικό πρόσημο σε αντίθετη περίπτωση.

Υποθέτοντας αδιαβατική συμπίεση, για τη λειτουργία του συμπιεστή θα ισχύει:

$$\frac{\dot{W}_c}{\dot{m}} = h_1 - h_2 \quad (2.2)$$

όπου \dot{W}_c το έργο του συμπιεστή, \dot{m} η μαζική ροή του ψυκτικού και h_1, h_2 οι ειδικές ενθαλπίες του ψυκτικού όταν αυτό εισέρχεται και εξέρχεται από τον συμπιεστή αντίστοιχα.

Η λειτουργία του συμπυκνωτήρα περιγράφεται ως εξής:

$$\frac{\dot{Q}_{out}}{\dot{m}} = h_3 - h_2 \quad (2.3)$$

όπου \dot{Q}_{out} η θερμότητα που εκλύεται από το σύστημα προς το περιβάλλον και h_3, h_2 οι ειδικές ενθαλπίες του ψυκτικού όταν αυτό εξέρχεται και εισέρχεται από τον συμπυκνωτήρα αντίστοιχα.

Η λειτουργία της βαλβίδας θεωρείται ισενθαλπική, επομένως για τις ειδικές ενθαλπίες εισόδου και εξόδου του ρευστού θα ισχύει:

$$h_4 = h_3 \quad (2.4)$$

Τέλος, αναφορικά με τον εξατμιστήρα θα ισχύει:

$$\frac{\dot{Q}_{in}}{\dot{m}} = h_1 - h_4 \quad (2.5)$$

όπου \dot{Q}_{in} η θερμότητα που απορροφά το ψυκτικό από το περιβάλλον ψύξης.

Ένας ενδεικτικός παράγοντας για την αποδοτικότητα του ψυκτικού κύκλου είναι η τιμή του Συντελεστή Λειτουργίας (COP) ο οποίος υπολογίζεται ως εξής:

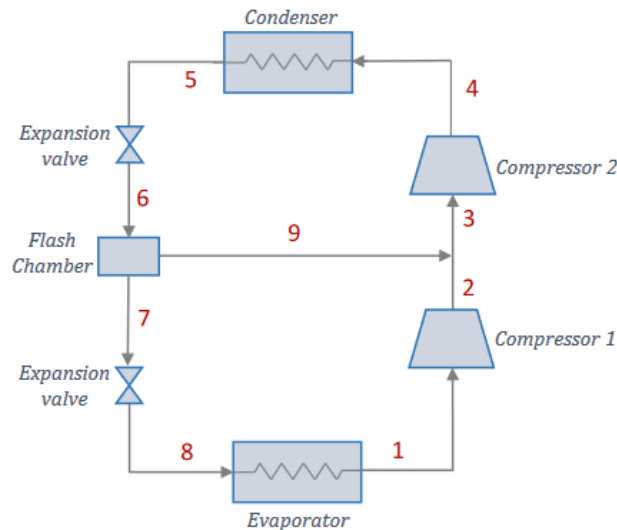
$$COP = \frac{\dot{Q}_{in}}{|\dot{W}_c|} \quad (2.6)$$

Ο δείκτης COP εκφράζει επομένως το λόγο της θερμότητας που απάγεται από τον ψυχόμενο χώρο στον εξατμιστήρα προς το έργο που δαπανάται στον συμπιεστή [1].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το έργο που δαπανάται στον συμπιεστή ορίζεται από τις τιμές πίεσης εισόδου και εξόδου από αυτόν. Όσο μεγαλύτερη η διαφορά πιέσεων που καλείται να καλύψει ο συμπιεστής, τόσο μεγαλύτερο θα είναι το απαιτούμενο μηχανικό έργο συμπίεσης. Όταν απαιτείται ψύξη σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, η πίεση λειτουργίας του εξατμιστήρα ενδέχεται να είναι πολύ μικρή, γεγονός που πιθανόν να οδηγήσει σε πολύ υψηλή κατανάλωση έργου. Όταν ο λόγος της πίεσης εξόδου προς την πίεση εισόδου στον συμπιεστή

είναι πολύ υψηλός, καθίσταται ασύμφορη η συμπίεση σε μία βαθμίδα. Σε αυτή την περίπτωση εξετάζεται η εφαρμογή διβάθμιας ή η πολυβάθμιας συμπίεσης.

Το διάγραμμα ροής ενός κύκλου ψύξης με διβάθμια συμπίεση παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3:



Σχήμα 2.3: Διβάθμιο ψυκτικό κύκλο με συμπίεση ατμού.

Το διβάθμιο ψυκτικό κύκλο αποτελείται από τα ίδια στοιχεία εξοπλισμού με το μονοβάθμιο, αλλά περιλαμβάνει έναν επιπλέον συμπιεστή και ένα δοχείο ισορροπίας (flash), όπου πραγματοποιείται διαχωρισμός υγρού-ατμού του διφασικού μίγματος που εισέρχεται. Ο κορεσμένος ατμός εισέρχεται στη δεύτερη βαθμίδα συμπίεσης αφού αναμειχθεί με το ρεύμα εξόδου από την πρώτη βαθμίδα συμπίεσης, ενώ το κορεσμένο υγρό εκτονώνεται στη βαλβίδα πριν εισέλθει στον εξατμιστήρα. Για τον σχεδιασμό του ανωτέρω συστήματος ψύξης απαιτείται προσδιορισμός της ενδιάμεσης πίεσης εξόδου από τον πρώτο συμπιεστή.

Προκειμένου να επιτευχθεί η βέλτιστη λειτουργία της ψυκτικής εγκατάστασης, η ενδιάμεση πίεση θα πρέπει να είναι ο γεωμετρικός μέσος των ακραίων πιέσεων, δηλαδή:

$$P_{ave} = \sqrt{P_{min}P_{max}} \quad (2.7)$$

όπου P_{min} η πίεση στην είσοδο του πρώτου συμπιεστή και P_{max} η πίεση στην έξοδο του δεύτερου. Η πίεση που υπολογίζεται από την εξίσωση (2.7) ορίζεται και ως πίεση εξόδου από την άνω βαλβίδα εκτόνωσης. Γενικά, η διβάθμια συμπίεση εφαρμόζεται όταν $P_{max}/P_{min} > 8-9$, ενώ όταν $P_{max}/P_{min} > 25-28$ κρίνεται ωφέλιμη η χρήση τρίτης βαθμίδας συμπίεσης [10].

Στην περίπτωση των πολυβάθμιων κύκλων συμπίεσης το συνολικό απαιτούμενο έργο προκύπτει ως το άθροισμα των έργων των συμπιεστών. Άρα σε ένα σύστημα ψύξης με διβάθμια συμπίεση ο Συντελεστής Λειτουργίας (COP) υπολογίζεται ως εξής:

$$COP = \frac{\dot{Q}_{in}}{\dot{W}_{c1} + \dot{W}_{c2}} \quad (2.8)$$

όπου \dot{W}_{c1} και \dot{W}_{c2} τα έργα που καταναλώνονται στους συμπιεστές.



2.4 Θερμοδυναμικά Μοντέλα

Η επιτυχής πρόβλεψη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των ψυκτικών μέσων είναι αναγκαία για τον σχεδιασμό και τη λειτουργία των συστημάτων ψύξης. Η εκτίμηση της ισορροπίας φάσεων και των ιδιοτήτων των καθαρών συστατικών και των μιγμάτων πραγματοποιείται μέσω της θερμοδυναμικής μοντελοποίησης των ψυκτικών. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η αποτελεσματικότητα της εφαρμογής της κυβικής καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson [11] με χρήση της έκφρασης Mathias-Correan [12] για τον ελκτικό όρο (MCPR) για τα καθαρά συστατικά. Για τα μίγματα των συστατικών αξιολογείται η χρήση του μοντέλου UMR-MCPRU [13] το οποίο ανήκει στην κατηγορία των μοντέλων EoS/ G^E και συνδυάζει την MCPR με την Original UNIFAC μέσω του γενικού κανόνα ανάμειξης (Universal Mixing Rule ή UMR). Επιπλέον, εξετάζονται τα αποτελέσματα του θερμοδυναμικού μοντέλου REFPROP [14] σε δυαδικά και τριαδικά μίγματα (REFerence liquid PROPERTIES). Το μοντέλο REFPROP περιλαμβάνεται στο υπολογιστικό πακέτο Aspen Hysys © V11 και χρησιμοποιείται ευρέως στη μελέτη των ψυκτικών μέσων.

2.4.1 Η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson

Η εξίσωση Peng-Robinson ανήκει στην ομάδα των κυβικών καταστατικών εξισώσεων. Οι καταστατικές εξισώσεις (ΚΕ) χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ισορροπίας φάσεων και των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων καθαρών συστατικών και μιγμάτων τόσο στην υγρή όσο και στην ατμώδη φάση, συσχετίζοντας μεταβλητές όπως η πίεση, η θερμοκρασία, ο όγκος και η σύσταση. Εμφανίζουν πολλά πλεονεκτήματα μεταξύ των οποίων η ευκολία χρήσης, το μεγάλο εύρος συνθηκών και η ποικιλία διαφορετικών μιγμάτων στα οποία μπορούν να εφαρμοστούν. Ύστερα από πολλές τροποποιήσεις δημιουργήθηκε μια οικογένεια ΚΕ, κυβικές ως προς τον όγκο, που μπορούν να περιγραφούν από τη γενική εξίσωση:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c a(T)}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)} \quad (2.9)$$

όπου T η θερμοκρασία, P η πίεση, v ο γραμμομοριακός όγκος, R η παγκόσμια σταθερά αερίων, δ_1, δ_2 σταθερές που διαφοροποιούνται για κάθε κυβική ΚΕ. Τα a, b είναι παράμετροι και ισχύει $a = a_c a(T)$. Η ενεργειακή παράμετρος $a(T)$ είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενη και εκφράζει τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων, ενώ η παράμετρος b ονομάζεται απωστική και εκφράζει τις απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων όταν πλησιάζουν σε κοντινή απόσταση.

Προκειμένου να επιτευχθεί ακριβέστερη πρόβλεψη της τάσης ατμών και της ειδικής θερμότητας των καθαρών συστατικών, έχουν προταθεί διαφορετικές συναρτήσεις για τον υπολογισμό της παραμέτρου $a(T)$ του ελκτικού όρου. Για παράδειγμα, η έκφραση του Soave είναι η εξής:

$$a(T) = (1 + m(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (2.10)$$

όπου:

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2.11)$$



$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.12)$$

όπου T_c η κρίσιμη θερμοκρασία και ω ο ακεντρικός παράγοντας.

Στην παρούσα εργασία επιλέγεται η σχέση που προτάθηκε από τους Mathias-Coreman [12], η οποία είναι η ακόλουθη:

$$a(T) = [1 + c_1(1 - T_r^{0.5}) + c_2(1 - T_r^{0.5})^2 + c_3(1 - T_r^{0.5})^3]^2 \quad (2.13)$$

Οι c_1, c_2, c_3 ονομάζονται παράμετροι Mathias-Coreman και υπολογίζονται ξεχωριστά για κάθε καθαρό συστατικό, μέσω διαδικασίας προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα.

Η εξίσωση Peng-Robinson είναι μία από τις πιο διαδεδομένες κυβικές ΚΕ που αναπτύχθηκε το 1976 από τους Peng και Robinson [11]. Έχει τη γενική μορφή της εξίσωσης 2.9 και ισχύουν οι σχέσεις:

$$\delta_1 = 1 + \sqrt{2} \quad (2.14)$$

$$\delta_2 = 1 - \sqrt{2} \quad (2.15)$$

Οι Peng και Robinson πρότειναν τις ακόλουθες εξισώσεις για τα καθαρά συστατικά:

$$a_c = 0.42747 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (2.16)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.17)$$

όπου T_c, P_c η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση.

Προκειμένου να γραφεί η PR σε κυβική μορφή, θα πρέπει να λυθεί ως προς τον παράγοντα συμπίεστος Z :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.18)$$

όπου

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (2.19)$$

$$A = \frac{a_c a(T) P}{(RT)^2} \quad (2.20)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2.21)$$

Ο υπολογισμός του γραμμομοριακού όγκου με την PR πραγματοποιείται αφού προσδιοριστεί ο παράγοντας συμπίεστος Z από την επίλυση της εξίσωσης 2.18. Στη συνέχεια ο παράγοντας συμπίεστος μετατρέπεται σε γραμμομοριακό όγκο ή σε πυκνότητα μέσω της ακόλουθης σχέσης [15]:

$$\rho = \frac{1}{V} = \frac{P}{ZRT} \quad (2.22)$$

Η υπολειμματική ενθαλπία υπολογίζεται από την έκφραση:

$$H^{res} = U^{res} + (Z - 1)RT \quad (2.23)$$



όπου U^{res} η υπολειμματική εσωτερική ενέργεια που συνδέεται με την παράγωγο $\frac{d\alpha}{dT}$ μέσω της έκφρασης:

$$U^{res} = \frac{T \frac{d\alpha}{dT} - \alpha}{2\sqrt{2}b} \ln \left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B} \right] \quad (2.24)$$

Η ενθαλπία εξάτμισης ορίζεται ως η θερμότητα που απαιτείται για την ισοθερμοκρασιακή μετατροπή μίας μονάδας μάζας του ψυκτικού από υγρό σε ατμό.

$$\Delta H_{vap} = H_{vapor}^{res} - H_{liquid}^{res} \quad (2.25)$$

Από την εξίσωση 2.25 φαίνεται πως για τον άμεσο υπολογισμό της ενθαλπίας εξάτμισης αρκεί ο προσδιορισμός των υπολειμματικών ενθαλπιών κορεσμένου υγρού και ατμού και ο υπολογισμός της διαφοράς τους.

Η ισόχωρη υπολειμματική ειδική θερμότητα συνδέεται με τη δεύτερη παράγωγο $\frac{d^2\alpha}{dT^2}$ μέσω της εξίσωσης:

$$C_v^{res} = \left(\frac{\partial U^{res}}{\partial T} \right)_v = \frac{T \frac{d^2\alpha}{dT^2}}{2\sqrt{2}b} \ln \left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B} \right] \quad (2.26)$$

Η εξίσωση υπολογισμού της ισοβαρούς υπολειμματικής ειδικής θερμότητας είναι πιο περίπλοκη, αφού εκτός από την ισόχωρη υπολειμματική ειδική θερμότητα C_v^{res} περιλαμβάνει τις μερικές παραγώγους της πίεσης και του όγκου ως προς τη θερμοκρασία:

$$C_p^{res} = C_v^{res} + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - R \quad (2.27)$$

Η συνολική ισοβαρής ειδική θερμότητα προκύπτει από το άθροισμα του υπολειμματικού όρου με την ισοβαρή ειδική θερμότητα ειδικού αερίου:

$$C_p = C_p^{id} + C_p^{res} \quad (2.28)$$

Οι εξισώσεις που αφορούν τις παραγώγους που εμφανίζονται στις ανωτέρω εκφράσεις δίνονται στο Παράρτημα Α.

2.4.2 Το μοντέλο UMR-MCPRU

Το μοντέλο UMR-MCPRU αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ με στόχο την επέκταση της χρήσης των κυβικών καταστατικών εξισώσεων σε μίγματα που εμφανίζουν πολικότητα ή ασυμμετρία. Όπως αναφέρθηκε, πρόκειται για συσχετισμό της κυβικής ΚΕ PR με την Original UNIFAC με χρήση του Universal Mixing Rule (UMR-MCPRU). Το μοντέλο UNIFAC είναι ένα μοντέλο συντελεστού ενεργότητας που βασίζεται στη συνεισφορά ομάδων και χρησιμοποιεί θερμοκρασιακά εξαρτώμενους συντελεστές αλληλεπίδρασης [13, 16]. Ο κανόνας UMR αποτελεί τροποποίηση του κανόνα MHV1 σε μηδενική πίεση αναφοράς [17] και περιγράφεται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\frac{a}{bRT} = \frac{1}{A} \frac{G_{AC}^{E,SG} + G_{AC}^{E,res}}{RT} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (2.29)$$



$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (2.30)$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i^{0.5} + b_j^{0.5}}{2} \right)^2 \quad (2.31)$$

$$\frac{G_{AC}^{E,SG}}{RT} = 5 \sum_i x_i q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) \quad (2.32)$$

$$\frac{G_{AC}^{E,res}}{RT} = \sum_i x_i v_k^i \ln \left(\frac{\Gamma_k}{\Gamma_k^i} \right) \quad (2.33)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (2.34)$$

Για το συστατικό i:

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.35)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.36)$$

Για την ομάδα UNIFAC m:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.37)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (2.38)$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left[- \frac{A_{nm} + B_{nm}(T - 298.15) + C_{nm}(T - 298.15)^2}{T} \right] \quad (2.39)$$

Όπου:

A: παράμετρος ίση με -0.53 για την PR

R: παγκόσμια σταθερά των αερίων

T: θερμοκρασία

v: γραμμομοριακός όγκος

r_i: σχετικός όγκος van der Waals του συστατικού i

q_i: σχετική επιφάνεια van der Waals του συστατικού i

φ_i: κλάσμα όγκου του συστατικού i

θ_i: κλάσμα επιφάνειας του συστατικού i



Q_k : σχετική επιφάνεια van der Waals της υπο-ομάδας k

x: γραμμομοριακό κλάσμα

X_m : γραμμομοριακό κλάσμα της ομάδας m

$G_{AC}^{E,SG}, G_{AC}^{E,res}$: όροι Staverman-Guggenheim για τον συνδυαστικό και τον υπολειμματικό όρο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (G^E) αντίστοιχα

Γ_k : υπολειμματικός συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k σε διάλυμα

A_{nm}, B_{nm}, C_{nm} : συντελεστές αλληλεπίδρασης της UNIFAC ανάμεσα στις ομάδες n και m. Οι συντελεστές αλληλεπίδρασης προκύπτουν από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων δυαδικών συστημάτων.

2.4.3 Το μοντέλο REFPROP

Το REFPROP είναι ένα θερμοδυναμικό μοντέλο που αναπτύχθηκε από το Εθνικό Ινστιτούτο Προτύπων και Τεχνολογίας των ΗΠΑ (NIST) για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και των ιδιοτήτων μεταφοράς καθαρών συστατικών και μιγμάτων που εμφανίζουν βιομηχανικό ενδιαφέρον. Το REFPROP βασίζεται στα εγκυρότερα υπάρχοντα θερμοδυναμικά μοντέλα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ακρίβεια σε μεγάλο εύρος ρευστών, συμπεριλαμβανομένων αερίων, υγρών και υπερκρίσιμων. Αρχικά το πεδίο εφαρμογής του ήταν επικεντρωμένο στα ψυκτικά μέσα, ενώ έπειτα επεκτάθηκε σε πολλά κοινώς χρησιμοποιούμενα συστατικά, όπως υδρογονάνθρακες, συστατικά φυσικού αερίου και βιοντίζελ, διάφοροι διαλύτες, σιλοξάνες, αλκοόλες, γλυκόλες κ.α.

Στα καθαρά συστατικά το REFPROP χρησιμοποιεί τρία μοντέλα για την πρόβλεψη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων. Το πρώτο μοντέλο είναι μια κυβική καταστατική εξίσωση εκφρασμένη σε όρους ενέργειας Helmholtz. Η διατύπωση της εξίσωσης σε όρους ενέργειας Helmholtz ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης προτιμάται έτσι ώστε να προσδιορίζεται μονοσήμαντα η κατάσταση του ρευστού στην περιοχή του μίγματος υγρού-ατμού αλλά και κατά μήκος της καμπύλης κορεσμού. Η εξίσωση έχει τη μορφή:

$$a = \frac{A}{RT} = a^{id} + a^r = a^{id} + \sum_k N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} + \sum_k N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \exp(-\delta^{l_k}) \quad (2.40)$$

όπου a η ανηγμένη γραμμομοριακή ενέργεια Helmholtz, a^{id} η συνεισφορά του ιδανικού αερίου και a^r του πραγματικού ρευστού. Το πρώτο άθροισμα στο δεξί μέλος της εξίσωσης είναι ο πολυωνυμικός όρος και το δεύτερο άθροισμα είναι ο εκθετικός. Η θερμοκρασία και η πυκνότητα εισάγονται με την ανηγμένη τους μορφή, δηλαδή $\tau = \frac{T^*}{T}$ και $\delta = \frac{\rho^*}{\rho}$, όπου T^* και ρ^* παράμετροι που συχνά είναι ίσες με την κρίσιμη θερμοκρασία και την κρίσιμη πυκνότητα αντίστοιχα. Ο συντελεστής N_k και οι εκθέτες d_k, t_k, l_k προκύπτουν από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα. Όλοι οι εκθέτες θα πρέπει να είναι θετικοί αριθμοί, ενώ οι d_k, l_k είναι επιπλέον ακέραιοι. Από τη διατύπωση της (2.40) προκύπτουν από 4 έως 20 όροι σε κάθε άθροισμα.



Προκειμένου να επιτευχθούν καλύτερα αποτελέσματα κοντά στο κρίσιμο σημείο, προτάθηκε [18] η προσθήκη επιπλέον όρων στην (2.40), οπότε προκύπτει η εξίσωση:

$$a = \sum_k N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} + \sum_k N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \exp(-\delta^{l_k}) + \sum_k N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \exp[-\eta_k (\delta - \varepsilon_k)^2 - \beta_k (\tau - \gamma_k)^2] \quad (2.41)$$

Η χρήση αυτής της εξίσωσης στα καθαρά συστατικά μπορεί να οδηγήσει σε πολύ περίπλοκους υπολογισμούς, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του νερού, όπου προσεγγίζει τους 56 όρους [19].

Το βασικότερο πλεονέκτημα της κυβικής ΚΕ μορφής Helmholtz είναι η ικανότητα υπολογισμού πολλών ειδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, όπως (T, P, ρ), ταχύτητα ήχου, θερμοχωρητικότητα, συντελεστές Virial, τάσεις ατμών, πυκνότητες κορεσμένων υγρών και ατμών, ενθαλπία εξάτμισης, συντελεστές Joule-Thomson κ.λπ. Το γεγονός αυτό είναι χρήσιμο για τον έλεγχο της συνέπειας των διαθέσιμων δεδομένων. Ωστόσο, εξαιτίας της πολυπλοκότητάς της απαιτείται σημαντική τεχνογνωσία για την ανάπτυξη αυτών των εξισώσεων και για να διασφαλιστεί ότι συμπεριφέρονται με φυσικά λογικό τρόπο όταν προεκτείνονται σε συνθήκες για τις οποίες δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα και όταν εφαρμόζονται στη διφασική περιοχή. Επίσης, πρέπει να διασφαλιστεί ότι τα δεδομένα δεν υπερ-ορίζονται από το μεγάλο αριθμό των προσαρμοζόμενων συντελεστών. Τέλος, το μοντέλο απαιτεί μεγαλύτερο υπολογιστικό χρόνο σε σύγκριση με απλούστερες ΚΕ [20].

Το δεύτερο μοντέλο για τα καθαρά συστατικά είναι η τροποποιημένη καταστατική εξίσωση Benedict-Webb-Rubin (MBWR). Η αρχική μορφή της εξίσωσης παρουσιάσθηκε για πρώτη φορά το 1973 από τους Jacobsen and Stewart [21]. Η MBWR παρέχει τη δυνατότητα περιγραφής των πειραματικών δεδομένων με ακρίβεια και σε ευρείες περιοχές τιμών πίεσης, θερμοκρασίας και πυκνότητας. Περιέχει 32 παραμέτρους που υπολογίζονται από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα πολλών ειδών, όπως (T,P,ρ), θερμοχωρητικότητες, δεύτερων συντελεστών Virial κτλ. και δίνει καλά αποτελέσματα και σε πολικά μόρια. Περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση που συσχετίζει την πίεση με τη θερμοκρασία και την πυκνότητα:

$$P = \sum_{n=1}^9 a_n p^n + \exp[(p/p^{crit})^2] \sum_{n=10}^{15} a_n p^{2n-17} \quad (2.42)$$

όπου a_n θερμοκρασιακά εξαρτώμενοι συντελεστές που συνολικά περιλαμβάνουν 32 παραμέτρους.

Για τον υπολογισμό περισσότερων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, (όπως ενθαλπία, εντροπία, θερμοχωρητικότητα κ.α), η MBWR χρησιμοποιεί τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$C_p^{id} = \sum_i c_i T^b + \sum_k \frac{u_k^2 \exp(u_k)}{[\exp(u_k) - 1]^2} \quad (2.43)$$

$$u_k = \frac{c_k}{T} \quad (2.44)$$



Σε πολλές περιπτώσεις η έλλειψη έγκυρων πειραματικών δεδομένων αποτελεί πρόβλημα κατά τη μελέτη των εναλλακτικών ψυκτικών μέσων. Σε αυτές τις περιπτώσεις η REFPROP χρησιμοποιεί ένα τρίτο μοντέλο, αυτό των εκτεταμένων αντίστοιχων καταστάσεων (ECS-extended corresponding states). Το ECS προτάθηκε από τους Huber και Elly το 1994 [22] και ενσωματώθηκε στις αρχικές εκδόσεις του REFPROP. Το ECS δεν ανήκει στην κατηγορία των ΚΕ, αλλά ενσωματώνει ιδιότητες από κάποια διαθέσιμη καταστατική εξίσωση ενός «ρευστού αναφοράς», υποθέτοντας πως, σε ανηγμένους όρους, διαφορετικά ρευστά συμπεριφέρονται με παρόμοιο τρόπο ως προς τις διαμοριακές δυνάμεις. Η βασική αρχή του μοντέλου είναι ο υπολογισμός των ιδιοτήτων του ρευστού που διερευνάται χρησιμοποιώντας ως αναφορά τις ιδιότητες ενός άλλου ρευστού που είναι επαρκώς καθορισμένες. Το τελευταίο ονομάζεται ρευστό αναφοράς και συνήθως είναι χημικά παρόμοιο με το εξεταζόμενο. Αν 'j' το προς μελέτη ρευστό και '0' το ρευστό αναφοράς, για τις ανηγμένες υπολειμματικές ενέργειες Helmholtz (a') και για τους συντελεστές συμπιεστότητας (Z) θα ισχύει:

$$a_j^r(T_j, \rho_j) = a_0^r(T_0, \rho_0) \quad (2.45)$$

$$Z_j(T_j, \rho_j) = Z_0(T_0, \rho_0) \quad (2.46)$$

Η θερμοκρασία και η πυκνότητα του ρευστού αναφοράς υπολογίζονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$T_0 = \frac{T_j}{f_j} = T_j \frac{T_0^{crit}}{T_j^{crit} \theta(T)} \quad (2.47)$$

$$\rho_0 = \rho_j h_j = T_j \frac{\rho_0^{crit}}{\rho_j^{crit}} \varphi(T) \quad (2.48)$$

Στις παραπάνω σχέσεις οι όροι $\frac{1}{f_j}$ και h_j καλούνται αναγωγικοί λόγοι και για τα σφαιρικά μόρια είναι απλοί λόγοι των κρίσιμων παραμέτρων. Στις περιπτώσεις των μη συμμετρικών μορίων το μοντέλο περιπλέκεται, καθώς εισάγονται οι παράμετροι σχήματος θ και ϕ που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και την πυκνότητα. Οι τιμές τους υπολογίζονται μέσω προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών ή πυκνότητας κορεσμένων υγρών [20].

Για υπολογισμούς που αφορούν μίγματα, το REFPROP χρησιμοποιεί ένα μοντέλο που εφαρμόζει κανόνες ανάμιξης στην ανηγμένη ενέργεια Helmholtz των καθαρών συστατικών, λαμβάνοντας υπόψη την απόκλιση από την ιδανικότητα. Σύμφωνα με το μοντέλο που ανέπτυξαν ανεξάρτητα οι Lemmon [23] και Tillner-Roth [24] ισχύει η ακόλουθη εξίσωση:

$$a_{mix} = \sum_{j=1}^n [x_j (a_j^{id} + a_j^r) + x_j \ln x_j] + \sum_{p=1}^{n-1} \sum_{q=p+1}^n x_p x_q F_{pq} a_{pq}^{excess} \quad (2.49)$$

όπου το πρώτο άθροισμα εκφράζει τη συνεισφορά κάθε συστατικού από την Κυβική ΚΕ, ο όρος $x_j \ln x_j$ εκφράζει την εντροπία ανάμιξης, ενώ το δεύτερο άθροισμα καλείται συνάρτηση απόκλισης. Οι όροι F_{pq} αποτελούν παραμέτρους γενίκευσης που συσχετίζουν τη συμπεριφορά ενός δυαδικού ζεύγους με ένα άλλο. Οι όροι a_{pq}^{excess} είναι εμπειρικές συναρτήσεις που προσαρμόζονται σε δεδομένα δυαδικού μίγματος. Αξιοσημείωτο είναι πως οι όροι a_j και a_{pq}^{excess} δεν υπολογίζονται στη θερμοκρασία και στην πυκνότητα του μίγματος, αλλά στις ανηγμένες τιμές:



$$\tau = \frac{T_{red}}{T_{mix}} \quad (2.50)$$

$$\delta = \frac{\rho_{mix}}{\rho_{red}} \quad (2.51)$$

όπου T_{mix} και ρ_{mix} η θερμοκρασία και η πυκνότητα του μίγματος. Ο προσδιορισμός των T_{red} και p_{red} γίνεται με χρήση κανόνων ανάμιξης:

$$T_{red} = \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n k_{T,pq} x_p x_q \frac{1}{2} (T_p^{crit} + T_q^{crit}) \quad (2.52)$$

$$\frac{1}{\rho_{red}} = \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n k_{V,pq} x_p x_q \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho_p^{crit}} + \frac{1}{\rho_q^{crit}} \right) \quad (2.53)$$

Γενικά, ο όρος a_{pq}^{excess} μπορεί να θεωρηθεί μηδενικός στην περίπτωση που τα δεδομένα ισορροπίας VLE είναι περιορισμένα, οπότε και προσαρμόζονται μόνο το $k_{T,pq}$ και/η το $k_{V,pq}$. Η παράμετρος $k_{T,pq}$ είναι πολύ σημαντική για την προσέγγιση αζεοτροπικής συμπεριφοράς, διότι συσχετίζεται με την πίεση του σημείου φυσαλίδας, ενώ η παράμετρος $k_{V,pq}$ συσχετίζεται με τη μεταβολή του όγκου λόγω της ανάμιξης των συστατικών. Όταν τα πειραματικά δεδομένα επαρκούν, τότε πραγματοποιείται προσέγγιση της a_{pq}^{excess} .

Ο κανόνας ανάμιξης που παρουσιάζεται στην εξίσωση (2.49) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει στην κυβική καταστατική Helmholtz. Όταν όμως χρησιμοποιείται στην MBWR ή στην έκφραση του c_p^{id} των MBWR και ECS, απαιτείται μετασχηματισμός του κανόνα ως εξής:

$$a^r = \frac{1}{RT} \int_V^\infty (P - RT\rho) dV \quad (2.54)$$

$$a^{id} = \frac{h_{ref}}{RT} - \frac{S_{ref}}{RT} - 1 + \ln \left(\frac{T\rho}{T_{ref}\rho_{ref}} \right) + \frac{1}{RT} \int_{T_{ref}}^T c_p^{id} dT - \frac{1}{R} \int_{T_{ref}}^T \frac{c_p^{id}}{T} dT \quad (2.55)$$

Όπου με h_{ref} και S_{ref} συμβολίζονται η ενθαλπία και η εντροπία αναφοράς στις συνθήκες αναφοράς T_{ref}, ρ_{ref} .



3 Αποτελέσματα

3.1 Καθαρά συστατικά

3.1.1 Βάση Δεδομένων καθαρών συστατικών

Στον Πίνακα 3.1 καταγράφονται οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των καθαρών συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς. Η κρίσιμη θερμοκρασία (T_c), η κρίσιμη πίεση (P_c) και ο ακεντρικός παράγοντας (ω) των συστατικών αντλήθηκαν από τη βάση δεδομένων του DIPPR [25]. Εξάιρεση αποτελεί το συστατικό R1234yf, του οποίου οι ιδιότητες αντλήθηκαν από τους Tanaka et al. [26].

Πίνακας 3.1: Θερμοδυναμικές ιδιότητες καθαρών συστατικών [25, 26].

Component	T_c (K)	P_c (bar)	ω
C3	369.83	42.48	0.1523
nC4	425.12	37.96	0.2002
iC4	408.14	36.48	0.1770
R143a	346.25	37.58	0.2529
R125	339.19	35.95	0.3026
R134a	374.1	40.60	0.3256
R32	351.6	58.30	0.2727
DME	400.1	53.70	0.2036
R1234yf	367.85	33.82	0.2760
R152a	386.44	45.20	0.2584

Η θερμοχωρητικότητα ιδανικού αερίου υπολογίστηκε από την εξίσωση 107 της βάσης δεδομένων DIPPR [25], σύμφωνα με την οποία:

$$c_p^{id} = A + B \left[\frac{C/T}{\sinh(C/T)} \right]^2 + D \left[\frac{E/T}{\cosh(E/T)} \right]^2 \quad (3.1)$$

Στην εξίσωση (3.1) το c_p^{id} έχει μονάδες J/mole·K και η θερμοκρασία εισάγεται σε K. Στον Πίνακα 3.2 καταγράφονται οι τιμές των συντελεστών A, B, C, D, E κάθε συστατικού.

Πίνακας 3.2: Συντελεστές της εξίσωσης (3.1) για τον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας ιδανικού αερίου c_p^{id} [25].

Component	A	B	C	D	E
C3	51900	192000	1630	117000	724
nC4	71340	243000	1630	150330	730
iC4	65490	247760	1587	157500	-707
R143a	52823	122200	1390	93182	617
R125	61823	115260	1074	81933	527
R134a	57507	118850	1260	92860	586
R32	33835	71403	1378	37087	656
DME	51480	144200	1603	77470	725
R1234yf	42210	145147	1328	64654	499
R152a	48500	126000	1500	86200	665



Τα πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών, ειδικών θερμοτήτων κορεσμού υγρής και ατμώδους φάσης, γραμμομοριακού όγκου κορεσμού υγρής και ατμώδους φάσης και ενθαλπίας εξάτμισης των καθαρών συστατικών αντλήθηκαν από τη βάση δεδομένων του NIST για τα περισσότερα εκ των επιλεγμένων ψυκτικών [27]. Εξάιρεση αποτελούν τα συστατικά DME και R1234yf, για τα οποία αναζητήθηκαν άλλες πηγές που καταγράφονται στους Πίνακες 3.5-3.9. Σε κάθε ψυκτικό τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν φτάνουν μέχρι τη μέγιστη θερμοκρασία όπου $T_r=0.96-0.97$.

Πίνακας 3.3: Πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών (P) και γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής (V_l) και κορεσμένης ατμώδους φάσης (V_v) των καθαρών συστατικών[27].

Component	Ndp	T-range (K)	P-range (bar)	V_l -range (cc/mole)	V_v -range (cc/mole)
C3	27	95-355	$5.432 \cdot 10^{-8}$ -32.418	60.97-120.18	$493.88-1.45 \cdot 10^{11}$
nC4	29	135-415	$6.791 \cdot 10^{-6}$ -32.142	79.09-163.06	$521.69-1.65 \cdot 10^9$
iC4	29	115-395	$3.171 \cdot 10^{-7}$ -29.276	78.64-159.40	$580.36-3.02 \cdot 10^{10}$
R143a	18	165-335	0.015-29.907	63.58-118.07	$465.72-8.78 \cdot 10^5$
R125	16	175-325	0.037-26.454	71.33-122.24	$569.91-3.97 \cdot 10^5$
R134a	20	170-360	0.004-30.405	64.14-117.26	$527.06-3.56 \cdot 10^6$
R32	21	140-340	$8.354 \cdot 10^{-4}$ -45.614	36.63-72.78	$301.11-1.39 \cdot 10^7$
R152a	23	155-375	$6.805 \cdot 10^{-4}$ -36.323	55.41-109.21	$424.93-1.89 \cdot 10^7$

Πίνακας 3.4: Πειραματικά δεδομένα ειδικών θερμοτήτων κορεσμένης υγρής (C_{pl}) και κορεσμένης ατμώδους φάσης (C_{pv}) και ενθαλπίας εξάτμισης (ΔH_{vap}) των καθαρών συστατικών [27].

Component	Ndp	T-range (K)	C_{pl} -range (J/mole K)	C_{pv} -range (J/mole K)	ΔH_{vap} -range (J/mole)
C3	27	95-355	84.87-211.90	40.42-226.49	7989-24394
nC4	29	135-415	114.67-331.95	64.33-367.52	7903-28819
iC4	29	115-395	98.39-283.51	51.47-305.68	8283-27880
R143a	18	165-335	101.93-246.93	53.82-290.18	7439-22258
R125	16	175-325	124.41-241.21	68.92-239.97	8684-22693
R134a	20	170-360	120.79-248.63	59.76-265.93	9287-26875
R32	21	140-340	82.59-204.57	34.45-261.99	7556-23928
R152a	23	155-375	97.72-250.28	46.21-278.63	8272-26762

Πίνακας 3.5: Πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών και γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής φάσης (V_l) των συστατικών DME και R1234yf.

Component	Ndp	T-range (K)	P-range (bar)	V_l -range (cc/mole)	Reference
DME	3	193-213	0.041-0.163	57.59-65.87	[28]
	30	223-368	0.290-29.855	59.95-89.48	[29]
R1234yf	14	233-363	0.622-30.728	88.49-164.45	[30]
	24	243-358	0.990-27.940	90.58-150.19	[26]



Πίνακας 3.6: Πειραματικά δεδομένα γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης ατμώδους φάσης (V_v) των συστατικών DME και R1234yf.

Component	Ndp	T-range (K)	V_v -range (cc/mole)	Reference
DME	30	223-368	$665.46-55.55 \cdot 10^4$	[29]
R1234yf	14	233-363	$433.92-3.03 \cdot 10^4$	[30]
	24	243-358	$512.77-1.93 \cdot 10^4$	[26]

Πίνακας 3.7: Πειραματικά δεδομένα ειδικών θερμοτήτων κορεσμένης υγρής φάσης (C_{pl}) των συστατικών DME και R1234yf.

Component	Ndp	T-range (K)	c_{pl} -range (J/mole K)	Reference
DME	6	310-360	124.39-158.02	[31]
	29	137.18-210.51	98.11-99.91	[32]
	12	140-250	98.19-103.19	[25]
R1234yf	24	243-358	134.11-318.63	[26]

Πίνακας 3.8: Πειραματικά δεδομένα ειδικών θερμοτήτων κορεσμένης ατμώδους φάσης (C_{pv}) του συστατικού R1234yf.

Component	Ndp	T-range (K)	c_{pv} -range (J/mole K)	Reference
R1234yf	24	243-358	134.11-318.63	[26]

Πίνακας 3.9: Πειραματικά δεδομένα ενθαλπίας εξάτμισης (ΔH_{vap}) των συστατικών DME και R1234yf.

Component	Ndp	ΔH_{vap} -range (J/mole)	Reference
DME	33	12365-23739	[25]
R1234yf	24	7333-20504	[26]



3.1.2 Υπολογισμός των παραμέτρων Mathias Copeman

Για τη χρήση του μοντέλου MCPR απαιτείται προσδιορισμός των παραμέτρων c_1, c_2, c_3 της έκφρασης Mathias-Copeman (εξίσωση 2.13). Οι παράμετροι αυτοί υπολογίζονται μέσω προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα τάσης ατμού και ειδικής θερμότητας υγρής και ατμώδους φάσης. Οι τιμές των παραμέτρων που υπολογίστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.10:

Πίνακας 3.10: Παράμετροι Mathias-Copeman.

Component	c_1	c_2	c_3
nC3	0.59313	0.03378	0.10541
nC4	0.66741	0.00245	0.14432
iC4	0.62407	0.10631	0.04873
R143a	0.74831	0.00960	0.09647
R125	0.79695	0.08490	0.14245
R134a	0.84088	0.02637	0.15481
R32	0.77655	-0.04439	0.10024
DME	0.67623	-0.03016	0.10414
R1234yf	0.74900	0.15154	0.13135
R152a	0.77361	-0.01761	0.12781

3.1.3 Υπολογισμός της τάσης ατμών

Η τάση ατμών υπολογίστηκε με την Peng-Robinson με χρήση της έκφρασης Mathias-Copeman για τον ελκτικό όρο και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αυτά που προκύπτουν χρησιμοποιώντας την έκφραση του Soave. Οι τιμές των παραμέτρων της MC που χρησιμοποιήθηκαν είναι αυτές του Πίνακα 3.10. Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων υπολογίστηκαν τα μέσα σχετικά σφάλματα τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.11. Στον υπολογισμό των σφαλμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών των Πινάκων 3.3 και 3.5.

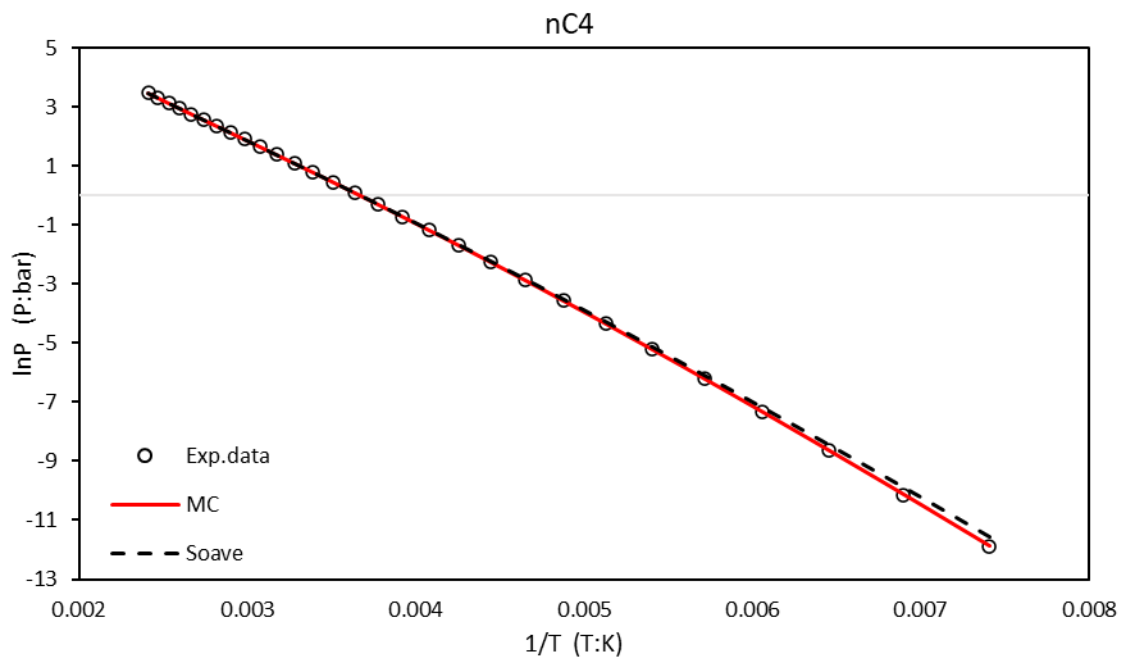
Πίνακας 3.11: Σφάλματα υπολογισμού της τάσης ατμών των καθαρών συστατικών με χρήση του μοντέλου PR και των εκφράσεων MC και Soave για τον υπολογισμό του ελκτικού όρου.

Component	%ARD* P	
	MC	Soave
nC3	0.34	10.02
nC4	0.51	4.97
iC4	0.36	14.48
R143a	0.36	1.29
R125	0.10	1.42
R134a	0.43	2.32
R32	0.79	0.99
DME	0.51	0.76
R1234yf	0.74	0.31
R152a	0.44	6.93
Total Average	0.46	4.35

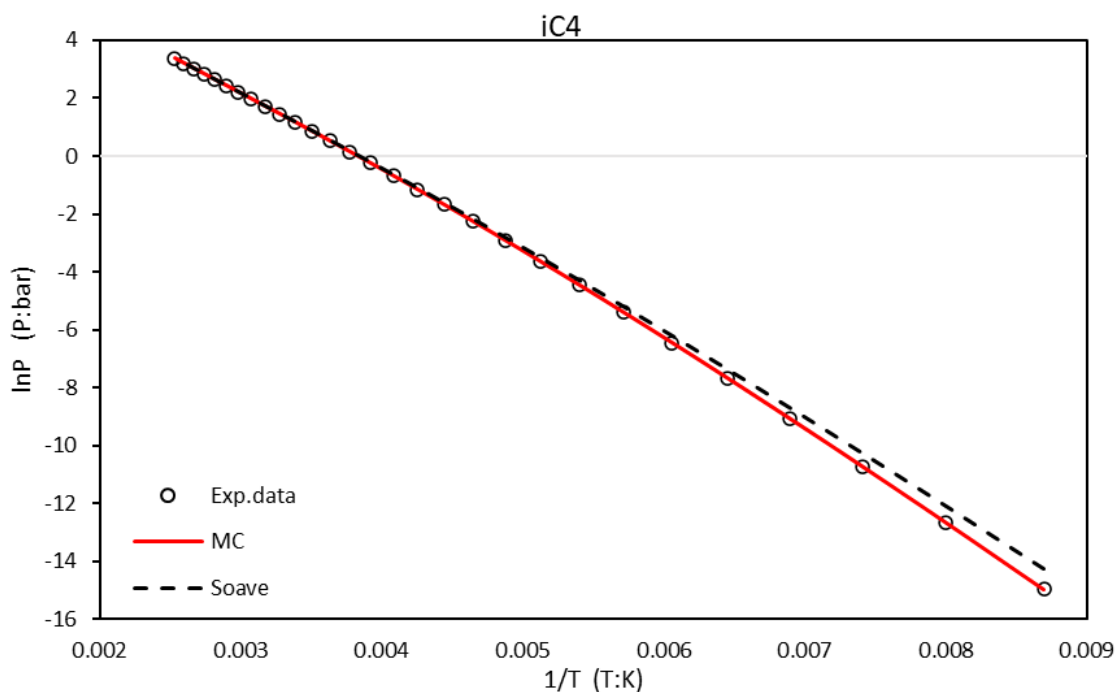
$$(*)\%ARD P = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|P_{exp,i} - P_{calc,i}|}{P_{exp,i}} 100\% \text{ όπου } N \text{ το πλήθος των πειραματικών σημείων.}$$



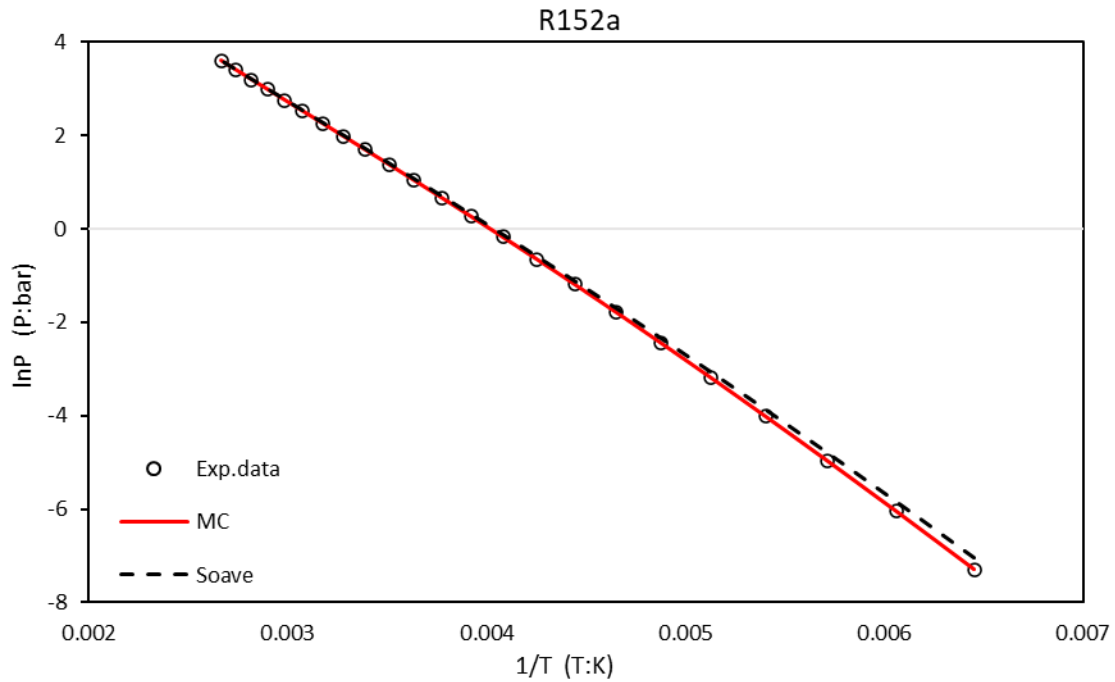
Ενδεικτικά, στα Σχήματα 3.1-3.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα υπολογισμού της τάσης ατμών συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα συστατικά nC4, iC4, R152a.



Σχήμα 3.1: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών για το κανονικό βουτάνιο με την PR με χρήση της έκφρασης του Soave και των MC.



Σχήμα 3.2: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών για το ισοβουτάνιο με την PR με χρήση της έκφρασης του Soave και των MC.



Σχήμα 3.3: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών για το R152a με την PR με χρήση της έκφρασης του Soave και των MC.

Όπως είναι εμφανές από τις τιμές των σφαλμάτων και από τα σχετικά διαγράμματα, η MCPR επιτυγχάνει πολύ ακριβή πρόβλεψη της τάσης ατμών των καθαρών συστατικών. Τα μικρά σφάλματα είναι αναμενόμενα, διότι έχει γίνει προσαρμογή των συντελεστών της MC στα πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών και ειδικής θερμότητας. Η έκφραση του Soave οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές σφαλμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες, διότι υπερεκτιμά την τάση ατμών κοντά στο τριπλό σημείο.



3.1.4 Υπολογισμός της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας

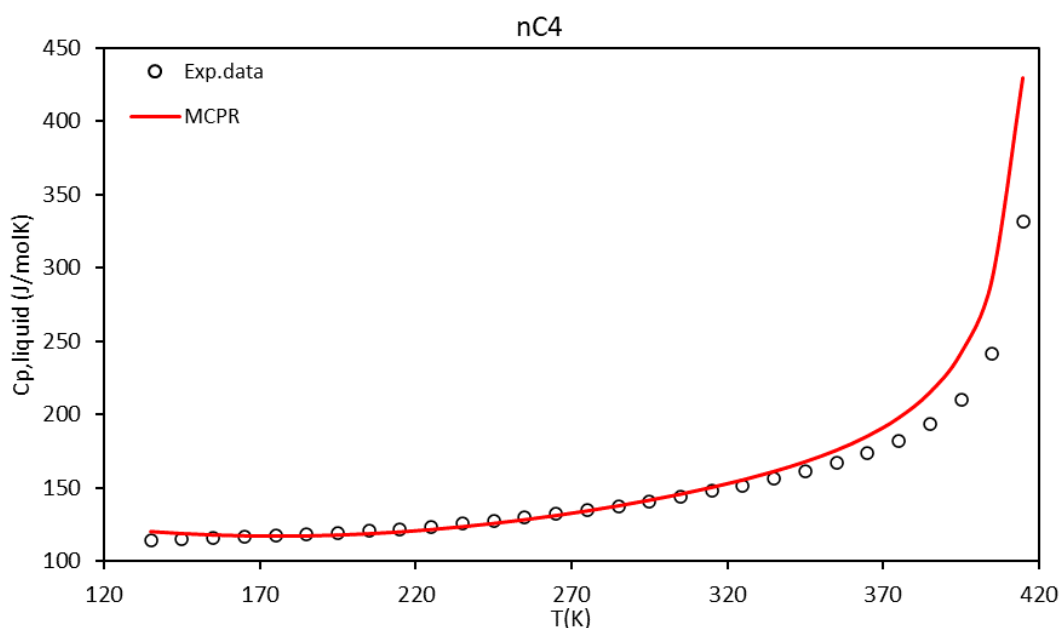
Στη συνέχεια υπολογίζεται ο υπολειμματικός όρος της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας στην κορεσμένη υγρή και στην κορεσμένη ατμώδη φάση χρησιμοποιώντας την εξίσωση 2.27. Ο υπολειμματικός όρος προστίθεται στην ειδική θερμότητα ιδανικού αερίου c_p^{id} που υπολογίζεται από την εξίσωση 3.1, ώστε να προκύψει η συνολική ισοβαρής ειδική θερμότητα. Τα μέσα σχετικά σφάλματα των υπολογισμών καταγράφονται στον Πίνακα 3.12:

Πίνακας 3.12: Σφάλματα υπολογισμού της συνολικής ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης των καθαρών συστατικών με χρήση του μοντέλου MCPR.

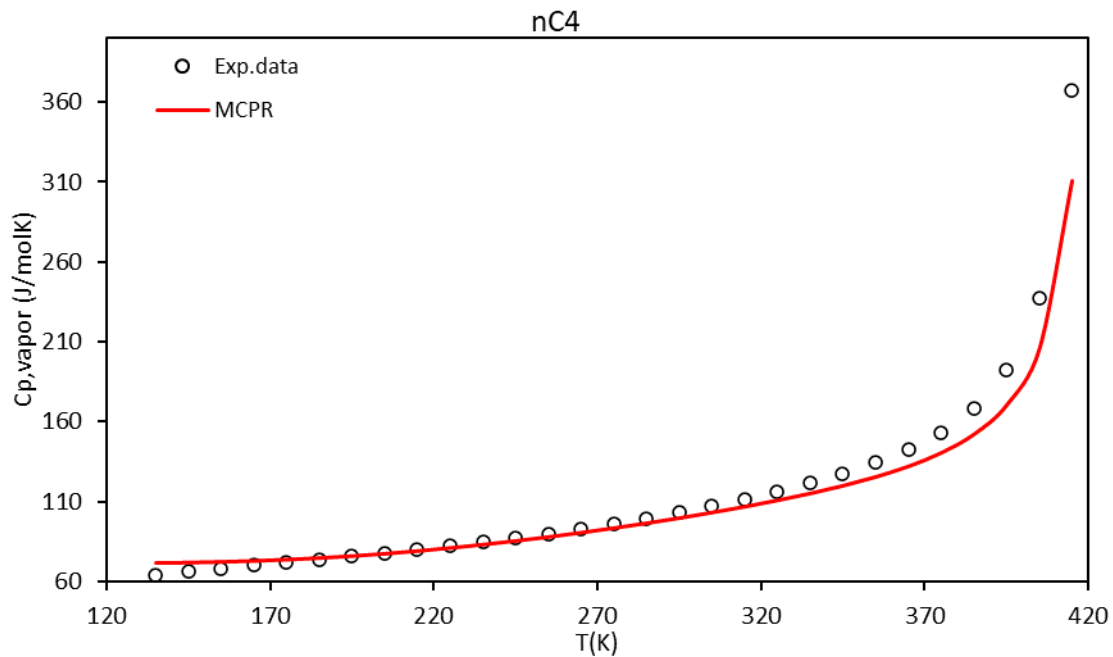
Component	%ARD* $c_{p,liquid}$	%ARD* $c_{p,vapor}$
C3	4.81	8.84
nC4	4.56	5.18
iC4	5.51	7.10
R143a	6.53	11.45
R125	5.03	7.02
R134a	6.22	8.67
R32	9.08	19.58
DME	6.02	-
R1234yf	10.75	37.23
R152a	7.16	8.84
Total Average	6.57	12.66

$$(*)\%ARD c_p = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|c_{p,exp,i} - c_{p,calc,i}|}{c_{p,exp,i}} 100\% \text{ όπου } N \text{ το πλήθος των πειραματικών σημείων.}$$

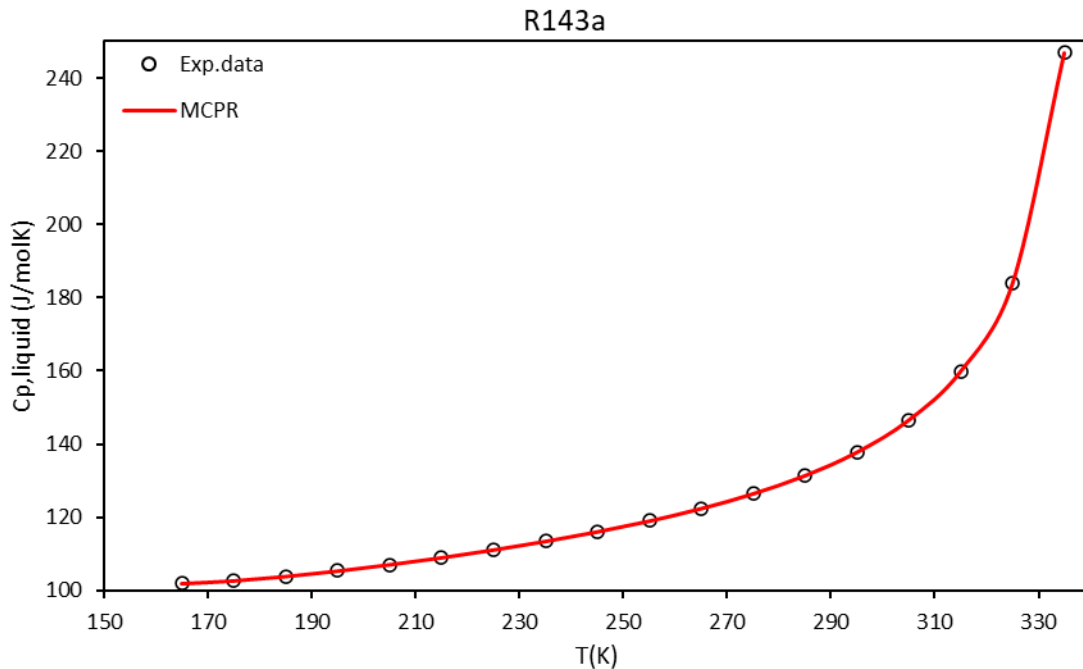
Προκειμένου να αξιολογηθούν ποιοτικά τα αποτελέσματα, ακολουθούν τα διαγράμματα της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για κάποια από τα συστατικά που εξετάζονται. Περισσότερα διαγράμματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β.



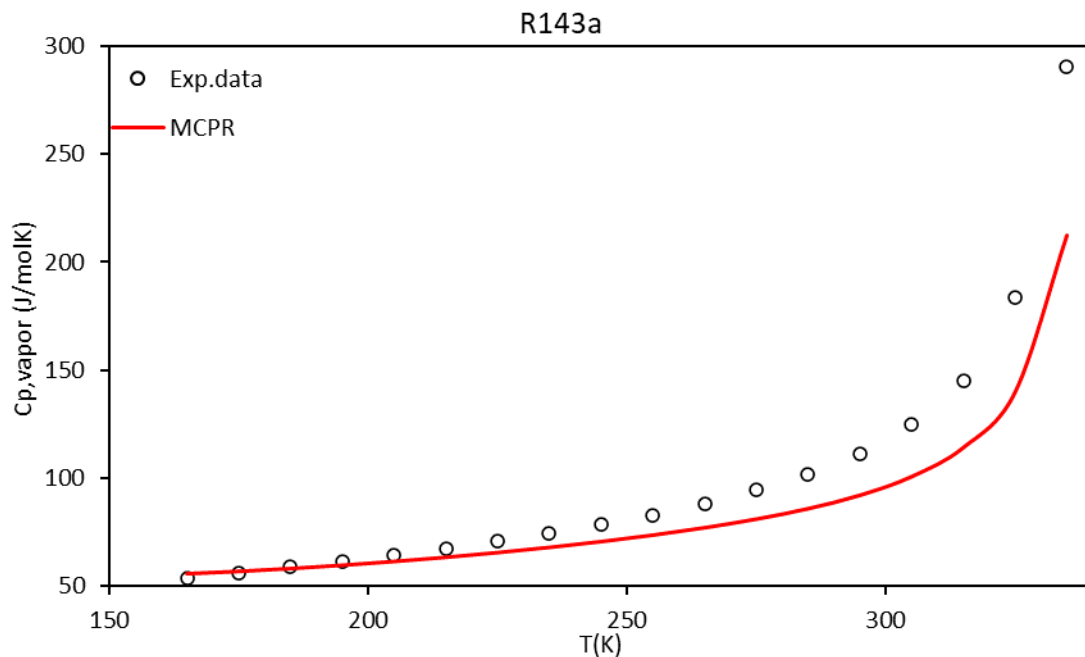
Σχήμα 3.4: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το nC4 με την KE MCPR.



Σχήμα 3.5: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμώδους φάσης για το nC4 με την KE MCPR.



Σχήμα 3.6: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το R143a με την KE MCPR.



Σχήμα 3.7: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμώδους φάσης για το R143a με την KE MCPR.

Γενικά, το μοντέλο MCPR επιτυγχάνει μέσα σχετικά σφάλματα μικρότερα του 10% στον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας κορεσμένης υγρής φάσης για τα περισσότερα ψυκτικά. Τα αντίστοιχα σφάλματα είναι μεγαλύτερα στον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας ατμώδους φάσης. Και στις δύο φάσεις τα σφάλματα αυξάνονται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, διότι προσεγγίζεται το κρίσιμο σημείο. Αξιοσημείωτο είναι πως στις τιμές σφαλμάτων του Πίνακα 3.12 περιλαμβάνεται εκτός από το σφάλμα του μοντέλου, το σφάλμα προσέγγισης της ισοβαρούς θερμοχωρητικότητας ιδανικού αερίου που έγινε με χρήση της εξίσωσης 3.1.

3.1.5 Υπολογισμός του γραμμομοριακού όγκου

Ο υπολογισμός του γραμμομοριακού όγκου στην κορεσμένη υγρή και στην κορεσμένη ατμώδη κατάσταση πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας την εξίσωση 2.22. Προκειμένου να βελτιωθούν τα αποτελέσματα, η εξίσωση MCPR τροποποιείται με την προσθήκη διόρθωσης όγκου. Η διορθωμένη τιμή γραμμομοριακού όγκου προκύπτει προσθέτοντας την σταθερά διόρθωσης c στην υπολογισμένη τιμή γραμμομοριακού όγκου πριν τη διόρθωση:

$$V_{translated} = V_{calc} + c \quad (3.2)$$

Η σταθερά διόρθωσης c προσδιορίζεται έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται ο μέσος όρος των σχετικών σφαλμάτων που προκύπτουν κατά τον υπολογισμό του γραμμομοριακού όγκου υγρής φάσης. Στη διαδικασία ελαχιστοποίησης των σφαλμάτων χρησιμοποιήθηκε ως αρχική τιμή της σταθεράς c αυτή για την οποία ισχύει:

$$c = V_{l,exp0.7} - V_{l,calc0.7} \quad (3.3)$$



όπου $V_{l,exp0.7}$ και $V_{l,calc0.7}$ η πειραματική και η υπολογισμένη τιμή γραμμομοριακού όγκου υγρής φάσης που αντιστοιχούν σε θερμοκρασία για την οποία $T_r=0.7$.

Οι τιμές της σταθεράς διόρθωσης όγκου που προκύπτουν για κάθε συστατικό παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.13.

Πίνακας 3.13: Τιμές σταθεράς διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου c

Component	Volume Translation c (cc/mole)
C3	3.61
nC4	3.50
iC4	4.46
R143a	-3.47
R125	1.34
R134a	-1.79
R32	-5.92
DME	2.46
R1234yf	-0.85
R152a	-4.69

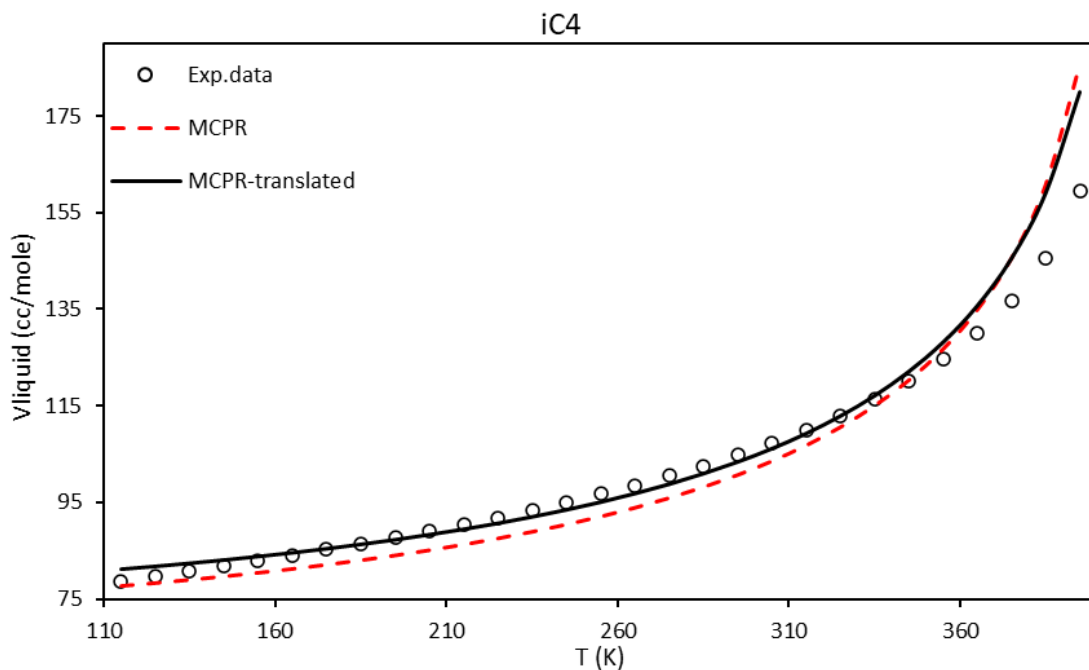
Στον Πίνακα 3.14 παρουσιάζονται τα μέσα σχετικά σφάλματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου των καθαρών συστατικών.

Πίνακας 3.14: Σφάλματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης των καθαρών συστατικών με χρήση του τροποποιημένου μοντέλου MCPR με διόρθωση όγκου.

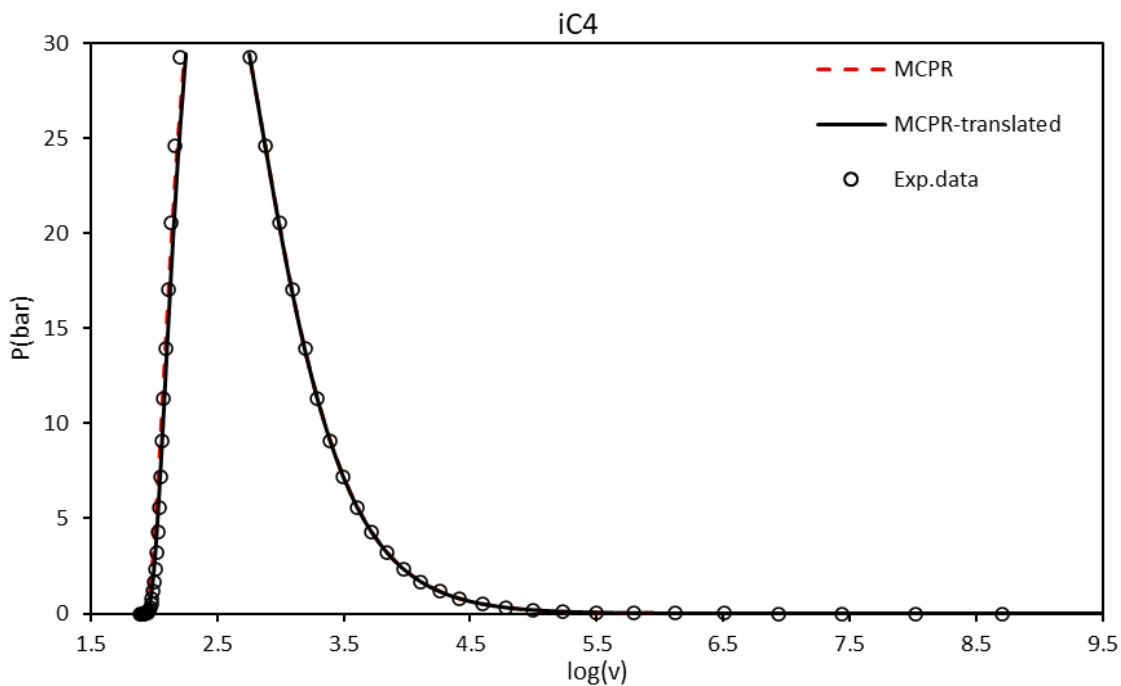
Component	%ARD* V_{liquid}		%ARD* V_{vapor}	
	MCPR	MCPR-translated	MCPR	MCPR-translated
C3	4.85	2.21	0.70	0.61
nC4	4.24	2.50	0.87	0.79
iC4	4.69	2.28	0.59	0.49
R143a	6.94	3.02	1.48	1.33
R125	2.97	2.43	0.62	0.59
R134a	4.02	2.50	0.72	0.71
R32	15.48	3.18	2.00	1.66
DME	3.26	1.31	3.45	3.49
R1234yf	4.23	4.18	0.97	0.95
R152a	9.15	2.99	1.32	1.13
Total Average	5.98	2.66	1.27	1.18

$$(*)\%ARD V = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|V_{exp,i} - V_{calc,i}|}{V_{exp,i}} 100\% \text{ όπου } N \text{ το πλήθος των πειραματικών σημείων.}$$

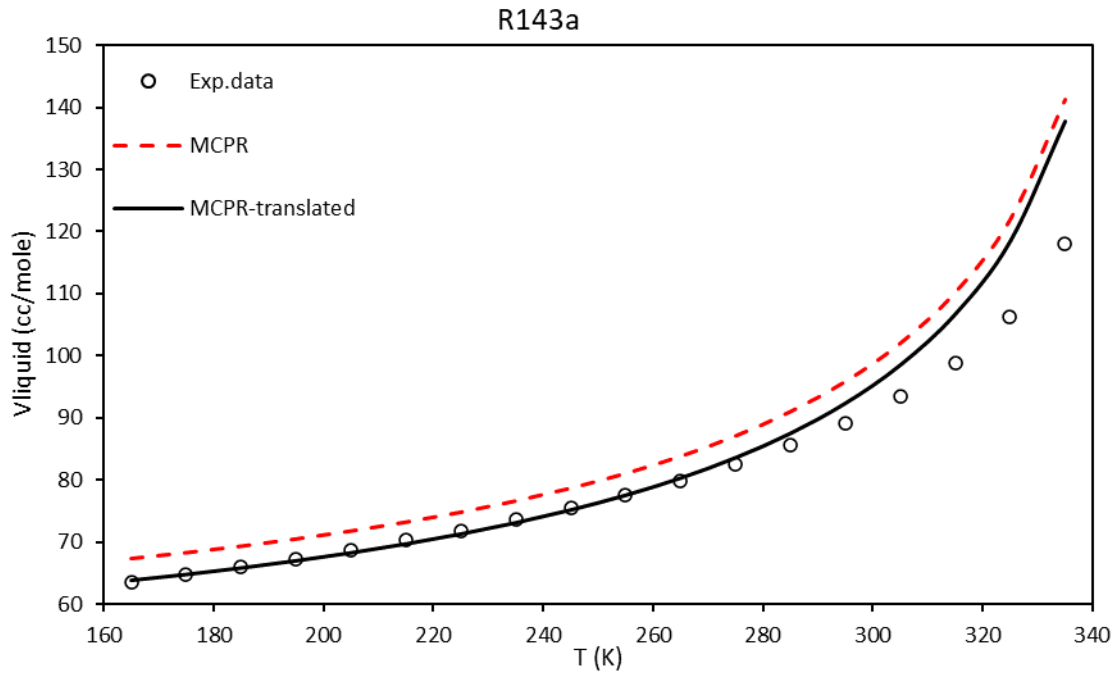
Ενδεικτικά ακολουθούν τα διαγράμματα γραμμομοριακού όγκου υγρής φάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας και τα ημιλογαριθμικά διαγράμματα τάσης ατμών συναρτήσει του γραμμομοριακού όγκου για κάποια από τα συστατικά που εξετάζονται. Στα διαγράμματα απεικονίζονται τα αποτελέσματα που δίνει η MCPR πριν και μετά την τροποποίηση με διόρθωση όγκου. Περισσότερα διαγράμματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα Γ.



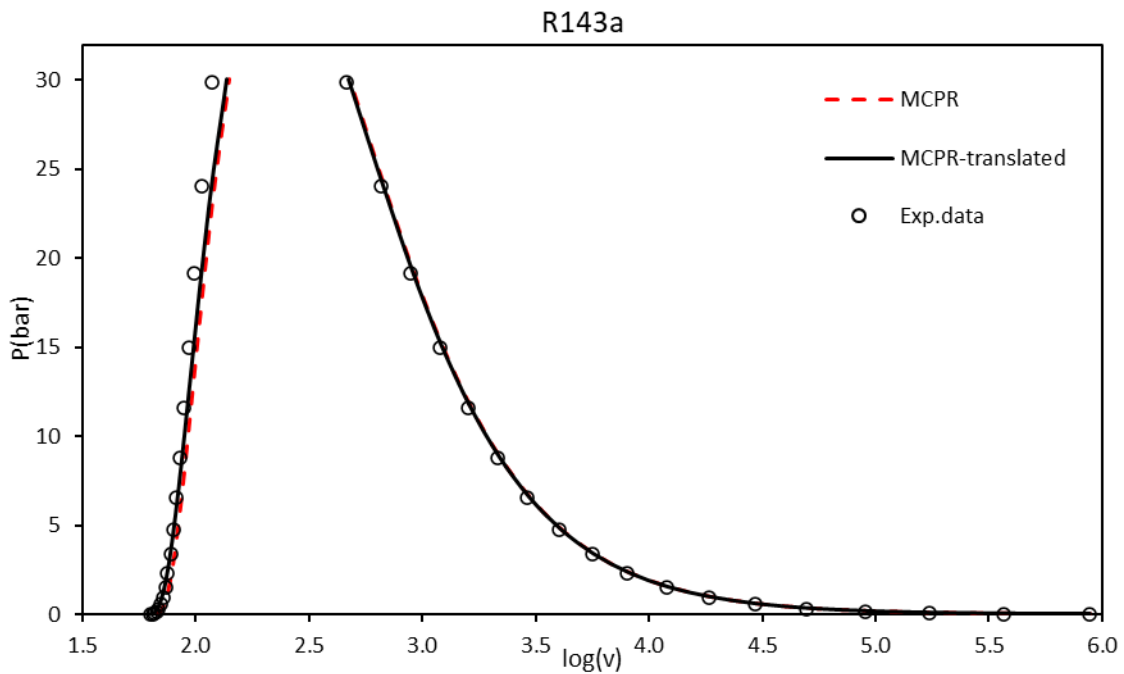
Σχήμα 3.8: Αποτελέσματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το *iC4*.



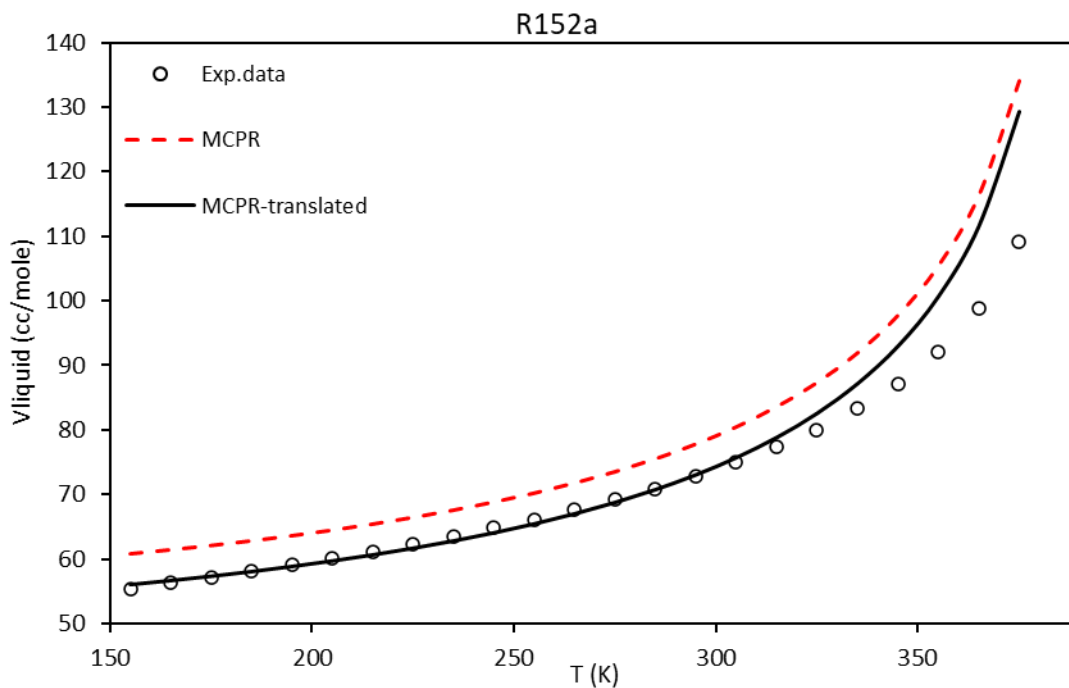
Σχήμα 3.9: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών και γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το *iC4*.



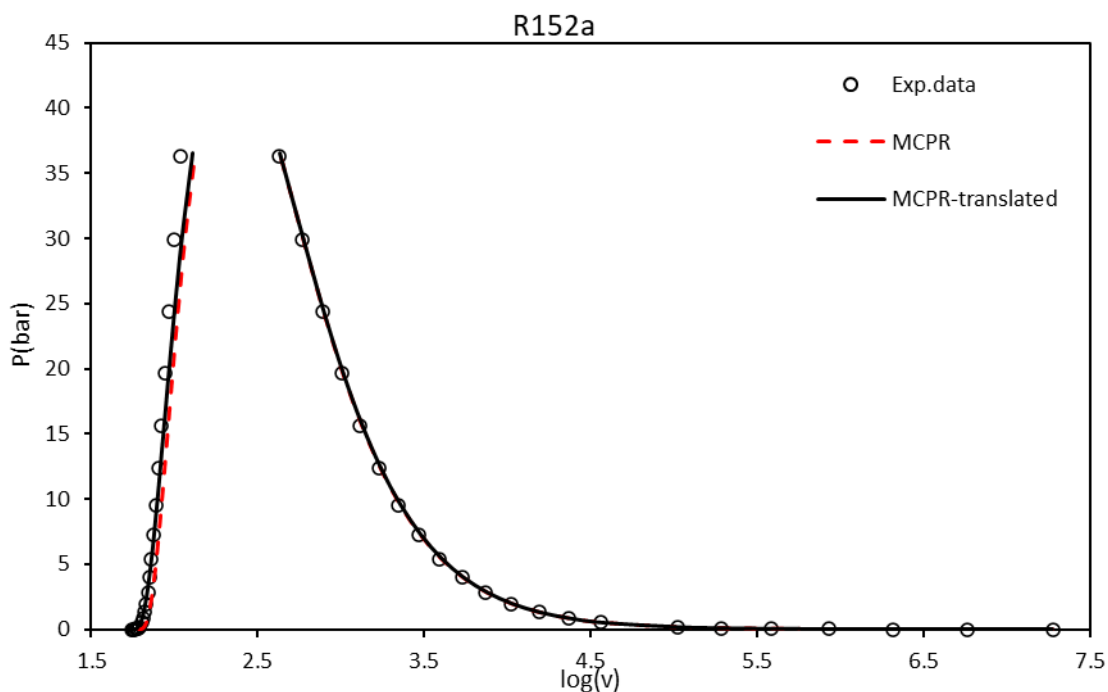
Σχήμα 3.10: Αποτελέσματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το R143a.



Σχήμα 3.11: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών και γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το R143a.



Σχήμα 3.12: Αποτελέσματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το R152a.



Σχήμα 3.13: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών και γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το R152a.



Η προσθήκη της διόρθωσης όγκου επιτυγχάνει σημαντική βελτίωση στον υπολογισμό του γραμμομοριακού όγκου υγρής φάσης. Η βελτίωση αυτή είναι μεγαλύτερη στις περιπτώσεις όπου η MCPR εμφανίζει συνέπεια στο σφάλμα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου υγρής φάσης, δηλαδή υπολογίζει τιμές σταθερά μικρότερες ή σταθερά μεγαλύτερες από τις πειραματικές σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος (συστατικά R143a, R152a). Αυτό συμβαίνει διότι η διόρθωση όγκου c έχει σταθερή τιμή (θετική ή αρνητική) που είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Στις περιπτώσεις των συστατικών που η πρόβλεψη του όγκου δεν είναι σταθερά μικρότερη/μεγαλύτερη της πειραματικής (συστατικό iC4), η προσθήκη της διόρθωσης όγκου οδηγεί σε μικρότερα σφάλματα σε ένα τμήμα του θερμοκρασιακού εύρους των πειραματικών δεδομένων και σε μεγαλύτερα σε κάποιο άλλο. Σε κάθε περίπτωση, επειδή η τιμή της σταθεράς c επιλέχθηκε ώστε να ελαχιστοποιεί τον μέσο όρο των σφαλμάτων, το συνολικό σφάλμα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου υγρής φάσης εμφανίζει μείωση σε όλα τα εξεταζόμενα συστατικά. Η πρόβλεψη του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης ατμώδους φάσης δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβολή με την προσθήκη της διόρθωσης όγκου. Αυτό συμβαίνει διότι η τιμή του γραμμομοριακού όγκου ατμώδους φάσης είναι πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την τιμή της σταθεράς c , οπότε το μέσο σχετικό σφάλμα μεταβάλλεται ελάχιστα.

3.1.6 Υπολογισμός της ενθαλπίας εξάτμισης

Προκειμένου να προβλεφθεί η ενθαλπία εξάτμισης των ψυκτικών, προσδιορίζονται με χρήση του μοντέλου MCPR οι υπολειμματικοί όροι της ενθαλπίας στην κορεσμένη υγρή και στην κορεσμένη ατμώδη κατάσταση και υπολογίζεται η διαφορά στους (εξισώσεις 2.23-2.25). Στον Πίνακα 3.15 παρουσιάζονται τα μέσα σχετικά σφάλματα υπολογισμού της ενθαλπίας εξάτμισης.

Πίνακας 3.15: Σφάλματα υπολογισμού της ενθαλπίας εξάτμισης των καθαρών συστατικών με χρήση του μοντέλου MCPR.

Component	%ARD* ΔH_{vap}
C3	0.76
nC4	1.13
iC4	0.89
R143a	1.72
R125	1.02
R134a	1.29
R32	2.18
DME	1.37
R1234yf	2.29
R152a	1.60
Total Average	1.43

$$(*)\%ARD \Delta H = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|h_{iv,exp,i} - h_{iv,calc,i}|}{h_{iv,exp,i}} 100\% \text{ όπου } N \text{ το πλήθος των πειραματικών σημείων.}$$

Το μοντέλο MCPR επιτυγχάνει επαρκώς χαμηλές τιμές σφαλμάτων στον υπολογισμό της ενθαλπίας εξάτμισης των εξεταζόμενων συστατικών.



3.2 Δυαδικά μίγματα

3.2.1 Βάση δεδομένων δυαδικών μιγμάτων

Η εκτέλεση υπολογισμών για την πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμών-υγρού (ΙΦΑΥ) δυαδικών συστημάτων με το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-MCPRU απαιτεί συλλογή πειραματικών δεδομένων. Στην παρούσα εργασία έχουν συγκεντρωθεί πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ για διάφορα δυαδικά μίγματα των συστατικών που αναφέρθηκαν νωρίτερα. Η πλειοψηφία των δεδομένων αντλήθηκε από τη βάση δεδομένων του NIST [27]. Στον Πίνακα 3.16 παρουσιάζεται η βάση δεδομένων των δυαδικών ψυκτικών μέσων.

Πίνακας 3.16: Βάση δεδομένων ΙΦΑΥ δυαδικών μιγμάτων.

	NDP	Ndy	T range (K)	P range (bar)	X range	Y range	Ref.
R32-C3	98	98	253.15 - 323.15	2.441 - 36.741	0.035-0.910	0.112-0.866	[33]
R32-nC4	160	160	263.15 - 333.15	0.696 - 39.330	0.003-0.993	0.044-0.990	[34-36]
R32-iC4	68	68	260.00 - 321.80	1.323 - 30.770	0.017-0.988	0.102-0.987	[37, 38]
R143a-nC4	112	112	273.15 - 363.15	1.040 - 37.180	0.029-0.981	0.207-0.981	[39, 40]
R143a-iC4	16	16	323.15 - 333.15	6.833 - 28.690	0.047-0.935	0.202-0.951	[41]
R125-C3	101	101	253.15 - 323.15	1.000 - 28.730	0.031-0.903	0.094-0.882	[33]
R125-nC4	54	54	278.15 - 333.15	1.250 - 31.570	0.016-0.969	0.138-0.974	[34, 36]
R125-iC4	34	34	293.15 - 313.15	3.045 - 20.030	0.026-0.981	0.167-0.980	[42]
R125-R143a	12	12	273.00 - 313.00	6.221 - 20.084	0.151-0.759	0.150-0.779	[43]
R134a-C3	42	42	253.15 - 303.15	1.319 - 13.207	0.051-0.886	0.097-0.674	[44, 45]
R134a-nC4	121	121	273.15 - 333.15	1.034 - 17.450	0.017-0.976	0.104-0.965	[36, 39]
R134a-iC4	52	52	293.66 - 323.20	3.067 - 14.330	0.030-0.973	0.131-0.955	[38, 46]
R143a-R134a	42	42	263.15 - 313.15	2.001 - 18.318	0.080-0.921	0.121-0.959	[47]
R1234yf-C3	45	45	253.15 - 293.15	1.506 - 9.121	0.113-0.896	0.148-0.797	[48]
R1234yf-nC4	40	40	283.15 - 323.15	1.481 - 13.024	0.085-0.949	0.365-0.950	[49]
R1234yf-iC4	50	50	283.15 - 323.15	2.222 - 13.108	0.261-0.937	0.430-0.935	[49]
R143a-R1234yf	35	35	283.15 - 323.15	4.365 - 23.107	0.081-0.839	0.116-0.898	[50]
DME-nC4	66	66	282.96 - 328.01	1.474 - 12.850	0.022-0.975	0.067-0.982	[51, 52]
DME-iC4	55	55	280.12 - 320.15	2.019 - 10.604	0.033-0.985	0.075-0.985	[53]
R32-R143a	55	55	263.15 - 323.15	4.501 - 31.500	0.093-0.959	0.128-0.963	[54]
R32-R134a	148	148	258.15 - 350.15	1.639 - 48.770	0.034-0.982	0.053-0.995	[55-57]
R32-R125	94	94	265.15 - 323.15	5.170 - 31.400	0.072-0.973	0.100-0.974	[41, 58, 59]
R32-R1234yf	45	45	283.15 - 323.15	4.374 - 31.380	0.081-0.809	0.165-0.875	[60]
R125-R134a	75	75	263.15 - 363.15	2.013 - 39.200	0.045-0.938	0.073-0.951	[56, 61]
R32-DME	122	122	258.15 - 363.21	1.529 - 55.060	0.018-0.955	0.044-0.973	[62-64]
R143a-DME	54	54	313.15-363.15	8.840 - 42.330	0.015-0.939	0.023-0.958	[65]
R134a-DME	48	48	293.18 - 358.15	4.876 - 28.613	0.013-0.914	0.013-0.929	[66]
R125-DME	104	104	258.15 - 363.15	1.521 - 38.970	0.030-0.954	0.042-0.987	[67, 68]
R1234yf-R134a	43	43	278.17 - 333.17	3.505 - 17.398	0.052-0.976	0.060-0.973	[69]
R125-R1234yf	79	79	263.15 - 323.15	2.218 - 25.360	0.082-0.959	0.127-0.977	[70, 71]
R32-R152a	58	58	283.15 - 323.15	3.734 - 30.910	0.102-0.927	0.194-0.955	[72, 73]
R1234yf-R152a	50	50	283.15 - 323.15	3.748 - 13.248	0.092-0.929	0.108-0.926	[74]
R134a-R152a	19	19	255.00 - 298.00	1.306 - 6.622	0.315-0.978	0.323-0.979	[75]



Στον ανωτέρω Πίνακα αναγράφονται το πλήθος των πειραματικών τιμών πιέσεων (Ndp), το πλήθος των πειραματικών τιμών γραμμομοριακών κλασμάτων αέριας φάσης (Ndy) και τα εύρη θερμοκρασιών (T-range), πιέσεων (P-range), γραμμομοριακών κλασμάτων υγρής (x-range) και αέριας (γ-range) φάσης των πειραματικών δεδομένων κάθε μίγματος.

3.2.2 Υπολογισμός παραμέτρων αλληλεπίδρασης UNIFAC

Με στόχο την πρόβλεψη της ΙΦΑΥ των δυαδικών μιγμάτων με το μοντέλο UMR-MCPRU, τα εξεταζόμενα συστατικά περιγράφονται με ομάδες της UNIFAC. Το μοντέλο πρόρρησης συντελεστή ενεργότητας UNIFAC διαχωρίζει τα συστατικά σε λειτουργικές ομάδες (groups) βάσει τις μοριακής δομής τους, ώστε να υπολογίσει τον συντελεστή ενεργότητας. Κάθε ομάδα χαρακτηρίζεται από τις παραμέτρους όγκου (R) και επιφάνειας (Q). Το εγχειρίδιο της UNIFAC [76] περιλαμβάνει ένα πλήθος ομάδων και τις αντίστοιχες παραμέτρους αλληλεπίδρασης. Ωστόσο, καθώς στο εγχειρίδιο της UNIFAC δεν περιλαμβάνονται οι ομάδες που απαρτίζουν τα ψυκτικά, απαιτείται η δημιουργία νέων ομάδων. Σε προηγούμενη διπλωματική εργασία που υλοποιήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ [77], ο χωρισμός των μορίων σε ομάδες πραγματοποιήθηκε όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.17. Στις περιπτώσεις των ομάδων CH, CH₂, CH₃, CF₃ και CH₃O, οι παράμετροι R και Q περιέχονταν στο εγχειρίδιο της UNIFAC και χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς ως έχουν. Στις περιπτώσεις των groups CF₂ και C = CH₂, οι παράμετροι R και Q του εγχειριδίου χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των παραμέτρων R και Q των νέων ομάδων. Οι τιμές των παραμέτρων R και Q που προκύπτουν για κάθε ομάδα καταγράφονται στον Πίνακα 3.18:

Πίνακας 3.17: Ομάδες της UNIFAC.

Κύρια Ομάδα	Υποομάδες
CH ₂	CH, CH ₂ , CH ₃
CF	CH ₂ F
CF ₂	CHF ₂
CF ₃	CF ₃
CH ₂ F ₂	CH ₂ F ₂
CH ₂ O	CH ₃ O
CF = CH ₂	CF = CH ₂

Πίνακας 3.18: Παράμετροι όγκου (R) και επιφάνειας (Q) των ομάδων UNIFAC.

Ομάδα	R	Q
CH	0.4469	0.2280
CH ₂	0.6744	0.5400
CH ₃	0.9011	0.8480
CF ₃	1.4060	1.3800
CH ₂ F	1.0699	1.0000
CHF ₂	1.2379	1.1480
CH ₂ F ₂	1.4654	1.4600
CF = CH ₂	1.5128	1.4480
CH ₂ O	1.1450	1.0880



Στη συνέχεια, για την πραγματοποίηση υπολογισμών που αφορούν στα μίγματα πρέπει να υπολογιστούν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων της UNIFAC. Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης $A_{nm}, A_{mn}, B_{nm}, B_{mn}, C_{nm}, C_{mn}$ είναι αυτές που εμφανίζονται στην εξίσωση 2.39. Υπολογίζονται ανάμεσα στις ομάδες UNIFAC, n και m , μέσω προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα ΙΦΑΥ δυαδικών μιγμάτων. Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι αυτά που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.16 και η αντικειμενική συνάρτηση ελαχιστοποίησης που χρησιμοποιήθηκε κατά την προσαρμογή είναι η εξής:

$$F = \sum_i^N \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} 100 \quad (3.3)$$

Λόγω του περιορισμένου θερμοκρασιακού εύρους των πειραματικών δεδομένων, παραλήφθηκαν οι όροι C_{nm}, C_{mn} και η προσαρμογή έγινε με χρήση των τεσσάρων παραμέτρων αλληλεπίδρασης A_{nm}, A_{mn}, B_{nm} και B_{mn} .

Στον Πίνακα 3.19 παρουσιάζονται τα δυαδικά μίγματα που εξετάστηκαν και οι ομάδες UNIFAC που περιέχουν. Στον Πίνακα 3.20 παρουσιάζονται τα δυαδικά μίγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων. Σε κάθε κελί που βρίσκεται κάτω από την κύρια διαγώνιο του πίνακα αναγράφονται τα μίγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην προσαρμογή των παραμέτρων του ζεύγους ομάδων που καθορίζεται από τη θέση του κελιού στον Πίνακα. Η παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων $CF = CH_2 - CH_2O$ δεν υπολογίστηκε επειδή δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα.



Πίνακας 3.19: Διαδικτά μίγματα και ομάδες UNIFAC που περιέχουν.

	Διαδικτά Μίγματα	Ομάδες
1	R32-C3	CH ₂ , CH ₂ F ₂
2	R32-nC4	CH ₂ , CH ₂ F ₂
3	R32-iC4	CH ₂ , CH ₂ F ₂
4	R143a-nC4	CH ₂ , CF ₃
5	R143a-iC4	CH ₂ , CF ₃
6	R125-C3	CH ₂ , CF ₂ , CF ₃
7	R125-nC4	CH ₂ , CF ₂ , CF ₃
8	R125-iC4	CH ₂ , CF ₂ , CF ₃
9	R125-R143a	CH ₂ , CF ₂ , CF ₃
10	R134a-C3	CH ₂ , CF, CF ₃
11	R134a-nC4	CH ₂ , CF, CF ₃
12	R134a-iC4	CH ₂ , CF, CF ₃
13	R143a-R134a	CH ₂ , CF, CF ₃
14	R1234yf-C3	CH ₂ , CF ₃ , CF = CH ₂
15	R1234yf-nC4	CH ₂ , CF ₃ , CF = CH ₂
16	R1234yf-iC4	CH ₂ , CF ₃ , CF = CH ₂
17	R143a-R1234yf	CH ₂ , CF ₃ , CF = CH ₂
18	DME-nC4	CH ₂ , CH ₂ O
19	DME-iC4	CH ₂ , CH ₂ O
20	R32-R143a	CH ₂ , CF ₃ , CH ₂ F ₂
21	R32-R134a	CF, CF ₃ , CH ₂ F ₂
22	R32-R125	CF ₂ , CF ₃ , CH ₂ F ₂
23	R32-R1234yf	CF ₃ , CH ₂ F ₂ , CF = CH ₂
24	R125-R134a	CF, CF ₂ , CF ₃
25	R32-DME	CH ₂ , CH ₂ F ₂ , CH ₂ O
26	R143a-DME	CH ₂ , CF ₃ , CH ₂ O
27	R134a-DME	CH ₂ , CF, CF ₃ , CH ₂ O
28	R125-DME	CH ₂ , CF ₂ , CF ₃ , CH ₂ O
29	R1234yf-R134a	CF, CF ₃ , CF = CH ₂
30	R125-R1234yf	CF ₂ , CF ₃ , CF = CH ₂
31	R32-R152a	CH ₂ , CF ₂ , CH ₂ F ₂
32	R1234yf-R152a	CH ₂ , CF ₂ , CF ₃ , CF = CH ₂
33	R134a-R152a	CH ₂ , CF, CF ₂ , CF ₃



Πίνακας 3.20: Μέθοδος υπολογισμού των παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων της UNIFAC.

Ομάδα	CH ₂	CH ₂ F ₂	CF	CF ₂	CF ₃	CF = CH ₂	CH ₂ O
CH ₂	0						
CH ₂ F ₂	1,2,3	0					
CF	4-9, 10-13, 24, 33	21	0				
CF ₂	4-9, 10-13, 24, 33	22, 31	4-9, 10-13, 24, 33	0			
CF ₃	4-9, 10-13, 24, 33	20	4-9, 10-13, 24, 33	4-9, 10-13, 24, 33	0		
CF = CH ₂	14-17	23	29, 30,32	29, 30,32	14-17	0	
CH ₂ O	18,19	25	27	28	26	-	0

Οι τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.21.

Πίνακας 3.21: Υπολογισμένες τιμές παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων UNIFAC.

Ομάδα n	Ομάδα m	A _{nm} (K)	B _{nm} (-)	A _{mn} (K)	B _{mn} (-)
CH ₂	CH ₂ F ₂	276.37	-0.0513	56.21	-0.8488
	CF	-99.65	0.6936	90.15	-2.5386
	CF ₂	-151.85	1.0658	-43.45	-0.6061
	CF ₃	228.57	0.3067	126.18	-0.4402
	CF = CH ₂	-98.98	-0.0867	204.78	-0.0099
	CH ₂ O	202.06	-0.3958	9.68	-0.5818
CH ₂ F ₂	CF	-178.76	-1.4957	247.84	0.8343
	CF ₂	-290.82	0.1521	94.60	-1.2209
	CF ₃	46.54	-0.8505	-13.65	0.6535
	CF = CH ₂	44.93	-0.3103	331.93	-0.9935
	CH ₂ O	-77.22	0.1177	-39.62	0.0874
CF	CF ₂	-85.19	0.5536	121.50	-0.4585
	CF ₃	299.51	-1.6131	-199.45	-0.6218
	CF = CH ₂	65.85	0.7783	-54.45	-1.6972
	CH ₂ O	40.62	-0.5667	-303.33	-0.1709
CF ₂	CF ₃	147.10	-0.9617	-345.01	2.0898
	CF = CH ₂	-57.99	1.3371	2000	0.0000
	CH ₂ O	134.19	-0.9631	-560.27	2.8276
CF ₃	CF = CH ₂	355.40	2.7033	13.36	-2.0546
	CH ₂ O	167.69	0.4519	-114.94	0.2175

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.21, στην περίπτωση του ζεύγους CF=CH₂ - CF₂ οι παράμετροι αλληλεπίδρασης έχουν τις τιμές A_{nm} = 2000K και B_{nm} = 0. Οι τιμές αυτές αποδόθηκαν διότι κατά την διαδικασία υπολογισμού διαπιστώθηκε πως επηρεάζουν ελάχιστα την πρόβλεψη της ΙΦΑΥ των μιγμάτων 29, 30 και 32.



Τα αποτελέσματα του UMR-MCPRU συγκρίνονται με τα αποτελέσματα του REFPROP, το οποίο περιλαμβάνεται στον εμπορικό προσομοιωτή Aspen Hysys[®] V11 και χρησιμοποιείται ευρέως στη μελέτη των ιδιοτήτων των ψυκτικών μέσων. Στους υπολογισμούς παρέχονται ως δεδομένα η θερμοκρασία και η γραμμομοριακή σύσταση της υγρής φάσης στην ισορροπία, ενώ υπολογίζονται η πίεση και η γραμμομοριακή σύσταση της ατμώδους φάσης. Πρόκειται επομένως για υπολογισμούς Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας (Bubble Point Pressure). Στον Πίνακα 3.22 δίνονται το μέσο σχετικό σφάλμα στον υπολογισμό της πίεσης (%ARD P) και το μέσο σφάλμα στον υπολογισμό της γραμμομοριακής σύστασης αέριας φάσης (AADy) που προκύπτουν με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP στην πρόβλεψη της ΙΦΑΥ των μελετούμενων δυαδικών μιγμάτων.

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών σε συνδυασμό με τη μέθοδο προσαρμογής των παραμέτρων αλληλεπίδρασης της UNIFAC που ακολουθήθηκε παρουσιάζονται αναλυτικότερα στο Παράρτημα Δ.



Πίνακας 3.22: Σφάλματα υπολογισμού της πίεσης και της γραμμομοριακής σύστασης ατμώδους φάσης στην ΙΦΑΥ δυαδικών μιγμάτων ψυκτικών με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP.

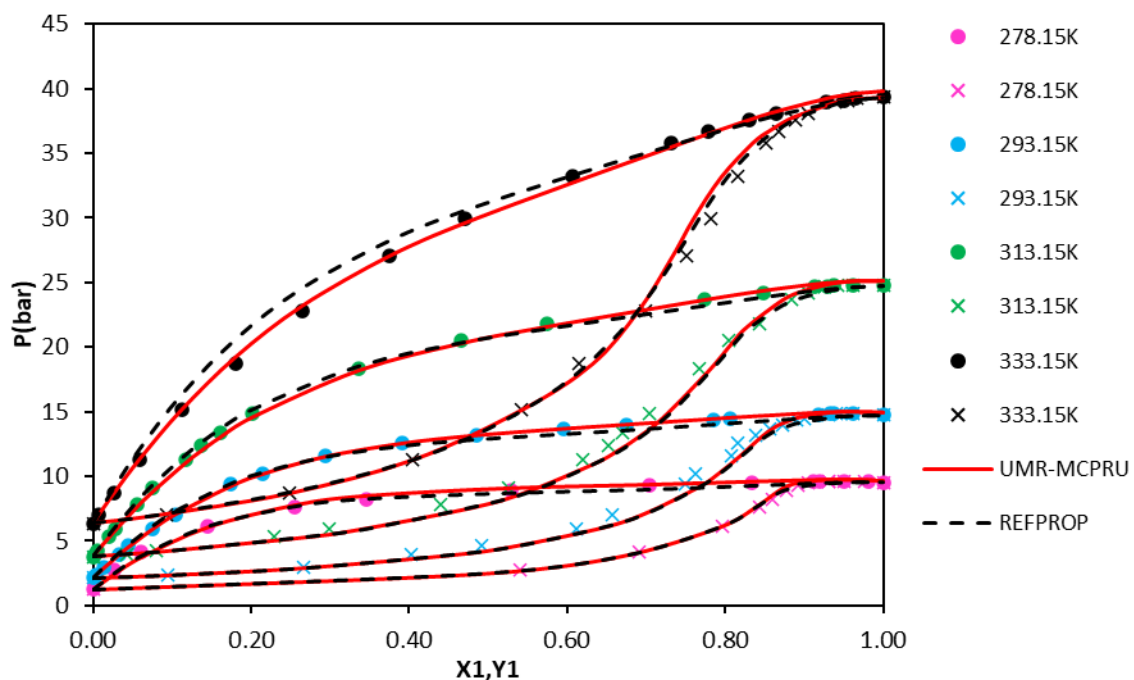
	%ARD* P		AADy*		N
	UMR-MCPRU	REFPROP	UMR-MCPRU	REFPROP	
R32-C3	1.17	1.52	1.23	1.49	98
R32-nC4	1.62	2.20	1.12	1.61	160
R32-iC4	2.49	6.94	1.96	3.26	68
R143a-nC4	2.51	0.92	1.36	1.56	112
R143a-iC4	0.69	1.84	1.45	1.35	16
R125-C3	1.56	1.16	0.77	0.86	101
R125-nC4	1.48	1.57	0.89	1.14	54
R125-iC4	2.25	1.00	1.42	0.67	34
R125-R143a	6.88	2.74	1.01	0.47	12
R134a-C3	1.14	0.03	0.78	0.47	42
R134a-nC4	1.25	1.33	1.52	1.42	121
R134a-iC4	2.53	1.19	0.82	0.62	52
R143a-R134a	0.80	0.46	0.76	0.67	42
R1234yf-C3	0.87	7.82	0.68	2.53	45
R1234yf-nC4	1.65	1.93	1.32	0.87	40
R1234yf-iC4	0.71	0.20	0.73	0.37	50
R143a-R1234yf	0.36	0.20	0.36	0.31	35
DME-nC4	0.80	0.97	1.38	1.30	66
DME-iC4	0.18	0.25	0.18	0.21	55
R32-R143a	0.43	0.50	0.61	0.61	55
R32-R134a	1.64	2.42	2.18	2.42	148
R32-R125	3.15	0.54	1.21	0.73	94
R32-R1234yf	0.45	1.31	0.49	1.14	45
R125-R134a	0.78	1.10	1.13	0.93	75
R32-DME	0.48	0.41	0.76	0.90	122
R143a-DME	0.29	0.45	0.57	0.51	54
R134a-DME	0.43	0.86	0.31	0.34	48
R125-DME	0.68	3.84	1.47	1.91	104
R1234yf-R134a	0.24	0.45	0.14	0.21	43
R125-R1234yf	3.63	0.15	0.93	0.14	79
R32-R152a	3.02	1.41	1.31	0.52	58
R1234yf-R152a	4.93	0.16	1.81	0.23	50
R134a-R152a	3.67	1.08	1.95	0.48	19
Overall	1.57	1.55	0.99	1.15	2197

(*)%ARD P = $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|P_{exp,i} - P_{calc,i}|}{P_{exp,i}} 100\%$, $AADy = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_{exp,i} - y_{calc,i}| \cdot 100$, όπου N το πλήθος των πειραματικών σημείων.



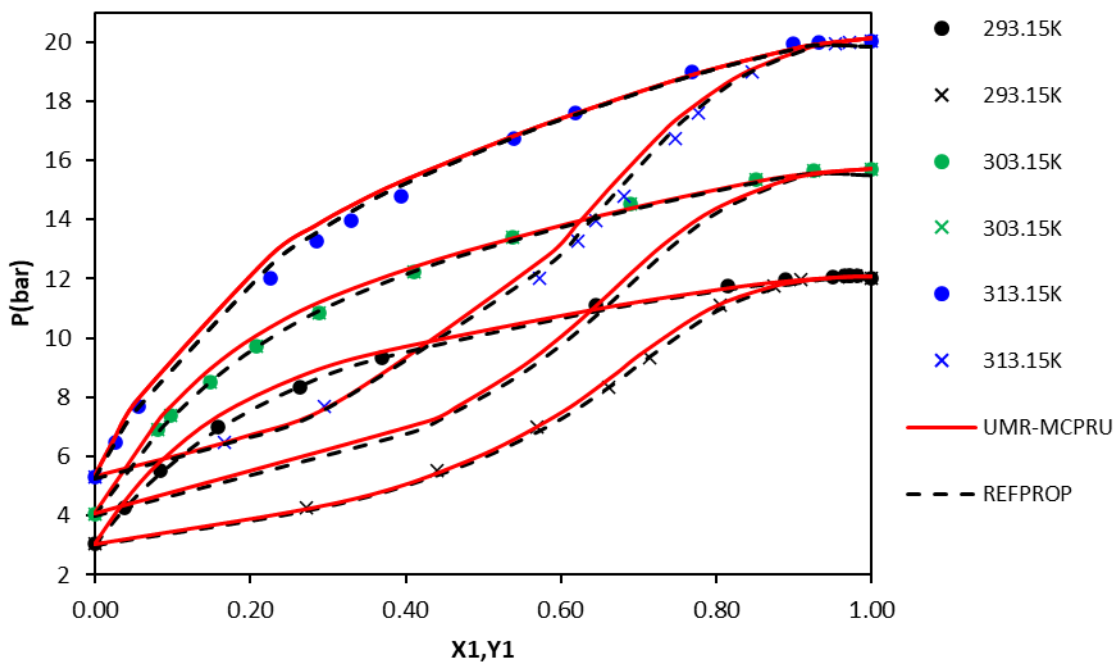
Λαμβάνοντας υπόψη τα σφάλματα υπολογισμού που αναγράφονται στον Πίνακα 3.22, γίνεται αντιληπτό πως και τα δύο εξεταζόμενα θερμοδυναμικά μοντέλα είναι αποτελεσματικά στην πρόβλεψη της ΙΦΑΥ των δυαδικών μιγμάτων. Συνολικά, Το UMR-MCPRU δε φαίνεται να παρουσιάζει σημαντικές διαφορές συγκριτικά με το REFPROP. Τα δύο μοντέλα εμφανίζουν παραπλήσιο συνολικό μέσο σχετικό σφάλμα υπολογισμού πίεσης σημείου φυσαλίδας (1.55% το UMR-MCPRU και 1.55% το REFPROP). Το ίδιο συμβαίνει και με το σφάλμα υπολογισμού της γραμμομοριακής σύστασης ατμών φάσης (0.99% και 1.15% αντίστοιχα), με το UMR-MCPRU να είναι ελάχιστα ακριβέστερο.

Για την πλήρη αξιολόγηση των μοντέλων δεν επαρκεί μόνο η ποσοτική σύγκριση των σφαλμάτων, αλλά θα πρέπει να συνεκτιμηθεί κατά πόσο μπορούν να προβλέψουν ποιοτικά τη συμπεριφορά των μιγμάτων στην ΙΦΑΥ. Ενδεικτικά ακολουθούν τα διαγράμματα ΙΦΑΥ για κάποια από τα δυαδικά μίγματα που εξετάζονται. Στα διαγράμματα απεικονίζονται τα αποτελέσματα που δίνουν τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP. Περισσότερα διαγράμματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ε.



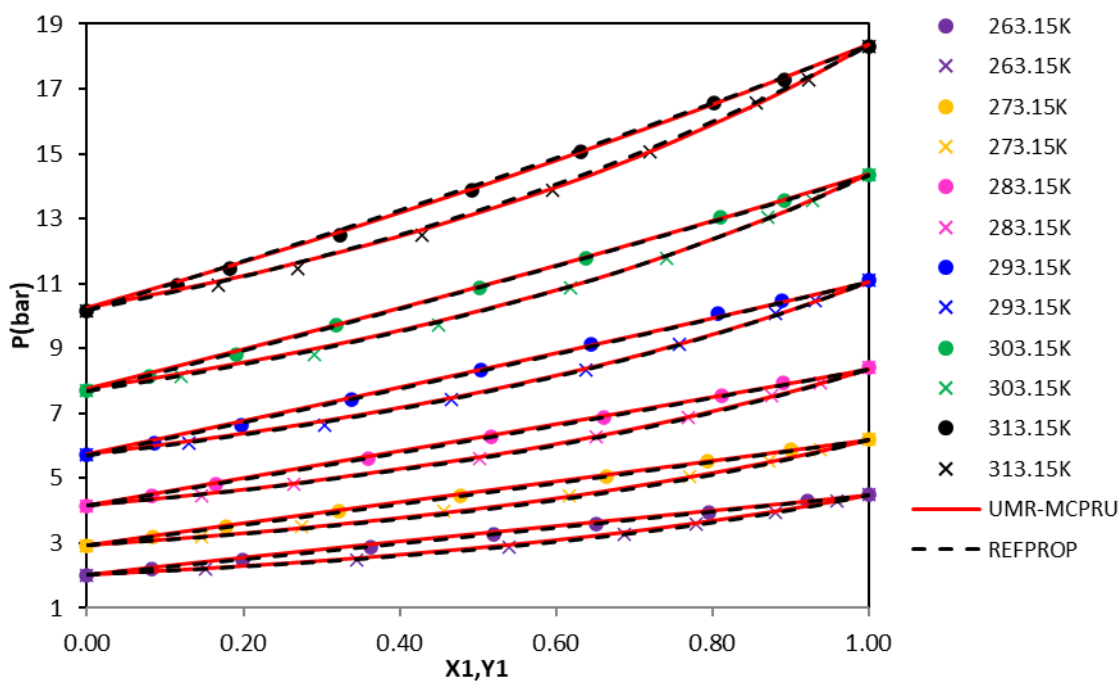
Σχήμα 3.14: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R32(1)/nC4(2).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.14 το μίγμα των R32 και nC4 εμφανίζει θετικές αποκλίσεις από το νόμο Raoult και συγκεκριμένα εμφανίζει αζεότροπο μεγίστου όταν η γραμμομοριακή σύσταση του R32 προσεγγίζει τη μονάδα. Τα δύο μοντέλα περιγράφουν με ακρίβεια την ΙΦΑΥ του μίγματος, με το μοντέλο UMR-MCPRU να ακολουθεί καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα στην υψηλότερη θερμοκρασία των 333.15K. Παρόμοια είναι η συμπεριφορά των μοντέλων και στις περιπτώσεις των μιγμάτων R32(1)/C3(2) και R32(1)/iC4(2), των οποίων τα διαγράμματα ισοροπίας φάσεων παρουσιάζονται στα Σχήματα Δ.1 και Δ.2 του Παραρτήματος Δ.



Σχήμα 3.15: : Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R125(1)/iC4(2).

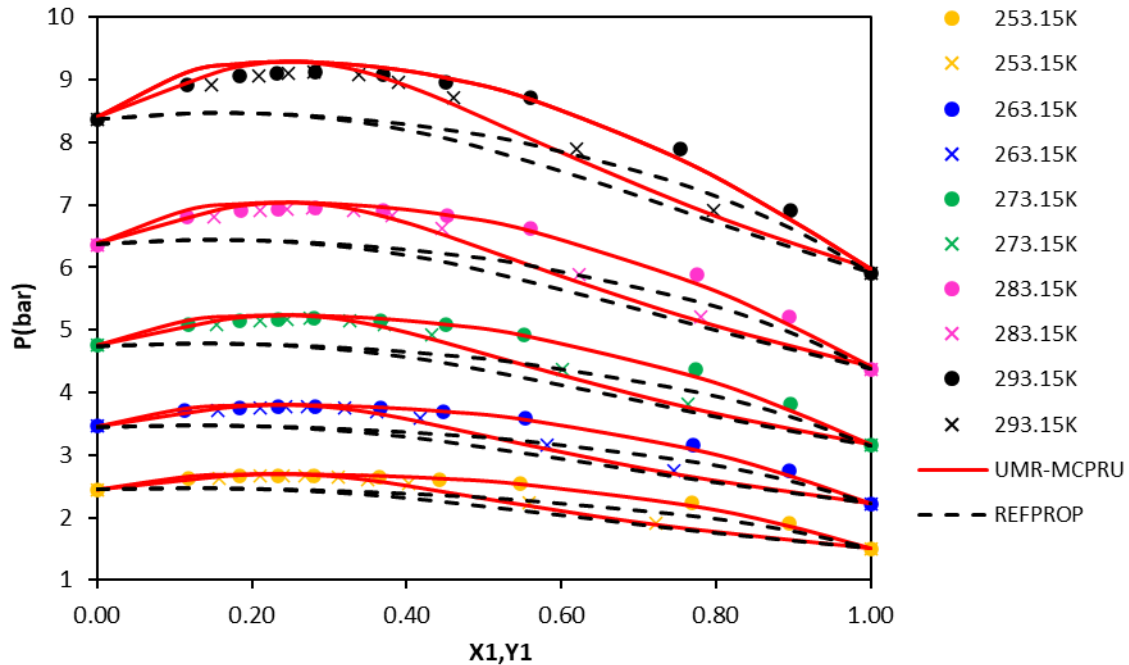
Το μίγμα των R125 και iC4 παρουσιάζει αζεότροπο μεγίστου κοντά στη σύσταση του καθαρού R125. Τα μοντέλα προβλέπουν επιτυχώς τη συμπεριφορά του μίγματος στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος, με το μοντέλο REFPROP να επιτυγχάνει λίγο καλύτερα αποτελέσματα στην υψηλότερη θερμοκρασία των 313.15K.



Σχήμα 3.16: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R143a(1)/R134a(2).

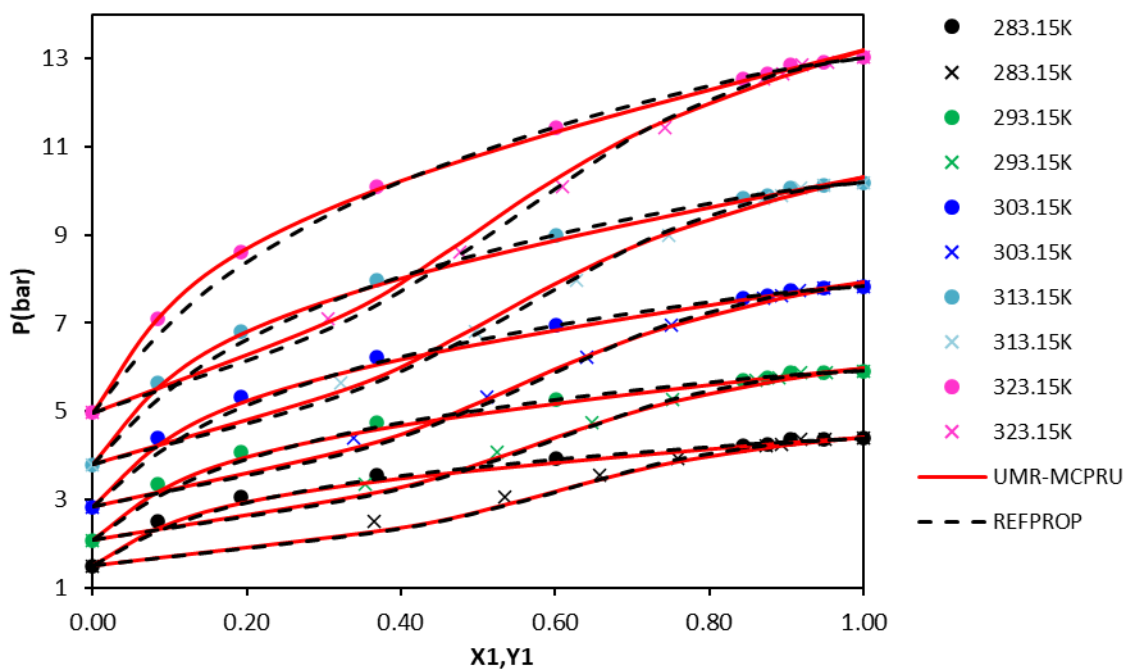


Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.16, το μίγμα των συστατικών R143a και R134a είναι ζεοτροπικό και εμφανίζει αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο Raoult. Τα μοντέλα προβλέπουν εξίσου καλά τη συμπεριφορά του μίγματος στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος.



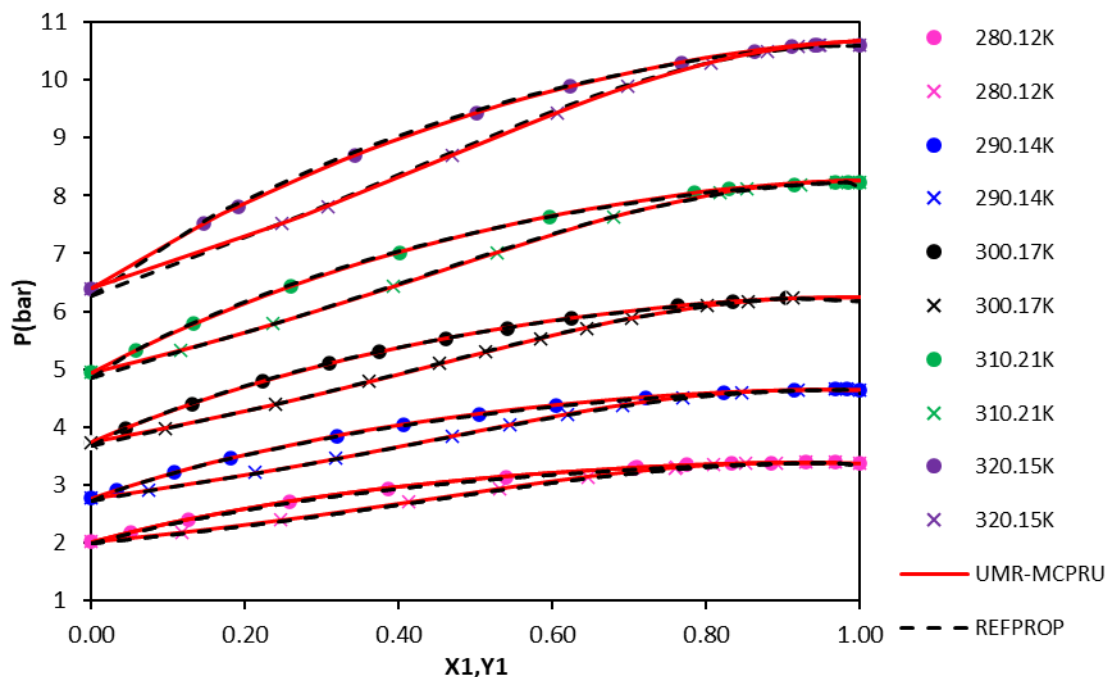
Σχήμα 3.17: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R1234yf(1)/C3(2).

Το σύστημα των συστατικών R1234yf και C3 εμφανίζει αζεότροπο μεγίστου όταν η γραμμομοριακή σύσταση του R1234yf προσεγγίζει το 0.23. Το μοντέλο UMR-MCPRU περιγράφει με ικανοποιητική ακρίβεια την ΙΦΑΥ του μίγματος. Το μοντέλο REFPROP δεν προβλέπει επιτυχώς τη συμπεριφορά του συγκεκριμένου μίγματος, διότι υποτιμά συστηματικά την πίεση.



Σχήμα 3.18: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R1234yf(1)/nC4(2).

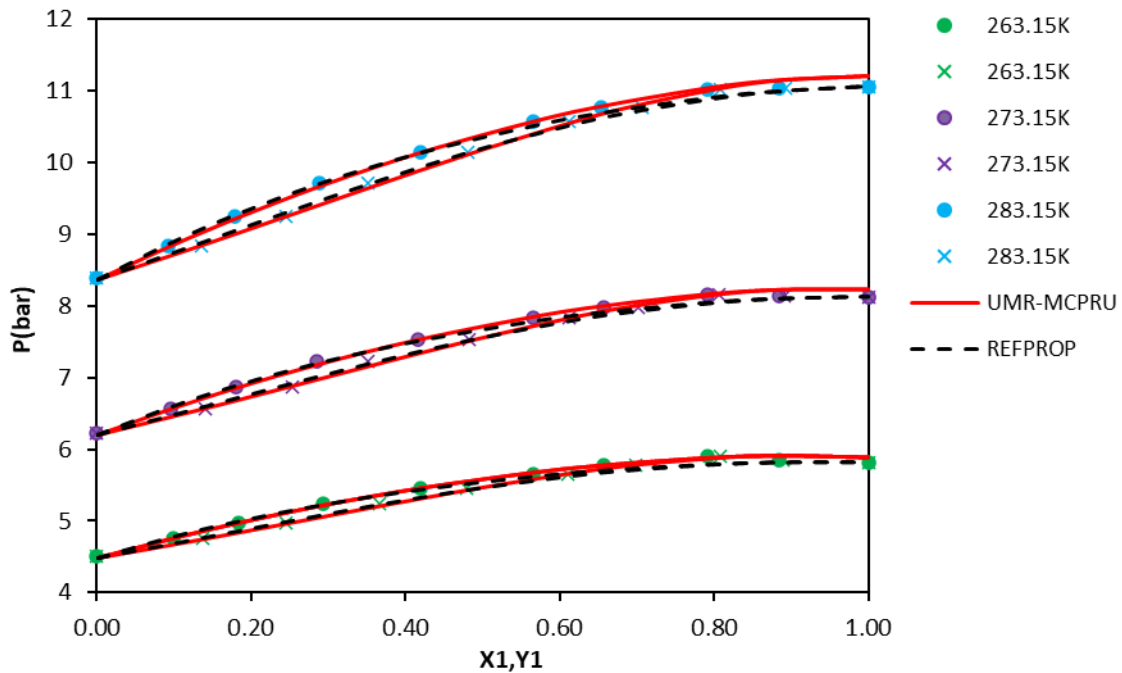
Το μίγμα των R1234yf και nC4 εμφανίζει αζεότροπο μεγίστου όταν η σύσταση προσεγγίζει το καθαρό R1234yf. Τα δύο μοντέλα επιτυγχάνουν πολύ καλά αποτελέσματα στην περιγραφή της ΙΦΑΥ, με το REFPROP να υποτιμά ελάχιστα την πίεση στη θερμοκρασία των 323.15K.



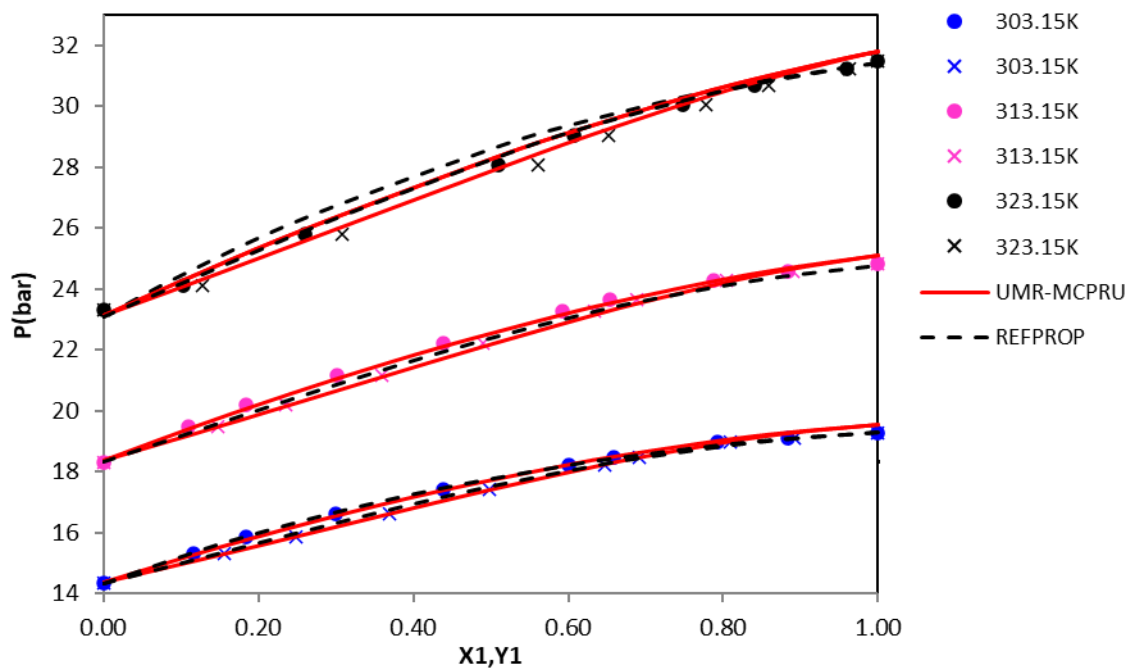
Σχήμα 3.19: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα DME(1)/iC4(2).



Το μίγμα των DME και iC4 παρουσιάζει αζεότροπο μεγίστου, όταν προσεγγίζεται η σύσταση του καθαρού DME. Τα δύο μοντέλα δίνουν εξίσου ακριβή αποτελέσματα.



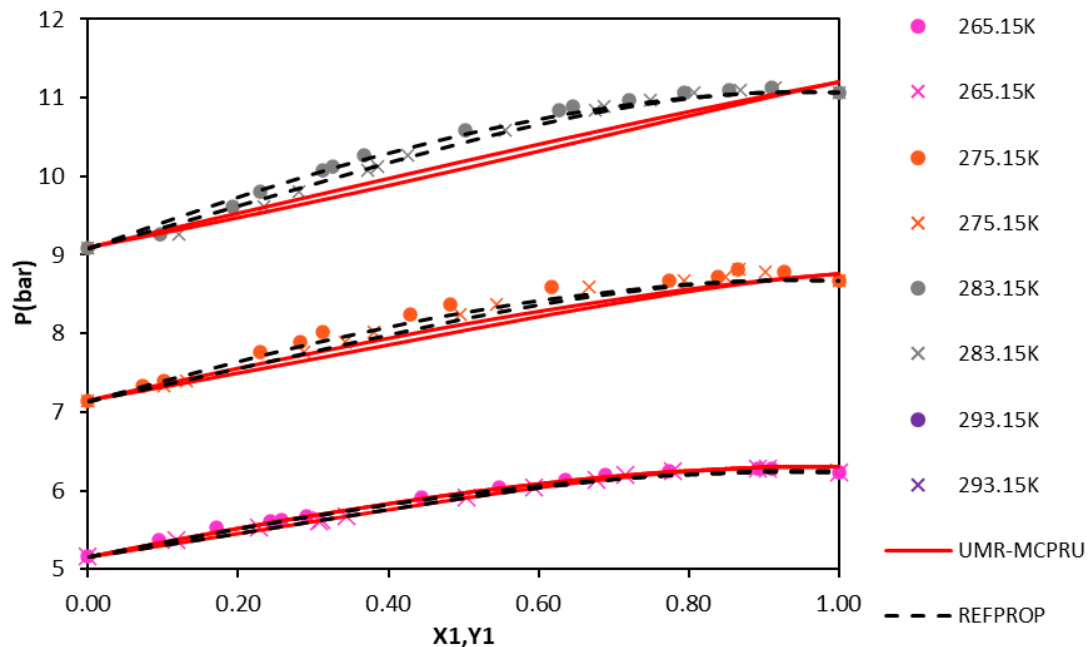
Σχήμα 3.20: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R32(1)/R143a(2) σε χαμηλές πιέσεις.



Σχήμα 3.21: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R32(1)/R143a(2) σε υψηλές πιέσεις.

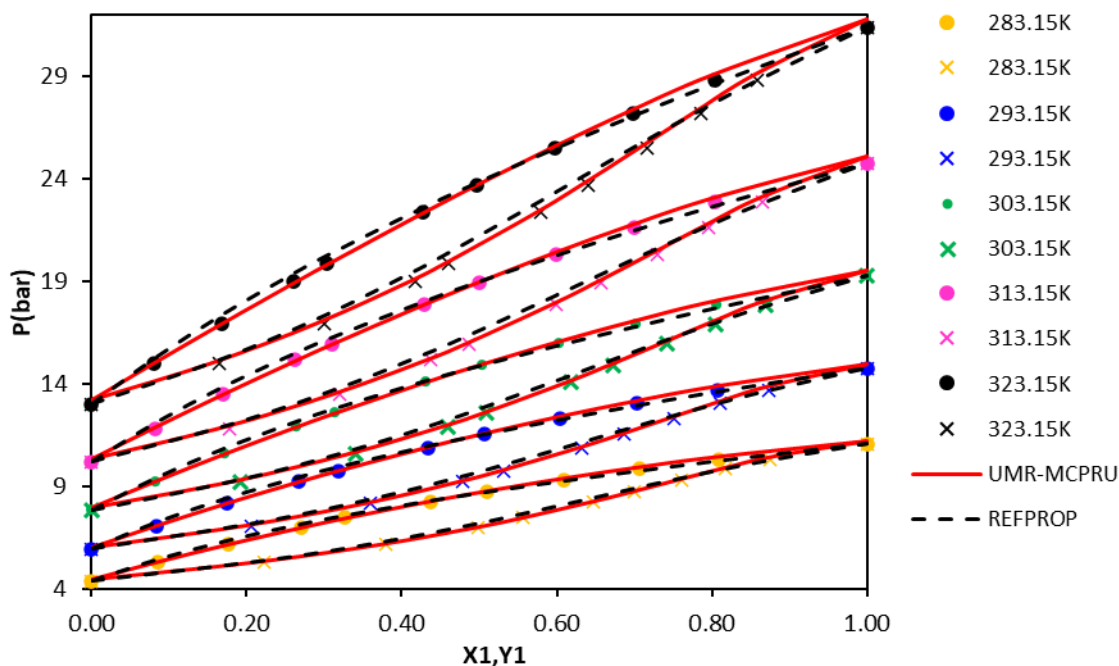


Όπως φαίνεται στα Σχήματα 3.20 και 3.21, το μίγμα των R32 και R143a παρουσιάζει θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult. Σε χαμηλές θερμοκρασίες όπως αυτές του πρώτου διαγράμματος το μίγμα εμφανίζει αζεότροπο μεγίστου σε υψηλή γραμμομοριακή σύσταση του R32. Το μοντέλο UMR-MCPRU επιτυγχάνει καλύτερα αποτελέσματα στις υψηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με το REFPROP.



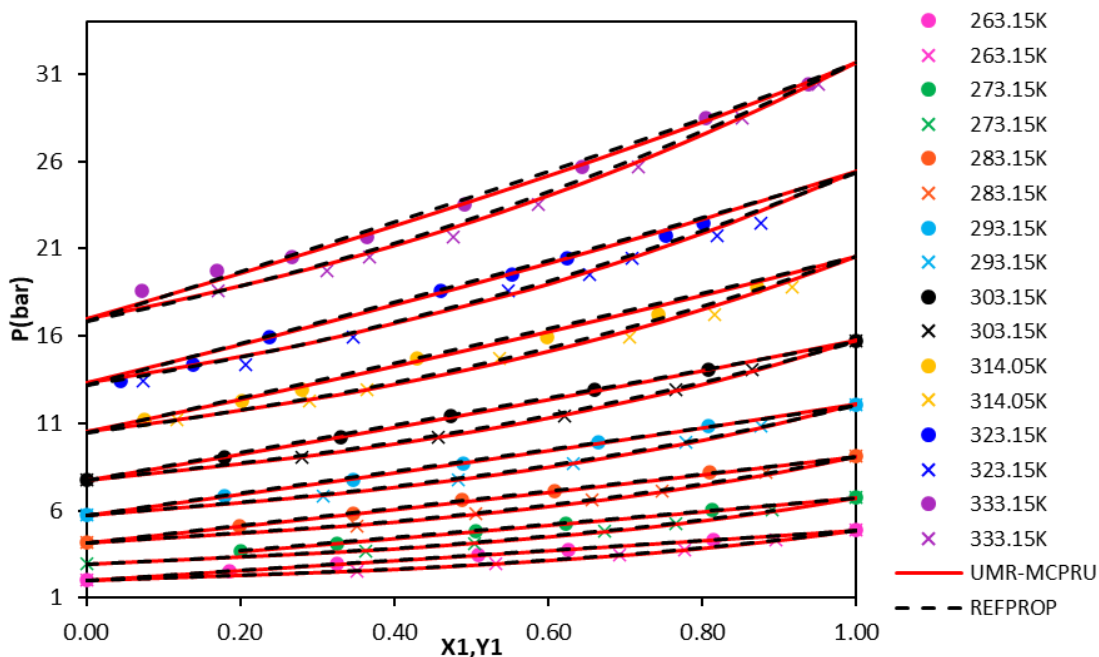
Σχήμα 3.22: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R32(1)/R125(2).

Το μίγμα των R32 και R125, του οποίου η ΙΦΑΥ απεικονίζεται στο Σχήμα 3.22, παρουσιάζει αζεότροπο μεγίστου κοντά στην περιοχή του καθαρού R32. Το μοντέλο REFPROP επιτυγχάνει με ακρίβεια την πρόβλεψη του αζεοτρόπου στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Το UMR-MCPRU αδυνατεί να προβλέψει την εμφάνιση του αζεοτρόπου στο συγκεκριμένο μίγμα, οδηγώντας σε υποεκτίμηση της πίεσης καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.



Σχήμα 3.23: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R32(1)/R1234yf(2).

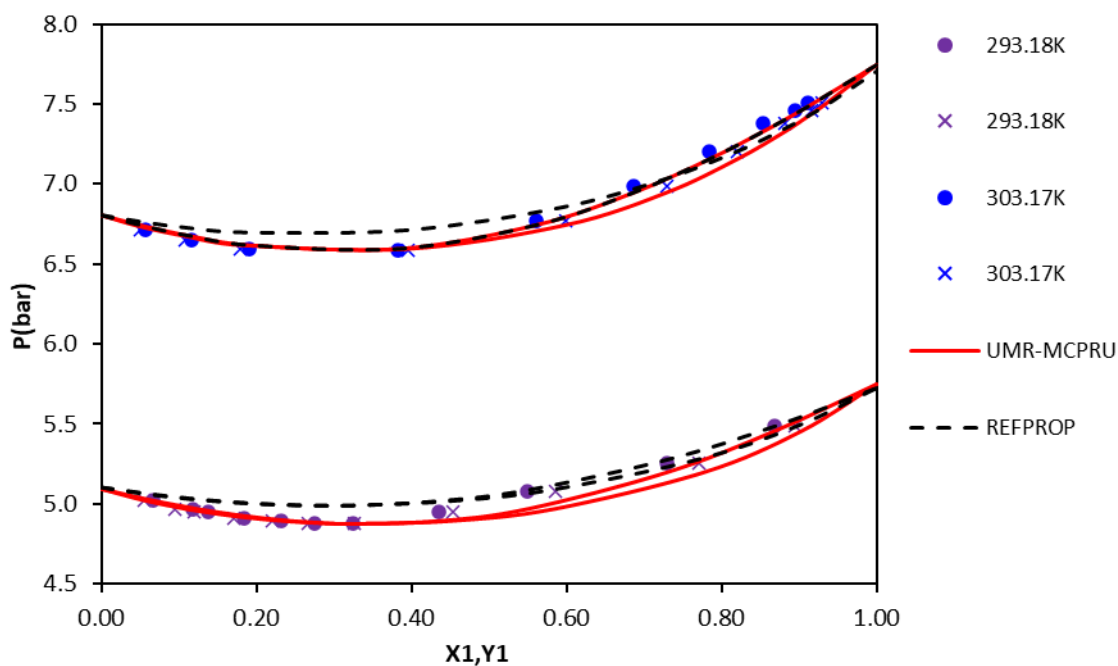
Σύμφωνα με το Σχήμα 3.23 το μίγμα των συστατικών R32 και R1234yf είναι ζεοτροπικό, με θετικές αποκλίσεις από το νόμο Raoult. Τα μοντέλα προβλέπουν εξίσου επιτυχώς την ΙΦΑΥ του μίγματος σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ το μοντέλο REFPROP δίνει ελάχιστα υψηλότερα σφάλματα στις θερμοκρασίες των 313.15 και 323.15K.



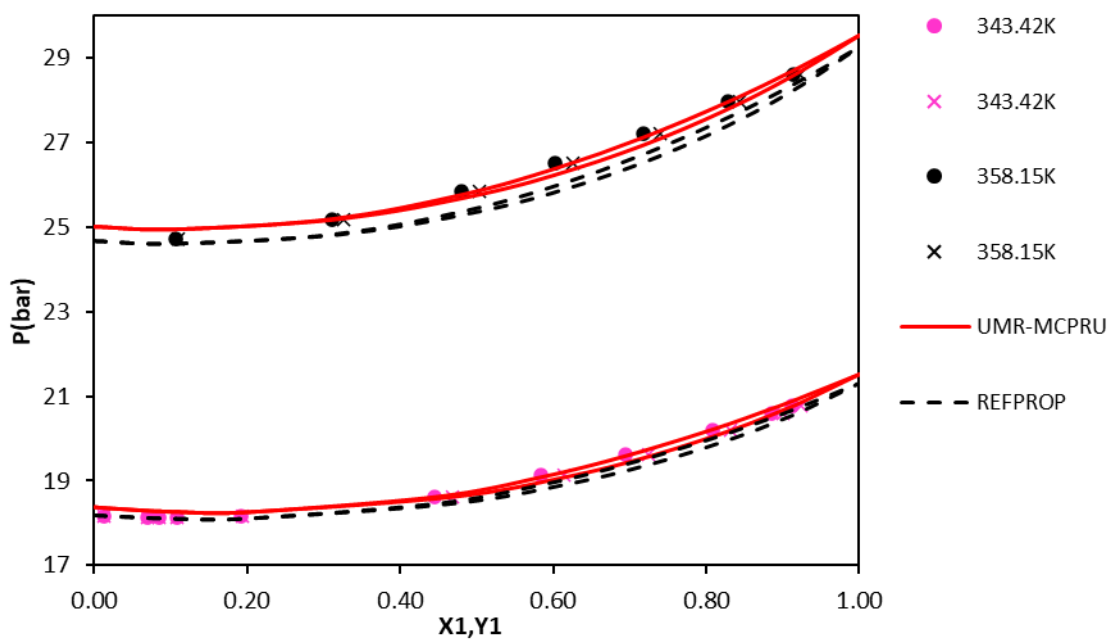
Σχήμα 3.24: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R125(1)/R134a(2).



Το μίγμα των R125 και R134a, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.24, παρουσιάζει αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο Raoult. Τα εξεταζόμενα μοντέλα περιγράφουν εξίσου καλά τη συμπεριφορά του μίγματος στην ΙΦΑΥ.



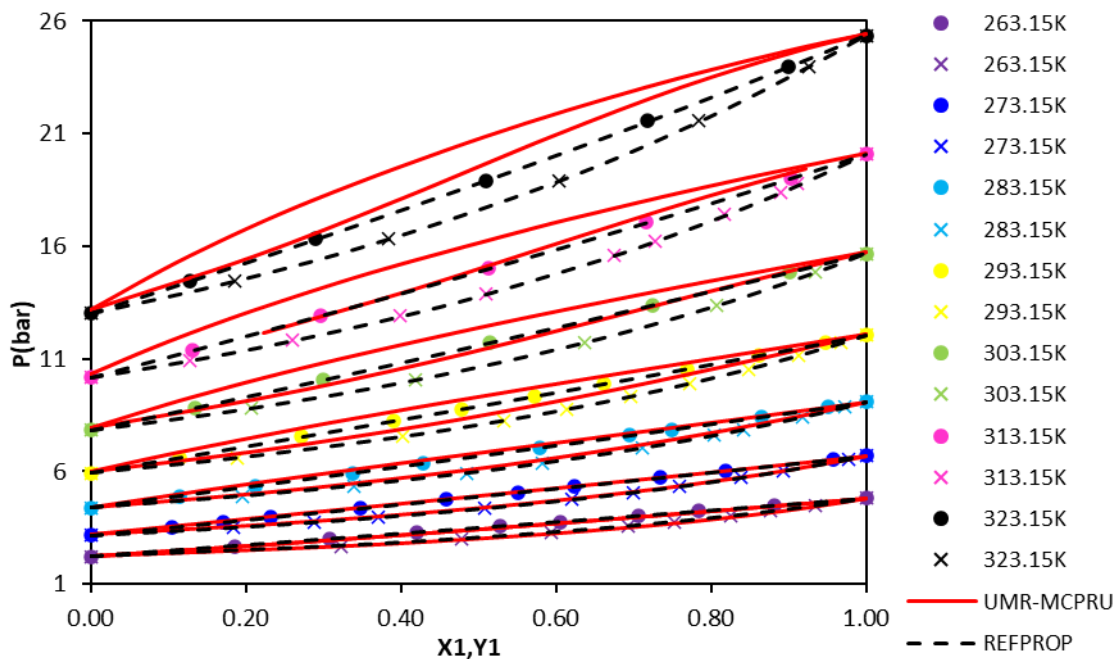
Σχήμα 3.25: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R134a(1)/DME(2) σε χαμηλές πιέσεις.



Σχήμα 3.26: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R134a(1)/DME(2) σε υψηλές πιέσεις.



Το δυαδικό μίγμα των R134a και DME παρουσιάζει έντονα αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο Raoult και συγκεκριμένα εμφανίζει αζεότροπο ελαχίστου. Τα μοντέλα UMR-MCPRU περιγράφουν ικανοποιητικά τη συμπεριφορά του αζεοτροπικού συστήματος, με το UMR-MCPRU να επιτυγχάνει ακριβέστερα αποτελέσματα. Το REFPROP υπερεκτιμά ελάχιστα την πίεση στις χαμηλές θερμοκρασίες του Σχήματος 3.25 και την υποεκτιμά ελάχιστα στις υψηλές θερμοκρασίες του Σχήματος 3.26.



Σχήμα 3.27: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R125(1)/R1234yf(2).

Το μίγμα των R125 και R1234yf είναι ζεοτροπικό με θετικές αποκλίσεις από το νόμο Raoult. Τα δύο μοντέλα περιγράφουν εξίσου καλά την ΙΦΑΥ στις χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ το REFPROP είναι ακριβέστερο στις υψηλότερες θερμοκρασίες όπου το UMR-MCPRU υπερεκτιμά συστηματικά την πίεση.

Τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP φαίνεται πως μπορούν να περιγράψουν εξίσου ικανοποιητικά τη συμπεριφορά των δυαδικών συστημάτων των ψυκτικών μέσων. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες η πρόβλεψη της ΙΦΑΥ είναι πολύ ακριβής. Όπως αναμένεται, τα σφάλματα των μοντέλων αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς προσεγγίζεται το κρίσιμο σημείο. Στην πλειοψηφία των μιγμάτων προβλέπεται επιτυχώς το είδος της ισορροπίας φάσεων σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος.



3.3 Τριαδικά μίγματα

3.3.1 Βάση δεδομένων τριαδικών μιγμάτων

Μετά την ολοκλήρωση των υπολογισμών σε μίγματα δύο συστατικών, εξετάζεται η αποτελεσματικότητα του μοντέλου UMR-MCPRU στην πρόβλεψη της ΙΦΑΥ πολυσυστατικών μιγμάτων. Οι υπολογισμοί που αφορούν τα πολυσυστατικά μίγματα βασίζονται στις παραμέτρους αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν μέσω προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα δυαδικών μιγμάτων. Για τον σκοπό αυτό δημιουργήθηκε μια βάση δεδομένων ισορροπίας φάσεων ατμών-υγρού τριαδικών μιγμάτων τα οποία αποτελούνται από τα εξεταζόμενα καθαρά συστατικά. Η βάση δεδομένων παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.23, όπου NDP το πλήθος των πειραματικών τιμών πιέσεων, NDy το πλήθος των πειραματικών τιμών γραμμομοριακών κλασμάτων αέριας φάσης, T-range και P-range τα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων και x-range, y-range τα εύρη των γραμμομοριακών κλασμάτων υγρής και αέριας φάσης των πειραματικών δεδομένων κάθε μίγματος.

Πίνακας 3.23: Βάση δεδομένων τριαδικών μιγμάτων.

	NDP	NDy	T-range (K)	P-range (bar)	X-range	Y-range	Ref.
R134a-R1234yf-iC4	45	45	283.15-323.15	4.602-14.357	0.0512-0.6752	0.0726-0.6666	[78]
R32-R125-R143a	5	-	279.98-319.98	9.000-25.630	0.3316-0.3356	-	[79]
R32-R125-R134a	49	29	205.19-361.56	0.2596-47.680	0.0669-0.6089	0.0608-0.7009	[80, 81]
R32-R152a-R1234yf	30	30	283.15-323.15	5.002-23.099	0.1087-0.7524	0.0961-0.7274	[73]
R1234yf-R32-R125	40	40	273.15-313.15	5.204-23.561	0.0780-0.7730	0.0600-0.8320	[82]
R32-R125-C3	37	37	263.15-323.15	6.695-35.436	0.0738-0.7303	0.0729-0.7144	[83]
C3-iC4-R32	17	17	260-290	2.665-12.374	0.0328-0.5350	0.6838-0.0942	[37]
R125-R143a-R134a	13	13	204.56-363.76	0.1675-39.630	0.1565-0.6841	0.1627-0.6684	[84]



3.3.2 Πρόβλεψη της ΙΦΑΥ τριαδικών μιγμάτων

Οι υπολογισμοί που πραγματοποιούνται στα τριαδικά μίγματα είναι και πάλι υπολογισμοί Σημείου φυσαλίδας, όπως στα δυαδικά. Προκειμένου να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα του μοντέλου UMR-MCPRU, οι υπολογισμοί εκτελούνται και με το μοντέλο REFPROP. Τα σφάλματα υπολογισμού της πίεσης και των γραμμομοριακών συστάσεων αέριας φάσης στην ισορροπία καταγράφονται στον Πίνακα 3.24:

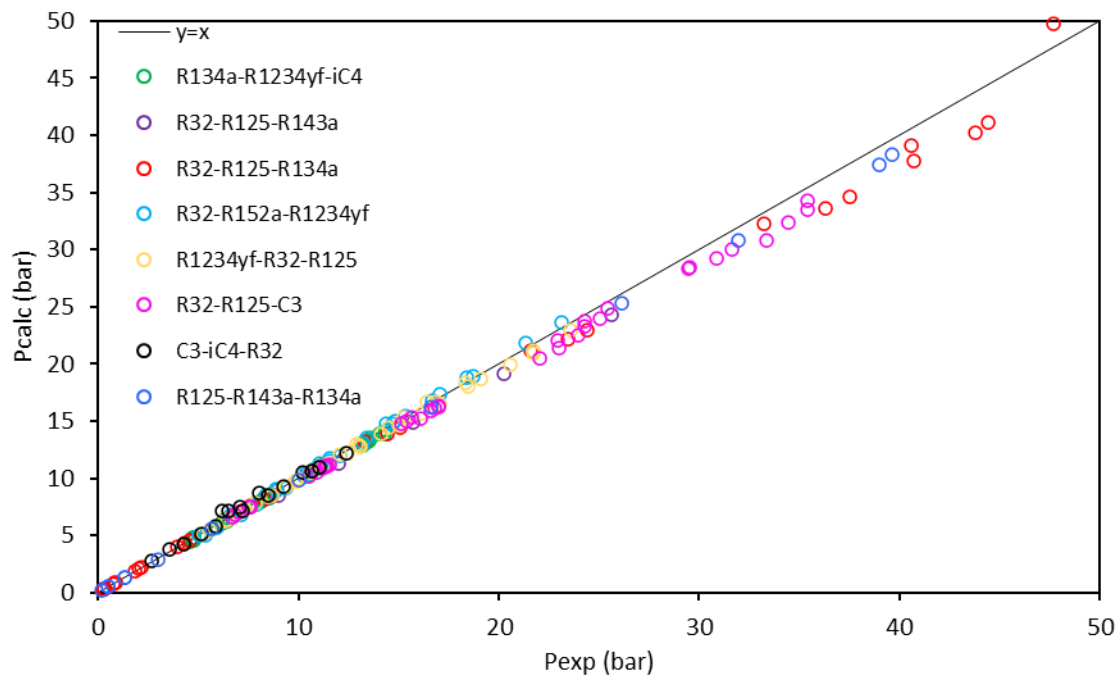
Πίνακας 3.24: Σφάλματα υπολογισμού της πίεσης και των γραμμομοριακών συστάσεων ατμώδους φάσης στην ΙΦΑΥ των τριαδικών μιγμάτων με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP.

	%ARD* P		AADy ₁ *		AADy ₂ *		AADy ₃ *		N
	UMR-MCPRU	REFPROP	UMR-MCPRU	REFPROP	UMR-MCPRU	REFPROP	UMR-MCPRU	REFPROP	
R134a-R1234yf-iC4	1.13	0.98	0.66	0.68	2.03	1.70	2.45	1.68	45
R32-R125-R143a	5.63	0.42	-	-	-	-	-	-	5
R32-R125-R134a	4.10	0.54	2.80	0.27	1.25	0.10	2.56	0.25	48
R32-R152a-R1234yf	1.58	0.57	2.53	0.47	1.18	0.39	1.40	0.45	30
R1234yf-R32-R125	1.43	0.75	0.83	0.53	0.96	0.67	0.60	0.44	40
R32-R125-C3	3.46	1.12	0.95	1.37	1.99	1.18	5.89	1.94	37
C3-iC4-R32	4.39	6.27	2.86	4.14	2.77	2.65	5.63	6.70	17
R125-R143a-R134a	1.94	0.53	0.89	0.61	0.85	0.29	0.78	0.40	13
Overall**	2.60	1.16	1.46	0.94	1.59	0.94	2.97	1.41	236

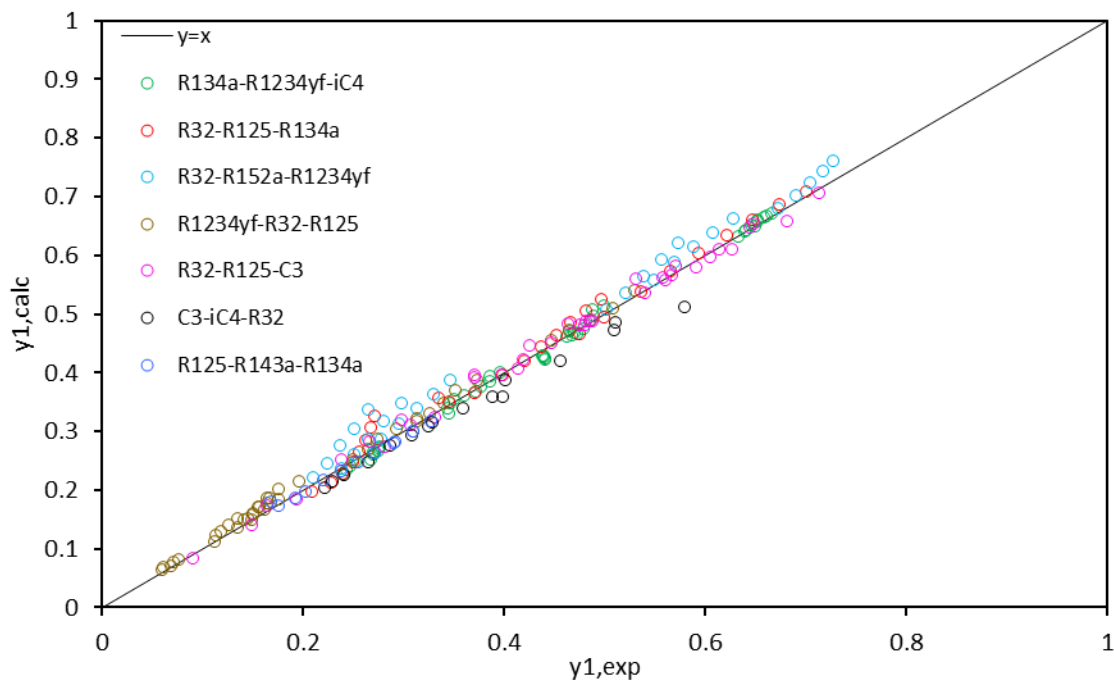
$$(*)\%ARD P = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|P_{exp,i} - P_{calc,i}|}{P_{exp,i}} 100\%, \quad AADy = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_{exp,i} - y_{calc,i}| \cdot 100, \quad \text{όπου } N \text{ το πλήθος των πειραματικών σημείων.}$$

Σύμφωνα με τα σφάλματα υπολογισμού που καταγράφονται στον Πίνακα 3.24, τα δύο μοντέλα μπορούν να περιγράψουν επιτυχώς την ΙΦΑΥ των τριαδικών μιγμάτων που εξετάζονται. Το UMR-MCPRU επιτυγχάνει συνολικό μέσο σχετικό σφάλμα υπολογισμού πίεσης σημείου φυσαλίδας ίσο με 2.60%. Το REFPROP εμφανίζει λίγο μικρότερα σφάλματα υπολογισμού πίεσης σημείου φυσαλίδας στα τριαδικά μίγματα, με το συνολικό μέσο σχετικό σφάλμα υπολογισμού να προκύπτει ίσο με 1.16%. Με αντίστοιχο τρόπο συμπεριφέρονται τα μοντέλα και στην πρόβλεψη των γραμμομοριακών συστάσεων ατμώδους φάσης. Φαίνεται πως το REFPROP υπερτερεί στην περίπτωση των πολυσυστατικών μιγμάτων. Θα πρέπει ωστόσο να συνεκτιμηθεί και η πολυπλοκότητα των δύο μοντέλων. Το REFPROP απαιτεί συγκριτικά πιο σύνθετους υπολογισμούς και χρησιμοποιεί διαφορετικές εξισώσεις η κάθε μία εκ των οποίων περιλαμβάνει μεγάλο αριθμό παραμέτρων που προσαρμόζονται σε πειραματικά δεδομένα. Συγκριτικά, το UMR-MCPRU είναι μαθηματικά απλούστερο και ικανοποιητικά ακριβές στην πρόβλεψη της ΙΦΑΥ των τριαδικών μιγμάτων.

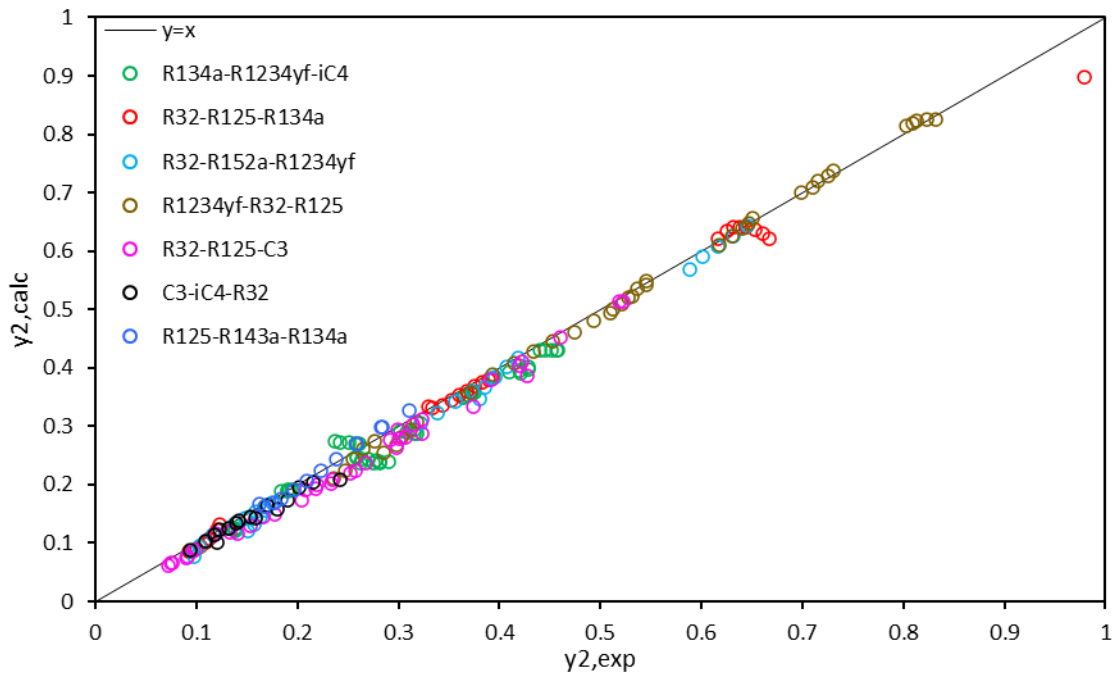
Με σκοπό την καλύτερη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, κατασκευάζονται τα διαγράμματα $P_{calc} - P_{exp}$ και $y_{calc} - y_{exp}$ για το σύνολο των μελετώμενων τριαδικών συστημάτων.



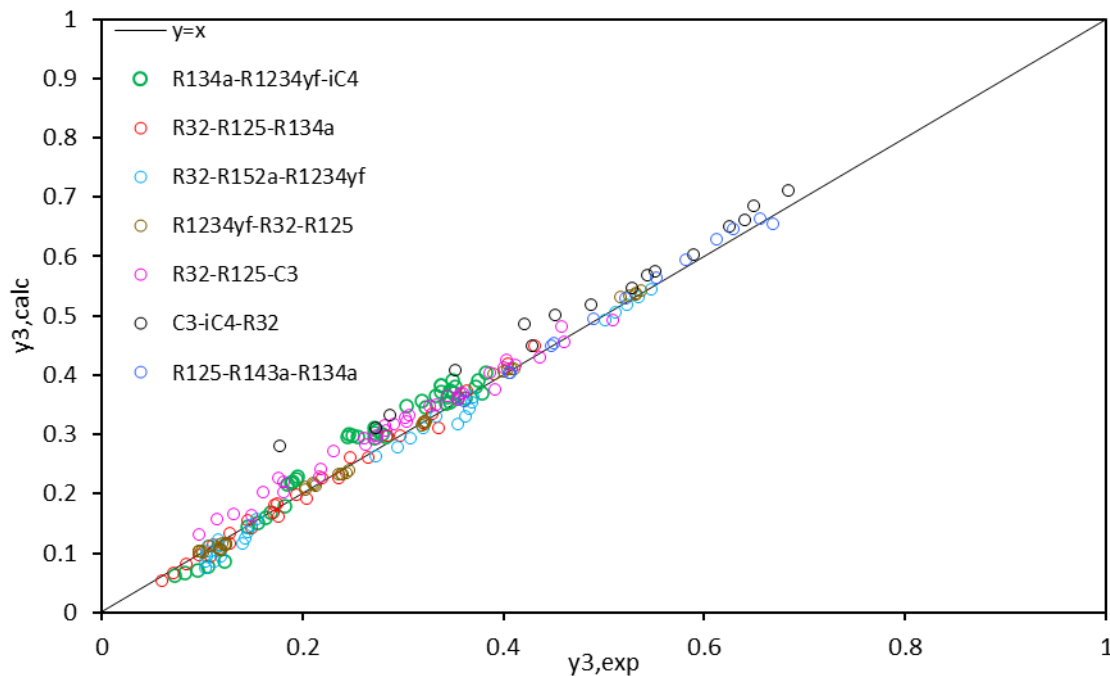
Σχήμα 3.28: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές πίεσης των τριαδικών μιγμάτων με το μοντέλο UMR-MCPRU σε διάφορες θερμοκρασίες.



Σχήμα 3.29: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές σύστασης ατμών φάσης του συστατικού 1 των τριαδικών μιγμάτων με το μοντέλο UMR-MCPRU σε διάφορες θερμοκρασίες.



Σχήμα 3.30: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές σύστασης ατμώδους φάσης του συστατικού 2 των τριαδικών μιγμάτων με το μοντέλο UMR-MCPRU σε διάφορες θερμοκρασίες.



Σχήμα 3.31: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές σύστασης ατμώδους φάσης του συστατικού 3 των τριαδικών μιγμάτων με το μοντέλο UMR-MCPRU σε διάφορες θερμοκρασίες.



Όπως φαίνεται στο διάγραμμα $P_{exp} - P_{calc}$ η κατανομή των σημείων είναι κοντά στη διαγώνιο χωρίς να παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις. Επιτυγχάνεται μεγάλη ακρίβεια πρόβλεψης της ΙΦΑΥ στις χαμηλές τιμές πιέσεων (έως 20bar), ενώ οι αποκλίσεις αυξάνονται καθώς αυξάνεται η πίεση. Παρατηρείται ότι κοντά στο κρίσιμο σημείο το UMR-MCPRU παρουσιάζει μικρή τάση υποεκτίμησης της πίεσης στις περιπτώσεις των μιγμάτων R32-R125-C3, R32-R125-R134a και R125-R143a-R134a. Στα διαγράμματα $y_{exp} - y_{calc}$ παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά με τα σημεία να κατανέμονται κοντά στη διαγώνιο χωρίς να εμφανίζουν τάση για συστηματική κατανομή πάνω ή κάτω από τη διαγώνιο $y=x$.

4 Προσομοίωση

Μετά την ολοκλήρωση των υπολογισμών σε καθαρά συστατικά, σε δυαδικά και σε τριαδικά μίγματα ακολουθεί προσομοίωση ψυκτικών κύκλων με συμπίεση ατμών. Η προσομοίωση ψυκτικού κύκλου στοχεύει στην ολοκληρωμένη αξιολόγηση του μοντέλου UMR-MCPRU σε συνθήκες πραγματικής εφαρμογής σε συστήματα ψύξης.

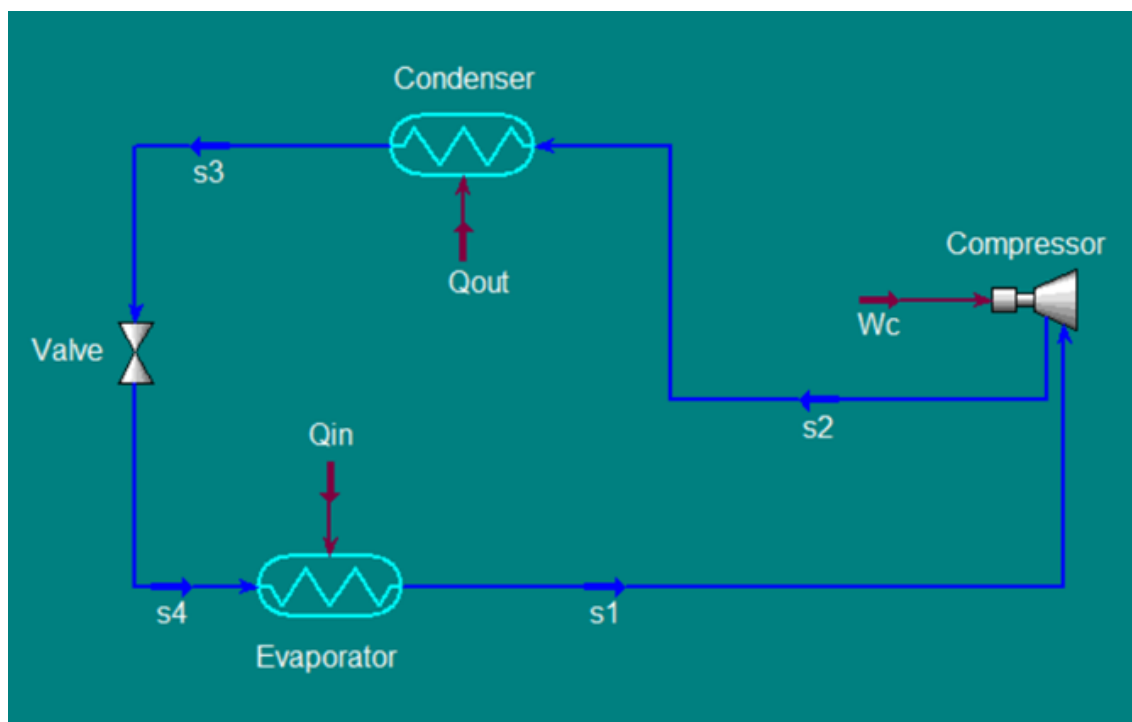
Για την προσομοίωση επιλέχθηκαν τρία καθαρά ψυκτικά μέσα (τα R134a, R32 και R1234yf), δύο δυαδικά μίγματα (τα R410A και R32/iC4) και το τριαδικό R404A. Το R134a επιλέχθηκε διότι είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο ψυκτικό σε πολλές εφαρμογές ψύξης και κλιματισμού κτιρίων, ενώ χρησιμοποιούνταν ευρέως μέχρι πρότινος στα κλιματιστικά αυτοκινήτων. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.2 το R134a έχει τιμή GWP=1430, γεγονός που το καθιστά περιβαλλοντικά φιλικότερο από τα ψυκτικά προηγούμενης γενιάς τα οποία αντικατέστησε (R22, R12, R500 κ.α.), αλλά όχι αμέτοχο στην επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου και στην παγκόσμια υπερθέρμανση. Το σύγχρονο αυστηροποιημένο πλαίσιο οικολογικών προδιαγραφών επιτάσσει την εύρεση αποτελεσματικότερων λύσεων. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε να προσομοιωθούν τα καθαρά R32 και R1234yf, τα οποία έχοντας τιμές GWP 675 και 4 αντίστοιχα, αποτελούν καλές εναλλακτικές λύσεις.

Σήμερα, το R32 είναι ανερχόμενο ψυκτικό μέσο που χρησιμοποιείται σε συστήματα ψύξης μικρής κλίμακας και φιλοδοξείται η μελλοντική χρήση του σε μεγαλύτερα συστήματα [7]. Το R1234yf τείνει να αντικαταστήσει το R134a στον κλιματισμό των αυτοκινήτων τα τελευταία χρόνια, ενώ η χρήση του σε εφαρμογές ψύξης και κατάψυξης μικρού μεγέθους βρίσκεται στο στάδιο της διερεύνησης. Το R410A είναι μίγμα των R32 και R125 σε αναλογία 50%-50% w/w. Πρόκειται για ψυκτικό που χρησιμοποιείται σε μονάδες κλιματισμού μικρού και μεσαίου μεγέθους οικιακής και βιομηχανικής χρήσης, σε ψυγεία και καταψύκτες. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του μίγματος των συστατικών R32 και R125 (Σχήμα 3.22), πρόκειται για αζεοτροπικό μίγμα στο οποίο οι καμπύλες σημείων δρόσου και σημείων φουσαλίδας απέχουν ελάχιστα (μικρό glide). Αυτό σημαίνει πως σε δεδομένη πίεση παρουσιάζεται μικρή διαφορά μεταξύ των θερμοκρασιών δρόσου και φουσαλίδας του μίγματος. Αντιθέτως, το δυαδικό μίγμα R32-iC4 40%-60% κατά mole (Σχήμα Δ.2) είναι ζεοτροπικό με μεγάλο glide και επιλέχθηκε προς προσομοίωση ώστε να αξιολογηθεί το μοντέλο UMR-MCPRU σε διαφορετικές συνθήκες ισορροπίας. Πιθανός αντικαταστάτης του R410A ως πιο οικολογικό (GWP=698) και εξίσου αποδοτικό είναι το R452B, το οποίο είναι μίγμα των R125-R1234yf-R32 σε αναλογία 7%-26%-67%. Τέλος, το R404A είναι το τριαδικό

μίγμα R32-R143a-R134a σε αναλογία 44%-52%-4% w/w. Χρησιμοποιείται εκτεταμένα σε συστήματα κλιματισμού, σε αντλίες θερμότητας και σε μονάδες ψύξης και μπορεί να επιτύχει αποτελεσματική ψύξη τόσο σε οικιακές όσο και σε βιομηχανικές εφαρμογές.

4.1 Προσομοίωση μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών.

Η δομή και ο τρόπος λειτουργίας ενός ψυκτικού κύκλου έχουν περιγραφεί στα υποκεφάλαιο 2.3. Η προσομοίωση του ψυκτικού κύκλου πραγματοποιείται στο πρόγραμμα UniSim Design R492 χρησιμοποιώντας το πρωτόκολλο Cape-Open προκειμένου να εισαχθεί το μοντέλο UMR-MCPRU. Τα αποτελέσματα του UMR-MCPRU συγκρίνονται με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του θερμοδυναμικού μοντέλου REFPROP. Το διάγραμμα ροής του μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου στο περιβάλλον προσομοίωσης του UniSim Design παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1:



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ροής προσομοίωσης μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμού στο περιβάλλον του UniSim Design.

Θεωρώντας ενδεικτικά επιθυμητή τιμή θερμοκρασίας ψύξης αυτή των -20°C και ορίζοντας ως ελάχιστη δυνατή θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των ρευμάτων που εναλλάσσουν θερμότητα τους 10°C , προκύπτει πως η θερμοκρασία του ψυκτικού μέσου στην έξοδο του εξατμιστήρα δε θα πρέπει να ξεπερνά τους -30°C . Επομένως, στο ρεύμα 1 το ψυκτικό θα βρίσκεται σε θερμοκρασία -30°C και σε κατάσταση κορεσμένου ατμού. Η θερμοκρασία εξόδου του ψυκτικού από τον συμπυκνωτήρα θα είναι 30°C και θα βρίσκεται σε κατάσταση κορεσμένου υγρού. Η θερμότητα (Q_{in}) που απομακρύνεται από το περιβάλλον στον εξατμιστήρα τίθεται ίση με 10.5kW . Ο αδιαβατικός βαθμός απόδοσης του συμπιεστή ορίζεται ίσος με 0.75 .



Ακολούθως παρατίθενται τα αποτελέσματα που δίνουν τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP κατά τον υπολογισμό της απαιτούμενης μαζικής παροχής ψυκτικού και του συντελεστή COP στην προσομοίωση μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου με χρήση των επιλεγμένων ψυκτικών μέσων.

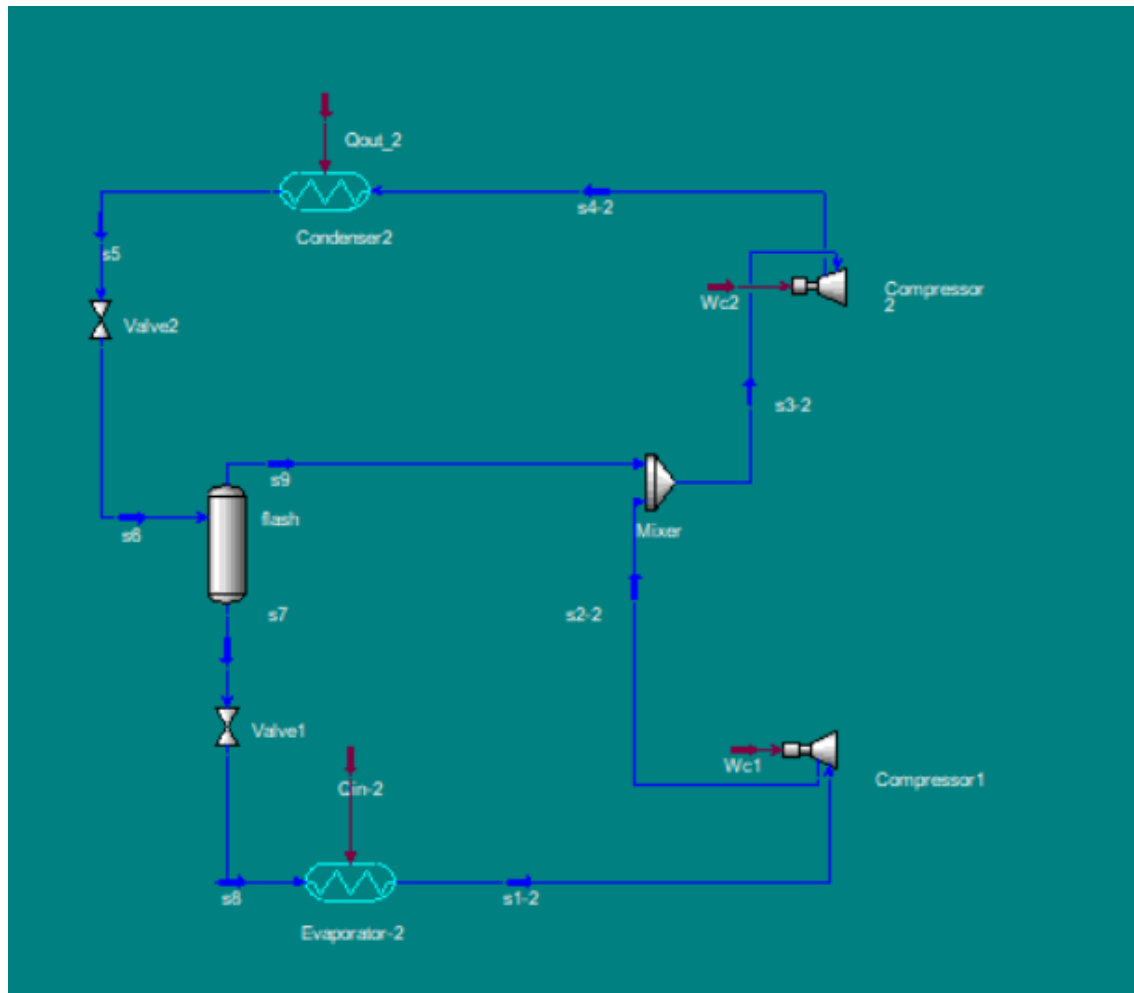
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα προσομοίωσης μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπίεσης ατμών.

Refrigerants	mass flow (kg/h)		COP	
	UMR-MCPRU	REFPROP	UMR-MCPRU	REFPROP
R134a	271.9	272.7	2.25	2.26
R32	148.9	150.6	2.20	2.24
R1234yf	353.9	367.7	2.13	2.11
R410A	248.6	234.3	2.14	2.17
R32-iC4	181.8	181.4	1.25	1.28
R404A	219.8	217.8	2.09	2.13
R452B	194.7	195.3	2.11	2.17

Παρατηρώντας τον Πίνακα 4.1 διαπιστώνεται ότι τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP συμφωνούν σε ικανοποιητικό βαθμό τόσο στον υπολογισμό της μαζικής παροχής όσο και στην τιμή του συντελεστή COP. Οι τιμές της μαζικής παροχής που υπολογίζονται από τα δύο μοντέλα είναι πολύ κοντά στα περισσότερα συστήματα, με το UMR-MCPRU να αποκλίνει σε σχέση με το REFPROP σε ποσοστό της τάξης του 1% ή μικρότερο. Η απόκλιση είναι συγκριτικά μεγαλύτερη στις περιπτώσεις των R1234yf και R410A (3.75% και 6.10% αντίστοιχα). Οι τιμές του συντελεστή COP είναι όμοιες μεταξύ των δύο μοντέλων, με την απόκλιση του UMR-MCPRU σε σχέση με το REFPROP να είναι μικρότερη του 2.90% σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα. Με βάση τα αποτελέσματα της προσομοίωσης γίνεται αντιληπτό πως το μοντέλο UMR-MCPRU μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη μελέτη ψυκτικών κύκλων, όπως χρησιμοποιείται και το REFPROP. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπίεσης ατμών παρουσιάζονται αναλυτικότερα στο Παράρτημα Ε.

4.2 Προσομοίωση διβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπίεσης ατμών

Στη συνέχεια, με στόχο τη μείωση των ενεργειακών δαπανών, πραγματοποιείται προσομοίωση σε ψυκτικό κύκλο με συμπίεση σε δύο στάδια. Το διβάθμιο ψυκτικό κύκλο αποτελείται από τα ίδια στοιχεία εξοπλισμού με το μονοβάθμιο, αλλά περιλαμβάνει έναν επιπλέον συμπιεστή και ένα δοχείο διαχωρισμού. Η προσομοίωση του ψυκτικού κύκλου στο πρόγραμμα UniSim Design παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα ροής προσομοίωσης διβάθμιου ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμού στο περιβάλλον του UniSim Design.

Στην προσομοίωση επιλέγονται οι ίδιες συνθήκες στις εξόδους του εξατμιστήρα και του συμπυκνωτήρα όπως στην περίπτωση του μονοβάθμιου κύκλου, ενώ απαιτείται προσδιορισμός της ενδιάμεσης πίεσης εξόδου από τον πρώτο συμπιεστή. Η ενδιάμεση πίεση υπολογίζεται με την εξίσωση 2.7 και ορίζεται και ως πίεση εξόδου από τη δεύτερη βαλβίδα εκτόνωσης. Οι συμπιεστές έχουν αδιαβατικό βαθμό απόδοσης 75% έκαστος.



Ακολουθούν τα αποτελέσματα των θερμοδυναμικών μοντέλων UMR-MCPRU και REFPROP στην προσομοίωση του διβάθμιου ψυκτικού κύκλου με χρήση των επιλεγμένων ψυκτικών μέσων.

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα προσομοίωσης διβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπίεσης ατμών.

Refrigerants	mass flow (kg/h)		COP	
	UMR-MCPU	REFPROP	UMR-MCPU	REFPROP
R134a	264.1	265.6	2.58	2.58
R32	147.5	149.7	2.41	2.44
R1234yf	339.7	351.3	2.52	2.51
R410A	243.5	230.8	2.45	2.46
R32-iC4	180.7	182.2	1.40	1.42
R404A	215.6	214.6	2.38	2.40
R452B	192.1	193.22	2.35	2.41

Όπως και στην προσομοίωση μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου, διαπιστώνεται καλή συμφωνία μεταξύ των μοντέλων UMR-MCPRU και REFPROP στον υπολογισμό της μαζικής παροχής και του συντελεστή COP. Το UMR-MCPRU εμφανίζει απόκλιση σε ποσοστό της τάξης του 1% ή μικρότερο ως προς το REFPROP στον υπολογισμό της μαζικής παροχής των ψυκτικών μέσων. Ομοίως με το μονοβάθμιο ψυκτικό κύκλο, η απόκλιση είναι συγκριτικά μεγαλύτερη στις περιπτώσεις των R1234yf και R410A (3.30% και 5.50% αντίστοιχα). Οι τιμές του συντελεστή COP που υπολογίζονται με το UMR-MCPRU αποκλίνουν σε σχέση με το REFPROP σε ποσοστό μικρότερο του 2.4% σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα. Όπως αναμενόταν, ο συντελεστής COP εμφάνισε αύξηση με την προσθήκη της δεύτερης βαθμίδας συμπίεσης, λόγω της μείωσης του δαπανώμενου έργου κατά τη συμπίεση. Η χρήση του μοντέλου UMR-MCPRU κρίνεται αξιόπιστη στη μελέτη του διβάθμιου ψυκτικού κύκλου και δύναται να εφαρμοστεί και σε περιπλοκότερα συστήματα ψύξης. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του διβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπίεσης ατμών παρουσιάζονται αναλυτικότερα στο Παράρτημα Ε.



5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η επέκταση της χρήσης του θερμοδυναμικού μοντέλου UMR-MCPRU στην πρόβλεψη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ψυκτικών ρευστών και σε προσομοιώσεις συστημάτων ψύξης. Το μοντέλο UMR-MCPRU αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά, μελετήθηκε η χρήση της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson (PR), η οποία χρησιμοποιείται στο UMR-MCPRU, στην πρόβλεψη των ιδιοτήτων καθαρών ψυκτικών ρευστών. Συγκεκριμένα, επιχειρήθηκε η περιγραφή της τάσης ατμών χρησιμοποιώντας την έκφραση Mathias-Correman (MC) για τον ελκτικό όρο της καταστατικής εξίσωσης, μέσω προσαρμογής των τριών συντελεστών της σε πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών και ισοβαρών ειδικών θερμοτήτων. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών της τάσης ατμών με την PR ήταν επαρκώς ικανοποιητικά, με την έκφραση των Mathias-Correman να επιτυγχάνει μέσο σχετικό σφάλμα της τάξης του 0.46% που ήταν σημαντικά μικρότερο από το αντίστοιχο σφάλμα της PR με την έκφραση του Soave (4.35%). Η μειωμένη τιμή του σφάλματος στον υπολογισμό της τάσης ατμών είναι λογική και αποδόθηκε στην προσαρμογή της MC στα υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα. Τα μέσα σχετικά σφάλματα υπολογισμού της συνολικής ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης των καθαρών συστατικών με το μοντέλο MCPR ανήλθαν σε 6.57% και 12.66% αντίστοιχα. Το σφάλμα των ισοβαρών ειδικών θερμοτήτων ήταν πολύ μικρό σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ αυξανόταν σημαντικά όταν προσεγγίζεται το κρίσιμο σημείο. Επιπλέον, εξετάστηκε η χρήση της PR στον υπολογισμό του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης των καθαρών συστατικών. Αρχικά, τα μέσα σχετικά σφάλματα ήταν της τάξης του 5.98% στην κορεσμένη υγρή και 1.27% στην κορεσμένη ατμώδη φάση. Η PR τροποποιήθηκε με προσθήκη θερμοκρασιακά ανεξάρτητης διόρθωσης όγκου, η οποία υπολογίστηκε ώστε να ελαχιστοποιείται ο μέσος όρος των σχετικών σφαλμάτων του γραμμομοριακού όγκου υγρής φάσης. Με τη διόρθωση του όγκου προέκυψαν μέσα σχετικά σφάλματα 2.66% και 1.18% για τον κορεσμένο όγκο υγρού και ατμού αντίστοιχα. Η βελτίωση που επιτεύχθηκε στο γραμμομοριακό όγκο υγρής φάσης ήταν σημαντική στα περισσότερα συστατικά, ενώ ο γραμμομοριακός όγκος ατμώδους φάσης δε μεταβλήθηκε πολύ, διότι η απόλυτη τιμή της σταθεράς διόρθωσης όγκου είναι πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερη της τιμής του γραμμομοριακού όγκου ατμώδους φάσης. Επίσης, υπολογίστηκαν με την PR οι υπολειμματικοί όροι της ενθαλπίας κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης και από τη διαφορά τους υπολογίστηκε η ενθαλπία εξάτμισης. Τα μέσα σχετικά σφάλματα υπολογισμού της ενθαλπίας εξάτμισης ήταν πολύ ικανοποιητικά, της τάξης του 1.43%.

Μετά την ολοκλήρωση των υπολογισμών που αφορούν τα καθαρά συστατικά, εξετάστηκε η εφαρμογή της MCPR με χρήση των κανόνων ανάμειξης UMR (μοντέλο UMR-MCPRU) στην πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμών-υγρού (IFAY) μιγμάτων των συστατικών αυτών. Για τον σκοπό αυτό δημιουργήθηκε μια βάση πειραματικών δεδομένων IFAY δυαδικών και τριαδικών μιγμάτων. Υπολογίστηκαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης της UNIFAC, μέσω διαδικασίας προσαρμογής σε δυαδικά πειραματικά δεδομένα IFAY, και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα του εμπορικού μοντέλου REFPROP, το οποίο προτείνεται για υπολογισμούς που αφορούν ψυκτικά μέσα όπως αυτά που εξετάστηκαν στην παρούσα



εργασία. Τα μέσα σχετικά σφάλματα στον υπολογισμό της πίεσης σημείου φυσαλίδας δυαδικών μιγμάτων προσέγγισαν κατά μέσο όρο το 1.57% με το μοντέλο UMR-MCPRU και το 1.55% με το μοντέλο REFPROP. Στον υπολογισμό της γραμμομοριακής σύστασης ατμών φάσης δυαδικών μιγμάτων, το μέσο σφάλμα είναι κατά μέσο όρο 0.99% με το UMR-MCPRU και 1.15% με το REFPROP. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως και τα δύο θερμοδυναμικά μοντέλα μπορούν να προβλέψουν με ακρίβεια την ΙΦΑΥ δυαδικών μιγμάτων ψυκτικών μέσων, επιτυγχάνοντας παρόμοια αποτελέσματα.

Στα τριαδικά μίγματα που μελετήθηκαν, τα μέσα σχετικά σφάλματα στον υπολογισμό της πίεσης σημείου φυσαλίδας ήταν 2.60% με το UMR-MCPRU και 1.16% με το REFPROP. Τα μέσα σφάλματα γραμμομοριακής σύστασης ατμών φάσης των συστατικών ήταν στο εύρος 1.46 έως 2.97% με το UMR-MCPRU και στο εύρος 0.94 έως 1.41% με το REFPROP. Στα τριαδικά μίγματα και τα δύο θερμοδυναμικά μοντέλα επέτυχαν μικρές αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα και φάνηκε πως μπορούν να χρησιμοποιηθούν με αξιοπιστία στη μελέτη πολυσυστατικών ψυκτικών μιγμάτων.

Με στόχο την πληρέστερη αξιολόγηση του μοντέλου UMR-MCPRU, πραγματοποιήθηκε προσομοίωση λειτουργίας ψυκτικού κύκλου με συμπίεση ατμών, στο περιβάλλον του προγράμματος UniSim Design R492. Για συγκριτικούς σκοπούς η προσομοίωση πραγματοποιήθηκε και με το μοντέλο REFPROP στο Aspen Hysys[®] V11. Η προσομοίωση έγινε με χρήση διαφόρων ψυκτικών μέσων συμπεριλαμβανομένων καθαρών συστατικών, δυαδικών και τριαδικών μιγμάτων. Εξετάστηκαν δύο είδη ψυκτικού κύκλου για κάθε σύστημα, μονοβάθμιας και διβάθμιας συμπίεσης. Υπολογίστηκαν και συγκρίθηκαν οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, η απαιτούμενη μαζική παροχή και η ογκομετρική παροχή ψυκτικού σε κάθε σημείο του κύκλου. Επιπλέον υπολογίστηκαν και συγκρίθηκαν ενεργειακά μεγέθη, όπως η θερμότητα που απομακρύνεται στον συμπυκνωτή, το έργο που καταναλώνεται στον συμπιεστή ή στους συμπιεστές και ο συντελεστής λειτουργίας COP. Οι τιμές που προέκυψαν με τα δύο μοντέλα συγκλίνουν σε μεγάλο βαθμό, συνηγορώντας στην εγκυρότητα και την αξιοπιστία του UMR-MCPRU στη μελέτη ψυκτικών κύκλων.

Συνολικά, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως το UMR-MCPRU είναι ικανό να δώσει επαρκώς ακριβή αποτελέσματα στην πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμών-υγρού συστημάτων ψυκτικών μέσων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε προσομοιώσεις κύκλων ψύξης.



6 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Λαμβάνοντας υπόψη τα συμπεράσματα που εξήχθησαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, παρέχονται προτάσεις με σκοπό την πληρέστερη αξιολόγηση του μοντέλου UMR-MCPRU.

Θα ήταν ωφέλιμη η επέκταση της χρήσης του UMR-MCPRU σε περισσότερα ψυκτικά μέσα εκτός από αυτά που μελετήθηκαν. Λόγω των αυστηρών περιβαλλοντικών προδιαγραφών, αυξημένο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα φυσικά ψυκτικά, όπως η αμμωνία και το διοξείδιο του άνθρακα. Η αμμωνία είναι ένα ψυκτικό μέσο με ιδανικές θερμοδυναμικές ιδιότητες που το καθιστούν πολύ αποτελεσματικό σε συστήματα ψύξης, υπό την προϋπόθεση του σχεδιασμού, της εγκατάστασης και της λειτουργίας σύμφωνα με τα εθνικά πρότυπα ασφαλείας. Χαρακτηρίζεται από διεισδυτική οσμή και τοξικότητα, τα οποία καθιστούν τις πιθανές διαρροές μη ανεκτές. Σε συνδυασμό με τις ορθές πρακτικές ασφαλείας ο βαθμός επικινδυνότητας διατηρείται σε αποδεκτό επίπεδο, επιτρέποντας ήδη τη χρήση της αμμωνίας σε συστήματα κλιματισμού μεγάλης κλίμακας. Το διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιούνταν τα προηγούμενα χρόνια σε συστήματα κατάψυξης ως μια μη τοξική εναλλακτική της αμμωνίας και των μεθυλοχλωριδίων. Εξαιτίας της χαμηλής κρίσιμης θερμοκρασίας του που οδηγεί σε μειωμένη αποτελεσματικότητα, η χρήση του σταδιακά περιορίστηκε και σταμάτησε τη δεκαετία του 1950. Ωστόσο, πλέον υπάρχουν μέθοδοι που αντιμετωπίζουν αυτό το πρόβλημα κάνοντας εφικτή την ικανοποιητικά αποδοτική χρήση του διοξειδίου του άνθρακα ως δευτερεύον πτητικό και ως κύριο ψυκτικό μέσο σε συστήματα κλιματισμού και κατάψυξης. Επιπλέον, μια ακόμη ανερχόμενη κατηγορία ψυκτικών είναι οι υδροφθοροολεφίνες (HFO's), στην οποία ανήκει το συστατικό R1234yf που διερευνήθηκε ανωτέρω. Όντας η πλέον περιβαλλοντικά φιλική λύση, έχουν ονομαστεί ψυκτικά τέταρτης γενιάς. Τα πιο διαδεδομένα HFOs είναι τα R1234yf, R1234ze, R-1336mzz-Z και R-1336mzz-E. Η μελέτη περισσότερων ψυκτικών μέσων με το UMR-MCPRU απαιτεί τον ορισμό νέων ομάδων UNIFAC και τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης μέσω προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα.

Επίσης είναι χρήσιμη η συλλογή περισσότερων πειραματικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων ατμών-υγρού δυαδικών και τριαδικών μιγμάτων που διερευνήθηκαν σε αυτή την εργασία ή που αποτελούνται από καθαρά συστατικά που μπορούν να περιγραφούν από τις ομάδες UNIFAC που ορίστηκαν. Με αυτό τον τρόπο θα επιβεβαιωθεί η ικανότητα του μοντέλου να προβλέπει την ΙΦΑΥ μιγμάτων στα οποία δεν έχει προηγηθεί προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα. Επίσης θα αξιολογηθεί η συμπεριφορά του μοντέλου σε συνθήκες θερμοκρασιών και πιέσεων που βρίσκονται εκτός του εύρους των πειραματικών δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν στην προσαρμογή.

Τέλος, θα μπορούσε να διερευνηθεί η χρήση του UMR-MCPRU σε προσομοίωση πιο περίπλοκων κύκλων ψύξης από αυτά της μονοβάθμιας και διβάθμιας συμπίεσης ατμών. Για παράδειγμα, θα μπορούσε να γίνει προσομοίωση ψυκτικού κύκλου με διβάθμια συμπίεση και ενδιάμεση εναλλαγή θερμότητας. Αυτό το ψυκτικό κύκλο αποτελείται από δύο διατάξεις, χαμηλής και υψηλής πίεσης, που συνδέονται με ενδιάμεσο ψύκτη. Ο ενδιάμεσος ψύκτης είναι εναλλάκτης θερμότητας και αποτελεί για τη διάταξη υψηλής πίεσης το στοιχείο ατμοποίησης και για τη διάταξη χαμηλής πίεσης το στοιχείο συμπύκνωσης. Το ψυκτικό μέσο



που κυκλοφορεί στα δύο κυκλώματα είναι το ίδιο. Ένα ακόμη ψυκτικό κύκλωμα που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι ο κλιμακωτός καταρράκτης (Cascade). Πρόκειται για εγκατάσταση πολυβάθμιας συμπίεσης, όπου οι βαθμίδες συνδέονται σε σειρά. Σε κάθε μια εκ των βαθμίδων χρησιμοποιείται διαφορετικό ψυκτικό μέσο που διαχωρίζεται σε κλειστό κύκλωμα και η ψυκτική ισχύς κάθε βαθμίδας αξιοποιείται για την απαγωγή της θερμότητας συμπυκνώσεως της προηγούμενης βαθμίδας. Η ωφέλιμη ψύξη είναι αυτή της τελευταίας βαθμίδας. Παρά το υψηλό αρχικό κόστος εξοπλισμού, η διάταξη κλιμακωτού καταρράκτη εφαρμόζεται σε πολλές βιομηχανίες, διότι επιτυγχάνει χαμηλότερο λειτουργικό κόστος. Προτιμάται σε περιπτώσεις που απαιτείται ψύξη σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, γιατί τότε η χρήση ενός μόνο ψυκτικού μέσου είναι αντικοινωνική εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς πίεσης μεταξύ των βαθμίδων.



7 Βιβλιογραφία

1. Daisie D. Boettner, M.B.B., Michael J. Moran, Howard N. Shapiro, *Θερμοδυναμική για Μηχανικούς*. 8 Έκδοση ed. 2019: Επαμεινώνδας Βουτσάς.
2. Hundy, G.F., A.R. Trott, and T.C. Welch, *Chapter 3 - Refrigerants*, in *Refrigeration, Air Conditioning and Heat Pumps (Fifth Edition)*, G.F. Hundy, A.R. Trott, and T.C. Welch, Editors. 2016, Butterworth-Heinemann. p. 41-58.
3. Nawaz, K., et al., *R290 (propane) and R600a (isobutane) as natural refrigerants for residential heat pump water heaters*. *Applied Thermal Engineering*, 2017. 127: p. 870-883.
4. Angelino, G. and C. Invernizzi, *Experimental investigation on the thermal stability of some new zero ODP refrigerants*. *International Journal of Refrigeration*, 2003. 26(1): p. 51-58.
5. Kumma, N., S. Sarath, and S.S. Harish Kruthiventi, *Exergy and performance analysis of low GWP and Non-flammable HFO based refrigerant mixtures as alternatives to R134a*. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2023. 39: p. 101691.
6. Devecioğlu, A.G. and V. Oruç, *Characteristics of Some New Generation Refrigerants with Low GWP*. *Energy Procedia*, 2015. 75: p. 1452-1457.
7. Lamb, R.A., *Refrigerant Choices For The Future – Small Industrial Refrigeration Applications*. Institute of Refrigeration, 2016: p. 11.
8. Pabon, J.J.G., et al., *Applications of refrigerant R1234yf in heating, air conditioning and refrigeration systems: A decade of researches*. *International Journal of Refrigeration*, 2020. 118: p. 104-113.
9. Bellos, E. and C. Tzivanidis *Investigation of the Environmentally-Friendly Refrigerant R152a for Air Conditioning Purposes*. *Applied Sciences*, 2019. 9, DOI: 10.3390/app9010119.
10. Κατσαπρακάκης, Δ. and Μ. Μονιάκης, *Ψύξη και συστήματα διανομής ψύξης*. 2015.
11. Peng, D.-Y. and D.B. Robinson, *A New Two-Constant Equation of State*. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976. 15(1): p. 59-64.
12. Mathias, P.M. and T.W. Copeman, *Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept*. *Fluid Phase Equilibria*, 1983. 13: p. 91-108.
13. Voutsas, E., K. Magoulas, and D. Tassios, *Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Asymmetric Systems: Results with the Peng–Robinson Equation of State*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004. 43(19): p. 6238-6246.
14. Lemmon, E.W., McLinden, M. O. & Huber, *NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties—REFPROP Version 7.0*. 2002.
15. Διαμαντώνης, Ν.Ι., *Mathematical modeling of thermophysical properties and phase equilibria of pure carbon dioxide and multicomponent mixtures*, in *National Technical University of Athens (NTUA)*. 2014.
16. Louli, V., et al., *Measurement and prediction of dew point curves of natural gas mixtures*. *Fluid Phase Equilibria*, 2012. 334: p. 1–9.
17. Voutsas, E., et al., *Thermodynamic Modeling of Natural Gas and Gas Condensate Mixtures*. 2018. p. 57-88.
18. Lemmon, E.W., M.O. McLinden, and W. Wagner, *Thermodynamic Properties of Propane. III. A Reference Equation of State for Temperatures from the Melting Line to 650 K and Pressures up to 1000 MPa*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2009. 54(12): p. 3141-3180.
19. Wagner, W. and A. Pruß, *The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use*. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2002. 31(2): p. 387-535.



20. Huber, M.L., et al., *The NIST REFPROP Database for Highly Accurate Properties of Industrially Important Fluids*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022. 61(42): p. 15449-15472.
21. Jacobsen, R.T. and R.B. Stewart, *Thermodynamic Properties of Nitrogen Including Liquid and Vapor Phases from 63 K to 2000 K with Pressures to 10,000 Bar*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2009. 2(4): p. 757-922.
22. Huber, M.L. and J.F. Ely, *A predictive extended corresponding states model for pure and mixed refrigerants including an equation of state for R134a*. International Journal of Refrigeration, 1994. 17(1): p. 18-31.
23. Lemmon, E.W., *A generalized model for the prediction of the thermodynamic properties of mixtures including vapor-liquid equilibrium*. 1996: University of Idaho.
24. Poling, B.E., J.M. Prausnitz, and J.P. O'Connell, *Properties of Gases and Liquids*. 5th Edition ed. 2001, New York: McGraw-Hill Education.
25. Daubert, T.E., *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals : data compilation*, R.P. Danner, Editor. 1989, Hemisphere Pub. Corp.: New York .:
26. Tanaka, K. and Y. Higashi, *Thermodynamic properties of HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropene)*. International Journal of Refrigeration, 2010. 33(3): p. 474-479.
27. *NIST Chemistry WebBook, SRD 69*. 2023.
28. Grosse, A.V., R.C. Wackher, and C.B. Linn, *Physical Properties of the Alkyl Fluorides and a Comparison of the Alkyl Fluorides with the Other Alkyl Halides and with the Alkyls of the Elements of Period II*. The Journal of Physical Chemistry, 1940. 44(3): p. 275-296.
29. Wu, J., et al., *Surface Tension of Dimethyl Ether from (213 to 368) K*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2003. 48(6): p. 1571-1573.
30. A. Marcelino Neto, M. and J. Barbosa Jr, *Modeling of state and thermodynamic properties of HFO-1234yf using a cubic equation of state*. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 2010. 23: p. 461-467.
31. Tanaka, K. and Y. Higashi, *Measurements of the Isobaric Specific Heat Capacity and Density for Dimethyl Ether in the Liquid State*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010. 55(8): p. 2658-2661.
32. Kennedy, R.M., M. Sagenkahn, and J.G. Aston, *The Heat Capacity and Entropy, Heats of Fusion and Vaporization, and the Vapor Pressure of Dimethyl Ether. The Density of Gaseous Dimethyl Ether*. Journal of the American Chemical Society, 1941. 63(8): p. 2267-2272.
33. Kim, J.H., M. Kim, and Y. Kim, *Vapor-liquid equilibria for pentafluoroethane + propane and difluoromethane + propane systems over a temperature range from 253.15 to 323.15 K*. Fluid Phase Equilibria, 2003. 211: p. 273-287.
34. Fedele, L., et al., *Vapor-Liquid Equilibrium for the Difluoromethane (R32) + n-Butane (R600) System*. Journal of Chemical and Engineering Data - J CHEM ENG DATA, 2004. 50.
35. Shimawaki, S., Fujii, K, *Vapor-Liquid Equilibria of HFC-32/n-Butane Mixtures Int. J. Thermophys.* 2003(24): p. 1033-1042
36. Im, J., et al., *Vapor-Liquid Equilibria of the Binary n-Butane (HC-600) + Difluoromethane (HFC-32), + Pentafluoroethane (HFC-125), + 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) Systems*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2005. 50(2): p. 359-363.
37. Akasaka, R., et al., *Vapor-liquid equilibrium measurements and correlations for the binary mixture of difluoromethane+isobutane and the ternary mixture of propane+isobutane+difluoromethane*. Fluid Phase Equilibria, 2007. 261(1): p. 286-291.



38. 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*. 2000(44): p. 1226–1230.
39. Seong, G., J.S. Lim, and H.-S. Byun, *Vapor–Liquid Equilibria for the Binary System of 1,1,1-Trifluoroethane (HFC143a) + Butane (R600) at Various Temperatures*. Journal of Chemical and Engineering Data - J CHEM ENG DATA, 2008. 53: p. 1470-1473.
40. Im, J., Lee, G., Lee, Y.-J. & Kim, H., *Vapor-Liquid Equilibria of the 1,1,1-Trifluoroethane+ n-Butane System*. (4.).
41. Lee, B.G., et al., *Phase Equilibria of Chlorofluorocarbon Alternative Refrigerant Mixtures*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1999. 44: p. 190-192.
42. Lee, B.-G., et al., *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*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2000. 45(5): p. 760-763.
43. Yukihiru, H., *Vapor-Liquid Equilibrium, Coexistence Curve, and Critical Locus for Pentafluoroethane +1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R-125+R-134a)*. 2008.
44. Qin, Y., et al., *Experimental investigation on vapor liquid equilibrium and azeotropic behavior for the 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) + propane (R290) system at temperatures from 253.15 to 303.15 K*. International Journal of Refrigeration, 2020. 120: p. 209-220.
45. Lim, J.S., et al., *Measurement of vapor–liquid equilibria for the binary systems of propane + 1,1,1,2-tetrafluoroethane and 1,1,1-trifluoroethane + propane at various temperatures*. Fluid Phase Equilibria, 2006. 243: p. 57–63.
46. Bobbo, S., et al., *A recirculation apparatus for vapor–liquid equilibrium measurements of refrigerants. Binary mixtures of R600a, R134a and R236fa*. Fluid Phase Equilibria, 1998. 150-151: p. 343-352.
47. 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, 2000. 21(4): p. 871-881.
48. Zhong, Q., et al., *Measurements of isothermal vapour–liquid equilibrium for the 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene + propane system at temperatures from 253.150 to 293.150 K*. International Journal of Refrigeration, 2017. 81: p. 26-32.
49. Hu, P., et al., *Vapor–Liquid Equilibrium Measurements for 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene + Butane at Temperatures from 283.15 to 323.15 K*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2018. 63(5): p. 1507-1512.
50. Hu, P.C., L.-X.; Chen, Z., *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 Equilib.,. 2013(360): p. 293-297
51. E. Pozo de Fernández, M., et al., *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, 1992. 74: p. 289-302.
52. Dahlhoff, G.P., A.; Hammer, H.; Oorschot, M. v. , *Vapor-Liquid Equilibria in Quaternary Mixtures of Dimethyl Ether + n-Butane + Ethanol + Water* J. Chem. Eng. Data. 2000(45): p. 887-892
53. Bobbo, S. and R. Camporese, *Vapor–Liquid Equilibrium for Dimethyl Ether and 2-Methylpropane*. Journal of Chemical and Engineering Data - J CHEM ENG DATA, 2000. 45.
54. Kim, C. and Y. Park, *Vapor–Liquid Equilibria for the Difluoromethane (HFC-32) + 1,1,1-Trifluoroethane (HFC-143a) System*. Journal of Chemical and Engineering Data - J CHEM ENG DATA, 2000. 45: p. 34-37.



55. Cui, X., et al., *Vapor–liquid equilibrium of difluoromethane +1,1,1,2-tetrafluoroethane systems over a temperature range from 258.15 to 343.15K*. Fluid Phase Equilibria, 2006. 249(1): p. 97-103.
56. Kim, C.-N.P., Y. -M. , *Vapor-liquid equilibrium of HFC-32/134 a and HFC-125/134a systems* Int. J. Thermophys. 1999(20): p. 519-530
57. Weber, L.A. and A.M. Silva, *Design of a high-pressure ebulliometer, with vapor-liquid equilibrium results for the systems CHF₂ Cl + CF₃ CH₃ and CF₃ CH₂ F + CH₂F₂*. International Journal of Thermophysics, 1996. 17(4): p. 873-888.
58. Jung, M., et al., *Vapor–Liquid Equilibria for the Difluoromethane (HFC32) + Pentafluoroethane (HFC125) System*. Journal of Chemical and Engineering Data - J CHEM ENG DATA, 2001. 46: p. 750-753.
59. Han, X., et al., *Vapor–Liquid Equilibrium Data for the Binary Mixture Difluoroethane (HFC-32) + Pentafluoroethane (HFC-125) of an Alternative Refrigerant*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2007. 52(6): p. 2112-2116.
60. Hu, X., et al., *Vapor liquid equilibrium measurements for difluoromethane (R32) + 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) and fluoroethane (R161) + 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf)*. Fluid Phase Equilibria, 2017. 438.
61. Kato, R. and H. Nishiumi, *Vapor–liquid equilibria and critical loci of binary and ternary systems composed of CH₂F₂, C₂HF₅ and C₂H₂F₄*. Fluid Phase Equilibria, 2006. 249: p. 140–146.
62. Coquelet, C., A. Valtz, and D. Richon, *Vapor–liquid equilibrium data for the difluoromethane (R32)–dimethyl ether (RE170) system at temperatures from 283.03 to 363.21 K and pressures up to 5.5 MPa*. Fluid Phase Equilibria, 2005. 232: p. 44–49.
63. Im, J., G. Lee, and H. Kim, *Vapor–Liquid Equilibria of the Difluoromethane + Dimethyl Ether and 1,1,1,2-Tetrafluoroethane + Dimethyl Ether Systems*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2006. 51(3): p. 1126-1129.
64. Fedele, L., et al., *Isothermal VLE Measurements for Difluoromethane + Dimethyl Ether and an Evaluation of Hydrogen Bonding*. Journal of Chemical and Engineering Data - J CHEM ENG DATA, 2004. 50.
65. Im, J., et al., *Vapor–liquid equilibria of the 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a)+dimethyl ether (DME) system*. Fluid Phase Equilibria, 2007. 251(1): p. 59-62.
66. Valtz, A., et al., *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, 2005. 230(1): p. 184-191.
67. Im, J., et al., *(Vapour + liquid) equilibria of the {pentafluoroethane (HFC125) + dimethyl ether (DME)} system*. Journal of Chemical Thermodynamics - J CHEM THERMODYN, 2006. 38: p. 1510-1514.
68. Bobbo, S., et al., *Hydrogen-bonding of HFCs with dimethyl ether: evaluation by isothermal VLE measurements*. Fluid Phase Equilibria, 2002. 199(1): p. 153-160.
69. Abbadi, J.E., et al., *Experimental measurements and modelling of vapour–liquid equilibria for four mixtures of 2,3,3,3–tetrafluoropropene (R1234yf) with 1,1,1,2–tetrafluoroethane (R134a) or 1,1–difluoroethane (R152a) or trans–1–chloro–3,3,3–trifluoropropene (R1233zd(E)) or 2–chloro–3,3,3–trifluoropropene (R1233xf)*. International Journal of Refrigeration, 2022. 140: p. 172-185.
70. Peng, S., et al., *Vapor-liquid equilibrium measurements for the binary mixtures of pentafluoroethane (R125) with 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) and 3,3,3-Trifluoropropene (R1243zf)*. International Journal of Refrigeration, 2022. 134: p. 115-125.
71. Yang, T., et al., *Vapour-liquid equilibria for the binary systems of pentafluoroethane {(R125) + 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf)} and {trans-1,3,3,3-*



- tetrafluoropropene R1234ze(E)*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2020. 150: p. 106222.
72. Yang, Z., et al., *Molecular modeling and simulation of vapor–liquid equilibrium of the refrigerant R152a and its mixture R152a+R32*. Fluid Phase Equilibria, 2015. 394: p. 93-100.
 73. Yang, T., et al., *Vapor–Liquid Equilibria for the Binary and Ternary Systems of Difluoromethane (R32), 1,1-Difluoroethane (R152a), and 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf)*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2018. 63(3): p. 771-780.
 74. Hu, P., et al., *Isothermal VLE measurements for the binary mixture of 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf) + 1,1-difluoroethane (HFC-152a)*. Fluid Phase Equilibria, 2014. 373: p. 80–83.
 75. Kleiber, M., *Vapor-liquid equilibria of binary refrigerant mixtures containing propylene or R134a*. Fluid Phase Equilibria, 1994. 92: p. 149-194.
 76. Hansen, H.K., et al., *Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991. 30(10): p. 2352-2355.
 77. Γεώργιος, Σ., *Πρόβλεψη ιδιοτήτων καθαρών ψυκτικών μέσων και μιγμάτων ψυκτικών με εφαρμογή στο σχεδιασμό κύκλων ψύξης με συμπίεση ατμών*. 2021, National and Technical University of Athens (NTUA).
 78. Hu, P., et al., *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, 2016. 414: p. 111-116.
 79. Widiatmo, J.V., et al., *Bubble-Point Pressures and Liquid Densities of Mixtures Blended with Difluoromethane, Pentafluoroethane, and 1,1,1-Trifluoroethane*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1999. 44(6): p. 1315-1320.
 80. Nagel, M. and K. Bier, *Vapour-liquid equilibrium of ternary mixtures of the refrigerants R32, R125 and R134a*. International Journal of Refrigeration, 1995. 18(8): p. 534-543.
 81. Widiatmo, J.V., et al., *Liquid Densities of Alternative Refrigerants Blended with Difluoromethane, Pentafluoroethane, and 1,1,1,2-Tetrafluoroethane*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1997. 42(2): p. 270-277.
 82. Peng, S., et al., *Vapor-liquid equilibrium measurements and models for the ternary mixtures of R1234yf + R32 + R125 and R1234yf + R32 + CO2*. International Journal of Refrigeration, 2023. 146: p. 225-236.
 83. Hou, S.-X. and Y.-Y. Duan, *Vapor–liquid equilibrium measurement and modeling for the difluoromethane+pentafluoroethane+propane ternary mixture*. Fluid Phase Equilibria, 2010. 298(1): p. 106-112.
 84. Nagel, M. and K. Bier, *Vapour-liquid equilibrium of ternary mixtures of the refrigerants R125, R143a and R134a*. International Journal of Refrigeration, 1996. 19(4): p. 264-271.



Παράρτημα Α: Εξισώσεις υπολογισμού ειδικών θερμοτήτων και ενθαλπίας

Όπως αναφέρεται στο θεωρητικό μέρος της εργασίας, η υπολειμματική εσωτερική ενέργεια U^{res} συνδέεται με την παράγωγο $\frac{d\alpha}{dT}$ μέσω της εξίσωσης 2.24. Για την παράγωγο $\frac{d\alpha}{dT}$ θα ισχύει [15]:

$$a' = \frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \left[a'_i \sqrt{\frac{a_j}{a_i}} + a'_j \sqrt{\frac{a_i}{a_j}} \right] \quad (A.1)$$

όπου:

$$a'_i = \frac{d\alpha_i}{dT} = - \frac{\kappa_i a_i}{\left[1 + \kappa_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \right] \sqrt{TT_{ci}}} \quad (A.2)$$

Η υπολειμματική ισόχωρη ειδική θερμότητα συνδέεται με τη δεύτερη παράγωγο $\frac{d^2\alpha}{dT^2}$ μέσω της εξίσωσης 2.26. Για την παράγωγο $\frac{d^2\alpha}{dT^2}$ θα ισχύει:

$$a'' = \frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \left[\sqrt{\frac{\alpha'_i \alpha'_j}{\sqrt{a_i a_j}}} + a''_i \sqrt{\frac{a_j}{a_i}} + a''_j \sqrt{\frac{a_i}{a_j}} - \frac{1}{2} \left(a_i'^2 \sqrt{\frac{a_j}{a_i^3}} + a_j'^2 \sqrt{\frac{a_i}{a_j^3}} \right) \right] \quad (A.3)$$

όπου:

$$a''_i = \frac{d^2\alpha_i}{dT^2} = \frac{a_{ci} \kappa_i \sqrt{\frac{T_{ci}}{T} (1 + \kappa_i)}}{2TT_{ci}} \quad (A.4)$$

Οι μερικές παράγωγοι της πίεσης και του όγκου ως προς τη θερμοκρασία εκφράζονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b} - \frac{a'}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (A.5)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{P} \left[T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p + Z \right] \quad (A.6)$$

όπου:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p = \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p (B-Z) + \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p [-Z^2 + (6BZ+2Z)-3B^2-2B+A]}{3Z^2-2(1-B)Z+A-2B-3B^2} \quad (A.7)$$

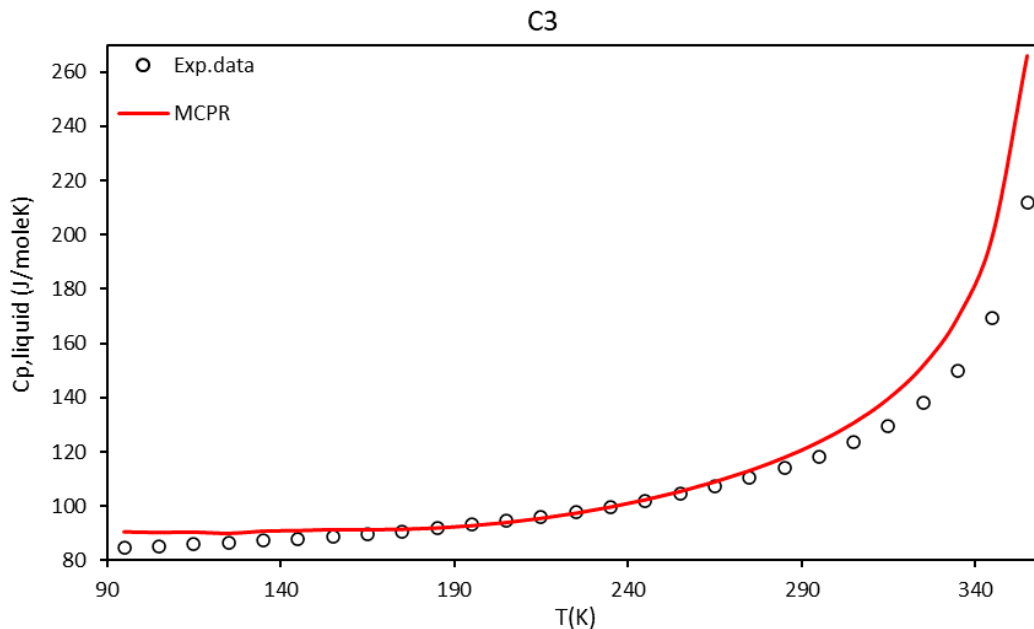
$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p = \frac{P}{(RT)^2} \left(a' - 2 \frac{a}{T} \right) \quad (A.8)$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p = - \frac{bP}{RT^2} \quad (A.9)$$

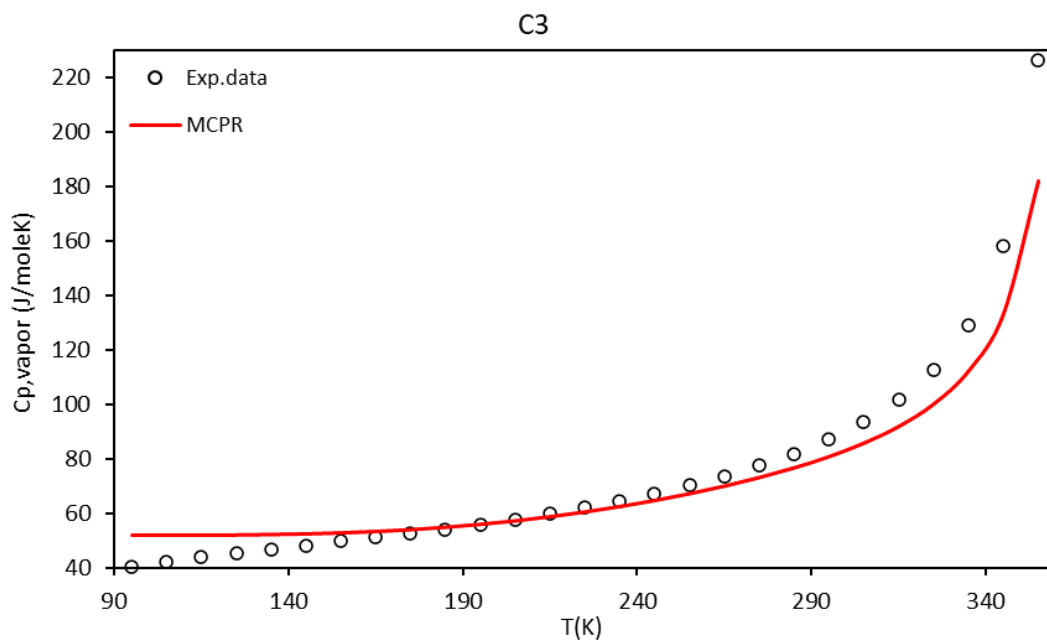


Παράρτημα Β: Αποτελέσματα υπολογισμού ισοβαρούς ειδικής θερμότητας καθαρών συστατικών με το μοντέλο MCPR

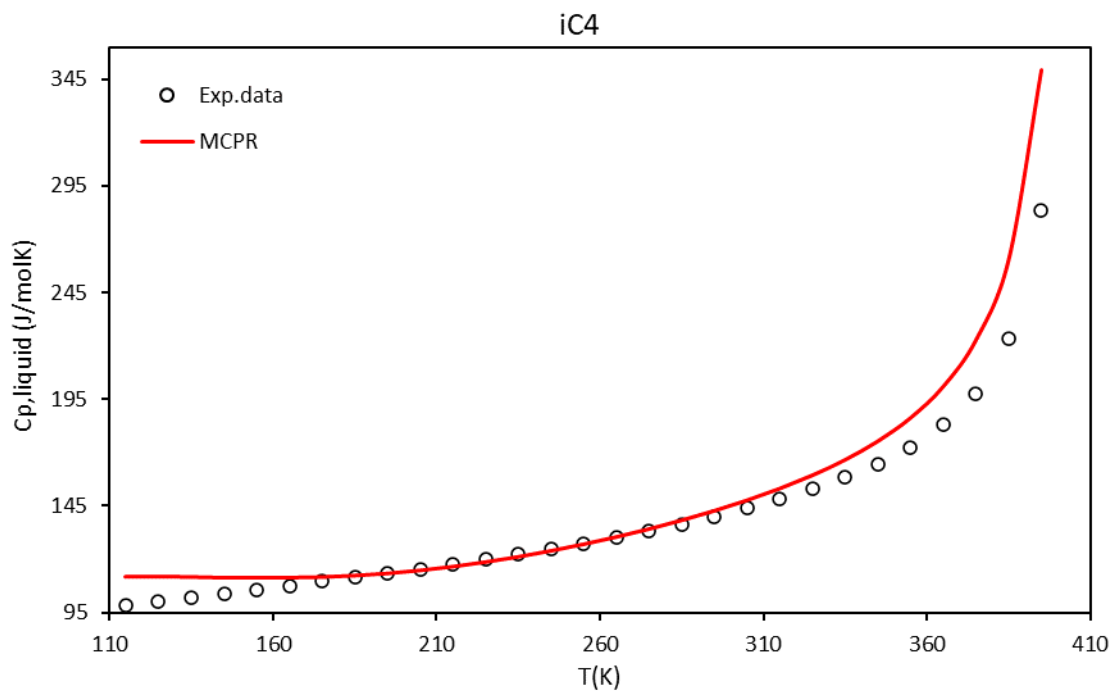
Στο παράρτημα αυτό παρουσιάζονται τα διαγράμματα ισοβαρούς θερμοχωρητικότητας κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα καθαρά συστατικά. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με το μοντέλο MCPR.



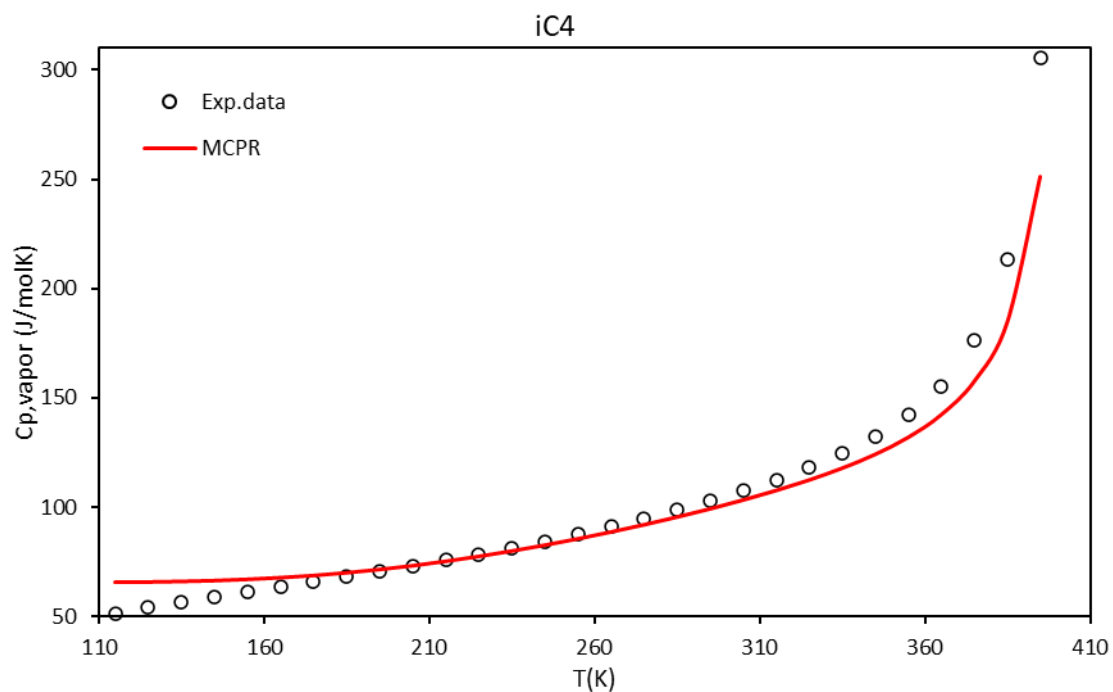
Σχήμα Β. 1: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το C3 με την ΚΕ MCPR.



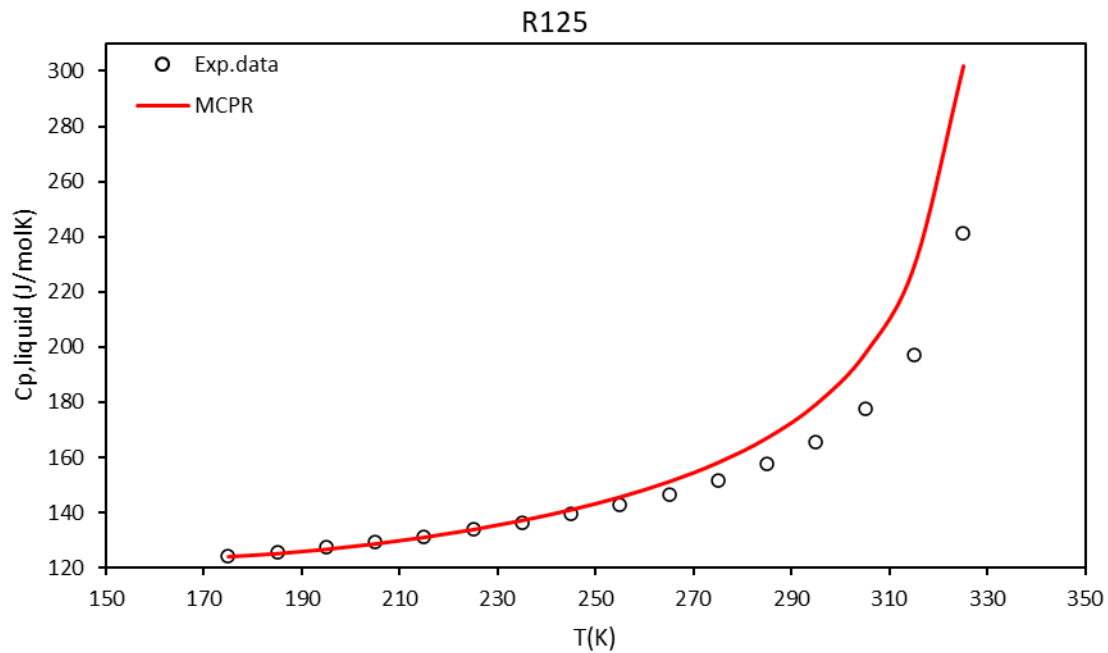
Σχήμα Β. 2 : Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμώδους φάσης για το C3 με την ΚΕ MCPR.



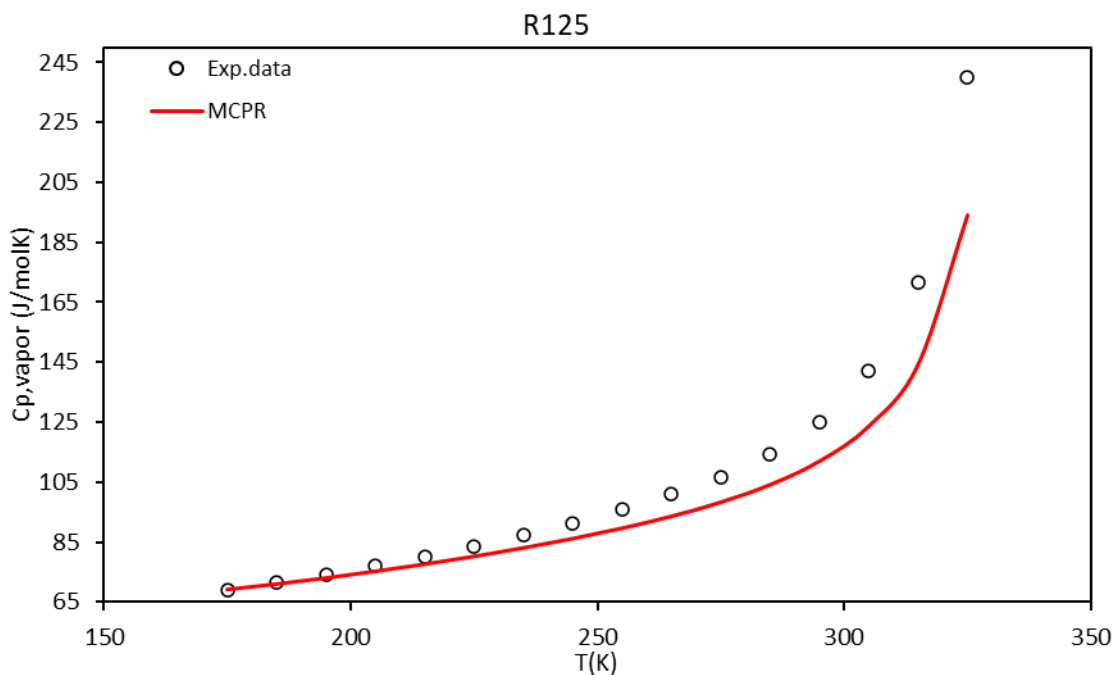
Σχήμα Β. 3: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το iC4 με την KE MCPR.



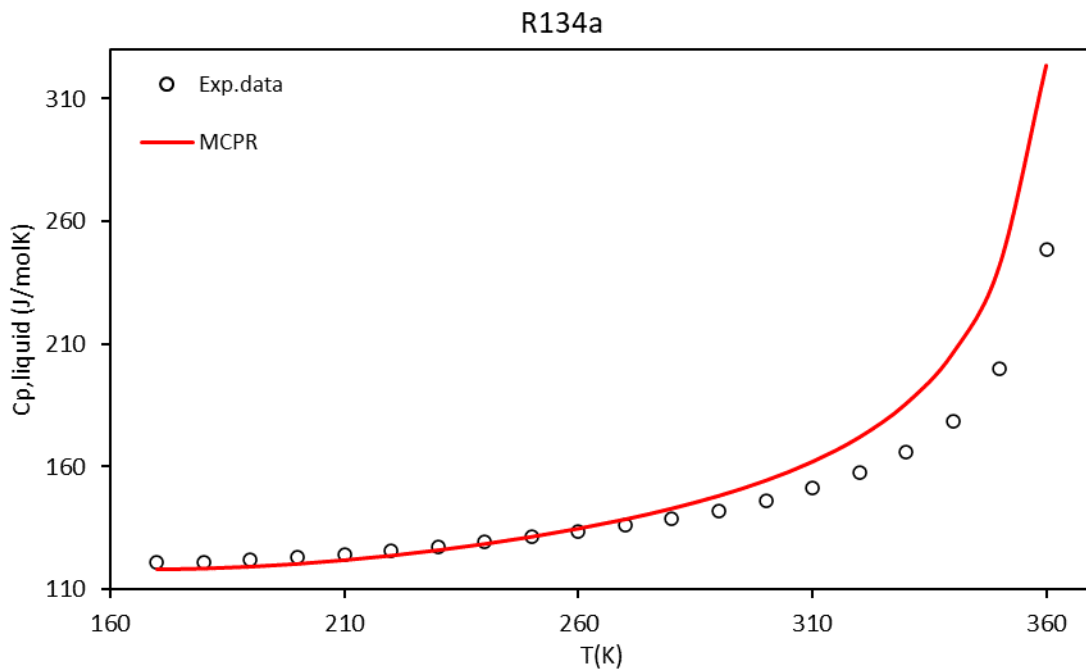
Σχήμα Β. 4: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμώδους φάσης για το iC4 με την KE MCPR.



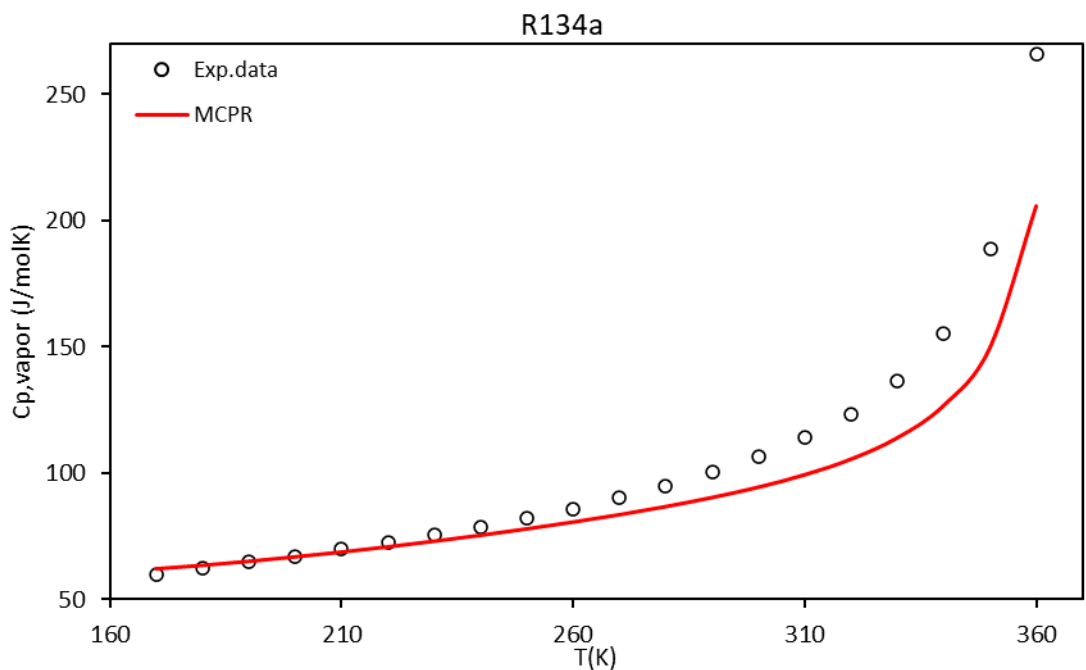
Σχήμα Β. 5: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το R125 με την ΚΕ MCPR.



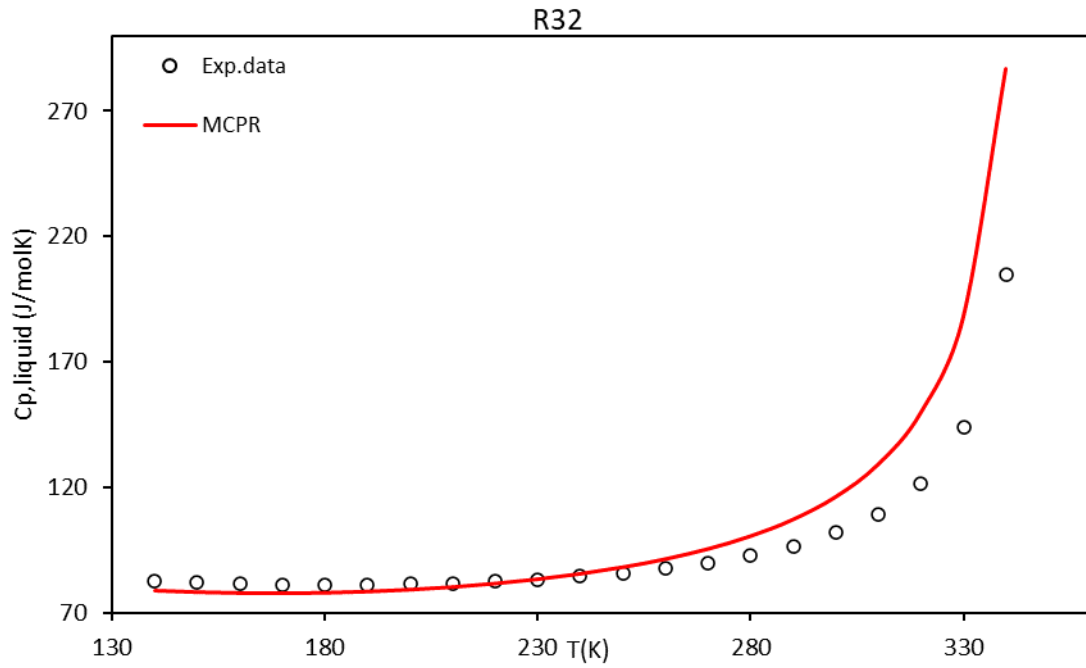
Σχήμα Β. 6: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμώδους φάσης για το R125 με την ΚΕ MCPR.



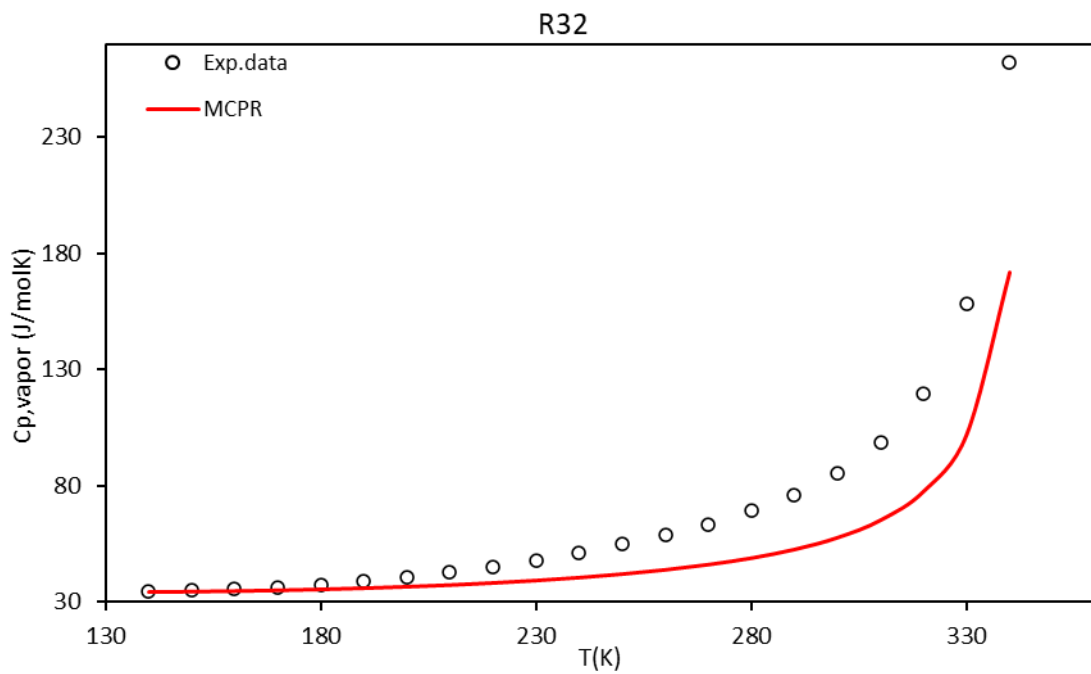
Σχήμα Β. 7: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το R134a με την ΚΕ MCPR.



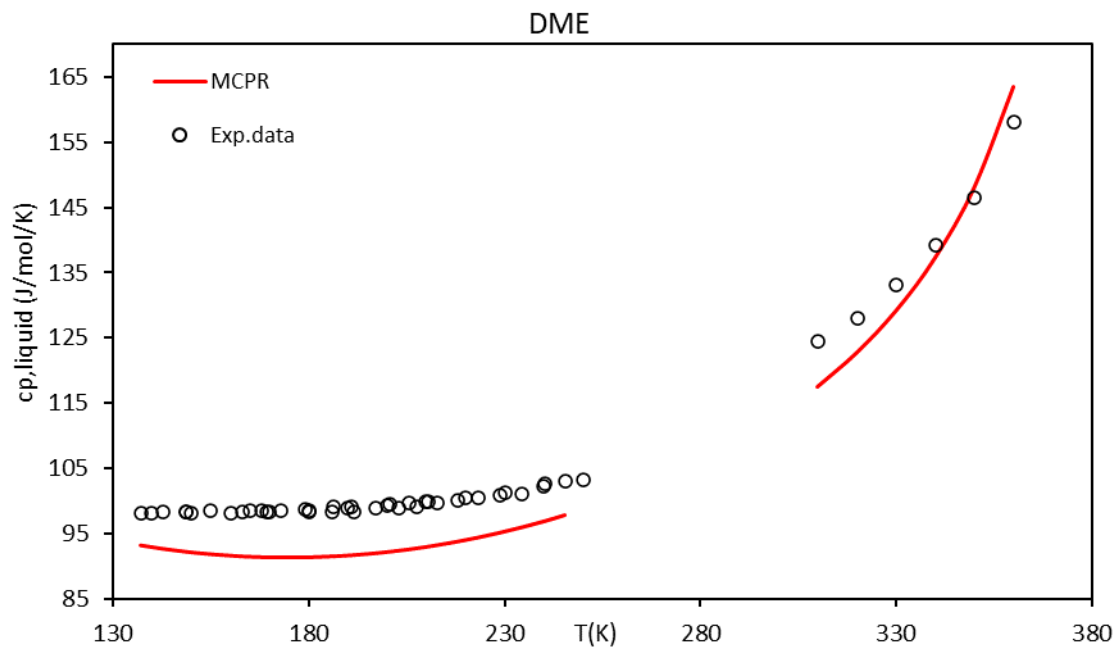
Σχήμα Β. 8: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμώδους φάσης για το R125 με την ΚΕ MCPR.



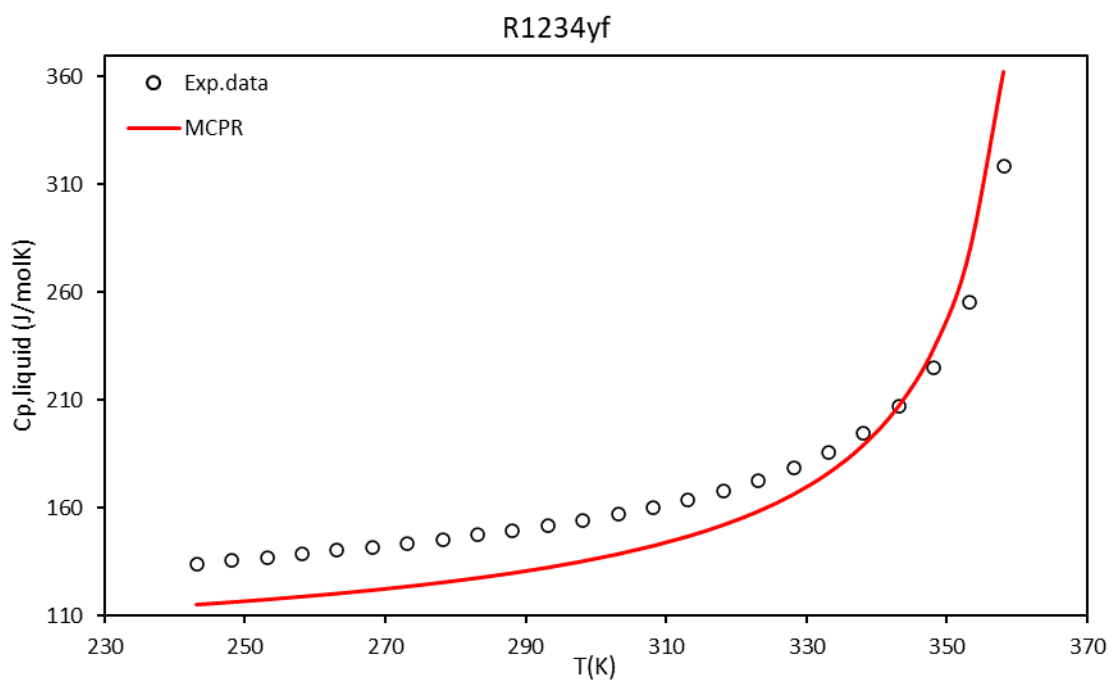
Σχήμα Β. 9: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το R32 με την ΚΕ MCPR.



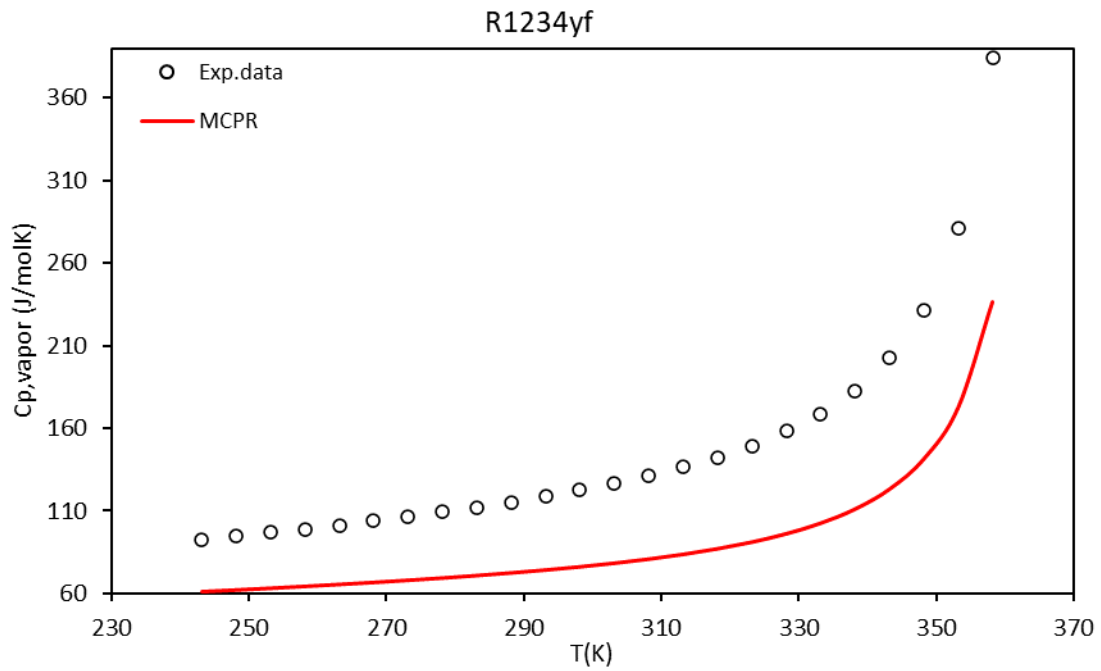
Σχήμα Β. 10: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμώδους φάσης για το R32 με την ΚΕ MCPR.



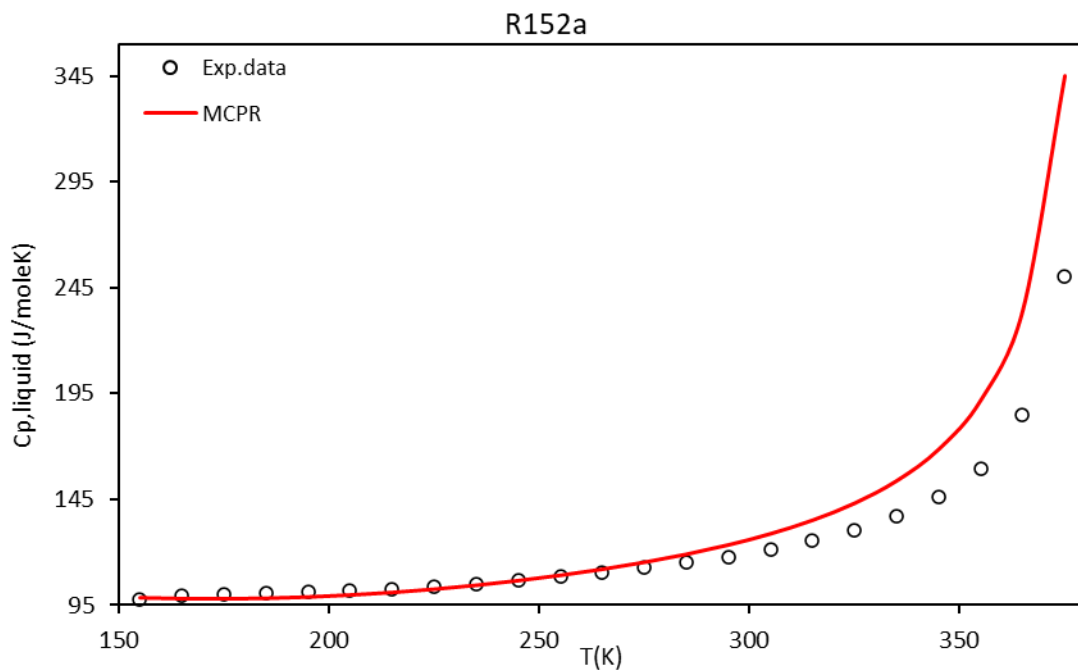
Σχήμα Β. 11: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το DME με την KE MCPR.



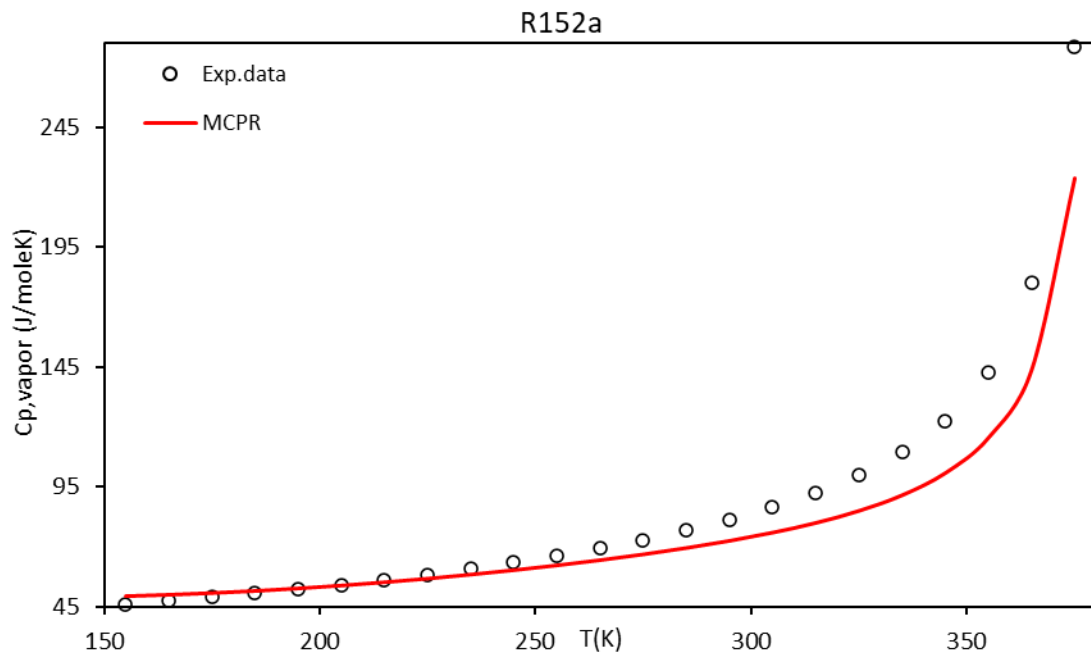
Σχήμα Β. 12: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το R1234yf με την KE MCPR.



Σχήμα Β. 13: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμώδους φάσης για το R1234yf με την ΚΕ MCPR.



Σχήμα Β. 14: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης υγρής φάσης για το R152a με την ΚΕ MCPR.

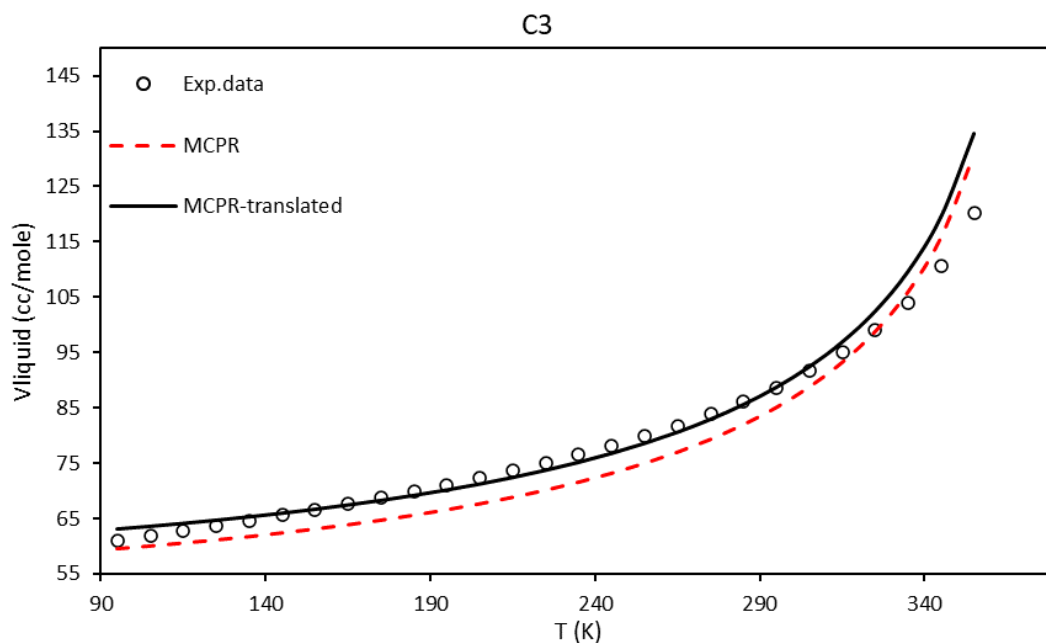


Σχήμα Β. 15: Αποτελέσματα υπολογισμού της ισοβαρούς ειδικής θερμότητας κορεσμένης ατμώδους φάσης για το R152a με την ΚΕ MCPR.

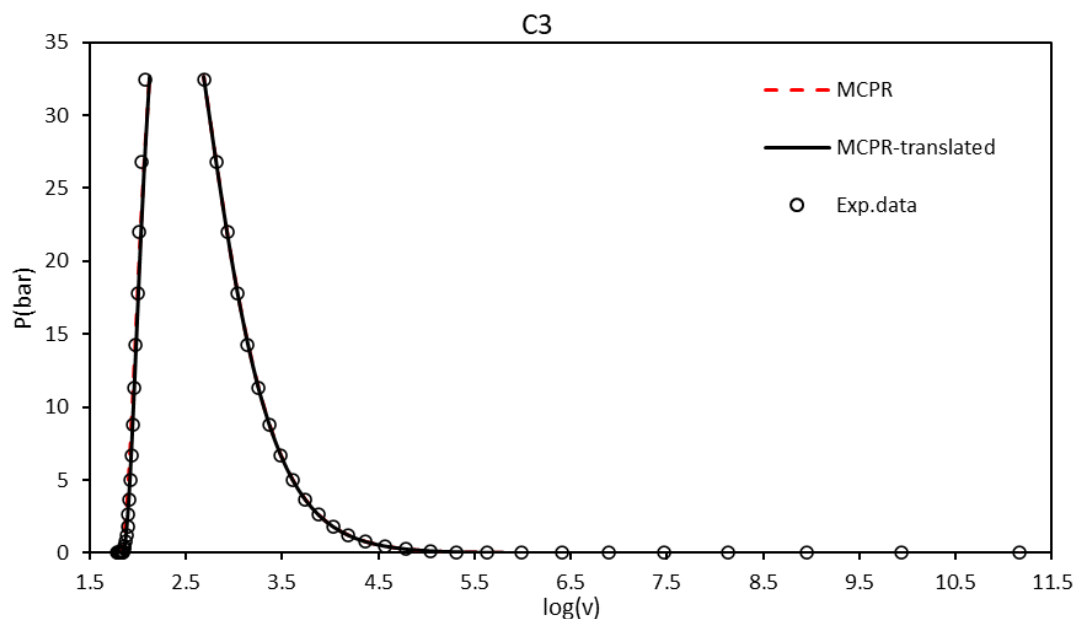


Παράρτημα Γ: Αποτελέσματα υπολογισμού γραμμομοριακού όγκου καθαρών συστατικών με το μοντέλο MCPR

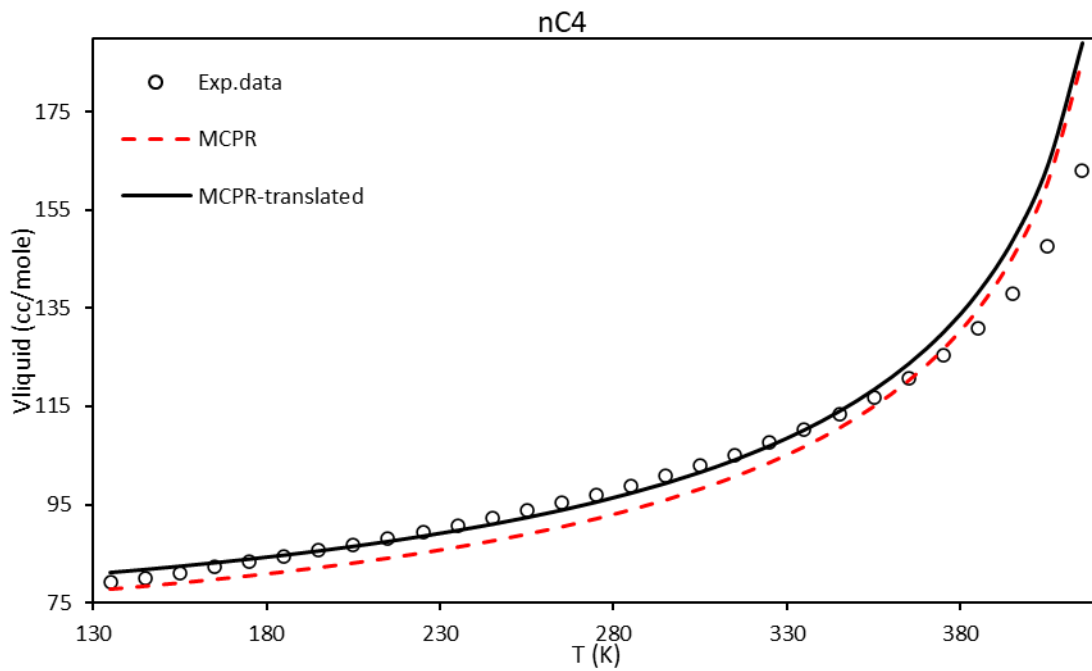
Στο παράρτημα αυτό παρουσιάζονται τα διαγράμματα γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής φάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας και τα ημιλογαριθμικά διαγράμματα τάσεις ατμών συναρτήσει του γραμμομοριακού όγκου για τα καθαρά συστατικά. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με το μοντέλο MCPR με προσθήκη διόρθωσης όγκου.



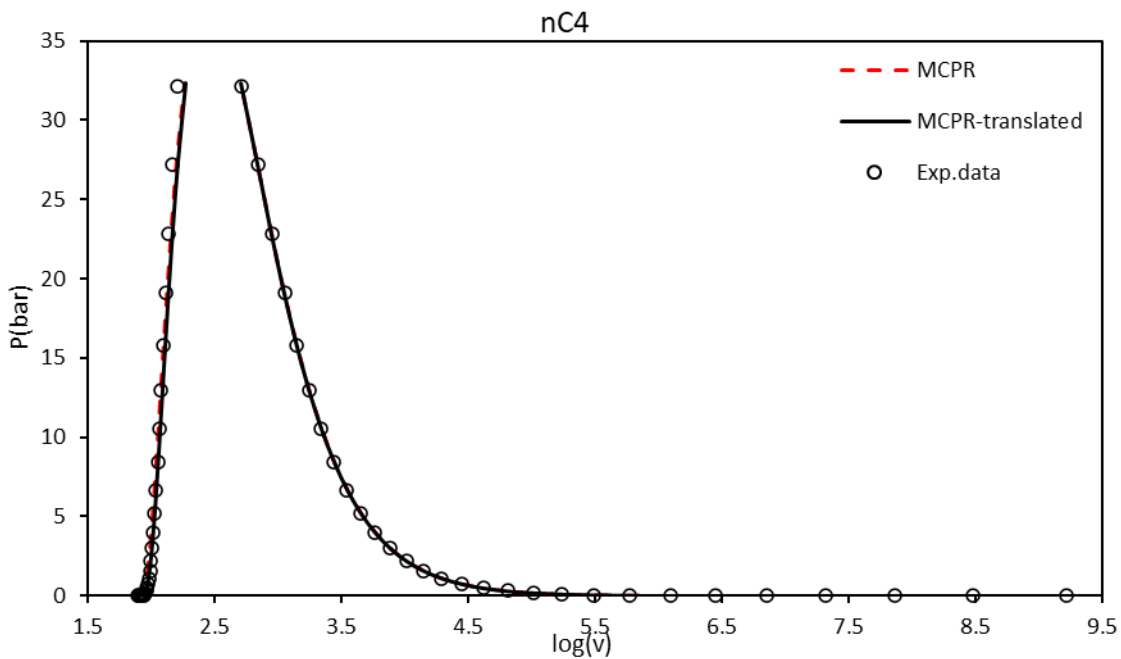
Σχήμα Γ. 1: Αποτελέσματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το C3.



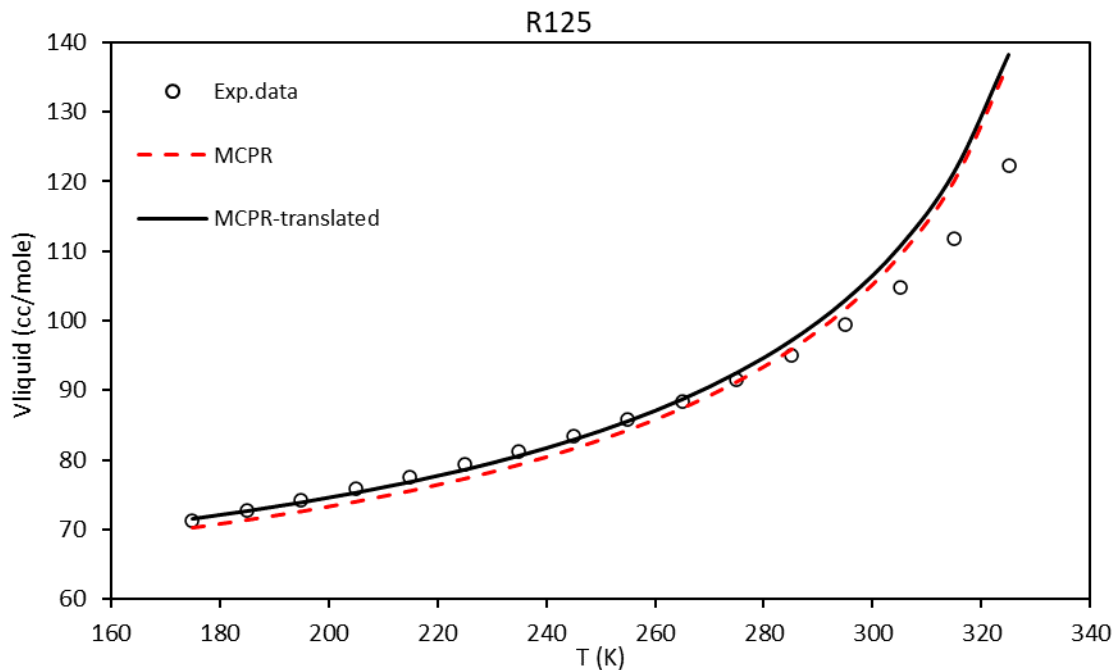
Σχήμα Γ. 2: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών και γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το C3.



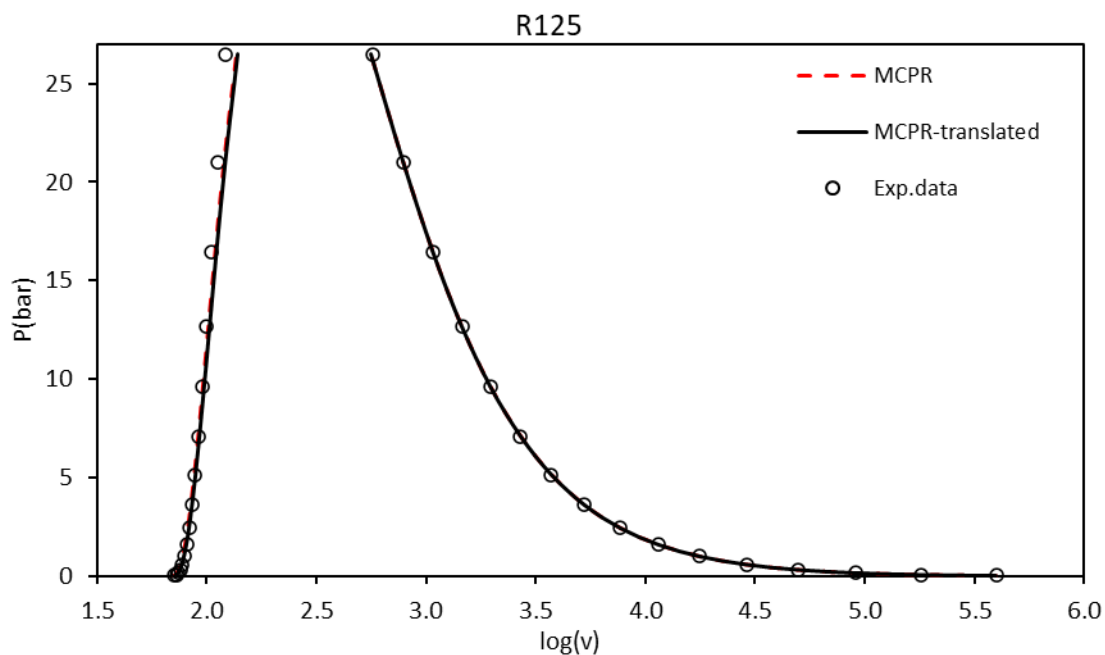
Σχήμα Γ. 3: Αποτελέσματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το nC4.



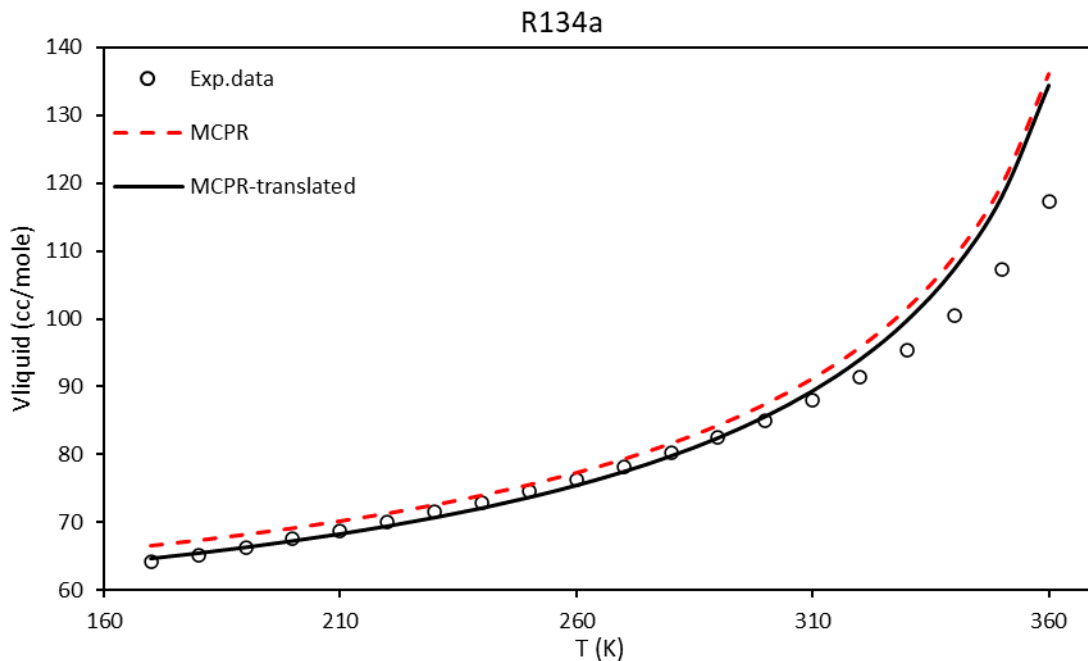
Σχήμα Γ. 4: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών και γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το nC4.



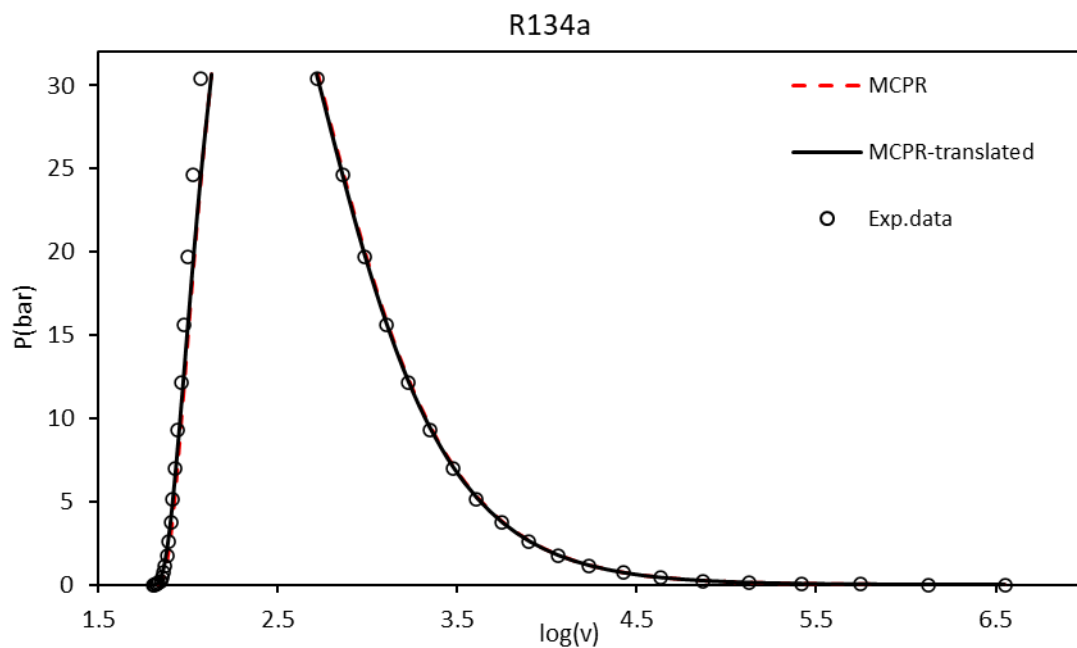
Σχήμα Γ. 5: Αποτελέσματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το R125.



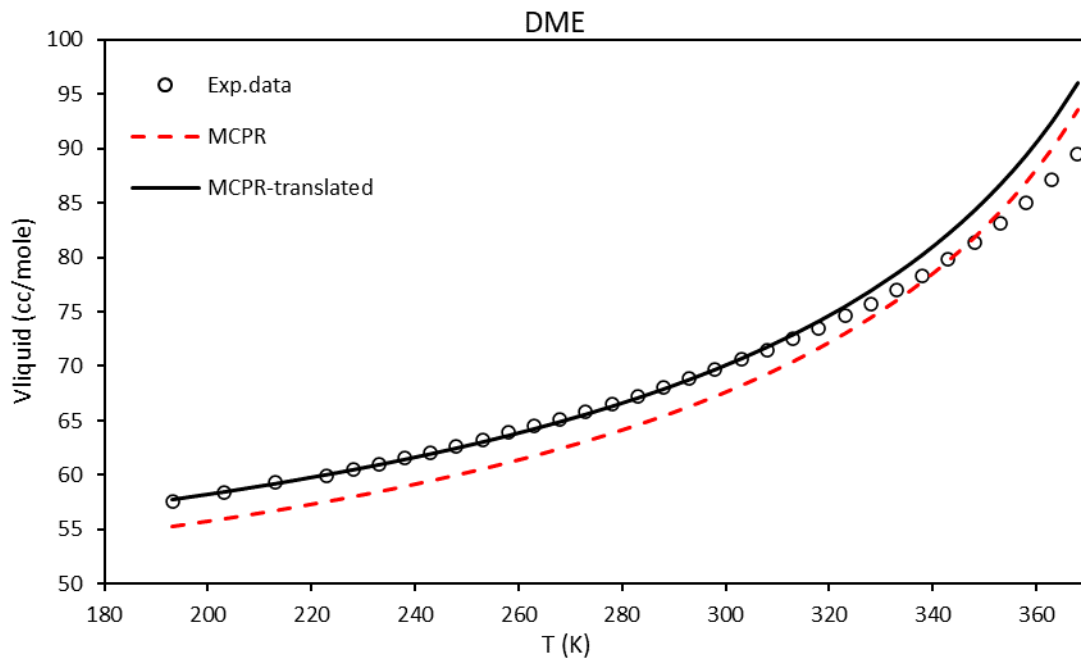
Σχήμα Γ. 6: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών και γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το R125.



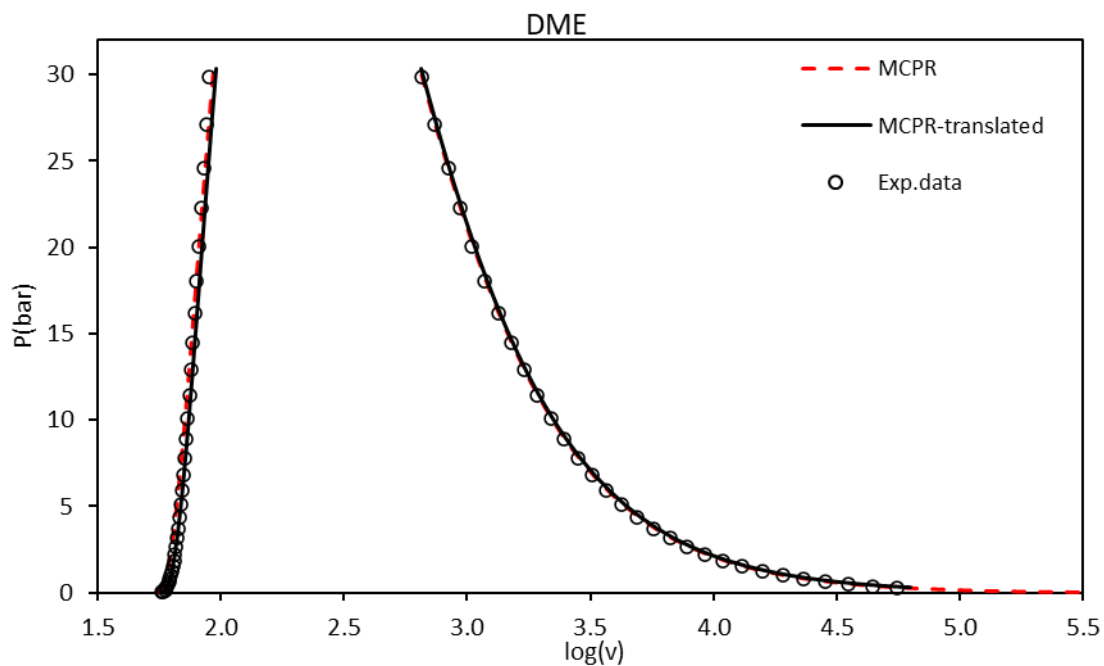
Σχήμα Γ. 7: Αποτελέσματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το R134a.



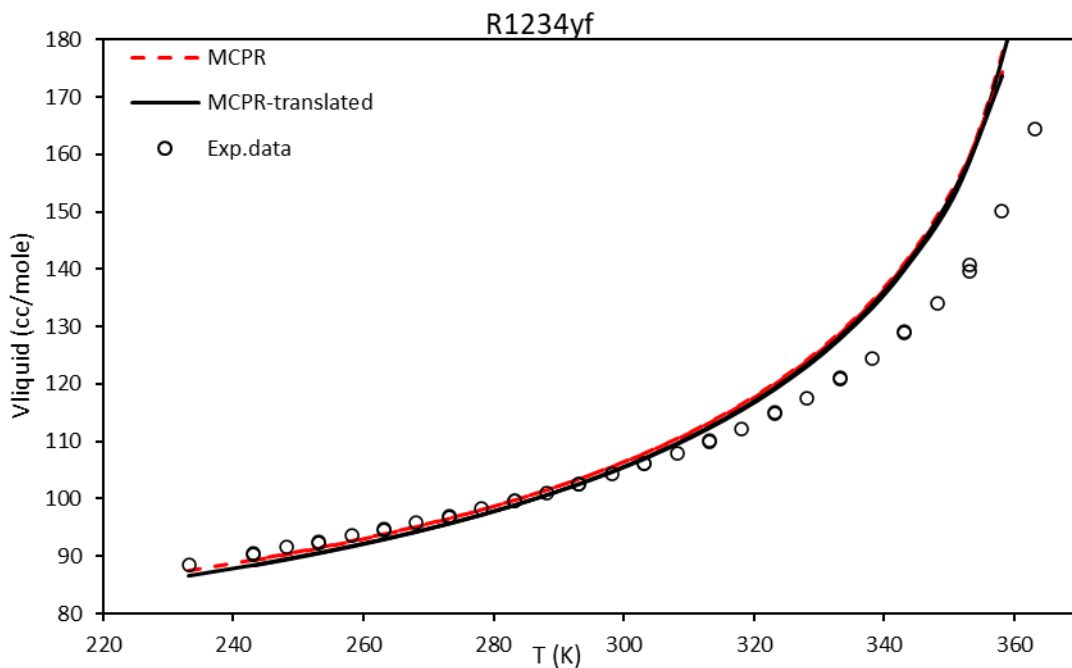
Σχήμα Γ. 8: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών και γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το R134a.



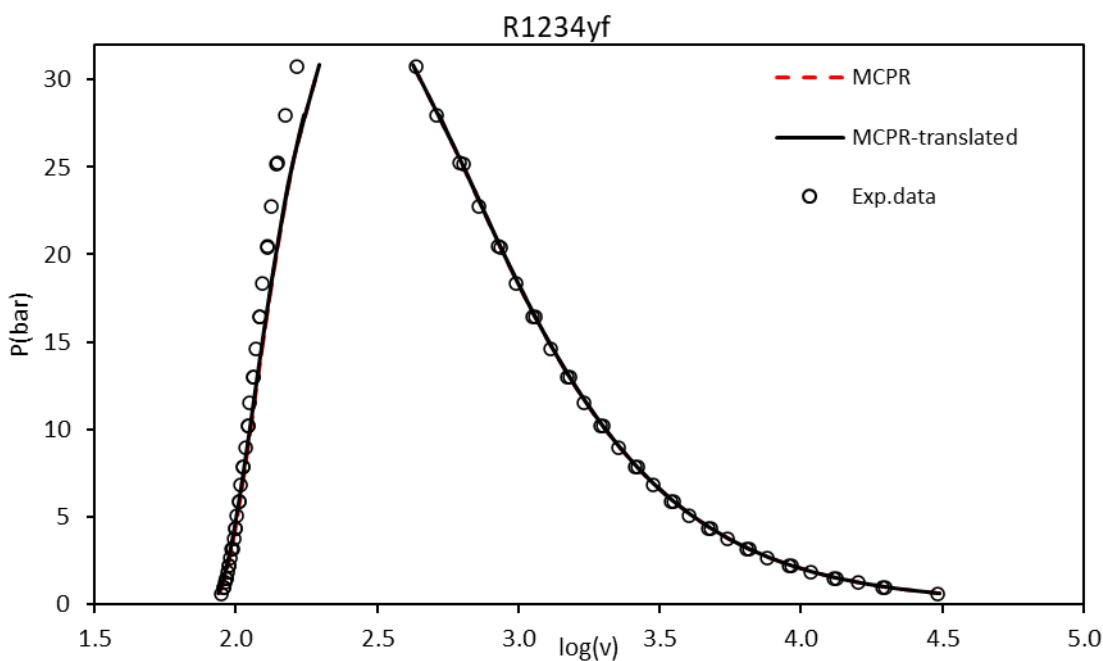
Σχήμα Γ. 9: Αποτελέσματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το DME.



Σχήμα Γ. 10: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών και γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το DME.



Σχήμα Γ. 11: Αποτελέσματα υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το R1234yf.

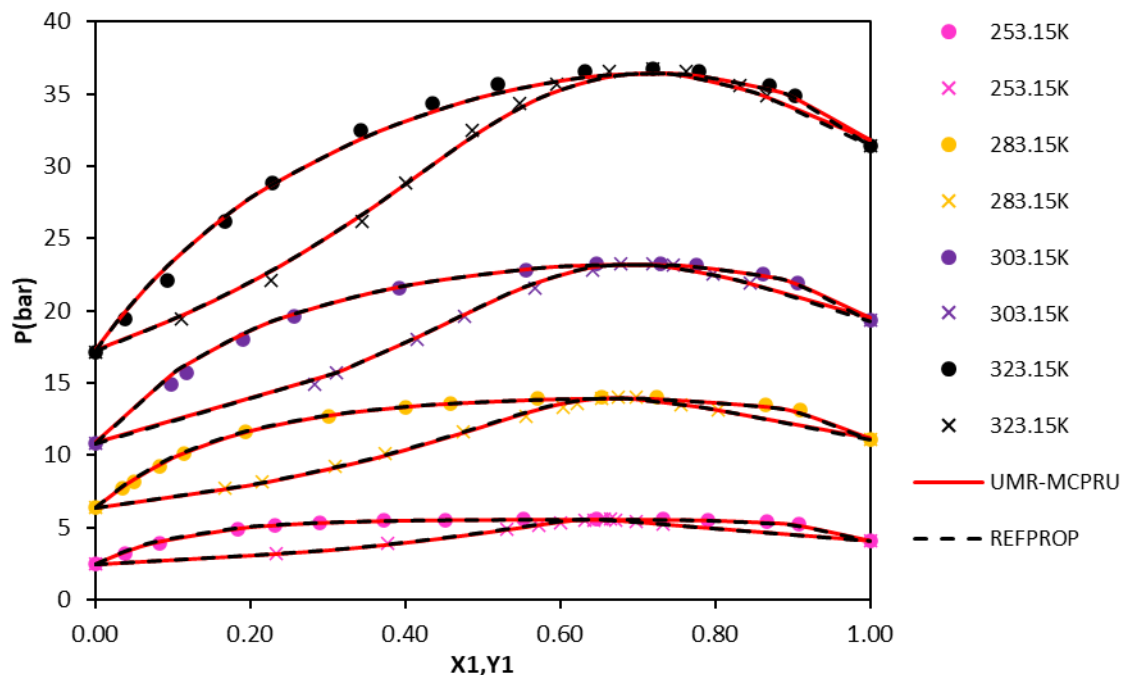


Σχήμα Γ. 12: Αποτελέσματα υπολογισμού τάσης ατμών και γραμμομοριακού όγκου κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης με το θερμοδυναμικό μοντέλο MCPR με και χωρίς διόρθωση του όγκου για το R1234yf.

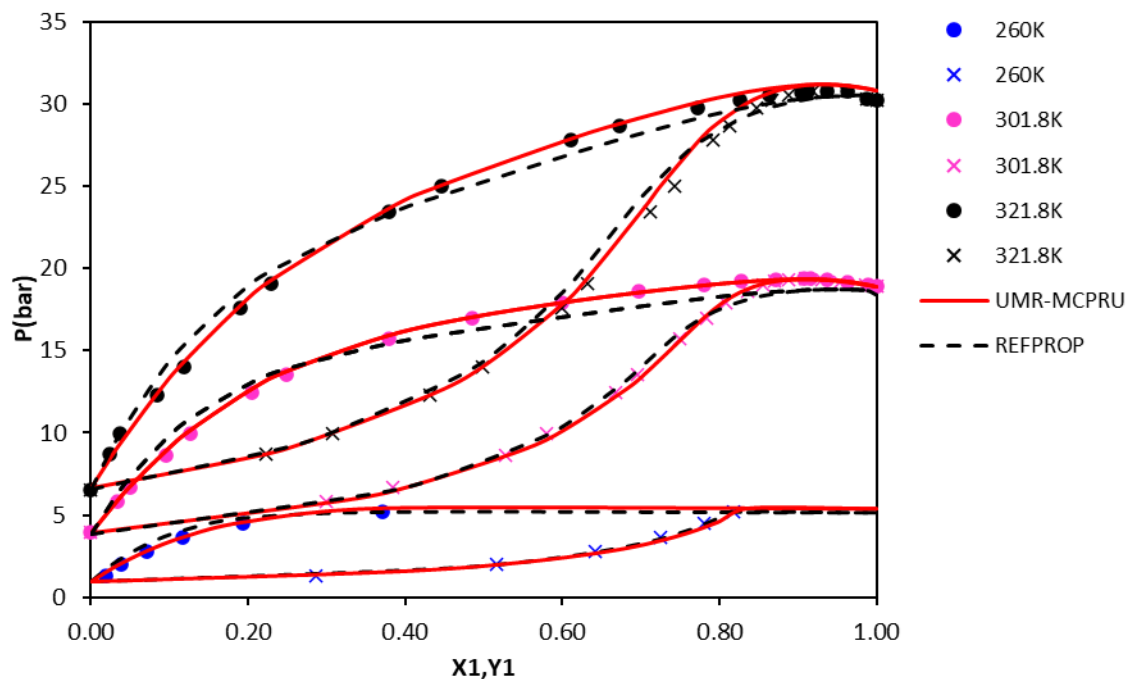


Παράρτημα Δ: Αποτελέσματα υπολογισμού ΙΦΑΥ δυαδικών μιγμάτων με το μοντέλο UMR-MCPRU

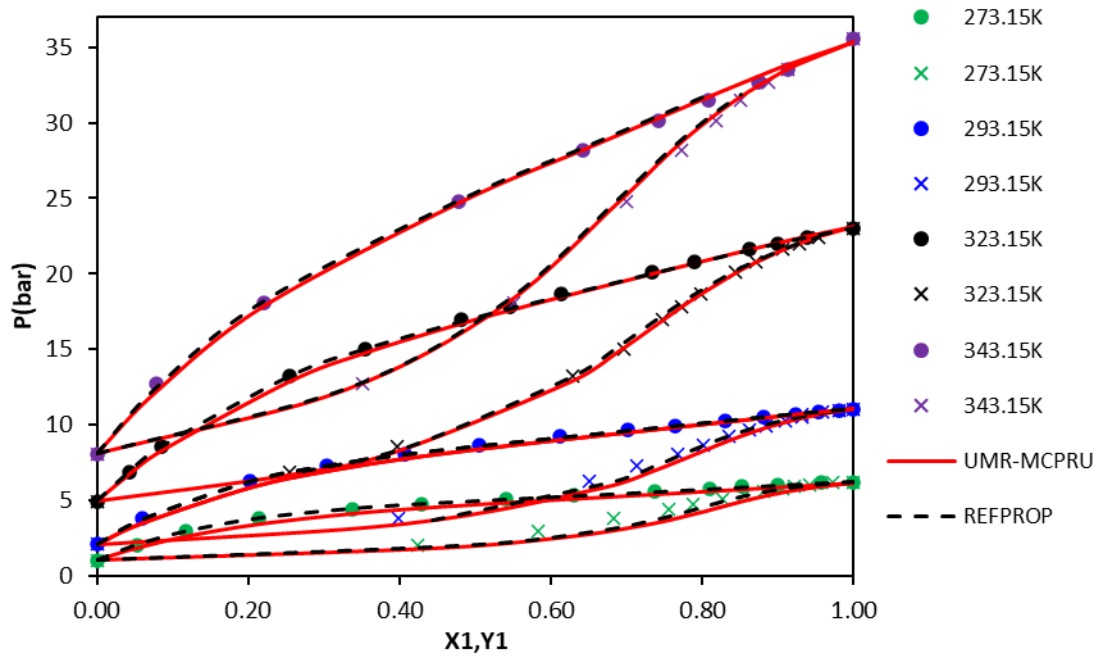
Στο παράρτημα αυτό παρουσιάζονται τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων ατμών-υγρού των δυαδικών μιγμάτων που μελετήθηκαν. Στα διαγράμματα περιλαμβάνονται τα πειραματικά δεδομένα και τα αποτελέσματα των υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας των μοντέλων UMR-MCPRU και REFPROP.



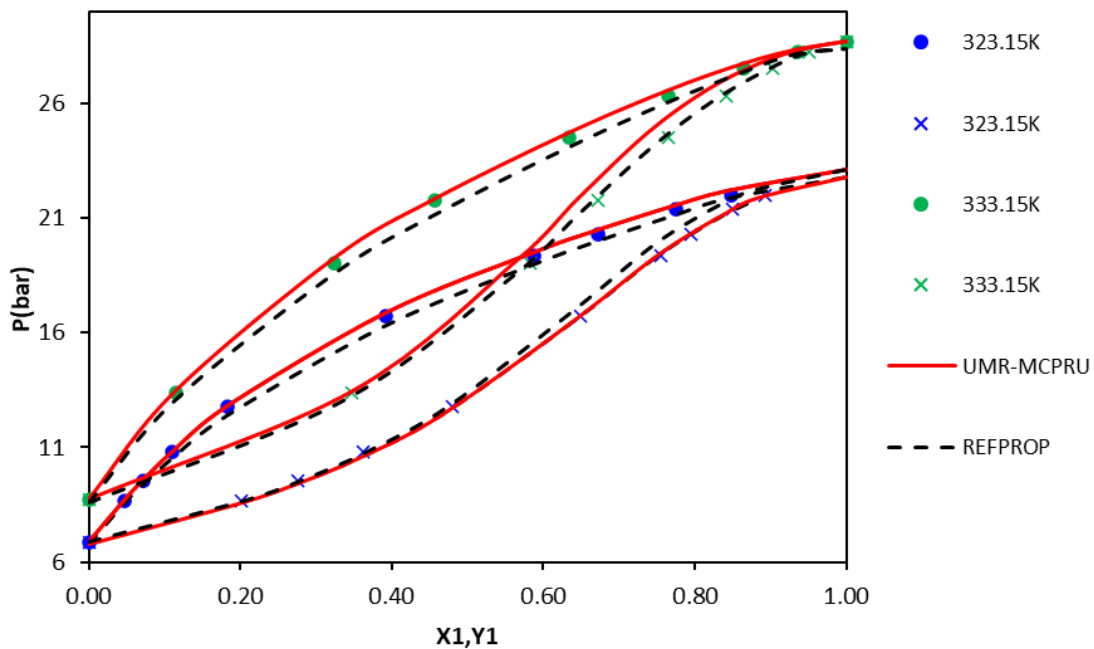
Σχήμα Δ. 1: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R32(1)/C3(2).



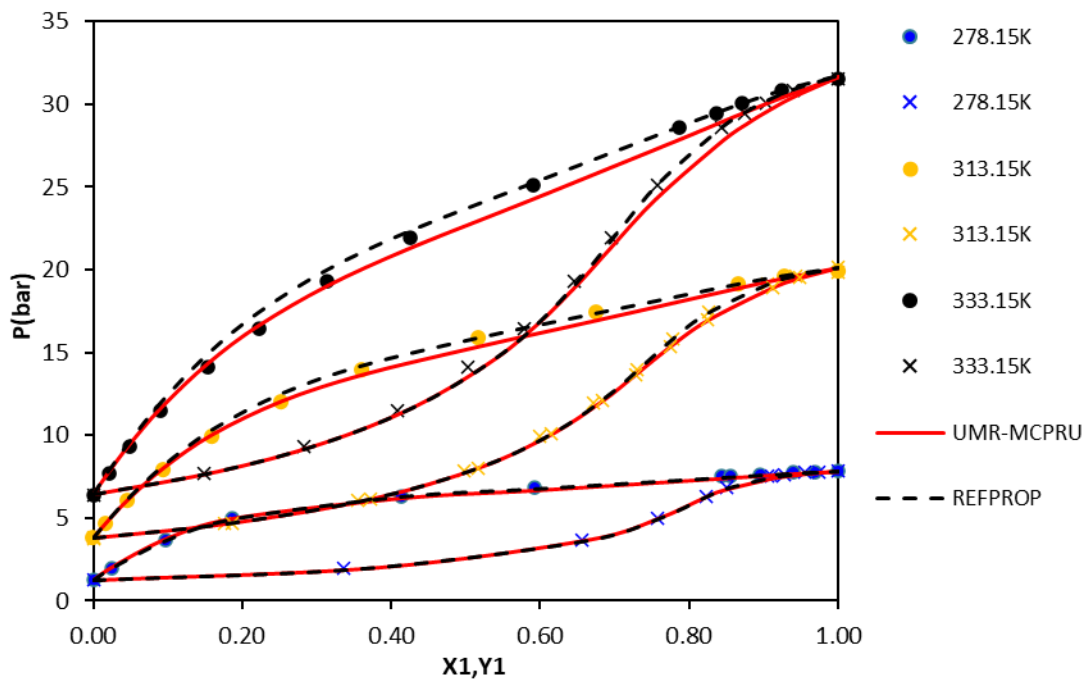
Σχήμα Δ. 2: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R32(1)/iC4(2).



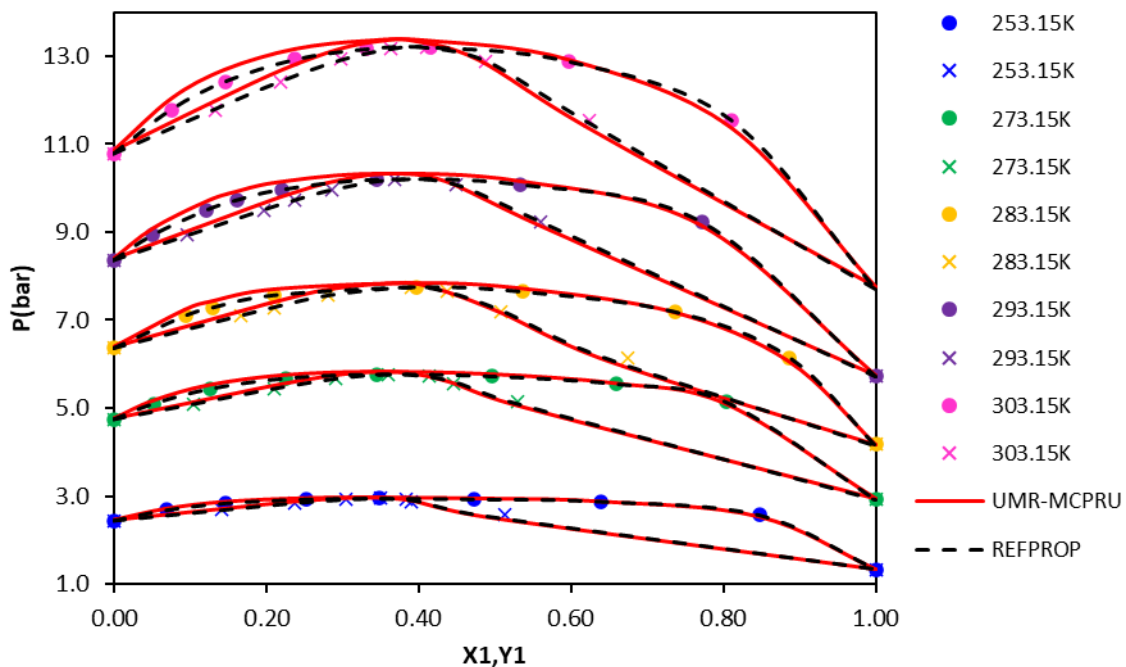
Σχήμα Δ. 3: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R143a(1)/nC4(2).



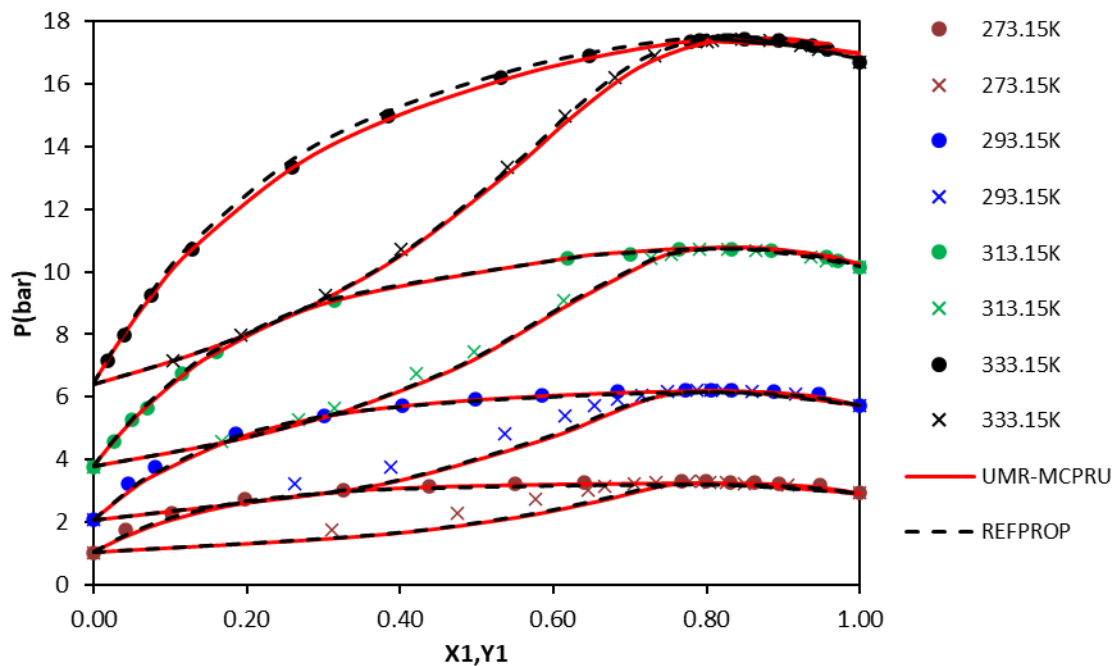
Σχήμα Δ. 4: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R143a(1)/iC4(2).



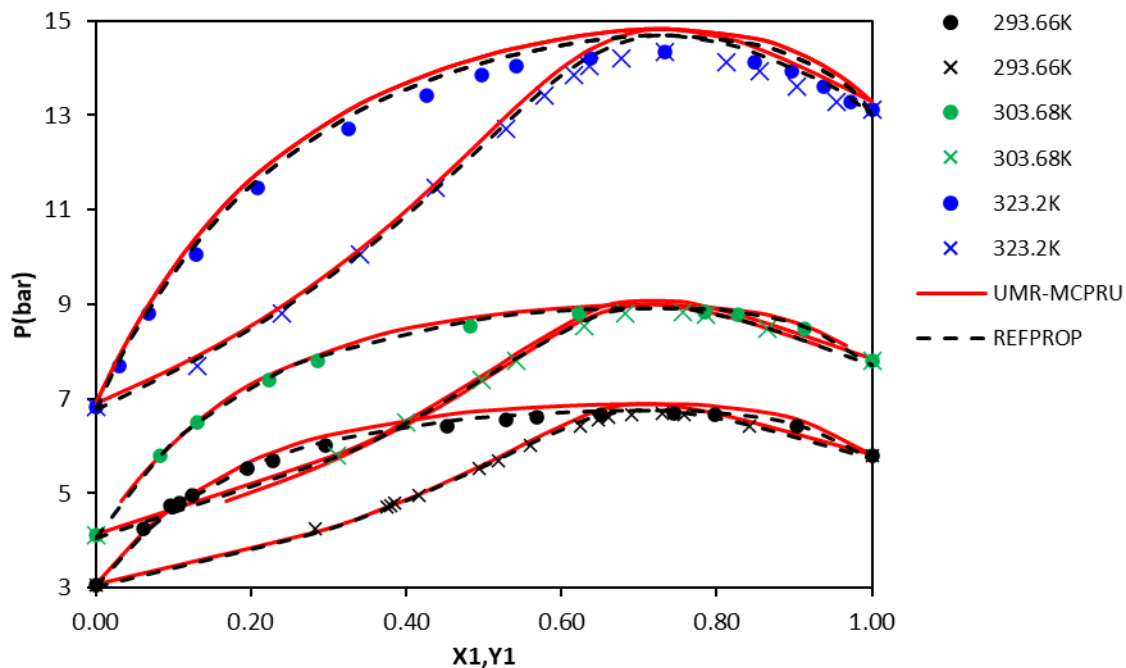
Σχήμα Δ. 5: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R125(1)/nC4(2).



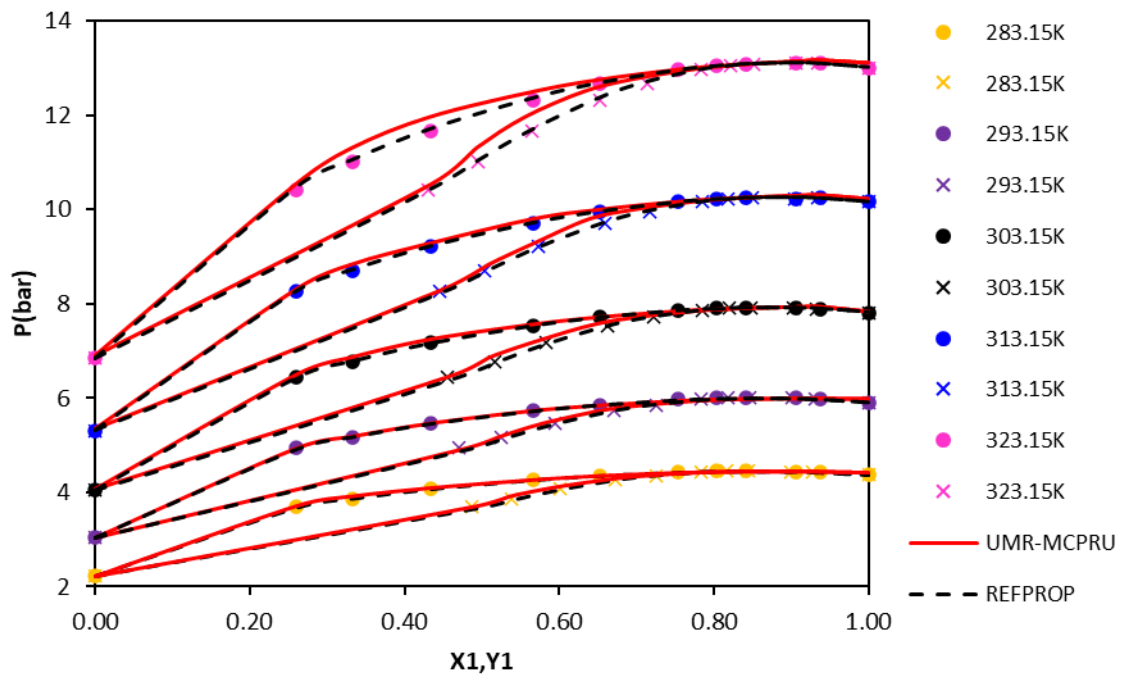
Σχήμα Δ. 6: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R134a(1)/C3(2).



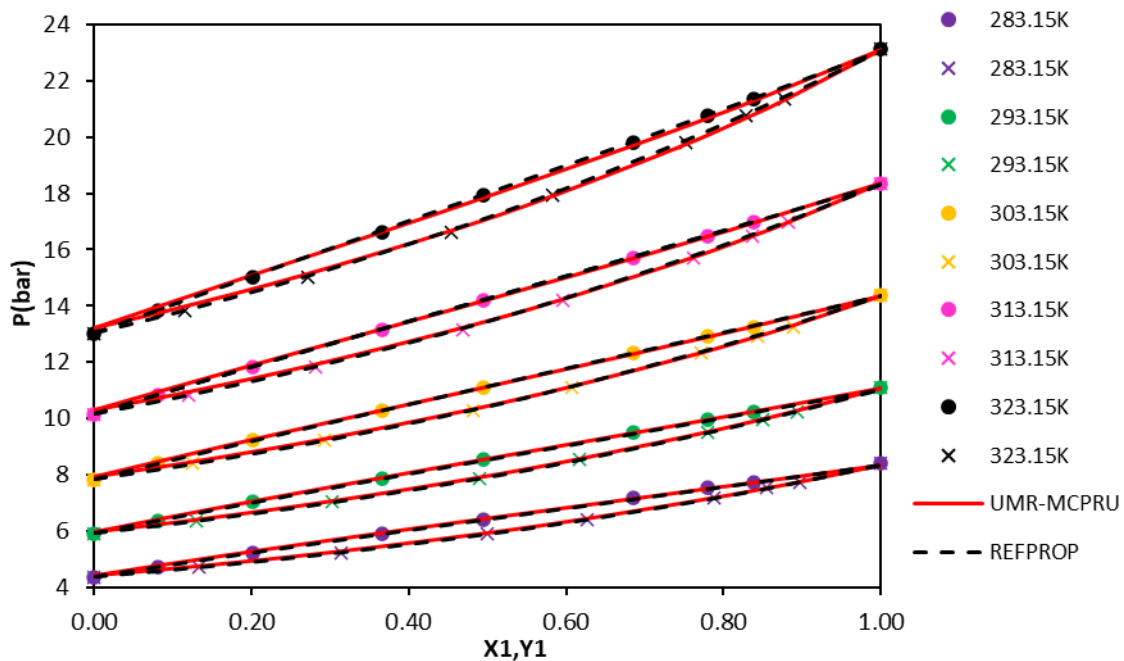
Σχήμα Δ. 7: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα $R134a(1)/nC4(2)$.



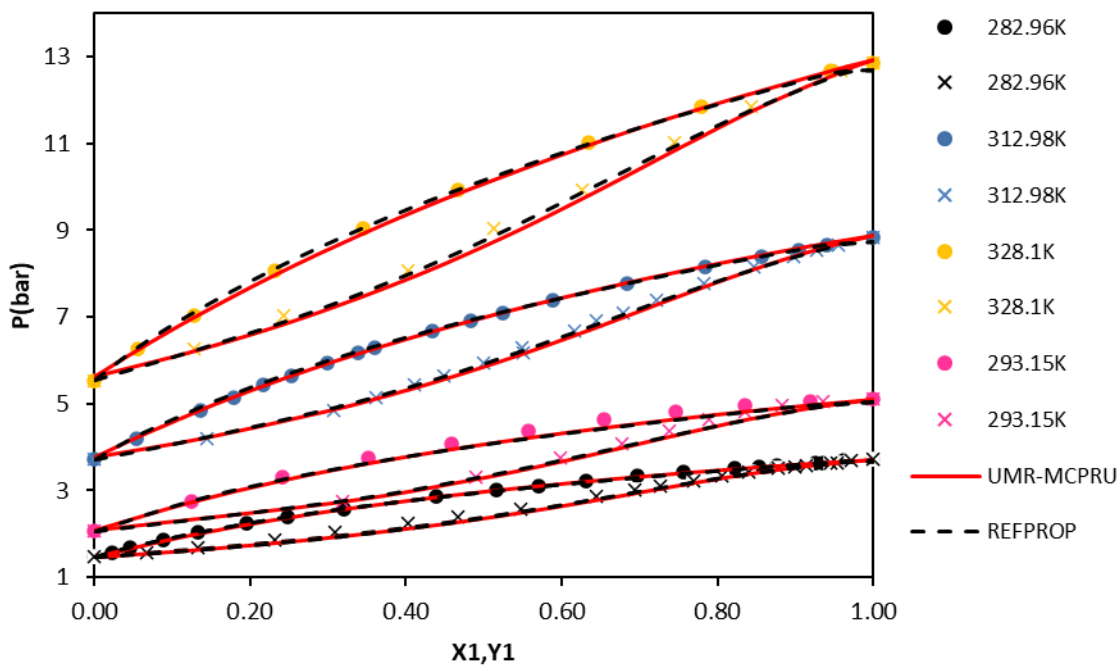
Σχήμα Δ. 8: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα $R134a(1)/iC4(2)$.



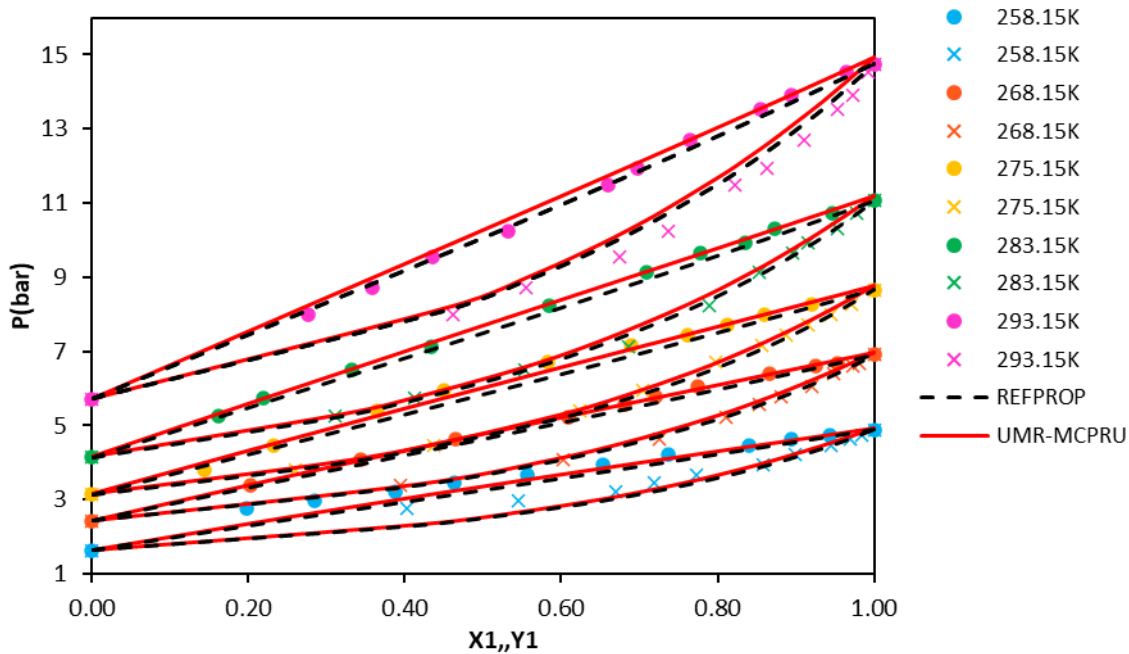
Σχήμα Δ. 9: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα $R1234yf(1)/iC4(2)$.



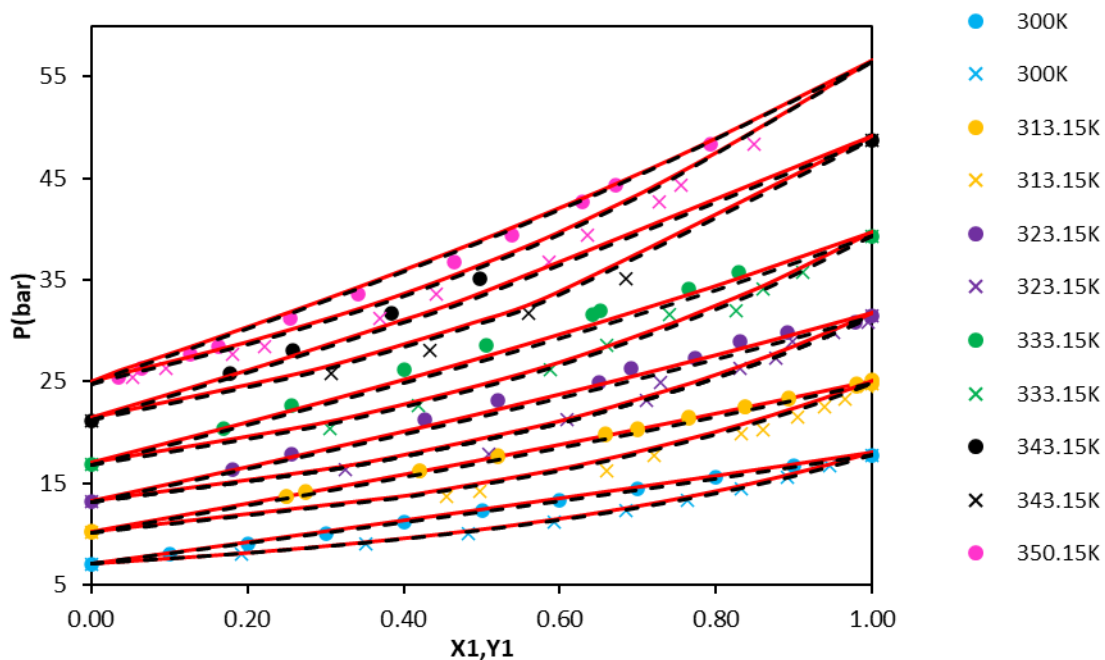
Σχήμα Δ. 10: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα $R143a(1)/R1234yf(2)$.



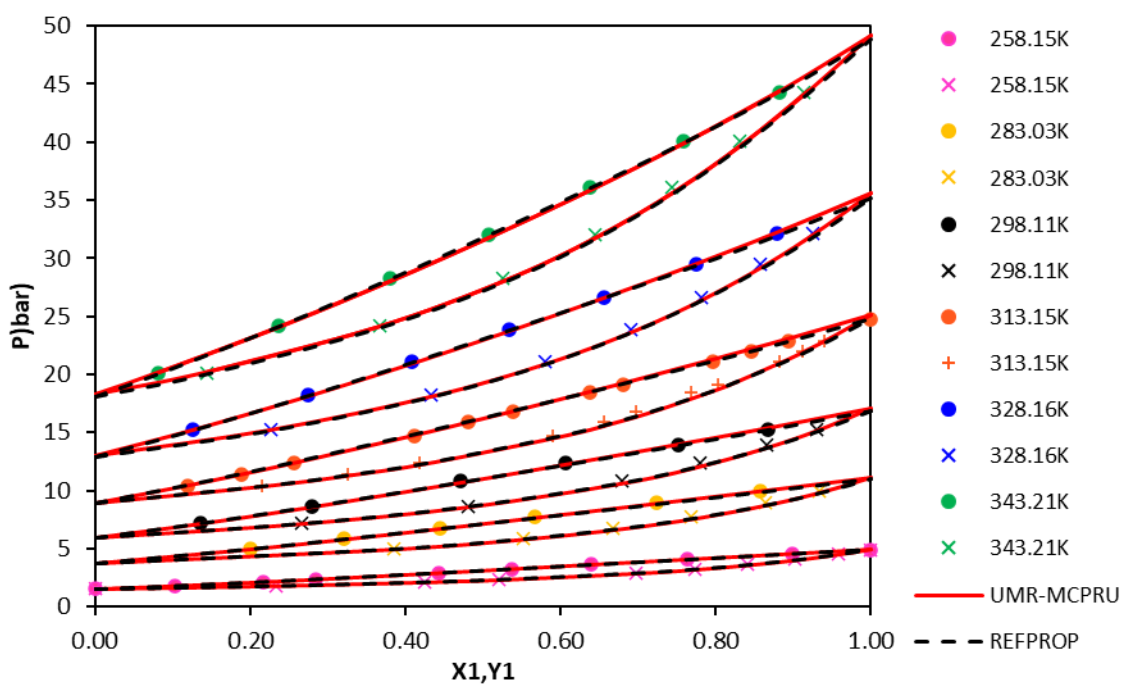
Σχήμα Δ. 11: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα DME (1)/nC4(2).



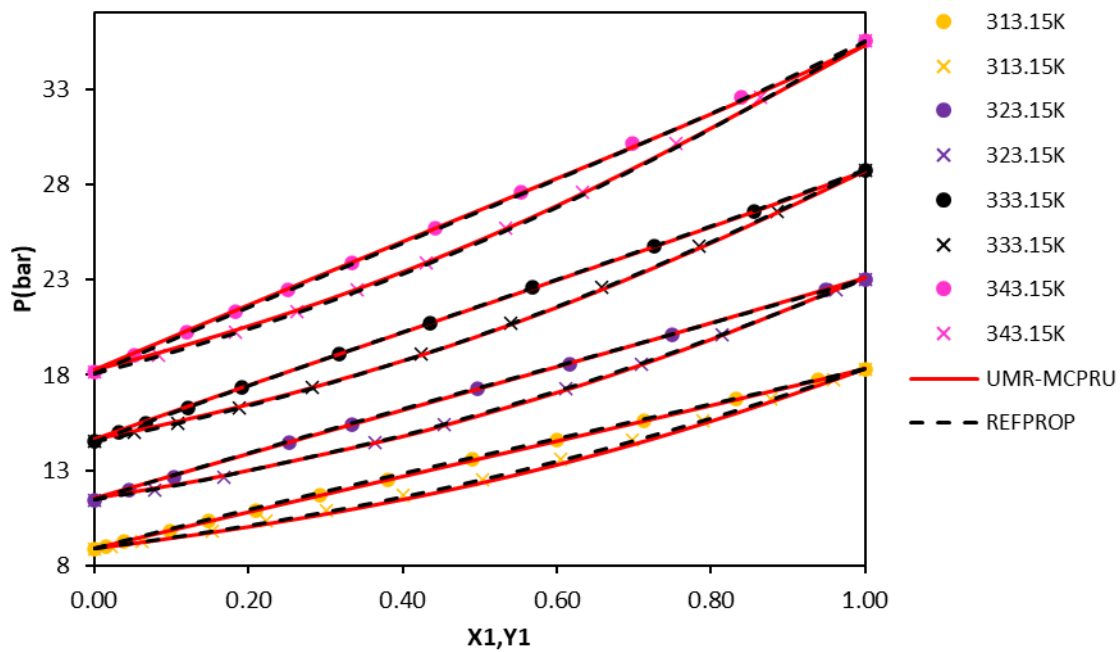
Σχήμα Δ. 12: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R32(1)/R134a(2) σε χαμηλές θερμοκρασίες.



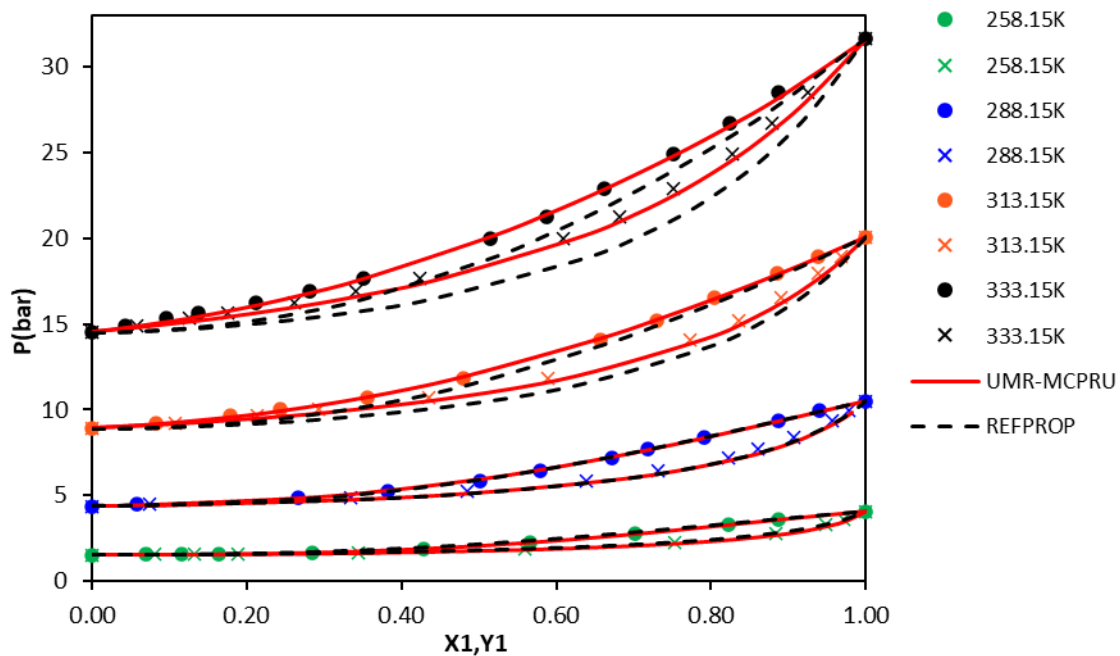
Σχήμα Δ. 13: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R32(1)/R134a(2) σε υψηλές θερμοκρασίες.



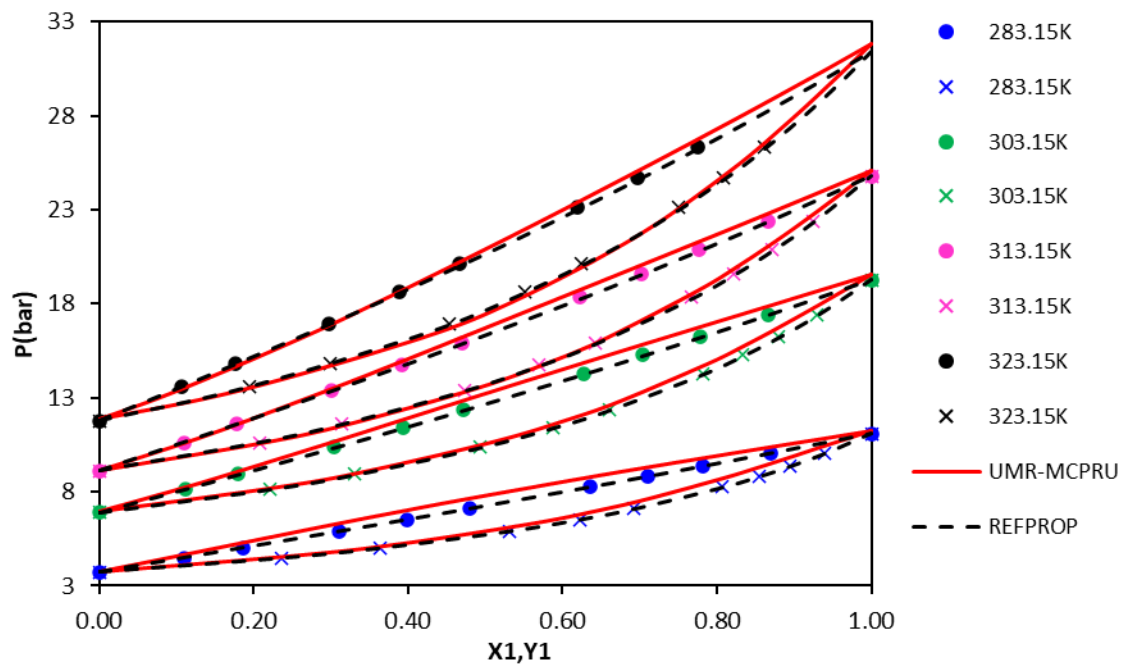
Σχήμα Δ. 14: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R32(1)/DME(2).



Σχήμα Δ. 15: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα $R143a(1)/DME(2)$.



Σχήμα Δ. 16: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα $R125(1)/DME(2)$.



Σχήμα Δ. 17: Πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα υπολογισμών Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP για το σύστημα R32(1)/152a(2).



Παράρτημα Ε: Αποτελέσματα προσομοίωσης ψυκτικού κύκλου

Στο παρόν παράρτημα παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των ψυκτικών σε μονοβάθμιο και διβάθμιο κύκλο ψύξης με συμπύεση ατμών με τα μοντέλα UMR-MCPRU και REFPROP.

Πίνακας Ε. 1: Αποτελέσματα προσομοίωσης μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπύεσης ατμών.

R134a						
	UMR-MCPRU			REFPROP		
Stream	S1	S3	S4	S1	S3	S4
Temperature (°C)	-30	30	-30	-30	30	-30
Pressure (bar)	0.844	7.744	8.439	0.844	7.702	0.844
Mass flow (kg/h)	271.9	271.9	271.9	272.7	272.7	272.7
Actual Volume Flow (m ³ /h)	62.00	0.24	23.25	61.62	0.23	22.84
R32						
	UMR-MCPRU			REFPROP		
Stream	S1	S3	S4	S1	S3	S4
Temperature (°C)	-30	30	-30	-30	30	-30
Pressure (bar)	2.760	19.530	2.760	2.734	19.280	2.734
Mass flow (kg/h)	148.9	148.9	148.9	150.6	150.6	150.6
Actual Volume Flow (m ³ /h)	19.81	0.18	6.19	19.72	0.16	5.94
R1234yf						
	UMR-MCPRU			REFPROP		
Stream	S1	S3	S4	S1	S3	S4
Temperature (°C)	-30	30	-30	-30	30	-30
Pressure (bar)	0.983	7.933	0.983	0.991	7.835	0.991
Mass flow (kg/h)	353.9	353.9	353.9	367.7	367.7	367.7
Actual Volume Flow (m ³ /h)	61.44	0.34	26.11	62.79	0.34	27.20
R410A						
	UMR-MCPRU			REFPROP		
Stream	S1	S3	S4	S1	S3	S4
Temperature (°C)	-30	30	-30.03	-30	30	-30.06
Pressure (bar)	2.760	19.530	2.760	2.693	18.890	2.693
Mass flow (kg/h)	248.6	248.6	248.6	234.3	234.3	234.3
Actual Volume Flow (m ³ /h)	19.81	0.18	6.19	22.21	0.23	8.20
R32-iC4						
	UMR-MCPRU			REFPROP		
Stream	S1	S3	S4	S1	S3	S4
Temperature (°C)	-30	30	-45.06	-30	30	-45.89
Pressure (bar)	0.777	16.640	0.777	0.781	16.060	0.781
Mass flow (kg/h)	181.8	181.8	181.8	181.4	181.4	181.4
Actual Volume Flow (m ³ /h)	83.04	0.30	41.08	81.86	0.30	40.37
R404A						
	UMR-MCPRU			REFPROP		
Stream	S1	S3	S4	S1	S3	S4
Temperature (°C)	-30	30	-30.89	-30	30	-30.87
Pressure (bar)	2.560	17.800	2.560	2.534	17.790	2.534
Mass flow (kg/h)	219.8	219.8	219.8	217.8	217.8	217.8
Actual Volume Flow (m ³ /h)	24.51	0.27	9.49	23.99	0.24	8.83



R452B						
	UMR-MCPRU			REFPROP		
Stream	S1	S3	S4	S1	S3	S4
Temperature (°C)	-30	30	-31.22	-30	30	-30.76
Pressure (bar)	2.491	18.240	2.490	2.491	18.070	2.491
Mass flow (kg/h)	194.7	194.7	194.7	195.3	195.3	195.3
Actual Volume Flow (m³/h)	23.50	0.22	8.38	23.03	0.20	7.89

Πίνακας Ε. 2: Αποτελέσματα προσομοίωσης μονοβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπίεσης ατμών.

R134a		
	UMR-MCPRU	REFPROP
Qout(kW)	-15.16	-15.14
Wc (kW)	4.66	4.64
COP	2.25	2.26
R32		
	UMR-MCPRU	REFPROP
Qout (kW)	-15.28	-15.19
Wc (kW)	4.78	4.69
COP	2.20	2.24
R1234yf		
	UMR-MCPRU	REFPROP
Qout (kW)	-15.44	-15.48
Wc (kW)	4.94	4.98
COP	2.13	2.11
R410A		
	UMR-MCPRU	REFPROP
Qout (kW)	-15.4	-15.35
Wc (kW)	4.90	4.85
COP	2.14	2.17
R32-iC4		
	UMR-MCPRU	REFPROP
Qout (kW)	-18.72	-18.87
Wc (kW)	8.22	8.37
COP	1.28	1.25
R404A		
	UMR-MCPRU	REFPROP
Qout (kW)	-15.42	-15.53
Wc (kW)	4.92	5.03
COP	2.13	2.09
R452B		
	UMR-MCPRU	REFPROP
Qout (kW)	-15.48	-15.33
Wc (kW)	4.98	4.83
COP	2.11	2.17



Πίνακας Ε. 3: Αποτελέσματα προσομοίωσης διβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπύεσης ατμών.

R134a										
	UMR-MCPRU					REFPROP				
Stream	S1-2	S3-2	S5	S6	S8	S1-2	S3-2	S5	S6	S8
Temperature (°C)	-30	7.75	30	-3.80	-30	-30	8.03	30	-3.76	-30
Pressure (bar)	0.8439	2.55	7.744	2.55	0.8439	0.8438	2.55	7.702	2.55	0.8438
Mass flow (kg/h)	201.6	264.1	264.1	264.1	201.6	203.9	265.6	265.6	265.6	203.9
Actual Volume Flow (m3/h)	45.89	22.3	0.2292	5.17	7.242	46.08	22.26	0.2237	5.036	7.299
R32										
	UMR-MCPRU					REFPROP				
Stream	S1-2	S3-2	S5	S6	S8	S1-2	S3-2	S5	S6	S8
Temperature (°C)	-30	32.91	30	-3.83	-30	-30	28.61	30	-3.49	-30
Pressure (bar)	2.76	7.26	19.53	7.26	2.76	2.734	7.26	19.28	7.26	2.734
Mass flow (kg/h)	117.5	147.5	147.5	147.5	117.5	121	149.7	149.7	149.7	121
Actual Volume Flow (m3/h)	15.64	9.185	0.182	1.699	15.64	15.84	9.05	0.1593	1.566	2.067
R1234yf										
	UMR-MCPRU					REFPROP				
Stream	S1-2	S3-2	S5	S6	S8	S1-2	S3-2	S5	S6	S8
Temperature (°C)	-30	3.67	30	-3.74	-30	-30	1.56	30	-3.60	-30
Pressure (bar)	0.9816	2.79	7.933	2.79	0.9826	0.9906	2.79	7.835	2.79	0.9906
Mass flow (kg/h)	247.8	339.7	339.7	339.7	247.8	255.5	351.3	351.3	351.3	255.5
Actual Volume Flow (m3/h)	43.02	22.69	0.3218	6.141	7.681	43.63	23.04	0.3273	6.333	8.036
R410A										
	UMR-MCPRU					REFPROP				
Stream	S1-2	S3-2	S5	S6	S8	S1-2	S3-2	S5	S6	S8
Temperature (°C)	-30	14.84	30	-3.48	-30.05	-30	14.88	30	-3.57	-30.08
Pressure (bar)	2.825	7.13	17.87	7.13	2.825	2.691	7.13	18.89	7.13	2.691
Mass flow (kg/h)	184.6	243.5	243.5	243.5	184.6	176.7	230.8	230.8	230.8	176.7
Actual Volume Flow (m3/h)	16.92	10.1	0.2546	2.444	2.847	16.68	9.463	0.2235	2.165	2.66
R32-iC4										
	UMR-MCPRU					REFPROP				
Stream	S1-2	S3-2	S5	S6	S8	S1-2	S3-2	S5	S6	S8
Temperature (°C)	-30	14.98	30	-22.29	-46.41	-30	13.69	30	-24.23	-45.81
Pressure (bar)	0.5335	2.9	16.64	0.29	0.5335	0.52259	2.9	16.06	2.9	0.5229
Mass flow (kg/h)	108	180.7	180.7	180.7	108	107.4	182.2	182.2	182.2	107.4
Actual Volume Flow (m3/h)	69.85	25.32	0.2992	9.374	11.07	70.45	25.25	0.3036	9.363	10.53
R404A										
	UMR-MCPRU					REFPROP				
Stream	S1-2	S3-2	S5	S6	S8	S1-2	S3-2	S5	S6	S8
Temperature (°C)	-30	16.45	30	-4.42	-31.2	-30	15.41	30	-4.17	-31.14
Pressure (bar)	2.529	6.68	17.8	6.68	2.529	2.508	6.68	17.79	6.68	2.508
Mass flow (kg/h)	162.2	215.6	215.6	215.6	162.2	164.6	214.6	214.6	214.6	164.6
Actual Volume Flow (m3/h)	18.16	10.52	0.2616	2.583	2.971	18.2	10.27	0.2336	0.2336	2.896



R452B										
Stream	UMR-MCPRU					REFPROP				
	S1-2	S3-2	S5	S6	S8	S1-2	S3-2	S5	S6	S8
Temperature (°C)	-30	23.28	30	-4.56	-31.64	-30	19.61	30	-4.11	-31.01
Pressure (bar)	2.449	6.68	18.24	6.68	2.449	2.446	6.68	18.07	6.68	2.466
Mass flow (kg/h)	149.4	192.1	192.1	192.1	149.4	152.4	193.22	193.22	193.22	152.4
Actual Volume Flow (m ³ /h)	18.08	10.19	0.2213	2.236	2.733	17.94	9.955	0.199	2.06	2.671

Πίνακας Ε. 4: Αποτελέσματα προσομοίωσης διβάθμιου ψυκτικού κύκλου συμπίεσης ατμών.

R134a		
	UMR-MCPRU	REFPROP
Qout(kW)	-14.57	-14.57
Wc,1 (kW)	1.67	1.67
Wc,2 (kW)	2.40	2.40
COP	2.58	2.58
R32		
	UMR-MCPRU	REFPROP
Qout(kW)	-14.86	-14.8
Wc,1 (kW)	1.70	1.72
Wc,2 (kW)	2.66	2.58
COP	2.41	2.44
R1234yf		
	UMR-MCPRU	REFPROP
Qout(kW)	-14.67	-14.68
Wc,1 (kW)	1.69	1.71
Wc,2 (kW)	2.48	2.47
COP	2.52	2.51
R410A		
	UMR-MCPRU	REFPROP
Qout(kW)	-14.78	-14.78
Wc,1 (kW)	1.73	1.72
Wc,2 (kW)	2.54	2.55
COP	2.45	2.46
R32-iC4		
	UMR-MCPRU	REFPROP
Qout(kW)	-17.99	-17.9
Wc,1 (kW)	2.51	2.51
Wc,2 (kW)	4.98	4.89
COP	1.40	1.42
R404A		
	UMR-MCPRU	REFPROP
Qout(kW)	-14.92	-14.87
Wc,1 (kW)	1.76	1.76
Wc,2 (kW)	2.66	2.61
COP	2.38	2.40



R452B		
	UMR-MCPRU	REFPROP
Qout(kW)	-14.96	-14.86
Wc,1 (kW)	1.78	1.76
Wc,2 (kW)	2.69	2.60
COP	2.35	2.41