

ΠΑΠΑΛΟΥ ΑΓΓΕΛΙΚΗ

ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΛΙΕΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ
ΓΕΝΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ
ΑΝΤΛΙΑΣ ΜΕ ΕΡΓΑΖΟΜΕΝΟ ΜΕΣΟ
ΒΡΩΜΙΟΥΧΟ ΣΤΡΟΝΤΙΟ SrBr_2



ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας: ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

Επιβλέπων: Χρήστος Τζιβανίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα 2023

Υπεύθυνη δήλωση για λογοκλοπή και για κλοπή πνευματικής ιδιοκτησίας

Έχω διαβάσει και κατανοήσει τους κανόνες για την λογοκλοπή και τον τρόπο σωστής αναφοράς των πηγών που περιέχονται στον οδηγό συγγραφής Διπλωματικών Εργασιών. Δηλώνω ότι, από όσα γνωρίζω, το περιεχόμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι προϊόν δικής μου εργασίας και υπάρχουν αναφορές σε όλες τις πηγές που χρησιμοποίησα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτή την Διπλωματική εργασία είναι του συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών ή του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Παπάλου Αγγελική

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΣΥΝΟΨΗ	7
ABSTRACT	8
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΛΙΕΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ-ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	13
1.1 Εισαγωγή	13
1.2 Τρόπος Λειτουργίας.....	15
1.3 Εργαζόμενα Μέσα.....	17
1.3.1 Μεταλλικά Υδρίδια.....	17
1.3.2 Ισοπροπανόλη/Ακετόνη/Υδρογόνο	20
1.3.3 MgO/MgOH	22
1.3.4 Αμμωνία	23
1.3.5 Εργαζόμενα μέσα για στερεή προσρόφηση	26
1.3.6 Ένυδρα άλατα.....	29
1.4 Αντιδραστήρες και σύστημα	32
1.4.1 Ανοιχτά και κλειστά συστήματα.....	32
1.4.2 Διάταξη αντιδραστήρα	35
1.4.3 Προηγμένα συστήματα.....	37
1.4.4 Σχεδιασμός αντιδραστήρα.....	39
1.5 Εφαρμογες με CHP	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΡΩΜΙΟΥΧΟ ΣΤΡΟΝΤΙΟ SrBr₂	47
2.1 Εισαγωγή	47
2.2 Παραγωγή SrBr ₂	48
2.3 Ένυδρα άλατα	49
2.3.1 SrBr ₂ *6H ₂ O.....	50
2.3.2 SrBr ₂ *1H ₂ O	55
2.4 Συνθετικά Υλικά	57
2.5 Χημική κινητική των αντιδράσεων.....	58
2.5.1 Γενικά στοιχεία.....	58
2.5.2 Αφυδάτωση SrBr ₂	62
2.5.3 Ενυδάτωση SrBr ₂	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΤΛΙΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΜΕ SrBr₂	69
3.1 Θερμοδυναμική ανάλυση αντλίας θερμότητας – Βασικό σενάριο	69

3.1.1 Περιγραφή θερμοδυναμικού κύκλου αναβάθμισης θερμότητας.....	69
3.1.2 Συνθήκες και παραδοχές.....	70
3.1.3 Υπολογισμοί.....	71
3.2 Σενάριο Β: Χρήση συμπιεστή για περαιτέρω αύξηση της θερμότητας που απελευθερώνεται	72
3.2.1 Περιγραφή θερμοδυναμικού κύκλου	72
3.2.2 Συνθήκες και παραδοχές.....	72
3.2.3 Υπολογισμοί.....	73
3.3 Σενάριο Γ : Χρήση δύο αλάτων	73
3.3.1 Περιγραφή θερμοδυναμικού κύκλου	73
3.3.2 Συνθήκες και παραδοχές.....	74
3.3.3 Υπολογισμοί.....	74
3.4 Δημιουργία μοντέλου ASPEN.....	76
3.4.1 Σενάριο Α	79
3.4.2 Σενάριο Β	92
3.4.3 Σενάριο Γ	97
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ	103
4.1 Βασικό σενάριο Α	103
4.1.1 $SrBr_2 \cdot 6H_2O$	103
4.1.2 $SrBr_2 \cdot 1H_2O$	106
4.2 Σενάριο Β.....	111
4.2.1 $SrBr_2 \cdot 6H_2O$	111
4.2.2 $SrBr_2 \cdot H_2O$	115
4.3 Σενάριο Γ	119
4.4 Πραγματική εφαρμογή αναβάθμισης θερμότητας.....	123
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΤΑΙΙΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ $SrBr_2$..	125
5.1 Γενικά.....	125
5.2 Μηχανισμός διάβρωσης.....	126
5.3 Τύποι διάβρωσης.....	127
5.3.1 Γενική διάβρωση	128
5.3.2 Τοπική διάβρωση	128
5.3.3 Γαλβανική διάβρωση.....	129
5.3.4 Διακοκκώδης διάβρωση	129
5.3.5 Περιβαλλοντική ρωγμή / Περιβαλλοντική διάβρωση	129

5.3.6 Διάβρωση υποβοηθούμενη από ροή.....	129
5.4 Διάβρωση προκαλούμενη από ένυδρα άλατα του SrBr ₂	130
5.5 Τρόποι αντιμετώπισης της διάβρωσης SrBr ₂	134
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	135
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	138
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	139
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	145

ΣΥΝΟΨΗ

Η συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη της κοινωνίας για ενέργεια έχει οδηγήσει στην εκμετάλλευση εναλλακτικών πηγών ενέργειας όπως η ηλιακή ενέργεια και η απορριπτόμενη θερμότητα από βιομηχανικές δραστηριότητες. Για την αποτελεσματική εκμετάλλευση της παραγόμενης αυτής ενέργειας είναι απαραίτητη η ύπαρξη συστημάτων αποθήκευσης και θερμικής αναβάθμισης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με θερμοχημικό τρόπο με την χρήση χημικής αντλίας θερμότητας, ενός συστήματος που βασίζεται σε αντιστρέψιμες χημικές αντιδράσεις όπου η ενδόθερμη και η εξώθερμη αντίδραση λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικές θερμοκρασίες επιτρέποντας εκτός από την αποθήκευση και την αναβάθμιση της ενέργειας. Τα εργαζόμενα μέσα, οι αντιδραστήρες και οι πιθανές διατάξεις συστήματος που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μία χημική αντλία θερμότητας διαφέρουν και εξαρτώνται από την εφαρμογή.

Ένα από τα πιο υποσχόμενα εργαζόμενα μέσα για θερμοχημικά συστήματα είναι το βρωμιούχο στρόντιο και τα ένυδρα άλατα του $\text{SrBr}_1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$. Τα άλατα αυτά διαθέτουν υψηλή αποθηκευτική ικανότητα, ειδικά το $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και η αντίδραση ενυδάτωσης/αφυδάτωσης είναι πλήρως αντιστρέψιμη. Λόγω του χαμηλού σημείου τήξης το $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ είναι καταλληλότερο για θερμοχημικές εφαρμογές $<100^\circ\text{C}$, δηλαδή οικιακές εφαρμογές θέρμανσης χώρου και παραγωγής ζεστού νερού. Το $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ αφυδατώνεται σε θερμοκρασίες άνω των 100°C και είναι κατάλληλο για βιομηχανικές εφαρμογές

Από την προσομοίωση τριών διαφορετικών σεναρίων αναλύεται η θερμοδυναμική συμπεριφορά θερμοδυναμικών συστημάτων με ένυδρα άλατα βρωμιούχου στρόντιου. Το $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ προσφέρει αναβάθμιση θερμότητας μέχρι τους 88°C με θερμικό βαθμό απόδοσης COP_{th} 0,5-0,55 και εξεργετικό βαθμό απόδοσης η_{ex} 0,55-0,63 ενώ για το $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ο θερμικός βαθμός απόδοσης COP_{th} ισούται με 0,43-0,47 και εξεργετικό βαθμό 0,5-0,55. Σημαντικό ρόλο στο βαθμό απόδοσης του συστήματος έχει ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης α όπου με την αύξηση του αυξάνεται με μειούμενο ρυθμό απόδοση του συστήματος. Το $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ αποθηκεύει υψηλότερη ποσότητα θερμότητας σε σχέση με το $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$. Η ανάλυση εστιάζει στην εναλλαγή θερμότητας αγνοώντας τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και η χημική κινητική της αντίδρασης.

Για την πιο αποτελεσματική χρήση των ένυδρων αλάτων του βρωμιούχου στρόντιου απαιτείται περαιτέρω έρευνα ώστε να προσδιοριστεί με μεγάλη ακρίβεια η χημική κινητική των αντιδράσεων, τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και διάβρωσης και ο κατάλληλος σχεδιασμός του αντιδραστήρα και του συνολικού συστήματος. Απαραίτητη επίσης για εμπορική χρήση είναι και η εύρεση ενός πιο οικονομικού τρόπου παραγωγής του βρωμιούχου στρόντιου.

ABSTRACT

Society's ever-increasing need for energy has led to the exploitation of alternative energy sources such as solar energy and waste heat from industrial activities. For the efficient exploitation of the energy produced, the existence of energy storage and thermal upgrading systems is necessary. This can be achieved in a thermochemical way using a chemical heat pump, a system based on reversible chemical reactions where the endothermic and exothermic reactions take place at different temperatures allowing in addition to the storage and upgrading of energy. The working media, reactors and possible system layouts that can be used in a chemical heat pump vary and depend on the application.

One of the most promising working media for thermochemical systems is strontium bromide and its hydrates $\text{SrBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. These salts have a high storage capacity, especially $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and the hydration/dehydration reaction is fully reversible. Due to its low melting point, $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is more suitable for thermochemical applications $< 100^\circ\text{C}$, i.e. domestic space heating and hot water production applications. $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dehydrates at temperatures above 100°C and is suitable for industrial applications.

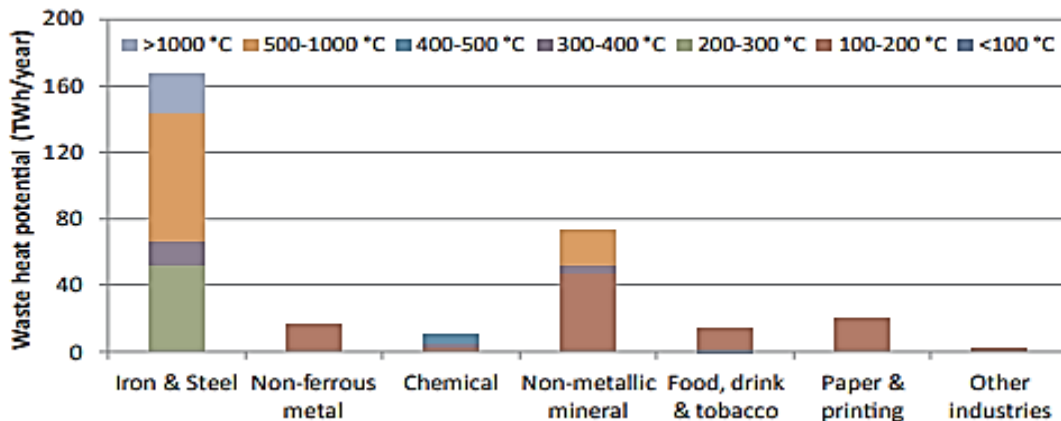
The thermodynamic behavior of thermodynamic systems with hydrates of strontium bromide is analyzed from the simulation of three different scenarios. $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ offers heat upgrading up to 88°C with thermal efficiency COP_{th} 0.5-0.55 and exergy efficiency η_{ex} 0.55-0.63 while for $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ the thermal efficiency COP_{th} equals 0.43 -0.47 and exergy efficiency 0.5-0.55. An important role in the degree of efficiency of the system is the degree of conversion of the reaction α where with its increase the efficiency of the system increases with a decreasing rate. $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ stores a higher amount of heat than $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The analysis focuses on heat exchange and mass transfer effects and chemical kinetics of the reaction are ignored.

For the most efficient use of strontium bromide hydrates, further research is required to determine with great precision the chemical kinetics of the reactions, the mass transfer and corrosion phenomena, and the appropriate design of the reactor and the overall system. Finding a more economical way to produce strontium bromide is also necessary for commercial use.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ενέργεια βρίσκεται πάντα στο κέντρο της ανθρωπίνης ζωής. Από την ανακάλυψη της φωτιάς στην αρχαιότητα μέχρι σήμερα οι άνθρωποι εκμεταλλεύονται διάφορες πηγές ενέργειας προκειμένου να βελτιώσουν το βιοτικό τους επίπεδο. Από την Βιομηχανική Επανάσταση και μετά η κύρια πηγή ενέργειας που χρησιμοποιείται για την κάλυψη των αναγκών της βιομηχανίας και των κτηρίων, για την ηλεκτροπαραγωγή και για τις μεταφορές είναι τα ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, άνθρακας κλπ.). Ωστόσο με την περαιτέρω ανάπτυξη της βιομηχανίας και την συνεχή βελτίωση της ποιότητας ζωής σε όλο τον κόσμο οι ανάγκες για ενέργεια συνεχώς αυξάνονται ενώ η εξάντληση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων και τα περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω εκπομπών γίνονται όλο και πιο έντονα. Για την αντιμετώπιση της ενεργειακής κρίσης και των περιβαλλοντικών θεμάτων είναι απαραίτητη η στροφή σε εναλλακτικές πηγές ενέργειας όπως η ηλιακή ενέργεια και η απορριπτόμενη από την βιομηχανία θερμότητα. Αυτές οι μορφές ενέργειας προτιμούνται ιδιαίτερα διότι βρίσκονται σε αφθονία, είναι ανεξάντλητες και φιλικές προς το περιβάλλον.

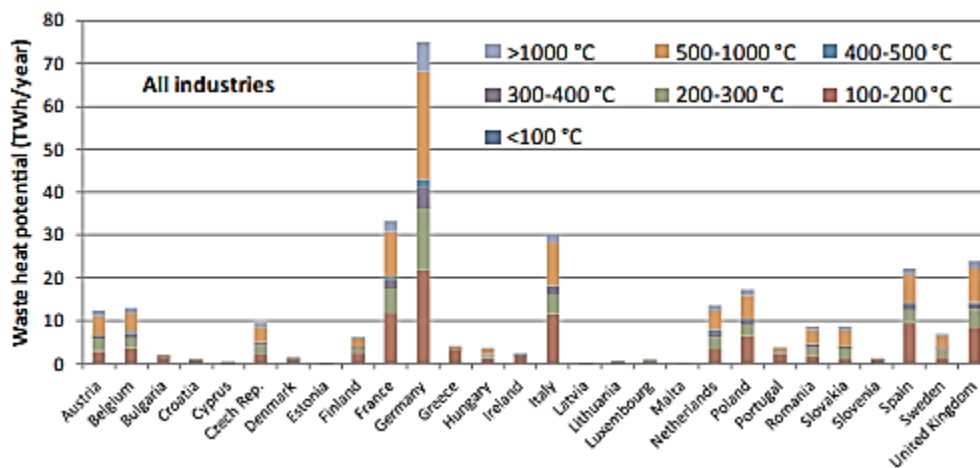
Η απορριπτόμενη από την βιομηχανία θερμότητα ορίζεται ως η θερμότητα που αποβάλλεται από μία βιομηχανική διεργασία στις οποίες η ενέργεια (κυρίως θερμική και ηλεκτρική) χρησιμοποιείται για την παραγωγή προϊόντων [1]. Η απορριπτόμενη θερμότητα περιέχεται σε θερμικούς φορείς. Οι πιο συνηθισμένοι φορείς είναι τα αέρια ρεύματα (καυσαέρια, καυστικά υγρά, ατμός χαμηλής ποιότητας, ψυκτικός αέρας κλπ.) υγρά ρεύματα (π.χ ζεστό λάδι, ψυκτικό νερό κλπ.) και στερεά (π.χ. θερμός χάλυβας). Από τις τρεις περιπτώσεις τα στερεά παρέχουν τις υψηλότερες θερμοκρασίες απορριπτόμενης θερμότητας ωστόσο η ανάκτηση της είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Η απορριπτόμενη θερμότητα υπολογίζεται ως η θερμότητα του θερμικού φορέα όταν αυτός ψύχεται από την αρχική του θερμοκρασία ως θερμοκρασία περιβάλλοντος (εκτός αν υπάρχουν τεχνικοί περιορισμοί).



Εικόνα 1.1 Δυναμικό απορριπτόμενης βιομηχανικής θερμότητας ανά βιομηχανικό τομέα και επίπεδο θερμοκρασίας στην βιομηχανία της ΕΕ το 2015 [1]

Οι Michael Papareprou et al. [1] ερεύνησαν την διαθέσιμη απορριπτόμενη θερμότητα από την βιομηχανία στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Η μελέτη διαχωρίζει την απορριπτόμενη θερμότητα

ανάλογα με την βιομηχανία, την χώρα και την θερμοκρασία (Εικόνα 1.1-1.2). Από την μελέτη προέκυψε ότι στην Ευρωπαϊκή Ένωση η τεχνικά ανακτήσιμη βιομηχανικά απορριπτόμενη θερμότητα ισούται με περίπου 300TWh/year. Το ένα τρίτο της θερμότητα αυτής αντιστοιχεί σε θερμοκρασία κάτω από 200°C (κυρίως στο εύρος 100-200°C), 25% αντιστοιχεί στο θερμοκρασιακό εύρος 200-500°C και η υπόλοιπη είναι άνω των 500°C (κυρίως στο εύρος 500-1000°C).

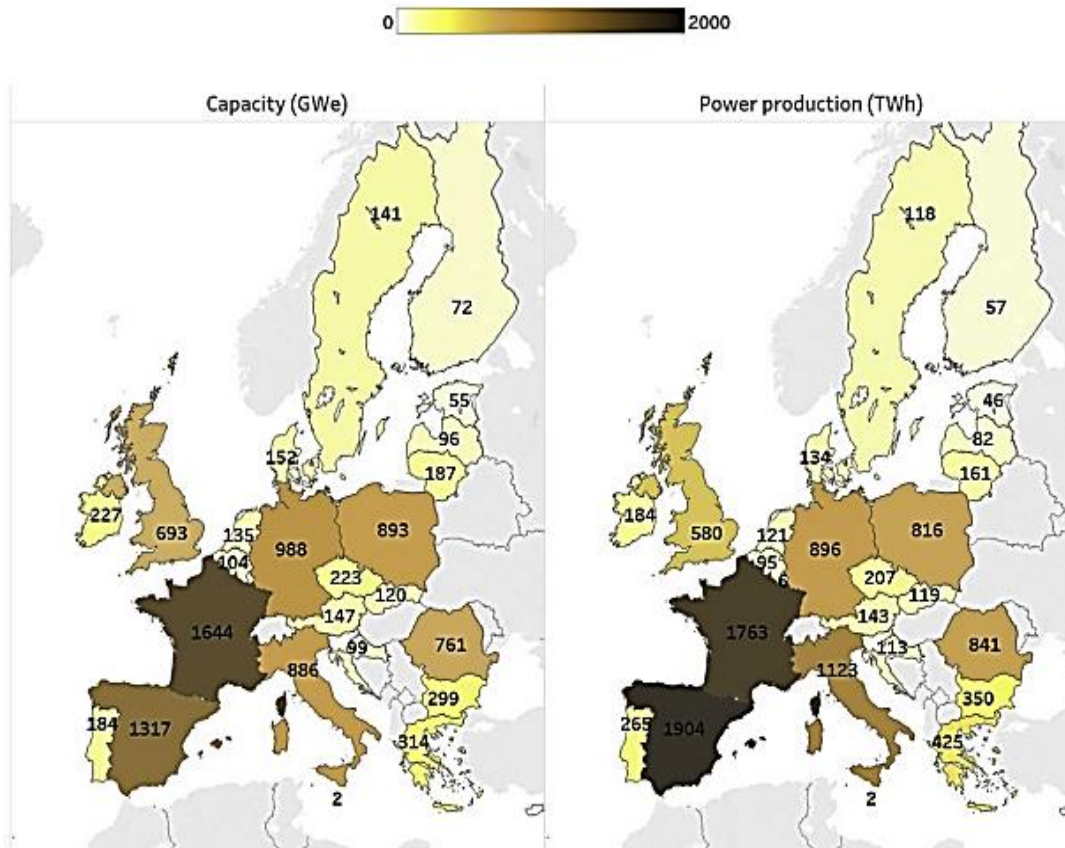


Εικόνα 1.1 Δυναμικό βιομηχανικά απορριπτόμενης θερμότητας σε κάθε χώρα της ΕΕ ανά επίπεδο θερμοκρασίας για όλους τους βιομηχανικούς κλάδους [1]

Η ηλιακή ενέργεια αποτελεί επίσης μία ιδιαίτερα ελκυστική μορφή ενέργειας καθώς η ενέργεια που εκπέμπεται από τον ήλιο είναι παραπάνω από ικανή να καλύψει τις ενεργειακές ανάγκες του πλανήτη. Η ηλιακή ενέργεια αξιοποιείται με δύο τρόπους: με θερμικές και φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Σύμφωνα με την έρευνα των P.Ruiz et al. [2] το συνολικό δυναμικό της Ευρωπαϊκής Ένωσης για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (φωτοβολταϊκά και συστήματα CSP) κυμαίνεται από 11000TWh ως 55000TWh (Εικόνα 1.3). Οι εκτιμήσεις αυτές προκύπτουν λαμβάνοντας υπόψη την διαθέσιμη γη για εγκατάσταση των μονάδων, τους βαθμούς απόδοσης της μετατροπής της ηλεκτρικής ενέργειας. Γίνεται επίσης επιλογή για το ποσοστό χρήσης φωτοβολταϊκών-συστημάτων CSP. Για την χαμηλή εκτίμηση υποτέθηκε πυκνότητα ισχύος 170MW/km² και χρήση 3% της διαθέσιμης μη τεχνητής γης ενώ για την υψηλή 300MW/km² και 100% χρήση γης. Το δυναμικό 11000TWh είναι μεγάλο καθώς είναι τριπλάσιο της συνολικής ζήτησης για ηλεκτρική ενέργεια της ΕΕ για το 2016 και απαιτεί το 3% της διαθέσιμης μη τεχνητής γης ή το 1,4% της συνολικής έκτασης της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Η ηλιακή ενέργεια είναι η πηγή ενέργειας που αναπτύσσεται με τον υψηλότερο ρυθμό στην ΕΕ. Το 2021, η αγορά ηλιακών φωτοβολταϊκών της ΕΕ αυξήθηκε κατά 25,7 GW, για συνολική εγκατεστημένη ισχύ 162 GW, ενώ το 5,7% της συνολικής παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της ΕΕ προήλθε από ηλιακή ενέργεια. Το κόστος της ηλιακής ενέργειας μειώθηκε κατά 82% κατά τη δεκαετία 2010-2020, καθιστώντας την την πιο ανταγωνιστική πηγή ηλεκτρικής ενέργειας σε πολλά μέρη της ΕΕ. Μέχρι το 2025 η ΕΕ έχει ως στόχο την εγκατάσταση πάνω από 320GW φωτοβολταϊκών και 600GW μέχρι το 2030. Παρά τα πλεονεκτήματα και το υψηλό δυναμικό της ηλιακής ενέργειας και της απορριπτόμενης βιομηχανικής θερμότητα αυτές οι μορφές ενέργειας διαθέτουν ορισμένα μειονεκτήματα τα οποία εμποδίζουν την αποτελεσματική εκμετάλλευσή τους. Η μη συνεχής παραγωγή, και η εξάρτηση από την τοποθεσία και τον χρόνο που χαρακτηρίζουν

αυτές τις πηγές ενέργειας δημιουργεί αστοχίες μεταξύ της ανάγκης για ενέργεια και της διαθέσιμης ενέργειας. Για τον λόγο αυτό υπάρχει ανάγκη για θερμική αποθήκευση ενέργειας.



Εικόνα 1 2 Δυνατότητα ηλιακού δυναμικού και παραγωγής ενέργειας με την υπόθεση 170 MW/km², 100% χρήση των διαθέσιμων τεχνητών περιοχών και 3% χρήση των διαθέσιμων μη τεχνητών περιοχών. Ένας λόγος απόδοσης 0,75 θεωρείται για την εκτίμηση της δυναμικής παραγωγής ισχύος. Το συνολικό δυναμικό της ηλιακή ενέργειας και η παραγωγή της ΕΕ σε ένα τέτοιο σενάριο ανέρχεται σε 10000GW καλύπτοντας το 1,4% της συνολικής έκτασης της ΕΕ [2].

Η ιδέα της θερμικής αποθήκευσης ενέργειας (Thermal Energy Storage, TES) ερευνήθηκε για πρώτη φορά την δεκαετία του 1970 ως λύση στην ενεργειακή κρίση. Η θερμική αποθήκευση θερμότητας είναι μία αποδοτική τεχνολογία διαχείρισης και χρήσης ενέργειας για την παραγόμενη ηλιακή ενέργεια και απορριπτόμενη θερμότητα η οποία προσφέρει την δυνατότητα ανάκτησης θερμότητας από ασταθείς πηγές ενέργειας και μετατροπής προσωρινά διαθέσιμης ενέργειας σε μόνιμα προσιτή ενέργεια. Υπάρχουν τρεις μορφές θερμικής αποθήκευσης ενέργειας, η αισθητή αποθήκευση θερμότητας (Sensible Heat Storage, SHS) η λανθάνουσα αποθήκευση θερμότητας (Latent Heat Storage, LHS) και η θερμοχημική αποθήκευση ενέργειας (Thermochemical Heat Storage, TCHS). Τα συστήματα SHS αποθηκεύουν θερμότητα με την αύξηση της θερμοκρασίας ενός υγρού ή ενός στερεού μέσου και απελευθερώνουν την ενέργεια μειώνοντας την θερμοκρασία του μέσου. Η θερμότητα που αποθηκεύεται εξαρτάται από την μάζα, την θερμοχωρητικότητα του μέσου και την διαφορά θερμοκρασίας. Πρόκειται για μία ώριμη τεχνολογία με μεγαλύτερο μειονέκτημα την χαμηλή πυκνότητα ενεργειακής αποθήκευσης που οδηγεί σε μεγάλο όγκο συστήματος. Στα συστήματα LHS η θερμική ενέργεια

αποθηκεύεται μέσω της αλλαγής της ενθαλπίας κατά την υγροποίηση ή την στερεοποίηση των υλικών αλλαγής φάσης (Phase Change Materials, PCM) και για τον λόγο αυτό παρουσιάζουν μεγαλύτερη πυκνότητα ενεργειακής αποθήκευσης και ισοθερμικές ιδιότητες. Παρόλα αυτά τα υλικά PCM συχνά παρουσιάζουν κινδύνους διαχωρισμού φάσης, υπόψυξης και αστάθειας μετά από πολλαπλούς κύκλους λειτουργίας.

Η τρίτη μορφή θερμικής αποθήκευσης ενέργειας είναι η θερμοχημική αποθήκευση ενέργειας (TCHS). Τα συστήματα TCHS περιλαμβάνουν κάποια αντιστρέψιμη ενδόθερμη/εξώθερμη χημική αντίδραση μεταξύ θερμοχημικών υλικών. Σε σύγκριση με τα συστήματα SHS και LHS τα θερμοχημικά συστήματα προσφέρουν σημαντικά μεγαλύτερη αποθηκευτική ικανότητα. Ένα ακόμα σημαντικό χαρακτηριστικό των συστημάτων TCHS είναι η δυνατότητα ελέγχου της θερμοκρασίας φόρτισης ή αποφόρτισης του συστήματος προσαρμόζοντας τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Αυτό το χαρακτηριστικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μετατροπή θερμότητας χαμηλής θερμοκρασίας σε υψηλότερης θερμοκρασίας, η λεγόμενη μετατροπή θερμότητας ή χημική αντλία θερμότητας. Έχουν ερευνηθεί πολλές διαφορετικές μέθοδοι και υλικά για τα συστήματα θερμοχημικής αποθήκευσης ενέργειας.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της χρήσης βρωμιούχου στροντίου SrBr_2 σε μία χημική αντλία θερμότητας για αποθήκευση και αναβάθμιση ενέργειας. Στο πρώτο κεφάλαιο της εργασίας γίνεται μία ανασκόπηση της τεχνολογίας των χημικών αντλιών και αναλύεται ο τρόπος λειτουργίας τους καθώς και οι εφαρμογές τους.

Στο δεύτερο κεφάλαιο της εργασίας αναλύονται οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του SrBr_2

Στο τρίτο και τέταρτο κεφάλαιο της εργασίας παρουσιάζεται η προσομοίωση χημικής αντλίας που λειτουργεί με SrBr_2 με τη βοήθεια του λογισμικού Aspen. Γίνεται επίσης παραμετρική μελέτη και εξετάζονται διαφορετικά σενάρια με στόχο την μεγιστοποίηση της ενεργειακής αποθήκευσης και αναβάθμισης.

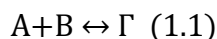
Στο πέμπτο κεφάλαιο εξετάζονται τα προβλήματα που παρουσιάζει ένα σύστημα χημικής αντλίας με SrBr_2 και προτείνονται πιθανές λύσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΛΙΕΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ-ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

1.1 Εισαγωγή

Οι χημικές αντλίες θερμότητας (Chemical Heat Pump, CHP) είναι συστήματα διαχείρισης θερμότητας τα οποία έχουν πολλές χρήσεις επιτρέποντας έναν σημαντικό αριθμό λειτουργιών χωρίς την απαίτηση μηχανικής ενέργειας για την λειτουργία τους [3]. Οι χρήσεις αυτές περιλαμβάνουν θερμική αποθήκευση ενέργειας, αναβάθμιση θερμότητας και ψύξη. Οι χημικές αντλίες θερμότητας χρησιμοποιούν αντιστρέψιμες χημικές αντιδράσεις για να μεταβάλλουν την θερμοκρασία της ενέργειας που είναι αποθηκευμένη σε χημικές ουσίες χωρίς κατανάλωση ή παραγωγή. Οι χημικές αυτές ουσίες κατέχουν σημαντική θέση στην απορρόφηση και απελευθέρωση θερμικής ενέργειας.

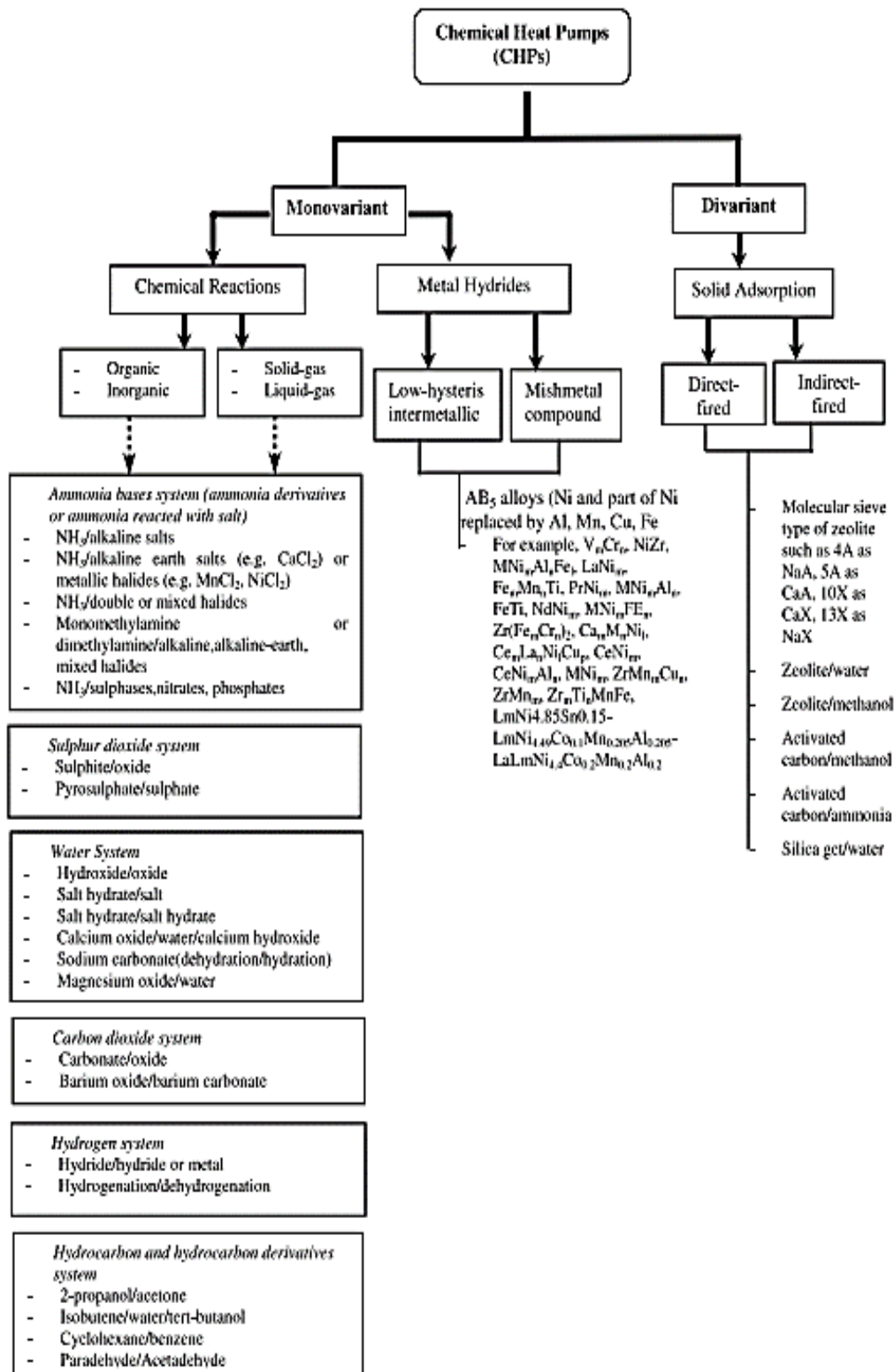
Η γενική αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε ένα αντιδραστήρα χημικής αντλίας θερμότητας είναι της μορφής:



όπου η αντίδραση προς τα μπρος και η αντίδραση προς τα πίσω λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικές θερμοκρασίες επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο την αναβάθμιση ενέργειας από χαμηλή σε υψηλότερη θερμοκρασία.

Τα συστήματα CHP διαχωρίζονται ανάλογα με τον αν προσδιορίζονται από μία καταστατική μεταβλητή (π.χ πίεση) ή από δύο μεταβλητές (π.χ πίεση και θερμοκρασία). Ένας άλλος τρόπος κατηγοριοποίησης των συστημάτων CHP γίνεται με βάση τις χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται π.χ σε συστήματα νερού, αμμωνίας, διοξειδίου του θείου, διοξειδίου του άνθρακα, υδρογόνου κλπ. όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 1.4**. Οι στερεές ουσίες που χρησιμοποιούνται μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με πολλούς τρόπους π.χ οργανικές ή ανόργανες ουσίες, προσροφητικές ουσίες ή μεταλλικά υδρίδια κλπ. [4]

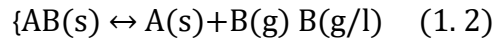
Μία χημική αντλία θερμότητας μπορεί να περιλαμβάνει είτε μία διαδικασία απορρόφησης αερίου υγρού ή μία διαδικασία προσρόφησης στερεού-αερίου. Οι χημικές αντλίες προσρόφησης κατηγοριοποιούνται περεταίρω σε αντλίες χημικής ή φυσικής προσρόφησης. Η φυσική προσρόφηση είναι αποτέλεσμα της δράσης των δυνάμεων van der Waals ενώ η χημική προσρόφηση συμβαίνει λόγω χημικής αντίδρασης με την δημιουργία ιοντικού ή ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ της προσροφητικής και της προσροφούμενης ουσίας (adsorbent and adsorbate) [5].



Εικόνα 1.3 Κατηγοριοποίηση των χημικών αντλιών θερμότητας [4]

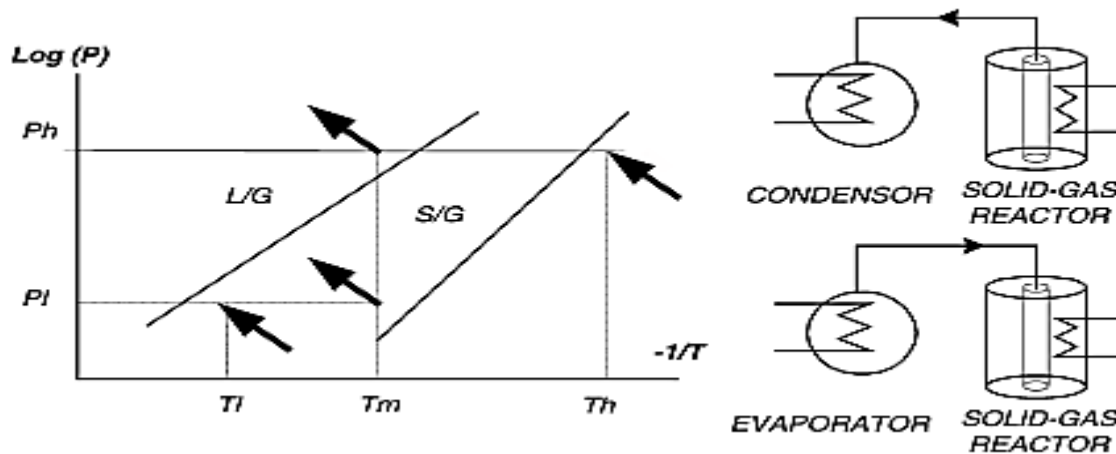
1.2 Τρόπος Λειτουργίας

Η γενική λειτουργία ενός συστήματος CHP περιλαμβάνει δύο στάδια: το στάδιο της φόρτισης και το στάδιο της αποφόρτισης. Επιπλέον ένα σύστημα CHP ανάλογα με την απαιτούμενη εφαρμογή μπορεί να λειτουργήσει είτε ως αντλία θερμότητας (heat pump mode) είτε ως μετατροπέας θερμότητας (heat transformer mode) για αναβάθμιση ενέργειας [4]. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι δύο λειτουργίες για ένα σύστημα στερεού-αερίου που βασίζεται στην εξίσωση:



Heat Pump Mode

Ο κύκλος της λειτουργίας heat pump mode παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.5**. Κατά το στάδιο της φόρτισης θερμότητα δίνεται στον αντιδραστήρα σε υψηλή θερμοκρασία T_h και λαμβάνει χώρα η αντίδραση διάσπασης AB κατά την οποία παράγεται αέριο B το οποίο συμπυκνώνεται στον συμπυκνωτή σε μέση θερμοκρασία T_m . Στο επόμενο στάδιο παρέχεται θερμότητα σε χαμηλή θερμοκρασία T_l στον ατμοποιητή για την ατμοποίηση προϊόντος B το οποίο αντιδρά με το στερεό προϊόν της αντίδρασης διάσπασης A και αποβάλλει θερμότητα σε μέση θερμοκρασία.



Εικόνα 1.4 Διάγραμμα Clapeyron που δείχνει την λειτουργία αντλίας θερμότητας (Heat Pump Mode) [4]

Heat Transformer Mode

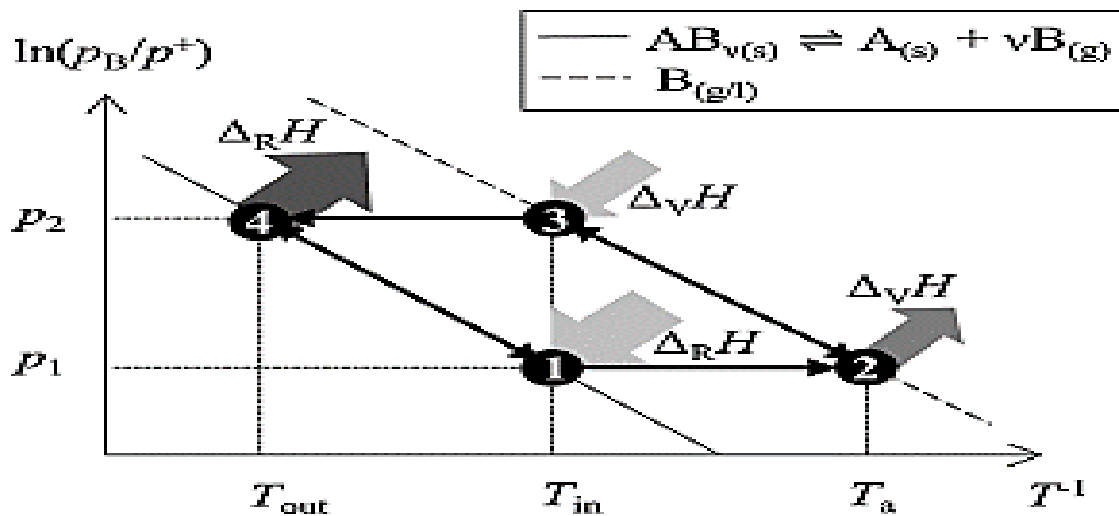
Ο κύκλος που ακολουθείται κατά τη λειτουργία heat transformer mode παρουσιάζεται παρακάτω στην **Εικόνα 1.6**

Στο σημείο 1 (στάδιο φόρτισης) χρησιμοποιείται θερμότητα μέσης θερμοκρασίας T_{in} για την ενδόθερμη αντίδραση διάσπασης. Το αέριο προϊόν B που βρίσκεται σε πίεση p_1 συμπυκνώνεται μέχρι το σημείο 2 σε χαμηλή θερμοκρασία π.χ θερμοκρασία περιβάλλοντος T_a . Στη συνέχεια το προϊόν B ατμοποιείται μέχρι θερμοκρασία T_{in} και υψηλή πίεση p_2 (θερμική συμπίεση) και αντιδρά με το στερεό προϊόν A με εξώθερμη αντίδραση απελευθερώνοντας θερμότητα θερμοκρασίας T_{out} μεγαλύτερη της αρχικής.

Οι θερμοκρασίες του κύκλου καθορίζονται από την πίεση του αερίου σύμφωνα με την εξίσωση van't Hoff:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{\Delta_R H^\theta}{R_V T} + \frac{\Delta_R S^\theta}{R_V} \quad (1.3)$$

Στα διαγράμματα επίσης απεικονίζονται η γραμμή ισορροπίας της αντίδρασης και η γραμμή ατμοποίησης του αερίου B



Εικόνα 1.5 Αρχή της λειτουργίας αναβάθμισης θερμότητας (Heat Transformer Mode) [6]

Η απόδοση μίας χημικής αντλίας θερμότητας μπορεί να χαρακτηριστεί από διάφορες παραμέτρους όπως η πραγματική θερμοκρασία αναβάθμισης, η ειδική ισχύς που παράγεται (είτε θερμική είτε ψυκτική), ο βαθμός COP, και ο εξεργητικός βαθμός απόδοσης.

Η πραγματική θερμοκρασία αναβάθμισης εκφράζει την αύξηση της θερμοκρασίας που επιτυγχάνεται ενώ η ειδική παραγόμενη ισχύς εκφράζει την ποσότητα θερμότητας που παράγεται ή αφαιρείται από το σύστημα CHP προς την ποσότητα του εργαζόμενου μέσου που χρησιμοποιείται. Ο βαθμός COP για αντλία θερμότητας σε heat pump mode ορίζεται ως εξής:

$$COP \approx \frac{\left| \frac{\Delta H_L(T_m)}{\bar{G}} + \Delta H_R(T_m) \right|}{\Delta H_R(T_h)} \quad (1.4)$$

όπου $\Delta H_R(T_h)$ η ενθαλπία της ενδόθερμης αντίδρασης που παρέχεται στο σύστημα, $\Delta H_R(T_m)$ η ενθαλπία που απελευθερώνεται κατά την εξώθερμη αντίδραση και $\Delta H_{L/G}(T_m)$ η ενθαλπία κατά την εναλλαγή φάσης υγρού-αερίου. Για την κατάλληλη ισορροπία μάζας και θερμότητας θα πρέπει να συμπεριληφθεί και ο στοιχειομετρικός συντελεστής του B στην αντίδραση. Στον τύπο θεωρείται παράγοντας της $\Delta H_{L/G}(T_m)$ [7]. Ο παραπάνω ορισμός του COP καλύπτει βασικά σενάρια. Για πιο προηγμένα συστήματα (π.χ συστήματα με εσωτερικούς εναλλάκτες θερμότητας) η έκφραση του COP θα πρέπει να τροποποιείται.

Η εξέργεια E_x εκφράζει την ποσότητα της διαθέσιμης ενέργειας που αντιπροσωπεύει το μέγιστο έργο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν ένα σύστημα έρθει σε ισορροπία με ένα καθορισμένο

περιβάλλον αναφοράς. Ο εξεργετικός βαθμός απόδοσης εκφράζεται ως το άθροισμα της εξέργειας εξόδου προς το άθροισμα της εξέργειας εισόδου.

$$\eta_{ex} = \frac{\sum Ex_{Q_{out,i}}}{\sum Ex_{Q_{in,i}}} \quad (1.5)$$

Η εξέργεια $Ex_{Q,i}$ περιγράφει το χρήσιμο μέρος της ενέργειας Q και περιγράφεται από τον παράγοντα Carnot που εξαρτάται από τις θερμοκρασίες T_0 (αναφορά) και T_i . Υπολογίζεται από τον τύπο:

$$Ex_{Q,i} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \quad (1.6)$$

Επομένως για μία χημική αντλία θερμότητας ο εξεργετικός βαθμός απόδοσης μπορεί να γραφτεί και ως:

$$\eta_{ex} = COP \frac{\left(1 - \frac{T_0}{T_m}\right)}{\left(1 - \frac{T_0}{T_h}\right)} \quad (1.7)$$

1.3 Εργαζόμενα Μέσα

Το εργαζόμενο μέσο που χρησιμοποιείται σε ένα σύστημα CHP έχει καθοριστική σημασία στην απόδοση και τη λειτουργία του. Η επιλογή του θα πρέπει να γίνεται με βάση τα ακόλουθα κριτήρια:

- Υψηλή πυκνότητα αποθήκευσης ενέργειας, ευσταθής χημική και μηχανική συμπεριφορά
- Υψηλός ρυθμός χημικής αντίδρασης και προς την εμπρός και προς την πίσω αντίδραση
- Υψηλή θερμική αγωγιμότητα και εξαιρετική ικανότητα μεταφορά θερμότητας
- Περιβαλλοντικά ασφαλή, μη τοξικά και εύφλεκτα υλικά και προϊόντα αντίδρασης
- Χαμηλό κόστος και υψηλή διαθεσιμότητα.

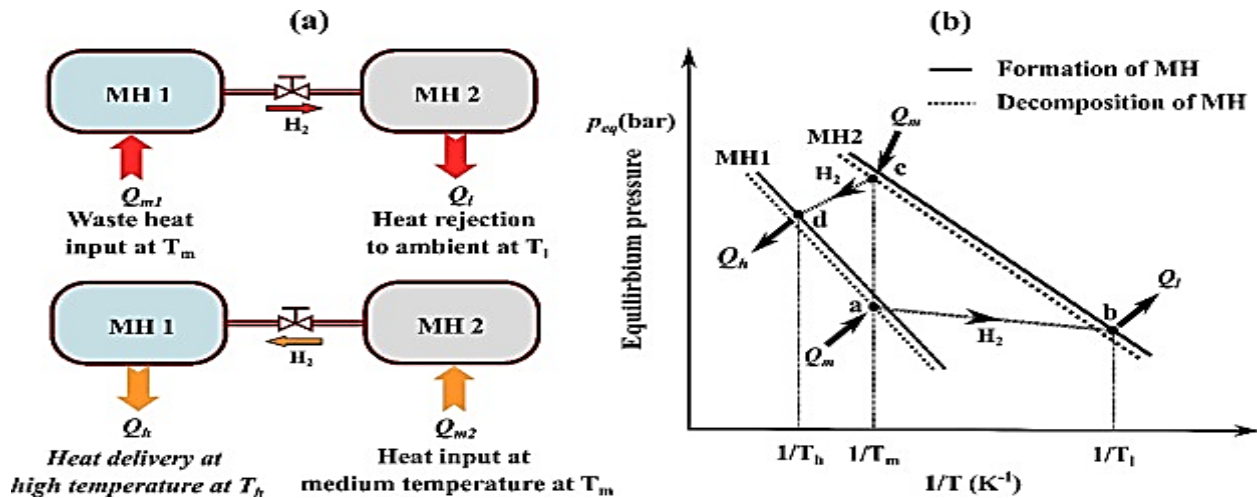
Επιπλέον είναι σημαντικό το εργαζόμενο μέσο να είναι συμβατό με τα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται ώστε να αποφεύγονται ζητήματα τήξης και διάβρωσης. Το ιδανικό εργαζόμενο μέσο που να ικανοποιεί όλα τα παραπάνω κριτήρια δεν υπάρχει ωστόσο είναι σημαντικό να ερευνώνται τα χαρακτηριστικά πιθανών εργαζόμενων μέσων ώστε να βελτιστοποιείται η απόδοση των συστημάτων CHP. Υπάρχει μία ευρεία χημικών ουσιών όπως τα μεταλλικά υδρίδια, το οξειδίο του μαγνησίου, τα ένυδρα άλατα κλπ. τα οποία έχουν μελετηθεί ως πιθανά εργαζόμενα μέσα για συστήματα CHP για αποθήκευση και αναβάθμιση θερμότητας.

1.3.1 Μεταλλικά Υδρίδια

Κάποια μέταλλα αντιδρούν με το υδρογόνο και δημιουργούν μία κατηγορία ενώσεων που ονομάζονται μεταλλικά υδρίδια. Κατά την δημιουργία των μεταλλικών υδριδίων λαμβάνει χώρα

μία εξώθερμη αντίδραση ενώ κατά τον διαχωρισμό του μετάλλου από το υδρογόνο πραγματοποιείται ενδόθερμη αντίδραση. Οι μεταλλικές υδρίδες απορροφούν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου και μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για αποθήκευση υδρογόνου.

Τα συστήματα CHP που χρησιμοποιούν μεταλλικά υδρίδια και λειτουργούν ως μετατροπείς θερμότητας αποθηκεύουν ενέργεια μέσης θερμοκρασίας και αποδίδουν θερμότητα υψηλής θερμοκρασίας. Για ένα μονοβάθμιο σύστημα η θερμοκρασιακή αναβάθμιση που μπορεί να επιτευχθεί είναι περιορισμένη ωστόσο υψηλότερες θερμοκρασίες μπορούν να επιτευχθούν με πολυβάθμια συστήματα [8]. Η αρχή λειτουργίας ενός μονοβάθμιου συστήματος μετατροπέα θερμότητας απεικονίζεται στην **Εικόνα 1.7**.

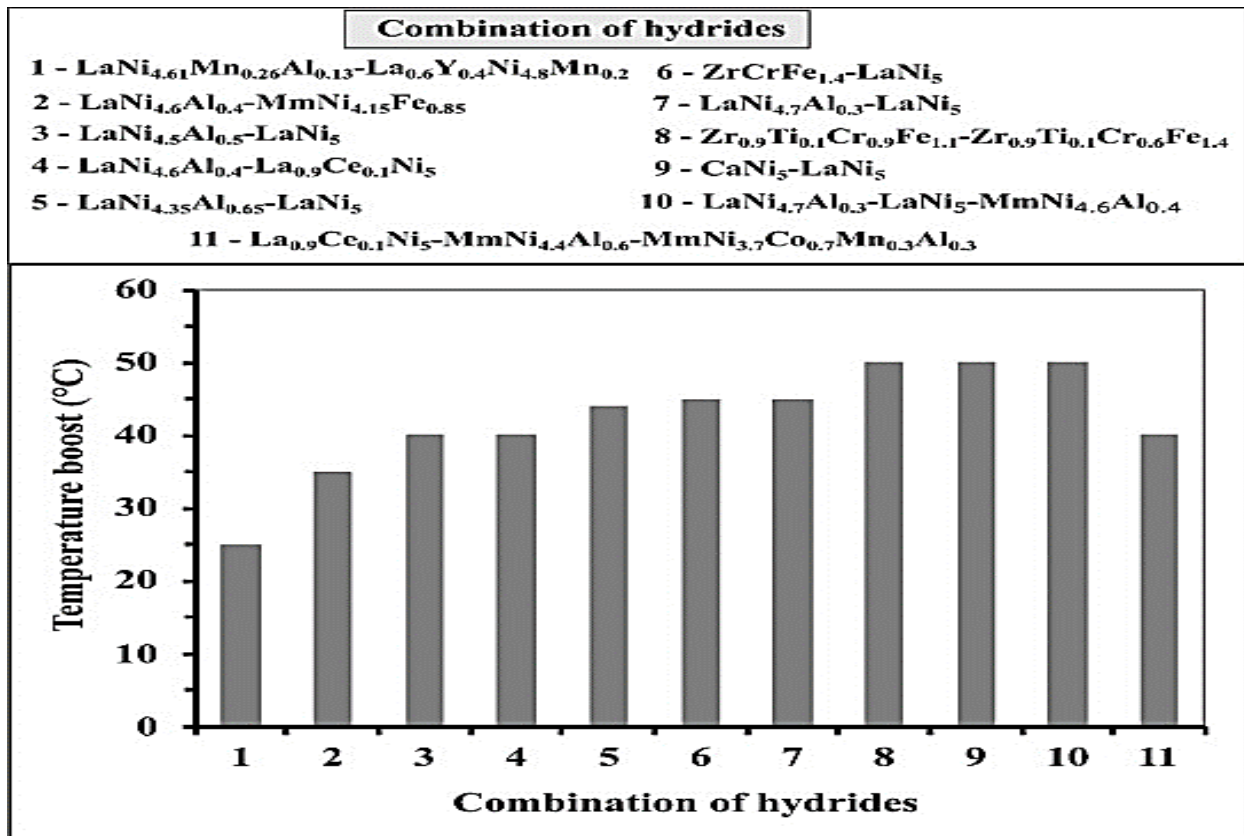


Εικόνα 1.6 (a) Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας and (b) van't Hoff διάγραμμα για μετατροπέα θερμότητας με μεταλλικά υδρίδια [8]

Ένας μονοβάθμιος μετατροπέας θερμότητας περιλαμβάνει δύο διαφορετικά μεταλλικά υδρίδια MH1 και MH2 τα οποία είναι αποθηκευμένα σε δύο διαφορετικούς αντιδραστήρες οι οποίοι συνδέονται κατάλληλα έτσι ώστε να μεταφέρεται το υδρογόνο. Στο πρώτο στάδιο της διαδικασίας (a-b) υδρογόνο μεταφέρεται από το MH1 στο MH2 λόγω διαφοράς πίεσης. Στο MH1 προσφέρεται θερμότητα μέσης θερμοκρασία T_m ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση αποβολής του υδρογόνου ενώ το MH2 αποβάλλει θερμότητα θερμοκρασίας T_1 με την αντίδραση απορρόφησης του υδρογόνου. Στη συνέχεια το MH1 θερμαίνεται ως υψηλή θερμοκρασία T_h (a-d) και το MH2 θερμαίνεται ως θερμοκρασία T_m (c-d). Στη συνέχεια υδρογόνο μεταφέρεται από το MH2 στο MH1 (c-d) καθώς δίνεται θερμότητα T_m στο MH2 και πραγματοποιείται η αντίδραση αποβολής υδρογόνου ενώ κατά την αντίδραση πρόσληψης υδρογόνου από το MH1 παράγεται θερμότητα υψηλής θερμοκρασίας T_h . Ο κύκλος ολοκληρώνεται με την ψύξη των μεταλλικών υδριδίων στην κατάσταση a και b αντίστοιχα [9]. Από τα πολυβάθμια συστήματα τα διβάθμια συστήματα έχουν τραβήξει κυρίως το ενδιαφέρον των ερευνητών [10].

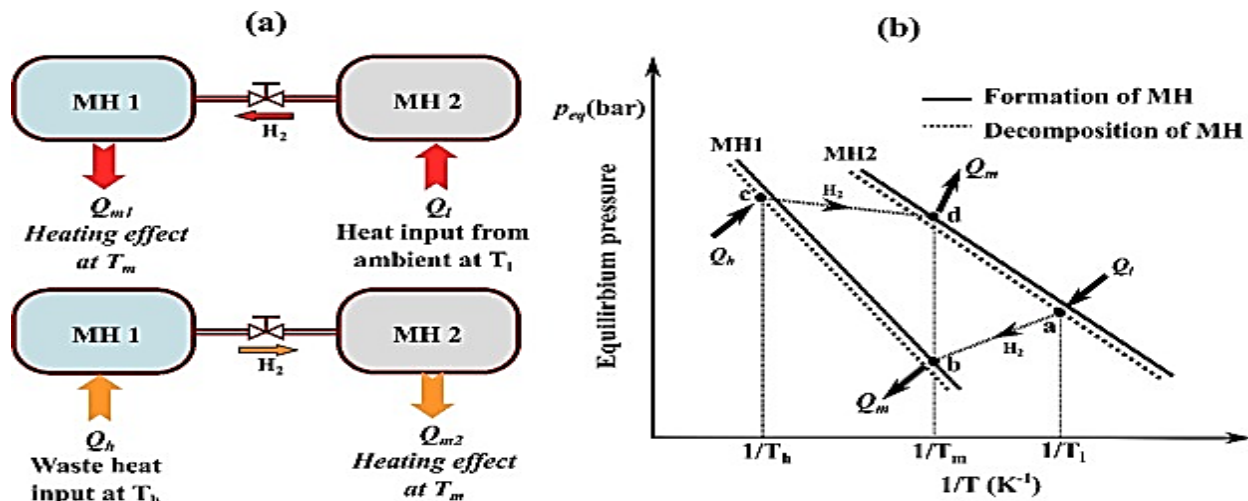
Πειραματικές έρευνες έχουν γίνει τόσο για μονοβάθμια όσο και για πολυβάθμια συστήματα. Ενδεικτικά αναφέρονται τα ευρήματα δύο ερευνών για ένα μονοβάθμιο και ένα πολυβάθμιο σύστημα. Επιπλέον στην **Εικόνα 1.8** παρουσιάζεται η αναβάθμιση θερμότητας που προκύπτει από διάφορα μεταλλικά υδρίδια [8]. Ένα μονοβάθμιο σύστημα μετατροπέα θερμότητας το οποίο

λειτουργεί χρησιμοποιώντας $\text{LaNi}_5/\text{LaNi}_{4,35}\text{Al}_{0,65}$ δημιουργήθηκε και δοκιμάστηκε για αναβάθμιση θερμότητας από 120°C - 140°C στους 155 - 167°C [11]. Το σύστημα πραγματοποίησε αναβάθμιση θερμότητας από 120°C στους 150°C με θερμοκρασία απόρριψης (T_1) 25°C και με βαθμό COP 0,35 και απαιτούμενη θερμότητα 44W/kg . Αύξηση της αρχικής θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του COP και της απαιτούμενης θερμότητας ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας απόρριψης παρατηρήθηκε μείωση της απαιτούμενης θερμότητας. Ένα διβάθμιο σύστημα [12] που χρησιμοποιεί $\text{La}_{0,35}\text{Ce}_{0,45}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{4,95}\text{Al}_{0,05}/\text{LaNi}_5/\text{LaNi}_{4,35}\text{Al}_{0,65}$ δημιουργήθηκε και δοκιμάστηκε για αναβάθμιση θερμότητας από 120 - 140°C στους 190°C . Για θερμοκρασίες $130/30^\circ\text{C}$ (T_m/T_1) η αναβάθμιση πραγματοποιήθηκε με COP 0,2 και απαιτούμενη θερμότητα $17,1\text{W/kg}$.



Εικόνα 1.7 Αναβάθμιση θερμότητας που επιτυγχάνεται με μετατροπέα θερμότητας μεταλλικών υδριδίων [8]

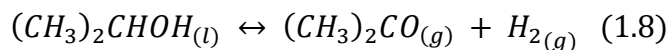
Τα συστήματα CHP μεταλλικών υδριδίων που λειτουργούν ως αντλίες θερμότητας λειτουργούν με παρόμοιο τρόπο με τους μετατροπείς θερμότητας όπως γίνεται αντιληπτό και από την Εικόνα 1.9.



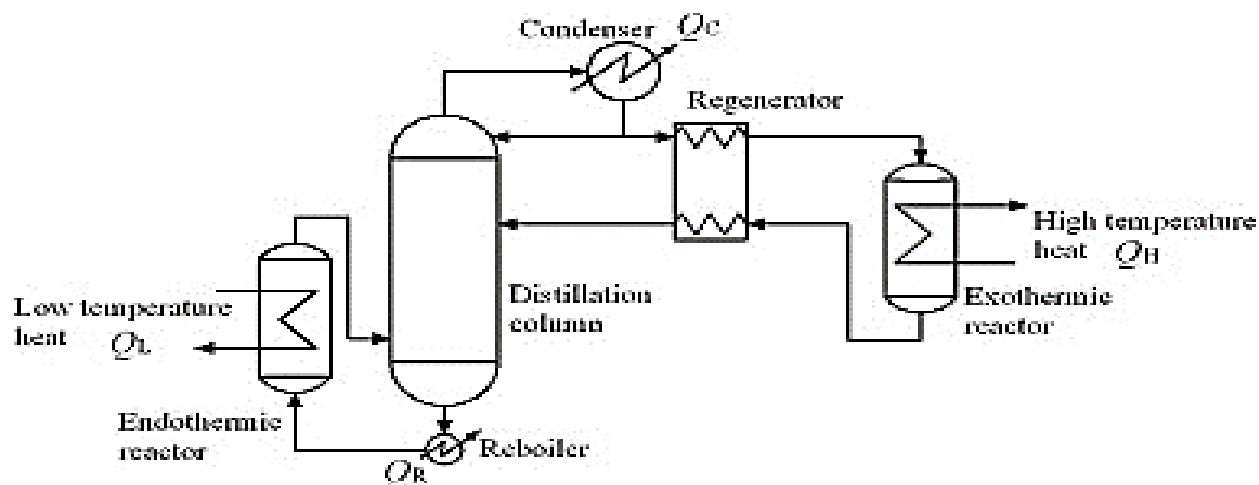
Εικόνα 1.8 (α) Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας και (β) van't Hoff διάγραμμα για αντλία θερμότητας μεταλλικών υδριδίων [8]

1.3.2 Ισοπροπανόλη/Ακετόνη/Υδρογόνο

Το σύστημα ισοπροπανόλης/ακετόνης/υδρογόνου (Isopropanol/Acetone/Hydrogen, IAH) προέρχεται από τους Bugarel και Prevost και θεωρείται ως ένα από τα πιο υποσχόμενα συστήματα CHP ανάμεσα σε διάφορα συστήματα χημικών αντιδράσεων. Το IAH σύστημα CHP βασίζεται στην αντιστρέψιμη χημική αντίδραση:

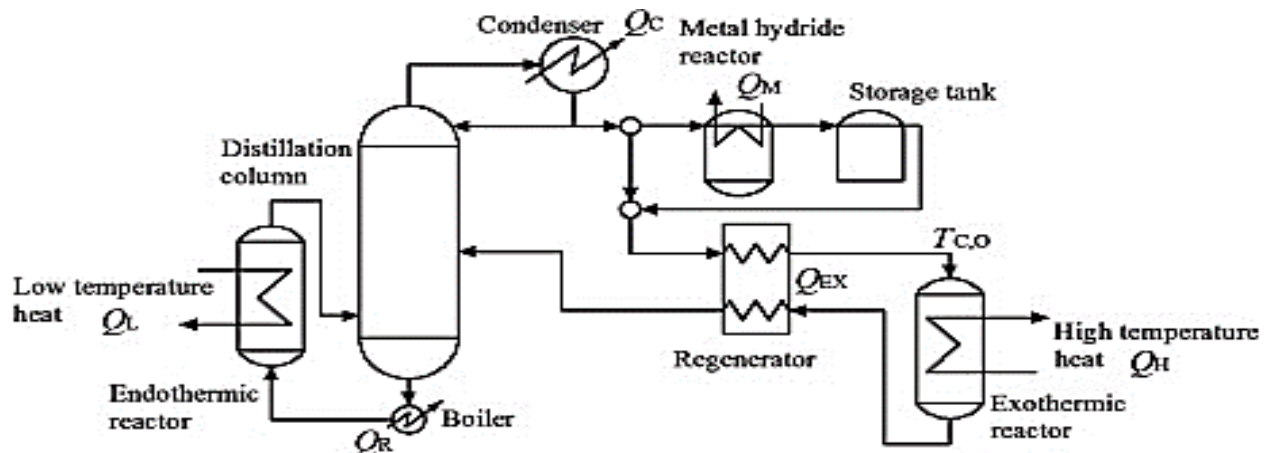


με κατάλληλους καταλύτες. Η αντίδραση προς τα εμπρός απορροφά θερμότητα γύρω στους 80°C και η αντίδραση προς τα πίσω εκλύει θερμότητα γύρω στους 200°C. Χρησιμοποιώντας τις αντιδράσεις αυτές προτάθηκε το παρακάτω σύστημα (Εικόνα 1.10) [13] για μελέτη.



Εικόνα 1.9 Το σχηματικό διάγραμμα χημικής αντλίας θερμότητας Ισοπροπανόλης-Ακετόνης-Υδρογόνου [14]

Βρέθηκε ότι η απόδοση του συστήματος καθορίζεται κυρίως από την στήλη απόσταξης του συστήματος η οποία εξαρτάται από τον αριθμό των βαθμίδων (δίσκων) και του λόγου αναρροής. Ως λόγος αναρροής ορίζεται το κλάσμα της μοριακής παροχής του υγρού που επιστρέφει από τον συμπυκνωτή στην στήλη προς την μοριακή παροχή του λαμβανόμενου αποστάγματος. Η απόδοση εξαρτάται επίσης από την θέση των βαθμίδων και την θερμοκρασία της αντίδρασης και θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η εναλλαγή ανάμεσα στην απόδοση και την αναβάθμιση της θερμοκρασίας. Ένα μοντέλο του συστήματος αναπτύχθηκε από τους Itikorn and Pomprote [15] στο οποίο μελετήθηκαν οι μονάδες στις οποίες πραγματοποιούνται η ενδόθερμη και η εξώθερμη αντίδραση, η μονάδα απόσταξης και το ολικό σύστημα όταν είναι όλες οι μονάδες συνδεδεμένες. Τα αποτελέσματα κάθε μονάδας χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλα για την κατασκευή του συστήματος CHP με στόχο την βελτιστοποίηση του. Το τελικό σύστημα παρουσίασε ποσοστό μετατροπής στους ενδόθερμους και εξώθερμους αντιδραστήρες 8,5% και 11,6% αντίστοιχα και αύξηση της θερμοκρασίας από τους 80°C στους 136°C με θερμοδυναμική απόδοση 27%. Η απόδοση του συστήματος μελετήθηκε περαιτέρω [14] με έμφαση στον βαθμό απόδοσης COP και στον βαθμό εξέργειας στους οποίους λαμβάνει χώρα η ενδόθερμη και η εξώθερμη αντίδραση. Μείωση της απόδοσης του συστήματος παρατηρείται με την αύξηση του λόγου αναρροής, της θερμοκρασίας της ενδόθερμης αντίδρασης και της εξώθερμης αντίδρασης διατηρώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές ενώ η απόδοση αυξάνεται με αύξηση του λόγου υδρογόνου/ακετόνης στον εξώθερμο αντιδραστήρα και με μεγαλύτερο αριθμό βαθμίδων στην στήλη απόσταξης. Με τη μελέτη βελτιστοποίησης πολλαπλών παραμέτρων [16] εισήχθη ένα νέο κριτήριο για την απόδοση του συστήματος. Μελέτες ακόμα απέδειξαν τα πλεονεκτήματα χρήσης αντιδραστήρας στήλης απόσταξης για την αντίδραση απομάκρυνσης του υδρογόνου [17], της χρήσης πολλαπλών εξωθερμικών αντιδραστήρων σε σειρά έναντι ενός [18] καθώς και τα πλεονεκτήματα χρήσης του αντιδραστήρα δομημένης κλίνης έναντι αντιδραστήρα τυχαίας (μη δομημένης) κλίνης [19]. Αντικείμενο έρευνας υπήρξε επίσης η χρήση συστήματος CHP με IAH για αποθήκευση καθώς και οι παράμετροι που έχουν επίδραση στην επίδοση του συστήματος και αποδείχθηκε ότι παρά την μικρότερη θερμοδυναμική απόδοση σε σχέση με μία συμβατική αντλία IAH το σύστημα παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα για μη συνεχείς πηγές ενέργειας όπως η ηλιακή ενέργεια και είναι πιο κατάλληλο για πρακτικές εφαρμογές [20]

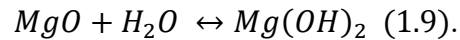


Εικόνα 1.10 Το σχηματικό διάγραμμα για χημική αντλία θερμότητας τύπου αποθήκευσης [20]

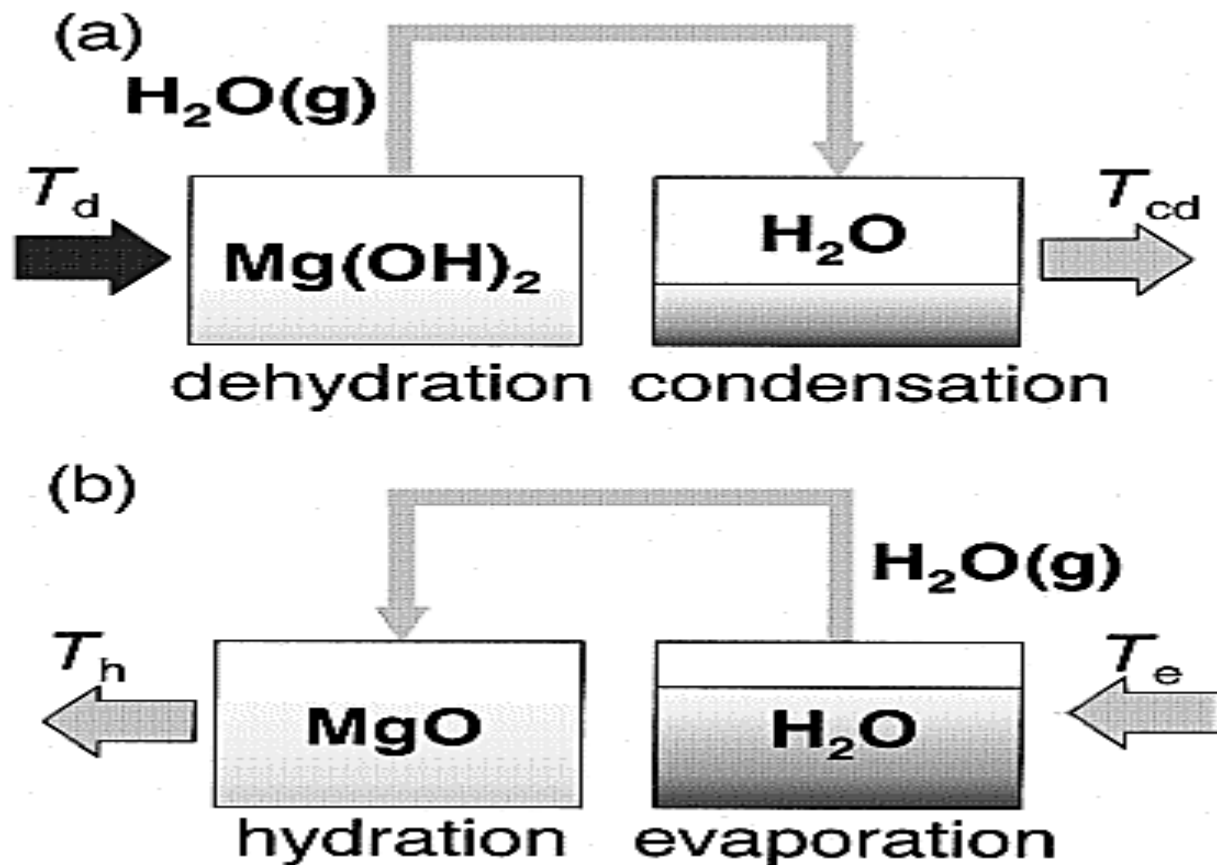
Τεχνικοοικονομική μελέτη [21] καταδεικνύει ότι το κόστος επένδυσης μίας αντλίας ΙΑΗ 100kW_{th} ανέρχεται περίπου στα 59674\$ με το κόστος της στήλης απόσταξης να είναι το υψηλότερο και η περίοδος απόσβεσης να είναι 5,6 χρόνια στην περίπτωση της βέλτιστης λειτουργίας. Τα αποτελέσματα της μελέτης καθιστούν το σύστημα CHP με ΙΑΗ οικονομικά συμφέρον. Τέλος προτάσεις έχουν κατατεθεί για την ενσωμάτωση ΙΑΗ χημικής αντλίας σε υβριδικά συστήματα για αναβάθμιση θερμότητας [22], [23]

1.3.3 MgO/MgOH

Το σύστημα MgO/MgOH βασίζεται στην αντιστρέψιμη αντίδραση:



Ο τρόπος λειτουργίας του συστήματος με MgO/MgOH παρουσιάζεται στην παρακάτω **Εικόνα 1.12**.



Εικόνα 1.11 Αρχή της χημικής αντλίας θερμότητας (a) λειτουργία αποθήκευσης θερμότητας (b) λειτουργία απελευθέρωσης ενέργειας [24]

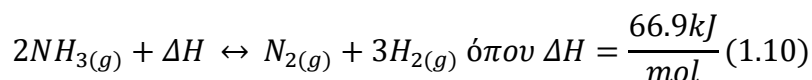
Συμφωνα με το μοντέλο που αναπτύχθηκε από τον Y. Kato et al [25] μελετήθηκε η χημική κινητική της ενυδάτωσης του MgO και οι παράγοντες που την επηρεάζουν. Ερευνήθηκε επίσης [26] η αντοχή του συστήματος CHP και αποδείχθηκε ότι η χρήση σκόνης MgO επέφερε τα καλύτερα αποτελέσματα και το σύστημα ολοκλήρωσε 24 κυκλους λειτουργίας σε 15 λεπτά

αποδίδοντας 180 W/kg θερμικής ενέργειας καθιστώντας το σύστημα ιδιαίτερα ανθεκτικό. Η χημική αντλία θερμότητας με MgO/MgOH αποδείχθηκε ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μονάδες συμπαραγωγής που λειτουργούν με αέριο, πετρέλαιο ή κυνέλες καυσίμου για ισοστάθμιση του φορτίου καθώς εξετάστηκε πειραματικά σε διάφορες συνθήκες λειτουργίας [24],[27]. Επιπλέον εξετάστηκε η χρήση CHP με MgO/MgOH σε υβριδικό σύστημα παραγωγής ηλιακής ενέργειας με φωτοβολταϊκό σύστημα παραγωγής ατμού για αναβάθμιση της απορριπτόμενης θερμότητας του φωτοβολταϊκού και αποθήκευση επιτρέποντας την συνεχή παραγωγή ενέργειας [28]. Για την βελτίωση της δυνατότητας αποθήκευσης και αναβάθμισης ενέργειας και γενικά της απόδοσης του συστήματος δημιουργήθηκαν νέα συνθετικά υλικά τα οποία προκύπτουν από την ανάμειξη του MgOH με άλλα υλικά όπως Ni(OH)₂ (Mg_aNi_{1-a}(OH)₂ υλικό), διογκωμένο γραφίτη (υλικό EM), διογκωμένο γραφίτη και CaCl₂ (EMC), LiCl, διογκωμένο γραφίτη και LiBr (EML). Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η σύσταση τους όσο και να καθοριστεί η συμπεριφορά τους στις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος έχουν πραγματοποιηθεί οι απαραίτητες μελέτες [29-37]. Ενδεικτικά το υλικό EM με λόγο ανάμειξης Mg(OH)₂/γραφίτη 8:1 διαθέτει αποθηκευτική ικανότητα 881kJ/kg_{MgOH2} και μέσο ρυθμό παραγωγής ισχύος 132W/kg_{MgOH2} οι οποίες είναι μεγαλύτερες των αντίστοιχων τιμών του καθαρού MgOH (755 και 94 αντίστοιχα) λόγω της υψηλότερης θερμικής αγωγιμότητας του γραφίτη.

1.3.4 Αμμωνία

Η αμμωνία είναι ένα από τα πιο γνωστά ψυκτικά υγρά, χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικό επίπεδο και η χημεία της έχει μελετηθεί ευρέως. Υπάρχουν πολλές αντιστρέψιμες αντιδράσεις με βάση την αμμωνία για χημικές αντλίες θερμότητας.

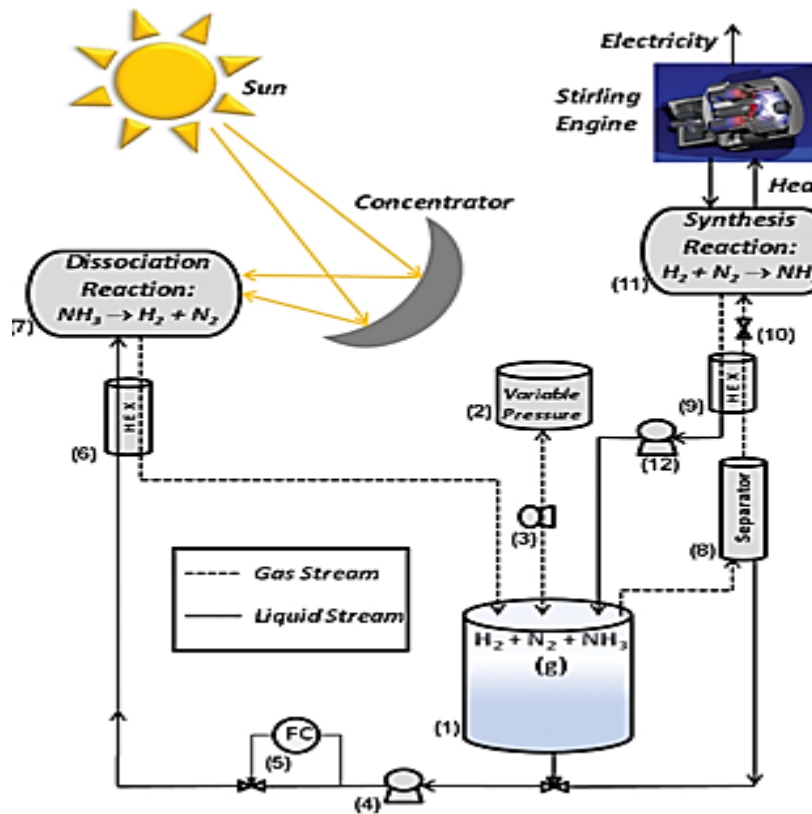
Η πρώτη αντιστρέψιμη αντίδραση αμμωνίας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε θερμοχημικά συστήματα είναι η αντίδραση σύνθεσης/αποσύνθεσης της αμμωνίας και είναι της μορφής:



Η αντίδραση έχει μελετηθεί ενδελεχώς τον τελευταίο αιώνα και σε αυτή βασίζεται η διεργασία Haber-Bosch για την παραγωγή αμμωνίας σε βιομηχανικό επίπεδο [38]. Η σύνθεση αμμωνίας είναι εξώθερμη αντίδραση ενώ η αποσύνθεση είναι ενδόθερμη αντίδραση. Για την πραγματοποίηση της σύνθεσης/αποσύνθεσης της αμμωνίας είναι απαραίτητη η χρήση καταλυτών. Η αποσύνθεση της αμμωνίας λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 700-800°C και πιέσεις 10-30MPa. Υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις επιταχύνουν την σύνθεση της αμμωνίας αλλά αυξάνουν το κόστος περιορισμού της [39].

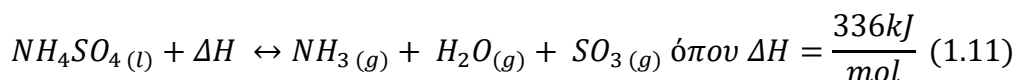
Η έρευνα για θερμοχημικά συστήματα επικεντρώνεται κυρίως στη μελέτη του σχεδιασμού των αντιδραστήρων σύνθεσης και αποσύνθεσης της αμμωνίας, την βελτιστοποίηση του όγκου του καταλύτη και την επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας. Μέσω ενός πειραματικού ηλιακού συστήματος κλειστού βρόχου για αποθήκευση και μεταφορά ενέργειας διαπιστώθηκε ότι ένας αντιδραστήρας σύνθεσης αμμωνίας 1kW λειτουργεί με σταθερό και επαναλαμβανόμενο τρόπο και μοντελοποιείται ικανοποιητικά μέσω ενός διδιάστατου μοντέλου ψευδο-ομοιογενούς αντιδραστήρα σταθερής κλίσης. Η έρευνα επίσης κατέδειξε ότι η θερμική απόδοση του

συστήματος εξαρτάται από την θερμοκρασία του τοιχώματος του αντιδραστήρα και αυξάνεται γραμμικά σε σχέση με την πίεση λειτουργίας [40]. Περαιτέρω ανάπτυξη του συστήματος πραγματοποιήθηκε ώστε να δέχεται ηλιακή ενέργεια 15kW από συλλέκτη επιφάνειας 20m² και παρατηρήθηκε ότι οι αντιδραστήρες διάσπασης αμμωνίας λειτουργούν ιδανικά κατά τα ηλιακά μεταβατικά φαινόμενα και ότι μπορεί να επιτευχθεί σταθερή λειτουργία ανάκτησης θερμότητας στους αντιδραστήρες σύνθεσης αμμωνίας σε θερμοκρασίες κατάλληλες για παραγωγή υπέρθερμου ατμού για συστήματα με κύκλο Rankine [41]. Επιπλέον, η αποθήκευση και ο χειρισμός των αντιδρώντων για το σύστημα για πιέσεις έως και 30MPa επιτυγχάνεται με την χρήση τυποποιημένων εξαρτημάτων και τεχνικών κατασκευής. Η κατάλληλη επιλογή μέσης θερμοκρασίας αποτελεί την κυριότερη παράμετρο για την απόδοση του συστήματος. Ένα ακόμα πιλοτικό ηλιακό θερμοχημικό σύστημα με βάση την αμμωνία, κατάλληλο για υπερκρίσιμο κύκλο Rankine δημιουργήθηκε χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα/δέκτη με κοιλότητα καταλύτη σιδήρου-κοβαλτίου και ηλιακό συλλέκτη επιφάνειας 20m² και ενέργειας 15kW επιτυγχάνοντας απόδοση αποθήκευση ενέργειας 53% [42]. Το σύστημα απεικονίζεται στην **Εικόνα 1.13**.



Εικόνα 1.12 Σχηματική απεικόνιση συστήματος TCESS με αμμωνία [39]

Η αντίδραση σύνθεσης/αποσύνθεσης της αμμωνίας είναι αντίδραση αερίου-αερίου. Μία αντίδραση υγρού-αερίου με βάση την αμμωνία που έχει μελετηθεί είναι η αντίδραση του θεικού αμμωνίου η οποία έχει την παρακάτω μορφή:



Η αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 417°C και πίεση 1,46atm χωρίς παρουσία καταλυτών. Το θερμοχημικό σύστημα που προκύπτει έχει θεωρητικά, θερμικό βαθμό απόδοσης 62% και πυκνότητα αποθήκευσης ενέργειας 860kWh/m³. Ωστόσο κατά την αντίδραση παράγονται τοξικά και διαβρωτικά προϊόντα και δεν υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα [43].

Ολοκληρώνοντας, αξίζει επίσης να αναφερθεί μία ακόμα κατηγορία υλικών με βάση την αμμωνία που χρησιμοποιείται σε θερμοχημικά συστήματα, τα άλατα αμμωνίας (ammoniated salt pairs). Η αντιστρέψιμη αντίδραση η οποία χρησιμοποιείται στα συστήματα αυτά είναι της μορφής:



Τα άλατα αμμωνίας είναι πολλά (BaCl₂, MnCl₂, NiCl₂, MgCl₂, PbCl₂, CaCl₂, SrCl₂, NH₄Cl, NaBr). Αντιδρούν σε ένα μεγάλο εύρος πιέσεων (έως 50 bar) και θερμοκρασιών (-50 – 300°C) και ανάλογα με τον αριθμό των μορίων αερίου αμμωνίας που αντιδρούν ανά mole άλατος η ενεργειακή τους πυκνότητα ή αποθηκευτική ικανότητα (J*mol⁻¹ ή Whkg⁻¹) μπορεί να είναι πολύ υψηλή (510Whkg⁻¹ στην περίπτωση του NiCl₂ 6/2NH₃) [44]. Οι κυριότερες αντιδράσεις αλάτων αμμωνίας, η ικανότητά τους για αποθήκευση ενέργειας και οι τιμές τους παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1 Αντιδράσεις αμμωνιακών αλάτων [45]

Αντίδραση	Τιμή (€/ton)	ΔH (J/mol)	T _{equ} (°C)	ESD (kJ/kg)	ESC (MJ/m ³)	SSC (€/ton)
BaCl ₂ + 8NH ₃ ↔ BaCl ₂ ·8NH ₃	680	37665	72,35	1447,1	2833	2
MnCl ₂ ·2NH ₃ + 4NH ₃ ↔ MnCl ₂ ·6NH ₃	1936	47416	158,5	1507,2	2246	5
NiCl ₂ ·2NH ₃ + 4NH ₃ ↔ NiCl ₂ ·6NH ₃	3500	59218	-	-	1757	7
CaCl ₂ ·NH ₃ + 7NH ₃ ↔ CaCl ₂ ·8NH ₃	160	-	-	-	2423	0,3
CaCl ₂ ·4NH ₃ + 4NH ₃ ↔ CaCl ₂ ·8NH ₃	-	41013	92.82	1477,9	-	-
CaCl ₂ ·2NH ₃ +2NH ₃ ↔ CaCl ₂ ·4NH ₃	-	42268	126.6	657.07	-	-
SrCl ₂ ·NH ₃ + 7NH ₃ ↔ SrCl ₂ ·8NH ₃	920	41431	101.6	1829,4	2794	2
NH ₄ Cl + 3NH ₃ ↔ NH ₄ Cl·3NH ₃	231	29433	55.10	1650,8	1264	0.5
PbCl ₂ ·3,25NH ₃ +4.75NH ₃ ↔ PbCl ₂ ·8NH ₃	-	34317	52.05	586,12	-	-
PbCl ₂ ·2NH ₃ + 1,25NH ₃ ↔ PbCl ₂ ·3,25NH ₃	-	39339	77.98	176,81	-	-
PbCl ₂ ·1,5NH ₃ +0,5NH ₃ ↔ PbCl ₂ ·2NH ₃	-	46035	135.5	82,764	-	-
PbCl ₂ ·1NH ₃ +0.5NH ₃ ↔ PbCl ₂ ·1.5NH ₃	-	47290	140.7	85,020	-	-
FeCl ₂ ·2NH ₃ + 4NH ₃ ↔ FeCl ₂ ·6NH ₃	845	51266	193.9	1617,9	2560	2

- ESD = Energy Storage Density, ESC=Energy Storage Capacity, SSC=Specific Capacity Cost

Τα κυριότερα μειονεκτήματα των αμμωνιακών αλάτων σχετίζονται με την περιορισμένη δυνατότητα τους για μεταφορά μάζας και θερμότητας. Πιο συγκεκριμένα τα αμμωνιακά άλατα βρίσκονται συνήθως σε μορφή κόκκων και διαθέτουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Επιπλέον κατά την αντίδραση συχνά σχηματίζονται μη πορώδη συσσωματώματα με αποτέλεσμα τον περιορισμό της μεταφοράς της αέριας αμμωνίας και της μείωσης της δυνατότητας αποθήκευσης ενέργειας [46]. Η αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών επιτυγχάνεται με την δημιουργία συνθετικών υλικών με στόχο την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας και της διαπερατότητας Τα συνθετικά υλικά δημιουργούνται εισάγοντας αμμωνιακά άλατα μέσα σε ένα πορώδες υλικό όπως ENG (Expanded Natural Graphite), AC (Activated Carbon), MOF (Metal Organic Framework), βερμικουλίτη, μεταλλικός αφρός και carbon nanotubes. Γενικά τα συνθετικά υλικά δημιουργούνται μέσω τριών μεθόδων: απλή ανάμειξη, εμποτισμός ή συνδυασμός των δύο

ακολουθούμενα από ενοποίηση. Κάθε πορώδες υλικό έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ως μήτρα. Το ENG διαθέτει πολλούς πόρους και παρουσιάζει υψηλή θερμική αγωγιμότητα μετά την ενοποίηση. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπου η μεταφορά μάζας είναι δεδομένη. Τα carbon nanotubes είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με το ENG για περαιτέρω βελτίωση της μεταφοράς μάζας του συνθετικού (αύξηση διαπερατότητας). Για άλλες μήτρες όπως ο βερμικουλίτης ή τα MOF είναι πιο κατάλληλη η χρήση τους για εφαρμογές όπου η μεταφορά θερμότητας είναι εγγυημένη [47]

1.3.5 Εργαζόμενα μέσα για στερεή προσρόφηση

Γενικά αφού οι αντιδράσεις προσρόφησης παρουσιάζουν μικρότερες δυνάμεις δεσμού από τις αντιδράσεις απορρόφησης η ενεργειακή πυκνότητα των υλικών αυτών είναι χαμηλότερη συγκρινόμενη με π.χ τα ένυδρα άλατα. Επιπλέον για ορισμένα προσροφητικά υλικά όπως οι ζεόλιθοι η ποσότητα νερού που μπορεί να προσροφηθεί είναι περιορισμένη λόγω της δομής του πλέγματος. Από την άλλη πλευρά συγκρινόμενα με τα ένυδρα άλατα η μεταφορά μάζας και θερμότητας παρουσιάζει σημαντική βελτίωση στα προσροφητικά υλικά διότι παρουσιάζουν καλύτερη υδροθερμική ισορροπία [48].

Ζεόλιθοι: Οι ζεόλιθοι είναι υποσχόμενα υλικά τόσο για θερμοχημικές εφαρμογές όσο και σαν υποστηρικτικές δομές για την δημιουργία συνθετικών υλικών. Αποτελούνται από πορώδη κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά στοιχεία αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών όπως νάτριο, κάλιο και ασβέστιο. Ο γενικός χημικός τύπος ενός ζεόλιθου είναι : $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]zH_2O$ όπου x και y ακέραιοι με τιμές μεγαλύτερες του ενός, n το σθένος του κατιόντος M και z ο αριθμός των μορίων νερού σε κάθε μοναδιαίο κύτταρο. Λόγω της πορώδους δομής τους και της τυπικά μεγάλης εσωτερικής επιφάνειας οι ζεόλιθοι είναι πολύ προσροφητικοί. Οι ζεόλιθοι υπάρχουν και στη φύση αλλά για εμπορικές εφαρμογές χρησιμοποιούνται συνθετικοί. Οι τύποι 4A, 5A, 10X, 13X και Y είναι οι κυριότεροι τύποι συνθετικών ζεόλιθων που χρησιμοποιούνται [49]. Γενικά απαιτείται θερμοκρασία εκρόφησης για του ζεόλιθους άνω των 150 ή και των 200°C για πλήρη αναγέννηση του υλικού γεγονός που αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα για την χρήση τους σε συνδυασμό με ηλιακή ενέργεια. Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται μερικά από τα συστήματα ζεόλιθων που έχουν ερευνηθεί καθώς και η ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας που επιτεύχθηκε. Το κυριότερο μειονέκτημα των συνθετικών ζεόλιθων είναι το κόστος το οποίο καθιστά αυτά τα υλικά ακατάλληλα για εφαρμογές εποχικής αποθήκευσης αλλά είναι δυνατή η χρήση τους σε μικρότερους κύκλους για εξισορρόπηση του δικτύου θέρμανσης.

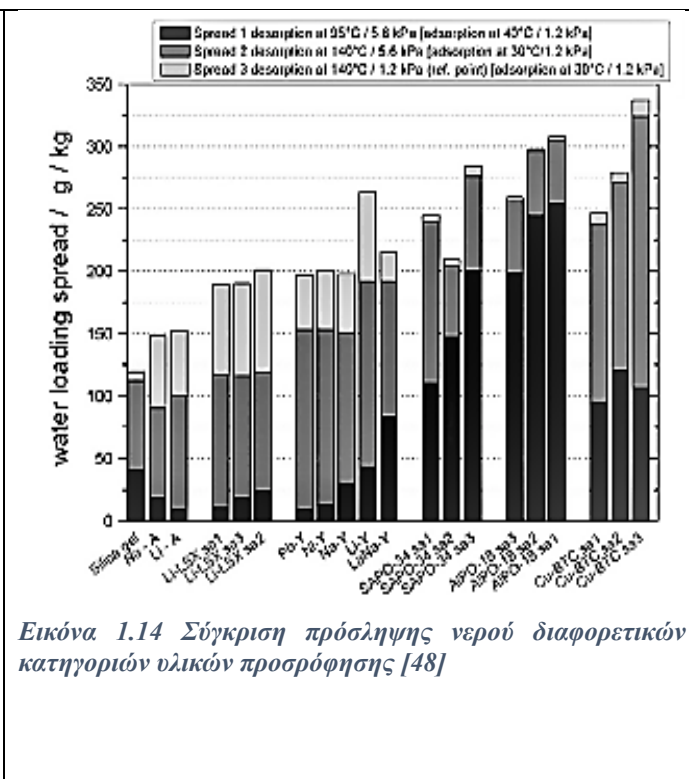
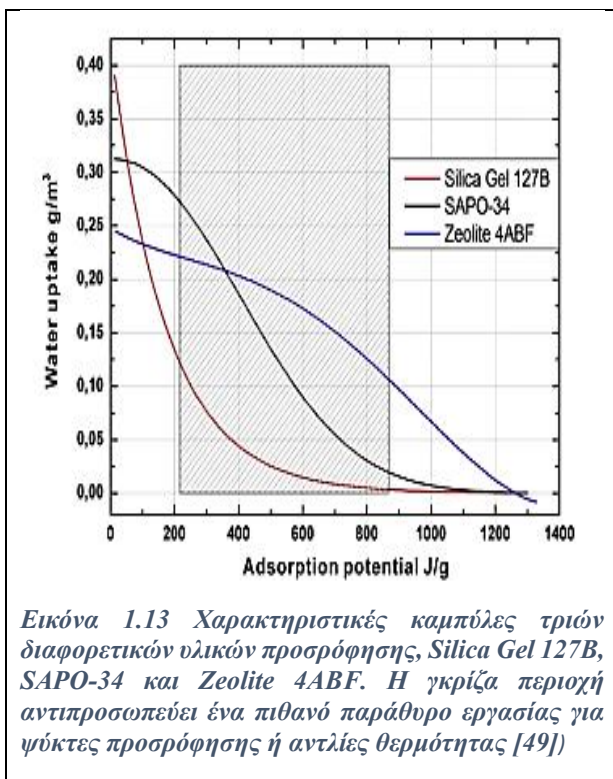
Πίνακας 1.2 Συστήματα ζεολίθων

Υλικό	Σύστημα	Συνθήκες Λειτουργίας	Ενεργειακή πυκνότητα αποθήκευσης (kWh/m ³)	Αναφορές
Z-13X	Πειραματικό, κλειστό σύστημα με αισθητή θερμότητα	Φόρτιση: 180°C	110	[50]
Z-MgNaX			128	
Z-LiX			160	
Z-CaNaA			116	
Z-13X	Θεωρητικό κλειστό σύστημα, χωρίς αισθητή θερμότητα	Φόρτιση: 160°C Συμπύκνωση: 40°C Αποφόρτιση: 40°C Ατμοποίηση: 5°C	97	[51]
Z-5A			57	
Z-Y			128(Wh/kg)	
Z-4A	Πειραματικό ανοιχτό σύστημα με αισθητή θερμότητα	Φόρτιση:180°C	125	[52]
Z-4A		Φόρτιση:150°C	98	
ZM10		Φόρτιση:180°C	178	
ZM15	Πειραματικό ανοιχτό σύστημα	Φόρτιση: 150°C Αποφόρτιση: 30°C	166	[53]

Silica gel: Το υλικό silica gel είναι το πιο κοινό αποξηραντικό που χρησιμοποιείται λόγω του χαμηλού κόστους και της χαμηλής θερμοκρασίας εκρόφησης. Ζεστό νερό θερμοκρασίας κάτω των 100°C που μπορεί να παρέχεται από ηλιακούς συλλέκτες είναι ικανό να φορτίσει το silica gel κατά την διαδικασία εκρόφησης [54]. Το βασικότερο μειονέκτημα του silica gel είναι ότι η προσρόφηση του νερού πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές σχετικές πιέσεις, γεγονός που οδηγεί σε χαμηλή ανταλλαγή νερού σε έναν τυπικό κύκλο λειτουργίας ιδιαίτερα σε ένα κλειστό σύστημα. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι η χαμηλή ανύψωση της θερμοκρασίας κατά τη διαδικασία προσρόφησης μέσα σε ένα περιορισμένο εύρος ικανότητας ρόφησης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το silica gel να παρουσιάζει κακή απόδοση στην αποθήκευση θερμότητας ειδικά αν χρησιμοποιείται κλειστό σύστημα [49].

AIPOs και SAPOs: Δύο κατηγορίες υποσχόμενων υλικών για θερμοχημικά συστήματα είναι τα αργιλο-φωσφορικά υλικά (AIPOs) και τα πυριτιο-αργιλο-φωσφορικά υλικά (SAPOs). Τα κατιόντα πυριτίου ή μετάλλων που ενσωματώνονται σε αργιλοφωσφορικά υλικά είναι ευεργετικά για την αποθήκευση θερμότητας, επειδή οι δομικές ατέλειες βελτιώνουν τις επιφανειακές αλληλεπιδράσεις των πολικών μορίων νερού. Από την άλλη πλευρά η αποκόλληση μετά από μερικούς κύκλους οδηγεί σε υποβάθμιση του υλικού. Τα υλικά αυτά ανήκουν στην κατηγορία ζεολιθικών μοριακών κοσκίνων (molecular sieves) και έχουν παρόμοιες ιδιότητες με τους ζεολίθους. Παρουσιάζουν ισοθερμικές καμπύλες σε μορφή S (Εικόνα 1.14) οι οποίες διαφέρουν από τα συμβατικά υλικά. Η ιδιαίτερη μορφή αυτή των ισοθερμικών καμπυλών καθιστά αυτά τα υλικά κατάλληλα για εφαρμογές αναβάθμισης θερμότητας [49]. Από όλα τα υλικά που ανήκουν στις κατηγορίες αυτές ως πιο ελκυστικά για εφαρμογές χαμηλής θερμοκρασίας θεωρούνται τα AIPO-18 και SAPO-34 τα οποία έχουν ενεργειακή πυκνότητα αποθήκευσης 203 και 243 Wh/kg αντίστοιχα και θερμοκρασία φόρτισης/αποφόρτισης στους 95/40°C.

Όπως παρατηρείται στην **Εικόνα 1.15** γίνεται σύγκριση μεταξύ εργαζόμενων μέσων για στερεή προσρόφηση όσον αφορά την ποσότητα νερού που μπορεί να προσροφηθεί. Παρατηρείται ότι για συνθήκες ευνοϊκές για αποθήκευση θερμότητας (χαμηλή θερμοκρασία φόρτισης και πίεση υδρατμού παρόμοια με την πίεση κορεσμού του νερού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) τα SAPO-34 και AIPO-18 έχουν την καλύτερη απόδοση. Οι ζεόλιθοι τύπου X και Y διαφόρων κατιόντων απαιτούν υψηλότερη θερμοκρασία εκρόφησης ενώ οι ζεόλιθοι τύπου A και το silica gel παρουσιάζουν χαμηλότερες αποδόσεις συγκρινόμενοι με τα άλλα υλικά [48].



Metal Organic Frameworks (MOFs): Τα τελευταία χρόνια μία νέα κατηγορία μικρο-πορώδων υλικών τα οποία είναι γνωστά ως πορώδη πολυμερή συντονισμού (Porous Coordination Polymers-PCPs) ή ως μεταλλο-οργανικά πλαίσια (Metal Organic Frameworks-MOFs) έχει τραβήξει το ενδιαφέρον των ερευνητών. Ως MOFs ορίζονται τα στερεά υλικά που περιέχουν μεταλλικά ιόντα τα οποία συνδέονται με οργανικές ενώσεις και παρουσιάζουν ορισμένα χαρακτηριστικά όπως ισχυρούς δεσμούς για ανθεκτικότητα, μονάδες σύνδεσης οι οποίες είναι διαθέσιμες για τροποποίηση μέσω οργανικής σύνθεσης και γεωμετρικά καλά καθορισμένη γεωμετρική δομή [48]. Τα υλικά αυτά διαθέτουν μοναδικά χαρακτηριστικά όπως τεράστια επιφάνεια, μεγάλο όγκο πόρων και πρωτοφανή γεωμετρική, χημική και φυσικοχημική μεταβλητότητα οι οποίες οφείλονται στην ρυθμιζόμενη σύνθεσή τους [54]. Μεταξύ των 70000 και άνω MOFs που έχουν δημιουργηθεί τα πιο κατάλληλα για θερμοχημικές εφαρμογές έχουν ερευνηθεί σχετικά με την ικανότητα προσρόφησης νερού υπό διαφορετικές πιέσεις ατμού και σε σχέση με την ενεργειακή πυκνότητα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το MIL-101 το οποίο έχει ικανότητα προσρόφησης νερού περίπου 1g_w/g σε θερμοκρασία μεταξύ 140 και 40°C και υπό 55mbar πίεση η οποία είναι περίπου

7-12 φορές μεγαλύτερη από τα NaX ζεόλιθο και SAPO-34. Η εκρόφιση πραγματοποιείται στους 90°C και η θερμότητα ρόφησης είναι περίπου 2588J/g (1.6GJ/m³ με πυκνότητα 620 kg/m³) [48]. Αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό ωστόσο το κόστος του είναι ιδιαίτερα υψηλό.

Στον πίνακα (Εικόνα 1.16) παρουσιάζεται μία σύνοψη των ενεργειακών πυκνοτήτων και των θερμοκρασιών φόρτισης και εκφόρτισης για τα πιο υποσχόμενα προσροφητικά υλικά. Είναι προφανές ότι τα προσροφητικά υλικά παρουσιάζουν μικρότερη ενεργειακή πυκνότητα σε σχέση με άλλα υλικά π.χ ένυδρα άλατα. Ωστόσο παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα κατά τη λειτουργία του συστήματος και δεν υπάρχουν ζητήματα διάβρωσης και τοξικότητας.

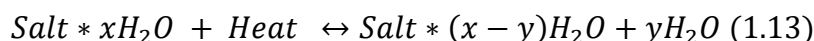
Adsorption material	Energy density (GJ/m ³)	T _{des} (°C)	T _{ads} (°C)
Zeolites	0.4-0.6	Up to 180	Up to 80
AlPOs and SAPOs	0.61 [†] -0.86	95-140	30-40
MOF (MIL-101)	1.6	90-140	30-40

Εικόνα 1.15 Η ενεργειακή πυκνότητα και οι θερμοκρασίες εκρόφησης για την κατηγορία υλικού προσρόφησης που ερευνήθηκε [48]

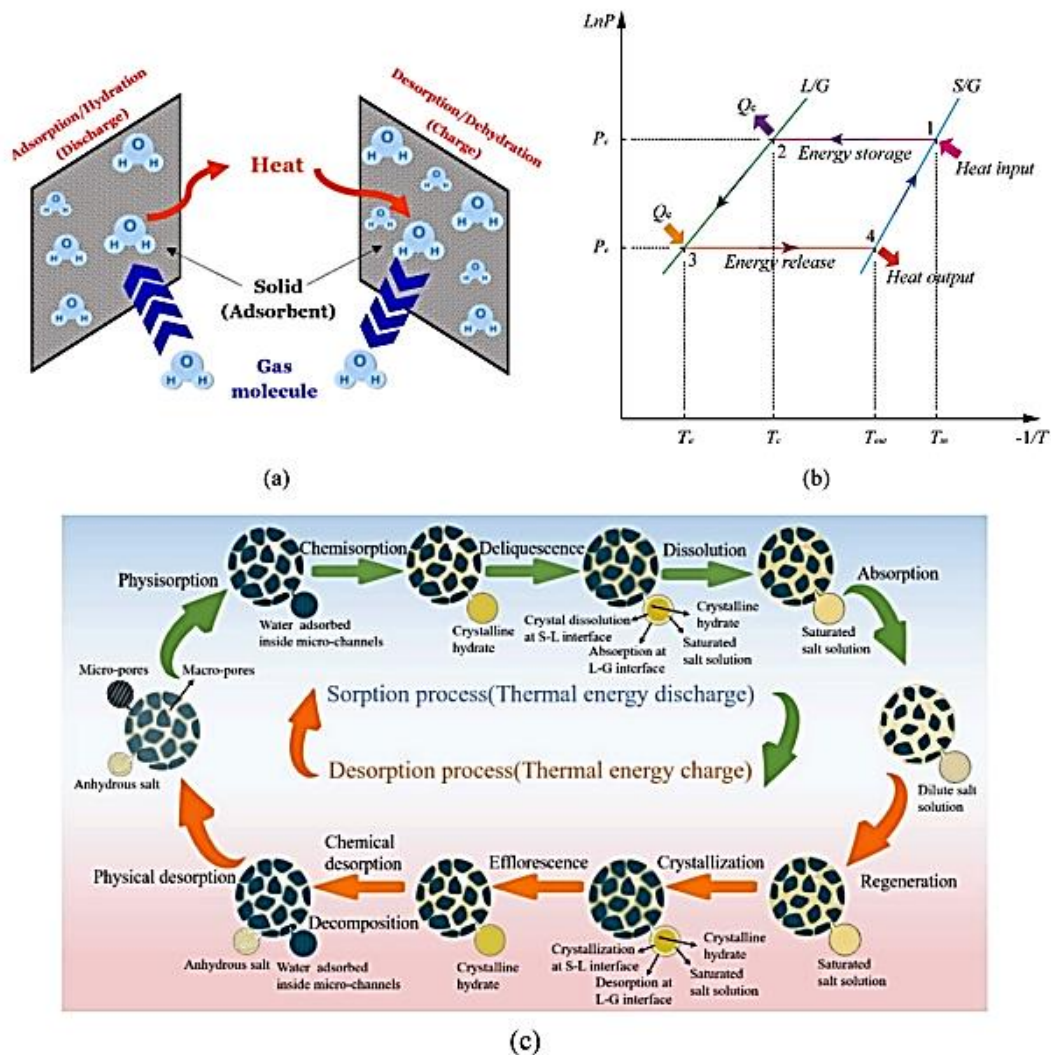
1.3.6 Ένυδρα άλατα

Τα ένυδρα άλατα είναι ιοντικές ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από κρυσταλλικό νερό εντός του πλέγματος. Διαφέρουν από τα αντίστοιχα άνυδρα άλατα και έχουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Υπάρχουν δύο είδη νερού στο μόριο ένυδρου άλατος, το κρυσταλλικό νερό και το νερό προσρόφησης [55]. Το νερό προσρόφησης προέρχεται από το νερό του αέρα το οποίο συνδέεται στο ένυδρο άλας μέσω φυσικής προσρόφησης και μπορεί να αφαιρεθεί μέσω απλής θέρμανσης. Το κρυσταλλικό νερό συνδέεται στο ένυδρο άλας μέσω ιοντικών δεσμών και δεσμών υδρογόνων. Τα ένυδρα άλατα παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα για τη χρήση τους σε συστήματα CHP και συστήματα θερμοχημικής αποθήκευσης ενέργειας καθώς διαθέτουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα αποθήκευσης και αντιδρούν με υδρατμό που αποτελεί ένα ασφαλές και φθινό αέριο αντιδρών. Επιπλέον οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιούνται οι θερμοχημικές αντιδράσεις ένυδρων αλάτων είναι κατάλληλες ώστε να χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας η ηλιακή ενέργεια και η απορριπτόμενη θερμότητα από την βιομηχανία.

Η αντιστρέψιμη αντίδραση που περιγράφει ένα σύστημα CHP με ένυδρο άλας είναι η εξής:



Ο τρόπος λειτουργίας ενός συστήματος CHP με εργαζόμενο μέσο ένυδρο άλας παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.17 και χωρίζεται σε δύο στάδια φόρτιση (αφυδάτωση) και αποφόρτιση (ενυδάτωση) του συστήματος. Κατά το στάδιο της φόρτισης πραγματοποιείται η ενδόθερμη αντίδραση της αφυδάτωσης με ενέργεια η οποία προέρχεται από μία εξωτερική πηγή π.χ ηλιακός συλλέκτης. Καθώς τα άλατα βρίσκονται εκτός της κατάστασης ισορροπίας η αντίδραση αφυδάτωσης εκδηλώνεται με το προσροφημένο νερό να ξεφεύγει σταδιακά από το πλέγμα του άλατος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα ο δεσμός που συνδέει το νερό με το άλας να ξεπερνά το κρίσιμο σημείο και να διασπάται. Κατά την διαδικασία της αποφόρτισης το άλας συλλέγει το νερό και απελευθερώνει την ενέργεια ενυδάτωσης [56].



Εικόνα 1.16 (a) Η αρχή λειτουργίας της αποθήκευσης θερμότητας με θερμοχημική προσρόφηση (b) Θερμοδυναμική διαδικασία της αποθήκευσης θερμότητας θερμοχημικής προσρόφησης (c) Αρχή λειτουργίας των διαδικασιών φόρτισης και εκφόρτισης πολλαπλών σταδίων των σύνθετων υλικών [56]

Από το 2008 τα ένυδρα άλατα καθώς και συνθετικά υλικά που έχουν ως βάση τους τα ένυδρα άλατα έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας ως υλικά κατάλληλα για θερμοχημικές εφαρμογές και ιδιαίτερα σε εφαρμογές για κτήρια. Η επιλογή κατάλληλου ένυδρου άλατος περιέχει την μελέτη πολλών παραμέτρων όπως αποδεικνύεται από διαφορους ερευνητές [57-59], [6]. Οι N'Tsoukroue et al συνέκριναν 125 ένυδρα άλατα ως προς την καταλληλότητα τους για θερμοχημικές εφαρμογές χαμηλών θερμοκρασιών. Η σύγκριση αυτή περιλάμβανε τρία επίπεδα. Στο πρώτο επίπεδο εξετάστηκε η ασφάλεια χρήσης των υλικών αυτών όσον αφορά την τοξικότητα, τον κίνδυνο ανάφλεξης ή/και έκρηξης. Προχωρώντας στο δεύτερο επίπεδο της σύγκρισης τα 45 ένυδρα άλατα που κρίθηκαν ως ασφαλή υποβλήθηκαν σε μετρήσεις με μεθόδους TGA (Thermogravimetric Analysis) και μεθόδους DSC (Differential Scanning Calorimetry) με στόχο να επιβεβαιωθεί ότι η αντίδραση αφυδάτωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία κάτω των 105°C και ότι η αντίδραση είναι αντιστρέψιμη ενώ το τρίτο στάδιο περιλαμβάνει την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων του δεύτερου σταδίου. Από την μελέτη προέκυψε ότι για

εφαρμογές που απαιτούν θερμοκρασία αποφόρτισης άνω των 60°C τα ένυδρα άλατα $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ είναι τα πιο υποσχόμενα τουλάχιστον από πλευρά θερμοδυναμικής. Το άλας $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ αποδείχθηκε κατά τους Margarethe Richter et al ως το πιο κατάλληλο για σύστημα μετατροπέα θερμότητας καθώς ικανοποιεί τα κριτήρια ασφάλειας και αντιστρεψιμότητας, λειτουργεί σε κατάλληλο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων και αποδεικνύεται σταθερό μετά από 10 κύκλους λειτουργίας. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τις έρευνες των R.J. Clark et al και των Ankammarao Padmurthy et al. καθιστώντας τα ένυδρα άλατα του SrBr_2 ιδιαίτερα ελκυστικά για συστήματα CHP. Στον **Πίνακα 1.3** αναφέρονται οι ιδιότητες των ένυδρων αλάτων και αντιδράσεων τους που θεωρούνται πιο ελκυστικά για θερμοχημικές εφαρμογές

Πίνακας 1.3 Ιδιότητες ένυδρων αλάτων [56],[60]

Αντίδραση	Πυκνότητα(kg/m ³)	Ειδική ενεργειακή πυκνότητα αποθήκευσης (kJ/kg)	Ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα αποθήκευσης (GJ/m ³)	Θερμοκρασία αφυδάτωσης (°C)	Θερμική αγωγιμότητα (W/(m*K))
$\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	976-1606, 2386-2406	814	2,02	71,9-97,4	0,63-0,71
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{SrCl}_2$	1930	1280	2,4	130	-
$\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{SrBr}_2$	842-1509	-	0,504	158,4-212,7	0,50
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2$	854-1053	2001	3,14	<140	0,67-0,77
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	854-1053	1775	2,79	<140	0,67-0,77
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	854-1053	1239	1,94	75-123	0,67-0,77
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{MgSO}_4$	764-1231	1671	2,81	122-150	0,91-1,23
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	643-1097	1082	1,85	80-100	0,70-0,93
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$	643-1097	1649	2,82	80-100	0,70-0,93
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{CO}_3$	2180	596	1,29	<120	-
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{LiCl}$	1780	4387	-	<120	-
$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2230	-	-	40-75	-

Παρά τις υψηλές θεωρητικές ενεργειακές πυκνότητες που παρουσιάζουν τα ένυδρα άλατα, τις χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης και την παραγωγή θερμότητας σε κατάλληλες θερμοκρασίες υπάρχουν πολλά ζητήματα σε επίπεδο υλικού τα οποία θα πρέπει να επιλυθούν. Τέτοια ζητήματα είναι η ενυδάτωση και η υγροποίηση σε χαμηλές θερμοκρασίες, η αποσύνθεση του άλατος σε υψηλές θερμοκρασίες, η φθορά μετά από μερικούς κύκλους λειτουργίας, χαμηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας και χαμηλή παραγόμενη ισχύ. Για την επίλυση των ζητημάτων αυτών γίνεται έρευνα για την δημιουργία νέων συνθετικών υλικών τα οποία προκύπτουν είτε με ανάμειξη υλικών είτε με εμποτισμό και ενοποίηση του άλατος σε ανενεργές (διογκωμένος γραφίτης ENG, βερμικουλίτης κλπ) ή ενεργές (ζεόλιθος, silica gel κλπ) ουσίες. Στον **Πίνακα 1.4** παρουσιάζονται μερικά από τα πιο κύρια συνθετικά υλικά με βάση τα ένυδρα άλατα καθώς και κάποιες από τις κυριότερες ιδιότητές τους.

Πίνακας 1.4 Συνθετικά υλικά ένυδρων αλάτων-κύριας ιδιότητας

Συνθετικό υλικό	Περιεκτικότητα άλατος (wt%)	Ενεργειακή πυκνότητα αποθήκευσης	Βιβλιογραφία
SrBr ₂ *6H ₂ O/ENG -TSA (Expanded natural graphite – Treated with sulfuric acid)	10	67,4 kWhm ⁻³	[61]
SrBr ₂ /EVM (expanded vermiculite)	63,02	105,36 kWhm ⁻³	[62]
LiCl/EVM	49	224-253	[63]
CaCl ₂ /EV	-	290 kWhm ⁻³	[64]
MgSO ₄ /Zeolite 13X	15	123,4 kWhm ⁻³	[65]
MgCl ₂ /Silica gel	30	0,6GJ/m ³	[66]

1.4 Αντιδραστήρες και σύστημα

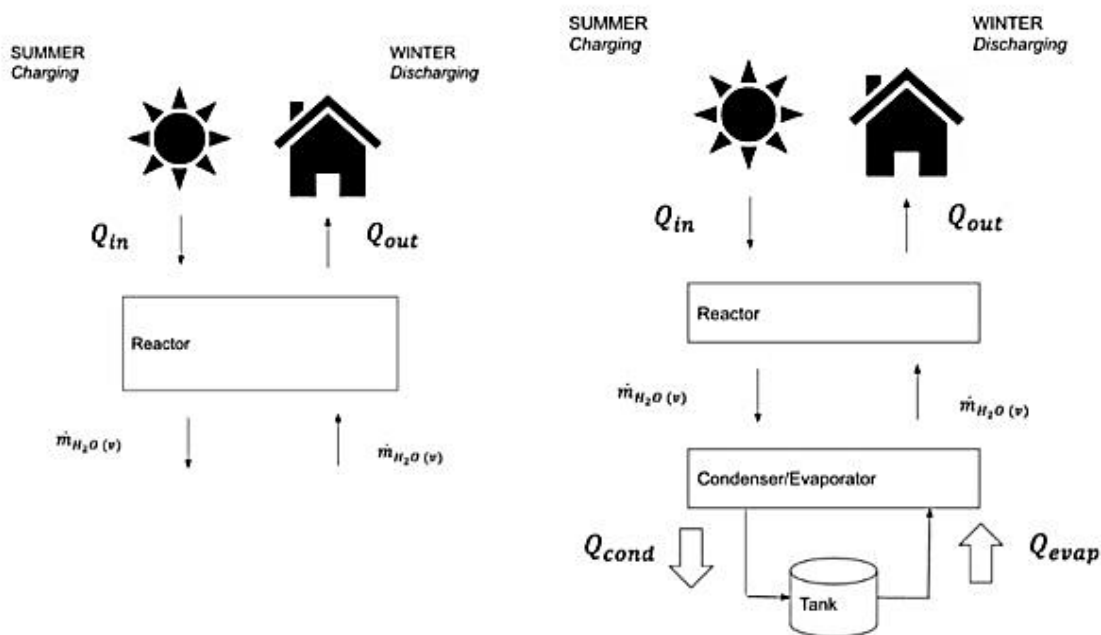
Η επιλογή κατάλληλου εργαζόμενου μέσου αν και ιδιαίτερα σημαντική δεν αποτελεί τον μοναδικό παράγοντα για την εύρυθμη και αποδοτική λειτουργία ενός συστήματος CHP. Ιδιαίτερα σημαντικός είναι επίσης ο σωστός σχεδιασμός του συστήματος στον πυρήνα του οποίου βρίσκεται ο αντιδραστήρας. Στόχος αυτής της ενότητας είναι η μελέτη και η παρουσίαση των διαφόρων συστημάτων και αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται σε μία χημική αντλία θερμότητας.

1.4.1 Ανοιχτά και κλειστά συστήματα

Τα συστήματα CHP μπορούν να χωριστούν σε ανοιχτά και κλειστά συστήματα. Ένα ανοιχτό σύστημα ανταλλάσσει μάζα και ενέργεια με το περιβάλλον και λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση. Αποτελείται από ένα αντιδραστήρα στον οποίο περιέχεται το ένα αντιδρών υλικό π.χ ένυδρο άλας και το άλλο αντιδρών μεταφέρεται στον αντιδραστήρα μαζί με άλλες ουσίες π.χ. υδρατμό στην ροή του αέρα. Τα κυριότερα μειονεκτήματα των συστημάτων αυτών είναι ότι χρειάζεται ανεμιστήρας για την μεταφορά της ροής στον αντιδραστήρα, υγραντήρας μπορεί να απαιτείται για να επιτευχθεί η επιθυμητή πίεση ατμού και η θερμοκρασία αποφόρτισης είναι χαμηλή απαιτώντας έτσι μονάδα ανάκτησης θερμότητας για την απόκτηση θερμοκρασιών κατάλληλων για χρήση. Επιπλέον καθώς το σύστημα ανταλλάσσει μάζα με το περιβάλλον είναι σημαντικό τα υλικά που χρησιμοποιούνται και τα προϊόντα τυχόν παράπλευρων αντιδράσεων να είναι ασφαλή και φιλικά προς το περιβάλλον. Το κυριότερο πλεονέκτημα ενός ανοικτού συστήματος είναι η απλότητά του καθώς αποτελείται από λιγότερα εξαρτήματα (δεν απαιτείται εναλλάκτης θερμότητας) από ένα κλειστό σύστημα το οποίο έχει ως αποτέλεσμα μικρότερο όγκο και επομένως μεγαλύτερη ογκομετρική πυκνότητα ενέργειας. Επίσης σε ένα ανοιχτό σύστημα πραγματοποιείται ελεγχόμενα και αποδοτικά η μεταφορά θερμότητας.

Ένα κλειστό σύστημα ανταλλάσσει μόνο ενέργεια με το περιβάλλον και αποτελείται από τουλάχιστον δύο συσκευές. Η μία συσκευή είναι ο αντιδραστήρας στον οποίο περιέχεται το ένα από τα αντιδρώντα π.χ ένυδρο άλας και ένα συμπυκνωτή/ατμοποιητή στον οποίο αποθηκεύεται η άλλη αντιδρώσα ουσία π.χ υδρατμός. Το σύστημα θα πρέπει να εκκενώνεται συχνά ώστε να υπάρχει ικανοποιητική μεταφορά αντιδρώσας ουσίας μεταξύ του αντιδραστήρα και του συμπυκνωτή/ατμοποιητή. Το κυριότερο πλεονέκτημα ενός κλειστού συστήματος είναι ότι δεν

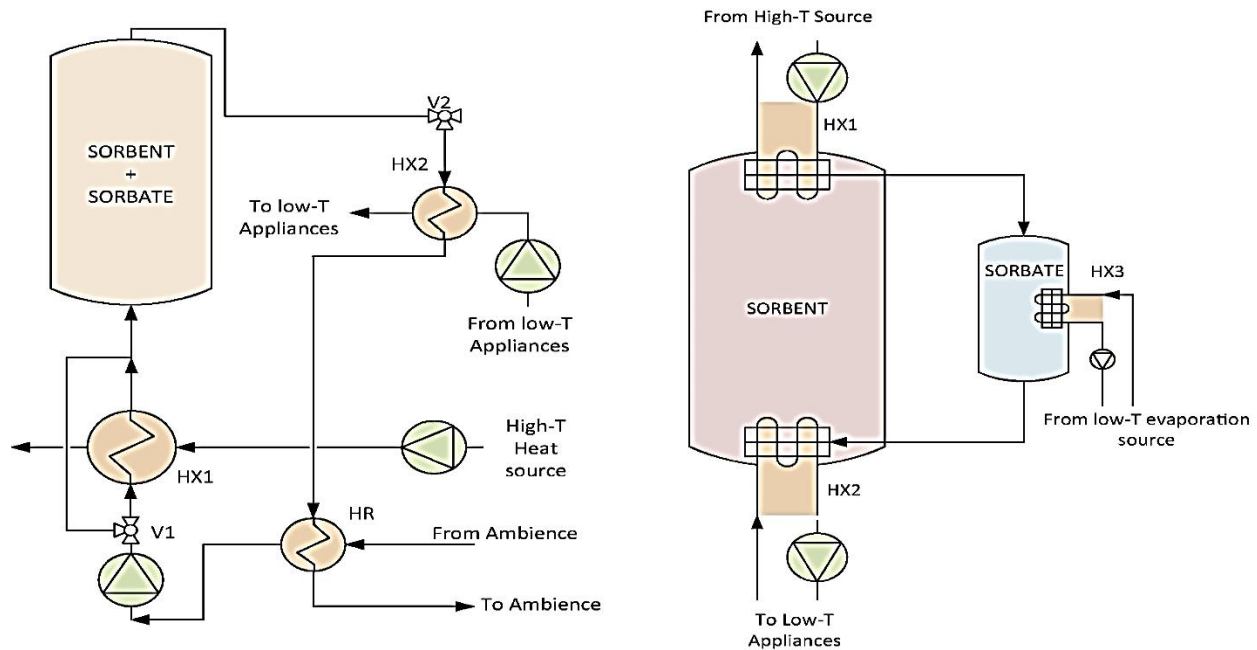
απαιτείται ανεμιστήρας αφού η μεταφορά των αντιδρώντων συμβαίνει λόγω της διαφοράς πίεσης μεταξύ τους και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για θέρμανση και για ψύξη. Επιπλέον σε ένα κλειστό σύστημα δεν υπάρχει περιορισμός στην επιλογή των ουσιών και μπορούν να χρησιμοποιηθούν και τοξικά ουσίες, όπως η αμμωνία, που απαγορεύεται η εκπομπή τους στο περιβάλλον. Τα μειονεκτήματα ενός κλειστού συστήματος είναι η πολυπλοκότητα του συστήματος, η χρήση ατμοποιητή/συμπυκνωτή αυξάνει τον όγκο και την επιφάνεια που καταλαμβάνει το σύστημα και το σύστημα εκκένωσης οδηγεί σε μεγαλύτερη δυσκολία στον σχεδιασμό και την κατασκευή του συστήματος. Ένα διάγραμμα κλειστού και ανοιχτού συστήματος απεικονίζεται στην **Εικόνα 1.18,1.19** ενώ τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα τους παρουσιάζονται στον **Πίνακα 1.5** για συστήματα που χρησιμοποιούν αντιδράσεις στερεού/αερίου.



Εικόνα 1.17 Μια ολοκληρωμένη διαμόρφωση για ανοιχτό και κλειστό σύστημα (εμφανίζονται αριστερά και δεξιά αντίστοιχα)[67]

Οι Michel et al [68] συνέκριναν έναν ανοιχτό και κλειστό σύστημα που χρησιμοποιεί $SrBr_2 \cdot 1H_2O/SrBr_2 \cdot 6H_2O$. Από την έρευνα προέκυψε ότι για ένα ανοιχτό σύστημα η μεταφορά μάζας είναι ο κύριος περιορισμός και ο ρυθμός της αντίδρασης ενυδάτωσης μπορεί να αυξηθεί αυξάνοντας την διαπερατότητα του αντιδραστήρα. Αντιθέτως σε ένα κλειστό σύστημα η μεταφορά θερμότητας είναι ο κύριος περιορισμός και ο ρυθμός της αντίδρασης βελτιώνεται σημαντικά με μικρή αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Οι Abedin et al. [69] κάνοντας ενεργειακή και εξεργειακή ανάλυση σε ανοιχτά και κλειστά συστήματα κατέληξαν ότι και για τα δύο συστήματα ο εξεργειακός βαθμός απόδοσης είναι μικρότερος του ενεργειακού βαθμού απόδοσης το οποίο υποδεικνύει την δυνατότητα μείωσης των απωλειών θερμότητας και αύξηση της απόδοσης. Για το κλειστό σύστημα ο ενεργειακός και ο εξεργειακός βαθμός υπολογίστηκαν ίσοι με 50% και 9% αντίστοιχα ενώ για το ανοιχτό σύστημα 69% και 23%. Οι Bertsch et al [70] συγκρίνοντας τα δύο συστήματα συμπέραναν ότι οι απώλειες θερμότητας είναι σημαντικές σε κλειστά συστήματα και

για τον λόγο αυτό απαιτείται μόνωση ενώ στα ανοιχτά συστήματα οι απώλειες αυτές είναι αμελητέες και μπορεί να χρησιμοποιηθούν και για θέρμανση χώρων.



Εικόνα 1.18 Αριστερά: Σχέδιο ανοιχτού συστήματος. Κατά τη διάρκεια της εκρόφησης, η βαλβίδα V1 κατευθύνει τη ροή μέσω του εναλλάκτη θερμότητας HX1 για να θερμανθεί από μια πηγή υψηλής T και η βαλβίδα V2 παρακάμπτει το HX2. Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, η βαλβίδα V1 παρακάμπτει το HX1 και η βαλβίδα V2 κατευθύνει τη θερμαινόμενη ροή μετά την προσρόφηση στον εναλλάκτη θερμότητας HX2 για να μεταφέρει θερμότητα στις συσκευές και στη συνέχεια στη μονάδα ανάκτησης θερμότητας HR. Δεξιά: Σχέδιο κλειστού συστήματος. Κατά τη διάρκεια της εκρόφησης το HX1 χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό του ροφητικού και του sorβικού με μια πηγή θερμότητας υψηλής T. Το sorβικό στη συνέχεια συμπυκνώνεται στη δεξαμενή sorβικού άλατος στην οποία το HX3 χρησιμοποιούσε για την αφαίρεση της θερμότητας συμπύκνωσης. Το HX2 δεν λειτουργεί. Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, μια πηγή χαμηλής T εξατμίζει το sorβικό άλας μέσω του HX3, το οποίο μεταφέρεται με διαφορά πίεσης πίσω στη δεξαμενή sorβικού. Η θερμότητα της αντίδρασης απομακρύνεται μέσω HX2. Το HX1 δεν είναι σε λειτουργία. [48]

Συμπερασματικά τα ανοιχτά συστήματα παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα κλειστά συστήματα, ιδιαίτερα σε εφαρμογές χαμηλών θερμοκρασιών όπως η θέρμανση οικιακών χώρων. Τα πλεονεκτήματα αυτά σχετίζονται με την απλούστερη κατασκευή και διαχείριση, μικρότερος όγκος, υψηλή πυκνότητα ενέργειας, μικρότερο αρχικό κόστος, καλύτερη μεταφορά θερμότητας και υψηλότερους ενεργειακούς και εξεργετικούς βαθμούς απόδοσης. Αυτά τα στοιχεία καθιστούν το σύστημα αυτό προτιμότερο για εφαρμογές χαμηλής θερμοκρασίας. Συνοπτικά προτείνεται ότι ουσίες με υψηλή διαπερατότητα είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται σε ανοιχτά συστήματα ενώ ουσίες με υψηλή θερμική αγωγιμότητα είναι καταλληλότερες για κλειστά συστήματα. Επίσης ενώ τα ανοιχτά συστήματα παρουσιάζουν υψηλότερες αποδόσεις συγκριτικά με τα κλειστά συστήματα, βασικοί παράμετροι του συστήματος, όπως η ροή του αντιδρώντος, η πίεση και η θερμοκρασία αποφόρτισης επηρεάζουν σημαντικά τη επίδοση του συστήματος. Για τον λόγο αυτό δεν μπορεί να βγει ένα καθολικό συμπέρασμα για την καλύτερη απόδοση του ανοιχτού ή του κλειστού συστήματος.

Πίνακας 1.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ανοιχτών και κλειστών συστημάτων [48] [67]

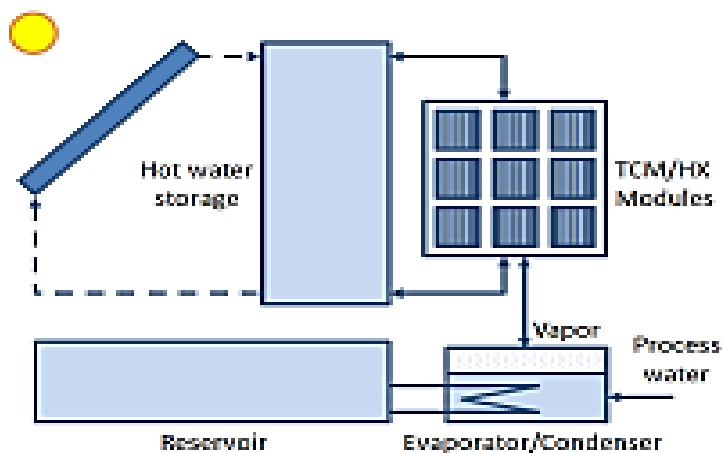
	Ανοιχτό σύστημα	Κλειστό σύστημα
Πλεονεκτήματα	Λειτουργία σε ατμοσφαιρική πίεση	Υψηλότερη θερμοκρασία αποφόρτισης σε σχέση με το ανοιχτό σύστημα
	Απλούστερο σύστημα με λιγότερα εξαρτήματα	Δεν υπάρχει εναλλαγή μάζας με το περιβάλλον και υπάρχει καλύτερος έλεγχος μεταφοράς μάζας
	Υψηλότερη μεταφορά θερμότητας μέσω εξαναγκασμένης κυκλοφορίας όπου το ρευστό μεταφοράς θερμότητας περιέχει το αντιδρών	Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για θέρμανση και για ψύξη
	Δεν απαιτούνται εναλλάκτες θερμότητας	Υψηλή πυκνότητα ισχύος
	Υψηλή ενεργειακή πυκνότητα	Δεν απαιτείται ανεμιστήρας
		Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και τοξικές ουσίες
		Δυνατότητα λειτουργίας σε χαμηλή πίεση και καλύτερος έλεγχος της πίεσης Ευστάθεια κατά την παραγωγή θερμότητας
Μειονεκτήματα	Απαιτείται συχνά ανεμιστήρας και υγραντήρας για την μεταφορά της ροής και παροχή κατάλληλης υγρασίας	Πολύπλοκο σύστημα- Υψηλότερο κόστος
	Πρέπει να είναι ασφαλείς οι ουσίες και οι αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται	Περιορισμός στην μεταφορά θερμότητας
	Υψηλή ροή οδηγεί σε πτώση πίεσης	Πρέπει να αποθηκεύεται το αντιδρών
	Περιορισμός στην μεταφορά μάζας	Απαιτείται περιοδική εκκένωση λόγω σχηματισμού ασυμπύκνωτων ουσιών
	Απαιτείται ηλεκτρική ενέργεια για βοηθητικές λειτουργίες	Απαιτείται μεγάλη επιφάνεια για την μεταφορά θερμότητας
	Μπορεί να μην πραγματοποιείται η αντίδραση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες	Χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα λόγω ύπαρξης εναλλάκτη θερμότητας και ανάγκης για αποθήκευση αντιδρώντος
	Χαμηλότερη θερμοκρασία αποφόρτισης σε σχέση με το κλειστό σύστημα	Απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες κατά την φόρτιση
	Αστάθεια κατά την παραγωγή θερμότητας	

1.4.2 Διάταξη αντιδραστήρα

Οι αντιδραστήρες είτε βρίσκονται σε ανοιχτό είτε σε κλειστό σύστημα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: ενσωματωμένοι (integrated), χωριστοί (separate) και modular. Σε έναν ενσωματωμένο αντιδραστήρα περιέχεται η συνολική ποσότητα του αντιδρώντος και επομένως δεν απαιτείται μεταφορά του αντιδρώντος μετά την τοποθέτηση του μέσα στον αντιδραστήρα. Είναι προτιμότερη διάταξη για στερεά υλικά. Το κυριότερο μειονέκτημα είναι ότι χρειάζεται να κατασκευαστεί μεγάλος αντιδραστήρας, το οποίο συνεπάγεται απώλειες θερμότητας, ικανός να διαχειριστεί τις συνθήκες αντίδρασης και ο έλεγχος της αντίδρασης είναι σύνθετος [48],[67].

Συγκριτικά στους χωριστούς αντιδραστήρες το υλικό εγχύεται όταν απαιτείται θερμότητα και αποθηκεύεται σε ξεχωριστό μέρος από το μέρος που λαμβάνει χώρα η αντίδραση (χρήση σε κλειστό σύστημα). Επομένως απαιτείται η κατασκευή ενός συστήματος έγχυσης το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη πολυπλοκότητα στον σχεδιασμό του συστήματος. Ωστόσο το αποθηκευτικό δοχείο μπορεί να κατασκευαστεί από φθηνότερα υλικά καθώς δεν εκτίθεται στις συνθήκες της αντίδρασης. Ο αντιδραστήρας που σχεδιάζεται είναι μικρότερος σε σχέση με τους ενσωματωμένους αφού περιέχει μόνο την ποσότητα του υλικού που χρειάζεται να θερμανθεί για κάθε εφαρμογή το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των θερμικών απωλειών και της επιφάνειας του εναλλάκτη θερμότητας αυξάνοντας την συνολική απόδοση [71].

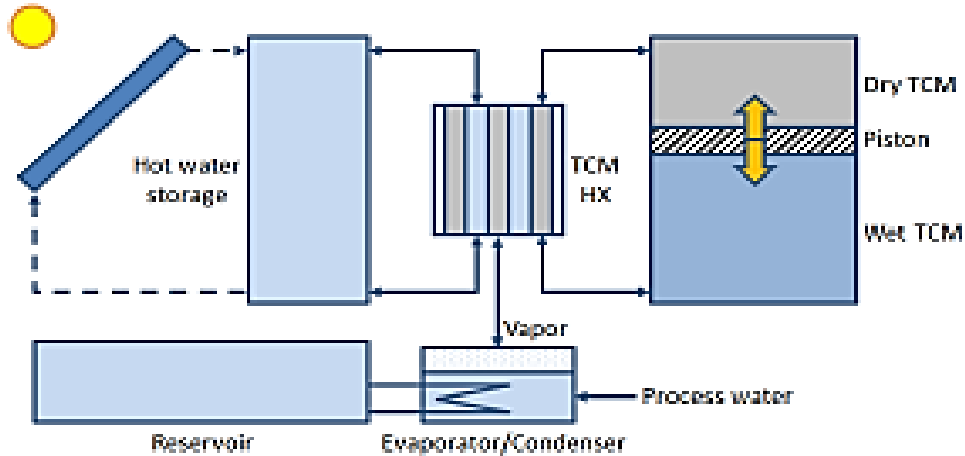
Οι αντιδραστήρες τύπου modular (Εικόνα 1.20) θεωρούνται υποκατηγορία των ενσωματωμένων αντιδραστήρων καθώς δεν υπάρχει μεταφορά του αντιδρώντος ούτε ολόκληρη η ποσότητα του αντιδρώντος χρειάζεται να ξεπλυθεί με την ροή του άλλου αντιδρώντος προκαλώντας υψηλές πτώσεις πίεσης [48]. Μέσα στον αντιδραστήρα το υλικό αποθηκεύεται σε μικρότερους, μονωμένους υπό-αντιδραστήρες οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με τον δικό τους εναλλάκτη θερμότητας. Επομένως μικρότερες ποσότητες υλικού μπορούν να θερμανθούν ανάλογα με την εφαρμογή και η παραγόμενη ισχύς είναι η βέλτιστη. Οι αντιδραστήρες τύπου modular παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι η επέκταση/μείωση του συστήματος απαιτεί ελάχιστα τεχνικά μέσα και μπορεί να πραγματοποιηθεί ακολουθώντας συνηθισμένες τυπικές διαδικασίες επιτυγχάνοντας ανταγωνιστικές τιμές σε σχέση με άλλες λύσεις. Το κύριο μειονέκτημα αυτών των αντιδραστήρων είναι ότι καθώς κάθε υπο-αντιδραστήρας απαιτεί ξεχωριστό εναλλάκτη θερμότητας αυξάνεται ο όγκος και το κόστος του συστήματος.



Εικόνα 1.19 Modular σενάριο με ξεχωριστή αποθήκευση ζεστού νερού & εξατμιστή/συμπυκνωτή [72]

Υπάρχουν πολλά πιθανά σχέδια αντιδραστήρων που δεν έχουν ερευνηθεί ακόμα. Οι De Jong et al. [72] πρότειναν ένα πιθανό σενάριο λειτουργίας για αντιδραστήρες τύπου modular. Αντί η θερμότητα να παρέχεται κατά την ζήτηση μία επιλογή είναι ένας υπο-αντιδραστήρας να είναι υπεύθυνος για τη θέρμανση ενός συστήματος αισθητής αποθήκευσης θερμότητας και στη συνέχεια να παρέχεται η θερμική ισχύς να παρέχεται μέσω μίας ώριμης και καθιερωμένης

τεχνολογίας. Κάποιες από τις προτεινόμενες συνθήκες λειτουργίας είναι οι παρακάτω: το δοχείο αποθήκευσης νερού να είναι ικανό να αποθηκεύει τη θερμότητα τουλάχιστον ενός υπο-αντιδραστήρα, η αποθηκευμένη ποσότητα να μπορεί να χειρίζεται τις καθημερινές διακυμάνσεις στη ζήτηση, όταν φορτίζει η συμβατική μονάδα αποθήκευσης ο υπο-αντιδραστήρας αποφορτίζει. Μία άλλη εναλλακτική που προτάθηκε είναι ένα ανοιχτό σύστημα όπου το υγρό θερμοχημικό υλικό αφαιρείται περιοδικά από το σύστημα για ξήρανση σε κάποιο άλλο μέρος όπου π.χ υπάρχει απορριπτόμενη θερμότητα και στη συνέχεια ξηρό υλικό προστίθεται στο σύστημα. Ωστόσο θα πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη το κόστος μεταφοράς των υλικών (Εικόνα 1.21).



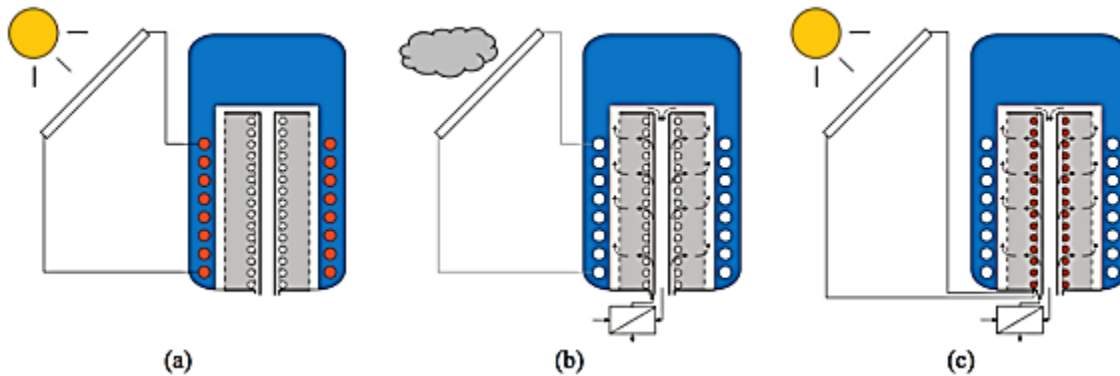
Εικόνα 1.20 Σχέδιο κεντρικού αντιδραστήρα με ξεχωριστή αποθήκευση TCM [72].

1.4.3 Προηγμένα συστήματα

Στην ενότητα αυτή θα μελετηθούν τα πιο προηγμένα συστήματα διάταξης αντιδραστήρων. Τα συστήματα αυτά σχεδιάζονται με στόχο τη βελτιστοποίηση της απόδοσης και της παραγόμενης ισχύος με καλύτερη διαχείριση της θερμότητας. Αξίζει να σημειωθεί ότι μπορεί να επιτυγχάνεται καλύτερη απόδοση με τα πιο προηγμένα συστήματα ωστόσο αυξάνεται η πολυπλοκότητα στον σχεδιασμό καθώς και τα κόστη κατασκευής και λειτουργίας.

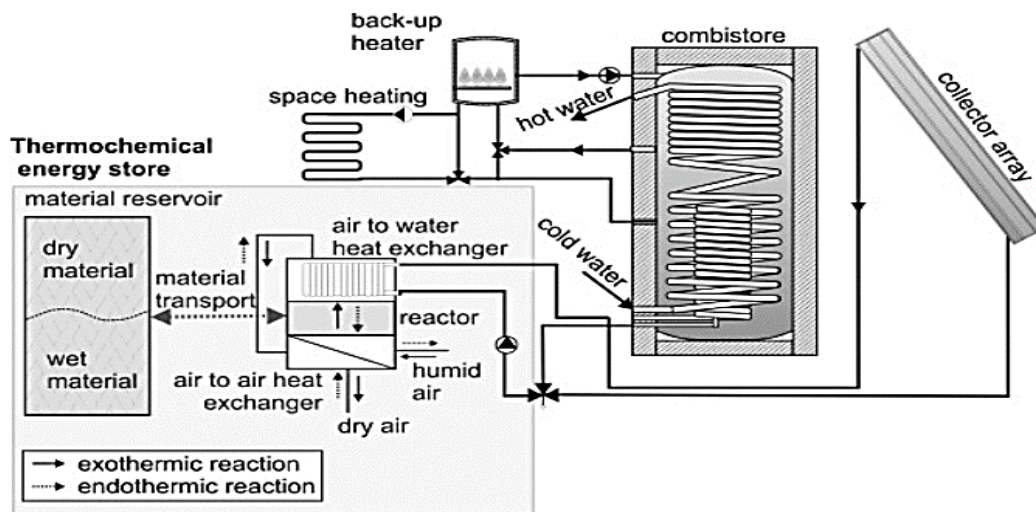
Οι R. Weber et al. [73] σχεδίασαν ένα σύστημα που συνδυάζει ένα σύστημα αποθήκευσης νερού με ένα σύστημα θερμοχημικής αποθήκευσης θερμότητας με στόχο τον συνδυασμό των πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων των δύο τεχνολογιών. Το σύστημα αναφέρεται και ως “combistore” ή “combi-system” και η διάταξη απεικονίζεται στην Εικόνα 1.22. Το σύστημα αποτελείται από ένα σύστημα αποθήκευσης ζεστού νερού μέσα στο οποίο είναι ενσωματωμένο ένα ανοιχτό σύστημα θερμοχημικής αποθήκευσης. Με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιούνται οι απώλειες θερμότητας. Η ενέργεια που συγκεντρώνεται από τους ηλιακούς συλλέκτες χρησιμοποιείται για την φόρτιση του συστήματος νερού και αν η ενέργεια αυτή δεν επαρκεί λαμβάνει χώρα η εξώθερμη αντίδραση του θερμοχημικού συστήματος (π.χ ενυδάτωση ένυδρου άλατος). Ο παραγόμενος ζεστός αέρας από τον αντιδραστήρα μεταφέρεται στο κενό ανάμεσα στο θερμοχημικό αντιδραστήρα και την αποθήκη νερού και θερμαίνει το νερό. Όταν υπάρχει περίσσεια ενέργειας από τους ηλιακούς συλλέκτες λαμβάνει χώρα η ενδόθερμη αντίδραση του θερμοχημικού συστήματος (π.χ. αφυδάτωση ένυδρου άλατος). Οι αριθμητικές προσομοιώσεις και

τα πειραματικά δεδομένα κατέδειξαν ότι η ετήσια εξοικονόμηση ενέργειας είναι 76% για το σύστημα “combistore” το οποίο ξεπερνά τουλάχιστον κατά 5% τις συμβατικές μονάδες αποθήκευσης ζεστού νερού. Το σύστημα μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω βελτιώνοντας τον έλεγχο των συνθηκών του συστήματος ενώ σημαντικό ρόλο παίζει και η επιλογή κατάλληλου θερμοχημικού υλικού.



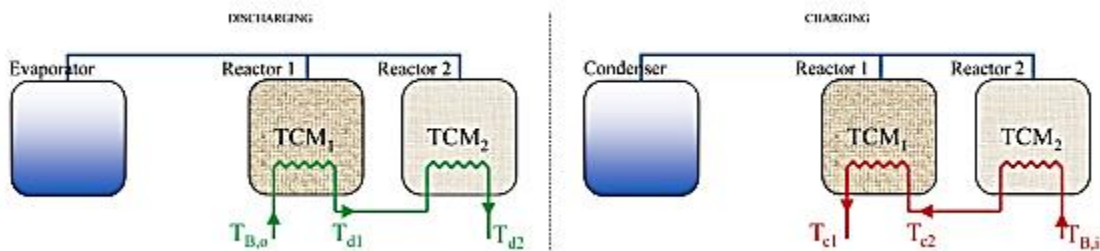
Εικόνα 1.21 Αρχή της συνδυασμένης αποθήκευσης ζεστού νερού και απορρόφησης: (a) ηλιακή φόρτιση αποθήκης ζεστού νερού. (b) προσρόφηση; (c) εκρόφηση [73]

Οι B. Mette et al. [74] δημιούργησαν ένα σύστημα “combistore” για ένα χωριστό ανοιχτό σύστημα στο οποίο χρησιμοποίησαν μία τεχνική αναγέννησης μέσω της οποίας πέτυχαν την μείωση της θερμοκρασίας φόρτισης του συστήματος. Το αποτέλεσμα αυτό επιτεύχθηκε μέσω της ξήρανσης του αέρα εκτός του αντιδραστήρα μέσω μίας μονάδας προσρόφησης (Εικόνα 1.23) Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν ζεόλιθος και η θερμοκρασία αφυδάτωσης του μειώθηκε από τους 180°C στους 130°C. Το σύστημα παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα όπως το 'τι το νερό ατμοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος λόγω της θερμοχημικής αντίδρασης χωρίς την σπατάλη επιπλέον ενέργειας, μείωση των απωλειών θερμότητας και αύξηση της συνολικής απόδοσης. Ωστόσο υπάρχουν ορισμένα μειονεκτήματα όπως η πολυπλοκότητα και η μειωμένη ογκομετρική πυκνότητα ενέργειας του συστήματος.



Εικόνα 1.22 Σχηματική απεικόνιση του CWS-NT σχεδίου[74]

Οι N. Tsoukpe et al. [75] μελέτησαν την περίπτωση ενός κλιμακωτού (cascade) συστήματος θερμοχημικής αποθήκευσης με πολλαπλά υλικά για την βελτίωση της αποθηκευτικής ικανότητας, της απόδοσης και του κόστους του συστήματος. Στην **Εικόνα 1.24** απεικονίζεται ένα κλιμακωτό σύστημα που χρησιμοποιεί δύο ένυδρα άλατα, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και $\text{SrBr}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Οι δύο αντιδραστήρες που περιέχουν τα άλατα είναι συνδεδεμένοι με τον ίδιο ατμοποιητή και έχουν την ίδια πίεση ατμού που καθορίζεται από την θερμοκρασία της πηγής θερμότητας (χαμηλή θερμοκρασία). Σε κάθε αντιδραστήρα η θερμοκρασία είναι ίση με τη θερμοκρασία ισορροπίας του θερμοχημικού υλικού TCM. Κατά την αποφόρτιση (αφυδάτωση) το ρευστό μεταφοράς θερμότητας (π.χ νερό, αέρας κλπ.) εισέρχεται στον πρώτο αντιδραστήρα σε θερμοκρασία $T_{B,o}$ και θεωρώντας ότι λαμβάνει χώρα ιδανική ανταλλαγή θερμότητας εξέρχεται από αυτόν σε θερμοκρασία ισορροπίας T_{d1} . Στη συνέχεια εισέρχεται στον επόμενο αντιδραστήρα και εξέρχεται από αυτό σε θερμοκρασία ισορροπίας T_{d2} η οποία είναι ικανοποιητική για την εφαρμογή που απαιτείται. Οι αντιδραστήρες βρίσκονται σε σειρά μειούμενης θερμοκρασίας ισορροπίας. Κατά την φόρτιση του συστήματος συμβαίνει το αντίστροφο. Το παρόν σενάριο μπορεί να επεκταθεί και να προστίθενται περισσότεροι από δύο θερμοχημικοί αντιδραστήρες. Ο κύριος στόχος ενός τέτοιου συστήματος είναι η αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας αποθήκευσης ωστόσο μπορεί να ικανοποιούνται και άλλοι στόχοι όπως οι τιμές των θερμοχημικών υλικών η ενεργειακή και εξεργειακή απόδοση. Στο μοντέλο δύο ένυδρων αλάτων που δημιουργήθηκε παρατηρήθηκε βελτίωση της ενεργειακής πυκνότητας της τάξης του 11-21% σε σχέση με το μοντέλο χρήσης ενός άλατος.



Εικόνα 1 23 Αρχή ενός κλιμακωτού θερμοχημικού συστήματος αποθήκευσης θερμότητας με χρήση δύο θερμοχημικών υλικών (TCM1 and TCM2) [75]

1.4.4 Σχεδιασμός αντιδραστήρα

Κατά τον σχεδιασμό ενός χημικού αντιδραστήρα θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη διάφοροι παράμετροι όπως η κινητική της αντίδρασης, η μεταφορά μάζας και θερμότητας κλπ. Μία γενική στρατηγική για τον σχεδιασμό ενός αντιδραστήρα παρουσιάζεται παρακάτω [71]:

- Συλλογή δεδομένων για την κινητική και την θερμοδυναμική της αντίδρασης
- Συλλογή δεδομένων για τις φυσικές ιδιότητες που απαιτούνται για το σχέδιο
- Ταυτοποίηση του κυριότερου μηχανισμού ελέγχου: μεταφορά μάζας, μεταφορά θερμότητας ή κινητική
- Επιλογή κατάλληλου τύπου αντιδραστήρα με βάση την εμπειρία ή/και εργαστηριακές και πιλοτικές μελέτες
- Επιλογή βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας για την παραγωγή του επιθυμητού αποτελέσματος

- f) Επιλογή του μεγέθους του αντιδραστήρα και εκτίμηση με βάση ημιεμπειρικές τεχνικές για την λειτουργία και την απόδοσή του
- g) Επιλογή κατάλληλων υλικών για την κατασκευή του αντιδραστήρα
- h) Δημιουργία ενός πρώτου μηχανολογικού σχεδίου του αντιδραστήρα που να περιλαμβάνει τις απαραίτητες συσκευές, τις επιφάνειες συναλλαγής θερμότητας,...
- i) Βελτίωση και κατοχύρωση του σχεδίου του αντιδραστήρα
- j) Εκτίμηση και υπολογισμός του κόστους του προτεινόμενου σχεδίου

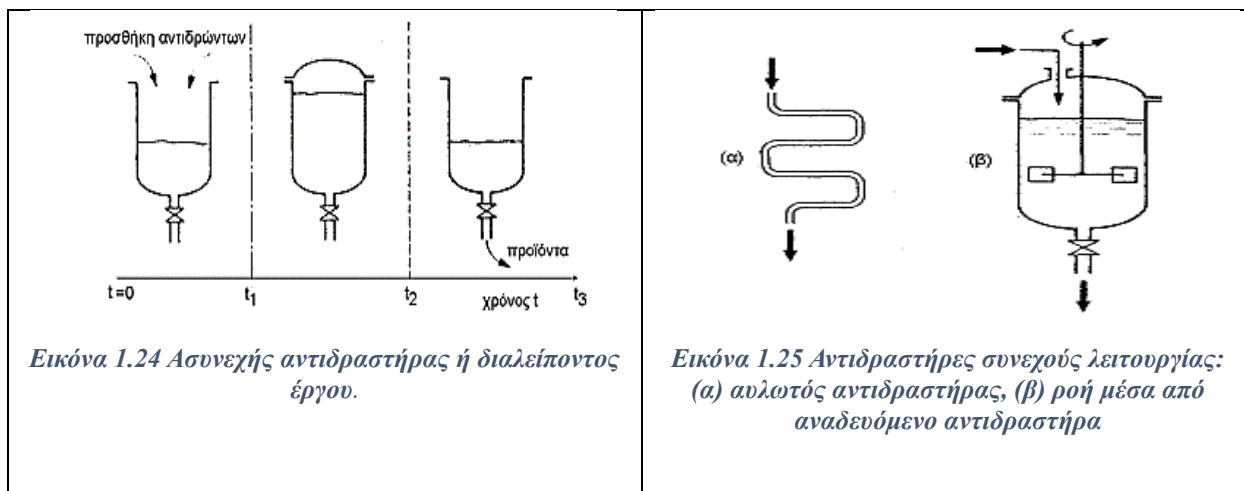
Για τον σχεδιασμό ενός αντιδραστήρα ο σκοπός είναι η γνώση του καταλληλότερου όγκου, τύπου και τρόπου λειτουργίας που χρειάζεται για την επιθυμητή εφαρμογή. Οι χημικοί αντιδραστήρες κατηγοριοποιούνται με διάφορα κριτήρια:

- Συμμετέχουσες φάσεις
 - I. Μονοφασικοί
 - II. Πολυφασικοί ή ετερογενείς
- Τρόπος λειτουργίας του αντιδραστήρα
 - I. Συνεχής αντιδραστήρας (Continuous stirred tank, plug or tubular flow)
 - II. Αντιδραστήρας ημιδιαλείποντος έργου ή ημισυνεχής αντιδραστήρας (semi-batch)
 - III. Ασυνεχής αντιδραστήρας (batch)
- Τύπος ροής στον αντιδραστήρα
 - I. Αντίστροφη (countercurrent)
 - II. Συγκλίνουσα, ταυτόχρονη (concurrent)
 - III. Διασταυρούμενη (crosscurrent)
- Μεταφορά θερμότητας
 - I. Ισόθερμη
 - II. Αδιαβατική

Οι μονοφασικοί αντιδραστήρες περιέχουν μία φάση συνήθως ρευστή (υγρή ή αέρια). Στους ετερογενείς αντιδραστήρες περιέχεται συνδυασμός δύο ή περισσότερων φάσεων (G/L/S) ή δύο μη αναμείξιμα υγρά (L/L).

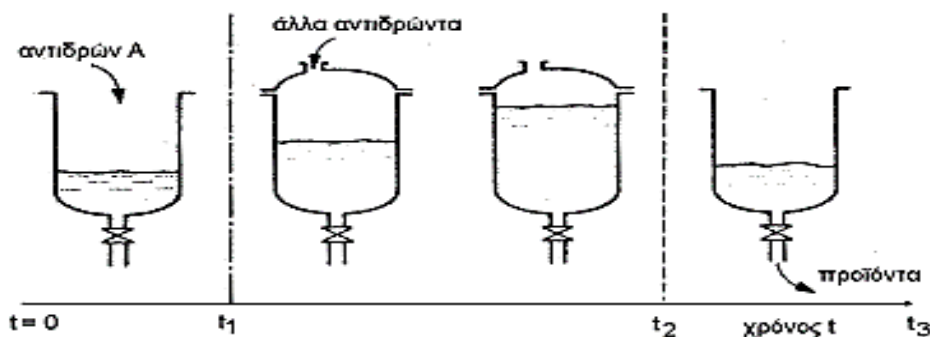
Με βάση τον τρόπο λειτουργίας τους οι χημικοί αντιδραστήρες χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες. Στον ασυνεχή αντιδραστήρα τα αντιδρώντα υλικά εισάγονται στον αντιδραστήρα, ρυθμίζονται οι συνθήκες της αντίδρασης και στη συνέχεια αφήνεται η αντίδραση να προχωρήσει. Με την ολοκλήρωση της διεργασίας ο αντιδραστήρας εκκενώνεται και ξεκινά νέος κύκλος λειτουργίας (πλήρωση, αντίδραση εκκένωση). Οι αντιδραστήρες αυτοί θεωρούνται κλειστά συστήματα καθώς δεν υπάρχουν εξερχόμενες ροές κατά την λειτουργία τους η οποία πραγματοποιείται γενικά σε μη σταθερές συνθήκες και χρησιμοποιούνται συνήθως για την παραγωγή μικρών (σχετικά) ποσοτήτων προϊόντων. Αντίθετα οι συνεχείς αντιδραστήρες είναι ανοιχτά συστήματα που λειτουργούν συνεχώς με συνεχή εισαγωγή και εκροή των ρευστών φάσεων (ομογενείς αντιδράσεις, υγρή ή αέρια φάση). Οι συνθήκες λειτουργίας τους παραμένουν σταθερές με τον χρόνο και χρησιμοποιούνται συνήθως για παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων προϊόντων. Ανάμεσα στις δύο παραπάνω περιπτώσεις βρίσκεται ο αντιδραστήρας ημιδιαλείποντος έργου ο οποίος είναι ένα ανοιχτό σύστημα όπως οι συνεχείς αντιδραστήρες αλλά λειτουργεί σε μη σταθερές συνθήκες όπως οι ασυνεχείς αντιδραστήρες για πολλές αντιδράσεις δύο φάσεων (L/S) ή

όταν υπάρχουν πολλές ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις ή απαιτείται μεγάλη ποσότητα θερμότητας για την αντίδραση.



Εικόνα 1.24 Ασυνεχής αντιδραστήρας ή διαλείποντος έργου.

Εικόνα 1.25 Αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας: (α) αυλωτός αντιδραστήρας, (β) ροή μέσα από αναδεδυμένο αντιδραστήρα



Εικόνα 1.26 Ημι-συνεχής αντιδραστήρας.

Σε αντίθεση με τις ομογενείς αντιδράσεις η αντιμετώπιση των ετερογενών αντιδράσεων θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη σημαντικές παραμέτρους όπως η τροποποίηση της κινητικής λόγω της συναλλαγής μάζας μεταξύ των φάσεων καθώς και ο τρόπος με τον οποίο αλληλεπιδρούν οι δύο φάσεις. Εστιάζοντας στις αντιδράσεις στερεού-αερίου οι οποίες θα αποτελέσουν το κύριο αντικείμενο της εργασίας παρακάτω υπάρχουν τρεις κύριες τεχνολογίες αντιδραστήρα διαθέσιμες:

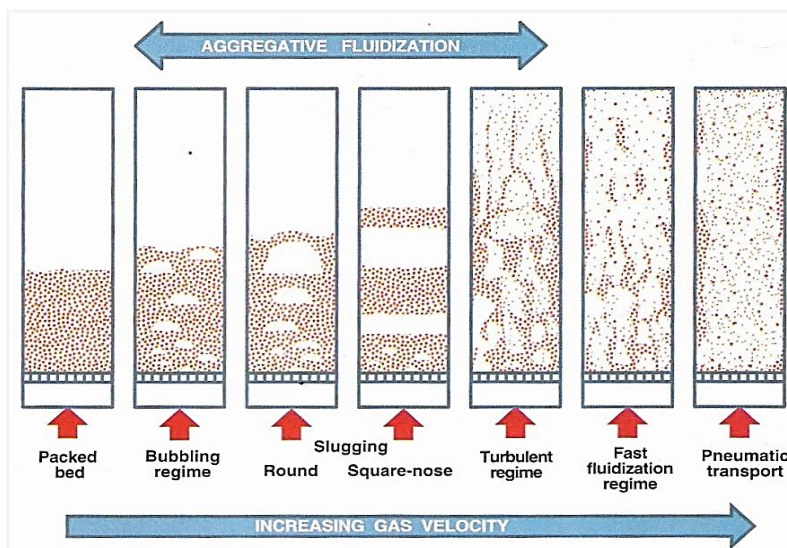
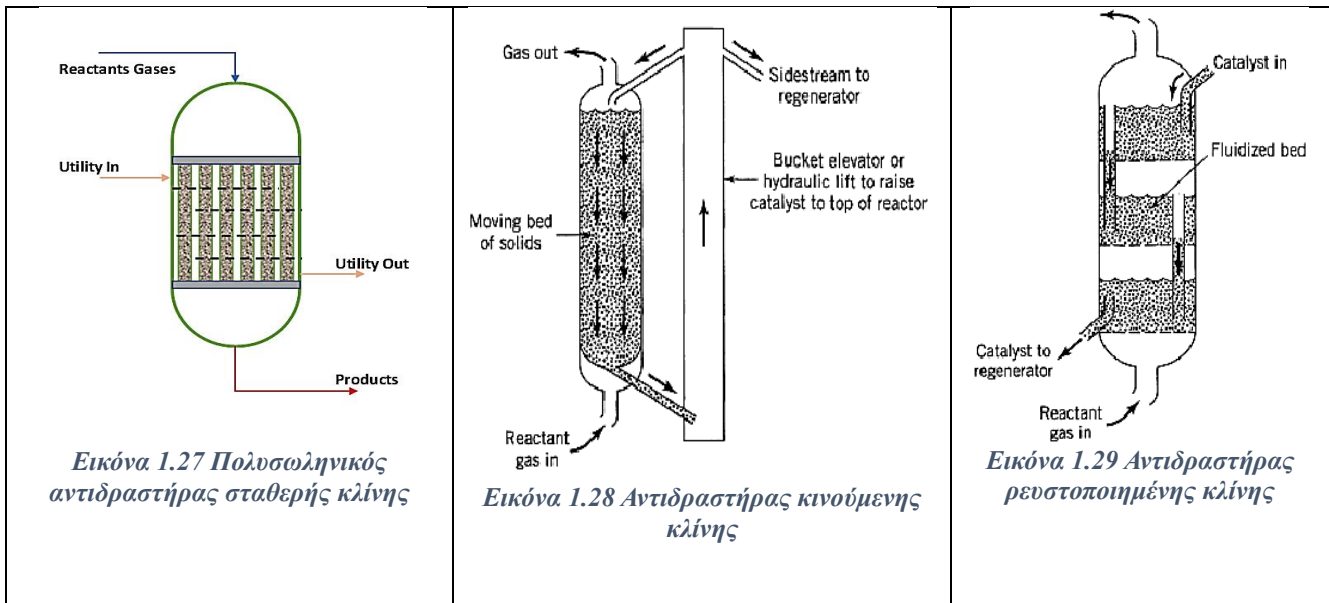
- Αντιδραστήρες σταθερής κλίνης (fixed bed or packed bed reactors)
- Αντιδραστήρες ρέουσας κλίνης (moving bed reactors)
- Αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης (fluidized bed reactors)

Οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης (fixed bed reactors) αποτελούνται από ένα κυλινδρικό κέλυφος με κυρτές κεφαλές. Η τοποθέτησή τους είναι συνήθως κάθετη και η ροή των αντιδρώντων πραγματοποιείται λόγω βαρύτητας. Μέσα στον αντιδραστήρα υπάρχει ένα ακίνητο ή σταθερό στρώμα (κλίνη) στερεού αντιδρώντος.

Οι αντιδραστήρες ρέουσας/κινούμενης κλίνης (moving bed reactors) είναι αντιδραστήρες όπου το στρώμα του στερεού αφαιρείται είτε συνεχώς είτε περιοδικά κατά τμήματα. Η κυκλοφορία του

αερίου είναι παρόμοια με αυτή σε ένα αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Οι αντιδραστήρες ρέουσας κλίνης είναι ανοιχτά συστήματα και λειτουργούν σε σταθερές συνθήκες.

Ολοκληρώνοντας σε έναν αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης ένα ρευστό (υγρό ή αέριο) διέρχεται μέσω ενός στερεού υλικού σε μορφή κόκκων με αρκετά υψηλή ταχύτητα ώστε το στερεό να αιωρείται και να συμπεριφέρεται σαν ρευστό. Μεταξύ των αντιδραστήρων σταθερής και ρευστοποιημένης κλίνης υπάρχει στενή σύνδεση καθώς η βάση ενός αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης είναι η σταθερή κλίνη με συνεχή αύξηση της ταχύτητας του ρευστού ώστε να προκαλείται αιώρηση των στερεών σωματιδίων. Στον Πίνακα 1.6 παρουσιάζεται μία σύγκριση των πλεονεκτημάτων και των μειονεκτημάτων των τριών αντιδραστήρων.



Εικόνα 1 30 Αιωρούμενα στερεά σωματίδια όπως ρευστοποιήθηκαν από την ανοδική ροή αερίου

Πίνακας 1.6 Σύγκριση διαφορετικών τύπων αντιδραστήρων

Αντιδραστήρας	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Σταθερής κλίνης	Εύκολη κατασκευή	Δυσκολία στον έλεγχο της θερμοκρασίας
	Χαμηλό κόστος κατασκευής, λειτουργίας και συντήρησης	Εμφάνιση διαβαθμίσεων στη θερμοκρασία
	Υψηλός ρυθμός αντίδρασης ανά βάρος στερεού	Δυσκολία αντικατάστασης στερεού αντιδρώντος
	Περισσότερη επαφή μεταξύ στερεού και αερίου αντιδρώντος	Εμφάνιση περιοχών μη αντίδρασης λόγω υψηλής κυκλοφορίας αερίου αντιδρώντος
	Μεγαλύτερη παραγωγή προϊόντων λόγω της υψηλότερης επαφής των αντιδρώντων	Παράπλευρες αντιδράσεις
	Λειτουργία και σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις	Χαμηλή μεταφορά θερμότητας
Ρέουσας κλίνης	Εύκολη αναγέννηση στερεού αντιδρώντος	Δύσκολη διατήρηση υψηλής ροής των στερεών
	Υψηλός ρυθμός αντίδρασης	Χαμηλή μεταφορά θερμότητας
	Επιλεκτικότητα	Το αέριο αντιδρών μπορεί να προσπεράσει το στερεό αντιδρών
	Χαμηλό κόστος διαχείρισης στερεού αντιδρώντος	Δύσκολη η κατανομή του στερεού αντιδρώντος
	Αποδοτική χρήση του όγκου του αντιδραστήρα	Πιθανή εμφάνιση στασιμότητας
	Άμεση συναλλαγή θερμότητας μεταξύ αερίου και στερεού αντιδρώντος	Πιθανή θραύση στερεών σωματιδίων λόγω σύγκρουσης με τα τοιχώματα του αντιδραστήρα
Ρευστοποιημένης κλίνης	Πολύ καλός έλεγχος της θερμοκρασίας	Ακριβή κατασκευή και συντήρηση
	Εύκολη αναγέννηση ή/και αντικατάσταση του στερεού αντιδρώντος	Πιθανή διάβρωση στα τοιχώματα του αντιδραστήρα
	Δυνατότητα για συνεχή και ελεγχόμενη λειτουργία	Μεγάλος όγκος αντιδραστήρα
	Ομοιογενής ανάμειξη των αντιδρώντων	Υψηλή πτώση πίεσης

Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την προσομοίωση θερμοχημικών συστημάτων ή/και αντιδραστήρων ωστόσο η προσομοίωση παραμένει δύσκολη ειδικά αν περιλαμβάνει και λειτουργία αποθήκευσης.

Οι K.Darkwa et al. [76] ερεύνησαν την περίπτωση χρήσης ενός αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης. Το μοντέλο κατέδειξε σημαντική βελτίωση των χαρακτηριστικών προσρόφησης και της μεταφοράς θερμότητας. Ωστόσο για να επιτευχθούν αποδοτικές εξωθερμικές αντιδράσεις και ικανοποιητική μεταφορά θερμότητας είναι απαραίτητη η βελτιστοποίηση των θερμοφυσικών παραμέτρων που επηρεάζουν την ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης στην στήλη προσρόφησης.

Οι Benoit Michel et al [77] ερεύνησαν ένα θερμοχημικό σύστημα αποθήκευσης το οποίο χρησιμοποιεί αντίδραση στερεού- αερίου σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με στόχο την βελτιστοποίηση του συστήματος. Το μοντέλο βασίζεται στην υπόθεση ότι σχηματίζεται ένας πυρήνας αντίδρασης ο οποίος κατά την εξέλιξη της αντίδρασης προχωράει στο στερεό στρώμα διαχωρίζοντας τα αντιδρώντα από τα μη αντιδρώντα μέρη. Τα πειραματικά δεδομένα επιβεβαιώνουν το μοντέλο και το καθιστούν μία αξιόπιστη μέθοδο για την πρόβλεψη της αντίδρασης με την προϋπόθεση ότι η μεταφορά μάζας είναι μονόδρομη. Γενικά οι πιο κοινές

επιλογές αντιδραστήρων είναι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης συνήθως ενσωματωμένοι για αντιδράσεις με στερεές ουσίες ενώ προτιμούνται χωριστοί αντιδραστήρες για αντιδράσεις με υγρές ουσίες [48].

Ολοκληρώνοντας αξίζει ακόμα να αναφερθεί η έρευνα των Zondag et al [78] στην οποία έγινε σύγκριση τριών τύπων αντιδραστήρων για εφαρμογή θερμοχημικής αποθήκευσης ηλιακής ενέργειας. Οι τύποι αυτοί ήταν αντιδραστήρας ρέουσας κλίνης (screw), αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης και αντιδραστήρας μαζικής ροής υποβοηθούμενος από την βαρύτητα (τύπος αντιδραστήρας ρέουσας κλίνης). Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι η χρήση αντιδραστήρα ρέουσας κλίνης είναι η βέλτιστη καθώς η συνεχής κίνηση του ενεργού αντιδρώντος υλικού βελτίωσε σημαντικά την απόδοση του συστήματος με κύριο μειονέκτημα ωστόσο τον κίνδυνο καταστροφής του υλικού λόγω της κίνησης και του υψηλού κόστους συντήρησης του συστήματος.

Από όλα τα παραπάνω γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι τα συστήματα CHP βρίσκονται ακόμα σε ερευνητικό στάδιο τόσο σε επίπεδο εργαζόμενου μέσου όσο και σε επίπεδο συστήματος αντιδραστήρα. Προς το παρόν φαίνεται ότι το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στα ανοιχτά συστήματα και η έρευνα προχωρά σημαντικά στους χωριστούς κα τύπου modular αντιδραστήρες. Παρά το γεγονός ότι οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης έχουν επικρατήσει για αντιδράσεις στερεών το σχέδιο θα πρέπει να βελτιωθεί σημαντικά ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά τόσο σε οικιακές όσο και βιομηχανικές εφαρμογές. Απαραίτητη κρίνεται επίσης η περαιτέρω μελέτη των αντιδραστήρων ρέουσας και ρευστοποιημένης κλίνης καθώς και η ανάπτυξη μοντέλων μεγαλύτερης ακρίβειας για την μεταφορά θερμότητας και μάζας μέσα στον αντιδραστήρα.

1.5 Εφαρμογες με CHP

Υπάρχουν αρκετές διεργασίες στην βιομηχανία όπως ξήρανση, ατμοποίηση, συμπύκνωση οι οποίες περιλαμβάνουν υψηλές αλλαγές στην ενθαλπία και στις οποίες μπορεί να βρει εφαρμογή η τεχνολογία των χημικών αντλιών. Προς το παρόν οι εφαρμογές των χημικών αντλιών και των σχετικών συστημάτων μπορεί να κατηγοριοποιηθούν ευρέως σε εφαρμογές ψύξης, παραγωγής θερμότητας, συνδυασμένης παραγωγής θέρμανσης και ψύξης, ανάκτησης θερμότητας, αποθήκευσης ενέργειας και ηλιακές εφαρμογές. Είναι εμφανές λοιπόν ότι το πεδίο εφαρμογών μία χημικής αντλίας θερμότητας είναι ιδιαίτερα ευρύ ειδικά αν ληφθεί υπόψη και η πληθώρα των εργαζόμενων μέσων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Παρακάτω αναφέρονται ορισμένα χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογών και εργαζόμενων μέσων για χημικές αντλίες θερμότητας.

Οι Y. Kato et al [27] δημιούργησαν μία χημική αντλία θερμότητας που χρησιμοποιεί την αντίδραση $MgO/MgOH$ η οποία θα βρίσκει εφαρμογή σε συστήματα συμπαραγωγής που χρησιμοποιούν κινητήρα αερίου, κινητήρα ντίζελ ή κυψέλες καυσίμου. Η λειτουργικότητα της αντλίας εξετάστηκε πειραματικά κάτω από πιέσεις ενυδάτωσης 30-203kPa. Η αντλία αποθηκεύει θερμότητα στους 300-400°C κατά την αντίδραση της αφυδάτωσης και απελευθέρωσε θερμότητα στους 100-200°C. Η αντλία θερμότητας αναμένεται να είναι εφαρμόσιμη για εξισορρόπηση

φορτίου σε σύστημα συμπαραγωγής με χημική αποθήκευση της πλεονάζουσας θερμότητας κατά τη διάρκεια χαμηλής ζήτησης θερμότητας και παροχής θερμότητας κατά τη ζήτηση αιχμής.

Οι Zondag et al [79] δημιούργησαν ένα ανοιχτό σύστημα αντιδραστήρα όγκου 17lt με εργαζόμενο μέσο το $MgCl_2-H_2O$. Το σύστημα δοκιμάστηκε σε ρεαλιστικές συνθήκες (ατμοποιητής στους $10^{\circ}C$ και αντιδραστήρας στους $50^{\circ}C$ υποθέτοντας μονάδα ανάκτησης θερμότητας). Ο αντιδραστήρας είναι ικανός να παράγει 150W ενέργειας θέρμανσης με ροή αέρα 510lt/min και πίεση υδρατμού 12 mbar. Η θερμότητα μπορεί να παράγεται για 40h υποδεικνύοντας την ικανοποιητική ενεργειακή πυκνότητα των $0,5GJ/m^3$. Οι συνεχείς απώλειες θερμότητας στον εναλλάκτη θερμότητας αέρα-αέρα που χρησιμοποιείται ως μονάδα ανάκτησης θερμότητας έχουν αναγνωριστεί ως η αιτία πτώση ισχύος 100 W και πτώση θερμοκρασίας $9^{\circ}C$ μεταξύ της εξόδου του αντιδραστήρα και της εξόδου του συστήματος. Επιπλέον, από την πτώση πίεσης που μετρήθηκε στον αντιδραστήρα, βρίσκεται τώρα ένας στιγμιαίος ηλεκτρικός βαθμός COP ίσος με 12, αλλά αναμένεται ότι αυτό θα αυξηθεί σε περίπου 30 με τη βελτιστοποίηση της ανάκτησης θερμότητας και της πτώσης πίεσης στο σύστημα.



Εικόνα 1 31 Φωτογραφίες του θερμοχημικού συστήματος [79]

Οι M. Ibrahim et al. [80] δημιούργησαν ένα σύστημα ξηραντήρα με χημική αντλία θερμότητας υποβοηθούμενο από ηλιακό συλλέκτη. Η αντλία θερμότητας αποτελείται από έναν αντιδραστήρα, έναν συμπυκνωτή και έναν ατμοποιητή και χρησιμοποιεί την αντίδραση $CaCl_2-NH_3$. Πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων για συνθήκες καθαρής και συννεφιασμένης ημέρας με το σύστημα να παράγει συνολική ενέργεια 51kWh για την καθαρή και 25kWh για την συννεφιασμένη ημέρα με βαθμό COP 2 και 1,42 αντίστοιχα για 9 ώρες ξήρανσης. Οποιαδήποτε μείωση της ενέργειας στον συμπυκνωτή ως αποτέλεσμα της μείωσης της ηλιακής ακτινοβολίας θα μειώσει τον συντελεστή απόδοσης καθώς και την απόδοση της ξήρανσης.

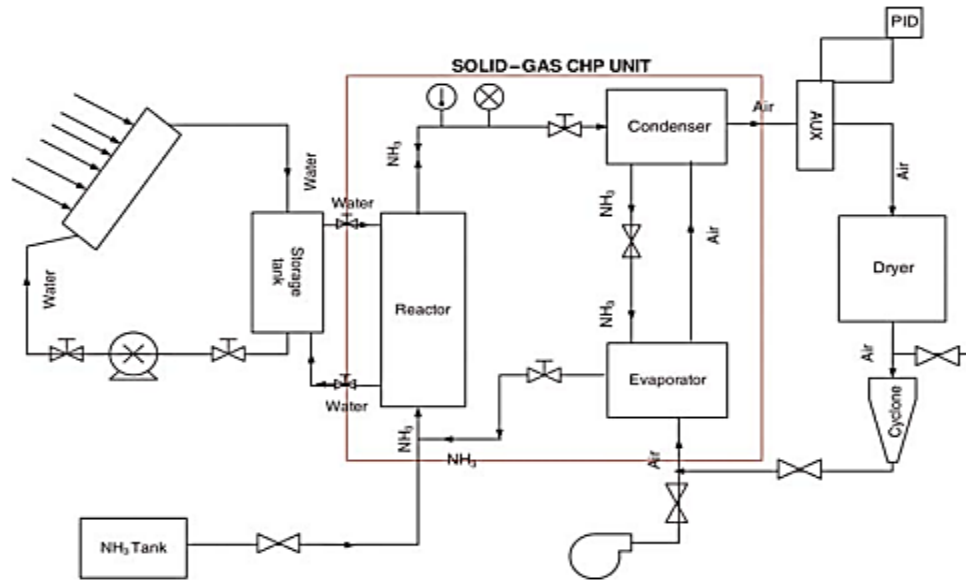


Image 1 32 Σχηματική απεικόνιση του ηλιακά υποβοηθούμενου συστήματος ξήρανσης με χημική αντλία θερμότητας [80]

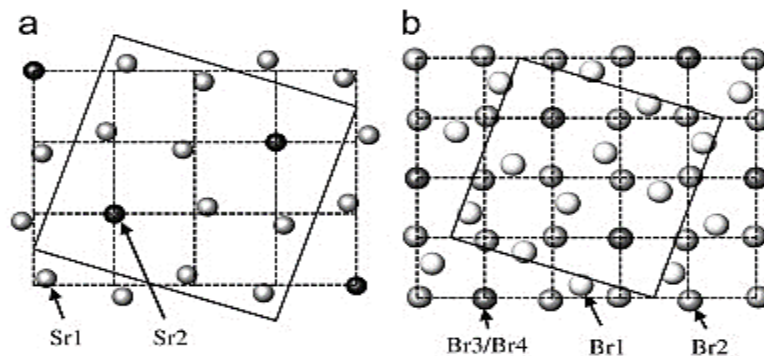
Οι Johanes et al. [81] ανέπτυξαν ένα ανοιχτό σύστημα αποθήκευσης θερμότητας το οποίο βασίζεται σε δύο μονάδες που περιέχουν 40kg ζεόλιθου το καθένα. Το σύστημα σχεδιάστηκε έτσι ώστε να παρέχει θερμική ενέργεια 2kW επί 2 ώρες σε ένα κτήριο κατά τις ώρες αιχμής. Οι υδρατμοί του κτηρίου θεωρούνται ότι αντιδρούν με το ζεόλιθο. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για θερμοκρασίες αφυδάτωσης 180-120°C και ροή 180-120m³/h ενώ η θερμοκρασία ενυδάτωσης ήταν 20°C με την πίεση του υδρατμού να ισούται με 16,3-15,8mbar. Κατά τις δοκιμές επιτεύχθηκε μέγιστη θερμοκρασία ενυδάτωσης 57°C και ισχύς ενυδάτωσης 2,25-1,41kW. Ο ελάχιστος χρόνος ενυδάτωσης κατά τις δοκιμές ήταν 6 ώρες υπερβαίνοντας κατά πολύ την ελάχιστη απαίτηση 2 ωρών λειτουργίας. Η ενεργειακή πυκνότητα που παρατηρήθηκε ήταν 0,41GJ/m³.

Το πεδίο εφαρμογής των χημικών αντλιών θερμότητας είναι ιδιαίτερα ευρύ και η έρευνα συνεχίζεται τόσο στο πεδίο των εργαζόμενων μέσων όσο και στο πεδίο σχεδίασης των συστημάτων. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην δυνατότητα αποθήκευσης της ηλιακής ενέργειας από ένα θερμοχημικό σύστημα, την χρήση για οικιακές εφαρμογές και στην δυνατότητα αναβάθμισης της απορριπτόμενης θερμότητας από βιομηχανικές διεργασίες για περαιτέρω χρήση.

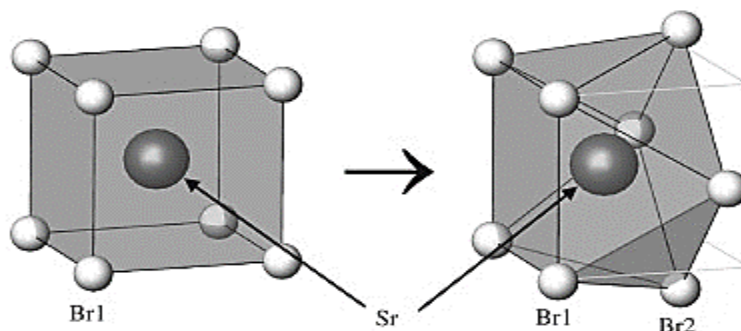
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΡΩΜΙΟΥΧΟ ΣΤΡΟΝΤΙΟ SrBr₂

2.1 Εισαγωγή

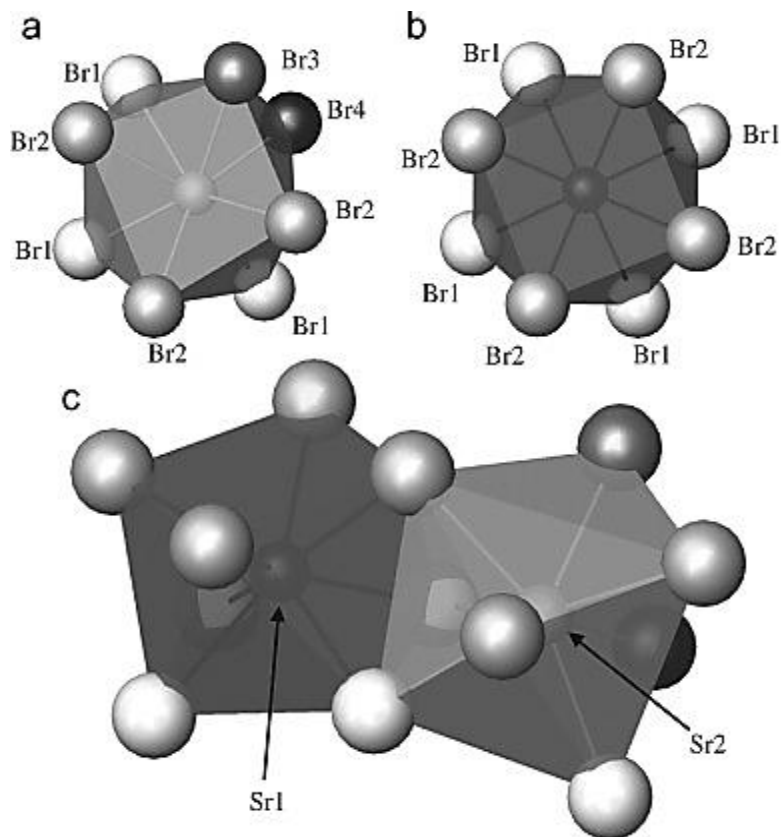
Το βρωμιούχο στρόντιο είναι μία χημική ένωση με τύπο SrBr₂. Σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκεται σε μορφή λευκής άοσμης σκόνης και σε δοκιμή φλόγας παράγει κόκκινο χρώμα το οποίο υποδηλώνει την παρουσία ιόντων στρόντιου. Σε συνθήκες περιβάλλοντος το SrBr₂ υιοθετεί κρυσταλλική δομή με τετραγωνικό κύτταρο (συμμετρία P4/n, Z=10, ίδια δομή με EuBr₂, Use₂). Η δομή αυτή χαρακτηρίζεται ως α-SrBr₂. Σε θερμοκρασία 918-923K (γύρω στους 650°C) το βρωμιούχο στρόντιο υφίστανται μετατροπή φάσης από α-SrBr₂ σε β-SrBr₂. Η μετάβαση από α-SrBr₂ σε β-SrBr₂ διαθέτει μεγαλύτερη εντροπία σε σχέση με την τήξη και η φάση β-SrBr₂ διαθέτει μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα γεγονός που υποδεικνύει διαταραχή στην φθοριτική κρυσταλλική δομή της φάσης β-SrBr₂ [82]. Το σημείο τήξης του βρωμιούχου στρόντιου είναι γύρω στους 930K και το μοριακό του βάρος ισούται με 247,42g/mol. Η μοριακή πυκνότητα του SrBr₂ μετρήθηκε ίση με 3400-4549kg/m³. Το βρωμιούχο στρόντιο χρησιμοποιείται σε φωτοβολίδες και έχει και ορισμένες φαρμακευτικές χρήσεις. Επιπλέον είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για εφαρμογές αποθήκευσης θερμότητας και συστήματα CHP.



Εικόνα 2.1 Η σχέση μεταξύ του κυτταρικής μονάδας του α-SrBr₂ (συμπαγής γραμμή) και (a) του υποπλέγματος κατιόντων και (b) του υποπλέγματος ανιόντων της δομής φθοριτή (διακεκομμένες γραμμές), που προβάλλεται κάτω από τον τετραγωνικό άξονα [0 0 1] του πρώτου. Τα κατιόντα εντός του α-SrBr₂ είναι ελαφρώς μετατοπισμένα από τις θέσεις φθοριτή (στις τομές των διακεκομμένων γραμμών), ενώ πιο εκτεταμένες μετατοπίσεις εμφανίζονται εντός του υποπλέγματος ανιόντων [82]



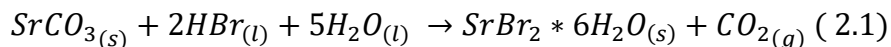
Εικόνα 2.2 Σχηματικό διάγραμμα που απεικονίζει τη μετατροπή ενός κύβου SrBr₈ σε ιδανικό τετράγωνο αντιπρίσμα SrBr₈ με περιστροφή μιας από τις τετράγωνες όψεις κατά 45° [82]



Εικόνα 2.3 Το περιβάλλον ανιόντων που περιβάλλει τα κατιόντα (a) Sr1 και b) Sr2 στο α -SrBr₂. (c) Τα τετράγωνα αντιπρίσματα Sr1Br₈ και Sr2Br₈ συνδέονται με κοινές τριγωνικές όψεις [82]

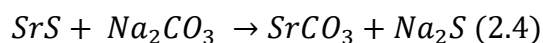
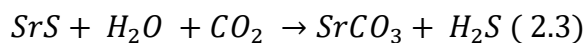
2.2 Παραγωγή SrBr₂

Ο πιο απλός και κλασικός τρόπος για την παραγωγή του SrBr₂ είναι μέσω της αντίδρασης:

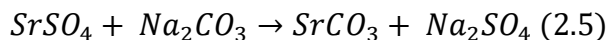


Το SrCO₃ συναντάται σαν ορυκτό ή παρασκευάζεται συνθετικά από ένα άλλο ορυκτό, την σελεστίνη (SrSO₄) είτε με θερμική διεργασία (διαδικασία <<μαύρης τέφρας>>) είτε με υδατική διεργασία (διεργασία ανθρακικού νατρίου).

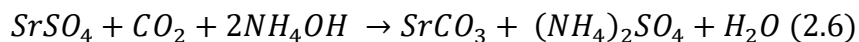
Κατά τη θερμική διεργασία η σελεστίνη θερμαίνεται με κόκ στους 1100-1300°C ώστε να παραχθεί το σουλφίδιο του στροντίου. Στη συνέχεια το σουλφίδιο αντιδρά είτε με διοξείδιο του άνθρακα και νερό είτε με ανθρακικό νάτριο και παράγεται SrCO₃.



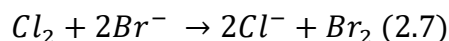
Κατά την υδατική διεργασία η σελεστίνη αντιδρά με ανθρακικό νάτριο για την παραγωγή SrCO₃. Πριν την διεργασία προηγείται πλύσιμο της σελεστίνης σε HCl και μετά την διεργασία απαιτείται περαιτέρω καθαρισμός.



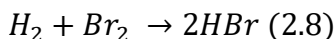
Μία παραλλαγή της μεθόδου αυτής αντικαθιστά το ανθρακικό νάτριο με (NH₄)₂CO₃ που παράγεται επί τόπου με διοχέτευση CO₂ σε διάλυμα αμμωνίας.



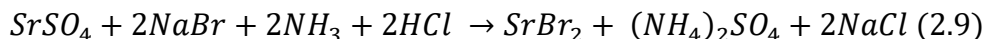
Το HBr που απαιτείται για την αντίδραση αποκτάται διοχετεύοντας Cl₂ σε βρωμιούχο άλμη σε υψηλή θερμοκρασία δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο αέριο βρώμιο.



Μετά την απόσταξη το υγρό βρώμιο ατμοποιείται ξανά και δημιουργείται υδροβρώμιο HBr στους 500-600°C σύμφωνα με την αντίδραση:



Η διαδικασία παραγωγής υδροβρωμίου είναι ιδιαίτερα ακριβή διότι απαιτεί ειδικούς αντιδραστήρες αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο το συνολικό κόστος παραγωγής του SrBr₂. Για την αποφυγή της χρήσης του ακριβού υδροβρωμίου υδροβρωμίου προτάθηκε νέα μέθοδος παραγωγής SrBr₂ [83]. Κατά την μέθοδο αυτή αναμειγνύεται SrCO₃ με το φθινό HCl μέχρι την πλήρη διάλυση και στη συνέχεια προστίθεται NaBr. Μετά την ανάμειξη και την ατμοποίηση στο μείγμα των αλάτων που έχει δημιουργηθεί προστίθεται αιθανόλη στην οποία διαλύεται το SrBr₂ ενώ δεν διαλύονται οι υπόλοιπες ουσίες που περιέχονται στο μείγμα. Το διάλυμα που προκύπτει φιλτράρεται και στην συνέχεια ατμοποιείται για την παραγωγή βρωμιούχου στρόντιου. Συνολικά η διαδικασία περιγράφεται από την αντίδραση:

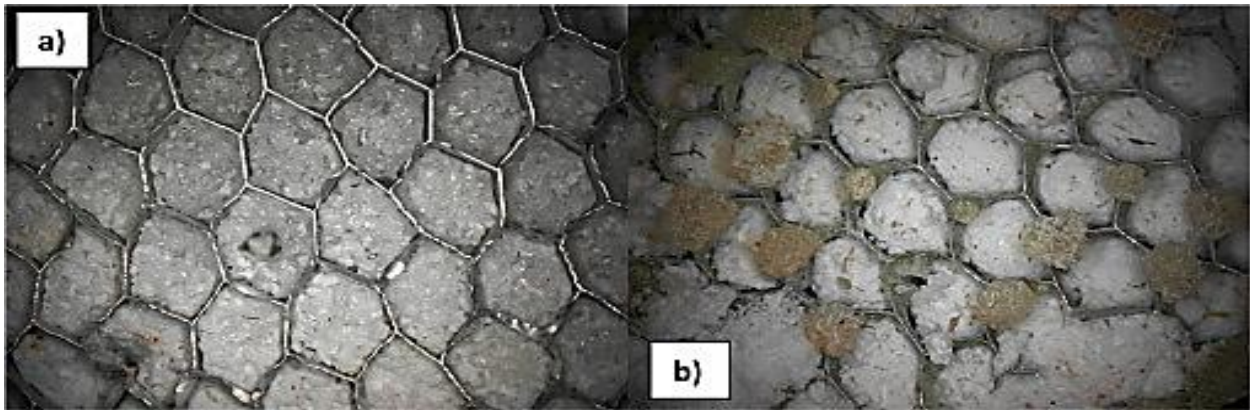


2.3 Ένυδρα άλατα

Τα ένυδρα άλατα έχουν ερευνηθεί από διάφορους ερευνητές για εφαρμογές θερμοχημικής αποθήκευσης θερμότητας και συστήματα CHP. Το βρωμιούχο στρόντιο διαθέτει 4 ένυδρα άλατα: επταυδρίτης SrBr₂*7H₂O, εξαυδρίτης SrBr₂*6H₂O, διυδρίτης SrBr₂*2H₂O και μονοϋδρίτης SrBr₂*1H₂O. Ωστόσο ο επταυδρίτης είναι ασταθές άλας ενώ ο διυδρίτης παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με τον μονοϋδρίτη. Δύο αντιστρέψιμες αντιδράσεις παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για συστήματα CHP, η μετατροπή του εξαυδρίτη σε μονοϋδρίτη και η μετατροπή του μονοϋδρίτη σε άνυδρο άλας.

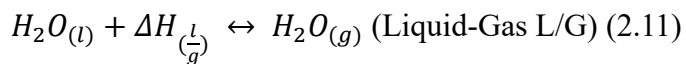
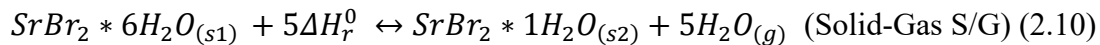
2.3.1 SrBr₂*6H₂O

Το ένυδρο άλας SrBr₂*6H₂O έχει μελετηθεί θεωρητικά και πειραματικά με επιτυχία σε προηγούμενες έρευνες. Έχει λευκό χρώμα σε στερεή κατάσταση και μπορεί να αλλάξει χρώμα όταν αντιδρά με άλλα μέταλλα όπως το αλουμίνιο. Πιο συγκεκριμένα παρουσία ιόντων αλουμινίου και θερμότητας το SrBr₂*6H₂O γίνεται απαλό κίτρινο. Είναι μη τοξικό και δεν παρουσιάζει κίνδυνο έκρηξης ή ανάφλεξης ωστόσο μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό στα μάτια και στο δέρμα όταν υπάρχει έκθεση σε αυτό. Το μοριακό του βάρος είναι 355,53 kg/kmol. Η ιδανική αποθηκευτική του ικανότητα είναι πολύ υψηλή : 628kWh/m³(για πυκνότητα 2390kg/m³ και μοριακή μάζα μη πορώδους ένυδρου άλατος 0,3555kg/mol) αλλά μειώνεται όταν λαμβάνονται υπόψη τα υπόλοιπα στοιχεία του συστήματος.



Εικόνα 2.4 Βρωμιούχο στρόντιο σε (a) ένυδρη μορφή και (b) αφυδατωμένη μορφή στον εναλλάκτη θερμότητας κυψελοειδούς δομής [84]

Οι αντιδράσεις που περιγράφουν το σύστημα είναι:



όπου $\Delta H_{lg}^0=2519\text{kJ/kg}$ $H_2O=40936\text{J/mol}$ (στους 10°C) η ενθαλπία της ατμοποίησης και $\Delta H_r^0=3744\text{kJ/kg}$ $H_2O=67400\text{J/mol}$ η ενθαλπία της αντίδρασης.

Με βάση την εξίσωση van't Hoff οι εξισώσεις που συνδέουν την πίεση και την θερμοκρασία στην κατάσταση ισορροπίας είναι [85]:

$$S/G: p_{eq}(Pa) = \exp \left[\frac{-67400}{RT_{eq}} + \frac{175}{R} \right] * 10^5 \text{ (2.12)}$$

$$L/G: p_{eq}(Pa) = \exp \left[\frac{-40936}{RT_{eq}} + \frac{109,6}{R} \right] * 10^5 \text{ (2.13)}$$

Όπου p_{eq} , T_{eq} η πίεση και η θερμοκρασία στην κατάσταση ισορροπίας, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων $R=8,314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ και $p_0=10^5$ η πίεση αναφοράς

- Σημείο Τήξης

Κατά την διαδικασία της αφυδάτωσης (προς τα εμπρός αντίδραση) το ένυδρο άλας μπορεί να διασπαστεί σε διαλύματα και μερικούς υδρίτες αν η θερμοκρασία δεν ελέγχεται κατάλληλα. Το φαινόμενο ονομάζεται «τήξη» και η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει χαρακτηρίζεται ως «σημείο τήξης». Η «τήξη» θα πρέπει να αποφεύγεται σε εφαρμογές αποθήκευσης και συστήματα CHP διότι είναι ένα μη αντιστρεπτό φαινόμενο και η θερμότητα τήξης είναι χαμηλότερη από την ενθαλπία της αφυδάτωσης μειώνοντας την ικανότητα αποθήκευσης. Επιπλέον η τήξη μπορεί να προκαλέσει συσσώρευση αλάτων δυσκολεύοντας έτσι την μεταφορά θερμότητας και μάζας, μπλοκάροντας τον αντιδραστήρα. Οι Lahmidi et al [85] χρησιμοποιώντας μία υψηλής ακρίβειας τεχνική (Differential Thermogravimetry DTG και Differential Scanning Calorimetry DSC) επιβεβαίωσαν ότι το $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ αποβάλλει 5 μόρια νερού σε θερμοκρασία $88,6^\circ\text{C}$. Για την μετατροπή του σε άνυδρο SrBr_2 απαιτείται θερμοκρασία 180°C .

- Πυκνότητα

Η πυκνότητα είναι ένας σημαντικός παράγοντας επίδοσης ενός συστήματος CHP. Όσο μεγαλύτερη η στατική χονδρική πυκνότητα τόσο πιο μικρό το μέγεθος του μορίου και πιο ομογενής η κατανομή των κρυστάλλων του άλατος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της περιοχής της αντίδρασης βελτιώνοντας με αυτόν τον τρόπο την μεταφορά μάζας και θερμότητας. Ο λόγος της μάζας του άλατος m_s προς τον όγκο που αυτό καταλαμβάνει V_s ορίζεται ως στατική χονδρική πυκνότητα και μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$\rho = \frac{m_s}{V_s} \quad (2.14)$$

Η χονδρική πυκνότητα του $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ καθορίζεται ίση με $976\text{-}1606 \text{ kg/m}^3$ και η μοριακή πυκνότητα $2386\text{-}2406 \text{ kg/m}^3$ [84]. Το μεγάλο εύρος των τιμών της πυκνότητας οφείλεται στην ανομοιομορφία του σχήματος των μορίων του άλατος το οποίο έχει ως αποτέλεσμα να καταλαμβάνεται διαφορετικός όγκος από το δείγμα κατά την μέτρηση. Επιπλέον οι μετρήσεις της πυκνότητας επηρεάζονται και από την θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η μέτρηση.

- Ειδική Θερμοχωρητικότητα

Η ειδική θερμοχωρητικότητα του $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ υπολογίστηκε από τους Forah LeLe et al. [84] Δύο ισοθερμικές διαδικασίες χρησιμοποιήθηκαν στους 60 και στους 90°C . Με χαμηλό ρυθμό θέρμανσης και κατάλληλο ισοθερμοκρασιακό βήμα το άλας έφτασε σε κατάσταση ισορροπίας και η ειδική θερμοχωρητικότητα υπολογίστηκε με δύο μεθόδους είτε από την μετατόπιση είτε από το εμβαδόν που δημιουργείται από το ισοθερμικό βήμα. Στους 60°C η θερμοχωρητικότητα υπολογίστηκε ίση με $0,986 \text{ kJ/kgK}$ και $0,979 \text{ kJ/kgK}$ και στους 90°C $0,890 \text{ kJ/kgK}$ και $0,935 \text{ kJ/kgK}$ αντίστοιχα. Προτείνεται να χρησιμοποιείται ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων για μεγαλύτερη ακρίβεια.

- **Θερμική Αγωγιμότητα**

Η θερμική αγωγιμότητα ενός υλικού για συστήματα CHP επηρεάζει τον ρυθμό συναλλαγής θερμότητας στον αντιδραστήρα επηρεάζοντας με αυτόν τον τρόπο την θερμική επίδοση και ενεργειακή απόδοση του συστήματος. Η θερμική αγωγιμότητα λ_s του $SrBr_2 \cdot 6H_2O$ καθορίστηκε ίση με $0,67 W/(mK)$ και στους $20-70^\circ C$ η μεταβολή της σε σχέση με την θερμοκρασία δίνεται από την σχέση [86]:

$$\lambda_s = -0,0016 \cdot T^2 + 0,15 \cdot T - 2,73 \text{ W/(mK)}. \quad (2.15)$$

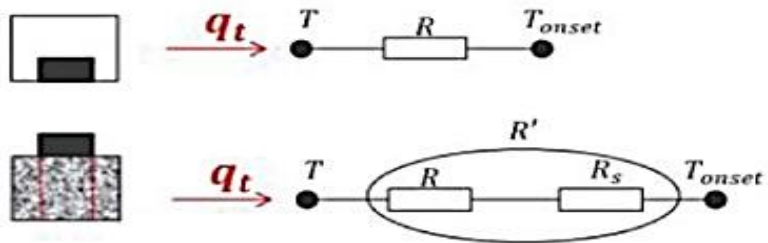
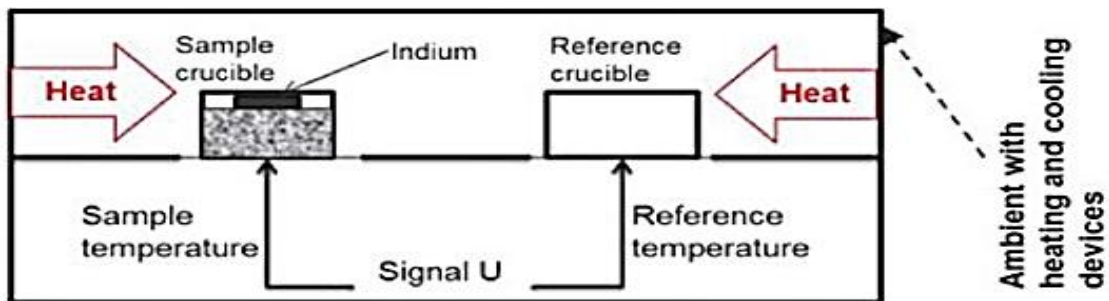
Για την μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν δύο συσκευές (Differential Scanning Calorimetry, DSC και Guarded Hot Cartridge reactor GHC) που απεικονίζονται στην **Εικόνα 2.5**. Η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας είναι μικρή για πρακτικές εφαρμογές σε συστήματα CHP και για τον λόγο αυτό απαιτείται η ενίσχυση της. Ένας τρόπος με τον οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί αυτό είναι να εισαχθεί το άλας σε καλούπι από υλικό υψηλής αγωγιμότητας και να δημιουργηθεί ένα νέο συνθετικό υλικό με υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα.

- **Διαπερατότητα**

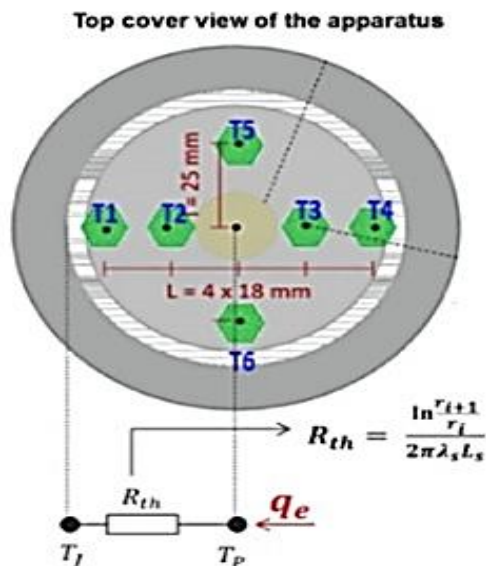
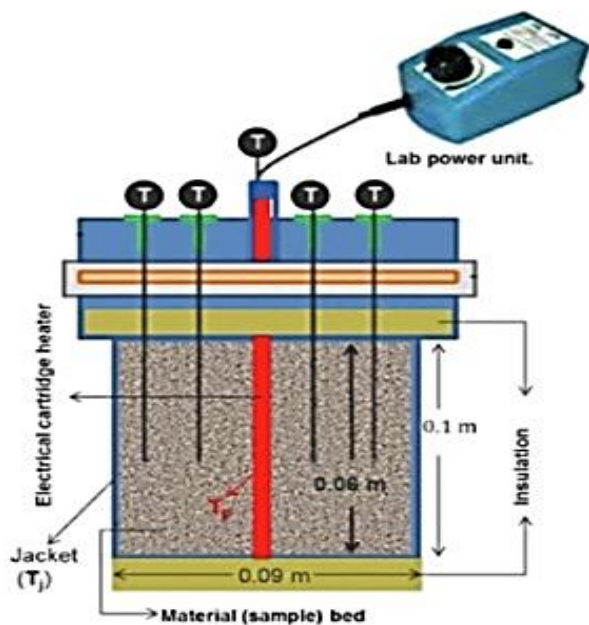
Η διαπερατότητα είναι η ικανότητα ενός πορώδους υλικού να επιτρέπει τη διέλευση ρευστών μέσα από αυτό και εξαρτάται από τον αριθμό, την γεωμετρία και το μέγεθος των πόρων και των ρωγμών ενός υλικού. Είναι μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες για ένα ένυδρο άλας που πρέπει να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές CHP καθώς υψηλή τιμή διαπερατότητας έχει ως αποτέλεσμα χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα ενώ χαμηλή τιμή διαπερατότητας έχει ως αποτέλεσμα να μην μπορούν να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις αφυδάτωσης/ενυδάτωσης καθώς εμποδίζεται η κυκλοφορία του υδρατμού. Η μέτρηση της διαπερατότητας σε εργαστήριο πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας ένα ρευστό γνωστων ιδιοτήτων, συνήθως άζωτο ή ήλιο το οποίο με σταθερό ρυθμό περνά από ένα δοκίμιο του υλικού. Όταν η ροή φτάσει σε σταθερή κατάσταση μετράται η πτώση πίεσης κατά μήκος του υλικού μέσω της οποίας προσδιορίζεται η διαπερατότητα. Τα αποτελέσματα για το $SrBr_2 \cdot 6H_2O$ [84] παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.1**. Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τιμών διαπερατότητας που προκύπτουν από τα δύο αέρια και υπάρχει 25% αβεβαιότητα στα αποτελέσματα λόγω σφαλμάτων που προκύπτουν κατά τη διαδικασία της μέτρησης.

Πίνακας 2.1 Πειραματικά αποτελέσματα διαπερατότητας και σύγκριση για $SrBr_2 \cdot 6H_2O$ [84]

<i>Υλικό</i>	<i>Void fraction (%)</i>	<i>He permeability (m^2)</i>	<i>N₂ permeability (m^2)</i>	<i>Theoretical permeability (m^2)</i>	<i>Literature</i>
<i>SrBr₂·6H₂O</i>	24	$5,6 \cdot 10^{-11}$	$3,1 \cdot 10^{-11}$	$0,04 \cdot 10^{-10}$	$0,86 \cdot 10^{-11}, 3,2 \cdot 10^{-11} (m^2)$



(a)



(b)

Εικόνα 2.5 Συσκευή μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας: (α) Το φυσικό μοντέλο μέτρησης DSC (β) Αντιδραστήρας GHC ως συσκευή ακτινικής ροής θερμότητας [56],[86]

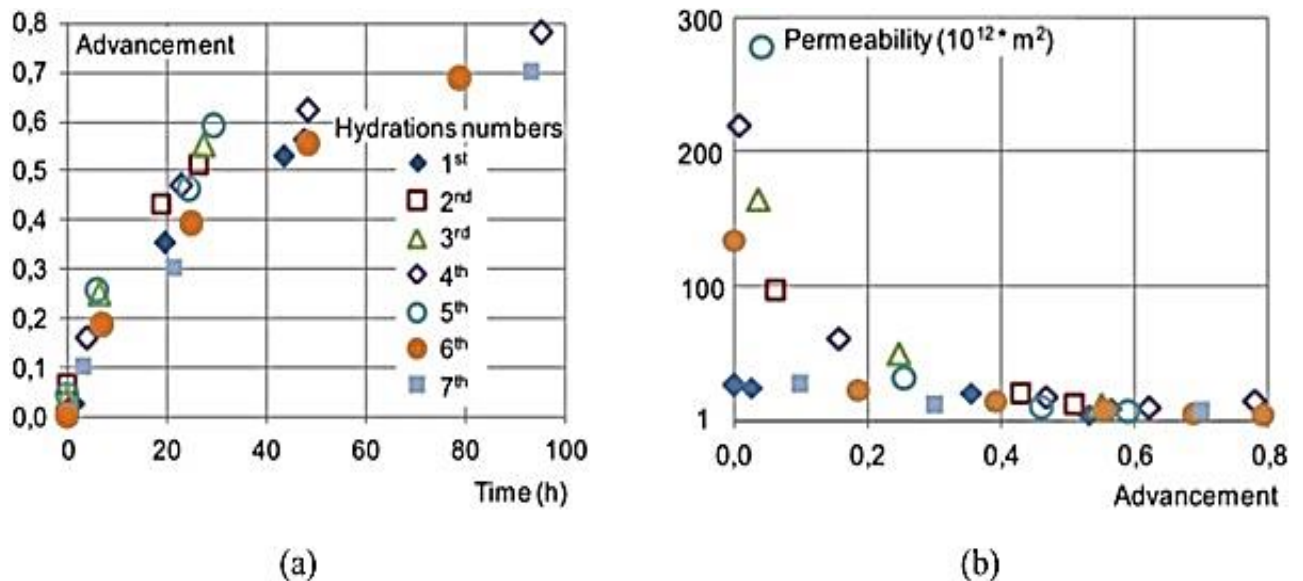
- Αφυδάτωση $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Η αφυδάτωση (dehydration) ενός ένυδρου άλατος πραγματοποιείται με την πρόσδοση θερμότητας σε αυτό. Ως θερμοκρασία αφυδάτωσης ορίζεται η χαμηλότερη θερμοκρασία που απαιτείται για να χάσει το ένυδρο άλας τα απαιτούμενα μόρια νερού και εξαρτάται από την θερμοκρασία συμπύκνωσης. Η θερμότητα που απαιτείται για την διαδικασία της αφυδάτωσης μπορεί να προέρχεται από την ηλιακή ενέργεια ή να είναι απορριπτόμενη θερμότητα από την

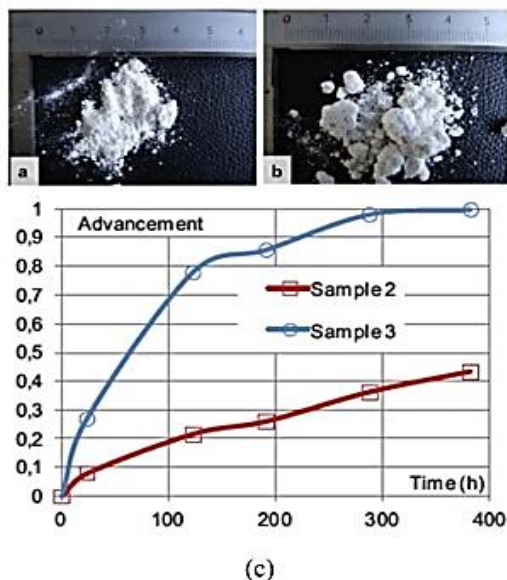
βιομηχανία. Είναι σημαντική η μελέτη της συμπεριφοράς ενός άλατος κατά την αφυδάτωση για ένα σύστημα CHP. Η συμπεριφορά του $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ μελετήθηκε με την ταυτόχρονη χρήση τεχνικής TGA (Thermogravimetry) και DSC. Το εύρος των θερμοκρασιών στο οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί η αφυδάτωση του $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ είναι στους $71,9\text{-}97,4^\circ\text{C}$ [62] ή με μεγαλύτερη ακρίβεια $80\text{-}90^\circ\text{C}$ [84]. Για διαφορετικούς ρυθμούς (1, 2, 4, 5, $10^\circ\text{C}/\text{min}$) και θερμοκρασίες (60, 70, 90, 95°C) και ατμοσφαιρική πίεση το $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ μετατρέπεται απευθείας (με ένα βήμα) σε $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ με μέγιστη ποσότητα αφυδατωμένου νερού 26% επί του 30,4% που περιέχεται στο άλας και με ενεργειακή πυκνότητα $213\text{kJ}/\text{mol}$ [57].

- Ενυδάτωση $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

Η ενυδάτωση του $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ είναι εξώθερμη αντίδραση και συνοδεύεται από κατανάλωση ατμού νερού και αύξηση της θερμοκρασίας. Με βάση την αντιστρέψιμη αντίδραση από $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ η ικανότητα ροφησης νερού είναι 26% [57], [84]. Με θέρμανση του $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ μπορεί να επιτευχθεί υψηλότερη ικανότητα της τάξης του 36% [57]. Η ενυδάτωση πραγματοποιείται ομαλά σε πίεση 20mbar και θερμοκρασία 25°C με ρυθμό θέρμανση $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Η θερμοκρασία ενυδάτωσης αυξάνει με αύξηση της πίεσης του ατμού του νερού και παρατηρείται θερμική υστέρηση 22K στα 5kPa [56]. Εκτός από την πίεση του νερού και άλλοι παράγοντες επηρεάζουν την συμπεριφορά ενυδάτωσης του άλατος όπως το μέγεθος των μορίων και ο χρόνος ενυδάτωσης. Με κάθε ενυδάτωση η διαπερατότητα του άλατος μειώνεται με αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού με τον οποίο πραγματοποιείται η ενυδάτωση. Έρευνες έχουν δείξει ότι το άλας μετά από 10 κύκλους αφυδάτωσης/ενυδάτωσης διατηρεί την καλή χημική του συμπεριφορά [87]. Στις εικόνες (Εικόνα 2.6, Εικόνα 2.7) απεικονίζεται η επίδραση διαφόρων παραγόντων στην διαδικασία της ενυδάτωσης.



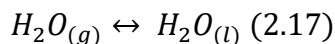
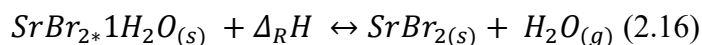
Εικόνα 2.6 (α)Επτά παραλλαγές της προόδου ενυδάτωσης του δείγματος 1 με το χρόνο (β) Διακύμανση της διαπερατότητας σε σχέση με την πρόοδο ενυδάτωσης του δείγματος 1 [56]



Εικόνα 2.7 (c) Πρόοδος της ενυδάτωσης του $SrBr_2$ για διαφορετικά μεγέθη: δείγμα χαμηλής διαπερατότητας 2a και δείγμα υψηλής διαπερατότητας 3b [56]

2.3.2 $SrBr_2 \cdot 1H_2O$

Σε αντίθεση με το $SrBr_2 \cdot 6H_2O$ το οποίο έχει μελετηθεί για εφαρμογές σε θερμοκρασίες κάτω των $105^\circ C$ το $SrBr_2 \cdot 1H_2O$ θεωρείται πιο κατάλληλο για εφαρμογές υψηλότερης θερμοκρασίας [88]. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν το σύστημα είναι:



όπου $\Delta_R H = 71,98 kJ/mol$ και $\Delta_R S = 143,93 J/(mol \cdot K)$ η ενθαλπία και η εντροπία της αντίδρασης για πίεση $p_0 = 1 bar$ και θερμοκρασία $T_0 = 25^\circ C$. Με βάση την εξίσωση van't Hoff οι εξισώσεις που συνδέουν την πίεση και την θερμοκρασία στην κατάσταση ισορροπίας είναι:

$$S/G: p_{eq}(Pa) = \exp \left[\frac{-71980}{RT_{eq}} + \frac{143,93}{R} \right] * 10^5 \quad (2.18)$$

$$L/G: p_{eq}(Pa) = \exp \left[\frac{-40650}{RT_{eq}} + \frac{118}{R} \right] * 10^5 \quad (2.19)$$

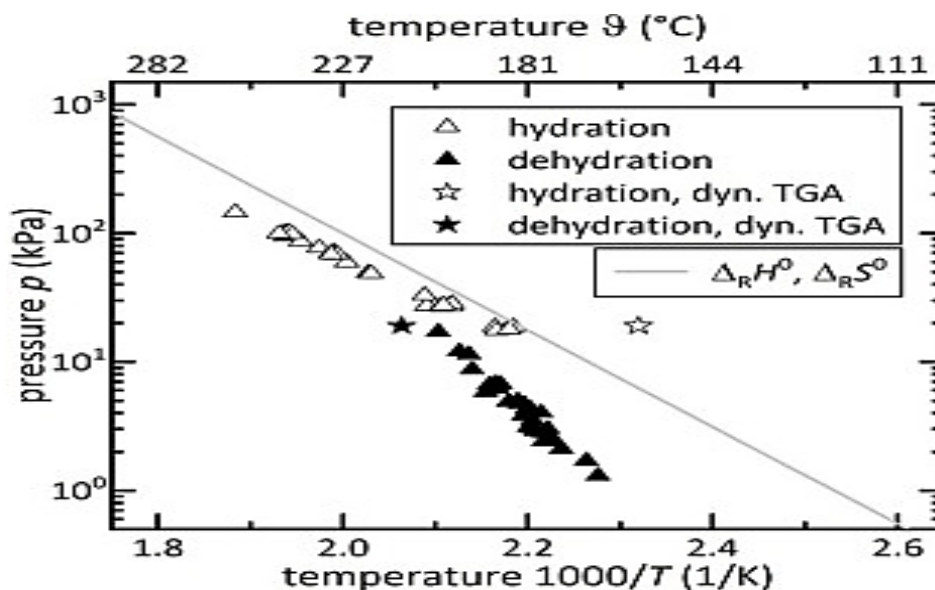
Με μεθόδους αντίστοιχες με το $SrBr_2 \cdot 6H_2O$ υπολογίζονται οι απαραίτητες θερμοδυναμικές ιδιότητες για το $SrBr_2 \cdot 1H_2O$. Το $SrBr_2 \cdot 1H_2O$ διαθέτει μοριακό βάρος ίσο με $265,44 g/mol$ και η χονδρική πυκνότητα του κυμαίνεται μεταξύ $842-1509 kg/m^3$. Το σημείο τήξης του $SrBr_2 \cdot 1H_2O$ ισούται με $345^\circ C$. Η μέση θερμική αγωγιμότητα καθορίστηκε ίση με $0,50 W/(mK)$ και στο θερμοκρασιακό εύρος $20-70^\circ C$ μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση: $\lambda_s = -0,0039T^2 - 0,32T + 6,67$ (2.20). Η ειδική θερμοχωρητικότητα υπολογίστηκε με δύο μεθόδους στους $60^\circ C$ ίση με $0,457$ και

0,434kJ/(kgK) και στους 90°C ίση με 0,498 και 0,506kJ/(kgK) και τα αποτελέσματα για την διαπερατότητα του άλατος παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.2**

Πίνακας 2.2 Πειραματικά αποτελέσματα διαπερατότητας και σύγκριση για $SrBr_2 \cdot 1H_2O$ [84]

Υλικό	Void fraction (%)	He permeability (m^2)	N_2 permeability (m^2)	Theoretical permeability (m^2)	Literature
$SrBr_2 \cdot 1H_2O$	11	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$7 \cdot 10^{-11}$	$0,32 \cdot 10^{-10}$	$0,3 \cdot 10^{-10}, 1,6 \cdot 10^{-11} (m^2)$

Η μελέτη της συμπεριφορά του άλατος $SrBr_2 \cdot 1H_2O$ κατά τις αντιδράσεις ενυδάτωσης και αφυδάτωσης μελετήθηκε πειραματικά από τους Jana Stengler et al [89]. Τα δεδομένα για την δυναμική ισορροπία των αντιδράσεων αερίου-στερεού προσδιορίστηκαν από δυναμικές μετρήσεις TGA με μεταβαλλόμενες πιέσεις και ρυθμούς θέρμανσης (αφυδάτωση) και ψύξης (ενυδάτωσης) ώστε να βρεθούν οι θερμοκρασίες έναρξης της αντίδρασης. Για παράδειγμα για ρυθμούς θέρμανσης/ψύξης και πίεση 19kPa η αντίδραση αφυδάτωσης πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 211°C και άνω και η αντίδραση ενυδάτωσης πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 158°C με αποτέλεσμα να προκύπτει θερμοκή υστέρηση 53K. Σε εργαστηριακή βάση ωστόσο σε παρόμοιες συνθήκες πίεσης η αντίδραση ενυδάτωσης πραγματοποιείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (202°C) και η αντίδραση αφυδάτωσης σε υψηλότερη θερμοκρασία (188°C) προκαλώντας μικρότερη θερμοκρασιακή υστέρηση 14K. Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζονται στην **Εικόνα 2.8**. Συμπεραίνεται ότι απαιτείται μία ελάχιστη θερμοκρασία 170°C για την φόρτιση (αφυδάτωση) του συστήματος $SrBr_2 \cdot 1H_2O/H_2O$ αν και η φόρτιση μπορεί να επιτευχθεί και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με μέτριους ρυθμούς αφυδάτωσης σε ατμοσφαιρικές συνθήκες χωρίς νερό προκαλώντας όμως αύξηση της ανάγκης για ψύξη για την συμπύκνωση του χαμηλής θερμοκρασίας υδρατμού που προκύπτει.



Εικόνα 2.8 Van't Hoff γραφική παράσταση των πειραματικών αποτελεσμάτων σχετικά με τις θερμοκρασίες αντίδρασης αφυδάτωσης και ενυδάτωσης. Εκτός από τα εξαρτώμενα από την πίεση, χαρακτηριστικά επίπεδα θερμοκρασίας που βρέθηκαν σε πειράματα με τη ρύθμιση εργαστηριακής κλίμακας (Δ , \blacktriangle), η γραφική παράσταση περιέχει δεδομένα από δυναμικές μετρήσεις TGA (\star , \star). Αυτά τα δύο πειράματα διεξήχθησαν με ρυθμό

θέρμανσης και ψύξης $\pm 0,5 \text{ K/min}$ και, παρά το χαμηλό αυτό ρυθμό, αποκάλυψαν μια θερμική υστέρηση που είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρήθηκε στα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας. Τα θερμοδυναμικά δεδομένα $\Delta RH0 = 72,8 \text{ kJ/mol}$ και $\Delta RS0 = 152 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ δίνονται για την πίεση αναφοράς $p0 = 0,1 \text{ MPa}$ και τη θερμοκρασία $T0 = 298 \text{ K}$ [89]

2.4 Συνθετικά Υλικά

Η χρήση καθαρών ενυδρών αλάτων σε εφαρμογές θερμοχημικής αποθήκευσης θερμότητας και συστήματα CHP αν και θεωρητικά μπορεί να επιτύχει υψηλές τιμές αποθήκευσης ενέργειας στην πράξη παρουσιάζει ορισμένα προβλήματα όπως η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα των αλάτων και η διόγκωση τους κατά την ενυδάτωση/αφυδάτωση που προκαλεί εμπόδια κατά την μεταφορά μάζας και θερμότητας. Για την επίλυση των προβλημάτων αυτών προτείνεται η δημιουργία σύνθετων υλικών με ιδιότητες καλύτερες των καθαρών αλάτων. Τα συνθετικά αυτά υλικά συντίθεται ενσωματώνοντας το άλας μέσα σε ένα πορώδες υλικό. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αποφυγή της διόγκωσης του άλατος καθώς το άλας διασκορπίζεται στους πόρους του υλικού και την καλύτερη μεταφορά μάζας και ενέργειας καθώς αυξάνεται το πορώδες. Η επιλογή του πορώδους υλικού καθώς και η αναλογία άλατος/πορώδους υλικού παίζουν σημαντικό ρόλο στην επίδοση του συνθετικού υλικού. Το συνθετικό υλικό EVM/SrBr₂ δημιουργήθηκε συνδυάζοντας το άλας SrBr₂ και τα ένυδρα αλάτα του με διογκωμένο βερμικουλίτη (expanded vermiculite). Από την έρευνα [62] των ιδιοτήτων για τα διάφορα συνθετικά υλικά που μελετήθηκαν (EVM-SrBr₂*6H₂O, EVM-SrBr₂*1H₂O, EVM-SrBr₂10, EVM-SrBr₂20, EVM-SrBr₂40) καταλληλότερο για χαμηλής θερμοκρασίας θερμική αποθήκευσης ενέργειας κρίθηκε το EVM-SrBr₂40 (40% μάζας του υλικού το SrBr₂) με απαιτούμενο νερό 0,53 g_w/g, και πυκνότητα αποθήκευσης ενέργειας ίση με 0,46kWh/kg ή 105,36kWh/m³ [62]. Περαιτέρω μελετήθηκε το συνθετικό EVM-SrBr₂*6H₂O [90] και προσδιορίστηκε ικανοποιητικά η συμπεριφορά του συνθετικού κατά τις αντιδράσεις ενυδάτωσης/αφυδάτωσης και οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιούνται.

Ένα άλλο πορώδες υλικό το οποίο θεωρήθηκε κατάλληλο για την δημιουργία συνθετικού υλικού σε συνδυασμό με το SrBr₂*6H₂O είναι ο διογκωμένος γραφίτης (expanded natural graphite ENG). Τα συνθετικά υλικά που προκύπτουν [61],[91] σύμφωνα με τις αναλύσεις (thermogravimetry, laser flash analysis, differential scanning calorimetry) διαθέτουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα άνω των 600kJ/kg με την διαδικασία αποθήκευσης να λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία κάτω των 100°C το οποίο είναι πολλά υποσχόμενο για οικιακές εφαρμογές. Επιπλέον η προσθήκη γραφίτη βελτιώνει σημαντικά την μεταφορά θερμότητας και την κινηματική της αντίδρασης αφυδάτωσης/ενυδάτωσης και η θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται σημαντικά έως και 4 φορές υψηλότερη. Ολοκληρώνοντας σε εργαστηριακά κατασκευασμένο σύστημα θερμοχημικής αποθήκευσης [61] με σχεδιαστική χωρητικότητα 1kWh επιτεύχθηκε με την χρήση συνθετικού υλικού ENG-TSA/SrBr₂*6H₂O (ENG-TSA expanded natural graphite treated with sulfuric acid) ικανότητα αποθήκευσης 1,02kWh με πυκνότητα αποθήκευσης 242Wh/kg_{συνθ} (φόρτιση στους 80°C, εκφόρτιση 35°C, συμπύκνωση και ατμοποίηση 15°C).

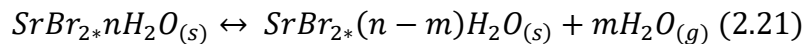
Ένα ακόμα συνθετικό υλικό δημιουργήθηκε συνδυάζοντας το SrBr₂*6H₂O με silica gel με περιεκτικότητα άλατος 58% κατά βάρος η δομή και οι ιδιότητες του οποίου προσδιορίστηκαν μέσω διαφόρων τεχνικών (SEM-EDX, XRD, XRF, μετρήσεις απορρόφησης N₂) [92]. Το άλας

είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο μέσα στο πορώδες υλικό silica gel. Το νέο συνθετικό υλικό διαθέτει ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας 230Wh/kg και πυκνότητα αποθήκευσης 203kWh/m³ και η κινηματική συμπεριφορά του κατά τις αντιδράσεις ενυδάτωσης/αφυδάτωσης είναι βελτιωμένη σε σχέση με το καθαρό άλας. Δοκιμές σε εργαστηριακό αντιδραστήρα στους 30°C και 12,5mbar δείχνουν μέγιστη ειδική θερμική ισχύ 200W/kg και μέση ειδική θερμική ισχύ 90W/kg. Ο συνδυασμός του βρωμιούχου στροντίου και του μεσοπορώδους υλικού MIL-101(Cr) Metal Organic Framework είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία συνθετικού υλικού περιεκτικότητας σε άλας 63% με πυκνότητα αποθήκευσης 233 kWh/m³ [93]. Επιπλέον το συνθετικό υλικό παρουσιάζει καλή συμπεριφορά κατά τον κύκλο λειτουργίας του συστήματος. Το συνθετικό αυτό υλικό ωστόσο παρουσιάζει ορισμένα απροσδόκητα φαινόμενα κατά την ενυδάτωση του τα οποία πρέπει να μελετηθούν περαιτέρω. Ολοκληρώνοντας αξίζει να αναφερθεί ότι πρόσφατα ερευνήθηκε η επίδραση των πολυμερών πρόσθετων PDAC, CMC και PAA στα συνθετικά υλικά του SrBr₂·6H₂O με έμφαση στην κινηματική των αντιδράσεων [94]. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα προσθήκης πολυμερών υλικών είναι η αυξημένη μηχανική ακεραιότητα του νέου υλικού. Έμφαση δόθηκε στην επίδραση του PDAC καθώς η προσθήκη του σε μικρή περιεκτικότητα μειώνει την θερμοκρασία ενυδάτωσης και ενισχύει την κινητική της αντίδρασης του συνθετικού αλλά σε μεγαλύτερες ποσότητες παρεμποδίζει μερικώς ή και σταματάει εντελώς την αντίδραση ενυδάτωσης

2.5 Χημική κινητική των αντιδράσεων

2.5.1 Γενικά στοιχεία

Οι αντιδράσεις μεταξύ ενός στερεού και ενός αερίου περιλαμβάνουν την μετατροπή ενός στερεού σε ένα αέριο και ένα άλλο στερεό και το αντίστροφο. Στην περίπτωση μας η αντίδραση περιγράφεται:



Ο τρόπος με τον οποίο εξελίσσονται οι αντιδράσεις αυτές (γρήγορη, αργή, γραμμική, μη γραμμική αντίδραση) εξαρτάται από την μεταβολή της μετατροπής του στερεού αντιδρώντος με τον χρόνο X(t). Η αντίδραση περιλαμβάνει την απορρόφηση ή την απελευθέρωση ενός αερίου και επομένως η ποσότητα X(t) μπορεί να υπολογιστεί με μετρήσεις μεταβολής του βάρους του στερεού. Οι εκφράσεις του X(t) μπορεί να διαφέρουν αν η αντίδραση αφορά στην αποσύνθεση (αφυδάτωση→απώλεια βάρους) ή την δημιουργία προϊόντος (ενυδάτωση→αύξηση βάρους):

$$X(t) = \begin{cases} \text{απώλεια βάρους } m_0 > m_t \rightarrow \frac{m_0 - m_t}{m_0^w} \\ \text{αύξηση βάρους } m_0 < m_t \rightarrow \frac{m_t - m_0}{m_f^w} \end{cases} \quad (2.22)$$

όπου m₀ η αρχική μάζα, m_t η μάζα για χρόνο t, m_f η τελική μάζα και w το κλάσμα της μάζας του στερεού που συμβάλλει στην αντίδραση. Καθώς το X(t) μπορεί να μην πάρει τιμή ίση με την μονάδα (το οποίο υποδηλώνει την ολοκλήρωση της αντίδρασης) χρησιμοποιείται για την ανάλυση της κινητικής των χημικών αντιδράσεων στερεού -αερίου ο βαθμός της μετατροπής α. Ο βαθμός μετατροπής α υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\alpha = \begin{cases} \text{απώλεια βάρους } m_0 > m_t \rightarrow \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \text{ για } m_0 = m_{max} \\ \text{αύξηση βάρους } m_0 < m_t \rightarrow \frac{m_t - m_0}{m_f - m_0} \text{ για } m_f = m_{max} \end{cases} \quad (2.23)$$

Οι τιμές του $X(t)$ και $\alpha(t)$ μεταβάλλονται με τον χρόνο κατά την πρόοδο της αντίδρασης και μπορούν να παρουσιάσουν χαρακτηριστικά σχήματα. Για την κατανόηση των σχημάτων αυτών χρησιμοποιούνται διάφορα μοντέλα χημικής κινητικής. Ο ρυθμός της αντίδρασης στερεού-αερίου (da/dt) συνήθως περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\frac{da}{dt} = k(T) h(p) f(a) \quad (2.24)$$

όπου $k(T)$ είναι η εξαρτώμενη από την θερμοκρασία σταθερά του ρυθμού αντίδρασης εκφρασμένη σε min^{-1} , $f(a)$ είναι το μοντέλο που περιγράφει τον μηχανισμό της αντίδρασης και $h(p)$ είναι ο παράγοντας της πίεσης.

Για τον προσδιορισμό του $k(T)$ συνήθως χρησιμοποιείται η εξίσωση του Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.25)$$

όπου A είναι ο προεκθετικός συντελεστής (min^{-1}), E_a η ενέργεια ενεργοποίησης (J/mol) και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων (J/molK) και T η θερμοκρασία (K).

Ο παράγοντας της πίεσης υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$h(P) = \begin{cases} \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)^n \text{ για αποσύνθεση} \\ \left(\frac{p}{p_0} - 1\right)^n \text{ δημιουργία προϊόντος} \end{cases} \quad (2.26)$$

Αν η αντίδραση είναι αντιστρέψιμη τότε $p_0 = k_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right)$ (2.27) όπου ΔG_r^0 είναι ελεύθερη ενέργεια του Gibbs (kJ/mol).

Η μέθοδος ανάλυσης της κινητικής της αντίδρασης μπορεί να είναι είτε διαφορική που βασίζεται στην έκφραση $f(a)$ είτε ολοκληρωτική που βασίζεται στην έκφραση $g(a)$. Η έκφραση για το $g(a)$ δίνεται από την σχέση:

$$g(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)} = A \int_0^t \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) h(P) dt \quad (2.28)$$

Οι εκφράσεις για το $f(a)$ και το $g(a)$ παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.3**. Τα μοντέλα της κινητικής που προκύπτουν χωρίζονται σε 4 κατηγορίες: μοντέλα πυρήνωσης (nucleation models), μοντέλα γεωμετρικής συστολής (geometrical contraction models), μοντέλα διάχυσης (diffusion models) και μοντέλα τάξης αντίδρασης (reaction-order models) [60].

Πίνακας 2.3 Κινητικές εκφράσεις $f(a)$, $g(a)$ για διάφορους μηχανισμούς αντίδρασης [60], [95]

<i>Model</i>	<i>Differential form $f(a)$</i>	<i>Integral form $g(a)$</i>
<i>Nucleation models</i>		
<i>Power law (P2)</i>	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
<i>Power law (P3)</i>	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
<i>Power law (P4)</i>	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
<i>Avrami-Erofeyev (A2)</i>	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
<i>Avrami-Erofeyev (A3)</i>	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
<i>Avrami-Erofeyev (A4)</i>	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
<i>Prout-Tompkins (B1)</i>	$a(1-a)$	$\ln[\alpha(1-\alpha)] + c^a$
<i>Geometrical contraction models</i>		
<i>Contracting area (R2)</i>	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$
<i>Contracting volume (R3)</i>	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$
<i>Diffusion models</i>		
<i>1-D diffusion (D1)</i>	$\frac{1}{(2a)}$	a^2
<i>2-D diffusion (D2)</i>	$-\ln(1-a)$	$(1-a)\ln(1-a) + a$
<i>3-D diffusion (D3)</i>	$\frac{[3(1-a)^{2/3}]}{[2(1-(1-a)^{1/3})]}$	$(1-(1-a)^{1/3})^2$
<i>Ginsting-Brounshtein (D4)</i>	$\frac{3}{[2(1-a)^{-1/3} - 1]}$	$1 - (2/3)a - (1-a)^{2/3}$

<i>Valensi-Carter (VC)</i>	$\frac{[3(1/(z-1))(1+(z-1)a)^{1/3}(1-a)^{1/3}]}{[2(1-a)^{1/3}-(1+(z-1)a)^{1/3}]}$	$\frac{[(1+(z-1)a)^{2/3}+(z-1)(1-a)^{2/3}-z]}{[2(1-z)/r_0^2]}$
Reaction-order models		
<i>Zero-order (F0/R1)</i>	1	α
<i>First-order (F1)</i>	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
<i>Second-order (F2)</i>	$(1 - \alpha)^2$	$[1/(1 - \alpha) - 1]$
<i>Third-order (F3)</i>	$(1 - \alpha)^3$	$(1/2)[(1 - \alpha)^{-2} - 1]$

Στα μοντέλα τάξης αντίδρασης (F0-F3) ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος της ποσότητας α που εκφράζει τον βαθμό μετατροπής υψωμένο σε μία δύναμη που εκφράζει την τάξη της αντίδρασης. Είναι τα απλούστερα μοντέλα κινηματικής ανάλυσης [95].

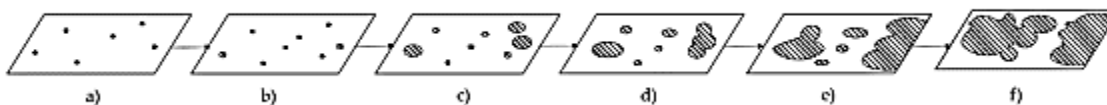
Τα μοντέλα πυρήνωσης περιγράφουν την χημική κινητική πολλών αντιδράσεων στερεών όπως κρυσταλλοποίηση, κρυσταλλογραφική μετάβαση, αποσύνθεση και προσρόφηση. Εφαρμόζονται συχνά σε αντιδράσεις στερεού-αερίου [95]. Ως πυρήνωση θεωρείται ο αρχικός σχηματισμός διεπαφής μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων (Εικόνα 2.9). Στα μοντέλα αυτά αγνοείται ο σχηματισμός υδρατμών και θεωρείται ότι η ανάπτυξη πυρήνων ελέγχει τον ρυθμό της αντίδρασης. Η πυρήνωση είναι πιο πιθανό να εμφανιστεί στις ακαθαρσίες, στις ακμές, στις σχισμές και στα σημειακά ελαττώματα του αντιδρώντος καθώς εκεί η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μικρότερη [60].

Τα μοντέλα Power Law εφαρμόζονται για απλές περιπτώσεις όπου ο ρυθμός πυρήνωσης ακολουθεί νόμο δύναμης και ο ρυθμός ανάπτυξης της πυρήνωσης θεωρείται σταθερός. Τα μοντέλα Avrami-Erofevev (A2-A4) περιγράφονται από την γενική έκφραση $g(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$ όπου n συμβολίζει την τάξη και δημιουργούν μία σιγμοειδή σχέση μεταξύ του βαθμού μετατροπής α και του χρόνου t . Για $n=4$ η πυρήνωση θεωρείται αυτοκαταλυτική και συμβαίνει όταν η ανάπτυξη πυρήνων τροφοδοτεί συνεχώς την αντίδραση λόγω δημιουργίας ελαττωμάτων (π.χ ρωγμές) στην επιφάνεια της αντίδρασης μέχρι η αντίδραση να διαδοθεί σε ολόκληρο το υλικό. Σύμφωνα με τα μοντέλα Avrami-Erofevev υπάρχουν δύο περιορισμοί στην ανάπτυξη πυρήνων. Ο πρώτος περιορισμός έγκειται στην καταστροφή των πιθανών σημείων έναρξης πυρήνωσης λόγω της ανάπτυξης ενός υπάρχοντος πυρήνα. Ο δεύτερος περιορισμός ονομάζεται συνένωση, απώλεια της διεπαφής αντιδρώντων προϊόντων και προκύπτει με την ένωση αναπτυσσόμενων πυρήνων. Ολοκληρώνοντας το μοντέλο Prout-Tompkins επίσης θεωρεί σιγμοειδή σχέση μεταξύ α και t και η πυρήνωση συμβαίνει με τον ίδιο ρυθμό με την “διακλάδωση”, η οποία συμβαίνει κατά την αυτοκατάλυση αν η ανάπτυξη πυρήνων προωθεί μία συνεχή αντίδραση λόγω δημιουργίας ελαττωμάτων στην διεπαφή της αντίδρασης [95].

Τα μοντέλα γεωμετρικής συστολής (R2-R3) υποθέτουν ότι η πυρήνωση συμβαίνει ταχύτατα στην επιφάνεια του στερεού. Η αντίδραση ελέγχεται από την διεπιφάνεια της αντίδρασης που δημιουργείται προχωρώντας προς το κέντρο. Αν τα σωματίδια του στερεού θεωρείται ότι έχουν κυλινδρικό σχήμα τότε χρησιμοποιείται το μοντέλο R2 ενώ αν θεωρηθεί σφαιρικό ή κυβικό σχήμα σωματιδίων χρησιμοποιείται το μοντέλο R3. Στα μοντέλα αυτά θεωρείται ότι τα αντιδρώντα είναι μη πορώδη ενώ τα προϊόντα είναι πορώδη το οποίο οδηγεί σε ανακριβή αποτελέσματα για πορώδη αντιδρώντα. Καθώς το μαθηματικό υπόβαθρο των γεωμετρικών μοντέλων περιλαμβάνει την ακτίνα των στερεών σωματιδίων το $k(T)$ θα είναι συνάρτηση του μεγέθους των μορίων. Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση των μοντέλων διάχυσης.

Η διάχυση κατέχει συχνά σημαντικό ρόλο σε αντιδράσεις στερεών λόγω της κινητικότητας των συστατικών του συστήματος. Σε αντίθεση με τα ομογενή συστήματα όπου τα μόρια των αντιδρώντων είναι άμεσα διαθέσιμα μεταξύ τους, οι αντιδράσεις στερεών συχνά λαμβάνουν χώρα ανάμεσα στο κρυσταλλικό πλέγμα όπου η κινητικότητα μπορεί να είναι περιορισμένη και εξαρτάται από τις ατέλειες του πλέγματος. Στα μοντέλα διάχυσης (D1-D4) θεωρείται ότι σχηματίζεται ένα στρώμα προϊόντος στην διεπιφάνεια του αντιδρώντος σωματιδίου και του αντιδρώντος αερίου το οποίο αναπτύσσεται προς τον πυρήνα του αντιδρώντος σωματιδίου. Ο ρυθμός αντίδρασης ελέγχεται μέσω της διάχυσης του αερίου μέσω του στρώματος προϊόντος.

Το μονοδιάστατο μοντέλο διάχυσης (D1) βασίζεται στον νόμο της ταχύτητας για μία άπειρου μήκους επίπεδη επιφάνεια και δεν λαμβάνει υπόψη το σχήμα των στερεών σωματιδίων. Το διδιάστατο μοντέλο διάχυσης (D2) θεωρεί ότι τα στερεά σωματίδια έχουν κυλινδρικό σχήμα και η διάχυση συμβαίνει ακτινικά μέσω ενός κυλινδρικού κελύφους με αυξανόμενη ζώνη αντίδρασης. Το τρισδιάστατο μοντέλο (D3) το οποίο είναι γνωστό και ως εξίσωση Jander θεωρεί κυλινδρικά σωματίδια και προκύπτει από τον παραβολικό νόμο, που χρησιμοποιείται για οξείδωση μετάλλων, λαμβάνοντας υπόψη την σφαιρική γεωμετρία. Τέλος το μοντέλο Ginsting-Brounshtein (D4) είναι ένα τρισδιάστατο μοντέλο διάχυσης βασισμένο σε μία διαφορετική μαθηματική αναπαράσταση του πάχους του στρώματος του προϊόντος.



Εικόνα 2.9 Σχηματισμός και ανάπτυξη πυρήνων προϊόντων αντίδρασης: (α) θέσεις πυρήνωσης (β) σχηματισμός των πρώτων πυρήνων (γ) ανάπτυξη και περαιτέρω πυρήνωση (δ) επικάλυψη πυρήνων (ε) απορρόφηση μιας θέσης πυρήνωσης (φ) συνέχεια της ανάπτυξης [95]

2.5.2 Αφυδάτωση $SrBr_2$

Η κινητική αφυδάτωσης/εκρόφησης ένυδρων αλάτων και κατά συνέπεια των $SrBr_2 \cdot 1H_2O$ και $SrBr_2 \cdot 6H_2O$ έχει μελετηθεί εκτενώς χρησιμοποιώντας μέθοδο TGA σε ισοθερμικά και μη ισοθερμικά πειράματα. Ωστόσο τα αυστηρά ισοθερμικά πειράματα είναι δύσκολο να διατηρηθούν λόγω της περιορισμένης δυνατότητας θέρμανσης. Υπάρχει κίνδυνος η αντίδραση αφυδάτωσης να ξεκινήσει κατά την θέρμανση παράγοντας έτσι ανακριβή αποτελέσματα. Για τον λόγο αυτόν

προτιμούνται τα μη ισοθερμικά πειράματα τα οποία συνήθως πραγματοποιούνται με σταθερό ρυθμό θέρμανσης β ($K \text{ min}^{-1}$). Ένα από τα πιο σημαντικά ζητήματα είναι η απόκτηση σωστών αποτελεσμάτων από την μέθοδο TGA. Πειραματικοί παράγοντες όπως το μέγεθος των σωματιδίων, η μάζα του δείγματος και η ταχύτητα του αερίου πρέπει να ελέγχονται ώστε να περιορίζεται η επίδραση των περιορισμών της εσωτερικής και εξωτερικής μεταφοράς μάζας. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και ο διασκορπισμός τους έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της δυνατότητας μεταφοράς μάζας μεταξύ σωματιδίων. Η επιλογή της ταχύτητας του αερίου εξαρτάται κυρίως από τον αναλυτή TGA που χρησιμοποιείται.

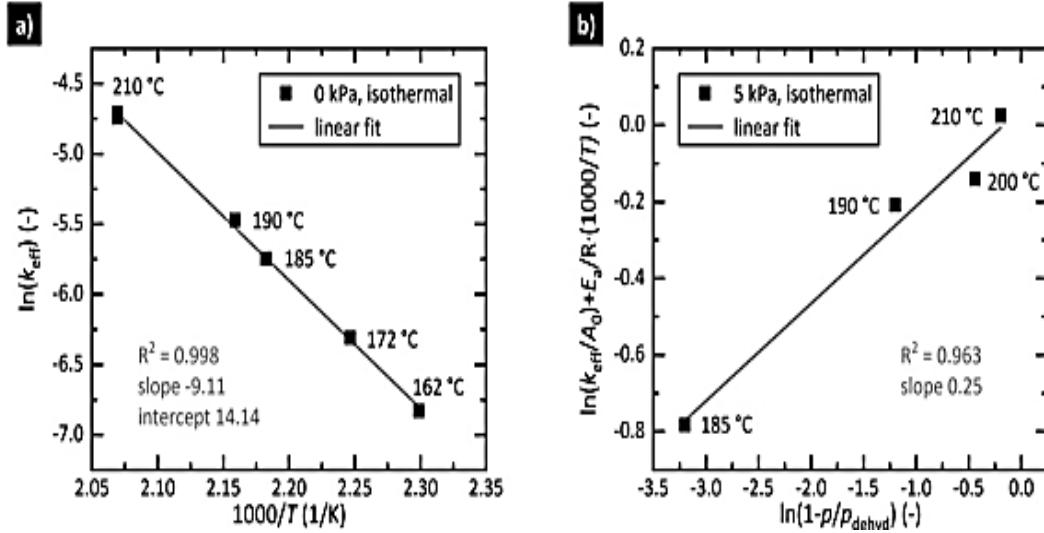
Θεωρείται ότι οι μέθοδοι $g(a)$ είναι προτιμότεροι σε σχέση με τις μεθόδους $f(a)$ για δεδομένα TGA. Αυτό συμβαίνει διότι παραγωγίζοντας τα δεδομένα TGA αυξάνεται ο “θόρυβος”. Ωστόσο ο μοντέρνος εξοπλισμός θερμικής ανάλυσης συνήθως χρησιμοποιεί καλές αριθμητικές μεθόδους με αρκετά αριθμητικά δεδομένα ώστε να μειώνεται ο “θόρυβος”. Επομένως οι σύγχρονες μεθοδολογίες μπορούν να χρησιμοποιήσουν είτε μεθόδους $f(a)$ είτε μεθόδους $g(a)$ ανάλογα με τα απαιτούμενα αποτελέσματα.

Άζωτο χρησιμοποιήθηκε ως αέριο καθαρισμού στα πειράματα για την μελέτη της κινητικής της αντίδρασης αφυδάτωσης της $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SrBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ χρησιμοποιώντας TGA. Η αντίδραση αφυδάτωσης περιγράφηκε από το μοντέλο F1. Η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προεκθετικός παράγοντας A υπολογίστηκαν από το διάγραμμα Arrhenius (Εικόνα 2.10) σε ξηρή ατμόσφαιρα αζώτου αμελώντας την επίδραση της πίεσης των υδρατμών. Οι θερμοκρασίες στο πείραμα διαφέρουν και βρίσκονται στο εύρος $160\text{-}210^\circ\text{C}$. Από την ανάλυση προκύπτει $E_a=75,7 \text{ kJ/mol}$ και $A=1,38 \cdot 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ [89]. Ο εκθέτης του παράγοντα πίεσης n προκύπτει από πειράματα αφυδάτωσης σε υγρή ατμόσφαιρα με σταθερή μερική πίεση υδρατμού ίση με 5kPa και αλλάζοντας την θερμοκρασία. Από το διάγραμμα (Εικόνα 2.10) προκύπτει $n=0,25$. Η εξίσωση που περιγράφει την αφυδάτωση του $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ είναι :

$$\frac{da}{dt} = 1,38 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-75,7 \cdot 10^3}{RT}\right) * (1 - a) * \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{eq}}}\right)^{0,25} \quad (2.29)$$

Πίνακας 2.4 Αντιδράσεις αφυδάτωσης $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Στάδιο	Προϊόντα	Θεωρητικό βάρος προϊόντων (mg)	Εύρος θερμοκρασιών (K)
Αρχική κατάσταση	$\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15	303,65
1	$\text{SrBr}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14,2	303,65-348,95
2	$\text{SrBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	13,5	348,95-360,05
3	$\text{SrBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12,7	360,05-367,45
4	$\text{SrBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,9	367,45-373,75
5	$\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	11,2	373,75-426,15



Εικόνα 2.10 Αντίδραση αφυδάτωσης. (α) Προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης E_a από την κλίση και του προεκθετικού παράγοντα A_0 από τη μετατόπιση της γραμμικής παλινδρόμησης (γραφική παράσταση Arrhenius). Μόνο πειράματα που διεξάγονται υπό ατμόσφαιρα ξηρού αζώτου αξιολογούνται σε αυτή την ανάλυση (β) Προσδιορισμός του εκθέτη όρου πίεσης. Εδώ, αξιολογούνται πειράματα που διεξάγονται υπό μερική πίεση υδρατμών 5 kPa και διαφορετικές θερμοκρασίες [89].

Οι Bo Ding et al. [90] μελετώντας τα συνθετικά υλικά EVM-SrBr₂ ερευνήσε και την χημική κινητική της αντίδρασης αφυδάτωσης SrBr₂·6H₂O → SrBr₂·1H₂O. Θεωρήθηκε ότι η αντίδραση αποτελείται από 5 υπο-αντιδράσεις (στάδια) όπου σε κάθε μία αποβάλλεται και ένα μόριο νερού (Πίνακας 2.4). Κάθε υποαντίδραση μοντελοποιείται με διαφορετικό μοντέλο $f(a)$. Η γενική σχέση που περιγράφει τις αντιδράσεις αυτές θα είναι:

$$\beta \frac{da}{dT} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(a) \quad (2.30)$$

όπου β είναι ο ρυθμός θέρμανσης. Με κατάλληλη μέθοδο (R^2) χρησιμοποιώντας τα δεδομένα από την μέθοδο TGA προκύπτουν οι τιμές του A και του E_a και επιλέγεται ο κατάλληλος μηχανισμός για την κάθε υπο-αντίδραση (Πίνακας 2.5)

Πίνακας 2.5 Μηχανισμός και τιμές A και E_a για κάθε υπο-αντίδραση αφυδάτωσης SrBr₂·6H₂O

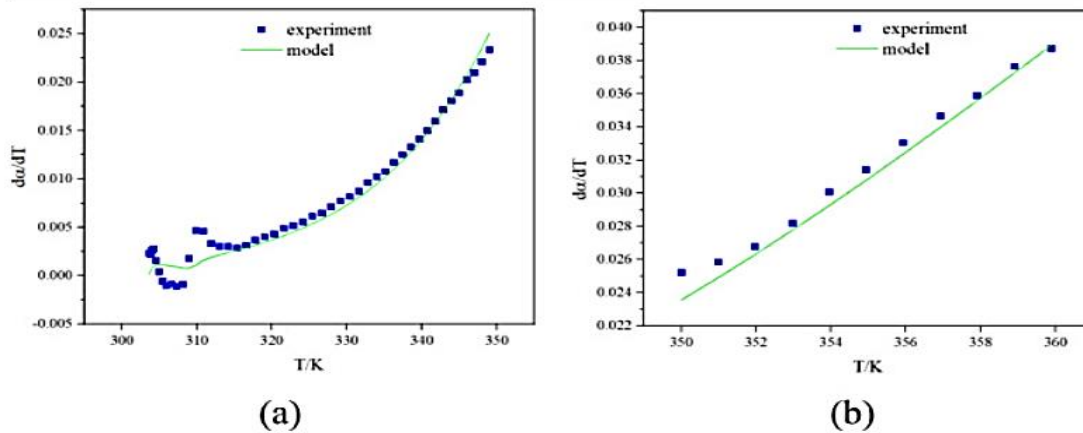
Στάδιο	Μηχανισμός	$A(s^{-1})$	$E_a(kJ/mol)$	R^2
1	D1	$1,873 \cdot 10^{17}$	$1,293 \cdot 10^5$	0,997
2	R3	$1,836 \cdot 10^8$	$6,841 \cdot 10^4$	1,000
3	R2	$1,081 \cdot 10^8$	$6,573 \cdot 10^4$	1,000
4	C1,5	$4,372 \cdot 10^4$	$3,690 \cdot 10^4$	0,999
5	P4	0,085	$5,782 \cdot 10^3$	0,999

Οι εξισώσεις για κάθε στάδιο γράφονται:

- Στάδιο 1 $\frac{da}{dT} = 4,68 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{6,31 \cdot 10^2}{T}\right) \cdot \frac{1}{2a}$ (2.31)

- Στάδιο 2 $\frac{da}{dT} = 14,69 * 10^7 * \exp\left(-\frac{8,23*10^3}{T}\right) * 3(1 - a)^{2/3}$ (2.32)
- Στάδιο 3 $\frac{da}{dT} = 8,40 * 10^7 * \exp\left(-\frac{7,91*10^7}{T}\right) * 2(1 - a)^{1/2}$ (2.33)
- Στάδιο 4 $\frac{da}{dT} = 1,80 * 10^4 * \exp\left(-\frac{4,44*10^3}{T}\right) * 2(1 - a)^{\frac{3}{2}}$ (2.34)
- Στάδιο 5 $\frac{da}{dT} = 4,24 * 10^{-2} * \exp\left(-\frac{3,95*10^2}{T}\right) * 4a^{3/4}$ (2.35)

Τα αποτελέσματα των εξισώσεων αυτών όπως φαίνεται και στην **(Εικόνα 2.11)** συμφωνούν με τα πειραματικά δεδομένα



Εικόνα 2.11 Σύγκριση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των αριθμητικών δεδομένων κινητικού μοντέλου για την αφυδάτωση [90]

2.5.3 Ενυδάτωση $SrBr_2$

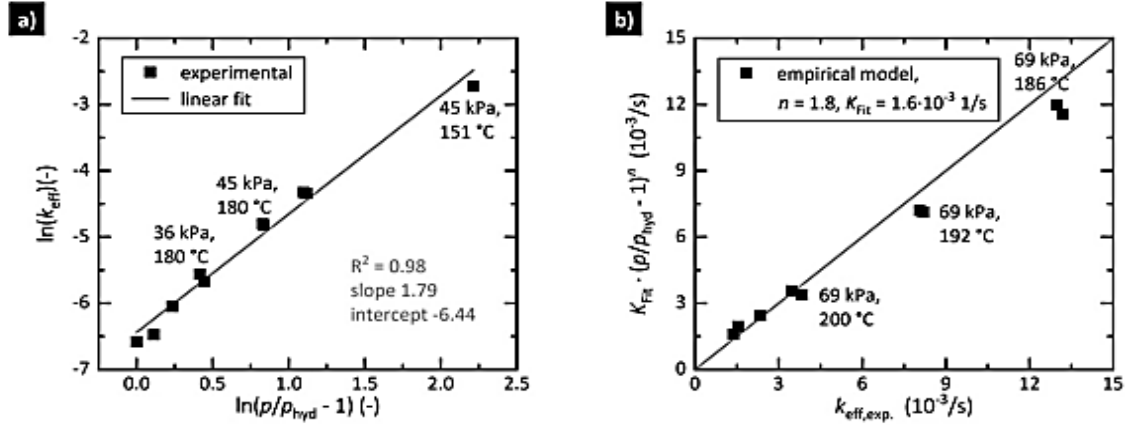
Οι Stengler et al [88] μελέτησαν την κινητική της αντίδρασης ενυδάτωσης: $SrBr_2 + H_2O \leftrightarrow SrBr_2 \cdot 1H_2O$. Μελετήθηκε με μέθοδο TGA δείγμα 15mg σε ισοθερμικά πειράματα υπό υψηλότερες μερικές πιέσεις υδρατμού. Η αντίδραση ακολούθησε το μοντέλο πρώτης τάξης F1 χρησιμοποιώντας αντίστοιχη τεχνική με αυτή της αντίδρασης αφυδάτωσης. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι για σταθερές πιέσεις υδρατμών αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού της αντίδρασης. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι υψηλότερη θερμοκρασία οδηγεί σε υψηλότερη πίεση αντίδρασης p_{eq} μειώνοντας τον λόγο $\frac{p_{H_2O}}{p_{eq}}$ το οποίο οδηγεί σε μικρότερη ταχύτητα της αντίδρασης. Για το εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών στις οποίες πραγματοποιείται η ενυδάτωση η μείωση του ρυθμού της αντίδρασης από τον παράγοντα πίεσης υπερβαίνει την αύξηση του παράγοντα Arrhenius $k(T)$ οδηγώντας σε αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού ο παράγοντας Arrhenius αντικαθίσταται από μία σταθερά K_{fit} και η εξίσωση (2.24) γίνεται:

$$\frac{da}{dt} = K_{fit} (1 - a) \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{eq}} - 1 \right)^n \quad (2.36)$$

Για το μοντέλο αυτό, από τα διαγράμματα **(Εικόνα 2.12)** των πειραματικών δεδομένων προέκυψε $n=1,8$ και $K_{fit}=1,60*10^{-3}s^{-1}$. Επομένως η εξίσωση (2.36) γίνεται:

$$\frac{da}{dt} = 1,60 * 10^{-3} (1 - a) \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{eq}} - 1 \right)^{1,8} \quad (2.37)$$

Αποδείχθηκε ότι το μοντέλο περιγράφει με πολύ καλή ακρίβεια τον ρυθμό ενυδάτωσης του SrBr₂



Εικόνα 2.12 Παραμετροποίηση του μοντέλου ρυθμού ενυδάτωσης. (α) Ο όρος πίεσης εκθέτης n προσδιορίζεται από την κλίση και ο συντελεστής ρυθμού KFit από την τομή της γραμμικής προσαρμογής. (β) Αξιολόγηση εγκυρότητας των συντελεστών ενεργού ρυθμού που προβλέπονται από το εμπειρικό μοντέλο, το οποίο παραμετροποιείται με τις τιμές n και KFit που προσδιορίζονται από την αριστερή γραφική παράσταση. Η διεξαγωγή στο διάγραμμα ισοτιμίας υποδεικνύει μια ιδανική αναπαραγωγή των πειραματικών συντελεστών ρυθμού αντίδρασης [88]

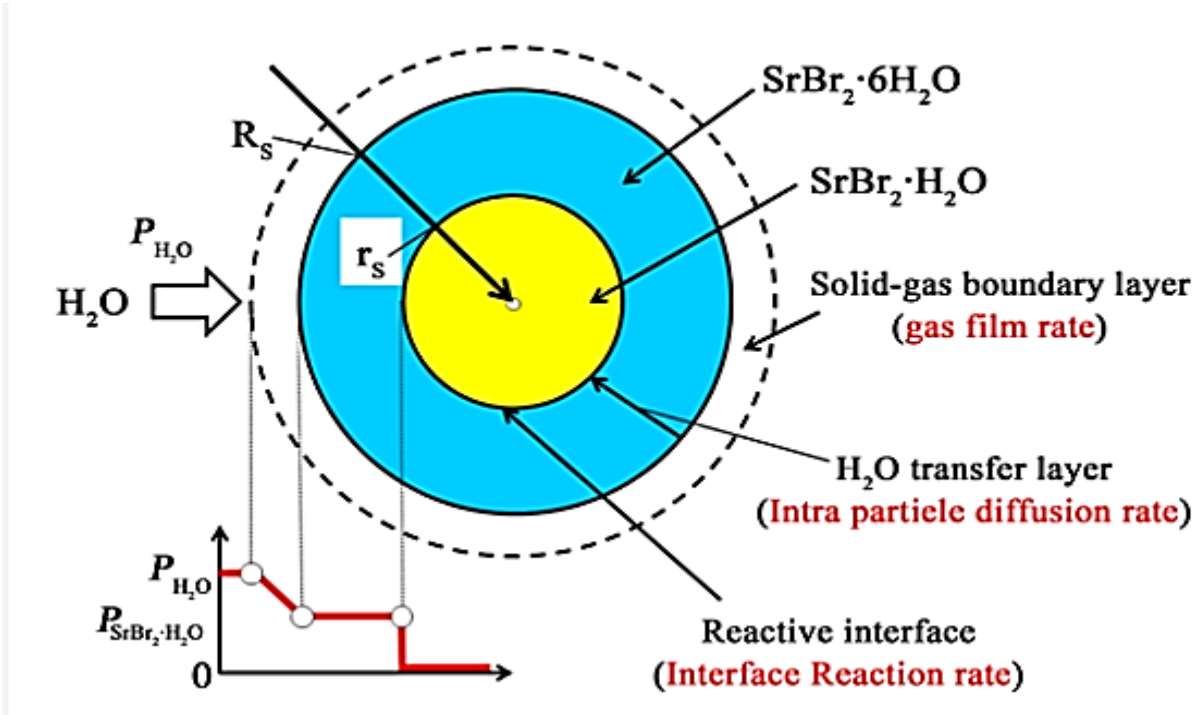
Η αντίδραση ενυδάτωσης $SrBr_2 \cdot H_2O + 5 H_2O \leftrightarrow SrBr_2 \cdot 6H_2O$ μελετήθηκε ενδεδειγμένα από τους Esaki και Kobayashi [96] με πειραματική συσκευή χρησιμοποιώντας την ογκομετρική μέθοδο. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε (unreacted shrink-core model) αποτελεί συνδυασμό των μοντέλων διάχυσης με μοντέλα γεωμετρικής συστολής. Στην Εικόνα 2.13 παρουσιάζεται μία σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου για την αντίδραση ενυδάτωσης. Σύμφωνα με αυτό η αντίδραση ενυδάτωσης του SrBr₂·H₂O αποτελείται από τρία βήματα. Αρχικά ο υδρατμός διαχέεται μέσω του συνόρου στερεού-αερίου SrBr₂·H₂O-H₂O(g) και στη συνέχεια διαπερνώντας το ενυδατωμένο άλας φτάνει στην διεπιφάνεια της αντίδρασης. Ύστερα ο υδρατμός μεταφέρεται στο εσωτερικό του σωματιδίου και η αντίδραση θεωρείται ότι προχωράει από έξω προς τον πυρήνα. Επομένως είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός του ρυθμού της αντίδρασης στην αντιδρώσα διεπιφάνεια και στο στρώμα αερίου και του ρυθμού της διασωματιδιακής διάχυσης. Συνολικά η εξίσωση που περιγράφει την ενυδάτωση του SrBr₂·H₂O είναι:

$$\frac{da}{dt} = \frac{3}{\rho R_s} * \frac{1}{\frac{1}{k_{rf}} + \frac{R_s}{D_e} \left[(1 - a)^{-\frac{1}{3}} - 1 \right] + \frac{1}{k_r} (1 - a)^{-\frac{2}{3}}} * \left(1 - \frac{p_{eq}}{p_{H_2O}} \right) \quad (2.38)$$

όπου k_{rf} , D_e και k_r αντιπροσωπεύουν τους συντελεστές για το στρώμα αερίου, την διασωματιδιακή διάχυση και τον συντελεστή του ρυθμού αντίδρασης στην αντιδρώσα διεπιφάνεια αντίστοιχα και R_s είναι η ακτίνα του σωματιδίου. Γενικά η αντίδραση στο στρώμα αερίου είναι πολύ ταχύτερη

σε σχέση με τις άλλες δύο. Θεωρείται ότι δεν επηρεάζει σημαντικά τον συνολικό ρυθμό της αντίδρασης και για αυτό αμελείται και ο ρυθμός της αντίδρασης γράφεται:

$$\frac{da}{dt} = \frac{3}{\rho R_s} * \frac{1}{\frac{R_s}{D_e} \left[(1-a)^{-\frac{1}{3}} - 1 \right] + \frac{1}{k_r} (1-a)^{-\frac{2}{3}}} * \left(1 - \frac{p_{eq}}{p_{H_2O}} \right) \quad (2.39)$$



Εικόνα 2.13 Σχηματικό διάγραμμα του μοντέλου (unreacted-core shell model) για την αντίδραση ενυδάτωσης στερεού-αερίου [96].

Για την διασωματιδιακή διάχυση ($D_e \ll k_r$) ο ρυθμός της αντίδρασης καθορίζεται από τη σχέση:

$$\frac{da}{dt} = \frac{3}{\rho R_s} * \frac{1}{\frac{R_s}{D_e} \left[(1-a)^{-\frac{1}{3}} - 1 \right]} * \left(1 - \frac{p_{eq}}{p_{H_2O}} \right) \quad (2.40) \text{ και ολοκληρώνοντας προκύπτει}$$

$$h(a) = 1 - 3(1-a)^{\frac{2}{3}} + 2(1-a) = \frac{6D_e}{R_s^2} \left(1 - \frac{p_{eq}}{p_{H_2O}} \right) t \quad (2.41)$$

Στην διεπιφάνεια ($k_r \ll D_e$) ο ρυθμός αντίδρασης καθορίζεται από τη σχέση:

$$\frac{da}{dt} = \frac{3}{\rho R_s} * \frac{1}{\frac{1}{k_r} (1-a)^{-\frac{2}{3}}} \left(1 - \frac{p_{eq}}{p_{H_2O}} \right) \quad (2.42) \text{ και ολοκληρώνοντας προκύπτει}$$

$$h(a) = 1 - (1-a)^{\frac{1}{3}} = k \left(1 - \frac{p_{eq}}{p_{H_2O}} \right) t \quad (2.43) \text{ όπου } k = A \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) = \frac{k_r}{R_s} \quad (2.44)$$

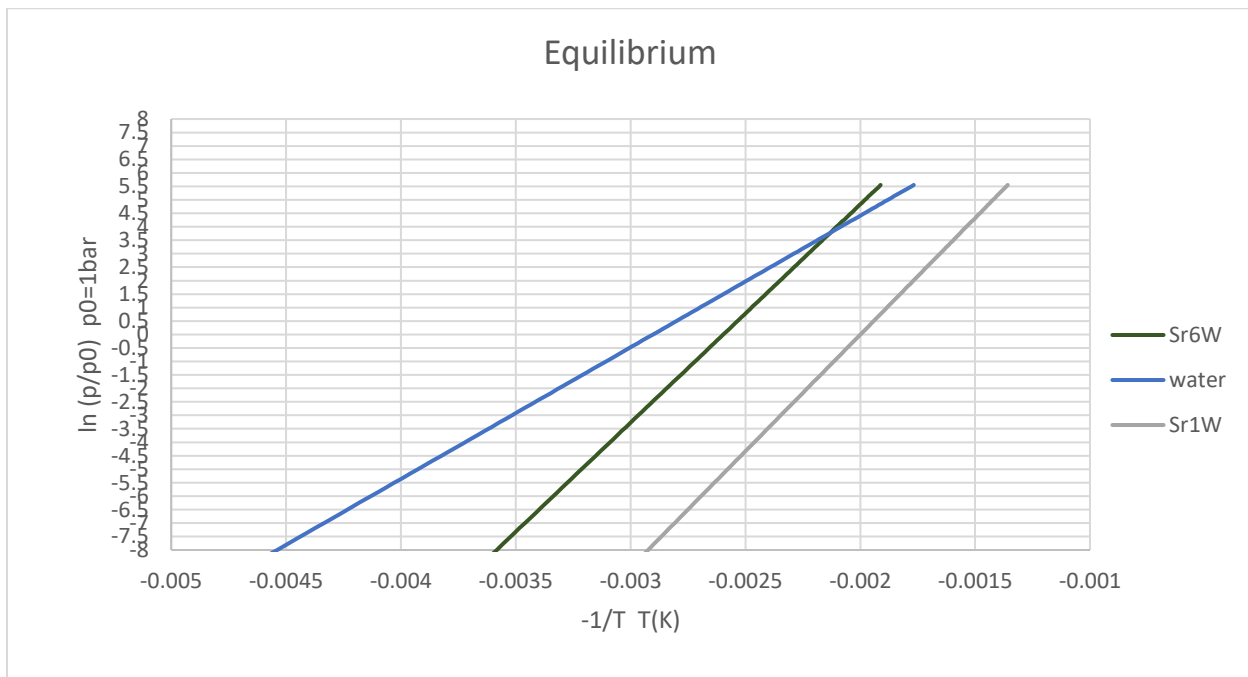
Ο προεκθετικός συντελεστής A βρέθηκε ίσος με $A=1,63 \cdot 10^4$ και η ενέργεια ενεργοποίησης είναι $E_a=56600 \text{ J/mol}$. Για σωματίδια διαμέτρου $5 \mu\text{m}$ και $\alpha \leq 0,6$ μπορεί να αμεληθεί η επίδραση της διασωματιδιακής διάχυσης. Το μοντέλο για τον ρυθμό ενυδάτωσης του $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ είναι ακριβές με την προϋπόθεση ότι η επίδραση της αντίστασης κατά τη μεταφορά μάζας και θερμότητας είναι ελάχιστη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΤΛΙΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΜΕ SrBr₂

3.1 Θερμοδυναμική ανάλυση αντλίας θερμότητας – Βασικό σενάριο

Όπως περιγράφηκε και στο κεφάλαιο 1 μία χημική αντλία θερμότητας διαθέτει δύο τύπους λειτουργίας, heat pump mode και heat transformer mode. Το κεφάλαιο αυτό επικεντρώνεται στην λειτουργία ως heat transformer mode και στην δυνατότητα αναβάθμισης θερμότητας με τη χρήση της χημικής αντλίας.

Πρώτο βήμα για την θερμοδυναμική ανάλυση αποτελεί ο προσδιορισμός της εξίσωσης ισορροπίας για την αντίδραση αφυδάτωσης-ενυδάτωσης του υλικού ώστε να προσδιορίζονται οι πιέσεις και οι θερμοκρασίες στις οποίες θα λειτουργήσει η αντλία. Οι καμπύλες ισορροπίας προκύπτουν από τις εξισώσεις 2.12 και 2.13 για την αντίδραση $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και τις εξισώσεις 2.18 και 2.19 για την αντίδραση $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SrBr}_2$. Απαραίτητη επίσης είναι η γνώση της χημικής κινητικής της αντίδρασης η οποία περιγράφεται στο κεφάλαιο 2.5



Εικόνα 3. 1 P-T ισορροπία για $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2O and $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ με βάση την εξίσωση Clausius-Clapeyron

3.1.1 Περιγραφή θερμοδυναμικού κύκλου αναβάθμισης θερμότητας

Το βασικό σενάριο θερμικής αναβάθμισης περιλαμβάνει 2 επίπεδα πίεσης (P_{high} , P_{low}) και τέσσερα επίπεδα θερμοκρασιών (T_{high} , $T_{\text{low-val}}$, T_{waste} , T_{ambient}).

Στάδιο φόρτισης

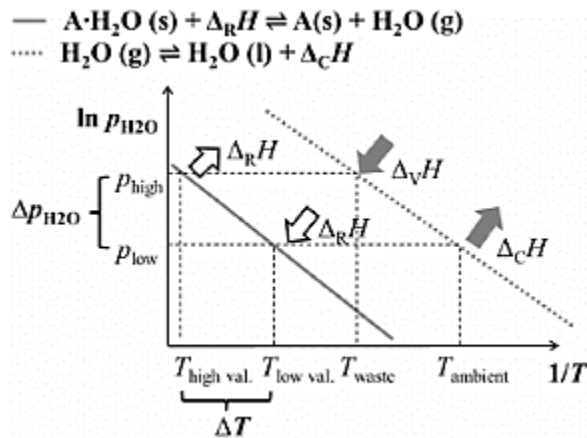
1^ο Βήμα. Παροχή θερμότητας από εξωτερική πηγή (ηλιακή ενέργεια, απορριπτόμενη θερμότητα) για την πραγματοποίηση της ενδόθερμης αντίδρασης αφυδάτωσης σε πίεση P_{low} και θερμοκρασία $T_{\text{low-val}}$. Παραγωγή υδρατμού και στερεού άλατος σε πίεση και θερμοκρασία P_{low} , $T_{\text{low-val}}$.

2^ο Βήμα. Ο υδρατμός συμπυκνώνεται στον συμπυκνωτή μέχρι P_{low} , $T_{ambient}$. Τα προϊόντα της ενδόθερμης αντίδρασης αποθηκεύονται ώσπου να χρησιμοποιηθούν στην διαδικασία αποφόρτισης.

Στάδιο αποφόρτισης

3^ο Βήμα. Το νερό που έχει παραχθεί στον συμπυκνωτή θερμαίνεται ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία από την θερμοκρασία συμπύκνωσης σε υψηλότερη θερμοκρασία ατμοποίησης και πίεση P_{high} , T_{waste} και να ατμοποιηθεί.

4^οΒήμα Εξώθερμη αντίδραση με το στερεό άλας το οποίο και αυτο θα πρέπει να βρίσκεται σε κατάλληλη πίεση και θερμοκρασία. Απελευθέρωση θερμότητας σε θερμοκρασία T_{high} . Η θερμοκρασία T_{high} δεν πρέπει να ξεπερνά το σημείο τήξης του ένυδρου άλατος. Το παραγόμενο άλας θα πρέπει να επιστρέψει στην αρχική κατάσταση για επανάληψη του κύκλου.



Εικόνα 3. 2 Θερμική αναβάθμιση της θερμότητας διεργασίας υψηλής θερμοκρασίας ($T_{low\ val.}$ to $T_{high\ val.}$) που προκαλείται από την απορριπτόμενη θερμότητα χαμηλής θερμοκρασίας [87]

3.1.2 Συνθήκες και παραδοχές

Το σύστημα αποτελείται από έναν αντιδραστήρα, έναν ατμοποιητή τα οποία συνδέονται κατάλληλα μεταξύ τους (σωλήνες, βαλβίδες κλπ.) Η θερμότητα και η ψύξη που απαιτείται για κάθε στάδιο παρέχονται στο σύστημα μέσω ενός ρευστού (π.χ νερό, αέρας) που μεταφέρει θερμότητα και το οποίο είναι αποθηκευμένο σε δύο δεξαμενές, μία θερμή (υψηλή θερμοκρασία) και μία ψυχρή (χαμηλή θερμοκρασία).

Ο αντιδραστήρας υποτίθεται ότι είναι η ενισχυμένη μονάδα που σχεδιάστηκε από τους Stengler et al [88],[97] ο οποίος έχει ανώτερες ικανότητες μεταφοράς θερμότητας και μάζας με βελτιστοποίηση της δομής και η αναλογία του όγκου των πτερυγίων από αλουμίνιο είναι περίπου 17%. Το σύστημα λειτουργεί υπό συνθήκες σταθερής κατάστασης και υιοθετούνται οι εξής παραδοχές:

- (1) Η κατανομή θερμοκρασίας μέσα στα εξαρτήματα είναι ομοιόμορφη και η πτώση πίεσης και η απώλεια θερμότητας μέσω των σωληνώσεων, των εξαρτημάτων και των αντιδρώντων αλάτων είναι αμελητέα.

- (2) Οι θερμοδυναμικές και φυσικές ιδιότητες των αντιδρώντων αλάτων είναι σταθερές κατά τη διάρκεια του κύκλου
- (3) Η ισχύς που καταναλώνεται για την μεταφορά του ρευστού των δεξαμενών αμελείται.
- (4) Η ειδική μεταφορά θερμότητας και διεργασίας μάζας στα συστατικά παραλείπεται και δεν λαμβάνεται υπόψη η υγροποίηση και η συσσωμάτωση του αλατιού.
- (5) Αγνοείται η θερμότητα που καταναλώνεται από το υλικό του αντιδραστήρα

3.1.3 Υπολογισμοί

Η θερμότητα που απαιτείται για τον αντιδραστήρα είναι (Εξίσωση 3.1):

$$Q_{in,R} = m_{s1} * a * \Delta H_r + c_{p,s1} * m_{s1} (T_{low,val} - T_{ambient}) \quad (3.1)$$

όπου οι δύο όροι στο δεξί μέρος της εξίσωσης εκφράζουν την θερμότητα της αντίδρασης αφυδάτωσης και την αισθητή θερμότητα του αντιδρώντος άλατος (θερμαίνονται από θερμοκρασία περιβάλλοντος $T_{ambient}$ στην οποία βρίσκονται αρχικά ως τη θερμοκρασία αφυδάτωσης $T_{low-val}$). m και a είναι η μάζα και ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης, c_p η ειδική θερμοχωρητικότητα ($\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$), ΔH_r η ενθαλπία της αντίδρασης και ο δείκτης s_1 αντιστοιχεί στο ενυδατωμένο άλας.

Η θερμότητα που απαιτείται για την θέρμανση του νερού από $T_{ambient}$ ως θερμοκρασία ατμοποίησης T_{waste} υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$Q_{sen,w} = c_{p,w} * a * m_w * (T_{waste} - T_{ambient}) \quad (3.2)$$

όπου m_w η μάζα του υδρατμού που παράγεται κατά την αφυδάτωση του άλατος και ισούται με το κρυσταλλικό νερό που περιέχεται στο ένυδρο άλας και υπολογίζεται από την σχέση:

$$m_w = m_{s1} * \frac{M_w}{M_{s1}} \quad (3.3)$$

όπου M_w και M_{s1} τα μοριακά βάρη του νερού και του ένυδρου άλατος.

Η θερμότητα που απαιτείται για την ατμοποίηση του νερού ισούται με:

$$Q_{evap} = a * m_w * \Delta H_{vap} \quad (3.4)$$

όπου ΔH_{vap} η λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης που αντιστοιχεί στην θερμοκρασία T_{waste} .

Η ωφέλιμη θερμότητα που απελευθερώνεται από τον αντιδραστήρα κατά την εξώθερμη αντίδραση υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$Q_{\omega\phi} = m_{s1} * a * \Delta H_r - c_{p,s0} * m_{s0} * (T_{high} - T_{ambient}) - c_{p,v} * m_v * a * (T_{high} - T_{waste}) \quad (3.5)$$

όπου ο πρώτος όρος στο δεξί μέρος της εξίσωσης εκφράζει την θερμότητα της αντίδρασης ενυδάτωσης, ο δεύτερος όρος εκφράζει την αισθητή θερμότητα για να θερμανθεί το αφυδατωμένο άλας (δείκτης s_0) σε θερμοκρασία T_{high} και ο τρίτος όρος εκφράζει την αισθητή θέρμανση του υδρατμού σε θερμοκρασία T_{high} .

Ο θερμοδυναμικός βαθμός COP υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$COP = \frac{Q_{\omega\phi}}{(Q_{in,R} + Q_{sen,w} + Q_{evap} + Q_{sen,R})} \quad (3.6)$$

Ο εξεργητικός βαθμός απόδοσης υπολογίζεται:

$$\eta_{ex} = \frac{Q_{\omega\phi} * \left(1 - \frac{T_{ambient}}{T_{high}}\right)}{Q_{in,R} * \left(1 - \frac{T_{ambient}}{T_{low,val}}\right) + (Q_{sen,w} + Q_{evap}) * \left(1 - \frac{T_{ambient}}{T_{waste}}\right) + Q_{sen,R} * \left(1 - \frac{T_{ambient}}{T_{high}}\right)} \quad (3.7)$$

Ο όρος $Q_{sens,R}$ αναφέρεται στην αισθητή θερμότητα που απαιτείται από τον αντιδραστήρα και υπολογίζεται από την σχέση:

$$Q_{sens,R} = c_{p,s0} * m_{s0} * (T_{high} - T_{ambient}) + c_{p,v} * m_v * a * (T_{high} - T_{waste}) \quad (3.8)$$

3.2 Σενάριο B: Χρήση συμπιεστή για περαιτέρω αύξηση της θερμότητας που απελευθερώνεται

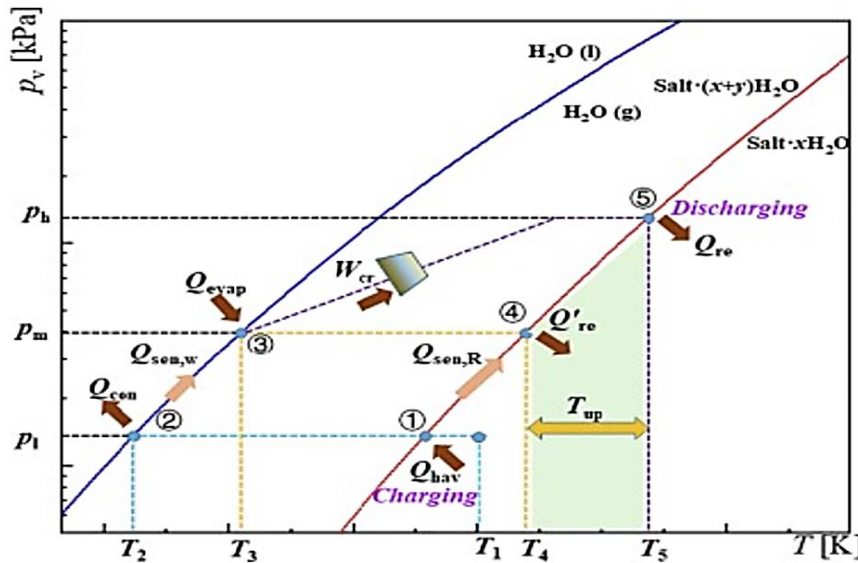
3.2.1 Περιγραφή θερμοδυναμικού κύκλου

Το σενάριο αυτό αποτελεί μία προέκταση του βασικού σεναρίου A. Στην περίπτωση αυτή στο στάδιο της αποφόρτισης ο υδρατμός πριν οδηγηθεί στον αντιδραστήρα για την εξώθερμη αντίδραση εισάγεται σε ένα συμπιεστή όπου και αυξάνεται σε ένα υψηλότερο επίπεδο πίεσης (p_{highB}) και θερμοκρασίας (T_{highB}).

3.2.2 Συνθήκες και παραδοχές

Ισχύουν οι συνθήκες και οι παραδοχές του σεναρίου A με την εξής προσθήκη

- (6) Ο ισεντροπικός βαθμός του συμπιεστή είναι 0,8 και δεν εισάγεται υγρό σε αυτόν



Εικόνα 3. 3 p-T διάγραμμα του υποβοηθούμενου από συμπιεστή THT σύστημα για αναβάθμιση θερμότητας ($T1=T_{low,val}$ $T2=T_{ambient}$ $T3=T_{waste}$ $T4=T_{high}$ $T5=T_{highB}$, $p_m=p_{high}$, $p_h=p_{highB}$) [98]

3.2.3 Υπολογισμοί

Οι θερμότητες $Q_{in,R}$, $Q_{sens,w}$ και $Q_{evap,w}$ υπολογίζονται όπως από τις εξισώσεις (3.1)-(3.4).

Το έργο του συμπιεστή δίνεται από την σχέση:

$$W_c = a * m_v * \frac{R}{M_v} * T_{waste} * \frac{\gamma}{\gamma - 1} * \left(\pi_c^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) / \eta_{is,C} \quad (3.9)$$

όπου m_v η μάζα του υδρατμού, M_v το μοριακό βάρος του υδρατμού, $\gamma=1,33$ η αδιαβατική σταθερά, π_c ο λόγος συμπίεσης και $\eta_{is,C}$ ο ισεντροπικός βαθμός του συμπιεστή.

Ο λόγος συμπίεσης υπολογίζεται από την σχέση: $\pi_c = \frac{p_{highB}}{p_{high}}$ (3.10)

Η εξίσωση (3.5) για τον υπολογισμό της ωφέλιμης θερμότητας τροποποιείται ως εξής:

$$Q_{\omega\phi} = m_{s1} * a * \Delta H_r - c_{p,s0} * m_{s0} * (T_{highB} - T_{ambient}) - c_{p,v} * m_v * a * (T_{highB} - T_{out,C}) \quad (3.11)$$

Η θερμοκρασία $T_{out,C}$ είναι η θερμοκρασία του υδρατμού μετά την συμπίεση και υπολογίζεται:

$$T_{out,C} = T_{waste} + \frac{T_{waste} * \pi_c^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - T_{waste}}{\eta_{is}} \quad (3.12)$$

Οι σχέσεις (3.6) και (3.7) για τον βαθμό COP και τον εξεργετικό βαθμό απόδοσης τροποποιούνται:

$$COP = \frac{Q_{\omega\phi}}{(Q_{in,R} + Q_{sen,w} + Q_{evap} + Q_{sen,R} + W_c)} \quad (3.13)$$

η_{ex}

$$= \frac{Q_{\omega\phi} * \left(1 - \frac{T_{ambient}}{T_{highB}} \right)}{Q_{in,R} * \left(1 - \frac{T_{ambient}}{T_{low,val}} \right) + (Q_{sen,w} + Q_{evap}) * \left(1 - \frac{T_{ambient}}{T_{waste}} \right) + Q_{sen,R} * \left(1 - \frac{T_{ambient}}{T_{highB}} \right) + W_c} \quad (3.14)$$

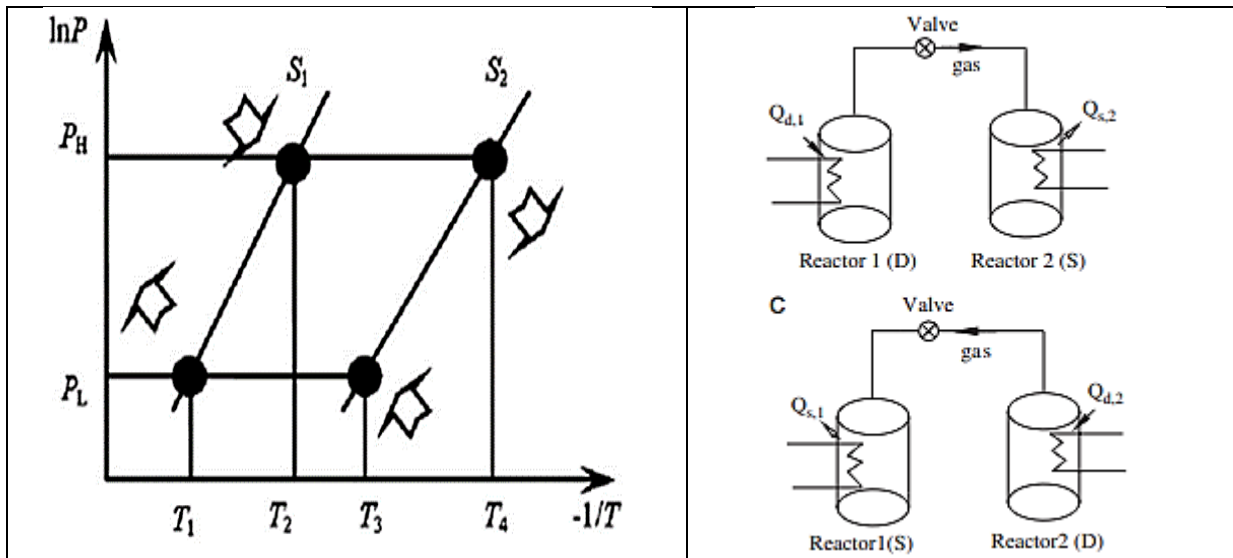
Ακόμα εισάγεται ένας ακόμα βαθμός απόδοσης, ο ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης ο οποίος υπολογίζεται από την σχέση: $COP_{el} = \frac{Q_{re}}{W_c}$ (3.15)

3.3 Σενάριο Γ : Χρήση δύο αλάτων

3.3.1 Περιγραφή θερμοδυναμικού κύκλου

Ο θερμοδυναμικός κύκλος του σεναρίου Γ αναπαρίσταται στην εικόνα (Εικόνα 3.4). Το σύστημα δύο αλάτων (μονοβάθμιο σύστημα) αποτελείται από δύο αντιδραστήρες οι οποίοι συνδέονται κατάλληλα μεταξύ τους ώστε να επιτυγχάνεται η απαραίτητη μεταφορά του υδρατμού. Για την επίτευξη αναβάθμισης θερμότητας κατά το στάδιο της φόρτισης θερμότητα παρέχεται στο άλας υψηλής θερμοκρασίας ($SrBr_2 \cdot 1H_2O$) ώστε να θερμανθεί από θερμοκρασία περιβάλλοντος $T_{ambient}=T_1$ μέχρι την θερμοκρασία της ενδόθερμης αντίδρασης $T_3=T_{low,val}$ σε χαμηλή πίεση p_{low} . Ο υδρατμός που παράγεται από την αντίδραση αυτή οδηγείται κατάλληλα στον αντιδραστήρα του άλατος χαμηλής θερμοκρασίας ($SrBr_2 \cdot 6H_2O$) όπου πραγματοποιείται η εξώθερμη αντίδραση σε

χαμηλή θερμοκρασία $T_1=T_{\text{ambient}}$ απελευθερώνοντας θερμότητα η οποία αποθηκεύεται. Για το στάδιο της αποφόρτισης το άλας χαμηλής θερμοκρασίας $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ που παράχθηκε από την εξώθερμη αντίδραση θερμαίνεται μέχρι υψηλή πίεση p_{high} και θερμοκρασία $T_3=T_{\text{waste}}$ όπου πραγματοποιείται η ενδόθερμη αντίδραση διάσπασης. Ο υδρατμός που παράγεται οδηγείται στον αντιδραστήρα άλατος υψηλής θερμοκρασίας και αντιδρά με το άλας που παράχθηκε από την ενδόθερμη αντίδραση αφού έρθουν στις κατάλληλες συνθήκες ($p_{\text{high}}, T_{\text{high}}=T_4$). Η αντίδραση είναι εξώθερμη απελευθερώνοντας θερμότητα υψηλής θερμοκρασίας.



Εικόνα 3. 4 Η αρχή του μετασχηματιστή θερμότητας αντίδρασης στερεού αερίου: σύστημα μονοβάθμιο [99]

3.3.2 Συνθήκες και παραδοχές

Το σύστημα αποτελείται από δύο αντιδραστήρες οι οποίοι είναι κατάλληλα συνδεδεμένοι μεταξύ τους όπως απεικονίζεται στην εικόνα (Εικόνα 3.4). Οι αντιδραστήρες είναι ίδιοι με τους αντιδραστήρες του σεναρίου Α και Β και ισχύουν οι προϋποθέσεις του σεναρίου Α.

3.3.3 Υπολογισμοί.

Αντίστοιχα με το σενάριο Α η θερμότητα που καταναλώνεται από τον αντιδραστήρα R1 άλατος υψηλής θερμοκρασίας υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$Q_{in,R1} = m_{s1HT} * \alpha_1 * \Delta H_{r1} + c_{p,s1HT} * m_{s1HT} * (T_{low,val} - T_{ambient}) \quad (3.16)$$

όπου οι δύο όροι στο δεξί μέρος της εξίσωσης εκφράζουν την θερμότητα της ενδόθερμης αντίδρασης αφυδάτωσης στον αντιδραστήρα R1 και την αισθητή θερμότητα του αντιδρώντος άλατος (θερμαίνονται από θερμοκρασία περιβάλλοντος T_{ambient} στην οποία βρίσκονται αρχικά ως τη θερμοκρασία αφυδάτωσης $T_{\text{low-val}}$). m και α είναι η μάζα και ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης, c_p η ειδική θερμοχωρητικότητα ($\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$), ΔH_{r1} η ενθαλπία της αντίδρασης και ο δείκτης s_{1HT} αντιστοιχεί στο ενυδατωμένο άλας υψηλής θερμοκρασίας HT.

Η μέγιστη ποσότητα υδρατμού που μπορεί από την αντίδραση αφυδάτωσης στον αντιδραστήρα R1 ισούται με το κρυσταλλικό νερό που περιέχεται στο υψηλής θερμοκρασίας άλας m_w το οποίο υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$m_w = m_{s1HT} * \frac{M_w}{M_{s1HT}} \quad (3.17)$$

όπου M_w και M_{s1HT} τα μοριακά βάρη του νερού και του ένυδρου άλατος υψηλής θερμοκρασίας

Η ποσότητα υδρατμού που παράγεται υπολογίζεται από την εξίσωση: $m_{v1} = a_1 * m_w$ (3.18).

Η θερμότητα που καταναλώνεται για την ενδόθερμη αντίδραση στον αντιδραστήρα R2 άλατος χαμηλής θερμοκρασίας υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$Q_{in,R2} = m_{s1LT} * a_2 * \Delta H_{r2} + c_{p,s1LT} * m_{s1LT} * (T_{waste} - T_{ambient}) \quad (3.19)$$

όπου οι δύο όροι στο δεξί μέρος της εξίσωσης εκφράζουν την θερμότητα της ενδόθερμης αντίδρασης αφυδάτωσης στον αντιδραστήρα R2 και την αισθητή θερμότητα του αντιδρώντος άλατος (θερμαίνονται από θερμοκρασία περιβάλλοντος $T_{ambient}$ στην οποία βρίσκονται αρχικά ως τη θερμοκρασία αφυδάτωσης T_{waste}). m και a είναι η μάζα και ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης, c_p η ειδική θερμοχωρητικότητα (kJ/(kg*K)), ΔH_{r2} η ενθαλπία της αντίδρασης και ο δείκτης s_{1LT} αντιστοιχεί στο ενυδατωμένο άλας χαμηλής θερμοκρασίας LT.

Η μάζα του άλατος χαμηλής θερμοκρασίας που θα αντιδράσει στον αντιδραστήρα R2 εξαρτάται από την διαθέσιμη ποσότητα υδρατμού που παράγεται από την ενδόθερμη αντίδραση στον αντιδραστήρα R1 και υπολογίζεται από την σχέση:

$$m_{s1LT} = m_{v1} * \frac{M_{s1LT}}{M_w} = a_1 * m_w * \frac{M_{s1LT}}{M_w} = a_1 * m_{s1HT} * \frac{M_w}{M_{s1HT}} * \frac{M_{s1LT}}{M_w}$$

$$m_{s1LT} = a_1 * m_{s1HT} * \frac{M_{s1LT}}{M_{s1HT}} \quad (3.20)$$

όπου M_{s1LT} το μοριακό βάρος του ένυδρου άλατος χαμηλής θερμοκρασίας.

Ο υδρατμός που παράγεται από την ενδόθερμη αντίδραση στον αντιδραστήρα R2 και στη συνέχεια χρησιμοποιείται στην εξώθερμη αντίδραση στον αντιδραστήρα R1 δίνεται από την σχέση:

$$m_{v2} = a_2 * m_{s1LT} * \frac{M_w}{M_{s1LT}} = a_2 * a_1 * m_{s1HT} * \frac{M_{s1LT}}{M_{s1HT}} * \frac{M_w}{M_{s1LT}}$$

$$m_{v2} = a_2 * a_1 * m_{s1HT} * \frac{M_w}{M_{s1HT}} \quad (3.21)$$

Για ευκολία των υπολογισμών διατήρησης μάζας θα θεωρηθεί ότι η ενδόθερμη αντίδραση του άλατος χαμηλής θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα R2 είναι ιδανική και πραγματοποιείται στο 100% και επομένως $a_2=1$.

Η ωφέλιμη θερμότητα που απελευθερώνεται από τον αντιδραστήρα R1 κατά την εξώθερμη αντίδραση υπολογίζεται από την σχέση:

$$Q_{\omega\phi} = m_{s1HT} * a_1 * a_2 * \Delta H_{r1} - c_{p,s0HT} * m_{s0HT} * (T_{high} - T_{ambient}) - c_{p,v} * m_{v2} * (T_{high} - T_{waste}) \quad (3.22)$$

όπου ο πρώτος όρος στο δεξί μέρος της εξίσωσης εκφράζει την θερμότητα της αντίδρασης ενυδάτωσης, ο δεύτερος όρος εκφράζει την αισθητή θερμότητα για να θερμανθεί το αφυδατωμένο άλας (δείκτης s0) σε θερμοκρασία T_{high} και ο τρίτος όρος εκφράζει την αισθητή θέρμανση του υδρατμού σε θερμοκρασία T_{high} .

Ο όρος $Q_{sens,R1}$ αναφέρεται στην αισθητή θερμότητα που απαιτείται από τον αντιδραστήρα και υπολογίζεται από την σχέση:

$$Q_{sens,R1} = c_{p,s0HT} * m_{s0HT} * (T_{high} - T_{ambient}) + c_{p,v} * m_{v2} * (T_{high} - T_{waste}) \quad (3.23)$$

Ο θερμικός βαθμός απόδοσης υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$COP_{th} = \frac{Q_{\omega\phi}}{Q_{in,R1} + Q_{in,R2} + Q_{sens,R1}} \quad (3.24)$$

Ο εξεργετικός βαθμός απόδοσης δίνεται από την σχέση:

$$\eta_{ex} = \frac{Q_{\omega\phi} * \left(1 - \frac{T_{ambient}}{T_{high}}\right)}{Q_{in,R1} * \left(1 - \frac{T_{ambient}}{T_{low,val}}\right) + Q_{in,R2} * \left(1 - \frac{T_{ambient}}{T_{waste}}\right) + Q_{sens,R1} * \left(1 - \frac{T_{ambient}}{T_{high}}\right)} \quad (3.25)$$

3.4 Δημιουργία μοντέλου ASPEN

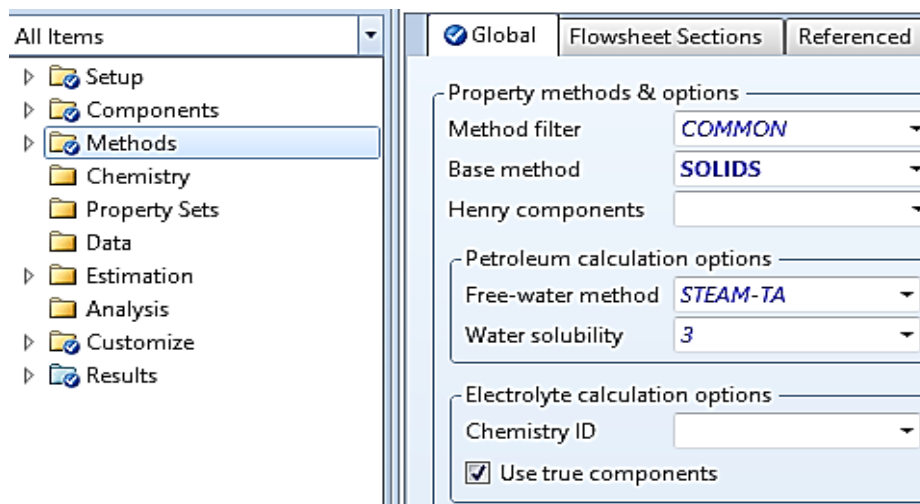
Στο υποκεφάλαιο αυτό περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθείται ώστε να δημιουργηθεί το μοντέλο ASPEN το οποίο χρησιμοποιείται για την προσομοίωση των θερμοχημικών συστημάτων που περιγράφονται στα παραπάνω σενάρια.

Component ID	Type	Component name	Alias
SRBR6W	Solid	SRBR2*6H2O	SRBR2*6W
SRBR1W	Solid	SRBR2*H2O	SRBR2*W
SRBR2	Solid	STRONTIUM-BROMIDE	SRBR2
H2O	Conventional	WATER	H2O

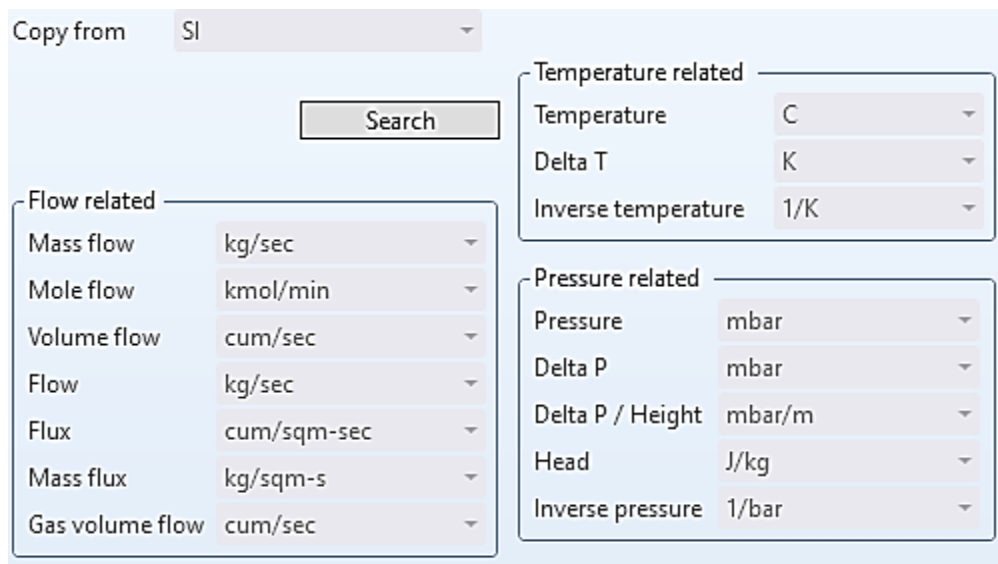
Εικόνα 3. 5 Επιλογή των συστατικών της προσομοίωσης

Το πρώτο βήμα για κάθε σενάριο είναι η επιλογή των υλικών που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση (Εικόνα 3.5). Τα υλικά αυτά είναι τα ένυδρα άλατα $SrBr_2 \cdot 6H_2O$, $SrBr_2 \cdot 1H_2O$, το άλας $SrBr_2$ και το νερό H_2O . Τα άλατα θα πρέπει να κατηγοριοποιηθούν ως στερεά Solid. Στη

συνέχεια ακολουθεί η επιλογή της μεθόδου μέσω της οποίας προσδιορίζονται οι ιδιότητες των υλικών. Επιλέγεται η μέθοδος SOLIDS (Εικόνα 3.6). Επειδή οι μονάδες των συστημάτων που περιέχονται στο ASPEN δεν είναι ικανοποιητικές για την προσομοίωση δημιουργείται ένα νέο σύστημα μονάδων (Εικόνα 3.7-3.9). Οι κυριότερες διαφορές με το σύστημα SI αφορούν την θερμοκρασία με μονάδα °C αντί για K, την πίεση με mbar αντί για Pa, την ροή των moles με kmol/min, την ενέργεια σε kJ και την ισχύ σε kW. Στη συνέχεια ακολουθεί η δημιουργία της προσομοίωσης (μετάβαση στο Simulation Plane). Πρώτο βήμα αποτελεί η αλλαγή του Stream Class από CONVEN σε MIXCSLD ώστε να μπορούν να συμπεριληφθούν οι στερεές ουσίες. Η κατηγορία MIXCSLD είναι κατάλληλη για προσομοίωση με κοινές στερεές ουσίες για τις οποίες δεν είναι γνωστή η PSD (Particle Size Distribution).



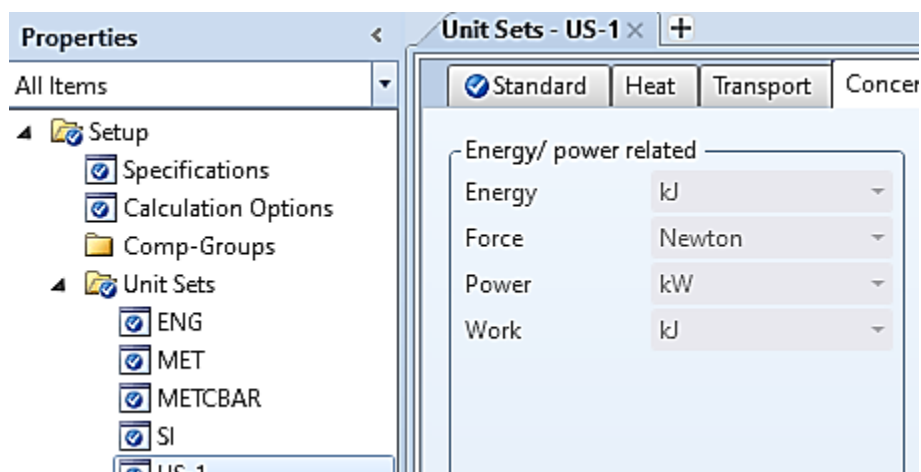
Εικόνα 3. 6 Επιλογή της μεθόδου της προσομοίωσης



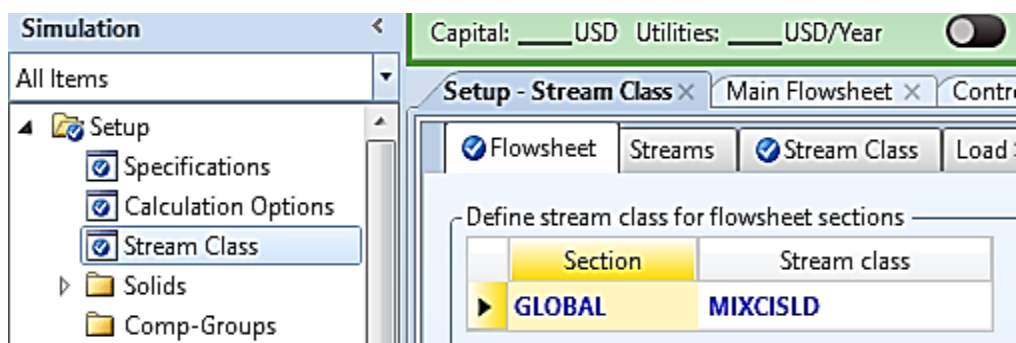
Εικόνα 3. 7 Σύστημα μονάδων Standard

Enthalpy related		Heat related	
Enthalpy	J/kmol	Heat	kJ
Enthalpy flow	kW	Heat flux	kW/m
Mass enthalpy	kJ/kg	Heat trans. coef.	kW/sqm-K
Mole enthalpy	kJ/kmol	Inverse heat transfer	sqm-K/kW
Volume enthalpy	kJ/cum	UA	kJ/sec-K
Heat capacity related		Entropy related	
Mass heat capacity	kJ/kg-K	Entropy	kJ/kmol-K
Mole heat capacity	kJ/kmol-K	Mass entropy	kJ/kg-K
Volume heat capacity	kJ/cum-K	Mole entropy	kJ/kmol-K

Εικόνα 3. 8 Σύστημα μονάδων Heat

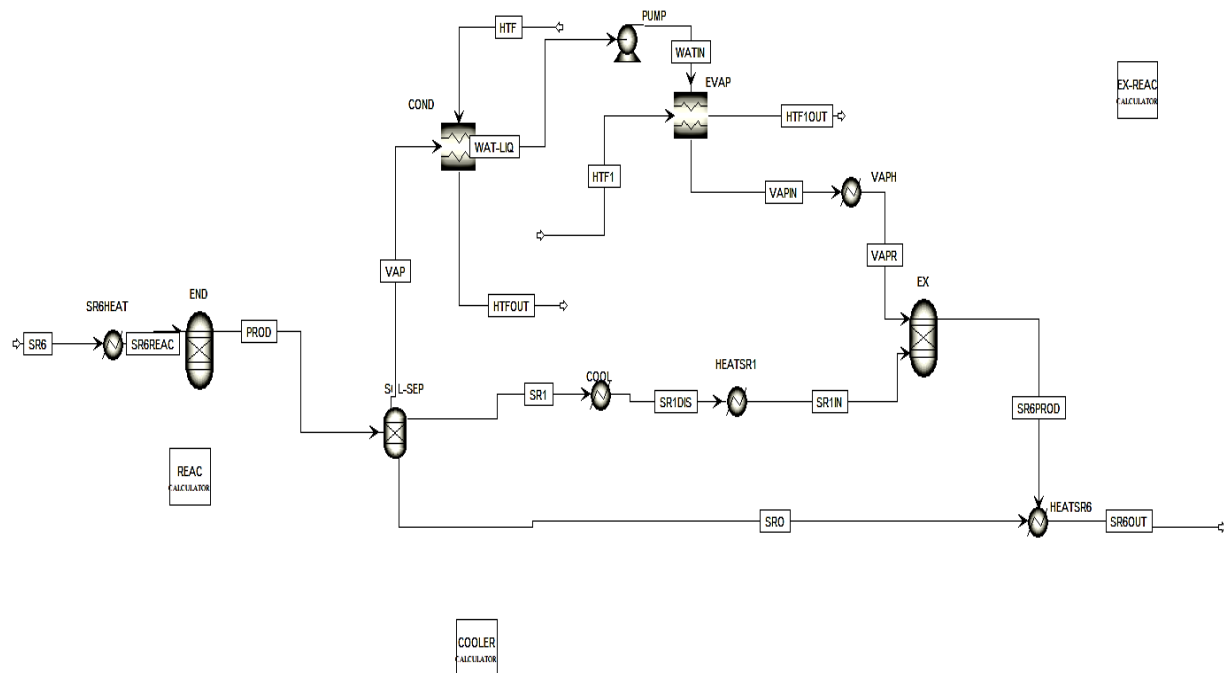


Εικόνα 3. 9 Σύστημα μονάδων Concentration



Εικόνα 3. 10 Αλλαγή του Stream Class

3.4.1 Σενάριο A



Εικόνα 3.11 Μοντέλο Aspen για το βασικό σενάριο A

Το μοντέλο που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση του βασικού σεναρίου A παρουσιάζεται στην παραπάνω εικόνα (Εικόνα 3.11). Αποτελείται από δύο αντιδραστήρες τύπου Rgibbs (END και EX), ένα διαχωριστή (separator) τύπου Sep, δύο εναλλάκτες θερμότητας τύπου MheatX (COND και EVAP), 5 εναλλάκτες θερμότητας τύπου Heater και μία αντλία. Η ροή που ακολουθείται από το σύστημα περιγράφεται ως εξής: Το ένυδρο άλας ($\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) σε συνθήκες χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας εισέρχεται στον πρώτο εναλλάκτη θερμότητας τύπου Heater όπου θερμαίνεται μέχρι την θερμοκρασία της ενδόθερμης αντίδρασης και στην συνέχεια οδηγείται στον αντιδραστήρα όπου πραγματοποιείται η ενδόθερμη αντίδραση. Τα προϊόντα της ενδόθερμης αντίδρασης διαχωρίζονται σε υδρατμό και άλατα από τον διαχωριστή. Ο υδρατμός συμπυκνώνεται στον συμπυκνωτή COND όπου και αποθηκεύεται η θερμότητα. Τα άλατα επίσης οδηγούνται σε αντίστοιχους εναλλάκτες (Heaters) όπου ψύχονται μέχρι χαμηλή θερμοκρασία ολοκληρώνοντας με αυτόν τον τρόπο το στάδιο της φόρτισης. Στην πραγματικό μοντέλο η θέρμανση του ένυδρου άλατος, ο διαχωρισμός των προϊόντων και η ψύξη των στερεών προϊόντων λαμβάνουν χώρα μέσα στον αντιδραστήρα στον οποίο προσδίδεται η θερμότητα για την ενδόθερμη αντίδραση και από τον οποίο διαφεύγει ο υδρατμός και οδηγείται στον συμπυκνωτή. Οι κατάλληλες θερμοκρασίες και πιέσεις καθορίζονται κατάλληλα με την χρήση calculators, έναν για την ενδόθερμη αντίδραση (REAC) και έναν για την ψύξη (COOLER). Για το στάδιο της αποφόρτισης και της αναβάθμισης θερμότητας το συμπυκνωμένο νερό οδηγείται στην αντλία όπου η πίεση του αυξάνεται και στη συνέχεια στον ατμοποιητή (EVAP) όπου και ατμοποιείται. Στη συνέχεια οδηγείται σε έναν εναλλάκτη τύπου Heater όπου θερμαίνεται περαιτέρω μέχρι να αποκτήσει θερμοκρασία κατάλληλη για την εξώθερμη αντίδραση. Σε εναλλάκτη τύπου Heater οδηγείται και το άνυδρο άλας ($\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ή SrBr_2) ώστε να αποκτήσει την απαραίτητη θερμοκρασία και πίεση. Υπό πραγματικές συνθήκες οι διεργασίες που

περιγράφονται από τους εναλλάκτες τύπου Heater πραγματοποιούνται μέσα στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια ο υδρατμός και το άνυδρο άλας οδηγούνται στον εξώθερμο αντιδραστήρα όπου πραγματοποιείται η αντίδραση και απελευθερώνεται θερμότητα. Το προϊόν που προκύπτει ψύχεται μέχρι τις αρχικές συνθήκες έτοιμο για επανάληψη του κύκλου. Οι κατάλληλες πιέσεις και θερμοκρασίες καθορίζονται από calculator (EX-REAC). Είναι προφανές ότι για τον πλήρη προσδιορισμό του μοντέλου είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί:

- a) Η ποσότητα του αντιδρώντος ένυδρου άλατος. Θεωρείται ότι εισέρχεται στο σύστημα 1kmol/min ένυδρου άλατος. Εισάγεται στη αρχική ροή (Stream Sr6-**Εικόνα 3.11, Εικόνα 3.12-3.13**). Η ποσότητα αυτή επιλέχθηκε για να είναι πιο εύκολος ο προσδιορισμός του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης στον ενδόθερμο αντιδραστήρα στον οποίο μπορεί να προσδιοριστεί η ποσότητα των προϊόντων σε kmol/min.
- b) Οι συνθήκες της ενδόθερμης αντίδρασης (πίεση p_{low} , θερμοκρασία $T_{low, val}$ και βαθμός μετατροπής της αντίδρασης- Reactor END-**Εικόνα 3.11, Εικόνα 3.14-3.18**) Επιλέγεται Restricted Equilibrium-specify temperature approach or reaction extent ως επιλογή υπολογισμού ώστε να συμπεριληφθεί ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης. Επίσης προσδιορίζονται τα προϊόντα της αντίδρασης
- c) Ο διαχωρισμός των προϊόντων της ενδόθερμης αντίδρασης στον Sep. (**Εικόνα 3.19-3.20**). Προσδιορίζονται μία φορά και δεν μεταβάλλονται.
- d) Οι συνθήκες της εξώθερμης αντίδρασης (πίεση p_{high} , θερμοκρασία $T_{high, val}$). Η αντίδραση θεωρείται ότι πραγματοποιείται στο 100% (Reactor EX-**Εικόνα 3.11, Εικόνα 3.21**) Τα προϊόντα της προσδιορίζονται όπως και στον ενδόθερμο αντιδραστήρα (**Εικόνα 3.15-3.16**)
- e) Οι συνθήκες του ρευστού μεταφοράς θερμότητας που εισέρχονται στους εναλλάκτες COND και EVAP (**Εικόνα 3.11**). Θα πρέπει στον συμπυκνωτή η θερμοκρασία του HTFOUT να μην ξεπερνά την θερμοκρασία του WAT-LIQ και στον ατμοποιητή η θερμοκρασία του HTF1OUT να είναι μεγαλύτερη του VAPIN. Για την περίπτωση του $SrBr_2 \cdot 6H_2O$ στον συμπυκνωτή επιλέγεται νερό πίεσης 1atm, θερμοκρασίας 1°C και μάζας 200kg/sec θεωρώντας ότι η ελάχιστη θερμοκρασία του συστήματος είναι 5°C (**Εικόνα 3.23**). Για τον ατμοποιητή επιλέγεται νερό θερμοκρασίας 60°C, πίεσης 1atm και μάζας 100kg/sec (**Εικόνα 3.26**) καθώς η μέγιστη θερμοκρασία ατμοποίησης $T_{waste}=49^\circ C$. Για την περίπτωση του $SrBr_2 \cdot 1H_2O$ επιλέγεται για τον συμπυκνωτή νερό πίεσης 1atm θερμοκρασίας 0°C και μάζας 100kg/s (**Εικόνα 3.24**). Για τον ατμοποιητή επιλέγεται υδρατμός μάζας 100kg/s πίεσης 1atm και θερμοκρασίας 150°C (**Εικόνα 3.27**). Στους εναλλάκτες COND και EVAP η πίεση παραμένει σταθερή και ως έξοδος ορίζεται η κατάσταση όπου Vapor-fraction=0 και Vapor-fraction=1 (**Εικόνα 3.22, 3.25**). Οι συνθήκες αυτές παραμένουν σταθερές σε όλες τις προσομοιώσεις.

Για την αντλία θεωρήθηκε βαθμός απόδοσης 0,8 (**Εικόνα 3.28**) και καθορίζεται η πίεση εξόδου από τον calculator EX-REAC. Στους εναλλάκτες τύπου Heater Sr6HEAT, COOL και VAPH η πίεση θεωρείται 0 το οποίο σημαίνει ότι η πίεση εξόδου είναι ίση με την πίεση εισόδου (**Εικόνα 3.29**). Οι θερμοκρασίες εξόδου καθορίζονται από τους κατάλληλους Calculators. Οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στους εναλλάκτες HEATSR1 και HEATSR6 καθορίζονται επίσης από calculators. Οι ρυθμίσεις των calculators παρουσιάζονται στις εικόνες (**Εικόνα 3.31-3.39**). Η χρήση

εναλλακτών τύπου Heater επιλέγεται στις διαδικασίες όπου ενδιαφέρει μόνο η θερμοότητα που εναλλάσσεται ώστε να επιτευχθεί η ζητούμενη κατάσταση και όχι ο τρόπος εναλλαγής (π.χ στην ψύξη των στερεών η οποία συμβαίνει φυσικά). Επιπλέον είναι οι μόνοι κατάλληλοι για την αναπαράσταση μεταβολών στερεών ουσιών.

Στο μοντέλο που έχει δημιουργηθεί εισάγονται και η θερμοκρασία και η πίεση της αντίδρασης. Η διαδικασία θα μπορούσε να απλοποιηθεί εισάγοντας την σχέση ισοροπίας p-T για το κάθε άλας και να πραγματοποιείται εύκολα η ανάλυση ευαισθησίας. Ωστόσο επειδή η σχέση δεν είναι 100% ακριβής για την αποφυγή λαθών επιλέγεται να εισάγονται και οι δύο μεταβλητές στην προσομοίωση. Το μοντέλο δεν λαμβάνει υπόψη την χημική κινητική και το φαινόμενο υστέρησης των αντιδράσεων. Ο κύριος μηχανισμός κατά τις αντιδράσεις είναι η μεταφορά θερμότητας και οι περιορισμοί της μεταφοράς μάζας αγνοούνται (Θερμικό σχέδιο).

Αρχικές συνθήκες

State variables

Substream name: CISOLID

Temperature: C

Pressure: mbar

Total flow basis:

Total flow rate: kmol/min

Composition

Mass-Frac

Component	Value
SRBR2-6W	1
SRBR2-1W	
STRON-01	
Total	1

Εικόνα 3. 12 Αρχικές συνθήκες για το $SrBr_2 \cdot 6H_2O$

State variables

Substream name: CISOLID

Temperature: C

Pressure: mbar

Total flow basis:

Total flow rate: kmol/min

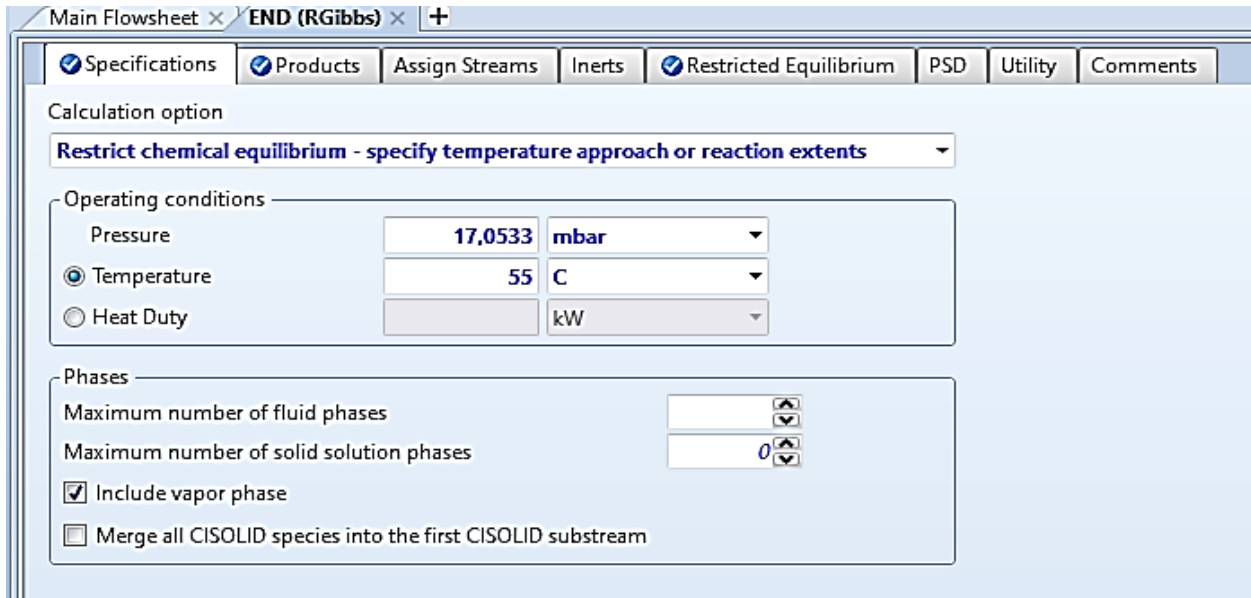
Composition

Mass-Frac

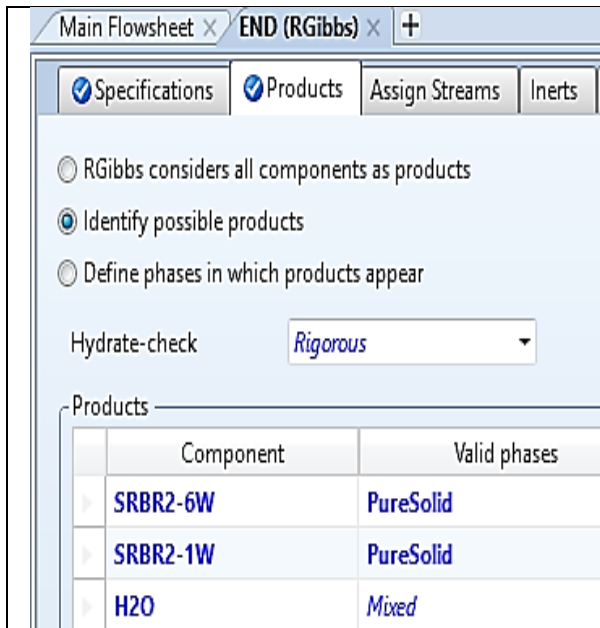
Component	Value
SRBR2-6W	
SRBR2-1W	1
STRON-01	
Total	1

Εικόνα 3. 13 Αρχικές συνθήκες για $SrBr_2 \cdot 1H_2O$

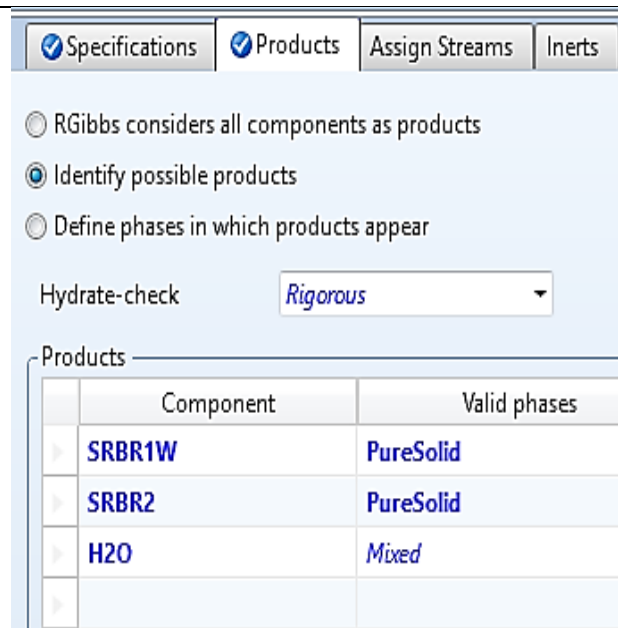
Ρυθμίσεις της ενδόθερμης αντίδρασης



Εικόνα 3. 14 Ρύθμιση της πίεσης και της θερμοκρασίας της ενδόθερμης αντίδρασης



Εικόνα 3. 15 Προϊόντα της ενδόθερμης διάσπασης του $SrBr_2 \cdot 6H_2O$



Εικόνα 3. 16 Προϊόντα της ενδόθερμης διάσπασης του $SrBr_2 \cdot 1H_2O$

Main Flowsheet x END (RGibbs) x +

Specifications
 Products
 Assign Streams
 Inerts
 Restricted Equilibrium

Restrict chemical equilibrium

Temperature approach for the entire system K

Temperature approach or molar extent for individual reactions

Reactions (full independent set)

Rxn No.	Specification type	Stoichiometry
1	Molar extent	SRBR2-6W --> SRBR2-1W + 5 H2O

Reaction No. 1

Reactants

Component	Coefficient
SRBR2-6W	-1

Products

Component	Coefficient
SRBR2-1W	1
H2O	5

Products generation

Molar extent kmol/min

Temperature approach K

Εικόνα 3. 17 Ρύθμιση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης για το $SrBr_2 \cdot 6H_2O$

Specifications
 Products
 Assign Streams
 Inerts
 Restricted Equilibrium

Restrict chemical equilibrium

Temperature approach for the entire system K

Temperature approach or molar extent for individual reactions

Reactions (full independent set)

Rxn No.	Specification type	Stoichiometry
1	Molar extent	SRBR1W --> SRBR2 + H2O

Edit Stoichiometry [X]

Reaction No. **1**

Reactants

Component	Coefficient
SRBR1W	-1

Products

Component	Coefficient
SRBR2	1
H2O	1

Products generation

Molar extent **kmol/min**

Temperature approach **K**

Εικόνα 3. 18 Ρύθμιση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης για το $SrBr_2 \cdot 1H_2O$

Διαχωρισμός των προϊόντων της ενδόθερμης αντίδρασης

Main Flowsheet [X] **SEP (Sep)** [X] +

Specifications Feed Flash Outlet Flash Utility Comments

Outlet stream conditions

Outlet stream **SR1**

Substream **CISOLID**

Component ID	Specification	Basis	Value	Units
SRBR2-6W	Split fraction		0	
SRBR2-1W	Split fraction		1	
STRON-01	Split fraction		0	

Main Flowsheet [X] **SEP (Sep)** [X] +

Specifications Feed Flash Outlet Flash Utility Comments

Outlet stream conditions

Outlet stream **SRO**

Substream **CISOLID**

Component ID	Specification	Basis	Value	Units
SRBR2-6W	Split fraction		1	
SRBR2-1W	Split fraction		0	
STRON-01	Split fraction		0	

Εικόνα 3. 19 Διαχωρισμός των προϊόντων της διάσπασης του $SrBr_2 \cdot 6H_2O$

Main Flowsheet x SEP (Sep) x +

Specifications Feed Flash Outlet Flash Utility Comments

Outlet stream conditions

Outlet stream SR1

Substream CISOLID

Component ID	Specification	Basis	Value	Units
SRBR2-6W	Split fraction		0	
SRBR2-1W	Split fraction		0	
STRON-01	Split fraction		1	

Main Flowsheet x SEP (Sep) x +

Specifications Feed Flash Outlet Flash Utility Comments

Outlet stream conditions

Outlet stream SRO

Substream CISOLID

Component ID	Specification	Basis	Value	Units
SRBR2-6W	Split fraction		0	
SRBR2-1W	Split fraction		1	
STRON-01	Split fraction		0	

Εικόνα 3. 20 Διαχωρισμός των προϊόντων της διάσπασης του $SrBr_2 \cdot 1H_2O$

Εξώθερμη αντίδραση

Main Flowsheet x EX (RGibbs) x +

Specifications Products Assign Streams Inerts Restricted Equilibrium PSD

Calculation option

Calculate phase equilibrium and chemical equilibrium

Operating conditions

Pressure 119,75 mbar

Temperature 88 C

Heat Duty kW

Phases

Maximum number of fluid phases

Maximum number of solid solution phases 0

Include vapor phase

Merge all CISOLID species into the first CISOLID substream

Εικόνα 3. 21 Ρύθμιση των συνθηκών της εξώθερμης αντίδρασης

Εναλλάκτης -COND

Main Flowsheet × COND (MHeatX) × +

Specifications Zone Analysis Flash Table Options Comments

Specifications

Inlet stream	VAP	HTF
Exchanger side	HOT	COLD
Outlet stream	WAT-LIQ	HTFOUT
Decant stream		
Valid phases	Vapor-Liquid	Vapor-Liquid
Specification	Vapor fraction	
Value	0	
Units		
Pressure	0	0
Units	mbar	mbar
Duty estimate		
Units	kW	kW
Max. iterations	30	30
Tolerance	0,0001	0,0001
Calculate pressure drop correlation parameter	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Εικόνα 3. 22 Ρυθμίσεις του COND

Main Flowsheet × COND (MHeatX) × HTF (MATERIAL) × +

Mixed Cl Solid NC Solid Flash Options EO Options Costing Comments

Specifications

Flash Type **Temperature** Pressure

State variables

Temperature C

Pressure atm

Vapor fraction

Total flow basis **Mass**

Total flow rate kg/sec

Solvent

Composition

Mass-Frac

Component	Value
SRBR2-6W	
SRBR2-1W	
STRON-01	
H2O	1

Εικόνα 3. 23 Ρυθμίσεις του ρευστού μεταφοράς θερμότητας στον COND για SrBr₂·6H₂O

Main Flowsheet x COND (MHeatX) x HTF (MATERIAL) x +

Mixed CI Solid NC Solid Flash Options EO Options Costing Comments

Specifications

Flash Type **Temperature** Pressure

State variables

Temperature 0 C

Pressure 1 atm

Vapor fraction

Total flow basis **Mass**

Total flow rate 100 kg/sec

Solvent

Composition

Mass-Frac

Component	Value
SRBR2-6W	
SRBR2-1W	
STRON-01	
H2O	1

Εικόνα 3. 24 Ρυθμίσεις του ρευστού μεταφοράς θερμότητας στον COND για $SrBr_2 \cdot 1H_2O$

Εναλλάκτης -EVAP

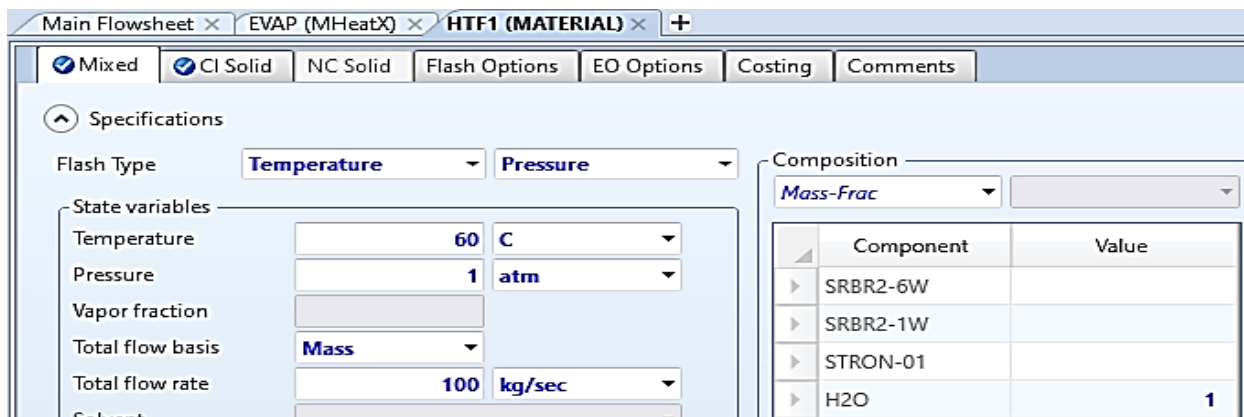
Main Flowsheet x EVAP (MHeatX) x +

Specifications Zone Analysis Flash Table Options Comments

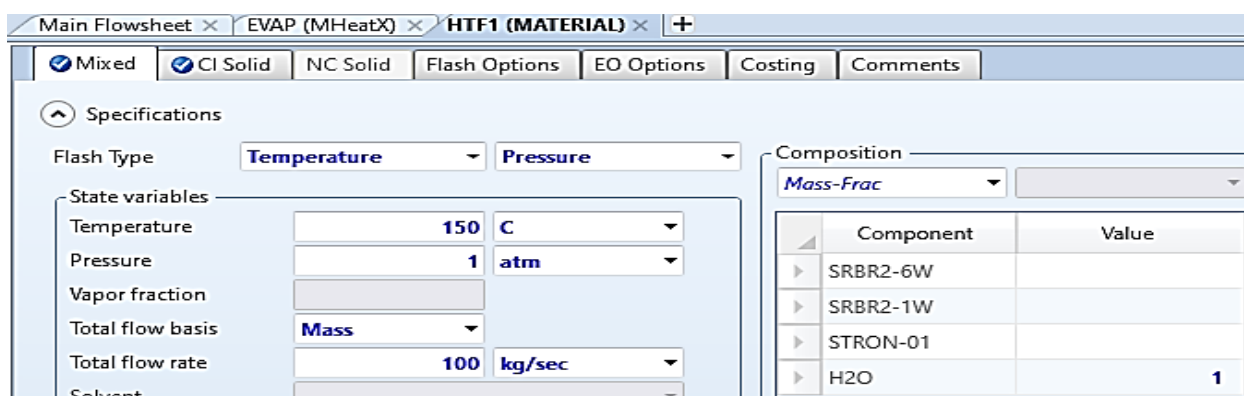
Specifications

Inlet stream	HTF1	WATIN
Exchanger side	HOT	COLD
Outlet stream	HTF1OUT	VAPIN
Decant stream		
Valid phases	Vapor-Liquid	Vapor-Liquid
Specification		Vapor fraction
Value		1
Units		
Pressure		0
Units	mbar	mbar
Duty estimate		
Units	kW	kW
Max. iterations		30
Tolerance		0,0001
Calculate pressure drop correlation parameter	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Εικόνα 3. 25 Ρυθμίσεις του EVAP

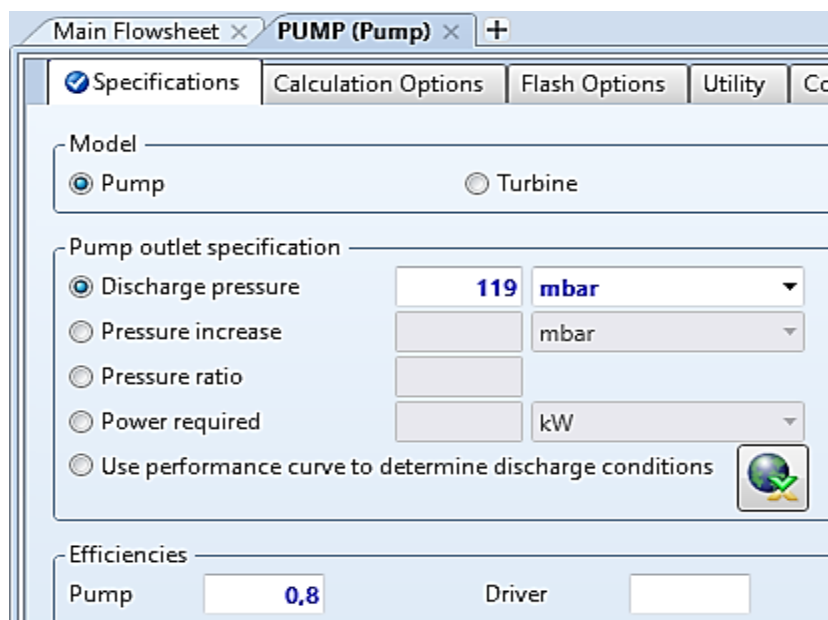


Εικόνα 3. 26 Ρυθμίσεις του ρευστού μεταφοράς θερμότητας στον EVAP για $SrBr_2 \cdot 6H_2O$



Εικόνα 3. 27 Ρυθμίσεις του ρευστού μεταφοράς θερμότητας στον EVAP για $SrBr_2 \cdot 1H_2O$

Αντλία- PUMP



Εικόνα 3. 28 Ρυθμίσεις της αντλίας (Η πραγματική πίεση εξόδου καθορίζεται από calculator)

Heaters

The screenshot shows the configuration window for the SR6HEAT heater. The 'Specifications' tab is active. The 'Flash specifications' section includes the following parameters:

Parameter	Value	Unit
Flash Type	Temperature	
	Pressure	
Temperature	55	C
Temperature change		K
Degrees of superheating		K
Degrees of subcooling		K
Pressure	0	mbar
Duty		kW

Εικόνα 3. 29 Ρυθμίσεις του SR6HEAT. Ίδιες συνθήκες πίεσης ισχύουν και για τα COOL και VAPH. Οι θερμοκρασίες καθορίζονται από calculators

The screenshot shows the configuration window for the HEATSR1 heater. The 'Specifications' tab is active. The 'Flash specifications' section includes the following parameters:

Parameter	Value	Unit
Flash Type	Temperature	
	Pressure	
Temperature	88	C
Temperature change		K
Degrees of superheating		K
Degrees of subcooling		K
Pressure	119,75	mbar
Duty		kW

Εικόνα 3. 30 Ρυθμίσεις του HEATSR1. Παρόμοιες συνθήκες και για το HEATSR6. Οι πραγματικές συνθήκες καθορίζονται από calculators

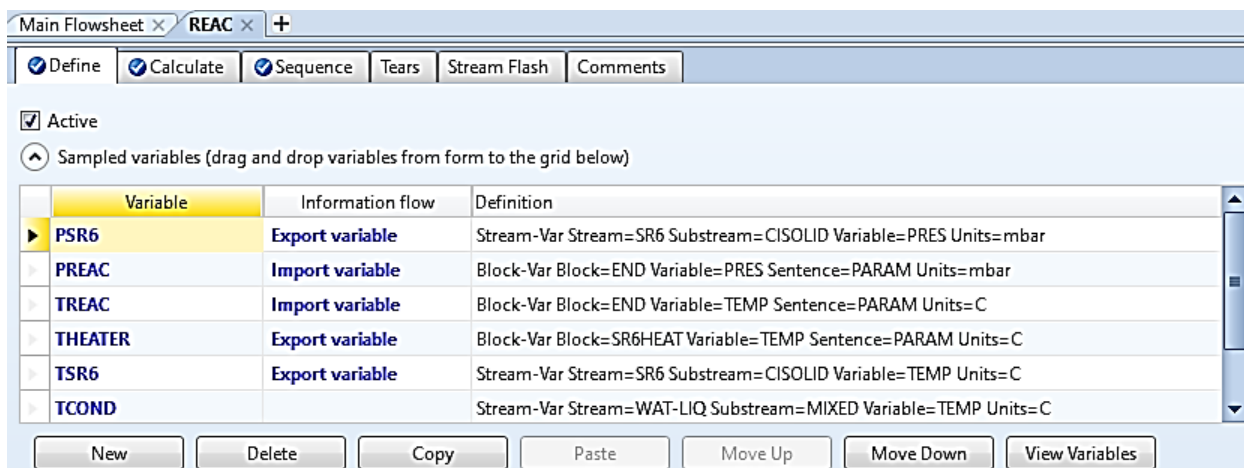
Calculators

Στο λογισμικό Aspen+ δίνεται η δυνατότητα να ελέγχονται οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στο μοντέλο το οποίο προσομοιώνεται ώστε με την μεταβολή μίας μεταβλητής π.χ θερμοκρασία της ενδόθερμης αντίδρασης, να μεταβάλλονται αυτόματα οι μεταβλητές που επηρεάζονται από αυτή. Αυτό πραγματοποιείται με την χρήση calculator blocks τα οποία υπερισχύουν των συνθηκών που έχουν εισαχθεί από τον χρήστη. Ένα calculator block αποτελείται από τρία στάδια: τον ορισμό των απαραίτητων μεταβλητών (Define) , την σχέση που συνδέει τις μεταβλητές αυτές (Calculate)

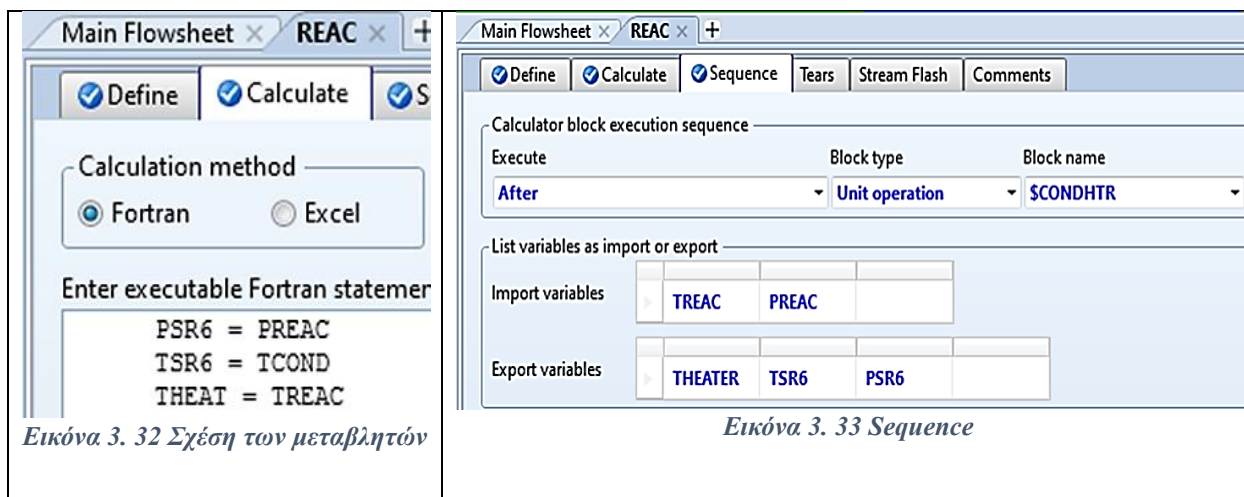
και την σειρά στην οποία πραγματοποιείται (Sequence). Στο μοντέλο του σεναρίου A χρησιμοποιούνται 3 calculators.

REAC

Με τον calculator αυτό εξισώνεται η πίεση εισόδου του ένυδρου άλατος με την πίεση της ενδόθερμης αντίδρασης, η θερμοκρασία του ένυδρου άλατος μετά την θέρμανση από το SR6HEAT με την θερμοκρασία της ενδόθερμης αντίδρασης και η θερμοκρασία εισόδου του ένυδρου άλατος με την θερμοκρασία υγροποίησης του υδρατμού για την πίεση της ενδόθερμης αντίδρασης.



Εικόνα 3. 31 Ορισμός των μεταβλητών του REAC

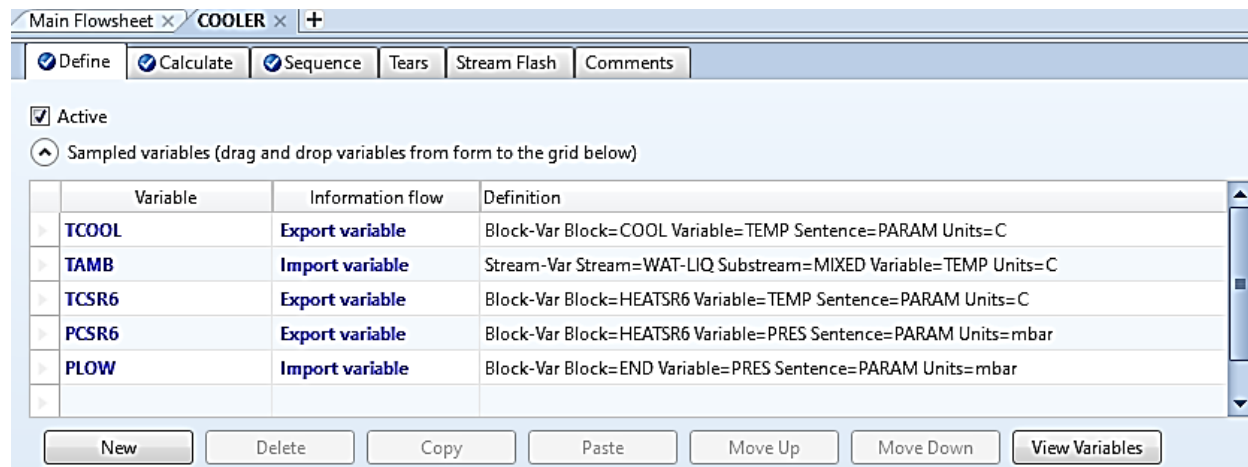


Εικόνα 3. 32 Σχέση των μεταβλητών

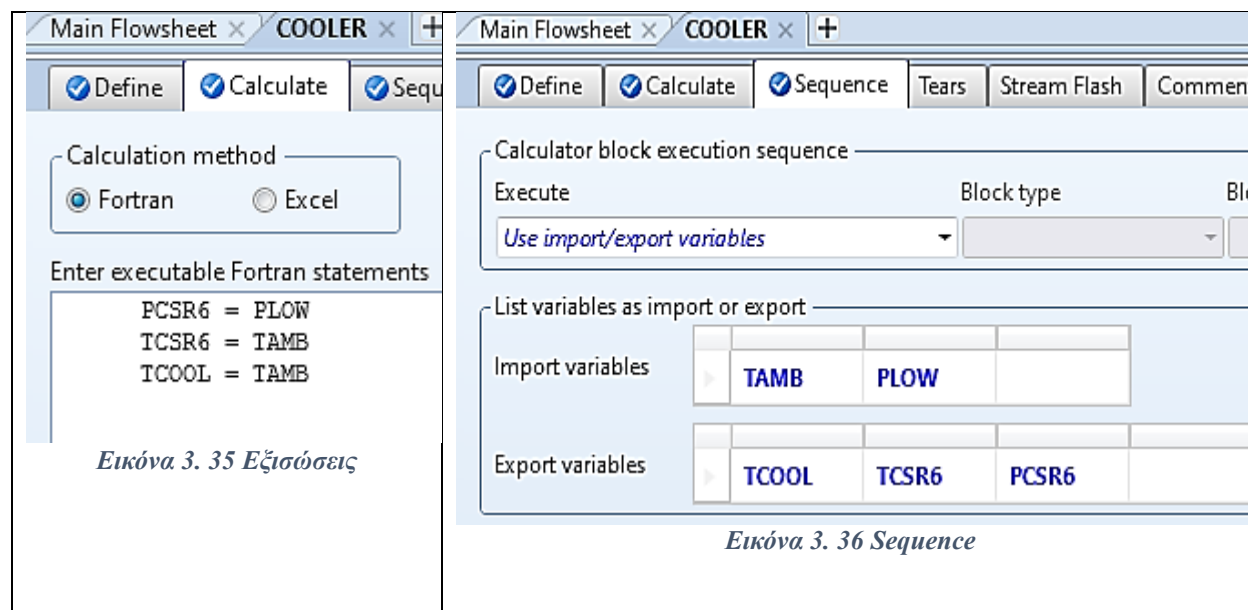
Εικόνα 3. 33 Sequence

COOLER

Με τον calculator αυτό ορίζεται η θερμοκρασία και η πίεση στους Heaters HEATSR6 και COOL στους οποίους πραγματοποιείται η ψύξη των αλάτων σε συνθήκες χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας.



Εικόνα 3. 34 Ορισμός των μεταβλητών του COOLER

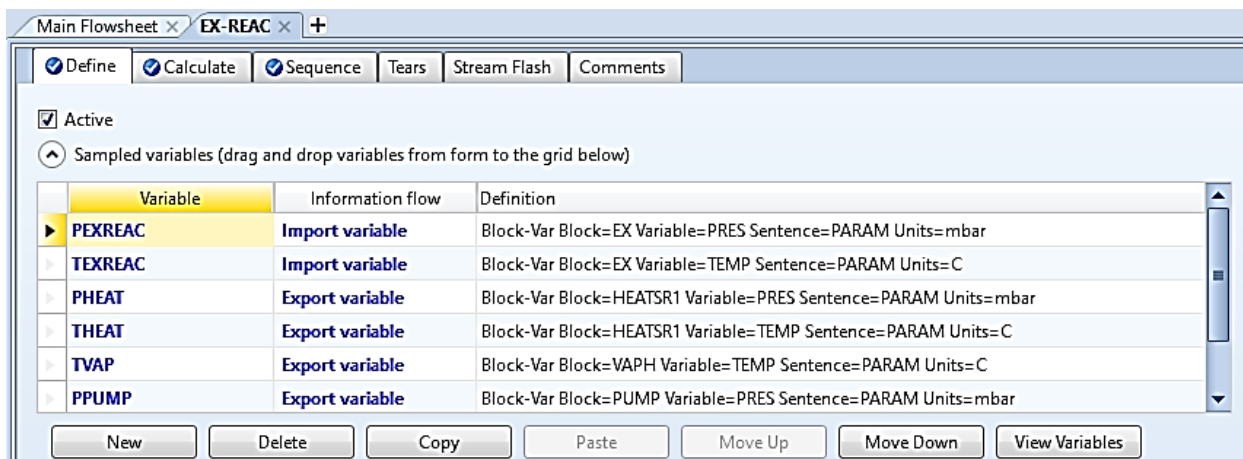


Εικόνα 3. 35 Εξισώσεις

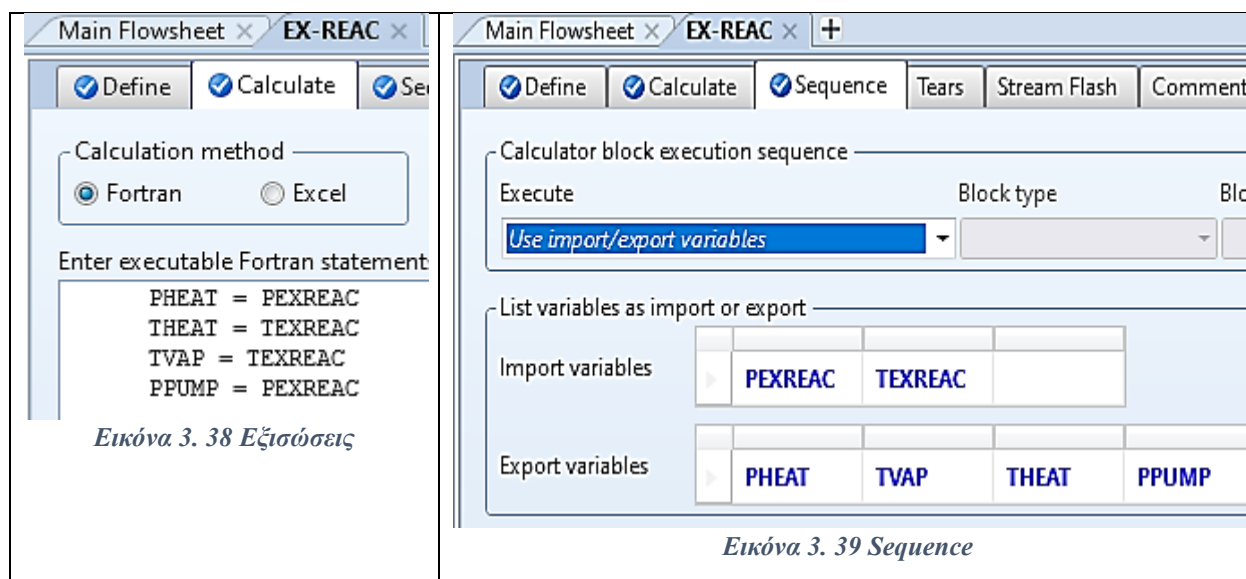
Εικόνα 3. 36 Sequence

EX-REAC

Με τον calculator αυτό εξισώνεται η πίεση και η θερμοκρασία της εξώθερμης αντίδρασης για την αντλία και τους Heaters VAPH και HEATSR1.



Εικόνα 3. 37 Ορισμός των μεταβλητών του EX-REAC



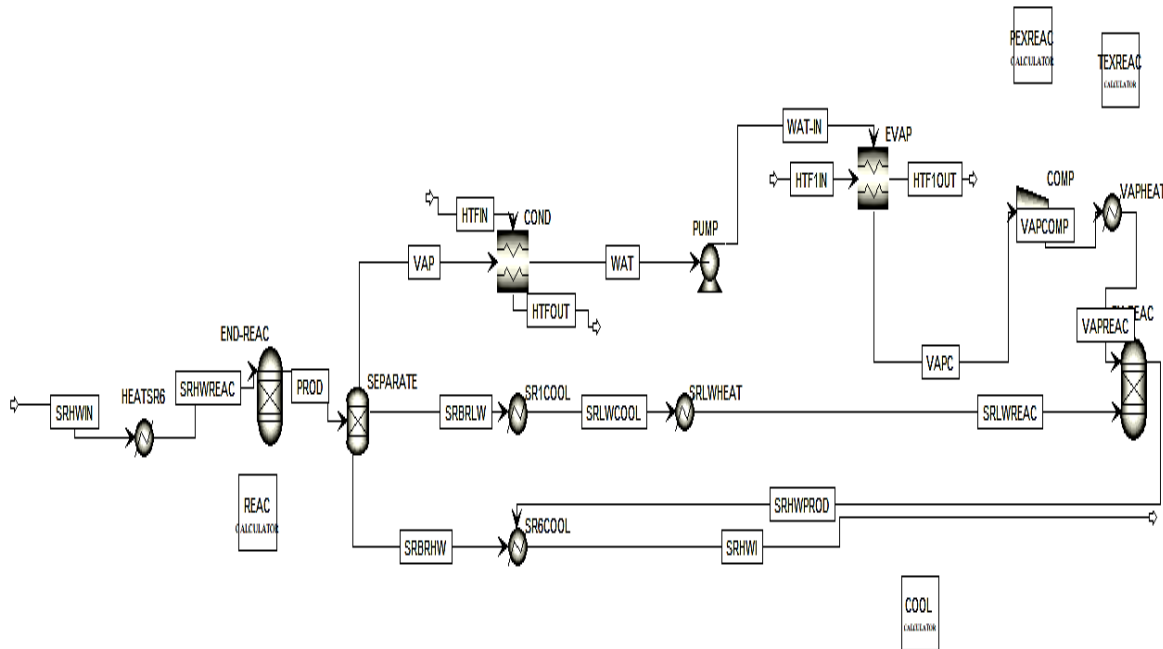
Εικόνα 3. 38 Εξισώσεις

Εικόνα 3. 39 Sequence

3.4.2 Σενάριο B

Το μοντέλο του σεναρίου B όπως φαίνεται και στην εικόνα (Εικόνα 3.40) έχει πολλές ομοιότητες με το μοντέλο του σεναρίου A. Η κυριότερη διαφορά έγκειται στην συμπίεση του υδρατμού μετά την ατμοποίηση του πριν οδηγηθεί στον αντιδραστήρα της εξώθερμης αντίδρασης. Επομένως οι ρυθμίσεις του ενδόθερμου αντιδραστήρα, του εξώθερμου αντιδραστήρα, του ατμοποιητή, του συμπυκνωτή και των calculators REAC και COOLER όπως και των Heaters είναι ίδιες με αυτές του σεναρίου A. Η μελέτη του σεναρίου B εστιάζει στην επίδραση του λόγου συμπίεσης του συμπιεστή στην απόδοση του συστήματος. Για τον λόγο αυτό επιλέγονται σταθερές συνθήκες εισόδου και μία σταθερή πίεση εξόδου από την αντλία η οποία στη συνέχεια θε μεταβάλλεται από τον συμπιεστή ανάλογα με τον λόγο συμπίεσης. Από το πολλαπλάσιο της πίεσης της αντλίας και του λόγου συμπίεσης προκύπτει η πίεση της εξώθερμης αντίδρασης και με βάση τη σχέση p-T προκύπτει και η θερμοκρασία της εξώθερμης αντίδρασης. Το calculator EX-REAC του σεναρίου B αντικαθίστανται από δύο calculators PEXREAC και TEXREAC όπου καθορίζουν την πίεση και

τη θερμοκρασία της εξώθερης αντίδρασης. Πραγματοποιείται ανάλυση ευαισθησίας ώστε να προσδιοριστεί η επίδραση του λόγου συμπίεσης στο σύστημα.



Εικόνα 3. 40 Aspen μοντέλο για το σενάριο B

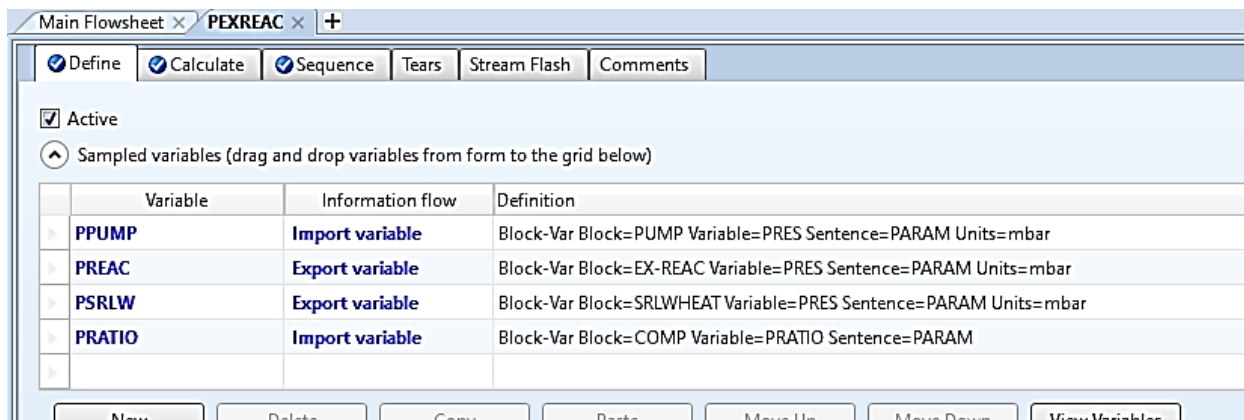
COMPRESSOR - COMP

The screenshot shows the Aspen COMP (Compr) configuration window. The 'Specifications' tab is active. The 'Model and type' section has 'Compressor' selected and 'Isentropic' as the type. The 'Outlet specification' section has 'Pressure ratio' selected with a value of 3. The 'Efficiencies' section has 'Isentropic' efficiency set to 0.8.

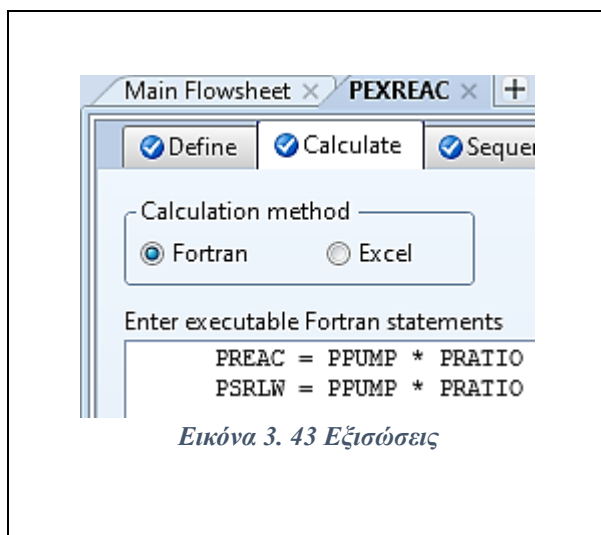
Section	Parameter	Value	Unit
Outlet specification	Discharge pressure		mbar
	Pressure increase		mbar
	Pressure ratio	3	
	Power required		kW
Efficiencies	Isentropic	0.8	
	Polytropic		
	Mechanical		

Εικόνα 3. 41 Ρυθμίσεις του συμπιεστή

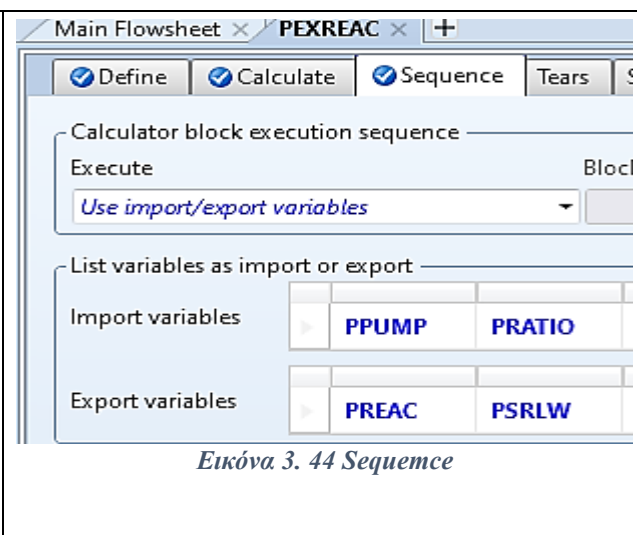
PEXREAC



Εικόνα 3. 42 Μεταβλητές του PEXREAC

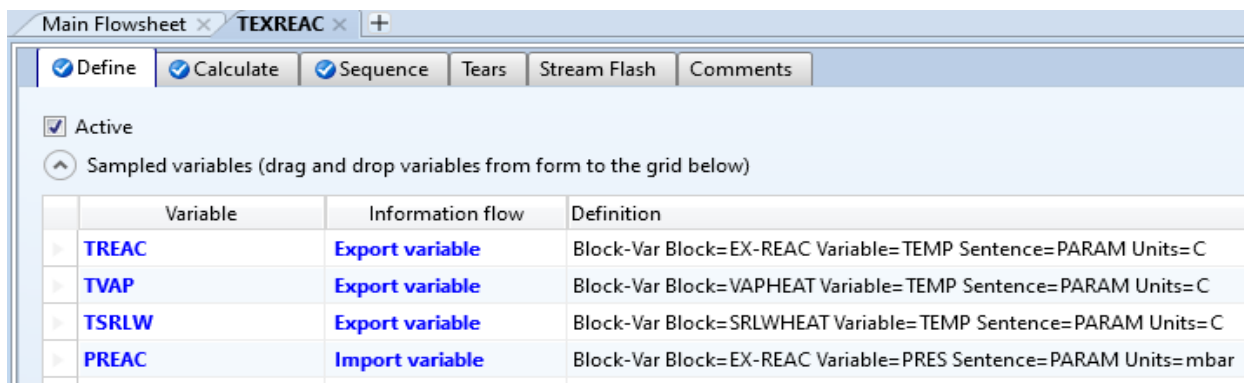


Εικόνα 3. 43 Εξισώσεις

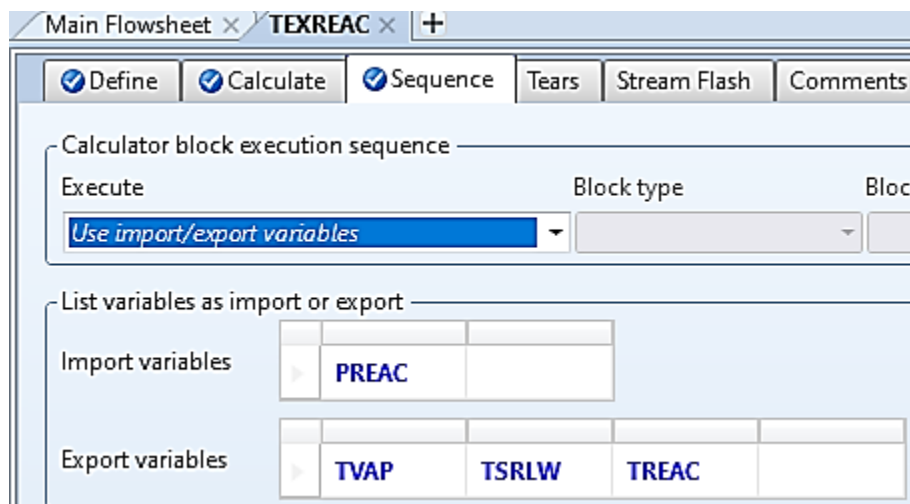
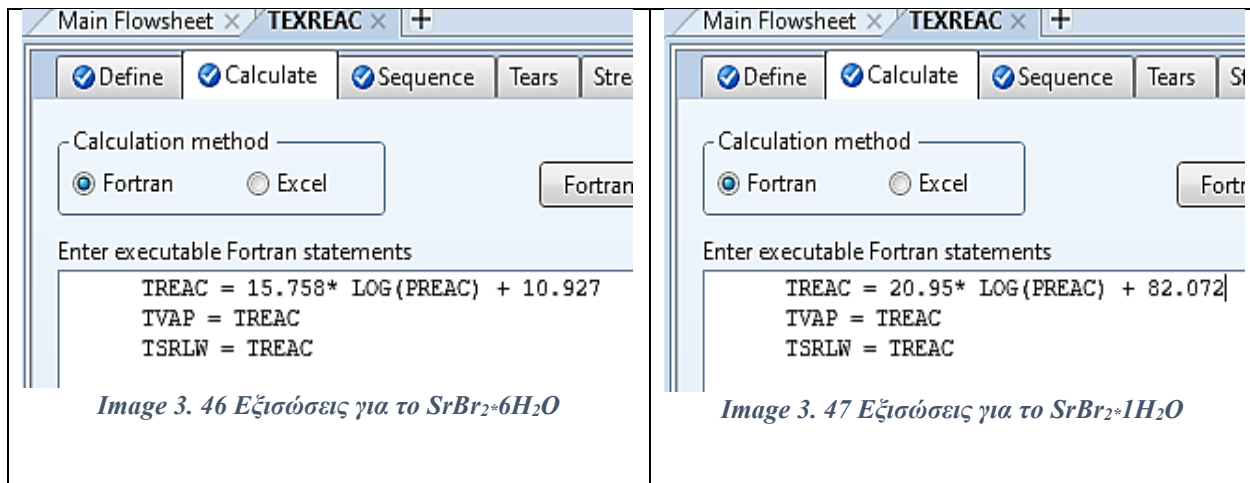


Εικόνα 3. 44 Sequence

TEXREAC



Εικόνα 3. 45 Μεταβλητές του TEXREAC



Εικόνα 3. 48 Sequence

Sensitivity Analysis-PRATIO

Μία από τις δυνατότητες του λογισμικού Aspen+ είναι η δυνατότητα να πραγματοποιήσει ανάλυση ευαισθησίας του μοντέλου που προσομοιώνεται ως προς μία επιλεγμένη μεταβλητή. Στην περίπτωση του σεναρίου B η μεταβλητή αυτή είναι ο λόγος συμπίεσης του υδρατμού και η επίδραση του στο έργο του συμπιεστή, την ενέργεια που απαιτείται ώστε το άλας και ο υδρατμός να αποκτήσουν την κατάλληλη θερμοκρασία και την ενέργεια που απελευθερώνεται από την εξώθερμη αντίδραση. Επειδή οι συνθήκες της ενδόθερμης αντίδρασης διατηρούνται σταθερές σε όλη την προσομοίωση οι παραπάνω ποσότητες καθορίζουν και την απόδοση του συστήματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε μορφή πίνακα.

Main Flowsheet x PRATIO x +

Vary Define Tabulate Options Cases Fortran Declarations Comments

Active Case study

Manipulated variables (drag and drop variables from form to the grid below)

Variable	Active	Manipulated variable	Units
1	<input checked="" type="checkbox"/>	Block-Var Block=COMP Variable=PRATIO Sentence=...	

New Delete Copy Paste

Edit selected variable

Manipulated variable

Variable: 1

Type: Block-Var

Block: COMP

Variable: PRATIO

Sentence: PARAM

Manipulated variable limits

Equidistant Logarithmic List of values

Start point: 1,25

End point: 8

Number of points: 28

Increment: 0,25

Εικόνα 3. 49 Ορισμός της ανεξάρτητης μεταβλητής για την ανάλυση ευαισθησίας

Main Flowsheet x PRATIO x +

Vary Define Tabulate Options Cases Fortran Declarations Comments

Sampled variables (drag and drop variables from form to the grid below)

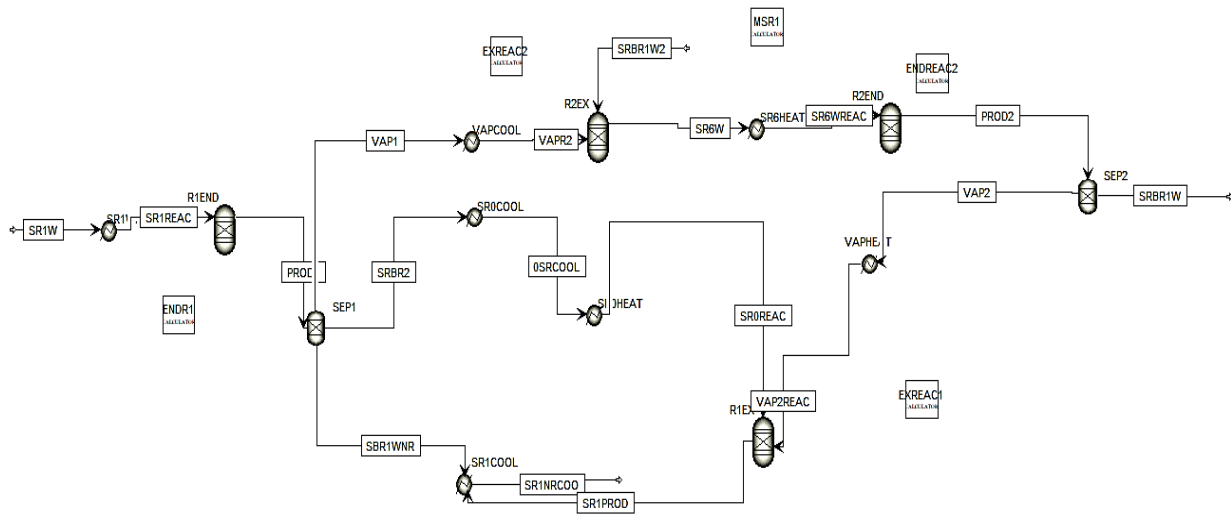
Variable	Definition
WC	Block-Var Block=COMP Variable=NET-WORK Sentence=RESULTS Units=kW
QSALT	Block-Var Block=SRLWHEAT Variable=NET-DUTY Sentence=RESULTS Units=kW
QSENSVAP	Block-Var Block=VAPHEAT Variable=NET-DUTY Sentence=RESULTS Units=kW
QRE	Block-Var Block=EX-REAC Variable=NET-DUTY Sentence=RESULTS Units=kW
TRE	Block-Var Block=EX-REAC Variable=TEMP Sentence=PARAM Units=C
PRE	Block-Var Block=EX-REAC Variable=PRES Sentence=PARAM Units=mbar

Εικόνα 3. 50 Ορισμός των εξαρτημένων μεταβλητών

Column No.	Tabulated variable or expression
1	WC
2	QSALT
3	QSENSVAP
4	QRE
7	TRE
8	PRE

Εικόνα 3. 51 Μορφή αποτελεσμάτων

3.4.3 Σενάριο Γ



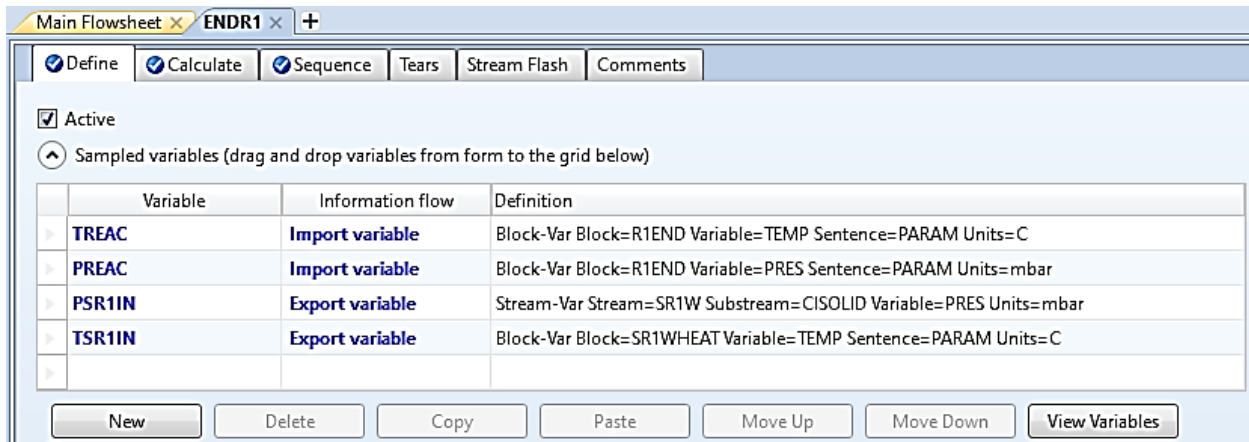
Εικόνα 3. 52 Μοντέλο Aspen για το σενάριο Γ

Το μοντέλο του σεναρίου Γ όπως απεικονίζεται στην εικόνα (Εικόνα 3.52) αποτελείται από 4 αντιδραστήρες τύπου RGibbs στους οποίους πραγματοποιούνται οι ενδόθερμες και οι εξώθερμες αντιδράσεις του άλατος υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας αντίστοιχα. Μόνο για την ενδόθερμη αντίδραση στον αντιδραστήρα R1END επιλέγεται η επιλογή του Restricted Equilibrium-molar extent ενώ στους άλλους η επιλογή του Calculate phase and chemical equilibrium με κατάλληλη επιλογή προϊόντων της αντίδρασης κάθε φορά. Υπάρχουν ακόμα δύο διαχωριστές υλικών οι οποίοι διαχωρίζουν τα προϊόντα των ενδόθερμων αντιδράσεων όπως συμβαίνει και στους διαχωριστές των σεναρίων Α και Β. Τέλος εναλλάκτες τύπου Heater εξασφαλίζουν τις κατάλληλες συνθήκες

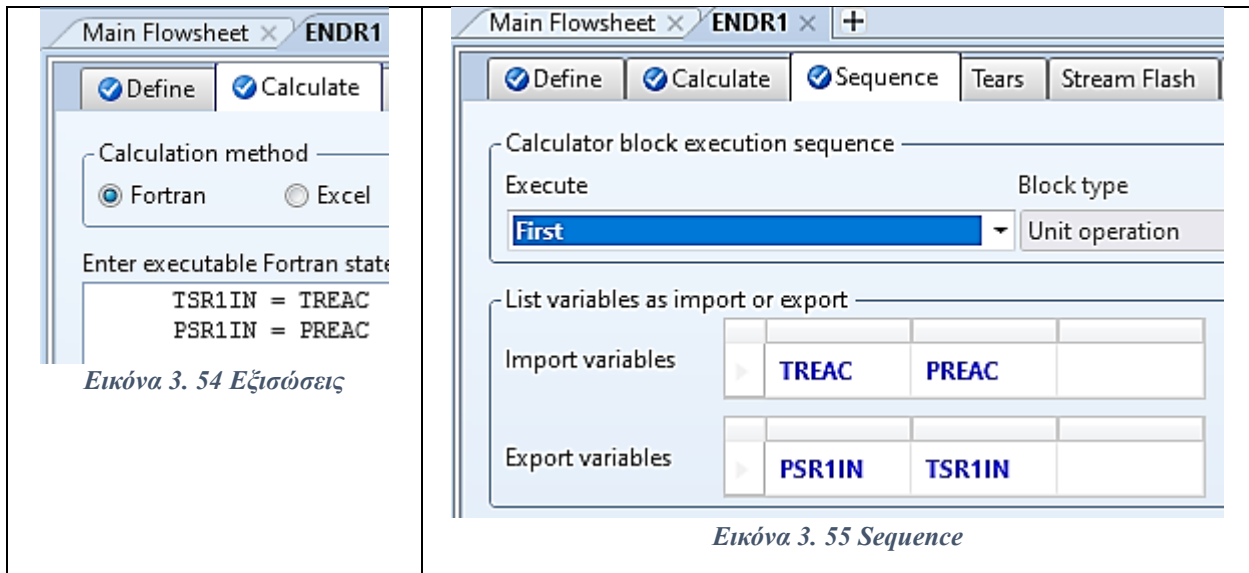
των συστατικών για τις αντιδράσεις με τη βοήθεια των 5 calculators των οποίων οι επιλογές περιγράφονται στις παρακάτω εικόνες (Εικόνα 3.53-3.67)

ENDRI

Μέσω του calculator αυτού καθορίζονται οι συνθήκες για την ενδόθερμη αντίδραση του άλατος υψηλής θερμοκρασίας $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ θεωρώντας ως είσοδο την πίεση και την θερμοκρασία του ενδόθερμου αντιδραστήρα και ως έξοδο την πίεση εισόδου του άλατος στο σύστημα και την θερμοκρασία εξόδου από τον Heater στον οποίο έχει οριστεί ότι η πίεση θα παραμένει σταθερή, η οποία είναι και η θερμοκρασία εισόδου στον αντιδραστήρα.



Εικόνα 3. 53 Μεταβλητές του ENDRI



Εικόνα 3. 54 Εξισώσεις

Εικόνα 3. 55 Sequence

MSRI

Με αυτό τον calculator προσδιορίζεται η ποσότητα του άλατος $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ που εισέρχεται στον αντιδραστήρα της εξώθερμης αντίδρασης χαμηλής θερμοκρασίας. Ορίζεται ότι η ποσότητα του

άλατος σε moles θα είναι ίση με το 1/5 της ποσότητας του υδρατμού που προέκυψε από την ενδόθερμη αντίδραση όπως ορίζει και η στοιχειομετρία.

Variable	Information flow	Definition
MVAP	Import variable	Stream-Var Stream=VAP1 Substream=MIXED Variable=MOLE-FLOW Units=kmol/min
MSR1	Export variable	Stream-Var Stream=SRBR1W2 Substream=CISOLID Variable=MOLE-FLOW Units=kmol/min

Εικόνα 3. 56 Μεταβλητές του MSR1

Εικόνα 3. 57 Εξίσωση

Εικόνα 3. 58 Sequence

EXREAC2

Στον calculator αυτό καθορίζεται η χαμηλή θερμοκρασία του συστήματος με την οποία εισέρχεται το ένυδρο άλας $SrBr_2 \cdot 1H_2O$ στο σύστημα και στον εξώθερμο αντιδραστήρα όπως και η χαμηλή πίεση που ισούται με την πίεση της ενδόθερμης αντίδρασης. Ακόμα καθορίζονται οι θερμοκρασίες εξόδου των Heaters SR1COOL, VAPCOOL, SR0COOL στους οποίους πραγματοποιείται η ψύξη του υδρατμού και των αλάτων.

Variable	Information flow	Definition
TREAC	Import variable	Block-Var Block=R2EX Variable=TEMP Sentence=PARAM Units=C
PREAC	Export variable	Block-Var Block=R2EX Variable=PRES Sentence=PARAM Units=mbar
PSR1	Export variable	Stream-Var Stream=SRBR1W2 Substream=CISOLID Variable=PRES Units=mbar
TSR1	Export variable	Stream-Var Stream=SRBR1W2 Substream=CISOLID Variable=TEMP Units=C
TVAP	Export variable	Block-Var Block=VAPCOOL Variable=TEMP Sentence=PARAM Units=C
PEND	Import variable	Block-Var Block=R1END Variable=PRES Sentence=PARAM Units=mbar
TSR1NR	Export variable	Block-Var Block=SR1COOL Variable=TEMP Sentence=PARAM Units=C
TSR0	Export variable	Block-Var Block=SR0COOL Variable=TEMP Sentence=PARAM Units=C
TIN	Export variable	Stream-Var Stream=SR1W Substream=CISOLID Variable=TEMP Units=C

Εικόνα 3. 59 Μεταβλητές του EXREAC2

Calculator block execution sequence

Execute	Block type	Block name
Before	Unit operation	VAPCOOL

List variables as import or export

Import variables	Export variables
TREAC, PEND	PSR1, TSR1, TVAP, PREAC, TSR1NR, TSR0, TIN

Enter executable Fortran statements

```

TIN = TREAC
TSR1 = TREAC
TVAP = TREAC
PREAC = PEND
PSR1 = PEND
TSR1NR = TREAC
TSR0 = TREAC

```

Εικόνα 3. 60 Εξισώσεις

Εικόνα 3. 61 Sequence

ENDREAC2

Με τον calculator ENDREAC2 καθορίζεται η υψηλή πίεση του συστήματος στην οποία και πραγματοποιείται η ενδόθερμη αντίδραση του $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και στη συνέχεια η εξώθερμη αντίδραση του $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ και την οποία θα πρέπει να αποκτήσουν και τα ένυδρα άλατα από τους Heaters SR6HEAT και SR0HEAT. Ακόμα καθορίζεται και η θερμοκρασία του $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ πριν εισέλθει στον ενδόθερμο αντιδραστήρα.

Variable	Information flow	Definition
TREAC	Import variable	Block-Var Block=R2END Variable=TEMP Sentence=PARAM Units=C
PREAC	Import variable	Block-Var Block=R2END Variable=PRES Sentence=PARAM Units=mbar
TSR6	Export variable	Block-Var Block=SR6HEAT Variable=TEMP Sentence=PARAM Units=C
PSR6	Export variable	Block-Var Block=SR6HEAT Variable=PRES Sentence=PARAM Units=mbar
PSR0	Export variable	Block-Var Block=SR0HEAT Variable=PRES Sentence=PARAM Units=mbar

Εικόνα 3. 62 Μεταβλητές του ENDREAC2

Calculation method

Fortran Excel

Enter executable Fortran statement

```
PSR6 = PREAC
PSR0 = PREAC
TSR6 = TREAC
```

Calculator block execution sequence

Execute	Block type	Block name
Before	Unit operation	SROHEAT

List variables as import or export

Import variables	Export variables
TREAC PREAC	TSR6 PSR6 PSR0

Εικόνα 3. 63 Εξισώσεις

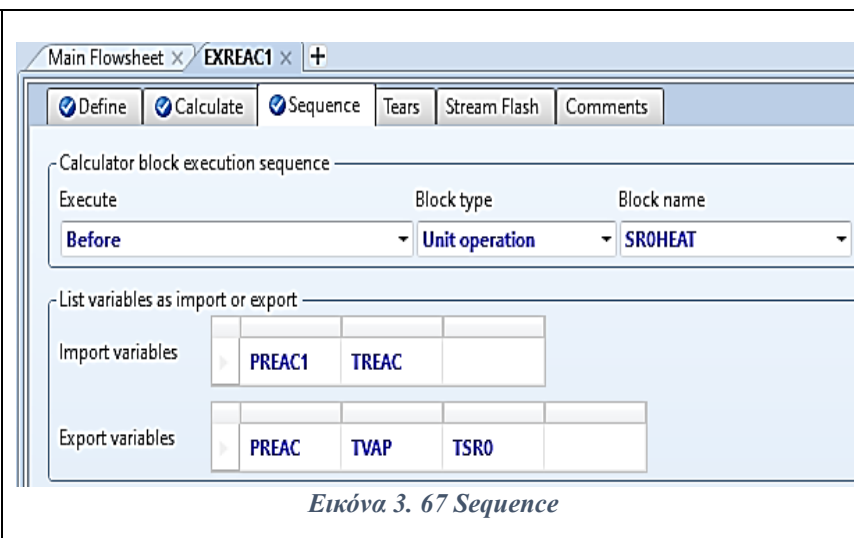
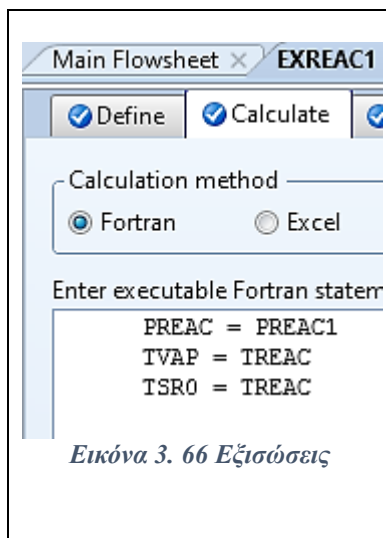
Εικόνα 3. 64 Sequence

EXREAC1

Αντίστοιχα με τον calculator EXREAC2 καθορίζονται οι συνθήκες της εξώθερμης αντίδρασης του $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ και των Heaters που φέρνουν τα αντιδρώντα συστατικά στην κατάλληλη κατάσταση.

Variable	Information flow	Definition
PREAC1	Import variable	Block-Var Block=R2END Variable=PRES Sentence=PARAM Units=mbar
PREAC	Export variable	Block-Var Block=R1EX Variable=PRES Sentence=PARAM Units=mbar
TREAC	Import variable	Block-Var Block=R1EX Variable=TEMP Sentence=PARAM Units=C
TVAP	Export variable	Block-Var Block=VAPHEAT Variable=TEMP Sentence=PARAM Units=C
TSR0	Export variable	Block-Var Block=SR0HEAT Variable=TEMP Sentence=PARAM Units=C

Εικόνα 3. 65 Μεταβλητές του EXREAC1



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

4.1 Βασικό σενάριο A

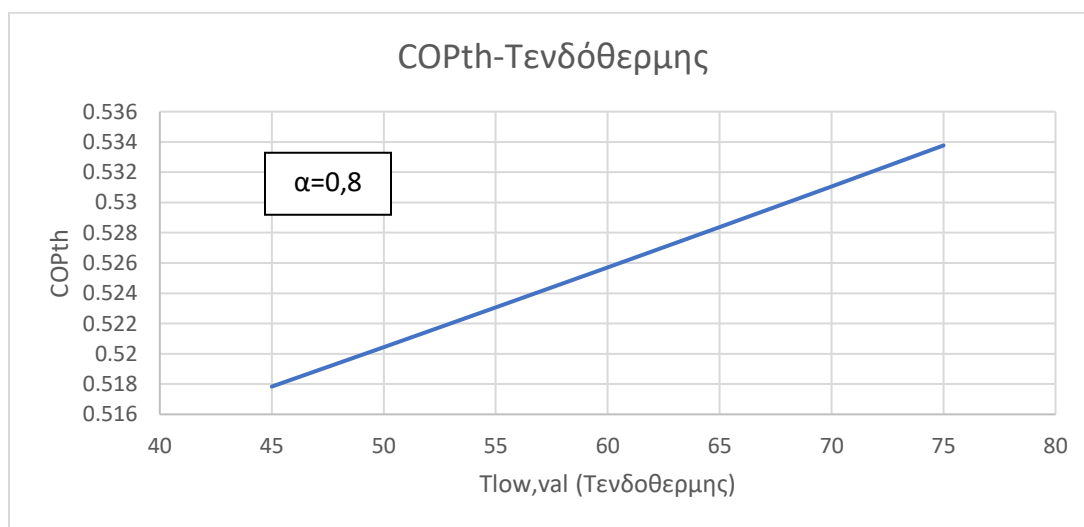
4.1.1 SrBr₂*6H₂O

Με τη βοήθεια του λογισμικού Aspen+ προσομοιώνεται ο θερμοδυναμικός κύκλος της χημικής αντλίας θερμότητας. Το σενάριο θα εξεταστεί και για τα δύο ένυδρα άλατα του βρωμιούχου στροντίου.

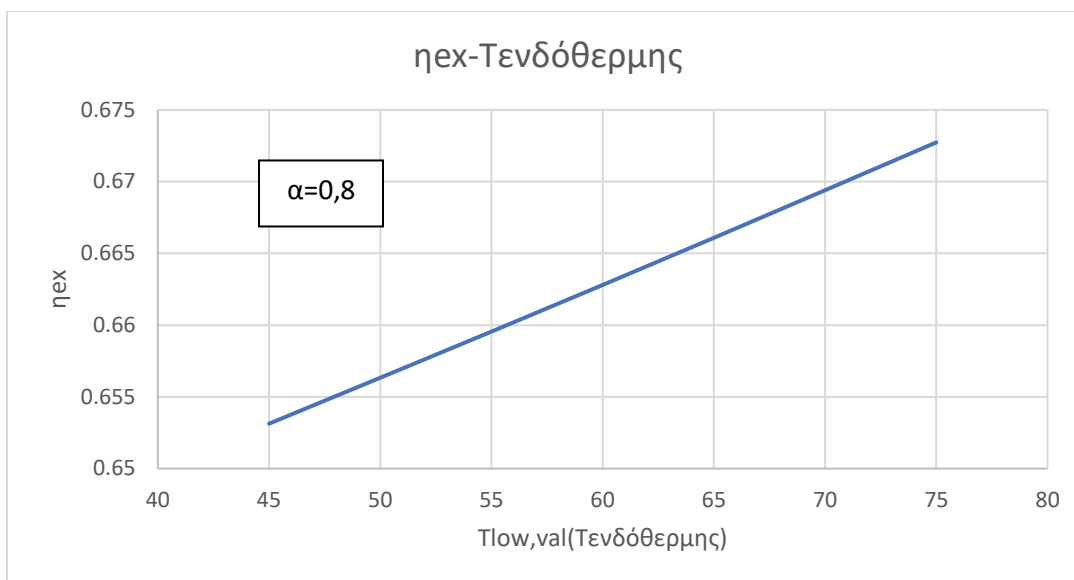
Για το SrBr₂*6H₂O θα θεωρηθεί ότι η μέγιστη θερμοκρασία (θερμοκρασία ενυδάτωσης) δεν θα ξεπερνά το σημείο τήξης του SrBr₂*6H₂O. Επομένως επιλέγεται θερμοκρασία T_{high}=88°C. Από την επιλογή αυτή προσδιορίζεται και η μέγιστη πίεση p_{high}=119.,75mbar και η θερμοκρασία ατμοποίησης T_{waste}=49,377°C. Μεταβάλλεται η θερμοκρασία T_{ambient} και αντίστοιχα η πίεση p_{low} και η θερμοκρασία T_{low} σύμφωνα με τον **Πίνακα 4.1**. Θεωρείται ότι λόγω περιορισμών μεταφοράς μάζας και θερμότητας κατά την λειτουργία του συστήματος η αντίδραση δεν πραγματοποιείται στο 100% ωστόσο το άλας είναι εύκολο να διατηρήσει το 80% του θερμικού του φορτίου και επομένως για την έρευνα του μοντέλου θεωρείται ότι α=0,8 ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης.

Πίνακας 4.1 Συνθήκες για μελέτη της επίδρασης της ενδόθερμης αντίδρασης

T _{ambient} (°C)	P _{low} (mbar)	T _{low} (°C)
5	8,7158	45
10	12,2741	50
15	17,0533	55
20	23,3928	60
25	31,7038	65
30	42,4791	70
35	56,3033	75



Σχήμα 1 Επίδραση της θερμοκρασίας της ενδόθερμης αντίδρασης στον βαθμό COPth (α=0,8-Τex-reac=88°C)



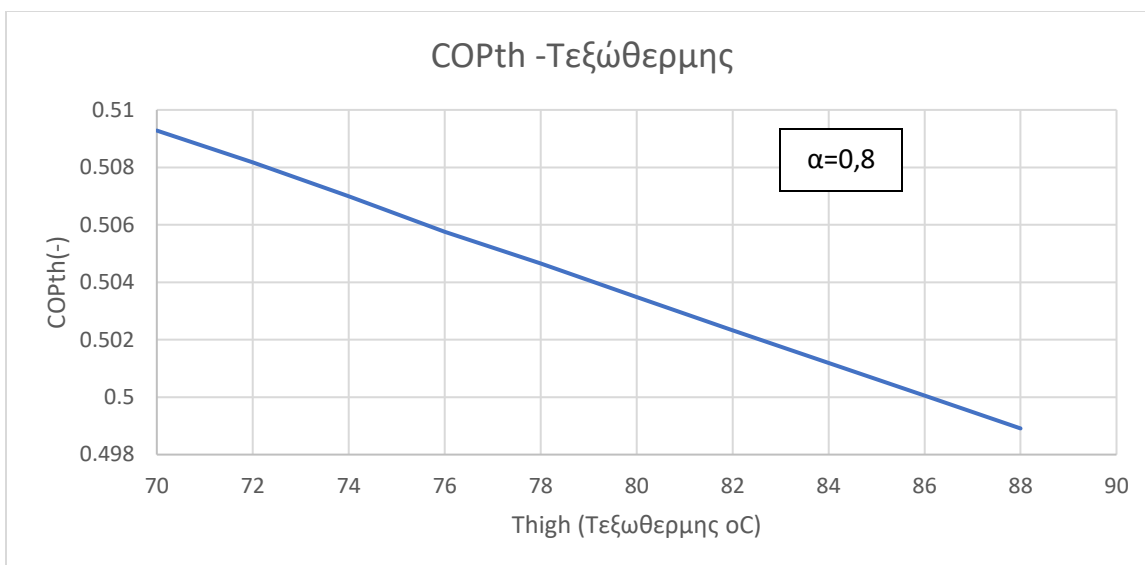
Σχήμα 2 Επίδραση της θερμοκρασίας της ενδόθερμης αντίδρασης στον βαθμό η_{ex} ($\alpha=0,8 - Tex-react=88^{\circ}C$)

Είναι εμφανές από τα διαγράμματα (Σχήμα 1, Σχήμα 2) ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας (και αντίστοιχα της πίεσης) της ενδόθερμης αντίδρασης αφυδάτωσης και διατηρώντας σταθερή την θερμοκρασία (και την πίεση) της εξώθερμης αντίδρασης αυξάνεται ο θερμικός βαθμός απόδοσης COP_{th} από 0,518 ως 0,534 και ο εξεργητικός βαθμός απόδοσης από 0,653 ως 0,673. Η σχέση μεταξύ θερμοκρασίας ενδόθερμης αντίδρασης και τον βαθμών απόδοσης παρουσιάζεται γραμμική με μικρή κλίση

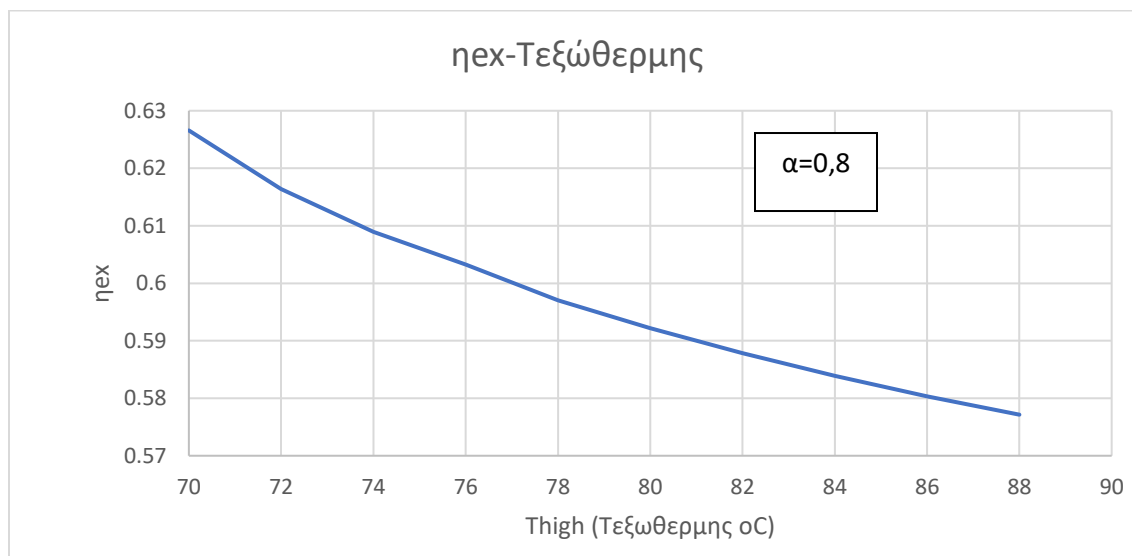
Στα διαγράμματα (Σχήμα 3, Σχήμα 4) μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας (και κατά συνέπεια της πίεσης) της εξώθερμης αντίδρασης στην απόδοση του συστήματος. Αυτό επιτυγχάνεται διατηρώντας σταθερή την θερμοκρασία της ενδόθερμης αντίδρασης ($T_{low,val}=55^{\circ}C$, $T_{ambient}=15^{\circ}C$, $p_{low}=17,0533mbar$). Οι συνθήκες της εξώθερμης αντίδρασης που μελετώνται παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2. Από τα διαγράμματα είναι εμφανές ότι με αύξηση της θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης ο θερμικός βαθμός απόδοσης COP_{th} και ο εξεργητικός βαθμός απόδοσης μειώνονται. Οι τιμές του COP_{th} κυμαίνονται από 0,509 ως 0,499 και οι τιμές του εξεργητικού βαθμού απόδοσης κυμαίνονται από 0,627 ως 0,577.

Πίνακας 4.2 Συνθήκες για μελέτη της επίδρασης της εξώθερμης αντίδρασης στην απόδοση του συστήματος

$T_{waste}(^{\circ}C)$	$P_{high}(mbar)$	$T_{high}(^{\circ}C)$
30,6	43,73	70
32,9	49,16	72
34,9	55,19	74
36,8	61,88	76
39,0	69,28	78
41,0	77,47	80
43,1	86,51	82
45,2	96,48	84
47,3	107,47	86
49,4	119,75	88

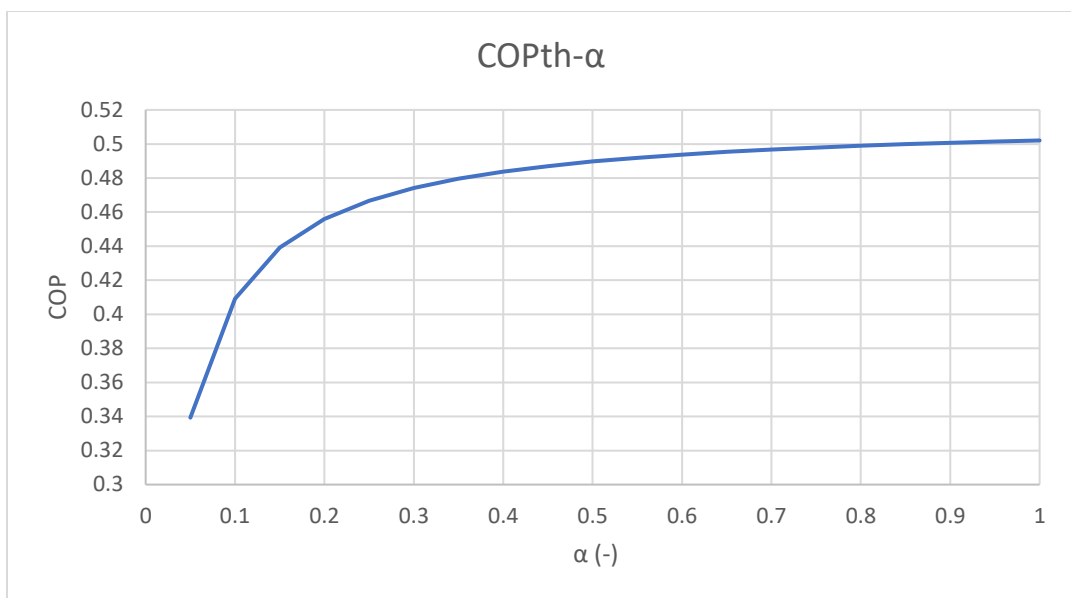


Σχήμα 3 Επίδραση της θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης στον βαθμό COPth ($\alpha=0,8$ -Tend-reac=55°C)

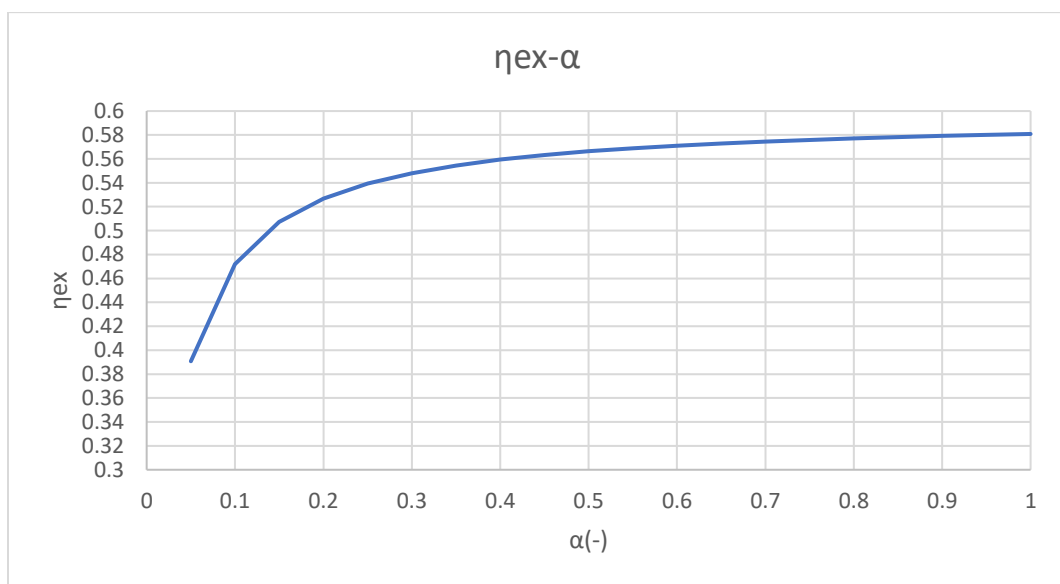


Σχήμα 4 Επίδραση της θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης στον βαθμό ηex ($\alpha=0,8$ – Tend-reac=55°C)

Στις προηγούμενες περιπτώσεις θεωρήθηκε ότι ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης (ενδόθερμη αντίδραση) είναι σταθερός και ίσος με 0,8 το οποίο συμβαδίζει με τις δυνατότητες του ένυδρου άλατος. Είναι απαραίτητο ωστόσο να μελετηθεί η επίδραση του βαθμού μετατροπής στην απόδοση του συστήματος. Οι αλλαγές στον ενεργειακό και εξεργειακό βαθμό απόδοσης με σταθερές συνθήκες (Tend-reac=55°C, Tex-reac=88°C) παρουσιάζονται στα διαγράμματα (Σχήμα 5, Σχήμα 6). Είναι προφανές ότι η αύξηση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης α έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης του συστήματος το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την εξώθερμη αντίδραση αυξάνεται με αύξηση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης. Ο βαθμός COPth κυμαίνεται από 0,339 ως 0,502 και ο εξεργειακός βαθμός από 0,391 ως 0,581



Σχήμα 5 Επίδραση του βαθμού μετατροπής της ενδόθερμης αντίδρασης α στον βαθμό COPth ($T_{end-reac}=55^{\circ}C$, $T_{ex-reac}=88^{\circ}C$)



Σχήμα 6 Επίδραση του βαθμού μετατροπής της ενδόθερμης αντίδρασης α στον βαθμό ηex ($T_{end-reac}=55^{\circ}C$, $T_{ex-reac}=88^{\circ}C$)

4.1.2 SrBr₂·1H₂O

Το μοντέλο Aspen του σεναρίου A χρησιμοποιείται και για την αντίδραση του άλατος SrBr₂·H₂O προς SrBr₂ τροποποιώντας κατάλληλα τις συνθήκες και τα calculators ώστε να ανταποκρίνονται στις συνθήκες ισορροπίας της αντίδρασης. Αντίστοιχα με την περίπτωση του άλατος SrBr₂·6H₂O μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας της ενδόθερμης αντίδρασης στην απόδοση του συστήματος διατηρώντας σταθερή την θερμοκρασία της εξώθερμης αντίδρασης και τον βαθμό μετατροπής της αντίδρασης και η επίδραση της θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης και του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης διατηρώντας αντίστοιχα σταθερούς τους άλλους δύο

παράγοντες. Σε αντίθεση με το άλας $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ το άλας $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ αντιδρά σε υψηλότερες θερμοκρασίες στην ίδια πίεση όπως γίνεται εμφανές στους παρακάτω πίνακες (**Πίνακας 4.3**, **Πίνακας 4.4**). Για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας της ενδόθερμης και της εξώθερμης αντίδρασης επιλέγεται βαθμός μετατροπής της ενδόθερμης αντίδρασης $\alpha=0,8$. Η θερμοκρασία της εξώθερμης αντίδρασης δεν πρέπει να ξεπερνά το σημείο τήξης του άλατος ($T_{\text{high}} < T_{\text{melt}}=345^\circ\text{C}$). Στο σύστημα η θερμοκρασία της εξώθερμης αντίδρασης παίρνει μέγιστη τιμή ίση με 280°C και η μέγιστη πίεση $p_{\text{high}}=3396,3\text{mbar}=3,3963\text{bar}$

Πίνακας 4.3 Συνθήκες για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας της ενδόθερμης αντίδρασης στην απόδοση του συστήματος

$T_{\text{ambient}} (^\circ\text{C})$	$P_{\text{low}} (\text{mbar})$	$T_{\text{low,vat}}$
0,83	6,48	120
8,55	11,13	130
16,35	18,59	140
24,25	30,3	150
32,24	48,26	160
40,34	75,23	170
48,56	114,97	180
56,89	172,46	190
65,35	254,21	200

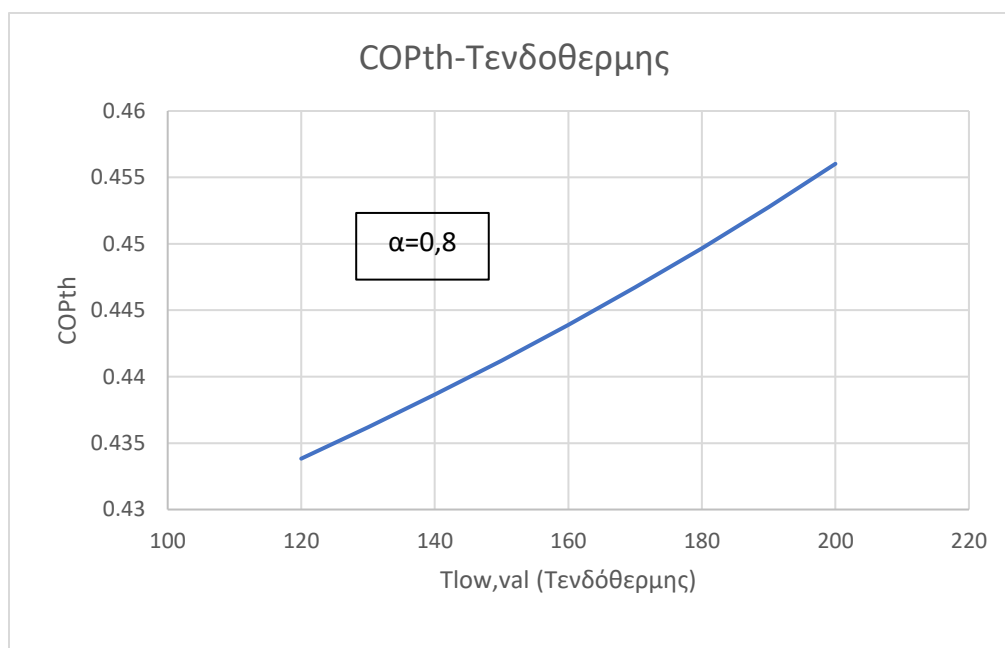
Πίνακας 4.4 Συνθήκες για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης στην απόδοση του συστήματος

$T_{\text{waste}} (^\circ\text{C})$	$p_{\text{high}} (\text{mbar})$	$T_{\text{high}} (^\circ\text{C})$
56,9	172,47	190
65,3	254,22	200
73,9	368,57	210
82,6	526,52	220
91,5	741,21	230
100,5	1029,43	240
109,6	1411,63	250
118,9	1912,66	260
128,3	2562,4	270
137,9	3396,3	280

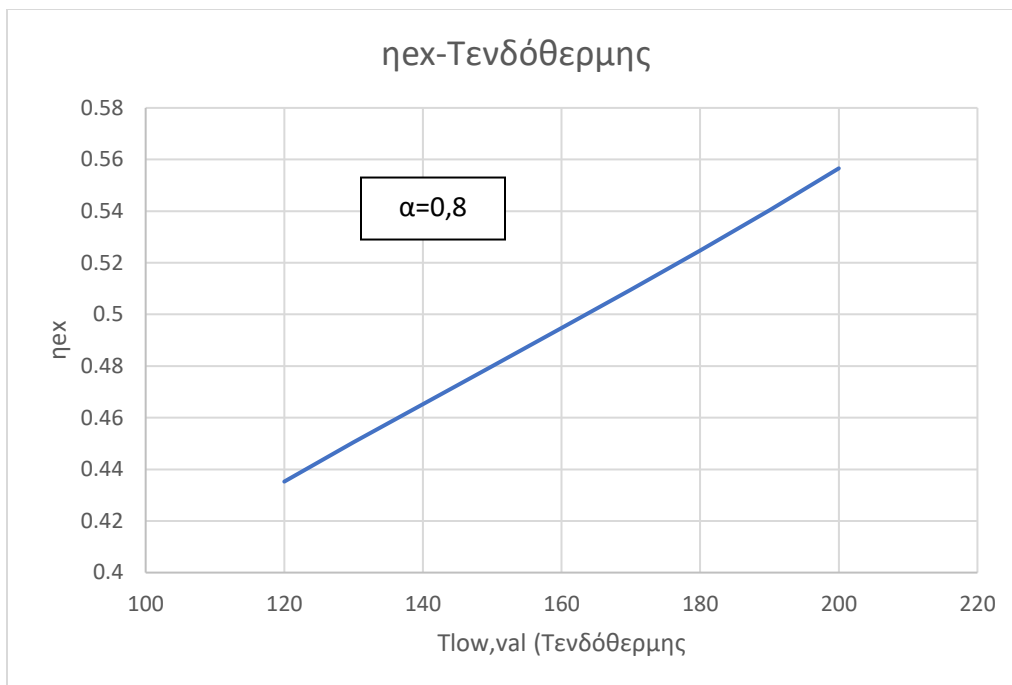
Όπως και στην περίπτωση του $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ η αύξηση της θερμοκρασίας της ενδόθερμης αντίδρασης, διατηρώντας σταθερή την θερμοκρασία της εξώθερμης αντίδρασης και τον βαθμό μετατροπής της αντίδρασης, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης του συστήματος. Ο βαθμός COP_{th} παίρνει τιμές από 0,434 ως 0,456 και ο εξεργετικός βαθμός απόδοσης από 0,435 ως 0,556 (**Σχήμα 7**, **Σχήμα 8**). Η σχέση μεταξύ θερμοκρασία ενδόθερμης αντίδρασης και των βαθμών απόδοσης παρουσιάζεται γραμμική με μικρή κλίση. Αντιθέτως διατηρώντας σταθερή την θερμοκρασία της ενδόθερμης αντίδρασης και του βαθμού μετατροπής και αυξάνοντας την θερμοκρασία της εξώθερμης αντίδρασης έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης του συστήματος. Οι τιμές του θερμικού βαθμού απόδοσης COP_{th} κυμαίνονται από 0,463 ως 0,431 και ο εξεργετικός βαθμός απόδοσης από 0,529 ως 0,465 (**Σχήμα 9**, **Σχήμα 10**).

Θα ήταν παράλειψη να μην μελετηθεί και η επίδραση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης στην απόδοση του συστήματος και για το άλας $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$. Επιτυγχάνεται διατηρώντας σταθερές τις συνθήκες της ενδόθερμης και της εξώθερμης αντίδρασης. Οι μεταβολές του θερμικού βαθμού απόδοσης COP_{th} και του εξεργετικού βαθμού απόδοσης παρουσιάζονται στα διαγράμματα (Σχήμα 11, Σχήμα 12). Αύξηση του βαθμού μετατροπής έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης του συστήματος καθώς αυξάνεται η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την εξώθερμη αντίδραση. Η αύξηση πραγματοποιείται με μειούμενο ρυθμό και οι τιμές του COP_{th} και του εξεργειακού βαθμού απόδοσης κυμαίνονται από 0,161 ως 0,471 και 0,173 ως 0,530 αντίστοιχα.

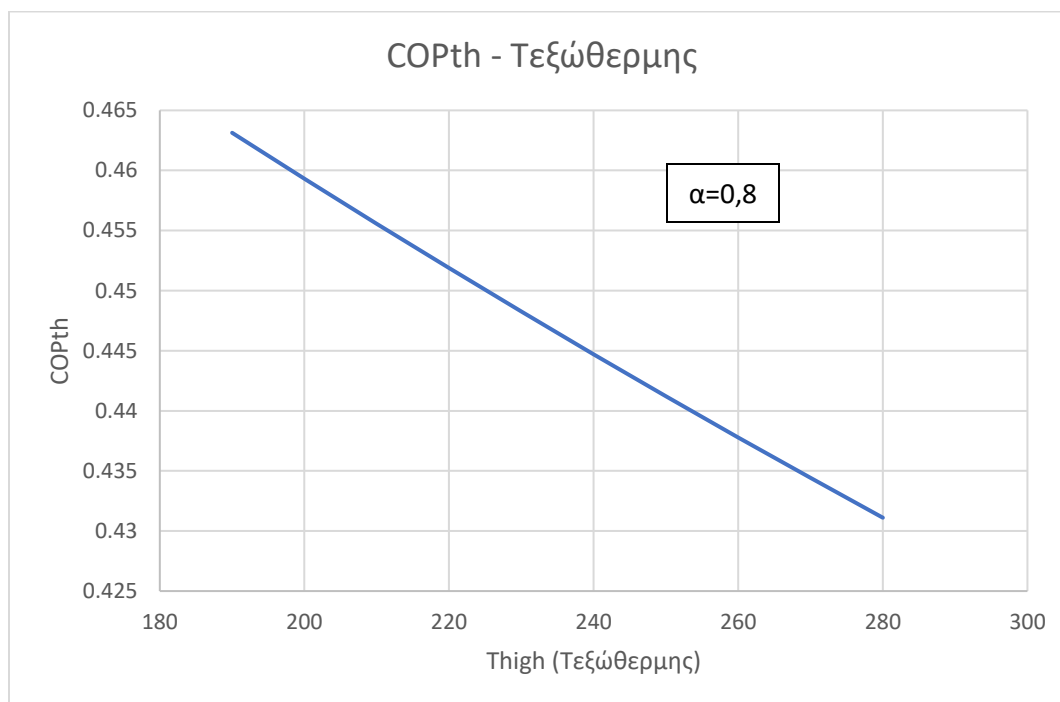
Αξίζει να σημειωθεί ότι σε σχέση με το ένυδρο άλας $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ το άλας $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ παρουσιάζει μικρότερη απόδοση συστήματος. Επιπλέον η μεταβολή της πίεσης για την πραγματοποίηση της εξώθερμης αντίδρασης είναι πολύ μεγαλύτερη (από 170-3400mbar) σε σχέση με το $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40-120mbar). Ωστόσο με την χρήση του άλατος $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ μπορούν να επιτευχθούν υψηλότερες θερμοκρασίες πιο κατάλληλες για βιομηχανική χρήση.



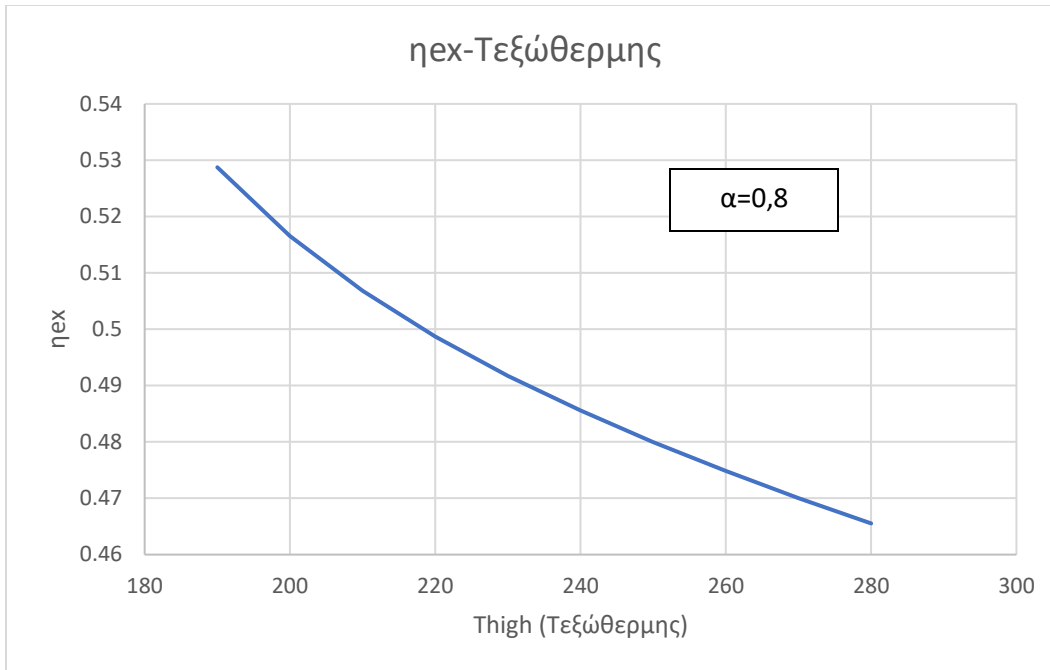
Σχήμα 7 Επίδραση της θερμοκρασίας της ενδόθερμης αντίδρασης στον βαθμό COP_{th} ($\alpha=0,8$, $T_{ex-reac}=250^\circ\text{C}$)



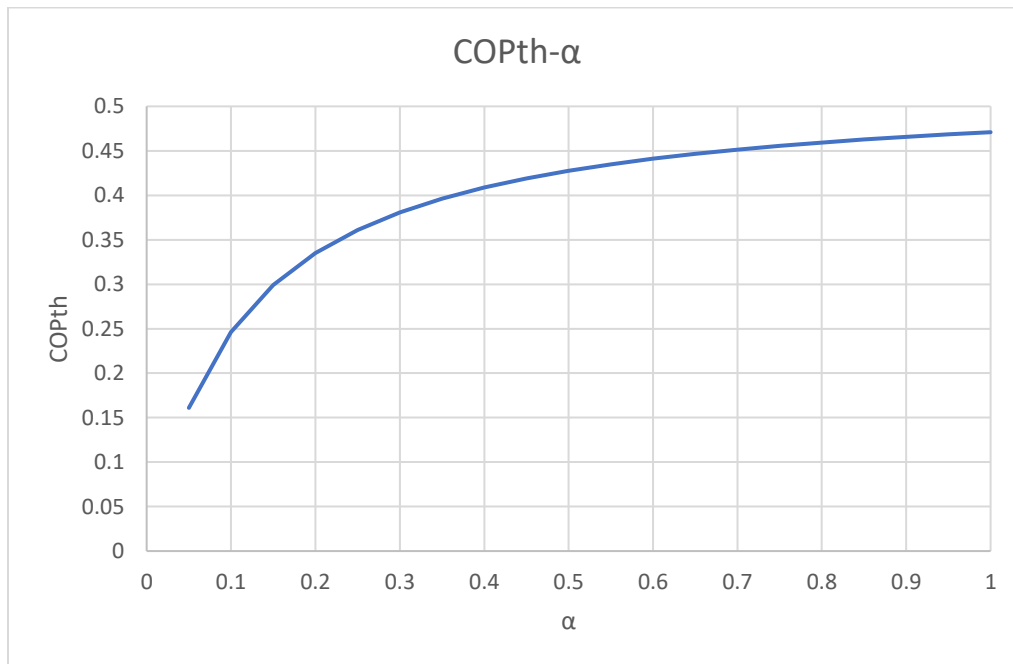
Σχήμα 8 Επίδραση της θερμοκρασίας της ενδόθερμης αντίδρασης στον βαθμό η_{ex} ($\alpha=0,8$ $T_{ex-reat}=250^{\circ}C$)



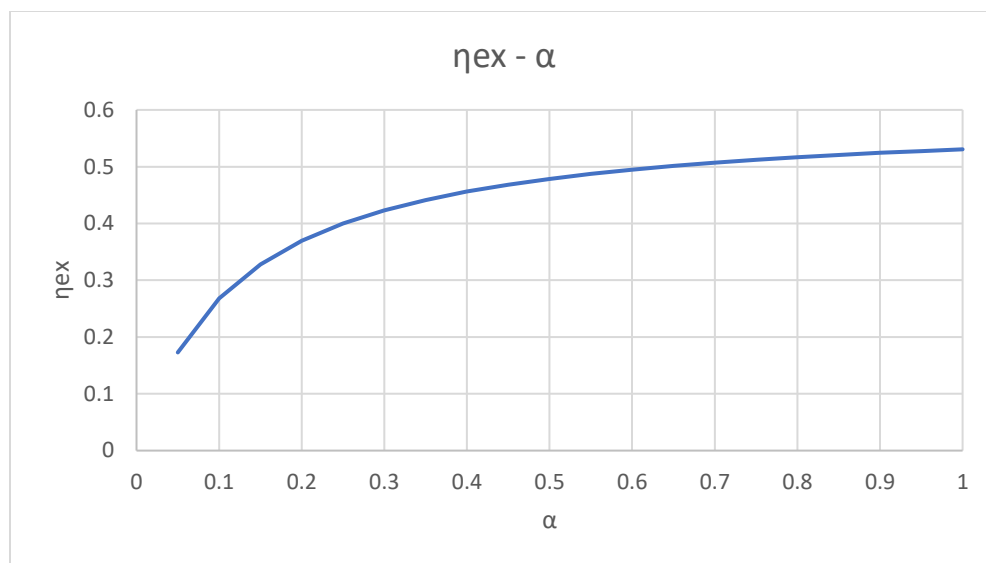
Σχήμα 9 Επίδραση της θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης στον βαθμό COP_{th} ($\alpha=0,8$, $T_{end-reat}=150^{\circ}C$)



Σχήμα 10 Επίδραση της θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης στον βαθμό ηex (α=0,8 Tend-reac=150°C)



Σχήμα 11 Επίδραση του βαθμού μετατροπής της ενδόθερμης αντίδρασης α στον βαθμό COPth (Tend-reac=150, Tex-reac=200)



Σχήμα 12 Επίδραση του βαθμού μετατροπής της ενδόθερμης αντίδρασης α στον βαθμό η_{ex} ($T_{end-reac}=150$, $T_{ex-reac}=200$)

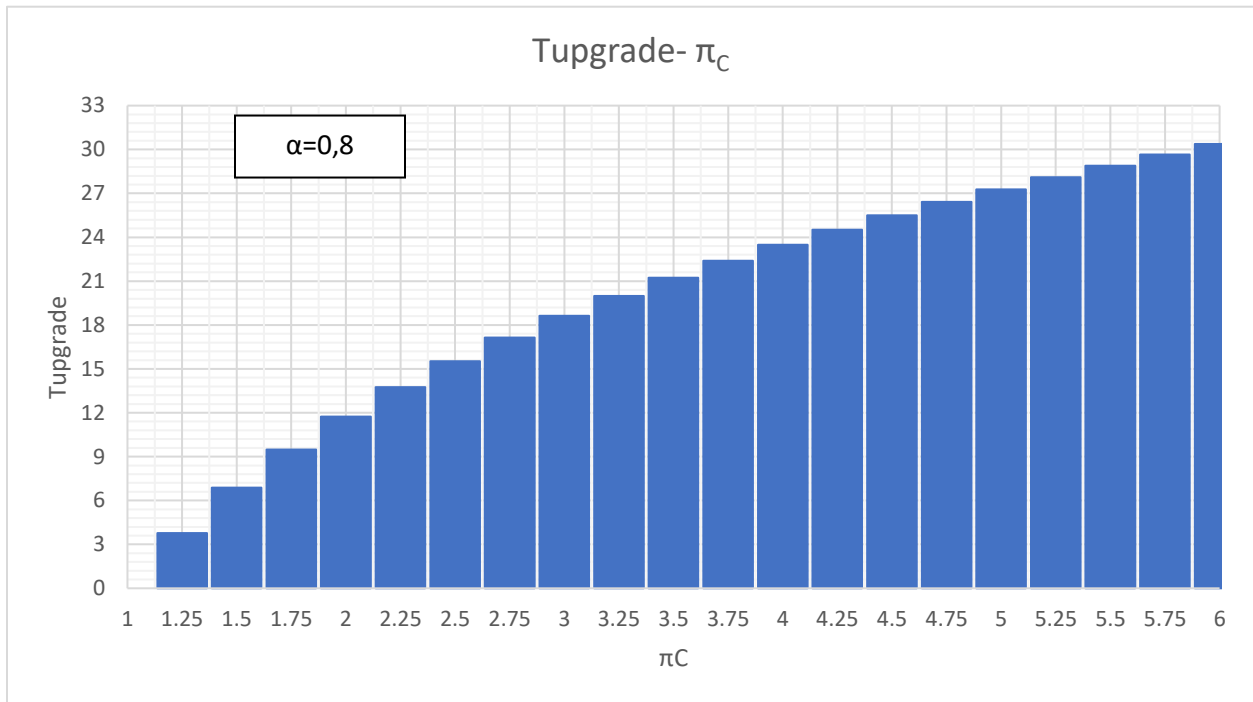
4.2 Σενάριο B

4.2.1 $SrBr_2 \cdot 6H_2O$

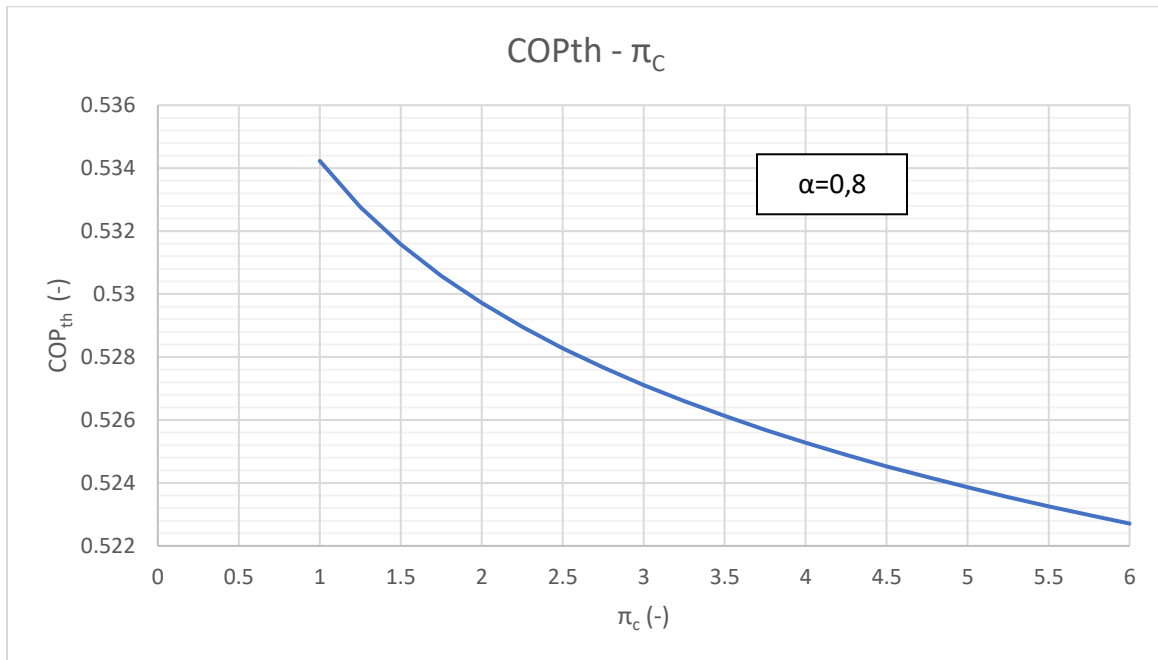
Στο σενάριο A εξετάστηκε ενδελεχώς η επίδραση της θερμοκρασίας της ενδόθερμης και της εξώθερμης αντίδρασης στον θερμικό βαθμό απόδοσης COP_{th} και στον εξεργετικό βαθμό απόδοσης η_{ex} . Από το σενάριο A επίσης με βάση τα δεδομένα για την εξώθερμη αντίδραση προκύπτει η σχέση μεταξύ πίεσης και θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης η οποία προσεγγίζεται από την εξίσωση: $p_{ex-reac}=0.8826e^{0,0559T_{reac}}$ με $R^2=0,9998$. Η σχέση αυτή είναι απαραίτητη για την πραγματοποίηση της ανάλυσης ευαισθησίας σχετικά με τον λόγο συμπίεσης. Στο σενάριο B εξετάζεται η επίδραση του λόγου πίεσης του συμπιεστή στην απόδοση του συστήματος και η δυνατότητα αύξησης της θερμοκρασίας. Θεωρείται σταθερή η θερμοκρασία της ενδόθερμης αντίδρασης (και κατά συνέπεια η θερμοκρασία περιβάλλοντος) όπως και η θερμοκρασία ατμοποίησης του νερού. Από τις θερμοκρασίες αυτές προκύπτουν και οι αντίστοιχες πιέσεις. Τα δεδομένα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Επιλέγονται χαμηλές τιμές ώστε να εξεταστεί ένα μεγάλο εύρος λόγων συμπίεσης καθώς η θερμοκρασία της εξώθερμης αντίδρασης T_{highB} δεν πρέπει να υπερβεί το σημείο τήξης $T_m=88^\circ C$. Ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης θεωρείται ίσος με $\alpha=0,8$.

Πίνακας 4.5 Συνθήκες σεναρίου B για $SrBr_2 \cdot 6H_2O$

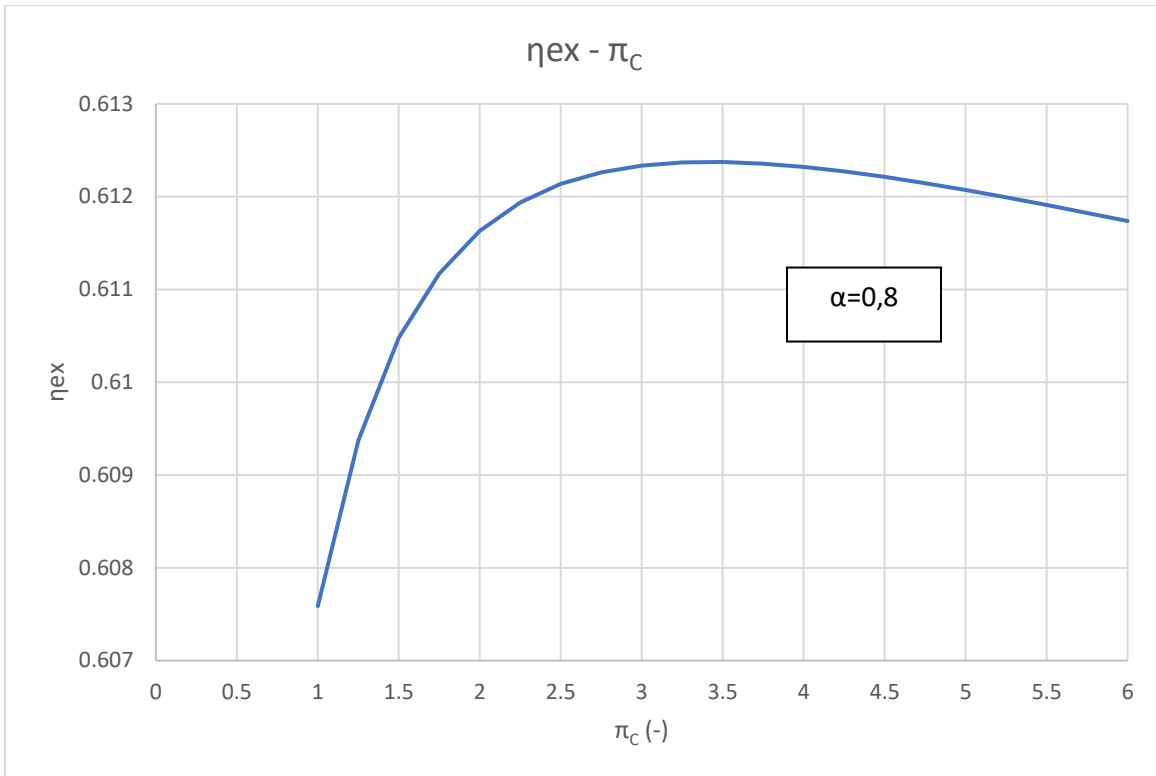
$T_{ambient}$	$5^\circ C$
$T_{end-reac}=T_{low,val}$	$45^\circ C$
P_{low}	$8,7158 \text{ mbar}$
$T_{evap}=T_{waste}$	$15^\circ C$
P_{highA}	$17,0533 \text{ mbar}$



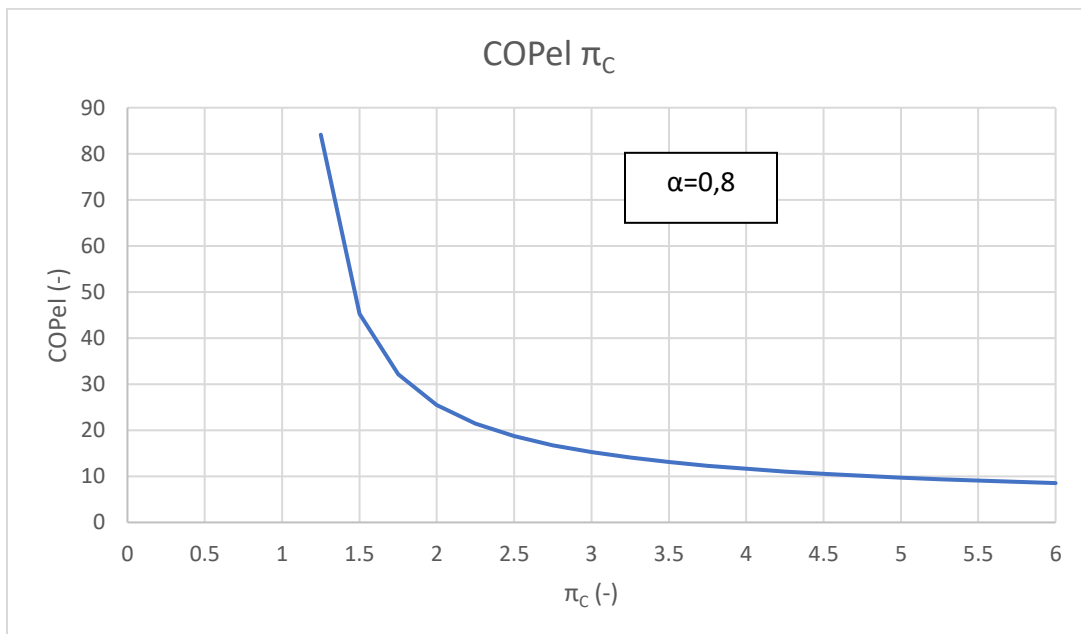
Σχήμα 13 Μεταβολή της αύξησης της θερμοκρασίας με το λόγο συμπίεσης



Σχήμα 14 Επίδραση του λόγου συμπίεσης στον βαθμό COPth για σταθερό βαθμό μετατροπής της αντίδρασης



Σχήμα 15 Επίδραση του λόγου συμπίεσης στον βαθμό ηex για σταθερό βαθμό μετατροπής της αντίδρασης



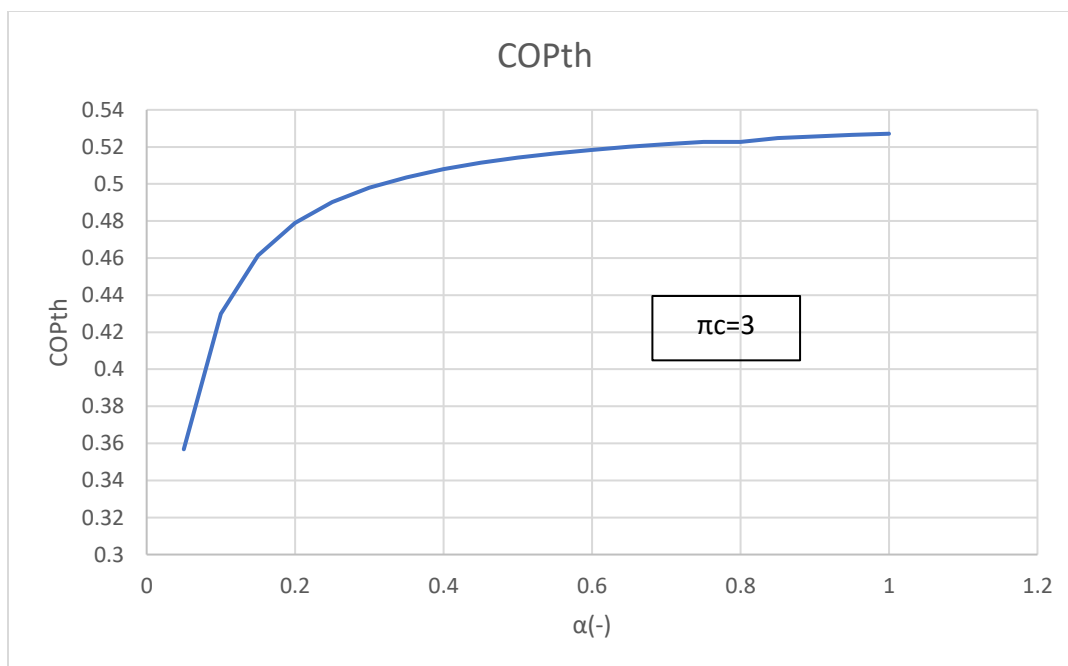
Σχήμα 16 Επίδραση του λόγου συμπίεσης στον βαθμό COPel για σταθερό βαθμό μετατροπής της αντίδρασης

Στα διαγράμματα (Σχήμα 14-16) επιδεικνύεται η επίδραση του λόγου συμπίεσης στους ενεργειακούς και εξεργητικούς βαθμούς απόδοσης του συστήματος. Στο διάγραμμα (Σχήμα 14)

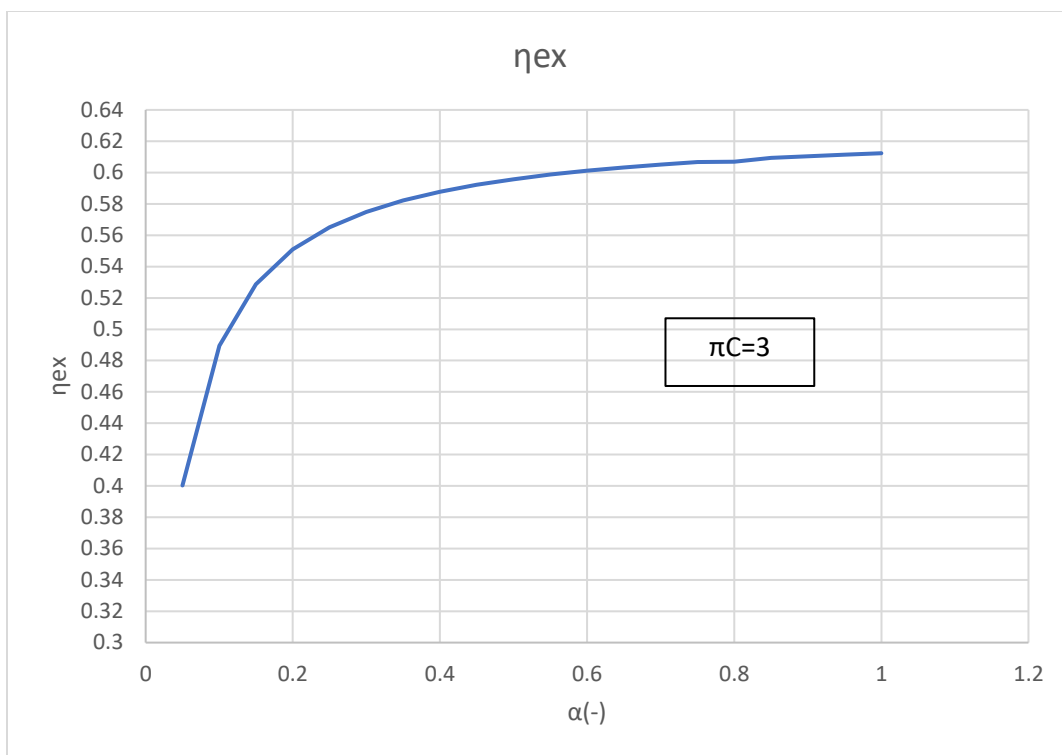
γίνεται εμφανές ότι με αύξηση του βαθμού συμπίεσης παρατηρείται ελάχιστη μείωση στον θερμικό βαθμό απόδοσης COP_{th} από 0,531 για $\pi_c=1$ ως 0,527 για $\pi_c=6$. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση του βαθμού συμπίεσης η θερμοκρασία της εξώθερμης αντίδρασης αυξάνεται και απαιτείται περισσότερη θερμότητα ώστε να επιτευχθούν οι συνθήκες της αντίδρασης. Από την άλλη πλευρά λόγω του συμπιεστή η θερμοκρασία του υδρατμού αυξάνεται σημαντικά με αποτέλεσμα να εξοικονομείται ενέργεια για την θέρμανση του υδρατμού η οποία χρησιμοποιείται για την θέρμανση του άλατος.

Ο ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης εκφράζει την σχέση μεταξύ της ενέργειας που καταναλώνεται από τον συμπιεστή σε σχέση με την ενέργεια που απελευθερώνεται από τον εξώθερμο αντιδραστήρα. Από το διάγραμμα (Σχήμα 16) φαίνεται ότι ο ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης για χαμηλούς λόγους πίεσης παίρνει υψηλές τιμές και με την αύξηση του λόγου πίεσης μειώνεται σημαντικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ενέργεια της εξώθερμης αντίδρασης μεταβάλλεται ελάχιστα σε σχέση με την μεταβολή του έργου του συμπιεστή. Τέλος ο εξεργετικός βαθμός απόδοσης αυξάνεται από 0,6075 μέχρι μέγιστη τιμή 0,6123 για $\pi_c=3$ και στη συνέχεια μειώνεται ελαφρά.

Στα διαγράμματα (Σχήμα 17-18) παρουσιάζεται η επίδραση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης στον θερμικό βαθμό απόδοσης COP_{th} και στον εξεργειακό βαθμό απόδοσης η_{ex} . Όπως και στο σενάριο A αύξηση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης α έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού απόδοσης COP_{th} και του εξεργετικού απόδοσης με μειούμενο ρυθμό από 0,357 ως 0,527 και 0,400 ως 0,612 αντίστοιχα. Ο ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης δεν επηρεάζεται από τον βαθμό μετατροπής της αντίδρασης και διατηρείται σταθερός.



Σχήμα 17 Επίδραση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης στον βαθμό COP_{th} για σταθερό λόγο συμπίεσης



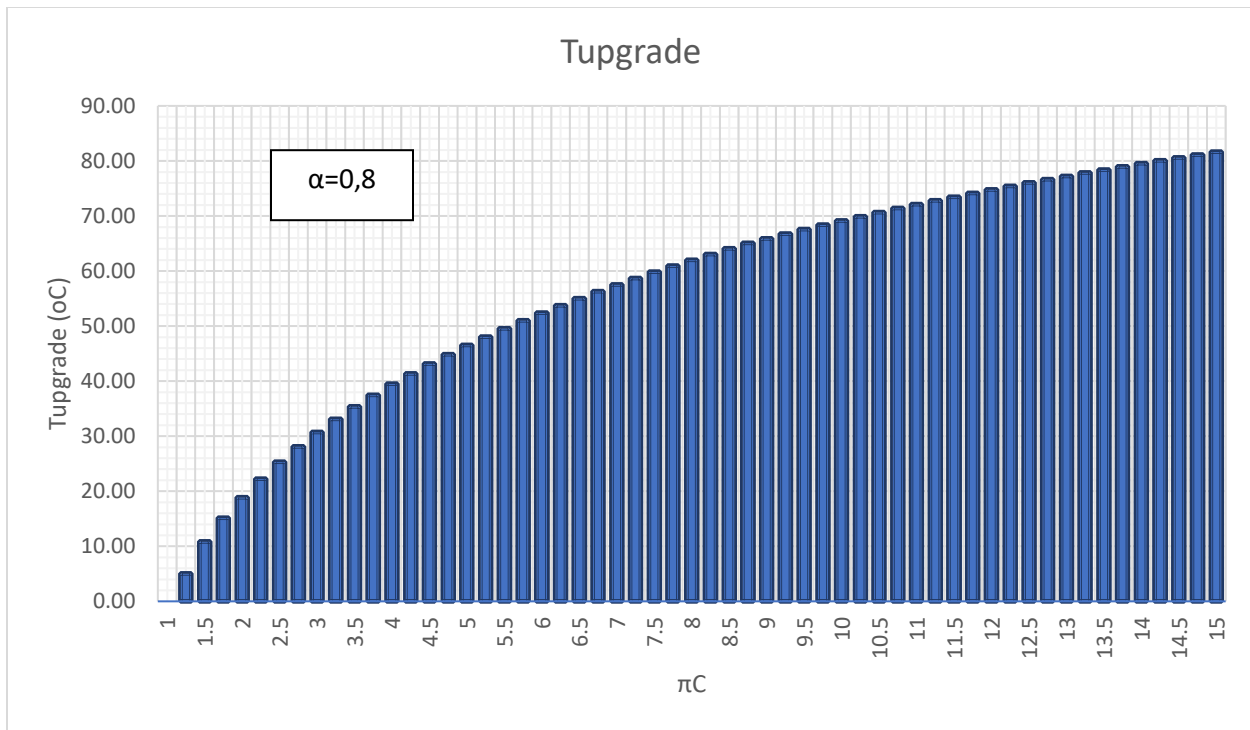
Σχήμα 18 Επίδραση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης στον βαθμό η_{ex} για σταθερό λόγο συμπίεσης

4.2.2 $SrBr_2 \cdot H_2O$

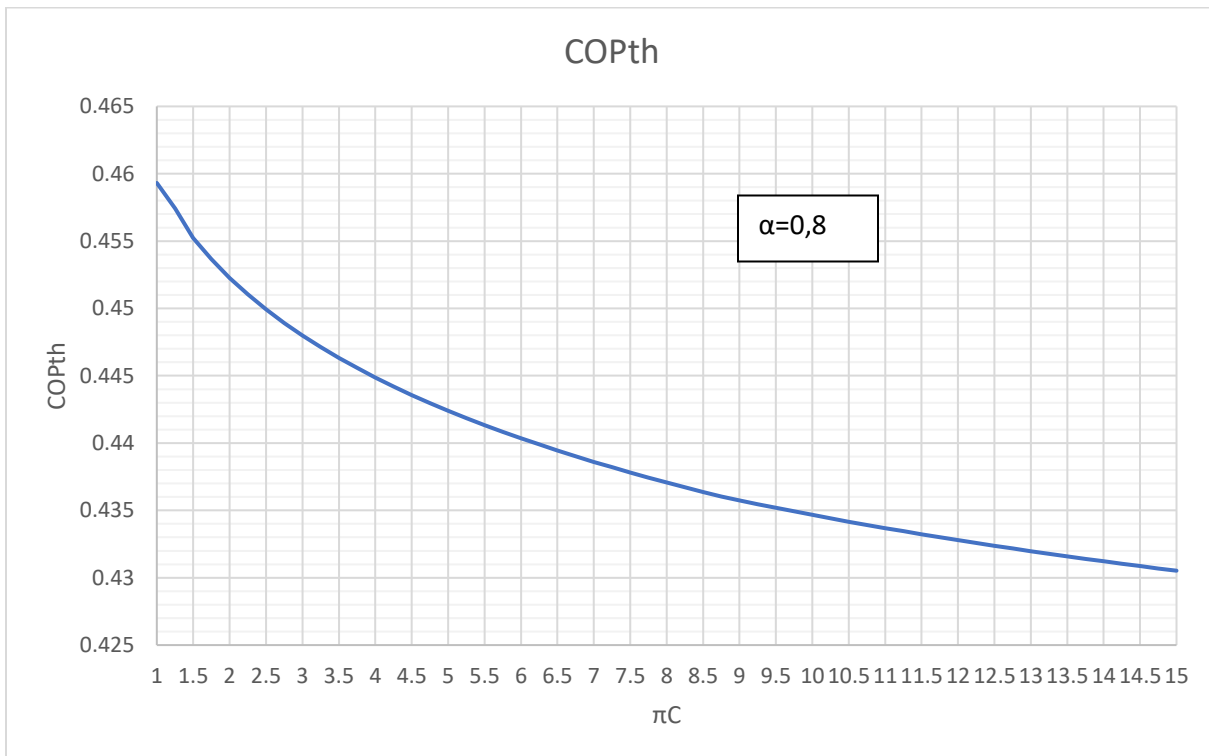
Αντίστοιχα με το $SrBr_2 \cdot 6H_2O$ για το ένυδρο άλας $SrBr_2 \cdot 1H_2O$ επιλέγονται κατάλληλες συνθήκες ώστε να μελετηθεί η επίδραση του λόγου συμπίεσης στην απόδοση του συστήματος (Πίνακας 4.6). Λόγω του υψηλού σημείου τήξης και του τρόπου μεταβολής της πίεσης-θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης το εύρος του λόγου συμπίεσης είναι μεγαλύτερο όπως και η δυνατότητα για θερμική αναβάθμιση όπως παρουσιάζεται και στο διάγραμμα (Σχήμα 19). Η σχέση που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των συνθηκών της εξώθερμης αντίδρασης ώστε να πραγματοποιηθεί η ανάλυση ευαισθησίας είναι: $p_{ex-react} = 0,4191e^{0,0323T_{ex-react}}$ με $R^2 = 0,9976$. Ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης ισούται με $\alpha = 0,8$

Πίνακας 4.6 Συνθήκες σεναρίου B για $SrBr_2 \cdot 1H_2O$

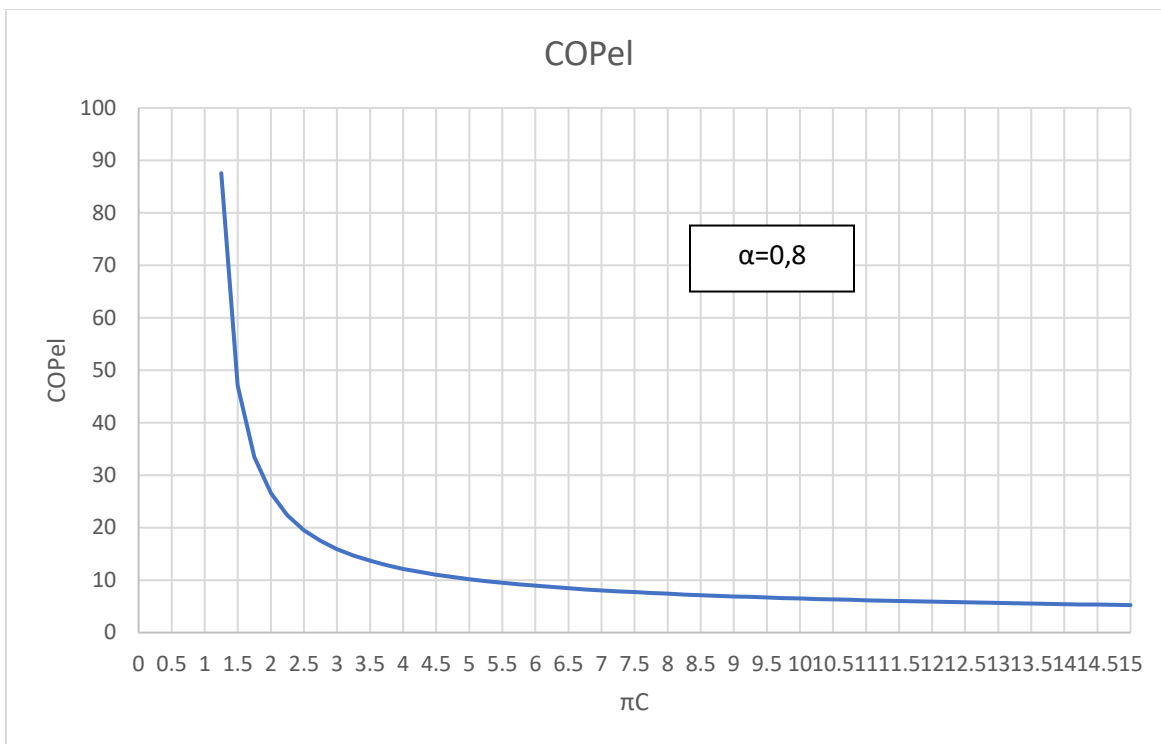
$T_{ambient}$ (°C)	24,2
$T_{low, val} = T_{end-react}$ (°C)	150
P_{low} (mbar)	30,3
$T_{evap} = T_{waste}$ (°C)	65,3
P_{highA} (mbar)	254,22



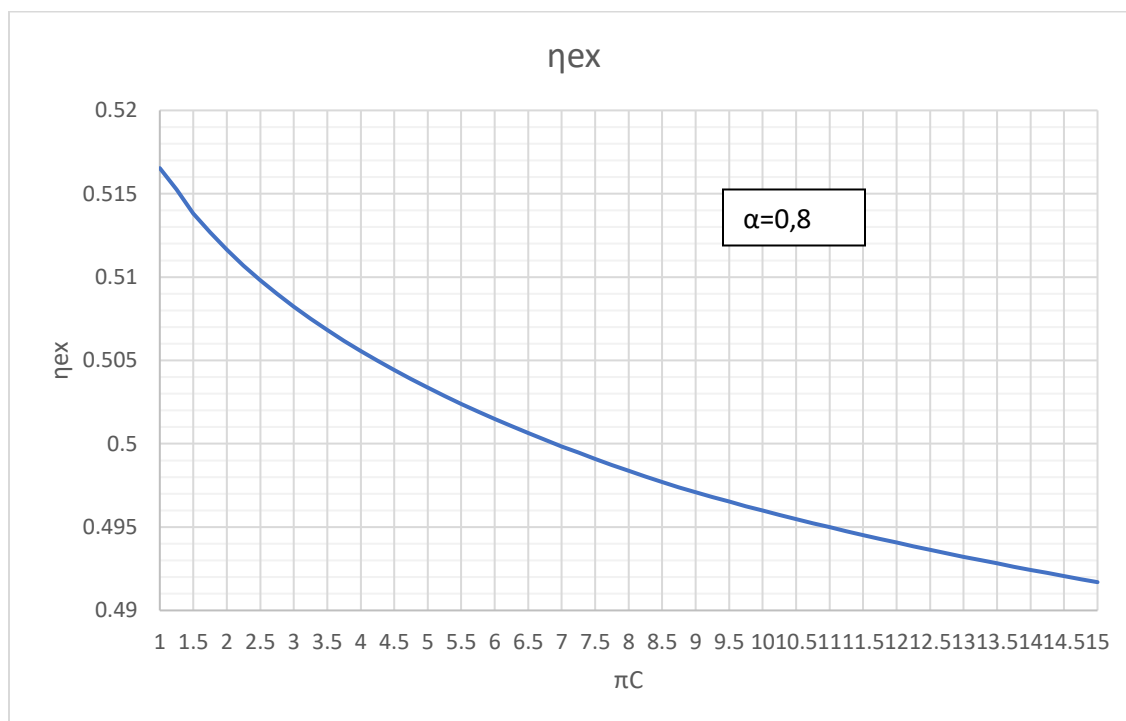
Σχήμα 19 Μεταβολή της αύξησης της θερμοκρασίας με το λόγο συμπίεσης



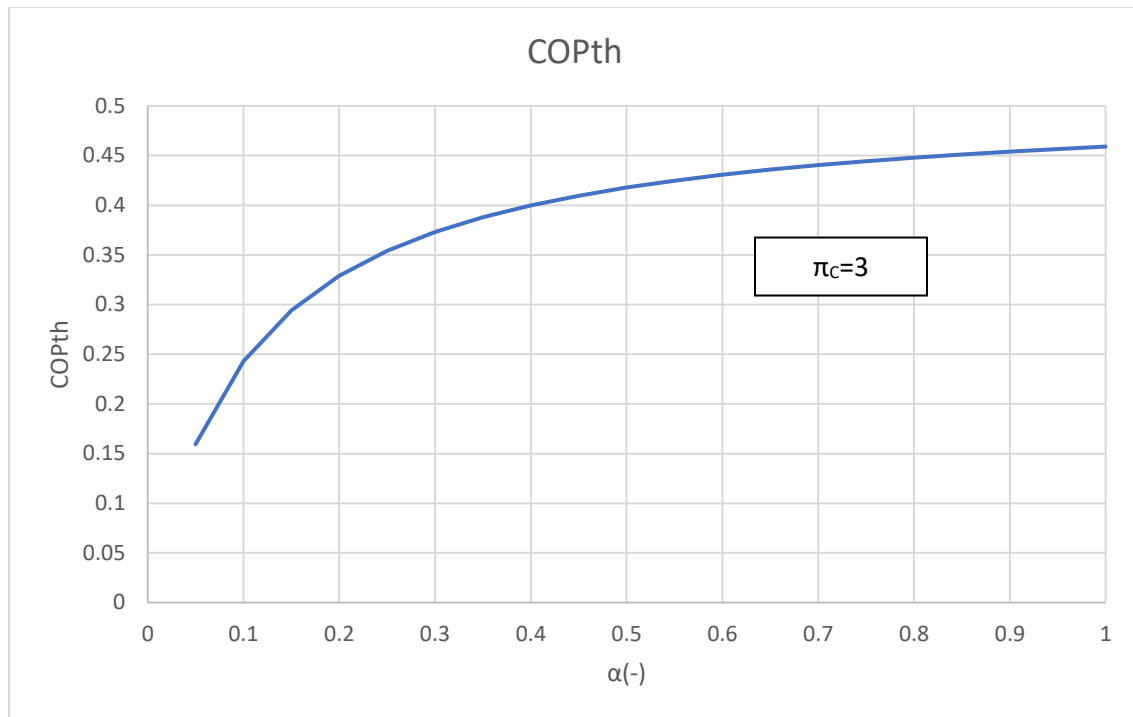
Σχήμα 20 Επίδραση του λόγου συμπίεσης στον βαθμό COPth για σταθερό βαθμό μετατροπής της αντίδρασης



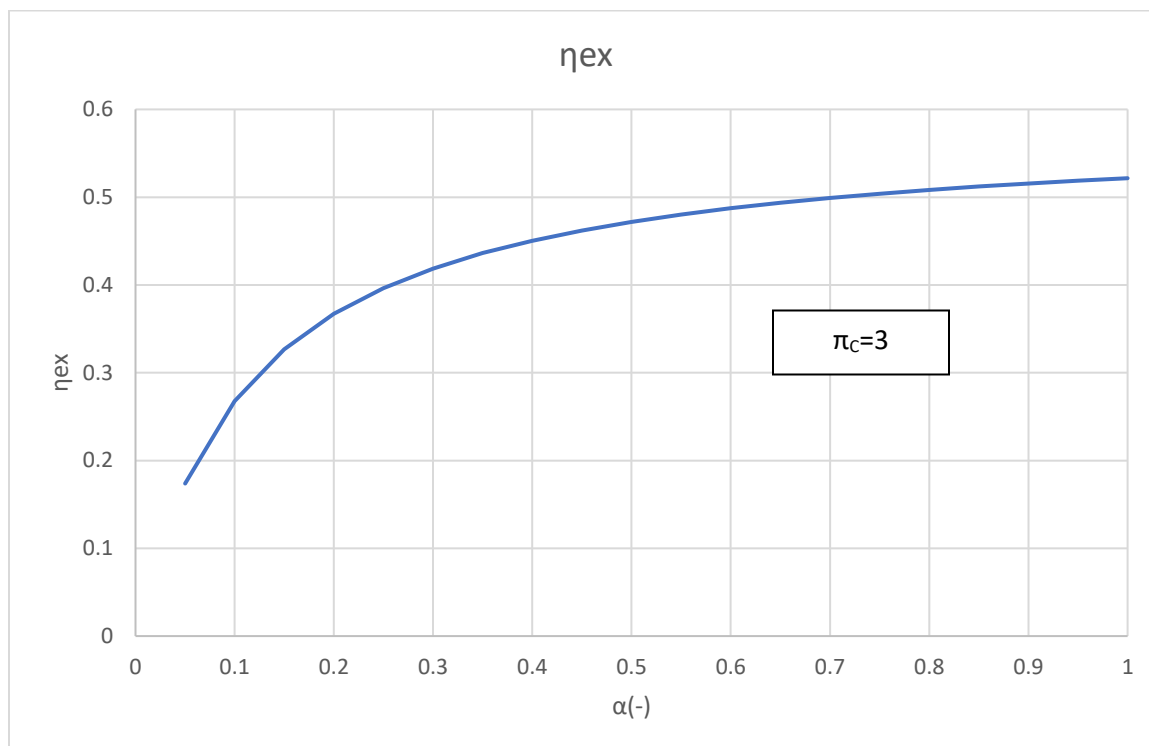
Σχήμα 21 Επίδραση του λόγου συμπίεσης στον βαθμό COPel για σταθερό βαθμό μετατροπής της αντίδρασης



Σχήμα 22 Επίδραση του λόγου συμπίεσης στον βαθμό ηex για σταθερό βαθμό μετατροπής της αντίδρασης



Σχήμα 23 Επίδραση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης στον βαθμό COP_{th} για σταθερό λόγο συμπίεσης



Σχήμα 24 Επίδραση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης στον βαθμό η_{ex} για σταθερό λόγο συμπίεσης

Στα διαγράμματα (Σχήμα 20-22) φαίνεται η επίδραση του λόγου συμπίεσης στους βαθμούς απόδοσης του συστήματος. Από τα διαγράμματα προκύπτει ότι με αύξηση του λόγου συμπίεσης

η απόδοση του συστήματος (COP_{th} , η_{ex}) μειώνεται ελαφρά. Ο βαθμός COP_{th} μειώνεται από 0,459 ως 0,431 και ο εξεργετικός βαθμός απόδοσης η_{ex} από 0,516 ως 0,492. Η μείωση του εξεργετικού βαθμού απόδοσης η οποία δεν συμβαίνει στο ένυδρο άλας $SrBr_2 \cdot 6H_2O$ οφείλεται στις υψηλότερες θερμοκρασίες που απαιτούνται για την πραγματοποίηση της εξώθερμης αντίδρασης. Ο ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης COP_{el} μειώνεται επίσης με την αύξηση του βαθμού συμπίεσης. Η μείωση αυτή γίνεται με μεγαλύτερο ρυθμό από τους άλλους βαθμούς απόδοσης. Βέβαια από μία τιμή του λόγου συμπίεσης και πέρα η μείωση του ηλεκτρικού βαθμού συμπίεσης είναι πολύ μικρή.

Στα διαγράμματα (Σχήμα 23-24) επιδεικνύεται η μεταβολή του θερμικού βαθμού απόδοσης COP_{th} και του εξεργετικού βαθμού απόδοσης η_{ex} με τη μεταβολή του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης α . Είναι εμφανές ότι η αύξηση του βαθμού μετατροπής α έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης του συστήματος. Ο βαθμός COP_{th} αυξάνεται από 0,159 ως 0,459 και ο εξεργειακό βαθμός η_{ex} αυξάνεται από 0,174 ως 0,522 με μειούμενο ρυθμό. Από όλα τα παραπάνω διαγράμματα συμπεραίνεται ότι η απόδοση του συστήματος του $SrBr_2 \cdot 6H_2O$ είναι υψηλότερη από την απόδοση του συστήματος του $SrBr_2 \cdot 1H_2O$ ωστόσο οι θερμοκρασίες που μπορούν να επιτευχθούν είναι μικρότερες.

4.3 Σενάριο Γ

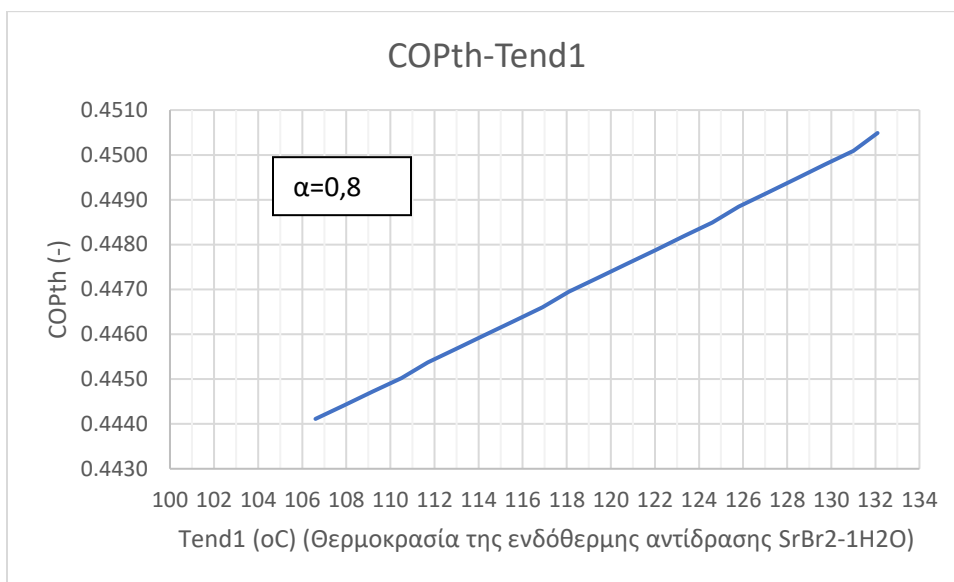
Στο σενάριο Γ το οποίο προσομοιώνεται με τη βοήθεια του λογισμικού Aspen+ χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα και οι δύο αντιδράσεις των ένυδρων αλάτων. Η αναβάθμιση θερμότητας επιτυγχάνεται με την εξώθερμη αντίδραση του άλατος υψηλής θερμοκρασίας $SrBr_2 \cdot 1H_2O$. Η υψηλότερη θερμοκρασία που μπορεί να επιτευχθεί από το σύστημα περιορίζεται από την μέγιστη θερμοκρασία της ενδόθερμης αντίδρασης του άλατος χαμηλής θερμοκρασίας $SrBr_2 \cdot 6H_2O$. Η θερμοκρασία αυτή πρέπει να είναι μικρότερη από την θερμοκρασία τήξης του άλατος. Επομένως $T_{max, SrBr_2 \cdot 6H_2O} = 88^\circ C$. Όπως και στο σενάριο Α έτσι και στο σενάριο Γ εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας της ενδόθερμης και της εξώθερμης αντίδρασης του υψηλής θερμοκρασίας άλατος όπως και η επίδραση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης. Για την επίδραση της θερμοκρασίας θεωρείται βαθμός μετατροπής της αντίδρασης $\alpha=0,8$. Θεωρείται ότι η ενδόθερμη αντίδραση του χαμηλής θερμοκρασίας άλατος πραγματοποιείται στο 100%. Οι συνθήκες για την μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας ενδόθερμης και της εξώθερμης αντίδρασης παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 4.7-Πίνακας 4.8).

Πίνακας 4.7 Συνθήκες μελέτης για την θερμοκρασία ενδόθερμης αντίδρασης $SrBr_2 \cdot 1H_2O$

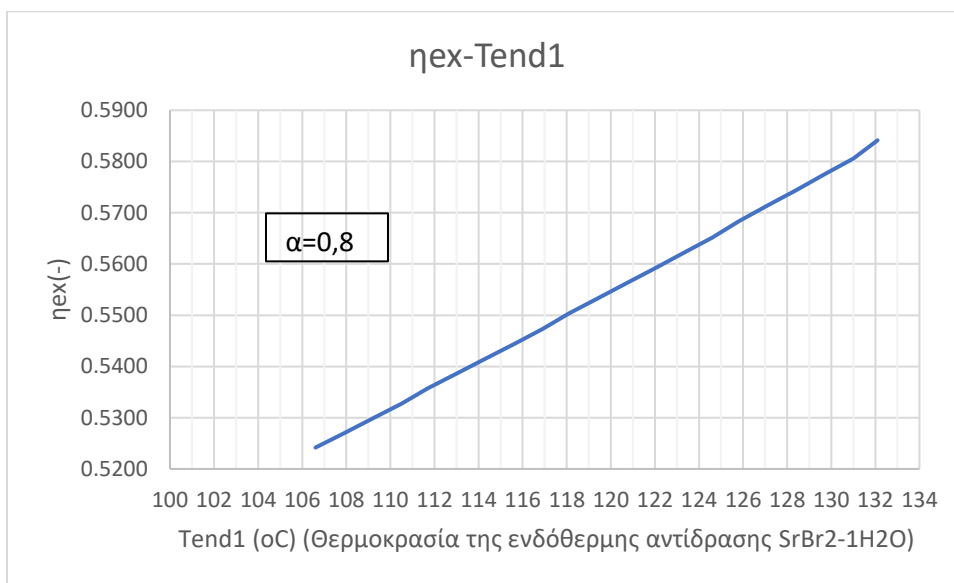
P_{high}	118,3089 mbar
$T_{ex, SrBr_2 \cdot 1H_2O} = T_{high}$	180,6°C
$T_{end, SrBr_2 \cdot 6H_2O} = T_{waste}$	88°C
P_{low}	3,0047- 12,4832 mbar
$T_{end, SrBr_2 \cdot 1H_2O} = T_{low, val}$	106,6-132,1°C
$T_{ex, SrBr_2 \cdot 6H_2O} = T_{amb}$	30-50°C

Πίνακας 4.8 Συνθήκες μελέτης για την θερμοκρασία εξώθερμης αντίδρασης $SrBr_2 \cdot 1H_2O$

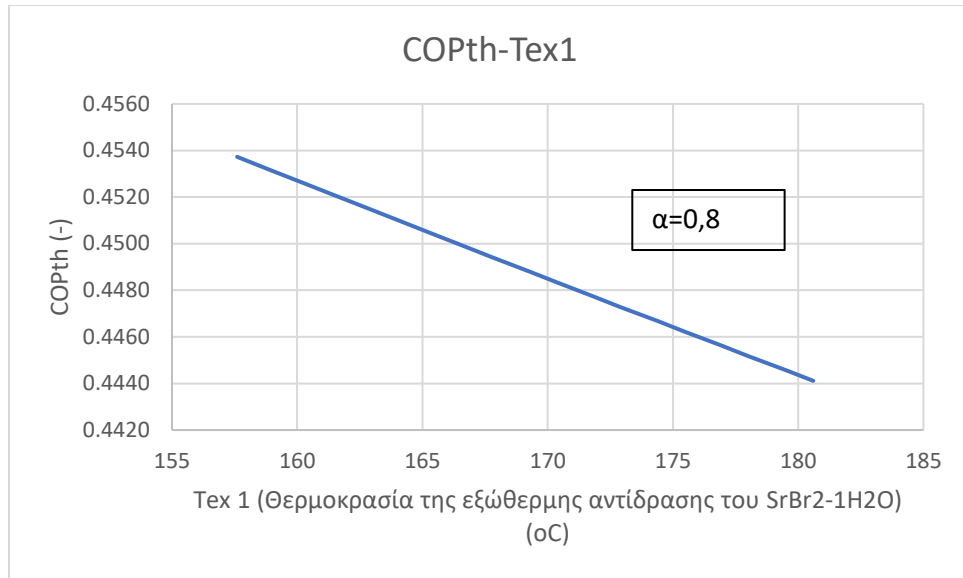
P_{low}	3,0047mbar
$T_{end, SrBr_2 \cdot 1H_2O} = T_{low, val}$	106,6°C
$T_{ex, SrBr_2 \cdot 6H_2O} = T_{amb}$	30°C
P_{high}	43,2774-118,3089
$T_{ex, SrBr_2 \cdot 1H_2O} = T_{high}$	157,6-180,6
$T_{end, SrBr_2 \cdot 6H_2O} = T_{waste}$	70-88



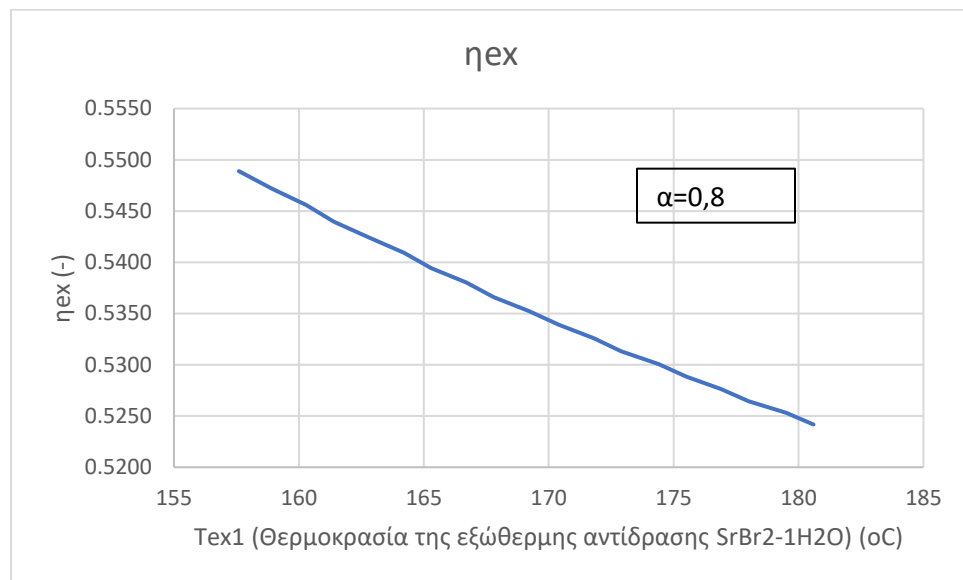
Σχήμα 25 Επίδραση της θερμοκρασίας ενδόθερμης αντίδρασης στον βαθμό COPth ($\alpha=0.8$ - $T_{ex1}=180,6$ $T_{end2}=88$)



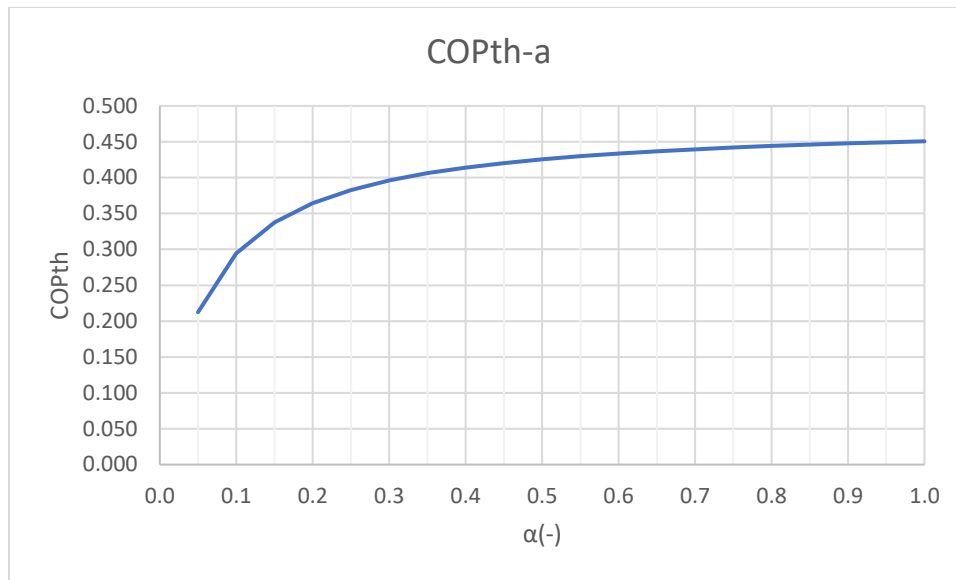
Σχήμα 26 Επίδραση της θερμοκρασίας ενδόθερμης αντίδρασης στον βαθμό ηex ($\alpha=0.8$ - $T_{ex1}=180,6$ $T_{end2}=88$)



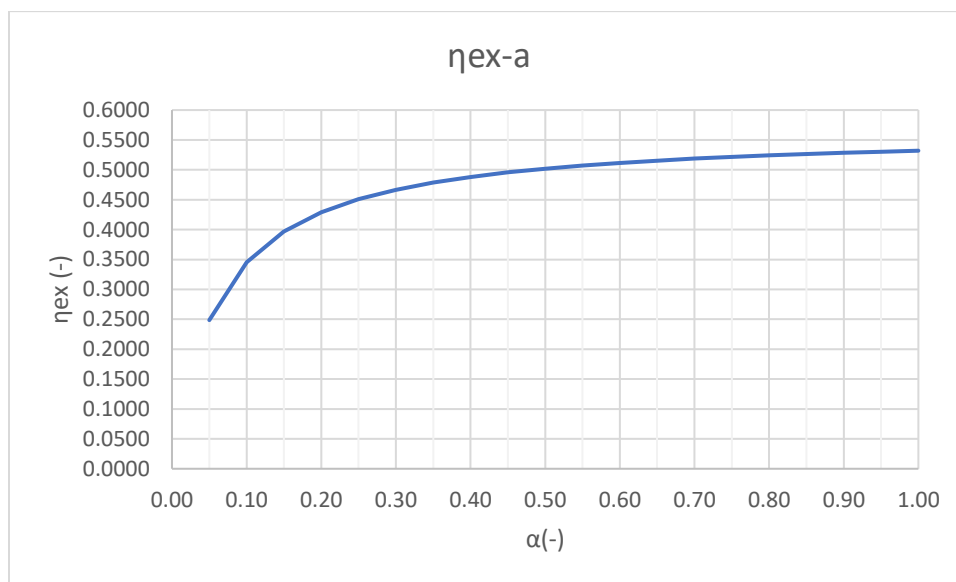
Σχήμα 27 Επίδραση της θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης στον βαθμό COPth ($\alpha=0,8$, $T_{end1}=106,6$ $T_{ex2}=30$)



Σχήμα 28 Επίδραση της θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης στον βαθμό C ηex ($\alpha=0,8$, $T_{end1}=106,6$ $T_{ex2}=30$)



Σχήμα 29 Επίδραση του βαθμού μετατροπής α της ενδόθερμης αντίδρασης $SrBr_2 \cdot 1H_2O$ στον βαθμό COPth ($T_{end1}=106,6$ $T_{ex2}=30$, $T_{end2}=88$, $T_{ex1}=180,6$)



Σχήμα 30 Επίδραση του βαθμού μετατροπής α της ενδόθερμης αντίδρασης $SrBr_2 \cdot 1H_2O$ στον βαθμό COPth ($T_{end1}=106,6$ $T_{ex2}=30$, $T_{end2}=88$, $T_{ex1}=180,6$)

Από τα διαγράμματα (Σχήμα 25-26) προκύπτει ότι με αύξηση της θερμοκρασίας της ενδόθερμης αντίδρασης ο βαθμός COPth αυξάνεται ανεπαίσθητα από 0,4441 ως 0,4505 με γραμμική μορφή. Μικρή αύξηση παρουσιάζει και ο εξεργετικός βαθμός απόδοσης με την αύξηση της ενδόθερμης αντίδρασης υπό σταθερές συνθήκες υψηλής πίεσης και βαθμού μετατροπής αντίδρασης από 0,5242-0,5841.

Στα διαγράμματα (Σχήμα 27-28) παρουσιάζεται η επίδραση της εξώθερμης αντίδρασης υπό σταθερές συνθήκες χαμηλής πίεσης και βαθμού μετατροπής της αντίδρασης στην απόδοση του συστήματος. Παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης και ο

θερμικός βαθμός απόδοσης COP_{th} και ο εξεργετικός βαθμός του συστήματος μειώνονται σχεδόν με γραμμική σχέση με μικρή κλίση. Οι τιμές κυμαίνονται από 0,4537-0,4441 για τον COP_{th} και 0,5489-0,5242 για τον εξεργετικό βαθμό απόδοσης.

Στα διαγράμματα (**Figure 29-30**) επιδεικνύεται η μεταβολή του θερμικού βαθμού απόδοσης COP_{th} και του εξεργετικού βαθμού απόδοσης η_{ex} με τη μεταβολή του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης α. Είναι εμφανές ότι η αύξηση του βαθμού μετατροπής α έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης του συστήματος. Ο βαθμός COP_{th} αυξάνεται από 0,2125 ως 0,4507 και ο εξεργειακό βαθμός η_{ex} αυξάνεται από 0,2486 ως 0,5320 με μειούμενο ρυθμό. Το σενάριο Γ παρουσιάζει απόδοση ελαφρώς μικρότερη από την απόδοση των συστημάτων με SrBr₂*1H₂O στα σενάρια Α και Β.

4.4 Πραγματική εφαρμογή αναβάθμισης θερμότητας

Μία βιομηχανία στην οποία υπάρχει μεγάλη δυνατότητα για ανάκτηση και αναβάθμιση απορριπτόμενης θερμότητας με την χρήση χημικής αντλίας θερμότητας είναι η βιομηχανία του χαρτιού. Οι διεργασίες που πραγματοποιούνται κατά τη δημιουργία του χαρτιού απαιτούν θερμότητα 100-500°C η οποία αποτελεί το 6% της συνολικής βιομηχανικής κατανάλωσης ενέργειας στην ΕΕ [100]. Ταυτόχρονα από τη βιομηχανία χαρτιού απορρίπτονται [1] κάθε χρόνο 20 TWh θερμότητας στο εύρος 100-200°C. Ατμός χρησιμοποιείται σε διάφορα στάδια της παραγωγής χαρτιού π.χ ξήρανση του χαρτιού και παρουσιάζει μία ευκαιρία αναβάθμισης θερμότητας με τη χρήση χημικής αντλίας με SrBr₂/SrBr₂*1H₂O καθώς η θερμοκρασία του κυμαίνεται από 100 έως και 345°C. Θεωρώντας ότι το η αντλία τροφοδοτείται από απορριπτόμενη θερμότητα 110-150°C στόχος αποτελεί η αποθήκευση και αναβάθμιση της σε θερμοκρασία άνω των 200°C ώστε να χρησιμοποιηθεί εκ νέου. Για την επίτευξη του στόχου αυτού χρησιμοποιείται το σενάριο Α για SrBr₂*1H₂O.

Για ατμό θερμοκρασίας 110°C (109,6°C) η πίεση θα ισούται με 1411,63 mbar η οποία αποτελεί και την υψηλή πίεση του συστήματος. Η πίεση αυτή αντιστοιχεί σε απελευθέρωση θερμότητας 250°C. Για την φόρτιση του συστήματος απαιτείται θερμότητα τουλάχιστον 130°C η οποία θα προσδίδεται στο σύστημα μέσω ενός ρευστού μεταφοράς θερμότητας HTF. Το HTF είναι ένα ρεύμα ατμού θερμοκρασίας 150°C θεωρώντας ότι θα υπάρξει μείωση 20°C-40°C κατά τη μεταφορά του στον αντιδραστήρα και τον εναλλάκτη θερμότητας. Από το σενάριο Α για θερμοκρασία φόρτισης T_{low,val}=130°C η πίεση που αντιστοιχεί είναι 11,13mbar και η θερμοκρασία συμπίκνωσης θα είναι T_{amb}=8,55°C που θα παρέχεται από ψυκτικό νερό θερμοκρασίας 2°C.

Η θερμότητα που απαιτείται για την θέρμανση του άλατος και την πραγματοποίηση της ενδόθερμης αντίδρασης έχει υπολογιστεί ίση με 323,2 kJ/kg_{salt}. Η θερμότητα για την ατμοποίηση του υδρατμού που θα προκύψει στους 110°C ισούται με 2671,3kJ/kg_w ή 181,2kJ/kg_{salt}. Επομένως η θερμότητα που δίνεται στο σύστημα ισούται με 504,4kJ/kg_{salt} Θεωρείται ότι η διαθέσιμη απορριπτόμενη θερμότητα ισούται με 3MW=3000kW επομένως η μάζα του άλατος SrBr₂*1H₂O θα είναι 5,947kg/s ή 1,34kmol/min.

Στον παρακάτω πίνακα καταγράφονται τα στοιχεία της προσομοίωσης, τα αποτελέσματα της ανάλυσης και η απόδοση του συστήματος. Η μάζα του ατμού τροφοδοσίας υπολογίζεται από το

ισοζύγιο ενεργειας στον αντιδραστήρα και στον εναλλάκτη θεωρώντας ότι η θερμοκρασία του ατμού μετά την πρόσδοση θερμότητας θα είναι ίση με την θερμοκρασία που απαιτείται από το σύστημα (130°C στον αντιδραστήρα, 110°C στον ατμοποιητή). Το ίδιο συμβαίνει και με το ψυκτικό νερό (θερμοκρασία εξόδου 8,55°C). Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στο 100%. Η διαδικασία φόρτισης στο 100% διαρκεί 1h και η διαδικασία αποφόρτισης 90min

Πίνακας 4.9 Στοιχεία της προσομοίωσης

<u>Στοιχεία της προσομοίωσης</u>	<u>Τιμές</u>
Μάζα ένυδρου άλατος SrBr ₂ *1H ₂ O	5,947 kg/s
Μάζα άνυδρου άλατος SrBr ₂	5,544kg/s
Μάζα υδρατμού που προκύπτει από την αντίδραση αφυδάτωσης	0,403kg/s
Συνολική μάζα ατμού που χρησιμοποιείται για την τροφοδότηση του συστήματος	29,419kg/s
Μάζα ατμού τροφοδοσίας για την ενδόθερμη αντίδραση	22,979kg/s
Μάζα ατμού τροφοδοσίας στον ατμοποιητή	6,44kg/s
Μάζα ψυκτικού νερού	36,474 kg/s
Θερμοκρασία ατμού τροφοδοσίας	150°C
Θερμοκρασία ψυκτικού υγρού	2°C
Θερμοκρασία ενδόθερμης αντίδρασης	130°C
Θερμοκρασία υγροποίησης	8,55°C
Θερμοκρασία ατμοποίησης	110°C
Υψηλή θερμοκρασία του συστήματος	250°C

Πίνακας 4.10 Θερμική απόδοση του συστήματος

<u>Κατανάλωση και απελευθέρωση θερμότητας</u>	<u>Τιμές</u>
Συνολική απορριπτόμενη θερμότητα 150°C	3000 kW
Θερμότητα αντιδραστήρα για την ενδόθερμη αντίδραση 130°C	1922,4 kW
Θερμότητα για τον ατμοποιητή 110°C	1077,6 kW
Θερμότητα κατά την υγροποίηση	999,3 kW
Θερμότητα που απελευθερώνεται (250°C)	1573.5 kW
Θερμότητα μετά την αφαίρεση θέρμανσης ατμού και άνυδρου άλατος	1364 kW
Θερμικός βαθμός COP _{th}	0,4264
Βαθμός εξέργειας	0,4418

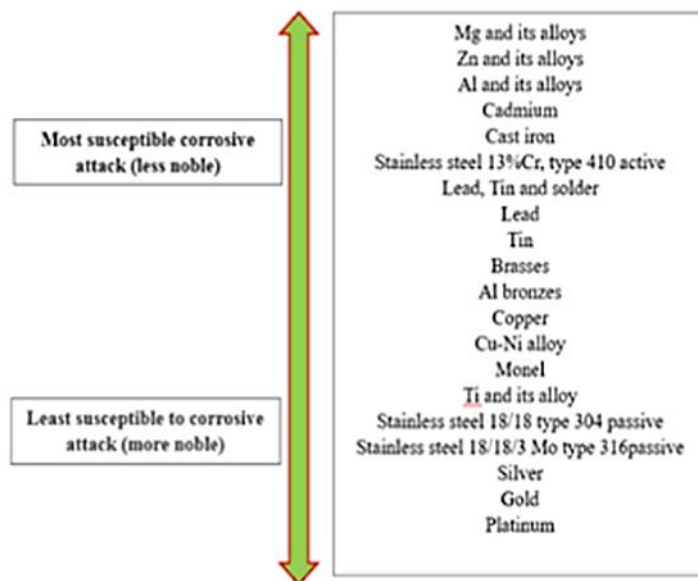
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΤΛΙΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

SrBr₂

5.1 Γενικά

Τα ένυδρα άλατα, και ειδικά τα ένυδρα άλατα SrBr₂ αποτελούν μία από τις πιο υποσχόμενες κατηγορίες υλικών για θερμοχημικές εφαρμογές. Τα ένυδρα άλατα αντιδρούν με υδρατμό απελευθερώνοντας ενέργεια και δημιουργώντας ενώσεις με περισσότερα μόρια νερού. Αυτή η διαδικασία που περιλαμβάνει νερό και άλας παρουσιάζει ένα σημαντικό μειονέκτημα που είναι η διάβρωση μεταξύ των αλάτων και των υλικών (μέταλλα) των δοχείων, του αντιδραστήρα και των σωληνώσεων του συστήματος. Για τον λόγο αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντική η μελέτη της διάβρωσης που μπορεί να προκληθεί σε θεωρητική και εργαστηριακή βάση.

Η διάβρωση μπορεί να οριστεί ως: <<μία φυσικο-χημική αλληλεπίδραση που οδηγεί σε σημαντική επιδείνωση των λειτουργικών ιδιοτήτων είτε ενός υλικού είτε του περιβάλλοντος με το οποίο αλληλεπιδρά ή και των δύο>> [101]. Στην περίπτωση των μετάλλων που αποτελούν το επίκεντρο της παρούσας μελέτης η διάβρωση περιλαμβάνει την αντιστρέψιμη βλάβη της μεταλλικής επιφάνειας λόγω χημικών αντιδράσεων που έχουν ως αποτέλεσμα την μετατροπή του καθαρού μετάλλου στην χημικά πιο σταθερή μορφή του όπως π.χ σουλφίδια, οξειδία, υδροξείδια κλπ. σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον [102]. Το διαβρωτικό περιβάλλον μπορεί να είναι στερεό, υγρό ή αέριο. Οι περισσότερες κοινές μέθοδοι διάβρωσης είναι ηλεκτροχημικές και εξαρτώνται σημαντικά από τις συνθήκες του περιβάλλοντος.



Εικόνα 5. 1 Ευαισθησία στη διάβρωση των μετάλλων [102]

Ο ρυθμός διάβρωσης ενός μετάλλου εξαρτάται από δύο κύριους παράγοντες: τη φύση του μετάλλου και το διαβρωτικό περιβάλλον. Η φύση του μετάλλου περιλαμβάνει την θέση του μετάλλου στην γαλβανική σειρά, την καθαρότητα του μετάλλου, τη φύση του προϊόντος που παράγεται από την αντίδραση διάβρωσης και την φύση της επιφανειακής μεμβράνης του

μετάλλου. Η ευαισθησία των μετάλλων στην διάβρωση ανάλογα με την γαλβανική σειρά παρουσιάζεται στην εικόνα (Εικόνα 5.1). Επιπλέον η ύπαρξη ακαθαρσιών σε ένα μέταλλο αυξάνει τον ρυθμό διάβρωσης διότι διευκολύνουν την αντίδραση. Ακόμα αν το προϊόν που παράγεται από την αντίδραση της διάβρωσης είναι πτητικό και εξατμίζεται αφήνοντας εκτεθειμένη την μεταλλική επιφάνεια ή διαλύεται στο διαβρωτικό περιβάλλον τότε το φαινόμενο της διάβρωσης εντείνεται. Τέλος όταν ένα μέταλλο εκτίθεται στον ατμοσφαιρικό αέρα τότε δημιουργείται μία λεπτή επιφανειακή μεμβράνη οξειδίου του μετάλλου. Όσο μεγαλύτερη είναι αυτή η μεμβράνη τόσο παρεμποδίζεται η οξείδωση και κατά συνέπεια η διάβρωση της μεταλλικής επιφάνειας.

Καθοριστικό ρόλο στο φαινόμενο της διάβρωσης παίζει και το διαβρωτικό περιβάλλον και πιο συγκεκριμένα η θερμοκρασία, η υγρασία του αέρα και το pH του περιβάλλοντος. Γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διάβρωσης. Η σχέση θερμοκρασίας-ρυθμού διάβρωσης εκφράζεται συνήθως μέσω εκθετικής καμπύλης. Η υγρασία του αέρα παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στον ρυθμό της διάβρωσης. Για τιμή σχετικής υγρασίας υψηλότερη μίας οριακής τιμής (κριτική υγρασία) ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται απότομα. Αυτό συμβαίνει διότι η επιφανειακή μεμβράνη οξειδίου του μετάλλου απορροφά την υγρασία με αποτέλεσμα την δημιουργία ηλεκτροχημικής διαβρωτικής αντίδρασης. Τέλος πολύ σημαντικό ρόλο στο φαινόμενο της διάβρωσης κατέχει το pH του περιβάλλοντος. Γενικά όσο πιο όξινο το περιβάλλον ($pH \ll$) τόσο πιο έντονο το φαινόμενο της διάβρωσης.

Ανάλογα με τον ρυθμό διάβρωσης ενός υλικού υπό τις συνθήκες λειτουργίας ενός συστήματος μπορεί να καθοριστεί ο χρόνος ζωής και η καταλληλότητα του υλικού για μία εφαρμογή. Τα στοιχεία αυτά παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα

mg/cm ² yr	mm/yr	Recommendation
>1000	2	Completely destroyed with
100 to 999	0.2 -1.99	Not recommended for service greater than a month
50 to 99	0.1 -0.19	Not recommended for service greater than one year
10 to 49	0.02 -0.09	Caution recommended, based on the specific application
0.3 to 9.9	-	Recommended for long term service
<0.2	-	Recommended for long term service; no corrosion, only as a result of cleaning

Εικόνα 5. 2 Οδηγός για ποσοστά διάβρωσης CR στη βιομηχανία [103]

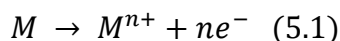
5.2 Μηχανισμός διάβρωσης

Η συνολική διεργασία διάβρωσης περιλαμβάνει αναγκαστικά τουλάχιστον δύο ταυτόχρονες αντιδράσεις: μία ανοδική (απελευθέρωση ηλεκτρονίου, οξείδωση) και μία καθοδική αντίδραση (δέσμευση ηλεκτρονίου, αναγωγή) οι οποίες συνδέονται μέσω της ανταλλαγής ηλεκτρονίων και ως εκ τούτου είναι γνωστές ως ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [101]. Για τη διάβρωση η ανοδική και η καθοδική αντίδραση πραγματοποιούνται με τον ίδιο ρυθμό, την ίδια στιγμή αλλά σε διαφορετικά μέρη. Επομένως ένα στοιχείο διάβρωσης περιέχει την άνοδο, την κάθοδο και έναν ηλεκτρολύτη

(μέσο μέσω του οποίου μεταφέρονται τα ιοντικά είδη που εμπλέκονται στις ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις). Για υδατική διάβρωση ο ηλεκτρολύτης περιέχει επίσης το διαβρωτικό μέσο και διαλυμένα προϊόντα διάβρωσης.

5.2.1 Ανοδικές αντιδράσεις

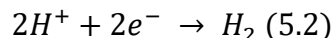
Η διάβρωση λαμβάνει χώρα στην άνοδο όπου πραγματοποιείται η οξείδωση του μετάλλου δηλαδή η αφαίρεση ηλεκτρονίων. Η γενική χημική αντίδραση που περιγράφει τη διεργασία αυτή είναι:



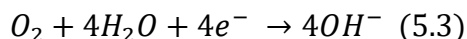
Συνήθως ως άνοδος επιλέγεται το μέταλλο M με τη μεγαλύτερη δυνατότητα αφαίρεσης ηλεκτρονίων και μετατρέπεται στο αντίστοιχο ιόν. Το ιόν που προκύπτει διαλύεται στον ηλεκτρολύτη.

5.2.2 Καθοδικές αντιδράσεις

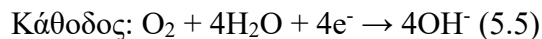
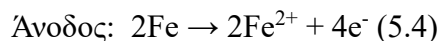
Στην κάθοδο λαμβάνει χώρα η αναγωγή όπου δεσμεύονται τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από την άνοδο. Η δέσμευση αυτή πραγματοποιείται με δύο τρόπους είτε με έκλυση υδρογόνου είτε με απορρόφηση οξυγόνου [102]. Η έκλυση υδρογόνου πραγματοποιείται συνήθως σε όξινο ή αλκαλικό μέσο όπου τα κατιόντα υδρογόνου H^{+} αντιδρούν με τα ανοδικά ηλεκτρόνια προς δημιουργία H_2 .



Αντίθετα η απορρόφηση οξυγόνου λαμβάνει χώρα σε ουδέτερο μέσο (συνήθως NaCl) όπου το οξυγόνο απορροφάται και δημιουργούνται ανιόντα υδροξειδίου OH^{-} .



Επομένως η διάβρωση ενός μετάλλου, Fe για παράδειγμα, πραγματοποιείται σύμφωνα με τον μηχανισμό:



Ολική αντίδραση: $2Fe + O_2 + 4H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^{-} \rightarrow 2Fe(OH)_2$ (5.6) όπου $Fe(OH)_2$ είναι η γνωστή σε όλους σκουριά.

5.3 Τύποι διάβρωσης

Η διάβρωση παρουσιάζεται σε πολλές διαφορετικές μορφές και μπορεί να ταξινομηθεί σε διάφορους τύπους. Οι κυριότεροι τύποι διάβρωσης είναι:

- Γενική διάβρωση
- Τοπική διάβρωση
- Γαλβανική διάβρωση
- Διακοκκώδης διάβρωση

- e) Περιβαλλοντική ρωγμή
- f) Διάβρωση υποβοηθούμενη από ροή

5.3.1 Γενική διάβρωση

Είναι επίσης γνωστή ως ομοιόμορφη διάβρωση ή ξηρή διάβρωση. Η γενική διάβρωση χαρακτηρίζεται από ζημιά που έχει ως αποτέλεσμα μία περίπου ομοιόμορφη απώλεια πάχους από την επιφάνεια ενός μετάλλου η οποία γίνεται όλο και πιο τραχιά με το χρόνο. Μπορεί επίσης να οριστεί ως ένας τύπος διάβρωσης που εξελίσσεται με τον ίδιο ρυθμό σε ολόκληρη την επιφάνεια του μετάλλου [102]. Τελικά το μέταλλο φθείρεται σε σημείο αστοχίας. Το οξυγόνο δρα ως η κύρια αιτία αυτής της διάβρωσης [102].

Η γενική διάβρωση αποτελεί τον πιο συνηθισμένο τύπο διάβρωσης και ευθύνεται για την μεγαλύτερη ποσότητα καταστροφής μετάλλων [104]. Τα πιο κοινά υλικά που παρουσιάζουν γενική διάβρωση είναι ο χυτοσίδηρος και ο χάλυβας . Όταν εκτίθενται σε υγρή ατμόσφαιρα αποκτούν όψη σκουριάς. Επειδή η γενική διάβρωση είναι είναι προβλέψιμη, διαχειρίσιμη και συχνά αποτρέψιμη θεωρείται ως “ ασφαλής” τύπος διάβρωσης.

5.3.2 Τοπική διάβρωση

Σε αντίθεση με την γενική διάβρωση η τοπική διάβρωση συμβαίνει όταν μικρές περιοχές μίας μεταλλικής επιφάνειας διαβρώνονται πολύ εύκολα σε σχέση με το σύνολο σε συνθήκες διάβρωσης. Κατηγοριοποιείται περαιτέρω σε τρεις τύπους: διάβρωση κοιλοτήτων (pitting corrosion), διάβρωση ρωγμών (crevice corrosion) και νηματοειδή διάβρωση (filiform corrosion) [104].

- Διάβρωση κοιλοτήτων: Αυτός ο τύπος διάβρωσης προκύπτει όταν σχηματίζεται μία μικρή οπή ή κοιλοότητα στο μέταλλο συνήθως ως αποτέλεσμα της απενεργοποίησης μίας μικρής περιοχής. Μετά από λίγο η περιοχή γίνεται μεγαλύτερη και βαθύτερη , γεγονός που σχηματίζει κοιλώματα (ή οπές) στην επιφάνεια. Μία περιοχή που καλύπτεται από ακαθαρσίες ή νερό έχει χαμηλότερη συγκέντρωση οξυγόνου και λειτουργεί ως άνοδος ενώ μέρος του εναπομείναντος μετάλλου λειτουργεί ως κάθοδος [102]. Αυτή η μορφή διάβρωσης θεωρείται ιδιαίτερα επιβλαβής διότι είναι δύσκολο να ανιχνευθεί λόγω του γεγονότος ότι είναι σχετικά μικρή και μπορεί να καλύπτεται από ενώσεις που παράγονται κατά τη διάβρωση [104]. Παρατηρείται συνήθως σε παθητικά υλικά και εντείνεται με την παρουσία ανομοιομορφιών [102].
- Διάβρωση ρωγμών: Πρόκειται για μία περιορισμένη μορφή διάβρωσης χώρου στην οποία η προσέγγιση του εργαζόμενου μέσου από το διαβρωτικό περιβάλλον στο χώρο (σχισμή-ρωγμή) είναι ανεπαρκής [102]. Η περιοχή της σχισμής έχει χαμηλότερη συγκέντρωση οξυγόνου και λειτουργεί ως άνοδος ενώ η εξωτερική περιοχή λειτουργεί ως κάθοδος. Εναλλακτικά ή επιπρόσθετα η διάβρωση θα αυξήσει την τοπική συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων καθώς η ρωγμή θα περιορίσει την ανταλλαγή με το περιβάλλον [101]. Η διάβρωση ρωγμών επηρεάζει κυρίως τους ανοξειδωτους χάλυβες και εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τη διάβρωση κοιλοτήτων. Επηρεάζεται επίσης από παράγοντες όπως το είδος του μετάλλου/κράματος, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των ρωγμών και τις περιβαλλοντικές συνθήκες όπως το pH και η θερμοκρασία.

- Νηματοειδής διάβρωση: Εμφανίζεται κάτω από βαμμένες ή επιμεταλλωμένες επιφάνειες όταν το νερό διαπεράσει την επίστρωση. Η νηματοειδής διάβρωση ξεκινά από μικρά ελαττώματα στην επίστρωση και εξαπλώνεται προκαλώντας αστοχία στη δομή [104].

5.3.3 Γαλβανική διάβρωση

Η γαλβανική διάβρωση λαμβάνει χώρα όταν δύο διαφορετικά μέταλλα που συνδέονται ηλεκτρικά τοποθετούνται σε έναν διαβρωτικό ηλεκτρολύτη. Είναι επίσης γνωστή ως διμεταλλική ή ανόμοια διάβρωση μετάλλων. Μεταξύ των δύο μετάλλων σχηματίζεται ένα γαλβανικό ζεύγος και το λιγότερο αντιδραστικό μέταλλο (Image 5.1) εκχωρείται ως κάθοδος ενώ το άλλο ως άνοδος. Το μέταλλο της ανόδου φθείρεται γρηγορότερα από ότι μόνο του ενώ το μέταλλο της καθόδου προστατεύεται και διαβρώνεται πιο αργά [104]. Ο ρυθμός της γαλβανικής διάβρωσης είναι ανάλογος της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο μετάλλων και αυξάνεται με αύξηση της διαφοράς δυναμικού [102].

5.3.4 Διακοκκώδης διάβρωση

Η διακοκκώδης διάβρωση εκδηλώνεται ως μία ηλεκτροχημική επίθεση στα όρια κόκκων του μετάλλου. Είναι αποτέλεσμα συνήθως της παρουσία ακαθαρσιών στο μέταλλο οι οποίες τείνουν να συγκεντρώνονται σε μεγαλύτερο βαθμό στα όρια των κόκκων. Με αυτόν τον τρόπο τα όρια κόκκων του μετάλλου είναι πιο ευάλωτα στη διάβρωση από το μεγαλύτερο μέρος της μεταλλική επιφάνειας.

5.3.5 Περιβαλλοντική ρωγμή / Περιβαλλοντική διάβρωση

Η περιβαλλοντική ρωγμή είναι τύπος διάβρωσης ο οποίος προκαλείται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επηρεάζουν το μέταλλο. Χημικές, θερμοκρασιακές και συνθήκες καταπόνησης προκαλούν τους παρακάτω τύπους περιβαλλοντικής διάβρωσης: ρηγμάτωση λόγω καταπόνησης, κόπωση διάβρωσης, ρηγμάτωση προκαλούμενη από υδρογόνο και ευθραυστότητα υγρού μετάλλου.

Ιδιαίτερη έμφαση αξίζει να δοθεί στην ρηγμάτωση ή διάβρωση λόγω καταπόνησης. Είναι ο τύπος διάβρωσης που προκύπτει από την τάση που ασκείται στο υλικό (σε αρχικά αδρανές περιβάλλον) η οποία οδηγεί σε δημιουργία ρωγμής σε διαβρωτικό περιβάλλον. Το φαινόμενο αυτό εντείνεται από τις εσωτερικές εναπομένουσες τάσεις ή από εξωτερικά εφαρμοζόμενες τάσεις και εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Είναι πιο συνηθισμένη μορφή διάβρωσης στα κράματα παρά στα μέταλλα και μπορεί να έχει καταστροφική επίδραση όταν εμφανίζεται σε συνθήκες λειτουργίας χωρίς προειδοποίηση. Για την εμφάνιση διάβρωσης λόγω καταπόνησης πρέπει να πληρούνται τρεις προϋποθέσεις: α) παρουσία ευαίσθητου υλικού β) έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον και γ) τάσεις εφελκυσμού.

5.3.6 Διάβρωση υποβοηθούμενη από ροή

Πρόκειται για μία μορφή διάβρωσης η οποία προκύπτει όταν ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίου σε μία μεταλλική επιφάνεια διαλύεται ή αφαιρείται από τον άνεμο ή το νερό εκθέτοντας την μεταλλική επιφάνεια σε περεταίρω διάβρωση [104]. Όταν το ρευστό περιέχει στερεά σωματίδια η φθορά της επιφάνειας είναι αποτέλεσμα της συνδυασμένης δράσης της διάβρωσης και τη τριβής. Ο ρυθμός της σχετικής ροής προσδιορίζει την τριβή. Ο μηχανισμός της αποκόλλησης και της

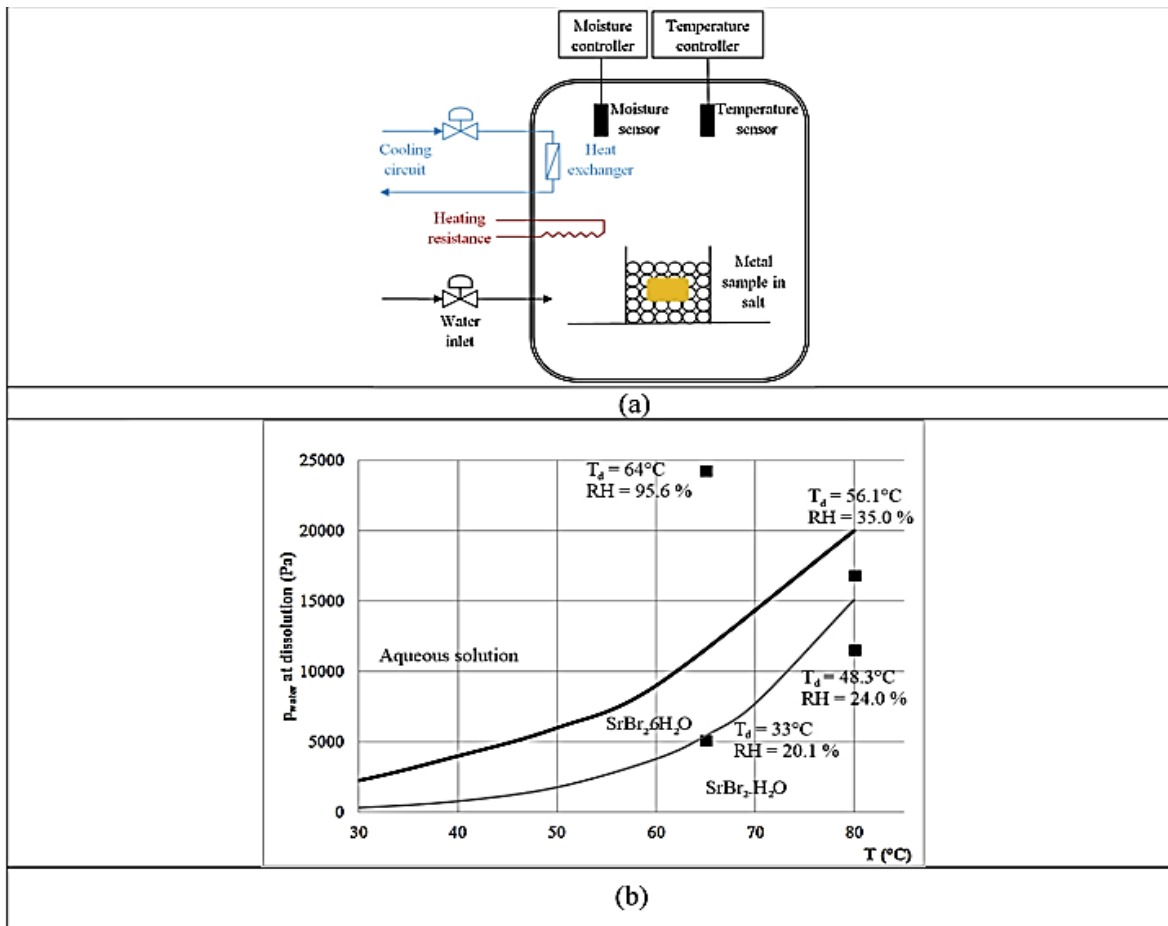
ρωγμάτωσης καθορίζει την αιτία της διάβρωσης, η οποία συμβαίνει λόγω του ταυτόχρονου σχηματισμού και της απομάκρυνσης της κλίμακας από την επιφάνεια του υλικού [102].

5.4 Διάβρωση προκαλούμενη από ένυδρα άλατα του SrBr₂

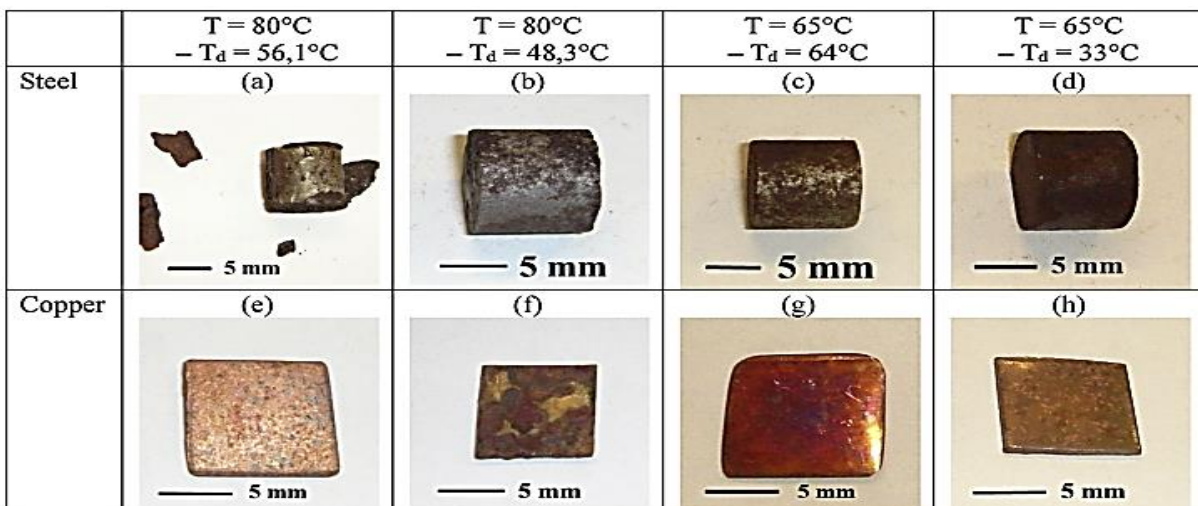
Η μελέτη της διάβρωσης που προκαλείται από ένυδρα άλατα που χρησιμοποιούνται σε θερμοχημικές εφαρμογές είναι περιορισμένη και είναι ακόμα σε αρχικό στάδιο. Όπως κάθε άλας, έτσι και το SrBr₂ είναι επιρρεπές σε διάλυση και χαρακτηρίζεται από μία καμπύλη πίεσης νερού-θερμοκρασίας η οποία ορίζει την κατάσταση του άλατος. Η διάλυση του άλατος όχι μόνο υποβαθμίζει τις ιδιότητές του αλλά αποτελεί και πιθανό παράγοντα διάβρωσης. Η διάβρωση που προκαλείται σε ένα θερμοχημικό σύστημα που λειτουργεί με την αντιστρέψιμη αντίδραση SrBr₂*6H₂O / SrBr₂*1H₂O έχει μελετηθεί από τους Pierre D'Ans et al. και Angel G. Fernandez et al. [103], [105].

Οι Pierre D'Ans et al [105] μελέτησαν την συμπεριφορά του χαλκού και του χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα όταν εκτίθενται σε SrBr₂*6H₂O σε διάφορες συνθήκες που είναι πιθανό να συναντηθούν σε θερμοχημικό αντιδραστήρα για εφαρμογές θέρμανσης χώρου. Ο χρόνος έκθεσης ήταν 30 ημέρες και μελετήθηκαν τέσσερις διαφορετικές περιπτώσεις. Δύο περιπτώσεις μελετήθηκαν σε θερμοκρασία 80°C και σχετική υγρασία RH 35 και 24% όπου στη μία περίπτωση το άλας βρίσκεται εξασυδριτική μορφή και στην άλλη σε μονουδρική μορφή αντίστοιχα. Οι άλλες δύο περιπτώσεις ερευνήθηκαν υπό θερμοκρασία 65°C και υγρασία RH 95,1% και 20,1% με το άλας να είναι διαλυμένο στην πρώτη περίπτωση και μονουδρικό στην δεύτερη. Με αυτό τον τρόπο καλύπτονται οι πιθανές μορφές του άλατος που μπορούν να συναντηθούν σε ένα σύστημα. Το πειραματικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε και οι συνθήκες του πειράματος απεικονίζονται στις παρακάτω εικόνες (Εικόνα 5.3a και 5.3b).

Από το πείραμα προέκυψε ότι και ο χάλυβας St37 και ο χαλκός υφίστανται σοβαρή διάβρωση γενικού τύπου σε όλες τις περιπτώσεις και ειδικά όταν οι συνθήκες υγρασίας είναι κοντά στη διάλυση του άλατος (Εικόνα 5.4). Το γεγονός ότι το άλας βρίσκεται σε στερεή ή σχεδόν στερεή κατάσταση δεν αποτρέπει το φαινόμενο της διάβρωσης με ρυθμό διάβρωσης πάνω από 1mm ανά χρόνο για το χάλυβα. Είναι εμφανές ότι και για τα δύο υλικά οι συνθήκες που εμφανίζονται κατά την λειτουργία ενός θερμοχημικού συστήματος είναι ιδιαίτερα όξινης και διαβρωτικές. Ο ρυθμός διάβρωσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία και την μερική πίεση του νερού χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι αρκεί ο έλεγχος των παραμέτρων αυτών ώστε να περιοριστεί το πρόβλημα. Ο υψηλός ρυθμός διάβρωσης που παρατηρείται σε θερμοκρασία 80°C σε συνθήκες κοντά στη διάλυση αποδίδεται στην αντίδραση του άλατος με το ατμοσφαιρικό CO₂ προς σχηματισμό SrCO₃ το οποίο εντοπίζεται στα προϊόντα διάβρωσης και υγρό HBr το οποίο είναι ιδιαίτερα διαβρωτικό.



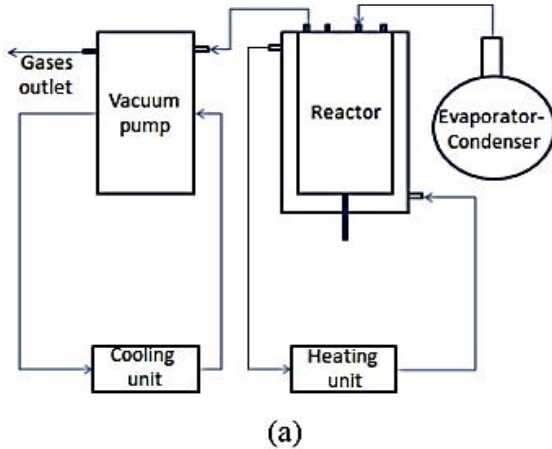
Εικόνα 5.3 Δοκιμή διάβρωσης: (α) Πειραματική διάταξη (β) Συνθήκες δοκιμής (σκοτεινά τετράγωνα), που ανταποκρίνονται στις αναμενόμενες φάσεις βρωμιούχου στροντίου. T_d=Dew point [105]



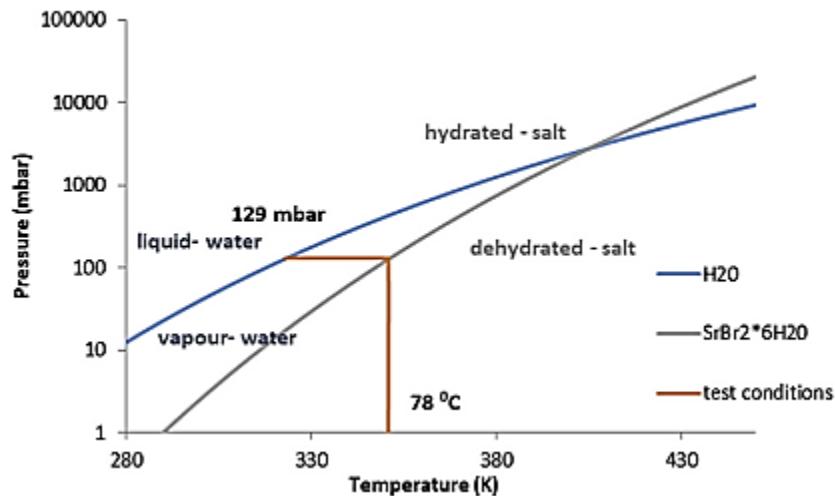
Εικόνα 5.4 Δείγματα εκτεθειμένα για 30 μέρες σε SrBr₂, T_d=Dew point [105]

Οι Angel G. Fernandez et al [103] μελέτησαν την διάβρωση που προκαλεί το SrBr₂ στο αλουμίνιο, στον χαλκό, στον ανθρακούχο χάλυβα (AISI 1090) και στον ανοξείδωτο χάλυβα (AISI 304). Το

πείραμα πραγματοποιήθηκε υπό θερμοκρασία 78°C και πίεση κενού 129 mbar, συνθήκες που αντιστοιχούν στο χειρότερο σενάριο κατά τη λειτουργία του συστήματος (υψηλότερη θερμοκρασία κατά την αφυδάτωση). Η διάταξη της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 5.5). Ο ρυθμός θέρμανσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10°C/min και η ψύξη μετά την δοκιμή διάβρωσης πραγματοποιήθηκε με αργό ρυθμό 2°C/min ώστε να αποφευχθεί η θερμική καταπόνηση των υλικών. Ο χρόνος της δοκιμής ήταν 100h.



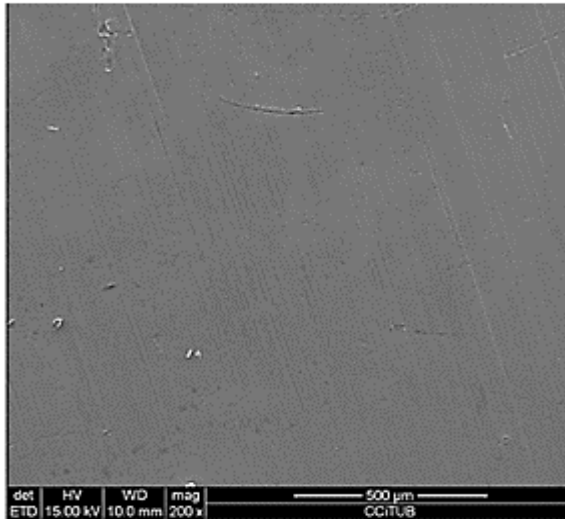
Εικόνα 5.5. (a) Σχήμα της διάταξης διάβρωσης. (b) Εικόνα της διάταξης διάβρωσης. [103]



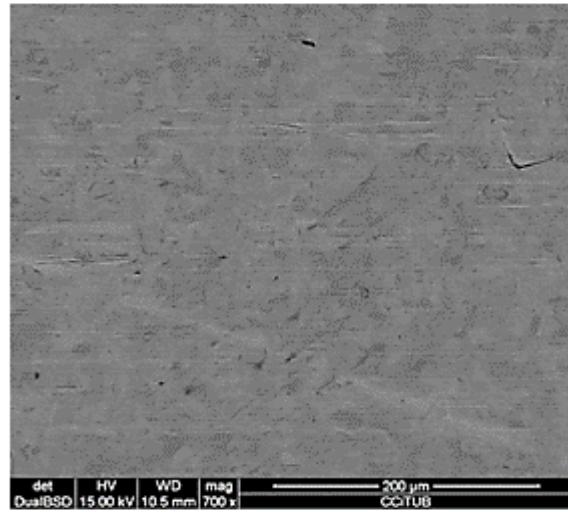
Εικόνα 5.6 Συνθήκες δοκιμής: θερμοκρασία 78°C και κενό 129 mbar [103]

Η μορφή των δειγμάτων μετά την δοκιμή διάβρωσης παρουσιάζεται στις παρακάτω εικόνες (Εικόνα 5.7 -5.10). Από τα αποτελέσματα του πειράματος προέκυψε ότι ο ανθρακούχος χάλυβας

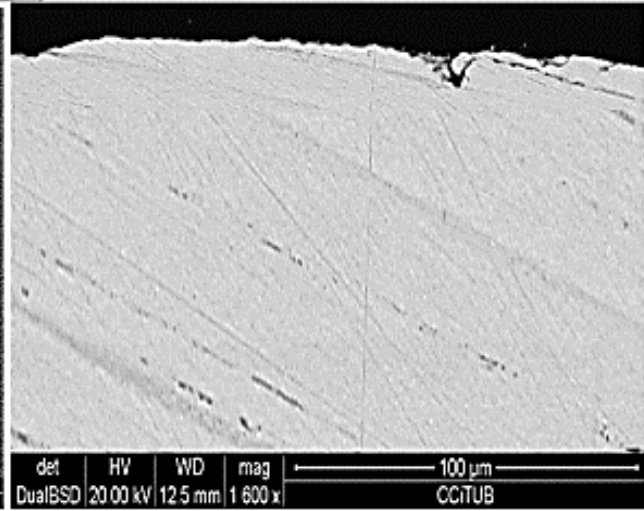
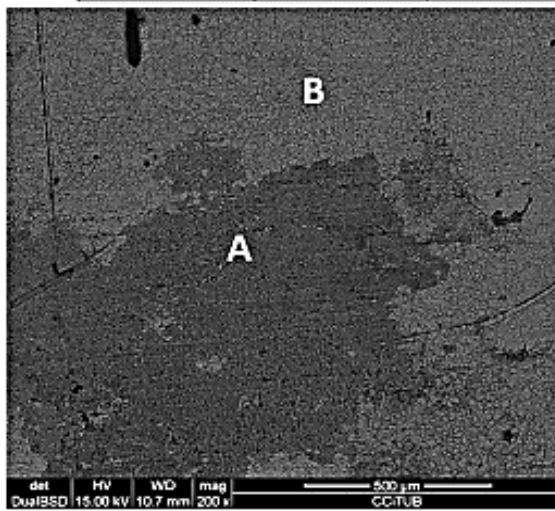
είναι ακατάλληλος για χρήση με $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ καθώς παρουσιάζει υψηλό ρυθμό διάβρωσης 0,38 mm/year και Fe_2O_3 και Fe_3O_4 ως προϊόντα διάβρωσης (σκουριά). Ο χαλκός παρουσίασε μικρότερο ρυθμό διάβρωσης 0,08 mm/year σε σχέση με τον ανθρακούχο χάλυβα στο $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και έτσι μπορεί να χρησιμοποιείται με προσοχή και ανάλογα την εφαρμογή. Η καλύτερη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση από $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ παρουσιάστηκε από τον ανοξείδωτο χάλυβα και το αλουμίνιο με ρυθμό διάβρωσης 0,02 mm/year και χωρίς καμία οπτική αλλαγή. Επομένως τα υλικά αυτά φαίνεται να ενδείκνυνται για χρήση σε εφαρμογές με $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



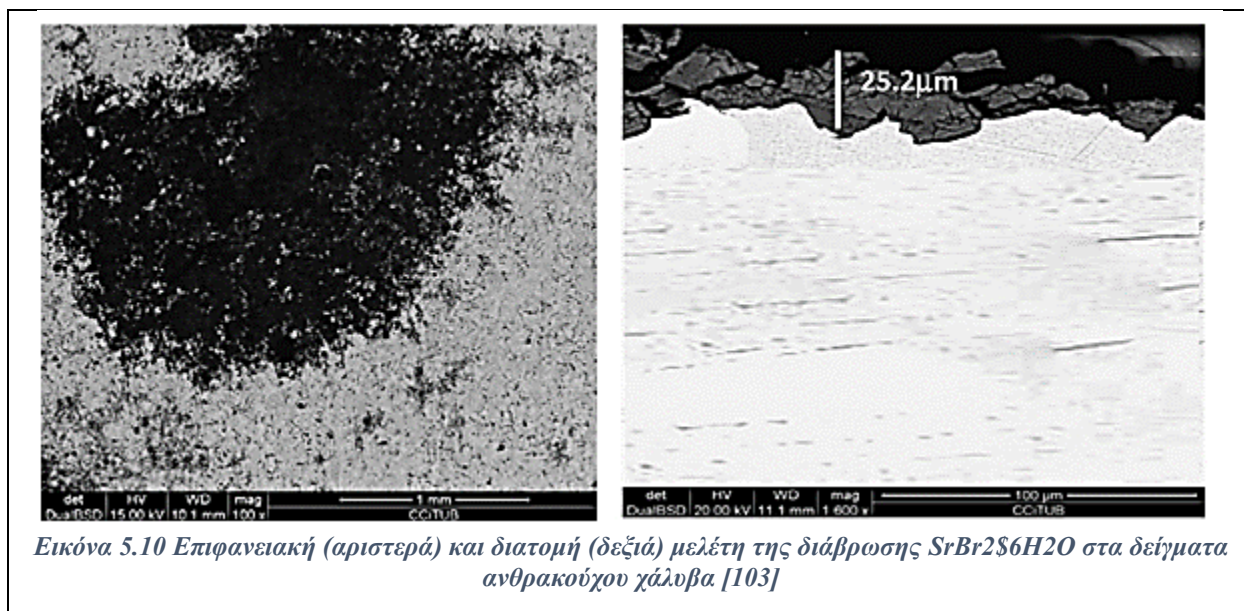
Εικόνα 5.7 SEM επιφανειακή μελέτη του βυθισμένου αλουμινίου σε $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [103]



Εικόνα 5.8 SEM επιφανειακή μελέτη ανοξείδωτου χάλυβα βυθισμένου σε $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [103]



Εικόνα 5.9 Επιφανειακή (αριστερά) και διατομή (δεξιά) μελέτη της διάβρωσης $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ στα χάλκινα δείγματα [103]



Εικόνα 5.10 Επιφανειακή (αριστερά) και διατομή (δεξιά) μελέτη της διάβρωσης $SrBr_2 \cdot 6H_2O$ στα δείγματα ανθρακούχου χάλυβα [103]

5.5 Τρόποι αντιμετώπισης της διάβρωσης $SrBr_2$

Η μελέτη της διάβρωσης που προκαλείται από ένυδρα άλατα και συγκεκριμένα από το $SrBr_2 \cdot 6H_2O$ βρίσκεται ακόμα σε πολύ αρχικό στάδιο. Είναι προφανές ότι απαιτείται περισσότερη έρευνα σε πειραματικό στάδιο ώστε να προσδιοριστούν πλήρως οι παράγοντες που επηρεάζουν την διάβρωση και η επίδραση που έχει το ένυδρο άλας στα μεταλλικά υλικά. Η κατανόηση αυτή θα βοηθήσει ώστε να δοθούν αποτελεσματικές λύσεις στο πρόβλημα αυτό. Για τον μετριασμό του προβλήματος διάβρωσης του αντιδραστήρα ωστόσο θα πρέπει να εξεταστεί ένας συνδυασμός των ακόλουθων πιθανών τρόπων προστασίας και αποφυγής διάβρωσης:

I) Αλλαγή του υλικού σε επαφή με το αλάτι: Όπως έγινε εμφανές από τα παραπάνω ο χαλκός, ο χάλυβας St37 και ο ανθρακούχος χάλυβας (AISI 1090) δεν είναι κατάλληλα υλικά για χρήση σε αντιδραστήρα $SrBr_2 \cdot 6H_2O$. Το αλουμίνιο και ο ανοξείδωτος χάλυβας (AISI 304) θεωρούνται καλύτερες επιλογές.

II) Ενσωμάτωση του άλατος μέσα σε μία αδρανή μήτρα έτσι ώστε να μειωθεί ο κίνδυνος επαφής του άλατος με την μεταλλική επιφάνεια: Η μήτρα με την οποία μπορεί να συνδυαστεί ένα ένυδρο άλας μπορεί να είναι ζεόλιθος, silica gel, expanded graphite, βερμικουλίτης, MOF κλπ. Αξίζει να σημειωθεί ωστόσο ότι ενώ τα υλικά αυτά μπορούν να βοηθήσουν στον περιορισμό της διάβρωσης έχουν αρνητική επίδραση στη θερμοδυναμική απόδοση του συστήματος. Για τον λόγο αυτό απαιτείται περαιτέρω έρευνα.

III) Σχεδιασμός του θερμοχημικού αντιδραστήρα από την αρχή, έτσι ώστε να μειωθεί η εμφάνιση διαβρωτικών συνθηκών (υγρασία, θερμότητα και επαφή μεταξύ του άλατος και ενός μετάλλου)

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Η χρήση θερμοχημικών συστημάτων τα οποία βασίζονται σε αντιστρέψιμες χημικές αντιδράσεις για αποθήκευση θερμότητας παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα στην αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας και της βιομηχανικά απορριπτόμενης θερμότητας. Τα συστήματα αυτά διαθέτουν υψηλή αποθηκευτική ικανότητα με σχεδόν μηδενικές απώλειες θερμότητας και επιπλέον είναι δυνατή η θερμική αναβάθμιση της αποθηκευμένης ενέργειας. Τα εργαζόμενα μέσα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε χημικές αντλίες θερμότητας ποικίλουν όπως ποικίλουν και οι πιθανές διατάξεις των συστημάτων αυτών. Ένα υλικό του οποίου η χρήση σε θερμοχημικά συστήματα έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον είναι το βρωμιούχο στρόντιο SrBr_2 και τα ένυδρα άλατά του $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ και $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Το ένυδρο άλας $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ είναι κατάλληλο για εφαρμογές σε θερμοκρασίες κάτω των 100°C λόγω του χαμηλού σημείου τήξης ($T_m=89^\circ\text{C}$). Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα του είναι ότι η αντίδραση αφυδάτωσης/ενυδάτωσης του άλατος είναι πλήρως αντιστρέψιμη και χωρίς παραγωγή ανεπιθύμητων προϊόντων. Επιπλέον το άλας διαθέτει υψηλή θεωρητική αποθηκευτική ικανότητα 628kWh/m^3 ή $335\text{kJ/mol}_{\text{salt}}$. Από την άλλη πλευρά το άλας $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ αφυδατώνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και είναι πιο κατάλληλο για χρήση σε εφαρμογές άνω των 100°C . Χρησιμοποιώντας θερμότητα $110\text{-}120^\circ\text{C}$ η οποία μπορεί είτε να απορρίπτεται από μία βιομηχανική διεργασία είτε να παρέχεται από ένα επίπεδο ηλιακό συλλέκτη υψηλής απόδοσης ή ένα συγκεντρωτικό συλλέκτη προσφέρει την δυνατότητα αναβάθμισης θερμότητας σε θερμοκρασίες άνω των 180°C οι οποίες είναι κατάλληλες για πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Σε σύγκριση βέβαια με το $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ η ικανότητα αποθήκευσης του είναι μικρότερη.

Εκτός από την συλλογή πληροφοριών για τις χημικές αντλίες θερμότητας και το θερμοχημικό υλικό SrBr_2 αντικείμενο της εργασίας αυτής αποτέλεσε και η προσομοίωση ενός τέτοιου συστήματος με την χρήση του λογισμικού Aspen. Εξετάστηκαν τρεις πιθανές διατάξεις ενός τέτοιου συστήματος καθώς και η συμπεριφορά και των δύο ένυδρων αλάτων σε αυτά. Από τις προσομοιώσεις αυτές προέκυψε ότι για τα συστήματα που χρησιμοποιούν το $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ο θερμικός βαθμός απόδοσης COP κυμαίνεται μεταξύ $0,5\text{-}0,55$ και ο εξεργετικός βαθμός μεταξύ $0,55\text{-}0,63$ όταν το σύστημα χρησιμοποιείται σε λειτουργία αναβάθμισης θερμότητας. Για σύστημα με $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ οι αντίστοιχες τιμές είναι $0,43\text{-}0,47$ για τον θερμικό βαθμό απόδοσης και $0,5\text{-}0,55$ για τον εξεργετικό βαθμό απόδοσης. Ο βαθμός απόδοσης του συστήματος επηρεάζεται σε μικρό βαθμό από την μεταβολή της θερμοκρασίας της ενδόθερμης και της εξώθερμης αντίδρασης. Σημαντικό ρόλο στην επίδοση των θερμοχημικών συστημάτων παίζει ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης, δηλαδή το ποσοστό του υλικού που υφίσταται αντίδραση ενυδάτωσης/αφυδάτωσης. Αύξηση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης συνεπάγεται αύξηση της απόδοσης του συστήματος με μειούμενο ρυθμό μέχρι μία μέγιστη τιμή.

Μεγάλη δυσκολία στην εργασία αποτέλεσε το γεγονός ότι το λογισμικό Aspen προσομοιώνει με μεγαλύτερη ακρίβεια αντιδράσεις μεταξύ υγρών και αερίων και όχι στερεού-αερίου όπως αυτή που χρησιμοποιείται στο θερμοχημικό σύστημα. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την επιλογή ενός τύπου αντιδραστήρα ο οποίος εστιάζει στη θερμοχημική ισορροπία της αντίδρασης χωρίς να μπορεί να ληφθεί υπόψη η χημική κινητική των αντιδράσεων η οποία αποτελεί σημαντικό παράγοντα της

απόδοσης του συστήματος. Επιπλέον στο μοντέλο που δημιουργήθηκε αγνοούνται τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, με μόνη εξαίρεση την είσοδο βαθμού μετατροπής αντίδρασης που επηρεάζουν την συμπεριφορά του συστήματος και δίνεται έμφαση στην μεταφορά θερμότητας. Τα φαινόμενα αυτά είναι δύσκολο να προσομοιωθούν με τη βοήθεια του λογισμικού Aspen καθώς δεν υπάρχει κατάλληλος αντιδραστήρας για στερεές ουσίες που να μπορεί να συμπεριλάβει αυτές τις ρυθμίσεις. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ η ισορροπία p-T του άλατος $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ στο λογισμικό Aspen μέσω της μεθόδου SOLIDS συνάδει με τα πειραματικά αποτελέσματα και τις βιβλιογραφικές αναφορές στην περίπτωση του $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ παρουσιάζονται μικρές αποκλίσεις σε σχέση με τα υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα.

Παρά τα σημαντικά πλεονεκτήματα που παρουσιάζει ένα θερμοχημικό σύστημα που χρησιμοποιεί ένυδρα άλατα βρωμιούχου στροντίου υπάρχουν και δύο βασικά μειονεκτήματα. Το πρώτο μειονέκτημα σχετίζεται με την χαμηλή θερμική αγωγιμότητα των ένυδρων αλάτων και την πιθανότητα διόγκωσης και δημιουργίας συσσωμάτων κατά την διαδικασία αντίδρασης ενυδάτωσης/ αφυδάτωσης. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος προτείνεται η ενσωμάτωση του ένυδρου άλατος μέσα σε πορώδες υλικό, δημιουργώντας συνθετικά υλικά με θερμικές ιδιότητες ανώτερες του καθαρού άλατος. Ωστόσο με την διαδικασία αυτή παρατηρείται σημαντική μείωση στην αποθηκευτική ικανότητα του υλικού η οποία θα πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη. Το δεύτερο σημαντικό πρόβλημα που παρουσιάζεται σε μία χημική αντλία θερμότητας με ένυδρο άλας βρωμιούχου στροντίου είναι το φαινόμενο της διάβρωσης. Η διάβρωση επηρεάζεται έντονα από την θερμοκρασία και την μερική πίεση του νερού χωρίς ωστόσο αυτό να σημαίνει ότι έλεγχος των παραμέτρων αυτών συνεπάγεται και έλεγχο του φαινομένου διάβρωσης. Ο ανθρακούχος χάλυβας και ο χαλκός κρίνονται ακατάλληλα υλικά για την κατασκευή αντιδραστήρα που περιέχει $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ καθώς παρουσιάζουν υψηλούς ρυθμούς διάβρωσης. Πιο κατάλληλη κρίνεται η χρήση υλικών όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας και το αλουμίνιο που αποδείχθηκαν πιο ανθεκτικά στη διάβρωση. Άλλα μέτρα για την αντιμετώπιση της της διάβρωσης είναι η κατάλληλη κατασκευή αντιδραστήρα ώστε να μην παρουσιάζονται συνθήκες διάβρωσης και η δημιουργία συνθετικών υλικών τα οποία θα παρουσιάζουν λιγότερο έντονη διαβρωτική συμπεριφορά από το καθαρό άλας.

Από όλα τα παραπάνω εύκολα προκύπτει το συμπέρασμα ότι ένα σύστημα χημικής αντλίας θερμότητας με ένυδρα άλατα SrBr_2 παρέχει αρκετές δυνατότητες για αποθήκευση ενέργειας και αναβάθμιση θερμότητας τόσο για οικιακές εφαρμογές που απαιτούν θερμοκρασίες $<100^\circ\text{C}$ ($\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) όσο και για βιομηχανικές εφαρμογές ($\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$). Για τον σχεδιασμό ωστόσο ενός αποδοτικού συστήματος είναι απαραίτητη η πραγματοποίηση περαιτέρω έρευνας. Μέσω της έρευνας αυτής θα πρέπει να προσδιοριστεί με μεγάλη ακρίβεια το μοντέλο χημικής κινητικής που περιγράφει την αντίδραση ενυδάτωσης/αφυδάτωσης και να καθοριστούν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα. Είναι απαραίτητη η ύπαρξη περισσότερων πειραματικών δεδομένων. Ο κατάλληλος σχεδιασμός του αντιδραστήρα και του συνολικού συστήματος μπορεί να αποτελέσει ακόμα ένα αντικείμενο έρευνας ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα διάβρωσης και να επιτυγχάνεται η πιο αποτελεσματική αποθήκευση και αναβάθμιση θερμότητας. Η δημιουργία συνθετικών υλικών που βελτιώνουν τις ιδιότητες του καθαρού άλατος χωρίς το μειονέκτημα της μείωσης της αποθηκευτικής του ικανότητας αποτελεί μία ακόμα πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα. Ολοκληρώνοντας θα πρέπει να σημειωθεί ότι το βρωμιούχο στρόντιο είναι ένα αρκετά ακριβό άλας το οποίο έχει ως αποτέλεσμα η χρήση του να

θεωρείται ασύμφορη από οικονομικής πλευράς. Η εύρεση μίας πιο οικονομικής μεθόδου παραγωγής του και η βελτιστοποίηση της απόδοσης του στο σύστημα χημικής αντλίας θα αποτελέσουν τους σημαντικότερους παράγοντες ώστε να εδραιωθεί η εμπορική του εκμετάλλευση.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Αντιδράσεις αμμωνιακών αλάτων (W.Y. Zhang et al 2023).....	25
Πίνακας 1.2 Συστήματα ζεολίθων.....	27
Πίνακας 1.3 Ιδιότητες ένυδρων αλάτων (Ting Yan and Hong Zhang et al 2022, Zhedong Ye et al 2022).....	31
Πίνακας 1.4 Συνθετικά υλικά ένυδρων αλάτων-κύριες ιδιότητες.....	32
Πίνακας 1.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ανοιχτών και κλειστών συστημάτων (Luca Scapino et al 2017, R.J.Clark et al 2020).....	35
Πίνακας 1.6 Σύγκριση διαφορετικών τύπων αντιδραστήρων.....	43
Πίνακας 2.1 Πειραματικά αποτελέσματα διαπερατότητας και σύγκριση για $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	52
Πίνακας 2.2 Πειραματικά αποτελέσματα διαπερατότητας και σύγκριση για $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	56
Πίνακας 2.3 Κινητικές εκφράσεις $f(a)$, $g(a)$ για διαφορους μηχανισμούς αντίδρασης (Larisa Fedunik-Hofman 2019, ZhedongYe et al 2022).....	60
Πίνακας 2.4 Αντιδράσεις αφυδάτωσης $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	63
Πίνακας 2.5 Μηχανισμός και τιμές A και Eα για κάθε υπό-αντίδραση αφυδάτωσης $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	64
Πίνακας 4.1 Συνθήκες για μελέτη της επίδρασης της ενδόθερμης αντίδρασης.....	103
Πίνακας 4.2 Συνθήκες για μελέτη της επίδρασης της εξώθερμης αντίδρασης στην απόδοση του συστήματος.....	104
Πίνακας 4.3 Συνθήκες για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας της ενδόθερμης αντίδρασης στην απόδοση του συστήματος.....	107
Πίνακας 4.4 Συνθήκες για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης στην απόδοση του συστήματος.....	107
Πίνακας 4.5 Συνθήκες σεναρίου B για $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	111
Πίνακας 4.6 Συνθήκες σεναρίου B για $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	115
Πίνακας 4.7 Συνθήκες μελέτης για την θερμοκρασία ενδόθερμης αντίδρασης $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	119
Πίνακας 4.8 Συνθήκες μελέτης για την θερμοκρασία εξώθερμης αντίδρασης $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	120
Πίνακας 4.9 Στοιχεία της προσομοίωσης.....	124
Πίνακας 4.10 Θερμική απόδοση του συστήματος.....	124

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Εικόνα 1.2 Δυναμικό βιομηχανικά απορριπτόμενης θερμότητας σε κάθε χώρα της ΕΕ ανά επίπεδο θερμοκρασίας για όλους τους βιομηχανικούς κλάδους [1].....	10
Εικόνα 1.3 Δυνατότητα ηλιακού δυναμικού και παραγωγής ενέργειας με την υπόθεση 170 MW/km ² , 100% χρήση των διαθέσιμων τεχνητών περιοχών και 3% χρήση των διαθέσιμων μη τεχνητών περιοχών. Ένας λόγος απόδοσης 0,75 θεωρείται για την εκτίμηση της δυνητικής παραγωγής ισχύος. Το συνολικό δυναμικό της ηλιακή ενέργειας και η παραγωγή της ΕΕ σε ένα τέτοιο σενάριο ανέρχεται σε 10000GW καλύπτοντας το 1,4% της συνολικής έκτασης της ΕΕ [2].....	11
Εικόνα 1.4 Κατηγοριοποίηση των χημικών αντλιών θερμότητας [4].....	14
Εικόνα 1.5 Διάγραμμα Clapeyron που δείχνει την λειτουργία αντλίας θερμότητας (Heat Pump Mode) [4]	15
Εικόνα 1.6 Αρχή της λειτουργίας αναβάθμισης θερμότητας (Heat Transformer Mode) [6].....	16
Εικόνα 1.7 (a) Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας and (b) van't Hoff διάγραμμα για μετατροπέα θερμότητας με μεταλλικά υδρίδια [8].....	18
Εικόνα 1.8 Αναβάθμιση θερμότητας που επιτυγχάνεται με μετατροπέα θερμότητας μεταλλικών υδριδίων [8].....	19
Εικόνα 1.9 (a) Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας και (b) van't Hoff διάγραμμα για αντλία θερμότητας μεταλλικών υδριδίων [8].....	20
Εικόνα 1.10 Το σχηματικό διάγραμμα χημικής αντλίας θερμότητας Ισοπροπανόλης-Ακετόνης-Υδρογόνου [14].....	20
Εικόνα 1.11 Το σχηματικό διάγραμμα για χημική αντλία θερμότητας τύπου αποθήκευσης [20]	21
Εικόνα 1.12 Αρχή της χημικής αντλίας θερμότητας (a) λειτουργία αποθήκευσης θερμότητας (b) λειτουργία απελευθέρωσης ενέργειας [24]	22
Εικόνα 1.13 Σχηματική απεικόνιση συστήματος TCESS με αμμωνία [39]	24
Εικόνα 1.14 Χαρακτηριστικές καμπύλες τριών διαφορετικών υλικών προσρόφησης, Silica Gel 127B, SAPO-34 και Zeolite 4ABF. Η γκριζα περιοχή αντιπροσωπεύει ένα πιθανό παράθυρο εργασίας για ψύκτες προσρόφησης ή αντλίες θερμότητα [49])	28
Εικόνα 1.15 Σύγκριση πρόσληψης νερού διαφορετικών κατηγοριών υλικών προσρόφησης [48].....	28
Εικόνα 1.16 Η ενεργειακή πυκνότητα και οι θερμοκρασίες εκρόφησης για την κατηγορία υλικού προσρόφησης που ερευνήθηκε [48].....	29
Εικόνα 1.17 (a) Η αρχή λειτουργίας της αποθήκευσης θερμότητας με θερμοχημική προσρόφηση storage (b) Θερμοδυναμική διαδικασία της αποθήκευσης θερμότητας θερμοχημικής προσρόφησης (c) Αρχή λειτουργίας των διαδικασιών φόρτισης και εκφόρτισης πολλαπλών σταδίων των σύνθετων υλικών [56]	30
Εικόνα 1.18 Μια ολοκληρωμένη διαμόρφωση για ανοιχτό και κλειστό σύστημα (εμφανίζονται αριστερά και δεξιά αντίστοιχα)[67].....	33
Εικόνα 1.19 Αριστερά: Σχέδιο ανοιχτού συστήματος. Κατά τη διάρκεια της εκρόφησης, η βαλβίδα V1 κατευθύνει τη ροή μέσω του εναλλάκτη θερμότητας HX1 για να θερμανθεί από μια πηγή υψηλής T και η βαλβίδα V2 παρακάμπει το HX2. Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, η βαλβίδα V1 παρακάμπει το HX1 και η βαλβίδα V2 κατευθύνει τη θερμαινόμενη ροή μετά την προσρόφηση στον εναλλάκτη θερμότητας HX2 για να μεταφέρει θερμότητα στις συσκευές και στη συνέχεια στη μονάδα ανάκτησης θερμότητας HR. Δεξιά: Σχέδιο κλειστού συστήματος. Κατά τη διάρκεια της εκρόφησης το HX1 χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό του ροφητικού και του σORBΙΚΟΥ με μια πηγή θερμότητας υψηλής T. Το σORBΙΚΟ στη συνέχεια συμπυκνώνεται στη δεξαμενή σORBΙΚΟΥ άλατος στην οποία το HX3 χρησιμοποιούσε για την αφαίρεση της θερμότητας συμπύκνωσης. Το HX2 δεν λειτουργεί. Κατά τη	

διάρκεια της προσρόφησης, μια πηγή χαμηλής T εξατμίζει το σορβικό άλας μέσω του HX3, το οποίο μεταφέρεται με διαφορά πίεσης πίσω στη δεξαμενή σορβικού. Η θερμότητα της αντίδρασης απομακρύνεται μέσω HX2. Το HX1 δεν είναι σε λειτουργία. [48].....	34
Εικόνα 1.20 Modular σενάριο με ξεχωριστή αποθήκευση ζεστού νερού & εξατμιστή/συμπυκνωτή [72].	36
Εικόνα 1.21 Σχέδιο κεντρικού αντιδραστήρα με ξεχωριστή αποθήκευση TCM [72].	37
Εικόνα 1.22 Αρχή της συνδυασμένης αποθήκευσης ζεστού νερού και απορρόφησης: (a) ηλιακή φόρτιση αποθήκης ζεστού νερού. (b) προσρόφηση; (c) εκρόφηση [73]	38
Εικόνα 1.23 Σχηματική απεικόνιση του CWS-NT σχεδίου[74]	38
Εικόνα 1 24 Αρχή ενός κλιμακωτού θερμοχημικού συστήματος αποθήκευσης θερμότητας με χρήση δύο θερμοχημικών υλικών (TCM1 and TCM2) [75].....	39
Εικόνα 1.25 Ασυνεχής αντιδραστήρας ή διαλείπωντος έργου.	41
Εικόνα 1.26 Αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας: (α) αυλωτός αντιδραστήρας, (β) ροή μέσα από αναδευόμενο αντιδραστήρα.....	41
Εικόνα 1.27 Ημι-συνεχής αντιδραστήρας.....	41
Εικόνα 1.28 Πολυσωληνικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης.....	42
Εικόνα 1.29 Αντιδραστήρας κινούμενης κλίνης	42
Εικόνα 1.30 Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης.....	42
Εικόνα 1 31 Αιωρούμενα στερεά σωματίδια όπως ρευστοποιήθηκαν από την ανοδική ροή αερίου	42
Εικόνα 1 32 Φωτογραφίες του θερμοχημικού συστήματος [79]	45
Image 1 33 Σχηματική απεικόνιση του ηλιακά υποβοηθούμενου συστήματος ξήρανσης με χημική αντλία θερμότητας [80]	46

Εικόνα 2.1 Η σχέση μεταξύ του κυττάρικης μονάδας του a-SrBr ₂ (συμπαγής γραμμή) και (a) του υποπλέγματος κατιόντων και (b) του υποπλέγματος ανιόντων της δομής φθορίτη (διακεκομμένες γραμμές), που προβάλλεται κάτω από τον τετραγωνικό άξονα [0 0 1] του πρώτου . Τα κατιόντα εντός του a-SrBr ₂ είναι ελαφρώς μετατοπισμένα από τις θέσεις φθορίτη (στις τομές των διακεκομμένων γραμμών), ενώ πιο εκτεταμένες μετατοπίσεις εμφανίζονται εντός του υποπλέγματος ανιόντων [82].....	47
Εικόνα 2.2 Σχηματικό διάγραμμα που απεικονίζει τη μετατροπή ενός κύβου SrBr ₈ σε ιδανικό τετράγωνο αντιπρίσμα SrBr ₈ με περιστροφή μιας από τις τετράγωνες όψεις κατά 45° [82]	47
Εικόνα 2 3 Το περιβάλλον ανιόντων που περιβάλλει τα κατιόντα (a) Sr ¹ και b) Sr ² στο a-SrBr ₂ . (c) Τα τετράγωνα αντιπρίσματα Sr ¹ Br ₈ και Sr ² Br ₈ συνδέονται με κοινές τριγωνικές όψεις [82].....	48
Εικόνα 2.4 Βρωμιούχο στρόντιο σε (a) ένυδρη μορφή και (b) αφυδατωμένη μορφή στον εναλλάκτη θερμότητας κυψελοειδούς δομής [84]	50
Εικόνα 2.5 Συσκευή μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας: (a) Το φυσικό μοντέλο μέτρησης DSC (b) Αντιδραστήρας GHC ως συσκευή ακτινικής ροής θερμότητας [56],[86].....	53
Εικόνα 2.6 (a)Επτά παραλλαγές της προόδου ενυδάτωσης του δείγματος 1 με το χρόνο (b) Διακύμανση της διαπερατότητας σε σχέση με την πρόοδο ενυδάτωσης του δείγματος 1 [56].....	54
Εικόνα 2.7 (c) Πρόοδος της ενυδάτωσης του SrBr ₂ για διαφορετικά μεγέθη: δείγμα χαμηλής διαπερατότητας 2a και δείγμα υψηλής διαπερατότητας 3b [56].....	55
Εικόνα 2.8 Van't Hoff γραφική παράσταση των πειραματικών αποτελεσμάτων σχετικά με τις θερμοκρασίες αντίδρασης αφυδάτωσης και ενυδάτωσης. Εκτός από τα εξαρτώμενα από την πίεση, χαρακτηριστικά επίπεδα θερμοκρασίας που βρέθηκαν σε πειράματα με τη ρύθμιση εργαστηριακής κλίμακας (Δ,▲), η γραφική παράσταση περιέχει δεδομένα από δυναμικές μετρήσεις TGA (☆,★). Αυτά τα δύο πειράματα διεξήχθησαν με ρυθμό θέρμανσης και ψύξης +/-0,5 K/min και, παρά το χαμηλό αυτό ρυθμό, αποκάλυψαν μια θερμική υστέρηση που είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρήθηκε στα πειράματα	

εργαστηριακής κλίμακας. Τα θερμοδυναμικά δεδομένα $\Delta RH_0 = 72,8 \text{ kJ/mol}$ και $\Delta RS_0 = 152 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ δίνονται για την πίεση αναφοράς $p_0 = 0,1 \text{ MPa}$ και τη θερμοκρασία $T_0 = 298 \text{ K}$ [89].....	56
Εικόνα 2.9 Σχηματισμός και ανάπτυξη πυρήνων προϊόντων αντίδρασης: (α) θέσεις πυρήνωσης (β) σχηματισμός των πρώτων πυρήνων (γ) ανάπτυξη και περαιτέρω πυρήνωση (δ) επικάλυψη πυρήνων (ε) απορρόφηση μιας θέσης πυρήνωσης (φ) συνέχεια της ανάπτυξης [95].....	62
Εικόνα 2.10 Αντίδραση αφυδάτωσης. (α) Προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης E_a από την κλίση και του προεκθετικού παράγοντα A_0 από τη μετατόπιση της γραμμικής παλινδρόμησης (γραφική παράσταση Arrhenius). Μόνο πειράματα που διεξάγονται υπό ατμόσφαιρα ξηρού αζώτου αξιολογούνται σε αυτή την ανάλυση (β) Προσδιορισμός του εκθέτη όρου πίεσης. Εδώ, αξιολογούνται πειράματα που διεξάγονται υπό μερική πίεση υδρατμών 5 kPa και διαφορετικές θερμοκρασίες [89].....	64
Εικόνα 2.11 Σύγκριση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των αριθμητικών δεδομένων κινητικού μοντέλου για την αφυδάτωση [90].....	65
Εικόνα 2.12 Παραμετροποίηση του μοντέλου ρυθμού ενυδάτωσης. (α) Ο όρος πίεσης εκθέτης n προσδιορίζεται από την κλίση και ο συντελεστής ρυθμού K_{Fit} από την τομή της γραμμικής προσαρμογής. (β) Αξιολόγηση εγκυρότητας των συντελεστών ενεργού ρυθμού που προβλέπονται από το εμπειρικό μοντέλο, το οποίο παραμετροποιείται με τις τιμές n και K_{Fit} που προσδιορίζονται από την αριστερή γραφική παράσταση. Η διεξαγωγή στο διάγραμμα ισοτιμίας υποδεικνύει μια ιδανική αναπαραγωγή των πειραματικών συντελεστών ρυθμού αντίδρασης [88]	66
Εικόνα 2.13 Σχηματικό διάγραμμα του μοντέλου (unreacted-core shell model) για την αντίδραση ενυδάτωσης στερεού-αερίου [96].	67

Εικόνα 3. 1 P-T ισορροπία για $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2O and $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ με βάση την εξίσωση Clausius-Clapeyron	69
Εικόνα 3. 2 Θερμική αναβάθμιση της θερμότητας διεργασίας υψηλής θερμοκρασίας ($T_{low \text{ val.}}$ to $T_{high \text{ val.}}$) που προκαλείται από την απορριπτόμενη θερμότητα χαμηλής θερμοκρασίας [87].....	70
Εικόνα 3. 3 p-T διάγραμμα του υποβοηθούμενου από συμπιεστή THT σύστημα για αναβάθμιση θερμότητας ($T_1=T_{low, \text{val}}$ $T_2=T_{ambient}$ $T_3=T_{waste}$ $T_4=T_{high}$ $T_5=T_{highB}$, $p_m=p_{high}$, $p_h=p_{highB}$) [98].....	72
Εικόνα 3. 4 Η αρχή του μετασχηματιστή θερμότητας αντίδρασης στερεού αερίου: σύστημα μονοβάθμιο [99].....	74
Εικόνα 3. 5 Επιλογή των συστατικών της προσομοίωσης.....	76
Εικόνα 3. 6 Επιλογή της μεθόδου της προσομοίωσης.....	77
Εικόνα 3. 7 Σύστημα μονάδων Standard	77
Εικόνα 3. 8 Σύστημα μονάδων Heat.....	78
Εικόνα 3. 9 Σύστημα μονάδων Concentration.....	78
Εικόνα 3. 10 Αλλαγή του Stream Class	78
Εικόνα 3. 11 Μοντέλο Aspen για το βασικό σενάριο A	79
Εικόνα 3. 12 Αρχικές συνθήκες για το $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	81
Εικόνα 3. 13 Αρχικές συνθήκες για $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	81
Εικόνα 3. 14 Ρύθμιση της πίεσης και της θερμοκρασίας της ενδόθερμης αντίδρασης	82
Εικόνα 3. 15 Προϊόντα της ενδόθερμης διάσπασης του $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	82
Εικόνα 3. 16 Προϊόντα της ενδόθερμης διάσπασης του $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	82
Εικόνα 3. 17 Ρύθμιση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης για το $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	83
Εικόνα 3. 18 Ρύθμιση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης για το $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	84
Εικόνα 3. 19 Διαχωρισμός των προϊόντων της διάσπασης του $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	84
Εικόνα 3. 20 Διαχωρισμός των προϊόντων της διάσπασης του $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	85

Εικόνα 3. 21 Ρύθμιση των συνθηκών της εξώθερμης αντίδρασης	85
Εικόνα 3. 22 Ρυθμίσεις του COND	86
Εικόνα 3. 23 Ρυθμίσεις του ρευστού μεταφοράς θερμότητας στον COND για $SrBr_2 \cdot 6H_2O$	86
Εικόνα 3. 24 Ρυθμίσεις του ρευστού μεταφοράς θερμότητας στον COND για $SrBr_2 \cdot 1H_2O$	87
Εικόνα 3. 25 Ρυθμίσεις του EVAP	87
Εικόνα 3. 26 Ρυθμίσεις του ρευστού μεταφοράς θερμότητας στον EVAP για $SrBr_2 \cdot 6H_2O$	88
Εικόνα 3. 27 Ρυθμίσεις του ρευστού μεταφοράς θερμότητας στον EVAP για $SrBr_2 \cdot 1H_2O$	88
Εικόνα 3. 28 Ρυθμίσεις της αντλίας (Η πραγματική πίεση εξόδου καθορίζεται από calculator).....	88
Εικόνα 3. 29 Ρυθμίσεις του SR6HEAT. Ίδιες συνθήκες πίεσης ισχύουν και για τα COOL και VAPH. Οι θερμοκρασίες καθορίζονται από calculators.....	89
Εικόνα 3. 30 Ρυθμίσεις του HEATSR1 . Παρόμοιες συνθήκες και για το HEATSR6. Οι πραγματικές συνθήκες καθορίζονται από calculators.....	89
Εικόνα 3. 31 Ορισμός των μεταβλητών του REAC.....	90
Εικόνα 3. 32 Σχέση των μεταβλητών.....	90
Εικόνα 3. 33 Sequence	90
Εικόνα 3. 34 Ορισμός των μεταβλητών του COOLER	91
Εικόνα 3. 35 Εξισώσεις.....	91
Εικόνα 3. 36 Sequence	91
Εικόνα 3. 37 Ορισμός των μεταβλητών του EX-REAC.....	92
Εικόνα 3. 38 Εξισώσεις.....	92
Εικόνα 3. 39 Sequence	92
Εικόνα 3. 40 Aspen μοντέλο για το σενάριο Β.....	93
Εικόνα 3. 41 Ρυθμίσεις του συμπιεστή.....	93
Εικόνα 3. 42 Μεταβλητές του PEXREAC.....	94
Εικόνα 3. 43 Εξισώσεις.....	94
Εικόνα 3. 44 Sequence.....	94
Εικόνα 3. 45 Μεταβλητές του TEXREAC.....	94
Image 3. 46 Εξισώσεις για το $SrBr_2 \cdot 6H_2O$	95
Image 3. 47 Εξισώσεις για το $SrBr_2 \cdot 1H_2O$	95
Εικόνα 3. 48 Sequence	95
Εικόνα 3. 49 Ορισμός της ανεξάρτητης μεταβλητής για την ανάλυση αναισθησίας	96
Εικόνα 3. 50 Ορισμός των εξαρτημένων μεταβλητών.....	96
Εικόνα 3. 51 Μορφή αποτελεσμάτων	97
Εικόνα 3. 52 Μοντέλο Aspen για το σενάριο Γ.....	97
Εικόνα 3. 53 Μεταβλητές του ENDR1	98
Εικόνα 3. 54 Εξισώσεις.....	98
Εικόνα 3. 55 Sequence	98
Εικόνα 3. 56 Μεταβλητές του MSR1	99
Εικόνα 3. 57 Εξίσωση.....	99
Εικόνα 3. 58 Sequence	99
Εικόνα 3. 59 Μεταβλητές του EXREAC2.....	100
Εικόνα 3. 60 Εξισώσεις.....	100
Εικόνα 3. 61 Sequence.....	100
Εικόνα 3. 62 Μεταβλητές του ENDREAC2	101

Εικόνα 3. 63 Εξισώσεις.....	101
Εικόνα 3. 64 Sequence.....	101
Εικόνα 3. 65 Μεταβλητές του EXREAC1.....	101
Εικόνα 3. 66 Εξισώσεις.....	102
Εικόνα 3. 67 Sequence.....	102
Σχήμα 1 Επίδραση της θερμοκρασίας της ενδόθερμης αντίδρασης στον βαθμό COPth (a=0,8- $T_{ex-reac}=88^{\circ}C$).....	103
Σχήμα 2 Επίδραση της θερμοκρασίας της ενδόθερμης αντίδρασης στον βαθμό η_{ex} (a=0,8 – $T_{ex-reac}=88^{\circ}C$).....	104
Σχήμα 3 Επίδραση της θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης στον βαθμό COPth (a=0,8 - $T_{end-reac}=55^{\circ}C$).....	105
Σχήμα 4 Επίδραση της θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης στον βαθμό η_{ex} (a=0,8 – $T_{end-reac}=55^{\circ}C$).....	105
Σχήμα 5 Επίδραση του βαθμού μετατροπής της ενδόθερμης αντιδρασης α στον βαθμό COPth ($T_{end-reac}=55^{\circ}C$, $T_{ex-reac}=88^{\circ}C$).....	106
Σχήμα 6 Επίδραση του βαθμού μετατροπής της ενδόθερμης αντιδρασης α στον βαθμό η_{ex} ($T_{end-reac}=55^{\circ}C$, $T_{ex-reac}=88^{\circ}C$).....	106
Σχήμα 7 Επίδραση της θερμοκρασίας της ενδόθερμης αντίδρασης στον βαθμό COPth (a=0,8, $T_{ex-reac}=250^{\circ}C$).....	108
Σχήμα 8 Επίδραση της θερμοκρασίας της ενδόθερμης αντίδρασης στον βαθμό η_{ex} (a=0,8 $T_{ex-reac}=250^{\circ}C$).....	109
Σχήμα 9 Επίδραση της θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης στον βαθμό COPth (a=0,8 , $T_{end-reac}=150^{\circ}C$).....	109
Σχήμα 10 Επίδραση της θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης στον βαθμό η_{ex} (a=0,8 $T_{end-reac}=150^{\circ}C$).....	110
Σχήμα 11 Επίδραση του βαθμού μετατροπής της ενδόθερμης αντιδρασης α στον βαθμό COPth ($T_{end-reac}=150$, $T_{ex-reac}=200$).....	110
Σχήμα 12 Επίδραση του βαθμού μετατροπής της ενδόθερμης αντιδρασης α στον βαθμό η_{ex} ($T_{end-reac}=150$, $T_{ex-reac}=200$).....	111
Σχήμα 13 Μεταβολή της αύξησης της θερμοκρασίας με το λόγο συμπίεσης.....	112
Σχήμα 14 Επίδραση του λόγου συμπίεσης στον βαθμό COPth για σταθερό βαθμό μετατροπής της αντίδρασης.....	112
Σχήμα 15 Επίδραση του λόγου συμπίεσης στον βαθμό η_{ex} για σταθερό βαθμό μετατροπής της αντίδρασης.....	113
Σχήμα 16 Επίδραση του λόγου συμπίεσης στον βαθμό COPel για σταθερό βαθμό μετατροπής της αντίδρασης.....	113
Σχήμα 17 Επίδραση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης στον βαθμό COPth για σταθερό λόγο συμπίεσης.....	114
Σχήμα 18 Επίδραση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης στον βαθμό η_{ex} για σταθερό λόγο συμπίεσης.....	115
Σχήμα 19 Μεταβολή της αύξησης της θερμοκρασίας με το λόγο συμπίεσης.....	116
Σχήμα 20 Επίδραση του λόγου συμπίεσης στον βαθμό COPth για σταθερό βαθμό μετατροπής της αντίδρασης.....	116
Σχήμα 21 Επίδραση του λόγου συμπίεσης στον βαθμό COPel για σταθερό βαθμό μετατροπής της αντίδρασης.....	117

Σχήμα 22 Επίδραση του λόγου συμπίεσης στον βαθμό η _{ex} για σταθερό βαθμό μετατροπής της αντίδρασης	117
Σχήμα 23 Επίδραση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης στον βαθμό COP _{th} για σταθερό λόγο συμπίεσης.....	118
Σχήμα 24 Επίδραση του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης στον βαθμό η _{ex} για σταθερό λόγο συμπίεσης	118
Σχήμα 25 Επίδραση της θερμοκρασίας ενδόθερμης αντίδρασης στον βαθμό COP _{th} (α=0.8- Tex1=180,6 Tend2=88).....	120
Σχήμα 26 Επίδραση της θερμοκρασίας ενδόθερμης αντίδρασης στον βαθμό η _{ex} (α=0.8- Tex1=180,6 Tend2=88).....	120
Σχήμα 27 Επίδραση της θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης στον βαθμό COP _{th} (α=0,8, Tend1=106,6 Tex2=30).....	121
Σχήμα 28 Επίδραση της θερμοκρασίας της εξώθερμης αντίδρασης στον βαθμό C η _{ex} (α=0,8, Tend1=106,6 Tex2=30).....	121
Σχήμα 29 Επίδραση του βαθμού μετατροπής α της ενδόθερμης αντίδρασης SrBr ₂ *1H ₂ O στον βαθμό COP _{th} (Tend1=106,6 Tex2=30, Tend2=88, Tex1=180,6)	122
Σχήμα 30 Επίδραση του βαθμού μετατροπής α της ενδόθερμης αντίδρασης SrBr ₂ *1H ₂ O στον βαθμό COP _{th} (Tend1=106,6 Tex2=30, Tend2=88, Tex1=180,6)	122
Εικόνα 5. 1 Ευαισθησία στη διάβρωση των μετάλλων [102].....	125
Εικόνα 5. 2 Οδηγός για ποσοστά διάβρωσης CR στη βιομηχανία [103].....	126
Εικόνα 5.3 Δοκιμή διάβρωσης: (α) Πειραματική διάταξη (β) Συνθήκες δοκιμής (σκοτεινά τετράγωνα), που ανταποκρίνονται στις αναμενόμενες φάσεις βρωμιούχου στροντίου. Td =Dew point [105]	131
Εικόνα 5.4 Δείγματα εκτεθειμένα για 30 μέρες σε SrBr ₂ , Td =Dew point [105].....	131
Εικόνα 5.5 Σχήμα της διάταξης διάβρωσης. (b) Εικόνα της διάταξης διάβρωσης [103].....	132
Εικόνα 5.6 Συνθήκες δοκιμής: θερμοκρασία 78oC και κενό 129 mbar [103].....	132
Εικόνα 5.7 SEM επιφανειακή μελέτη του βυθισμένου αλουμινίου σε SrBr ₂ *6H ₂ O [105].....	133
Εικόνα 5.8 SEM επιφανειακή μελέτη ανοξειδωτού χάλυβα βυθισμένου σε SrBr ₂ *6H ₂ O [103].....	133
Εικόνα 5.9 Επιφανειακή (αριστερά) και διατομή (δεξιά) μελέτη της διάβρωσης SrBr ₂ \$6H ₂ O στα χάλκινα δείγματα [103].....	133
Εικόνα 5.10 Επιφανειακή (αριστερά) και διατομή (δεξιά) μελέτη της διάβρωσης SrBr ₂ \$6H ₂ O στα δείγματα ανθρακούχου χάλυβα [103].....	134

BIBΛIOΓΡΑΦΙΑ

- [1] Michael Papapetrou, George Kosmadakis, Andrea Cipollina, Umberto La Commare, Giorgio Micale 2018 <<Industrial waste heat: Estimation of the technically available resource in the EU per industrial sector, temperature level and country>>
- [2] P. Ruiz, W. Nijs, D. Tarvydas, A. Sgobbi, A. Zucker, R. Pilli, R. Jonsson, A. Camia, C. Thiel, C. Hoyer-Klick, F. Dalla Longa, T. Kober, J. Badger, P. Volker, B.S. Elbersen, A. Brosowski, D. Thrän 2019 <<ENSPRESO - an open, EU-28 wide, transparent and coherent database of wind, solar and biomass energy potentials>>
- [3] M. Mbaye, Z. Aidoun, V. Valkov, A. Legault 1998 <<Analysis of chemical heat pumps (CHPs): Basic concepts and numerical model description>>
- [4] W.Wongsuwan, S. Kumar, P.Nevau, F.Meunier 2001 <<A review of chemical heat pump technology and applications>>
- [5] C.W.Chan, J. Ling-Chin, A.P. Roskilly 2012 <<A review of chemical heat pumps, thermodynamic cycles and thermal energy storage technologies for low grade heat utilization>>
- [6] Margarethe Richter, Eva-Maria Habermann, Eleonore Siebecke, Marc Linder 2018 <<A systematic screening of salt hydrates as materials for a thermochemical heat transformer>>
- [7] Jonas Obermeier, Karsten Müller, Wolfgang Arlt 2015 << Thermodynamic analysis of chemical heat pumps>>
- [8] K. Malleswararao, Pradip Dutta, Srinivasa Murthy S. 2022 <<Application of metal hydride based thermal systems: A review>>
- [9] F. S. Yang , Z. X. Zhang, Z. W. Bao 2012 <<An extensive parametric analysis of a single stage metal hydride heat transformer>>
- [10] A.Isselhorst, M.Groll 1995 <<Two stage metal hydride heat transformer laboratory model>>
- [11] P. Satya Sekhar, S.P. Paailwan, P. Muthukumar 2013 <<Studies on metal hydride based single stage heat transformer>>
- [12] P. Satya Sekhar, P. Muthukumar 2013 <<Performance tests on a double stage metal hydride based heat transformer>>
- [13] Yonsoo Chung, Beom-Jae Kim, Yeon-Koo Yeo , Hyung Keun Song 1997 <<Optimal design of a chemical heat pump using the 2-propanol/acetone/hydrogen system>>
- [14] Jiangfeng Guo , Xiulan Huai, Xunfeng Lin, Mingtian Xu 2012 <<Performance analysis of Isopropanol-Acetone-Hydrogen chemical heat pump>>
- [15] Itikorn KlinSoda, Pornpote Piumsomboon 2007 <<Isopropanol-acetone-hydrogen chemical heat pump: A demonstration unit>>
- [16] Jiangfeng Guo, Xiulan Huai 2012 <<The application of entransy theory in optimization design of Isopropanol-Acetone-Hydrogen chemical heat pump>>

- [17] Fang Xin, Min Hu, Xiulan Huai, Xunfeng Lin 2013 <<Study on isopropanol-acetone-hydrogen chemical heat pump: Liquid phase dehydrogenation of isopropanol using a reactive distillation column>>
- [18] Min Xu , Yanjun Duan, Fang Xin, Xiulan Huai, Xunfeng Lin 2014 <<Design of an isopropanol-acetone-hydrogen chemical heat pump with exothermic reactor in series>>
- [19] Yanjun Duan, Min Xu, Xiaoming Zhu, Xiulan Huai 2014 <<A structured ded reactor designed for exothermic hydrogenation of acetone>>
- [20] Jiangfeng Guo, Xiulan Huai, Min Xu 2014 <<Study on isopropanol-acetone-hydrogen chemical heat pump of storage type>>
- [21] Min Xu, Jun Cai, Jiangfeng Guo, Xiulan Huai, Zhigang Liu, hang Zhang 2017 <<Technical and economic feasibility of the isopropanol-acetone-hydrogen chemical heat pump based on a lab scale prototype>>
- [22] Huichao Zhu, Liusheng Xiao, Xinfeng Zhang, Houcheng Zhang 2023 <<Upgrading proton exchange membrane fuel cell waste through isopropanol-acetone-hydrogen chemical heat pump for storage purposes>>
- [23] Huichao Zhu, Houcheng Zhang 2023 <<Upgrading the low grade waste heat from alkaline fuel cells via isopropanol-acetone-hydrogen chemical heat pumps>>
- [24] Y. Kato, F. Takahasi, A. Watanabe, Y. Yoshizawa 2001 <<Thermal analysis of a magnesium oxide/water chemical heat pump for cogeneration>>
- [25] Yukitaka Kato, Norimichi Yamashita, Kei Kobayashi, Yoshio Yoshizawa 1996 <<Kinetic study of the hydration of magnesium oxide for a chemical heat pump>>
- [26] Yukitaka Kato, Kei Kobayashi, Yoshio Yoshizawa 1998 <<Durability to repetitive reaction of magnesium/oxide reaction system for a chemical heat pump>>
- [27] Y. Kato, Y.Sasaki, Y. Yoshizawa 2005 <<Magnesium oxide/water chemical heat pump to enhance energy utilization of acogeneration system>>
- [28] Ruilin Wang, Hui Hong, Jie Sun, Hongguang Jin 2019 <<A solar hydrid system integrating concentrating photovoltaic direct steam generation by chemical heat pump>>
- [29] Yukitaka Kato, Rui Takahasi, Toshiya Sekiguchi, Junichi Ryu 2009 <<Study on medium temperature chemical heat storage using mixed hydroxides>>
- [30] Seon Tae Kim, Junichi Ryu, Yukitaka Kato 2011 <<Reactivity enhancemenet of chemical materials used in packed bed reactor of chemical heat pump>>
- [31] Seon Tae Kim, Junichi Ryu, Yukitaka Kato 2013 <<Optimization of magnesium hydroxide composite material mixed with expanded graphite and calcium chloride for chemical heat pumps>>
- [32] Hirokazu Ishitobi , Keirei Uruma, Masato Takeuchi, Junichi Ryu, Yukitaka Kato 2013 <<Dehydration and hydration behavior of metal-salt-modified materials for chemical heat pumps>>
- [33] Massimiliano Zamengo, Junichi Ryu, Yukitaka Kato 2013 <<Magnesium hydroxide expanded graphite composite pellets for a packed bed reactor chemical heat pump>>

- [34] Massimiliano Zamengo, Junichi Ryu, Yukitaka Kato 2014 <<Composite block of magnesium hydroxide e Expanded graphite for chemical heat storage and heat pump>>
- [35] Odtsetseg Myagmarjav, Junichi Ryu, Yukitaka Kato 2015 <<Lithium bromide-mediated reaction performance enhancement of a chemical heat-storage material for magnesium oxide/water chemical heat pumps>>
- [36] Odtsetseg Myagmarjav, Junichi Ryu, Yukitaka Kato 2015 <<Dehydration kinetic study of a chemical heat storage material with lithium bromide for a magnesium oxide/water chemical heat pump>>
- [37] Odtsetseg Myagmarjav, Massimiliano Zamengo, Junichi Ryu, Yukitaka Kato 2015 <<Energy density enhancement of chemical heat storage material for magnesium oxide/water chemical heat pump>>
- [38] Muhammad Tawalbeh, Sana Z.M. Murtaza, Amani Al-Othman, Abdul Hai Alami, Karnail Singh, Abdul Ghani Olabi 2022 <<Ammonia: A versatile candidate for the use in energy storage systems>>
- [39] J. Sunku Prasad, P. Muthukumar, Fenil Desai, Dipankar N. Basu, Muhammad M. Rahman 2019 <<A critical review of high-temperature reversible thermochemical energy storage systems>>
- [40] H. Kreetz and K. Lovegrove 2000 <<Theoretical analysis and experimental results of a 1 kW ammonia synthesis reactor for a solar thermochemical energy storage system>>
- [41] Keith Lovegrove, Andreas Luzzi, Holger Kreetz 2000 <<A solar-driven ammonia-based thermochemical energy storage system>>
- [42] K. Lovegrove, A. Luzzi, I. Soldiani, H. Kreetz 2004 <<Developing ammonia based thermochemical energy storage for dish power plants>>
- [43] P. Pardo, A. Deydier, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rougé, M. Cabassud, P. Cognet 2014 << A review on high temperature thermochemical heat energy storage>>
- [44] B. Spinner 1993 << Ammonia-Based Thermochemical Transformers>>
- [45] W.Y. Zhang, Abel Mehari, X.J. Zhang, A.P. Roskilly, L. Jiang 2023 <<Ammonia-based sorption thermal battery: Concepts, thermal cycles, applications, and perspectives>>
- [46] T. Yan, R.Z. Wang, T.X. Li, L.W. Wang, Ishugah T. Fred 2015 << A review of promising candidate reactions for chemical heat storage>>
- [47] L. Jiang, A.P. Roskilly 2019 << Thermal conductivity, permeability and reaction characteristic enhancement of ammonia solid sorbents: A review>>
- [48] Luca Scapino, Herbert A. Zondag, Johan Van Bael, Jan Diriken, Camilo C.M. Rindt <<Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: A review on the advancements at material and prototype scale>>
- [49] N. Yu, R.Z. Wang, L.W. Wang 2013 <<Sorption thermal storage for solar energy>>
- [50] J. Janchen, D. Ackermann, H. Stach, W. Brosicke 2004 <<Studies of the water adsorption on Zeolites and modified mesoporous materials for seasonal storage of solar heat>>
- [51] Bales C 2013. <<Thermal properties of materials for thermo-chemical storage of solar heat.>>

- [52] Kerskes H, Mette B, Asenbeck S, Drück H, Müller-Steinhagen H. 2010 <<Experimental and numerical investigations on thermochemical heat storage.>>
- [53] Stephanie Hongois, Frederic Kuznik, Philippe Stevens, Jean-Jacques Roux 2011 <<Development and characterisation of a new MgSO₄-zeolite composite for long-term thermal energy storage>>
- [54] Luisa F. Cabeza, Aran Sole, Camila Barreneche 2017 << Review on sorption materials and technologies for heat pumps and thermal energy storage>>
- [55] Weisan Hua, Hongfei Yan, Xuelai Zhang, Xidong Xu, Liyu Zhang, Yao Shi 2022 <<Review of salt hydrates-based thermochemical adsorption thermal storage technologies>>
- [56] Ting Yan, Hong Zhang 2022 <<A critical review of salt hydrates as thermochemical sorption heat storage materials: Thermophysical properties and reaction kinetics>>
- [57] Kokouvi Edem N'Tsoukpoe, Thomas Schmidt, Holger Urs Rammelberg, Beatriz Amanda Watts, Wolfgang K.L. Ruck 2014 <<A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage>>
- [58] Ruby-Jean Clark, Gohar Gholamibozanjani, Jason Woods, Sumanjeet Kaur, Adewale Odukamaiya, Said Al-Hallaj, Mohammed Farid 2018 <<Experimental screening of salt hydrates for thermochemical energy storage for building heating application>>
- [59] Ankammarao Padamurthy, Jalaiah Nandanavanam, Parameshwaran Rajagopalan 2022 <<Assessment of selected salt hydrates for thermochemical energy storage applications>>
- [60] Zhendong Ye, Hongzhi Liu, Wantong Wang, Han Liu, Jing Lv, Fan Yang 2022 <<Reaction/sorption kinetics of salt hydrates for thermal energy storage>>
- [61] Y.J. Zhao, R.Z. Wang, Y.N. Zhang, N. Yu 2016 <<Development of SrBr₂ composite sorbents for a sorption thermal energy storage system to store low-temperature heat>>
- [62] Y.N. Zhang, R.Z. Wang, Y.J. Zhao, T.X. Li, S.B. Riffat, N.M. Wajid 2016 <<Development and thermochemical characterizations of vermiculite/ SrBr₂ composite sorbents for low-temperature heat storage>>
- [63] Alexandra D. Grekova, Larisa G. Gordeeva, Yuri I. Aristov 2017 <<Composite “LiCl/vermiculite” as advanced water sorbent for thermal energy storage>>
- [64] Devrim Aydin, Sean P. Casey, Xiangjie Chen, Saffa Riffat 2016 <<Novel “open-sorption pipe” reactor for solar thermal energy storage>>
- [65] S.Z. Xu, R.Z. Wang, L.W. Wang, J. Zhu 2019 << Performance characterizations and thermodynamic analysis of magnesium sulfate-impregnated zeolite 13X and activated alumina composite sorbents for thermal energy storage>>
- [66] J. Janchen, D. Ackermann, E. Weiler, H. Stach, W. Brosicke 2005 <<Calorimetric investigation on zeolites, AlPO₄'s and CaCl₂ impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat>>
- [68] Benoit Michel, Pierre Neveu, Nathalie Mazet 2014 <<Comparison of closed and open thermochemical processes, for long-term thermal energy storage applications>>
- [69] Ali Haji Abedin, Marc A. Rosen 2012 << Closed and open thermochemical energy storage: Energy- and exergy-based comparisons>>

- [70] Florian Bertsch, Dagmar Jaehnig, Sebastian Asenbeck, Henner Kerskes, Harald Drucek, Waldemar Wagner, Werner Weiss 2014 << Comparison of the thermal performance of a solar heating system with open and closed solid sorption storage>>
- [71] Aran Solé, Ingrid Martorell, Luisa F. Cabeza 2015 << State of the art on gas–solid thermochemical energy storage systems and reactors for building applications>>
- [72] Ard-Jan de Jong, Fanny Trausela , Christian Fincka , Laurens van Vlieta , Ruud Cuypersa 2014 <<Thermochemical heat storage – system design issues>>
- [73] Rebecca Weber, Henner Kerskes, Harald Drück 2014 <<Development of a combined hot water and sorption store for solar thermal systems>>
- [74] Barbara Mette, Henner Kerskes, Harald Drück, Hans Müller-Steinhagen 2013 <<New highly efficient regeneration process for thermochemical energy storage>>
- [75] Kokouvi Edem N'Tsoukpoe, Nathalie Mazet, Pierre Neveu 2016 <<The concept of cascade thermochemical storage based on multimaterial system for household applications>>
- [76] K. Darkwa, A. Ianakiev, P.W. O Callaghan 2006 <<Modelling and simulation of adsorption process in a fluidised bed thermochemical energy reactor>>
- [77] Benoit Michel, Nathalie Mazet, Sylvain Mauran, Driss Stitou, Jing Xu 2012 << Thermochemical process for seasonal storage of solar energy: Characterization and modeling of a high density reactive bed>>
- [78] Zondag HA, van Essen VM, Schuitema R, Bleijendaal LPJ, Kalbasenka A, van Helden WGJ, et al. 2009 << Engineering assessment of reactor designs for thermochemical storage of solar heat.>>
- [79] Herbert Zondag, Benjamin Kikkert, Simon Smeding, Robert de Boer, Marco Bakker 2013 <<Prototype thermochemical heat storage with open reactor system>>
- [80] M. Ibrahim, K. Sopian, W.R.W. Daud and M.A. Alghoul 2008 <<An experimental analysis of solar-assisted chemical heat pump dryer>>
- [81] Kévy Johannes, Frédéric Kuznik, Jean-Luc Hubert, Francois Durier, Christian Obrecht 2015 <<Design and characterisation of a high powered energy dense zeolite thermal energy storage system for buildings>>
- [82] Stephen Hull, Stefan T. Norberg, Istaq Ahmed, Sten G. Eriksson, Chris E. Mohn 2011 << High temperature crystal structures and superionic properties of SrCl₂, SrBr₂, BaCl₂ and BaBr₂>>.
- [83] David Gilles, Tiriana Segato, Emilie Courbon, Marc Degrez, Pierre D'Ans 2018 << Affordable Process for the Production of Strontium Bromide used in Low Grade Heat Recovery Applications>>
- [84] Armand Fopah-Lele, Jean Gaston Tamba 2017 << A review on the use of SrBr₂·6H₂O as a potential material for low temperature energy storage systems and building applications>>
- [85] H. Lahmidi, S. Mauran, V. Goetz 2006 << Definition, test and simulation of a thermochemical storage process adapted to solar thermal systems>>
- [86] Armand Fopah Lele, Kokouvi Edem N'Tsoukpoe, Thomas Osterland, Frederic Kuznik, Wolfgang K.L. Ruck 2015 << Thermal conductivity measurement of thermochemical storage materials>>

- [87] Jana Stengler, Julius Weiss and Marc Linder 2019 << Analysis of a Lab-Scale Heat Transformation Demonstrator Based on a Gas–Solid Reaction>>
- [88] Jana Stengler, Marc Linder 2020 << Thermal energy storage combined with a temperature boost: An underestimated feature of thermochemical systems>>
- [89] Jana Stengler, Inga Bürger, Marc Linder 2020 << Thermodynamic and kinetic investigations of the SrBr₂ hydration and dehydration reactions for thermochemical energy storage and heat transformation>>
- [90] Bo Ding, Chao Xu, Zhirong Liao, Feng Ye 2021 << Study on long-term thermochemical thermal storage performance based on SrBr₂-expanded vermiculite composite materials>>
- [91] A. Cammarata, V. Verda, A. Sciacovelli, Y. Ding 2018 << Hybrid strontium bromide-natural graphite composites for low to medium temperature thermochemical energy storage: Formulation, fabrication and performance investigation>>
- [92] Emilie Courbon, Pierre D’Ans, Anastasia Permyakova, Oleksandr Skrylnyk, Nathalie Steunou, Marc Degrez, Marc Frère 2017 << A new composite sorbent based on SrBr₂ and silica gel for solar energy storage application with high energy storage density and stability>>
- [93] Pierre D’Ans, Emilie Courbon, Anastasia Permyakova, Farid Nouar, Corine Simonnet-Jégat, Flavien Bourdreux, Loïc Malet, Christian Serre, Marc Frère, Nathalie Steunou 2019 << A new strontium bromide MOF composite with improved performance for solar energy storage application>>
- [94] Natalia Mazur, Sergio Salviati, Henk Huinink, Alberto Fina, Federico Carosio, Hartmut Fischer, Olaf Adan 2022 << Impact of polymeric stabilisers on the reaction kinetics of SrBr₂>>
- [95] Larissa Fedunik-Hofman, Alicia Bayon and Scott W. Donne 2019 << Kinetics of Solid-Gas Reactions and Their Application to Carbonate Looping Systems>>
- [96] Takehiro Esaki, Noriyuki Kobayashi 2016 <<Reaction Rate Characteristics of SrBr₂ Hydration System for Chemical Heat Pump Cooling Mode>>
- [97] Jana Stengler, Inga Bürger, Marc Linder 2021 <<Performance analysis of a gas-solid thermochemical energy storage using numerical and experimental methods>>
- [98] Wei Li, Lianjie Zhang, Xiang Ling 2023 << Thermo-economic assessment of salt hydrate-based thermochemical heat transformer system: Heat upgrade for matching domestic hot water production>>
- [99] C. Wang, P. Zhang, R.Z. Wang 2010 <<Performance of solid–gas reaction heat transformer system with gas valve control>>
- [100] Stefan Puschnigg, Johannes Lindorfer, Simon Moser, Thomas Kienberger 2021 <<Techno-economic aspects of increasing primary energy efficiency in industrial branches using thermal energy storage>>
- [101] Stuart Lyon, <<Chapter 1: Overview of Corrosion Science>>, Corrosion and Protection Centre, School of Materials, Oxford Road, University of Manchester, M13 9PL, UK
- [102] S. Hasimran, K. Santosh, K. Rakesh 2021 <<Overview of corrosion and its control: A critical review>>
- [103] Angel G. Fernandez, Margalida Fullana, Luigi Calabrese, Valeria Palomba, Andrea Frazzica, Luisa F. Cabeza 2020 << Corrosion assessment of promising hydrated salts as sorption materials for thermal energy storage systems>>

[104] William Hawkes 2020 << The principle mechanisms of corrosion>.

[105] Pierre D’Ansa,* , Emilie Courbon, Marc Frère, Gilbert Descy, Tiriana Segato, Marc Degrez 2018 <<Severe corrosion of steel and copper by strontium bromide in thermochemical heat storage reactors>>

Ηλεκτρονικές πηγές

<https://www.chemengghelp.com/fixed-bed-reactor/>

https://www.eng.auth.gr/~chemtech/foititika/xd/mathima/ch_01_intro_a4.pdf

[Fluidized-bed \(a\) and moving-bed \(b\) reactors \(Levenspiel, 1999\) For... | Download Scientific Diagram \(researchgate.net\)](#)

[Strontium bromide - Wikipedia](#)

[Reactors – Visual Encyclopedia of Chemical Engineering Equipment \(umich.edu\)](#)

[Solar energy \(europa.eu\)](#)