

# ارزیابی سیکل‌های تبرید جذبی حاوی مایعات یونی با مبرد R134a

حسین سخائی‌نیا<sup>۱\*</sup>، شهاب‌الدین دانیالی<sup>۲</sup>

۱- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مکانیک، واحد سمنان، دانشگاه آزاد اسلامی، سمنان، ایران  
\* صندوق پستی ۱۴۹۶۹۶۹۱۹۱، h.sakhaeinia@iauctb.ac.ir

## چکیده

مایعات یونی غیر فرار، غیر سمّی و اشتعال‌ناپذیر با پایداری شیمیایی و گرمایی بالایی می‌باشند. از این رو می‌توان آنها را به عنوان جاذب در سیکل تبرید جذبی پیشنهاد کرد. مدل سازی عملکرد سیکل مستلزم مشخص بودن خواص ترمودینامیکی است. از یک مدل ترمودینامیکی برای سیکل تبرید جذبی تک-اثره که مایع یونی بعنوان جاذب در آن بکار گرفته شده است استفاده می‌شود. به کمک معادله حالت خواص ترمودینامیکی مخلوط مبرد - جاذب (محلول) مشخص می‌شود. نتایج بدست آمده برای جاذب  $[hmim][Tf_2N]$ ،  $[emim][Tf_2N]$  و  $[hmim][BF_4]$  با مبرد R134a با ضریب عملکرد جفت سیالهای عامل دیگر مقایسه شده است. هرچند ضریب عملکرد بدست آمده از مدل سازی مایعات یونی فوق نسبت به سیکل‌های مرسوم همچون  $LiBr - Water$  و  $Water - NH_3$  کمتر است اما مشخصه‌های ایده‌آل مایعات یونی همچون فشار بخار ناچیز، نداشتن مضرات زیست محیطی، خوردگی ناچیز، اشتعال‌ناپذیری موجب می‌شود تا همواره ضرورت توسعه تحقیقات بمنظور تعیین مایع یونی و مبرد مناسبتر وجود داشته باشد.

## کلیدواژگان

سیکل تبرید جذبی، مایعات یونی، معادله حالت، حلالیت گازی.

## Evaluation of absorption refrigeration cycle with ionic liquids and R134a refrigerant

Hossein Sakhaeinia<sup>1\*</sup>, Shahaboddin Danyali<sup>2</sup>

1- Department of Chemical Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran  
2- Graduate Student, Department of Mechanical Engineering, Semnan Branch, Islamic Azad University, Semnan, Iran  
\*P.O.B. 1496969191 Tehran, Iran,

## Abstract

Ionic liquids are nonvolatile, non-toxic and non-flammable liquids with high thermal and chemical stability. Therefore they are suggested as a solvent in absorption refrigeration cycle. For modeling of cycle operating should be specified thermodynamics properties. One thermodynamics model is used for one effect absorption refrigeration cycle. Thermodynamics properties of refrigerant-solvent mixture are modeled by equation of state.  $[hmim][Tf_2N]$ ,  $[emim][Tf_2N]$  and  $[hmim][BF_4]$  are used as solvents and R134a is used as a refrigerant. Results compare with other common refrigerant-solvents. Coefficient of performance of these systems are lower than common cycle like LiBr-water and water-NH<sub>3</sub> but specific properties of ionic liquids such as nonvolatile, non corrosive, non-flammable and eco-friendly, cause very research perform to get proper refrigerant and ionic liquid as a solvent.

## Keywords

Absorption refrigeration cycle, ionic liquids, equation of state, gas solubility

فلزات می‌شود. از این رو بررسی‌ها بمنظور بدست آوردن جفت سیال عامل با خصوصیات بهتر همواره مورد توجه محققین بوده است. مایعات یونی حلال‌های دوستدار محیط زیست هستند که بتازگی معرفی شده‌اند. و از یک آنیون و کاتیون تشکیل می‌شوند. خواص فیزیکی و شیمیایی با طراحی در آنیون و کاتیون قابل تعیین است. اکثر مایعات یونی دمای ذوب پایینی دارند و در محدوده دمایی زیادی نزدیک به دمای اتاق بصورت مایعند. مایعات یونی مشخصات بسیار مناسبی جهت در نظر گرفته شدن بعنوان جاذب در سیکل جذبی را دارند [۱-۳]. همچنین مایعات یونی فشار بخار ناچیزی دارند و براحتی از مبرد جدا می‌شوند، مایعات یونی مشکل کریستاله شدن را ندارند، و میزان خوردگی آنها ناچیز است یا خورنده نیستند و اشتعال‌ناپذیرند. تاکنون تحقیقات گسترده‌ای بر روی تعیین خواص مایعات یونی بمنظور بکارگیری در فرایندهای شیمیایی صورت گرفته است [۴-۷] با

## ۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر به دلیل استفاده از منبع انرژی حرارتی دما پایین بمنظور سرمایه‌گذاری سیکل تبرید جذبی از زمینه‌هایی بوده است که تحقیقات گسترده‌ای در مورد آن صورت گرفته است زیرا در آن بجای استفاده از انرژی الکتریکی، می‌توان از منبع حرارتی دما پایین که قیمت پایین‌تری دارد به منظور تبرید استفاده نمود. نیز این امر امکان راه‌اندازی این سیکل با انرژی اتلافی کارخانجات و نیروگاه‌ها و انرژی خورشیدی را فراهم می‌کند که به حفظ محیط زیست کمک می‌کند.

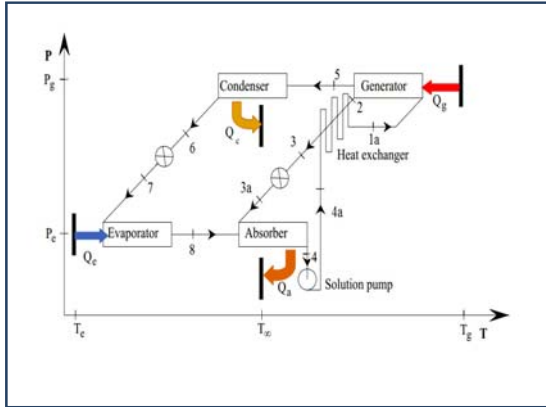
اگرچه ترکیبات دوتایی بسیاری می‌تواند به عنوان جفت سیال عامل در سیکل جذبی مورد استفاده قرار گیرد. اما تنها جفت سیال عامل  $Water - NH_3$  و  $LiBr - Water$  بطور گسترده مورد استفاده‌اند. با این وجود  $NH_3$  سمی بوده و بازیابی آن از آب دشوار است. محللول  $LiBr$  در غلظت بالا ممکن است دچار پدیده کریستالیزاسیون شود علاوه بر آن بمقدار زیادی موجب خوردگی

$$\sum mx = 0 \quad (۲)$$

موازنه انرژی:

$$\sum Q + \sum mh = 0 \quad (۳)$$

اگر جرم محلول پمپ شده توسط پمپ را  $F$  و بخار مبرد تقطیر شده را  $D$  نامگذاری شود. آنگاه از معادله تعادل جرم محلول ضعیف برگشتی به جاذب (F-D) خواهد بود.



شکل ۱: نمودار دما-فشار برای سیکل جذبی تک اثره با نوشتن تعادل جزء جرمی برای ژنراتور خواهیم داشت:

$$F x_r = (F - D) x_a + D x_e \quad (۴)$$

$$x_r = x_{1a}, x_a = x_2, x_e = x_5$$

که در آن  $x_r = x_{1a}$  نشان دهنده غلظت مبرد در محلول قوی،  $x_a = x_2$  غلظت مبرد در محلول ضعیف،  $x_e = x_5$  غلظت بخار مبرد خروجی از ژنراتور می‌باشد.

$$f = \frac{F}{D} = \frac{x_5 - x_a}{x_r - x_a} \quad (۵)$$

$f$  نشان دهنده میزان محلول قوی پمپ شده به ازای واحد جرم بخار تقطیر شده می‌باشد. و به آن نرخ گردش<sup>۱</sup> محلول قوی می‌گویند [۱۹] و نرخ گردش محلول ضعیف به طور مشابه خواهد بود:

$$(f - 1) = \frac{F - D}{D} = \frac{x_5 - x_r}{x_r - x_a} \quad (۶)$$

لازم به گفتن است که مشخصه‌ی فوق دارای اهمیت عملی از جهت داشتن نگرشی جهت تعیین ضریب عملکرد سیستم می‌باشد. میزان کوچکتر  $f$  نشان دهنده ضریب عملکرد بالاتری خواهد بود، قابل مشاهده خواهد بود  $f$  اساساً وابسته به میزان  $(x_r - x_a)$  خواهد بود. به مقدار اخیر بازه گازدایی<sup>۲</sup> می‌گویند. این مقدار بایستی تا حد ممکن بزرگ باشد. این بدان معناست،  $x_r$  تا حد ممکن بایستی بزرگ و  $x_a$  تا حد ممکن بایستی کوچک باشند. و این در حالتی اتفاق می‌افتد که مبرد انحلال پذیری بیشتری نسبت به قانون انحلال راول در جاذب و دمای جاذب داشته باشد.

بنابراین با توجه مطالب فوق اگر نقطه جوش عادی برای جاذب مقدار بالایی داشته باشد یا فشار جزئی بخار جاذب مورد استفاده ناچیز باشد آنگاه بخار خالص مبرد به تنهایی از ژنراتور خارج میشود عبارتی  $x_e = x_5 = 1$  از این رو می‌توان نوشت:

$$f = \frac{F}{D} = \frac{1 - x_a}{x_r - x_a} \quad \text{و} \quad f - 1 = \frac{1 - x_r}{x_r - x_a} \quad (۷)$$

این وجود گزارشات از بکارگیری مایعات یونی بعنوان جاذب در چیلرهای جذبی بسیار محدود است. از جمله کارهای صورت گرفته در این زمینه در ادامه معرفی می‌شود. فشار و ظرفیت گرمایی محلول دوتایی تری فلئورو اتانول و ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم تترا فلئورو بورات مورد مطالعه قرار گرفت و انحراف منفی از قانون راول برای آن مشاهده شد [۸]. انحلال پذیری و نفوذ پذیری هیدروفلوروکربن‌ها در ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم تترا فلئورو بورات و همچنین خواص اضافی ( $G^E, H^E, S^E$ ) محلول R-134a و ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم هگزا فلئورو فسفات با مدل NRTL پیش-بینی شده است [۹] و انحلال پذیری آمونیاک ۱- اتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم استات، ۱- اتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم سولفات، ۱- اتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات و دی متیل اتانول آمین استات مطالعه شده است [۱۰]. فشار بخار و ظرفیت گرمایی محلول دوتایی ۱- اتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم دی متیل سولفات و آب بعنوان جفت سیال جدید نیز مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۱]. علاوه بر این فشار بخار و انتالپی باقیمانده و ظرفیت گرمایی محلول دوتایی ۱- اتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم دی متیل فسفات با آب، اتانول و متانول بترتیب در سیستم دوتایی مورد بررسی قرار گرفته است و انحراف منفی از قانون راول مشاهده شده است که امکان بکارگیری بعنوان جفت سیال عامل در چیلرهای جذبی و پمپ گرمایی را فراهم می‌کند [۱۲].

شیفلت و یوکوزکی ضریب عملکرد آب با برخی از مایعات یونی مانند ۱- اتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم دی متیل فسفات را وقتی دمای کندانسور، جذب کننده و اواپراتور بترتیب  $40^\circ\text{C}$ ،  $30^\circ\text{C}$  و  $10^\circ\text{C}$  بوده است را بررسی کرده-اند [۱۳].

مارتین و برمجو ضریب عملکرد سیکل با جفت سیال عامل مایع یونی و کربن دی‌اکسید را شبیه سازی کرده‌اند [۱۴]. لیانگ ضریب عملکرد سیکل تبرید جذبی با متانول و ۱- اتیل ۳- دی متیل ایمیدازولیوم دی متیل فسفات را شبیه سازی کرده است [۱۵-۱۶].

شیفلت و یوکوزکی ضریب عملکرد آب با برخی از مایعات یونی مانند ۱- اتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم دی متیل فسفات را وقتی دمای کندانسور، جذب کننده و اواپراتور بترتیب  $40^\circ\text{C}$ ،  $30^\circ\text{C}$  و  $10^\circ\text{C}$  بوده است را بررسی کرده-اند [۱۳].

مارتین و برمجو ضریب عملکرد سیکل با جفت سیال عامل مایع یونی و کربن دی‌اکسید را شبیه سازی کرده‌اند [۱۴]. لیانگ ضریب عملکرد سیکل تبرید جذبی با متانول و ۱- اتیل ۳- دی متیل ایمیدازولیوم دی متیل فسفات را شبیه سازی کرده است [۱۵-۱۶].

عملکرد ترمودینامیکی چیلر جذبی مخلوط ۱- اتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم دی متیل فسفات و آب و مخلوط آب و لیتیوم بروماید در شرایط کاری مشابه توسط ژانگ و هوو مقایسه شده است [۱۷].

## ۲- مدل سازی ترمودینامیکی

سیکل تبرید جذبی تک اثره به طور شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است.

آنالیز ترمودینامیکی سیکل جذبی براساس سه معادله زیر صورت گرفته است که برای هر قسمت از سیستم می‌تواند نوشته شود [۱۸]:

موازنه جرم کل:

$$\sum m = 0 \quad (۱)$$

موازنه جرم برای اجزا:

1 - Circulation ratio  
2 Degassing range

$$h_6 = h_7 = (1 - z)h_7^L + zh_7^V \quad (20)$$

همراه با تعادل جزء جرمی:

$$x_6 = x_7 = (1 - z)x_7^L + zx_7^V \quad (21)$$

تعادل انرژی برای اواپراتور:

$$q_0 = h_8 - h_7 \quad (22)$$

و تعادل انرژی برای کل سیستم خواهد بود:

$$q_h + q_0 + q_p = q_c + q_A + q_R = q_k \quad (23)$$

فرضیات آنالیز:

جذب کننده و ژنراتور در حالت اشباع در دمای کاریشان می‌باشند. فشار اواپراتور و جذب کننده برابر است. فشار در ژنراتور و کندانسور نیز با هم برابر است. افت فشار در لوله‌ها ناچیز بوده و از آن صرف‌نظر شده است. شیر انبساط در شرایط آنتالپی ثابت کار می‌کند. تمام سیستم در شرایط حالت پایدار راه اندازی می‌شود.

### ۳- محاسبات تعادلات فازی:

در این کار برای تشریح تعادل فازی از معادله حالت پنگ-رابنسون بدلیل سادگی و دقت آن در پیشبینی خواص حجمی و ترمودینامیکی استفاده می‌شود [۲۰]:

برای یک مخلوط مایع دوتایی در تعادل با بخار، ضریب فوگاسیته هر جزء از فاز بخار،  $\phi_i^V$  از رابطه زیر محاسبه می‌شود

$$\ln \phi_i^V = \frac{1}{RT} \int_{V^V}^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{P_i^V}{n_i RT} \quad (24)$$

که در آن  $n_i$  تعداد مول جزء  $i$  و  $n_T$  تعداد تمام مول‌ها در فاز بخار است. بطور مشابه  $\phi_i^L$  بشکل زیر محاسبه می‌شود:

$$\ln \phi_i^L = \frac{1}{RT} \int_{V^L}^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{P_i^L}{n_i RT} \quad (25)$$

بکارگیری معادله حالت پنگ-رابنسون برای مخلوط:

$$P = \frac{RT}{V-b_m} - \frac{a_m}{V(V+b_m)+b_m(V-b_m)} \quad (26)$$

با استفاده از قوانین اختلاط و اندروالس، ضریب فوگاسیته برای بخار و مایع بشکل زیر محاسبه می‌شود:

$$\ln \phi_i^V = \frac{b_i}{b} \left( \frac{P_i^V}{RT} - 1 \right) - \ln \frac{P(V^V-b)}{RT} - \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \left( \frac{2\sum_k \gamma_k a_{ki}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \frac{V^V+(1+\sqrt{2})b}{V^V+(1-\sqrt{2})b} \quad (27)$$

$$\ln \phi_i^L = \frac{b_i}{b} \left( \frac{P_i^L}{RT} - 1 \right) - \ln \frac{P(V^L-b)}{RT} - \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \left( \frac{2\sum_k \gamma_k a_{ki}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \frac{V^L+(1+\sqrt{2})b}{V^L+(1-\sqrt{2})b} \quad (28)$$

به طور خلاصه مساله به فرم غیرخطی فرمولبندی شده است. داده‌های تعادلی بخار-مایع برای سیستم دوتایی شامل دما، فشار، کسر مولی در فاز مایع و کسر مولی در فاز بخار برای هر یک از اجزا است و متغیرهای تنظیم‌پذیر در مدل‌سازی مساله پارامتر برهمکنش دوتایی<sup>۱</sup> هستند.

تابع هدف به منظور کاهش اختلاف بین داده‌های آزمایشگاهی و داده‌های مدل‌سازی تعریف می‌گردد. تابع انتخاب شده بدین منظور متوسط مطلق خطای نسبی است<sup>۲</sup>.

$$\%AARD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{x_2^{exp} - x_2^{calc}}{x_2^{exp}} \right| \times 100\% \quad (29)$$

1 - (binary interaction parameters)  
2 - (Average Absolute Relative Deviation = AARD%)

بر اساس قانون راتول که در بالا اشاره شد فشار بخار محلول لیتیوم بروماید برابر خواهد بود با:

$$P = (1 - \xi)P_W \quad (8)$$

که در آن  $P_W$  فشار بخار آب اشباع خالص در دمای محلول و  $\xi$  نسبت مولی لیتیوم بروماید در محلول می‌باشد. مشاهده می‌شود قانون راتول در محلول‌های رقیقتر لیتیوم بروماید صحیح می‌باشد. محلول قوی از لیتیوم بروماید همچنان که ذکر شد دارای انحراف منفی از قانون راتول می‌باشد.

داده‌های فشار بخار برای برخی از جفت سیال‌های معمول مانند محلول لیتیوم بروماید می‌تواند به آسانی از مراجع معتبر استخراج شود. اما برای مایعات یونی بدلیل نوظهور بودن و تنوع فراوان چنین منابعی وجود ندارد. لذا برای بررسی آنها می‌توان از طریق آزمایش و یا مدل‌سازی ترمودینامیکی اقدام کرد. در اینجا از معادله حالت پنگ-رابنسون جهت پیش‌بینی خواص محلول جفت سیال عامل در مدل‌سازی استفاده شده است. حال تعادل انرژی برای اجزای سیستم بر اساس واحد جرم بخار خروجی از ژنراتور نوشته می‌شود:

$$q_h = h_5 - h_2 + f(h_2 - h_{1a}) \quad (9)$$

معرفی یک کمیت کمکی:

$$h_H = h_2 + f(h_2 - h_{1a}) \quad (10)$$

خواهیم داشت:

$$q_h = h_5 - h_H \quad (11)$$

معادله (۹) نشان می‌دهد گرمای افزوده شده در ژنراتور به مقدار نرخ گردش محلول قوی بستگی دارد.

تعادل انرژی برای مبدل گرمایی مایع-مایع:

$$q_n = (f - 1)C_{p_a}(t_h - t_3) = fC_{p_r}(t_{1a} - t_A) \quad (12)$$

که در آن  $t_h$  و  $t_A$  دمای ژنراتور و جاذب هستند.  $C_{p_r}$  و  $C_{p_a}$  ظرفیت گرمایی مخصوص محلول ضعیف و محلول قوی هستند.

$$t_{1a} = t_A + \frac{f-1}{f} \frac{C_{p_a}}{C_{p_r}} (t_h - t_3) \quad (13)$$

و به‌طور مشابه:

$$h_{1a} = h_4 + \frac{f-1}{f} (h_2 - h_3) \quad (14)$$

تعادل انرژی در جاذب:

$$q_A = h_8 - h_3 + f(h_3 - h_4) \quad (15)$$

معرفی یک کمیت کمکی دیگر:

$$h_A = h_3 - f(h_3 - h_4) \quad (16)$$

$$q_A = h_8 - h_A \quad (17)$$

از آنجا که  $h_4 \approx h_{4a}$  و  $h_3 = h_{3a}$  می‌توان از معادلات (۱۰) و (۱۶) مشاهده کرد که  $h_A \approx h_H$

تعادل انرژی برای پمپ:

کار پمپ از رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$q_p = \frac{f v_4 (p_k - p_0)}{\eta_p} \quad (18)$$

که در آن  $\eta_p$  بازده پمپ می‌باشد.

تعادل انرژی برای کندانسور:

$$q_c = h_5 - h_6 \quad (19)$$

تعادل انرژی برای شیر انبساط:

**تعیین انتالپی به کمک معادله حالت:**

با استفاده از معادله حالت پنگ رابینسون انتالپی از معادلات زیر بدست می‌آید [۲۰]:

$$\Delta H^r = H_m - H^{IGM} \quad (30)$$

$$H^{IGM} = \sum x_i H_i^{IG} \quad (31)$$

$$\Delta H^r = H_m - \sum x_i H_i^{IG} \quad (32)$$

$$H_m = \Delta H^r + \sum x_i H_i^{IG} \quad (33)$$

که در روابط فوق  $\Delta H^r$  انتالپی مولی باقیمانده می‌باشد.  $H^{IGM}$  بشکل زیر نیز محاسبه می‌شود.

$$H^{IGM} = \sum_i^N x_i \int C_{pi}^0(T) dT \quad (34)$$

ظرفیت گرمایی مایعات یونی بشکل تابعی از دما برای  $[hmim][Tf_2N]$  از مرجع [۲۲] و  $[emim][Tf_2N]$  از مرجع [۲۳] و  $[hmim][BF_4]$  از مرجع [۲۴] بدست می‌آید. برای R134a ظرفیت گرمایی از منبع [۲۵] بدست آمده است.

جدول ۱: ظرفیت‌های گرمایی

$[hmim][Tf_2N]$	$C_p(Jmol^{-1}K^{-1}) = 0.389 \times T(K) + 549.33$
$[emim][Tf_2N]$	$C_p(Jmol^{-1}K^{-1}) = 0.453 \times T(K) + 370.44$
$[hmim][BF_4]$	$C_p(Jmol^{-1}K^{-1}) = 0.52 \times T(K) + 275.96$
R134a	$C_p(Jmol^{-1}K^{-1}) = cp1 + cp2T + cp3T^2$ $cp1 = 1.94006E + 01, cp2 = 2.58531E - 01,$ $cp3 = -1.29665E - 04$

$\Delta H^r$  از معادله حالت توسط لوییس در مرجع [۲۶-۲۷] به شکل زیر داده شده است:

$$\Delta H^r = R.T(Z - 1) - \int_V^{\infty} \left\{ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right\} dV \quad (35)$$

پس از ترکیب با معادله حالت پنگ-رابینسون خواهیم داشت: برای جزء  $i$  از ترکیب خالص:

$$\Delta H^r = R.T \left\{ (Z_i - 1) - \left( \frac{T \left( \frac{\partial a_i}{\partial T} \right) - a_i}{2\sqrt{2} b_i R T} \right) \ln \left( \frac{Z_i + 2.414 B_i}{Z_i - 0.414 B_i} \right) \right\} \quad (36)$$

که در آن:

$$B_i = \frac{b_i P}{RT} \quad (37)$$

$$\frac{\partial a_i}{\partial T} = - \frac{a_{ci} m_i}{\sqrt{T} c_{ci} \alpha_i} \quad (38)$$

$$\alpha_i = [1 + m_i (1 - \sqrt{T_{ri}})]^2 \quad (39)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226 \omega_i + 0.26992 \omega_i^2 \quad (40)$$

برای مخلوط:

$$\Delta H^r = R.T \left\{ (Z - 1) - \left( \frac{T \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right) - a}{2\sqrt{2} b R T} \right) \ln \left( \frac{Z + 2.414 B}{Z - 0.414 B} \right) \right\} \quad (41)$$

که در آن:

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (42)$$

$$\frac{\partial a}{\partial T} = -0.5 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (1 - k_{ij}) \left[ m_i \sqrt{\frac{a_{ci} a_{cj}}{T_{ci} T}} + m_j \sqrt{\frac{a_{cj} a_{ci}}{T_{cj} T}} \right] \quad (43)$$

خواص فیزیکی مایعات یونی بکارگرفته شده در این پروژه و R-134a در جدول (۲) آمده است.

جدول شماره ۲: خواص فیزیکی مایعات یونی و R134a

جزء	جرم مولکولی (g/mol)	دمای بحرانی (K)	فشار بحرانی (bar)	ضریب بی مرکزی
$[emim][Tf_2N]$	391.30	1244.9	32.6	0.1818
$[hmim][Tf_2N]$	447.41	1287.3	23.9	0.3539
$[hmim][BF_4]$	254.08	679.1	17.9	0.9258
R134a	102.03	374.3	40.6	0.3268

**اعتبارسنجی معادله حالت بکار گرفته شده در مدل‌سازی:**

به منظور پی بردن به میزان دقت مقادیر خروجی از مدل‌سازی با معادله حالت پنگ-رابینسون در نرم افزار مطلب نتایج بدست آمده را با مقادیر آزمایشگاهی از کار [۲۸] مقایسه شده است. نتیجه این مقایسه در جدول (۳) آمده است. همچنان که مشاهده می‌شود میزان اختلاف بین نتایج آزمایشگاهی و شبیه سازی مقدار قبولی می‌باشد. از این رو با بسط مدل مطابق آنچه که در بخش قبل عنوان شد، می‌توان جهت تعیین انتالپی در نقاط (1a, 2,3,4) در شکل (۱) از آن استفاده نمود. بر این اساس با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۲۸] و با استفاده از معادله پنگ-رابینسون نتایج زیر از مدل‌سازی بدست می‌آید:

جدول ۳: مقایسه نتایج بدست آمده از مدل‌سازی با مقادیر آزمایشگاهی برای محلول مایع یونی با R134a

T(°C)	مایع یونی	تعداد نقاط تجربی	AARD%
25	$[hmim][BF_4]$	4	4.1%
50		7	4.4%
75		5	3.4%
25	$[emim][Tf_2N]$	10	0.5%
50		12	1.1%
75		9	3.1%
25	$[hmim][Tf_2N]$	8	2.0%
50		14	4.2%
75		6	4.4%

به منظور مقایسه بین جفت سیالات عامل R134a +  $[hmim][BF_4]$  و R134a +  $[emim][Tf_2N]$  و R134a +  $[hmim][Tf_2N]$  شرایط اولیه یکسان برای سیکل تبرید جذبی تک اثره در نظر گرفته شده است (جدول ۴).

جدول ۴: شرایط اولیه اعمالی در مدل‌سازی

ظرفیت سرمایش (ton)	دمای ژنراتور (°C)	دمای اواپراتور (°C)	دمای کندانسور (°C)	دمای جاذب (°C)
1	90	0	40	15

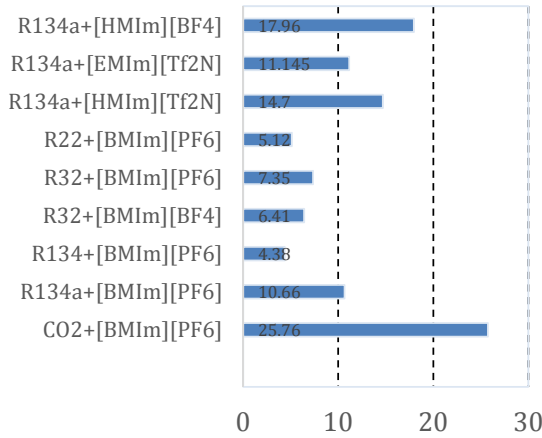
با استفاده از معادله حالت پنگ-رابینسون و به کمک معادلات حاکم که در بخش‌های گذشته آورده شده‌اند، برای شرایط اولیه ذکر شده، مدل‌سازی انجام شده و نتایج زیر حاصل شده است.

جدول ۵: نتایج بدست آمده از مدل‌سازی برای جفت سیال عامل

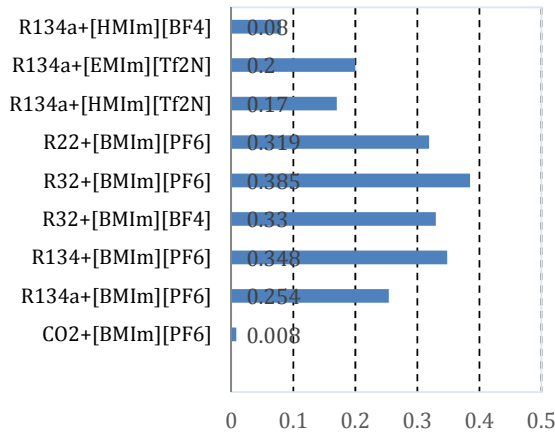
سیستم	$[emim][Tf_2N]$ + R134a	$[hmim][Tf_2N]$ + R134a	$[hmim][BF_4]$ + R134a
$P_{con}$ [kpa]	1016.6	1016.6	1016.6
$P_{eva}$ [kpa]	292.8	292.8	292.8
$\dot{m}_{refl}$ [kg/s]	0.024	0.024	0.024
$\dot{m}_{strong}$ [kg/s]	0.240	0.324	0.401
$\dot{m}_{weak}$ [kg/s]	0.264	0.348	0.425
$f$ [kg/kg]	11.145	14.7	17.965
cop	0.20	0.17	0.08

**۴- نتایج و بحث:**

مقایسه نتایج بدست آمده برای جفت سیال‌های عامل مورد مطالعه با نمونه‌های بررسی شده در دیگر پژوهش‌ها در نمودارهای زیر آورده شده است



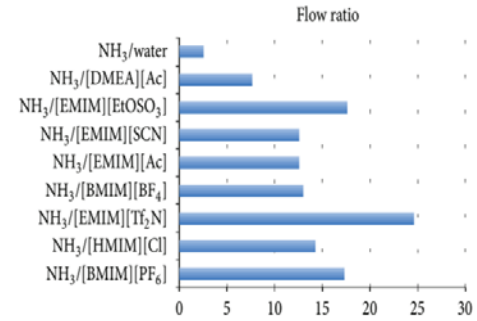
شکل ۷: نمودار نسبت جریان جفت سیال عامل  $CO_2 + [bmim][PF_6]$  و  $R32 + [bmim][PF_6]$  و  $R134 + [bmim][PF_6]$  و  $R134a + [bmim][PF_6]$  و  $R22 + [bmim][PF_6]$  و  $R32 + [bmim][PF_6]$



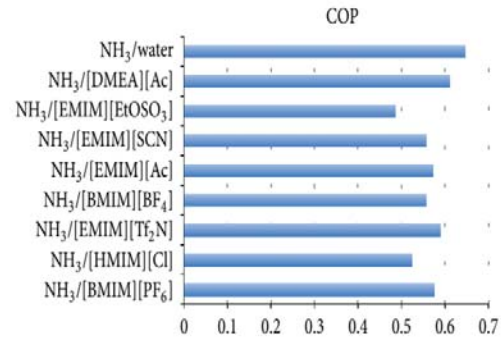
شکل ۸: نمودار ضریب عملکرد جفت سیال عامل  $CO_2 + [bmim][PF_6]$  و  $R32 + [bmim][PF_6]$  و  $R134 + [bmim][PF_6]$  و  $R134a + [bmim][PF_6]$  و  $R22 + [bmim][PF_6]$  و  $R32 + [bmim][PF_6]$

بطور کلی سیستم‌های جذبی دارای مزایا و معایبی هستند. از مزایای آنها هزینه نگهداری پایین، نداشتن اجزای متحرک، عملکرد بی‌صدا، هزینه بهره برداری کمتر، وابستگی هرچه کمتر به انرژی الکتریکی و عمر کاری بیشتر است. از معایب آن می‌توان به جفت سیال‌های عامل پرخطر، هزینه راه‌اندازی بالا، و ضریب عملکرد کمتر اشاره کرد. مایعات یونی با توجه به داشتن خواص منحصر به فردی چون: فشار بخار ناچیز، خوردگی پایین، سمیت کمتر، اشتعال پذیری کم، عدم وقوع کریستالیزاسیون در مقایسه با جفت سیالات عامل مرسوم پتانسیل خوبی جهت بکارگیری در سیستم جذبی دارند. این امر ضرورت تحقیقات فراگیر در این زمینه و تعیین خواص مایعات یونی را نشان می‌دهد.

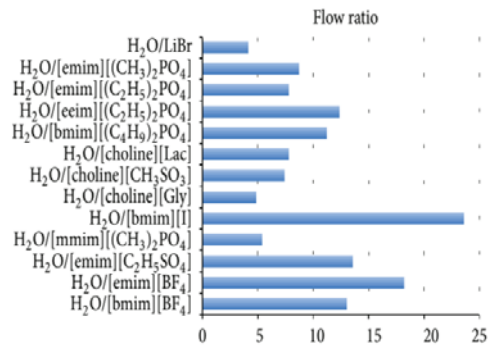
در این کار امکان بکارگیری مایعات یونی  $[hmim][BF_4]$ ،  $[hmim][Tf_2N]$  و  $[emim][Tf_2N]$  با مبرد R134a به‌عنوان جفت سیال عامل جایگزین در سیکل تبرید تک اثره به روش عددی مورد بررسی قرار گرفته است. میزان مطابقت مبرد-مایع یونی انتخابی بعنوان جفت سیال عامل با پارامتر نسبت جریان ( $f$ ) سنجیده می‌شود. نسبت جریان یکی از مهمترین فاکتورها در



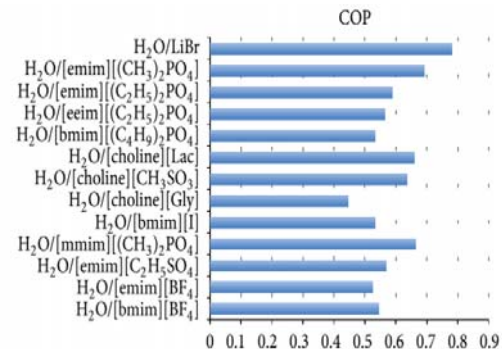
شکل ۳: نمودار نسبت جریان جفت سیال عامل  $NH_3 + Water$  و  $NH_3 + ILS$  [۲۹]



شکل ۴: نمودار ضریب عملکرد جفت سیال عامل  $NH_3 + Water$  و  $NH_3 + ILS$  [۲۹]



شکل ۵: نمودار نسبت جریان جفت سیال عامل  $H_2O + LiBr$  و  $H_2O + IL$  [۳۰]



شکل ۶: نمودار ضریب عملکرد جفت سیال عامل  $H_2O + LiBr$  و  $H_2O + IL$  [۳۰]

- [11] G.L. Zuo, Z.C. Zhao, S.H. Yan, X.D. Zhang, Thermodynamic properties of a new working pair: 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and water, *Chem. Eng. J.* Vol. 156, pp. 613-617, 2010.
- [12] J. Ren, Z.C. Zhao, X.D. Zhang, Vapor pressure, excess enthalpy and specific heat capacity of the binary working pairs containing the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate, *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 43, pp. 576-583, 2011.
- [13] A. Yokozeki, M.B. Shiflett, Water solubility in ionic liquid and application to absorption cycles, *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 49, pp. 9496-9503, 2010.
- [14] A. Martin, M.D. Bermejo, Thermodynamic analysis of absorption refrigeration cycle using ionic liquid+ supercritical CO<sub>2</sub> pairs, *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 55, pp. 852-859, 2010.
- [15] Shiqiang Liang, Jie Zhao, Li Wang, Xiulan Huai, Absorption refrigeration cycle utilizing a new working pair of ionic liquid type, *J. Eng. Thermophys.* Vol. 10, pp. 1627-1630, 2010.
- [16] X. Zhang, D. Hu, Performance simulation of the absorption chiller using water and ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate as the working pair, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 31, pp. 3316-3321, 2011.
- [17] X.D. Zhang, and D.P. Hu, Performance simulation of the absorption chiller using water and ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate as the working pair, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 31, No.16, pp. 3316-3321, 2011.
- [18] R. Sonntag, C. Borgnakke, G. Van Wylen, *Fundamentals of Thermodynamics*, Wiley, 2003.
- [19] C. Arora, *Refrigeration and air conditioning*, Second Edition, Tata McGraw Hill, 2000.
- [20] D.Y. Peng, D.B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State. *Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals*, Vol. 15, pp. 59-64, 1976.
- [21] W. Dai, K. Ochi, K. Kolima, Excess enthalpy data in binary system containing a supercritical fluid and their correlation. *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 43, pp. 687-694, 1998.
- [22] R. Ge, C. Hardacre, J. Jacquemin, P. Nancarrow, D.W. Rooney, Heat Capacities of Ionic Liquids as a Function of Temperature at 0.1 Mpa. Measurement and Prediction, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 53, No. 9, pp. 2148-2153, 2008.
- [23] Y.U. Paulechka, A.V. Blokhin, G.J. Kabo, A.A. Strechan. Thermodynamic properties and polymorphism of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(triflamides), *J. Chem. Thermodynamics*, Vol. 39, pp. 866-867, 2007.
- [24] Y. A. Sanmamed, P. Navia, D. González-Salgado, J. Troncoso, L. Romani, Pressure and Temperature Dependence of Isobaric Heat Capacity for [Emim][BF<sub>4</sub>], [Bmim][BF<sub>4</sub>], [Hmim][BF<sub>4</sub>], and [Omim][BF<sub>4</sub>], *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 55, pp. 600-604, 2010.
- [25] <http://www.dupont.com/>
- [26] M. Castier, S.I. Sandler, Critical points with the Wong-Sandler mixing rule—II. Calculations with a modified Peng-Robinson equation of state, *Chemical Engineering Science*, Vol. 50 No. 20, pp. 3579-3588, 1997.
- [27] O. Pfohl, S. Petkov, G. Brunner, PE 2000- A powerful tool to correlate phase equilibria, München Herbert Utz Verlag, 2000.
- [28] Ren W, Scurto AM. Phase equilibria of imidazolium ionic liquids and the refrigerant gas 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R-134a). *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 286, No. 1, pp. 1-7, 2009.
- [29] A. Yokozeki and M. B. Shiflett, Vapor-liquid equilibria of ammonia+ionic liquid mixtures, *Applied Energy*, Vol. 84, No. 12, pp. 1258-1273, 2007.
- [30] A. Yokozeki, M. B. Shiflett, Water solubility in ionic liquids and application to absorption cycles, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 49, No. 19, pp. 9496-9503, 2010.
- [31] W H Cai, M. Paoluccu. Dynamic modeling of an absorption refrigeration. *Proceedings of IMECE*, Settle, Washington, USA, ASME, pp. 1-9, 2007.
- [32] B. Mark, A. Yokozeki. Absorption cycle using ionic liquids as working fluids. US2006/0197053 A1, 2006.

تعیین عملکرد سیستم جذبی با جفت سیال عامل جدید می‌باشد. مبرد مورد بررسی در این کار R134a نشان داد نسبت جریان کوچکتر  $[emim][Tf_2N] < [hmim][Tf_2N] < [hmim][BF_4]$  به معنای ضریب عملکرد بزرگتر  $[hmim][BF_4] < [hmim][Tf_2N] < [emim][Tf_2N]$  است. به عبارتی نسبت جریان بزرگتر به معنای مصرف انرژی بیشتر در ژنراتور و جهت پمپ محلول می‌باشد.

در مقایسه با سیکل تبرید جذبی تک اثره آب و لیتیوم بروماید با ضریب عملکرد 0.77 و آب و آمونیاک با ضریب عملکرد حدود 0.65 مشاهده می‌شود بهترین مقدار بدست آمده از مدل‌سازی برای  $[emim][Tf_2N] + R134a$  با ضریب عملکرد 0.2 می‌باشد. که اختلاف زیادی با مقادیر جفت سیالات عامل مرسوم دارد. البته چنانکه نشان داده شد لازم بذکر است بکارگیری مایعات یونی با مبرد آب و آمونیاک نتایج مناسبتر و نزدیک به جفت سیالات عامل مرسوم را بدست می‌دهد. با این وجود با توجه به عدم ایجاد دمای تبرید کمتر از 0°C برای آب و ملاحظات زیست محیطی و خوردندگی مبرد آمونیاک همچنان وجود خواهد داشت.

به منظور بررسی جامع‌تر لازم است تا مایعات یونی مختلف با مبردهای دیگر نیز بررسی شوند. همچنین در مدل‌سازی با در نظر تغییر در شرایط کارکرد سیکل در دمای ژنراتور و دمای کندانسور مختلف شرایط کاری بهینه برای داشتن بهترین ضریب عملکرد تعیین گردد. با توجه به ملاحظات اقتصادی و زیست محیطی راجع به ضریب عملکرد و محدودیت در بکارگیری انرژی‌های تجدید ناپذیر مایعات یونی می‌توانند پایه توسعه تکنولوژی سیستم‌های جذبی در آینده قرار گیرند.

## ۵- مراجع

- [1] S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, O. Hortacsu, A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications, *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 43, pp. 150-181, 2007.
- [2] L. F. Vega, O. Vilaseca, F. Llovel, J. S. Andreu, Modeling ionic liquids and the solubility of gases in them: recent advances and perspectives, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 294, pp. 15-30, 2010.
- [3] S. Park, R.J. Kazlauskas, Improved preparation and use of room-temperature ionic liquids in lipase-catalyzed enantio- and regioselective acylations, *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 66, No. 25, pp. 8395-8401, 2001.
- [4] R. Bogel-Lukasik, V. Najdanovic-Visak, S. Barreiros. M.N. da Ponte, Distribution ratios of lipase-catalyzed reaction products in ionic liquid supercritical CO<sub>2</sub> systems: resolution of 2-octanol enantiomers, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 47, pp. 4473-4480, 2008.
- [5] E. Bogel-Lukasik, S. Santos. R. Bogel-Lukasik. M.N. da Ponte, Selectivity enhancement in the catalytic heterogeneous hydrogenation of limonene in supercritical carbon dioxide by an ionic liquid, *Journal of supercritical fluids*, Vol. 54, pp. 210-217, 2010.
- [6] J. Zhao, X.C. Jiang, C.X. Li, Z.H. Wang, Vapor pressure measurement for binary and ternary systems containing a phosphoric ionic liquid, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 247, pp. 190-198, 2006.
- [7] J.F. Wang, W. Sun, C.X. Li, Z.H. Wang, Correlation of infinite dilution activity coefficient of solute in ionic liquid using UNIFAC model, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 264, pp. 235-241, 2008.
- [8] K.S. Kim, B.K. Shin, H. Lee, F. Ziegler, Refractive index and heat capacity of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and vapor pressure of binary systems for 1-butyl-3-methylimidazolium bromide + trifluoroethanol and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + trifluoroethanol, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 218, No. 2, pp. 215-220, 2004.
- [9] M.B. Shiflett, A. Yokozeki, Solubilities and diffusivities of hydrofluoro carbon in room-temperature ionic liquid: [bmim][PF<sub>6</sub>] and [bmim][BF<sub>4</sub>], *AIChE J.* Vol. 52, pp. 1205-1219, 2006.
- [10] A. Yokozeki, M.B. Shiflett, Vapor-liquid equilibria of ammonia+ ionic liquid mixtures. *Applied Energy*, Vol. 84, pp. 1258-1273, 2007.