



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

HUGO VALENÇA DE ARAÚJO

ANÁLISES DE SENSIBILIDADE E OPORTUNIDADES DE
MELHORIA DE DIFERENTES SISTEMAS DE REFRIGERAÇÃO
VIA CRITÉRIOS TERMODINÂMICOS

CAMPINAS
2018

HUGO VALENÇA DE ARAÚJO

ANÁLISES DE SENSIBILIDADE E OPORTUNIDADES DE
MELHORIA DE DIFERENTES SISTEMAS DE REFRIGERAÇÃO
VIA CRITÉRIOS TERMODINÂMICOS

*Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do
título de Doutor em Engenharia Química.*

Orientador: Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA TESE DE DOUTORADO DESENVOLVIDA PELO
ALUNO HUGO VALENÇA DE ARAÚJO E ORIENTADA
PELO PROF. DR. JOSÉ VICENTE HALLAK. D'ANGELO.

CAMPINAS
2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Ar12a Araújo, Hugo Valença de, 1988-
Análises de sensibilidade e oportunidades de melhoria de diferentes sistemas de refrigeração via critérios termodinâmicos / Hugo Valença de Araújo. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: José Vicente Hallak D'Angelo.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Simulação de processos. 2. Segunda lei da termodinâmica. 3. Refrigeração - Aplicações industriais. 4. Fluidos refrigerantes. 5. Líquidos iônicos. I. D'Angelo, José Vicente Hallak, 1967-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Sensitivity analyses and improvement opportunities of different refrigeration systems via thermodynamic criteria

Palavras-chave em inglês:

Process simulation
Second law of thermodynamics
Refrigeration - Industrial applications
Refrigerant fluids
Ionic liquids

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

José Vicente Hallak D'Angelo [Orientador]

Roger Josef Zemp

Antonio José de Almeida Meirelles

Francine de Mendonça Fábrega

Valdir Apolinário de Freitas

Data de defesa: 31-10-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de doutorado defendida por Hugo Valença de Araújo e aprovada em 31 de outubro de 2018 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores*:

Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo (orientador)
FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Roger Josef Zemp
FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
FEA/UNICAMP

Profa. Dra. Francine de Mendonça Fábrega
Kroton Educacional

Dr. Valdir Apolinário de Freitas
Solvay S/A

*A ata de defesa assinada pelos membros da banca examinadora encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Dedico este trabalho a Flávia, Ygor, Darcy e
Juliana.

Dedico-o também, e em especial, a Maria Teresinha e Gineton, em memória de ambos.

*“Cruzei por inteiro um vasto deserto
De ponta a ponta, sozinho, em silêncio
E do outro lado do mar de areia
Vi outro deserto pra minha surpresa
O mesmo cenário por dias e dias
O vento encobre meus rastros e trilha
Carrego o fardo de andar sem sentido
Sem nunca saber nem rumo ou destino
Eu sei que é possível vivermos sozinhos
Cercados de gente e de conhecidos
Perdidos nas rotas de nossas rotinas
Sem nunca saber nem rumo ou destino
Sem nunca sabermos nem rumo ou destino”
(Deserto – Os Arrais)*

*“Se, pois, o homem viver muitos anos, regozije-se em todos eles; contudo lembre-se dos dias das trevas, porque não de ser muitos. Tudo quanto sucede é vaidade.”
(Eclesiastes 11:8)*

*“Porque eu sei que em mim, isto é, na minha carne, não habita bem algum; e com efeito o querer está em mim, mas não consigo realizar o bem. Porque não faço o bem que quero, mas o mal que não quero esse faço.”
(Romanos 7:18,19)*

AGRADECIMENTOS

Àquele que colocou os luminares no firmamento (Gênesis 1:14,15), Deus, pela vida.

Aos meus pais, Gineton (em memória) e Flávia, que sempre me incentivaram e deixaram-me nas situações mais confortáveis possíveis. À minha mãe, obrigado pelo amor e pela certeza de que posso contar com você a qualquer hora! Ao meu pai, de quem eu nunca vou me esquecer: “aqueles que são sábios reluzirão como o brilho do céu, e aqueles que conduzem muitos à justiça serão como as estrelas, para todo o sempre” (Daniel 12:3). Ao meu irmão Ygor, pelos momentos compartilhados, cuidado com minha mãe e toda ajuda. Agradeço também à minha bisavó Darcy e à minha avó Maria Teresinha (em memória), por terem participado decisivamente da minha formação pessoal.

Sou grato aos meus tios, tias, primos, primas e avó Teresa que, de Maceió e outros cantos do Nordeste, têm torcido por mim. Também devo agradecer aqui ao *seu* Muniz e à dona Piedade, meus sogros, por estarem sempre dispostos a ajudar, pelo amor e pelas orações.

À minha esposa Juliana Martins, em especial, que tem estado comigo desde 2010 (como namorada e noiva) e, com convivência diária, desde 2015 (já como esposa). Obrigado por abrir mão de diversas comodidades e topiar vir morar longe de casa, renunciando à presença de seus familiares e amigos próximos para estar ao meu lado nos bons e maus momentos. Sua bondade e paciência comigo são realmente infinitas e eu sou um privilegiado por tê-la por perto. Obrigado pelo seu amor que “tudo sofre, tudo crê, tudo espera, tudo suporta” (1 Coríntios 13:7). Amo você!

Aos amigos e amigas que ainda estão ou já estiveram em Campinas e que me prestaram ajuda de diversas formas ao longo dos últimos 6 ou 7 anos. Fora de qualquer ordem específica, cito os seguintes: Éder Valdir, Mara Medeiros, Bruno Aquiné, Raphael Ribeiro, Filipe Coelho, Victor Ramos, Bruno Valente, Eriksen Miyasaki, Helder Moura, Rodrigo Amaral “Chef”, Carlos Eduardo “Maranhão”, Maria Paula Giulianetti, Vicente Franco, Ivanei Pinheiro, Gianna Araújo, Thatianne Caminha e Érika Reis. Obrigado a todos(as)!

Ao pessoal da IASD de Barão Geraldo, por acolherem a mim e minha esposa.

Aos membros do grupo de pesquisa do qual fiz parte: Stella Maia, Luiz Massuchetto e Raiza Barcelos, pelas trocas de ideias nas reuniões que tivemos com o prof. José Vicente e momentos no laboratório. Obrigado pela amizade e pelas contribuições! Espero ter contribuído para os trabalhos de vocês também.

Ao prof. Dr. José Vicente Hallak d’Angelo, por ter me aceitado como seu aluno de doutorado mesmo com o conhecimento prévio das minhas falhas acadêmicas (principalmente em relação ao cumprimento de prazos), já que também fui seu aluno de mestrado. Obrigado pela paciência! Também devo agradecê-lo pela oportunidade que me proporcionou de realizar o intercâmbio de curta duração no CEEE da University of Maryland, durante o seu período de pós-doutorado lá. Valeu, Zé!

Aos profs. Dr. Roger Josef Zemp, Dr. Antônio José de Almeida Meirelles e Dra. Francine de Mendonça Fábrega e também ao Dr. Valdir Apolinário de Freitas, pelas discussões durante a minha sessão de defesa e sugestões apresentadas para melhorar o trabalho.

À FEQ/Unicamp, por todo o suporte dado à realização do trabalho, e também à CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado.

RESUMO

Uma das preocupações recorrentes nas indústrias tem que ver com o consumo de energia e a consequente emissão de poluentes. Visando reduzir a demanda energética de um processo, ferramentas baseadas na Termodinâmica podem ser empregadas a fim de chamar a atenção para as perdas termodinâmicas mais relevantes. Em vista disso, no presente trabalho, a análise exérgica – fundamentada na Primeira e na Segunda Leis da Termodinâmica – foi usada para investigar diferentes sistemas de refrigeração, a saber, ciclos de liquefação do gás natural (cascata e *APCI C3MR*, formados por ciclos de compressão de vapor acoplados) e ciclos de absorção. Em todos os casos, o objetivo geral consistiu em examinar oportunidades de melhoria. Para os ciclos de liquefação do gás natural, foi seguida uma sequência lógica de avaliação inicial de um caso base e posterior análise de algumas oportunidades de melhoria identificadas. Já para os ciclos de absorção, o foco foi a comparação direta entre duas misturas H_2O /absorvente alternativas e uma clássica. A análise do caso base do ciclo cascata indicou que as perdas termodinâmicas estavam majoritariamente concentradas no subciclo superior. Nele, por meio de análises de sensibilidade, observou-se que medidas como o uso de misturas refrigerantes binárias e configurações alternativas de ciclo foram capazes de reduzir a potência de compressão, partindo de um caso base definido arbitrariamente, de 42,5 %, valor que foi acrescido de 3,9 % quando se usou um método de otimização para minimizar a potência. No caso base do ciclo *APCI C3MR*, as irreversibilidades mais expressivas foram verificadas no subciclo a refrigerante misto, embora irreversibilidades também pronunciadas tenham sido computadas para o subciclo de pré-resfriamento. Assim, oportunidades de melhoria foram investigadas em ambos os subciclos, entre as quais se destacam o uso de um ciclo de absorção com NH_3/H_2O em lugar do subciclo de pré-resfriamento e a otimização da composição do refrigerante misto. A partir de casos bases também arbitrários, a primeira oportunidade resultou em uma redução da potência de compressão específica de 1681 kJ/kg_{GNL} para até 1573 kJ/kg_{GNL}; a segunda, em uma redução de 1655 kJ/kg_{GNL} para até 1122 kJ/kg_{GNL}. As misturas de trabalho alternativas exploradas nos ciclos de absorção foram a $H_2O/[EMIM][EtSO_4]$ e a $H_2O/[EMIM][BF_4]$, em que os absorventes são os líquidos iônicos 1-etil-3-metil-imidazólio etilsulfato e 1-etil-3-metil-imidazólio tetrafluoroborato. Sob as perspectivas de todos os critérios de avaliação, a $H_2O/[EMIM][BF_4]$ se mostrou desinteressante. Por outro lado, por meio de análises de sensibilidade, constatou-se que a $H_2O/[EMIM][EtSO_4]$, apesar de entregar desempenhos mais baixos, pode ser considerada competitiva em comparação à clássica $H_2O/LiBr$, particularmente a temperaturas mais baixas no absorvedor & condensador e altas no evaporador, com a vantagem da ausência de risco de cristalização do $LiBr$. Em casos otimizados, as diferenças entre as eficiências exérgicas providas pelas misturas $H_2O/[EMIM][EtSO_4]$ e $H_2O/LiBr$ foram de até 9,9 % e 17,4 % nos sistemas de simples efeito e duplo efeito com fluxo em série, respectivamente.

Palavras-chave: análise termodinâmica, liquefação do gás natural, mistura refrigerante, refrigeração por absorção, líquidos iônicos.

ABSTRACT

One of the main concerns in industry is related to the consumption of energy and the resulting polluting emission. Aiming to reduce the energy requirement of a process, tools based on Thermodynamics can be applied to bring out the most relevant thermodynamic losses. So, the exergetic analysis, which is founded on both the First and Second Law of Thermodynamics, was used in this work to investigate different refrigeration systems, namely natural gas liquefaction cycles (cascade and *APCI C3MR*, composed by coupled mechanical compression cycles) and absorption cycles. In all cases, the general goal was to analyze improvement opportunities. For natural gas liquefaction cycles, it was followed the logical sequence of initial assessment of a base case and subsequent analysis of some improvement opportunities previously identified. For absorption cycles, attention was given to the direct comparison between two alternative H₂O/absorbent mixtures and a classical one. Base case analysis of cascade cycle for natural gas liquefaction showed that thermodynamic losses were mainly located in upper subcycle. By means of sensitivity analysis, it was observed that use of binary refrigerant mixtures and alternative cycle configurations in upper subcycle were capable to reduce the compression power by 42.5 % from a base case defined arbitrarily, which was increased additionally by 3.9 % when an optimization method was applied to minimize required power. In the base of *APCI C3MR* cycle for natural gas liquefaction, greater irreversibilities were verified in mixed refrigerant subcycle, although significant irreversibilities have also been computed for pre-cooling subcycle. Thus, improvement opportunities were investigated for both subcycles. Among them, the main ones were the use of an absorption NH₃/H₂O cycle as a substitute for pre-cooling subcycle and the optimization of mixed refrigerant composition. From arbitrary base cases, the first opportunity resulted in a reduction of specific compression power from 1681 kJ/kg_{GNL} to 1573 kJ/kg_{GNL}, while the second one resulted in a reduction from 1655 kJ/kg_{GNL} to 1122 kJ/kg_{GNL}. Alternative working mixtures used in absorption cycles were H₂O/[EMIM][EtSO₄] and H₂O/[EMIM][BF₄], in which absorbents are the ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate and 1-ethyl-3-ethylimidazolium tetrafluoroborate. From perspectives of all evaluation criteria, H₂O/[EMIM][BF₄] was shown uninteresting. On the other hand, by means of sensitivity analyses, it was verified that H₂O/[EMIM][EtSO₄], although gives lower performances, can be considered competitive in comparison to the classical H₂O/LiBr, particularly at lower absorber & condenser temperatures and higher evaporator temperatures, with the advantage of absence of LiBr crystallization risk. In optimized cases, differences between exergetic efficiencies due to mixtures H₂O/[EMIM][EtSO₄] and H₂O/LiBr were up to 9,9 % and 17,4 % in single- and double-effect with series flow systems, respectively.

Keywords: thermodynamic analysis, natural gas liquefaction, refrigerant mixture, absorption refrigeration, ionic liquids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Volume de controle para trazer uma corrente de seu estado atual até o estado de <i>equilíbrio termo-mecânico</i> com o ambiente de referência.	33
Figura 2.2: Volume de controle para trazer uma corrente (gás puro) de seu estado atual até o estado de <i>equilíbrio total</i> com o ambiente de referência.	34
Figura 2.3: Proporção qualitativa entre as parcelas da exergia específica de uma corrente. ...	37
Figura 2.4: (a) Ciclo de Carnot para extrair o trabalho máximo de uma transferência de calor a $T_s > T_0$ e (b) diagrama $T-s$	38
Figura 2.5: (a) Ciclo de Carnot para extrair o trabalho máximo de uma transferência de calor a $T_s < T_0$ e (b) diagrama $T-s$ para duas temperaturas da fonte fria.	39
Figura 2.6: Perfis de temperatura em trocadores com ambas as correntes acima de T_0 (a, b) e abaixo de T_0 (c, d) – $T_0 = 25\text{ °C}$ (298,15 K).	40
Figura 2.7: Tendências do (a) fator de Carnot e da (b) razão $\dot{E}x^Q/\dot{Q}$ em função da temperatura de fronteira do sistema (T_s).	41
Figura 2.8: Parcelas da exergia específica de uma corrente segundo o método de Bejan <i>et al.</i> (1996).	45
Figura 2.9: Diagrama $ex^{fis}-h$ ilustrando as componentes térmica (ex_i^{ter}) e mecânica (ex_i^{mec}).	46
Figura 2.10: Parcelas da exergia específica de uma corrente segundo o método de Hinderink <i>et al.</i> (1996).	47
Figura 2.11: Volumes de controle sequenciais para separar uma corrente multicomponente em suas substâncias puras.	49
Figura 3.1: Comparação entre as densidades energéticas das diferentes formas de gás natural (aproximado por metano puro).	67
Figura 3.2: Cadeia produtiva resumida do GNL.	68
Figura 3.3: Resumo dos objetivos do Capítulo 3.	69
Figura 3.4: Sistema em cascata para liquefação do gás natural.	70
Figura 3.5: Arranjo dos tubos de um trocador de calor em espiral usado em plantas de GNL.	72
Figura 3.6: Perfis e diferenças mínimas de temperatura no resfriamento do gás natural com evaporação de fluido puro (a, b) e mistura zeotrópica (c, d).	75
Figura 3.7: Curvas de vapor e líquido saturados da mistura etano/isobutano em termos da (a) temperatura e (b) entalpia.	76
Figura 3.8: Irreversibilidades no resfriamento do gás natural com evaporação de (a) fluido puro e (b) mistura zeotrópica.	76
Figura 3.9: Fluxograma do sistema de liquefação em cascata no ASPEN Hysys.	79
Figura 3.10: Resfriamento do gás natural por meio (a) de três refrigeradores de Carnot e (b) do refrigerador de Carnot equivalente.	82
Figura 3.11: Máquina de Carnot inverso ao refrigerador da Figura 3.10 (b).	83
Figura 3.12: (a) Taxas de energia transferida nos trocadores de calor e compressores e (b) valores de COP dos subciclos e global do sistema de liquefação em cascata.	84
Figura 3.13: Diagramas (a) $T-s$ e (b) $P-h$ dos subciclos do sistema de liquefação em casacata.	86

Figura 3.14: (a) Taxas de destruição de exergia e (b) percentuais de destruição de exergia nos equipamentos do sistema de liquefação em cascata.	87
Figura 3.15: (a) Variações das componentes mecânica e térmica da exergia total e irreversibilidades através de VE3 e (b) destaque da $\Delta\dot{E}x^{ter}$ nos 6 primeiros pontos de pressão.....	88
Figura 3.16: Variações das componentes mecânica e térmica da exergia total e irreversibilidades através de VE1.	89
Figura 3.17: (a) Perfis de temperatura e (b) diferenças de temperatura ao longo do trocador TC1.....	91
Figura 3.18: Componentes mecânica e térmica da exergia total da corrente de etano através de TC1.....	92
Figura 3.19: (a) Perfis de temperatura e (b) diferenças de temperatura ao longo do trocador TC2.....	93
Figura 3.20: Variações das componentes mecânica e térmica da exergia total, irreversibilidades e trabalhos de compressão através de Comp1.....	94
Figura 3.21: (a) Componentes mecânica e térmica da exergia total, irreversibilidades e trabalhos de compressão através de Comp3 e (b) destaque da $\Delta\dot{E}x^{ter}$ nos 6 primeiros pontos de pressão.	95
Figura 3.22: (a) Taxas de exergia insumo e produto e (b) eficiências exergéticas dos equipamentos do sistema de liquefação em cascata.	98
Figura 3.23: Efeitos da pressão de descarga da válvula VE4 sobre (a) a vazão mássica e temperatura do GNL e (b) a taxa de destruição de exergia em VE4 e PCI do GNL.	99
Figura 3.24: Diagrama $P-h$ ilustrando o efeito da pressão de descarga da válvula VE4 na vazão final de GNL.	100
Figura 3.25: Efeitos dos graus de superaquecimento das correntes (a) [19], (b) [15] e (c) [11] sobre as taxas de exergia destruída local, destruída total e perdida total.	101
Figura 3.26: Efeitos dos graus de subresfriamento das correntes (a) [13] e (b) [17] sobre as taxas de exergia destruída local, destruída total e perdida total.	102
Figura 3.27: Taxas de destruição de exergia no caso base e resultantes da redução das ineficiências no trocador TC1.....	106
Figura 3.28: Taxas de destruição de exergia no caso base e resultantes da redução das ineficiências nos trocadores (a) TC2, (b) TC3 e (c) TC4.....	107
Figura 3.29: Taxas de destruição de exergia no caso base e resultantes da redução das ineficiências nos compressores (a) Comp1, (b) Comp2 e (c) Comp3.	112
Figura 3.30: Defeitos de eficiência e razões de perda de exergia nos casos bases (a) do presente trabalho e (b) de Cipolato <i>et al.</i> (2012).	116
Figura 3.31: (a) Taxas de exergia insumo e produto e (b) eficiências exergéticas dos equipamentos do sistema de liquefação em cascata no caso base de Cipolato <i>et al.</i> (2012).	117
Figura 3.32: (a) Trabalho mínimo de liquefação e (b) razão entre os trabalhos mínimo e real (figura de mérito) nos casos bases do presente trabalho e de Cipolato <i>et al.</i> (2012) e no caso otimizado de Araújo e d'Angelo (2016).	118
Figura 3.33: Curvas compostas do processo nas condições dos casos bases (a) do presente trabalho e (b) de Cipolato <i>et al.</i> (2012).	119
Figura 3.34: (a) Vazões mássicas dos refrigerantes e (b) capacidades de refrigeração específicas nos subciclos nos casos bases do presente trabalho e de Cipolato <i>et al.</i> (2012)..	120

Figura 3.35: Diagramas $T-s$ dos subciclos do sistema de liquefação em cascata nas condições do caso base de Cipolato <i>et al.</i> (2012).	122
Figura 4.1: Oportunidades de melhoria estudadas para o ciclo cascata.....	132
Figura 4.2: Curvas de pressão de vapor dos hidrocarbonetos considerados.	133
Figura 4.3: Perfis de temperaturas nos <i>casos A e B</i> para mistura e fluido puro.....	134
Figura 4.4: Potência requerida no compressor Comp3 com as misturas R290/R600a, R290/R600 e R290/R1270.	135
Figura 4.5: (a) Vazão mássica de refrigerante e (b) capacidade de refrigeração específica no subciclo superior com as misturas R290/R600a, R290/R600 e R290/R1270.	136
Figura 4.6: <i>Glides</i> de temperatura nos trocadores (a) TC1 e (b) TC4 com as misturas R290/R600a, R290/R600 e R290/R1270.....	137
Figura 4.7: (a) Perfis de temperatura e (b) diferenças de temperaturas ao longo do trocador TC1 com R290 puro e misturas R290/R600a, R290/R600 e R290/R1270 nas composições associadas ao mínimo do \dot{W}_{Comp3}	138
Figura 4.8: (a, b, c, d) Perfis de temperatura e (e) diferenças de temperatura (aproximadas) ao longo do trocador TC4 com R290 puro e misturas R290/R600a, R290/R600 e R290/R1270 nas composições associadas ao mínimo \dot{W}_{Comp3}	139
Figura 4.9: Taxas de destruição e perda de exergia nos equipamentos do subciclo superior com R290 puro e misturas R290/R600a, R290/R600 e R290/R1270 nas composições associadas ao mínimo do \dot{W}_{Comp3}	141
Figura 4.10: Taxas de destruição e perda de exergia nos equipamentos do subciclo superior com R290 puro e misturas R290/R601a e R290/R601 nas composições associadas ao mínimo do \dot{W}_{Comp3}	142
Figura 4.11: (a) Perfis de temperatura e (b) diferenças de temperatura ao longo do trocador TC1 com as misturas R290/R601a e R290/R601 nas composições associadas ao mínimo do \dot{W}_{Comp3}	144
Figura 4.12: (a, b) Perfis de temperatura e (c) diferenças de temperatura (aproximadas) ao longo do trocador TC4 com as misturas R290/R601a e R290/R601 nas composições associadas ao mínimo \dot{W}_{Comp3}	145
Figura 4.13: Perfis do fator de Carnot em função da carga térmica nos trocadores TC1 (a, b, c) e TC4 (c, d, e) com as misturas R290/R600, R290/R601a e R290/R601.	147
Figura 4.14: Taxas de exergias insumo e produto na (a) válvula VE3 e (b) compressor Comp3 em função do refrigerante usado no subciclo superior.	149
Figura 4.15: Compressão em dois estágios com interesfriamento.	151
Figura 4.16: Potência de compressão específica em função da pressão intermediária para várias diferenças entre as temperaturas de sucção – R290 puro, <i>gás ideal</i> , c_p constante, $RC = 8$, $T_3 = 30\text{ }^\circ\text{C}$ e $P_1 = 100\text{ kPa}$	154
Figura 4.17: Potência de compressão específica em função da pressão intermediária para várias diferenças entre as temperaturas de sucção – R290 puro, <i>gás real</i> (PRSV), c_p variável, $RC = 8$, $T_3 = 30\text{ }^\circ\text{C}$ e $P_1 = 100\text{ kPa}$	156
Figura 4.18: Compressão em dois estágios com interesfriamento no subciclo superior.	157
Figura 4.19: (a) Cargas térmicas em TC4 e TC5 e (b) potências requeridas em Comp3, Comp4 e B1 em função da pressão intermediária – mistura R290/R600 (0,55/0,45 molar).....	159

Figura 4.20: Compressão em três estágios com interesfriamento por integração interna com parte da vazão da descarga da válvula.	161
Figura 4.21: Compressão em dois estágios com injeção de vapor via tanque <i>flash</i> no subciclo superior.....	164
Figura 4.22: Potência de compressão em função da composição e RE_{VE3} – configuração com injeção de vapor via tanque <i>flash</i> no subciclo superior, mistura R290/R600.	165
Figura 4.23: Potências de compressão em função da RE_{VE3} – configuração com injeção de vapor via tanque <i>flash</i> no subciclo superior, a mistura R290/R600 (0,55/0,45).	167
Figura 4.24: Diagramas $P-h$ do subciclo superior: (a) configuração convencional e (b) configuração com injeção de vapor via tanque <i>flash</i> – mistura R290/R600 (0,55/0,45).	168
Figura 4.25: Frações molares de R290 e vazões mássicas das correntes de líquido e vapor deixando o tanque <i>flash</i> – configuração com injeção de vapor via tanque <i>flash</i> – mistura R290/R600 (0,55/0,45).....	168
Figura 4.26: (a) Taxas de exergia destruída nos equipamentos do subciclo superior e (b) taxas de exergia destruída, exergia perdida total e trabalho, e (c) eficiências exergéticas – mistura R290/R600 (0,55/0,45).....	170
Figura 4.27: (a) Fluxograma de simulação do subciclo superior e (b) adaptações para viabilizar a otimização da composição do refrigerante binário (<i>Subflowsheet FLOW-1</i>).	171
Figura 4.28: (a) Valor da função objetivo (kW) e (b) número de avaliações da função objetivo ao longo do procedimento de otimização – configuração convencional, mistura R290/R600a.....	175
Figura 4.29: Taxas de destruição de exergia por equipamento e de perda de exergia total no subciclo superior nas situações de composição ótima determinadas por análise de sensibilidade [AS] e otimização com o método <i>Pattern Search</i> [MPS] – configuração convencional.....	176
Figura 4.30: (a) Valor da função objetivo (kW) e (b) número de avaliações da função objetivo ao longo do procedimento de otimização – configuração com injeção de vapor, mistura R290/R600a.....	178
Figura 4.31: Eficiências exergéticas dos ciclos convencional e com injeção de vapor com R290/R600a e R290/R600 nos casos ótimos obtidos por análise de sensibilidade [AS] e pelo método <i>Pattern Search</i> [MPS].	181
Figura 5.1: Classificação básica dos processos de liquefação do gás natural.	188
Figura 5.2: Resumo dos objetivos do Capítulo 5.	189
Figura 5.3: Representação esquemática do sistema <i>APCI C3MR</i> completo.....	190
Figura 5.4: Casco externo do trocador de calor em espiral usado em plantas de GNL.....	191
Figura 5.5: Fluxograma simplificado do processo de liquefação <i>APCI C3MR</i>	192
Figura 5.6: Fluxograma de simulação do sistema <i>APCI C3MR</i> no ASPEN Hysys.	194
Figura 5.7: Perfis de temperatura ao longo dos trocadores (a) TC11 e (b) TC12.	198
Figura 5.8: (a) Taxas de energia transferida nos trocadores de calor e compressores e (b) valores de COP dos subciclos e global do sistema de liquefação <i>APCI C3MR</i>	199
Figura 5.9: Digramas $T-s$ e $P-h$ dos subciclos a propano (a, b) e refrigerante misto (c, d) do sistema de liquefação <i>APCI C3MR</i>	203
Figura 5.10: Taxas de destruição de exergia nos equipamentos (barras, à esquerda) e percentagens de destruição de exergia (fatias, à direita) nos equipamentos do sistema de	

liquefação <i>APCI C3MR</i> : (a, b) trocadores, (c, d) compressores, (e, f) válvulas e (g, h) misturadores.	204
Figura 5.11: Diferenças de temperatura ao longo dos trocadores (a) TC11 e (b) TC12.	205
Figura 5.12: Variações das componentes mecânica e térmica da exergia total, irreversibilidades e trabalhos de compressão através de (a) Comp6 e (b) Comp3.	211
Figura 5.13: Taxas de exergia insumo e produto nos (a) compressores, (b) válvulas, (c) trocadores e (d) misturadores do sistema de liquefação <i>APCI C3MR</i>	212
Figura 5.14: Eficiências exergeticas dos equipamentos do sistema <i>APCI C3MR</i>	213
Figura 5.15: Potência de compressão por unidade de vazão de GNL e eficiência exergetica global para os ciclos cascata e <i>APCI C3MR</i>	217
Figura 5.16: Trabalhos mínimos de liquefação nos ciclos <i>APCI C3MR</i> e cascata.	219
Figura 5.17: Defeitos de eficiência e razões de perda de exergia no sistema <i>APCI C3MR</i> calculadas a partir das exergias específicas determinadas pelas metodologias de (a) Bejan <i>et al.</i> (1996) e (b) Hinderink <i>et al.</i> (1996).	222
Figura 5.18: Taxas de destruição de exergia e percentagens de destruição de exergia por classe de equipamentos no sistema <i>APCI C3MR</i> com cálculo das exergias específicas pelas metodologias de (a) Bejan <i>et al.</i> (1996) e (b) Hinderink <i>et al.</i> (1996).	223
Figura 6.1: Oportunidades de melhoria estudadas para o ciclo <i>APCI C3MR</i>	228
Figura 6.2: Sistema de refrigeração por absorção de simples efeito com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$	229
Figura 6.3: (a) <i>Glide</i> de temperatura em função da pressão de evaporação e concentração de água e (b) percentual do efeito de refrigeração específico em função da temperatura no evaporador e concentração de amônia.	230
Figura 6.4: Fluxograma de simulação do ciclo <i>APCI C3MR</i> modificado.	232
Figura 6.5: (a) Cargas térmicas e (b) potências de compressão nos ciclos <i>APCI C3MR</i> original e modificado A.	233
Figura 6.6: COP_{Abs} e RC em função da fração molar de H_2O na corrente AB-1.	235
Figura 6.7: Temperatura da corrente AB-6 em função da fração molar de H_2O na corrente AB-1.	236
Figura 6.8: COP_{Abs} em função da temperatura da corrente AB-1 e da fração molar de água na corrente AB-2.	236
Figura 6.9: (a) COP e (b) s_w dos ciclos <i>APCI C3MR</i> original e modificados.	238
Figura 6.10: (a) Balanços de exergia e (b) eficiências exergeticas para os ciclos <i>APCI C3MR</i> original e modificado.	239
Figura 6.11: Perfis de temperatura no trocador TC5 para frações molares de NH_3 de (a) 1,0000, (b) 0,9999, (c) 0,9998 e (d) 0,9997 na corrente NH_3-0 do ciclo modificado A.	240
Figura 6.12: COP_{Abs} em função da fração molar de NH_3 na corrente NH_3-0	241
Figura 6.13: Valores da função objetivo (kW) ao longo das gerações no procedimento de otimização com Algoritmo Genético a ΔT_{min} de 5,0 °C com $P_{MR-14} = 170$ kPa.	247
Figura 6.14: (a) Potências de compressão, (b) taxas de destruição de exergia por classe de equipamentos e (c) balanços de exergia e eficiência exergetica no “caso base” e nos casos otimizados a ΔT_{min} de 5,0 e 10,0 °C.	249
Figura 6.15: Curvas compostas do processo nas condições do (a) “caso base”, (b) caso otimizado a ΔT_{min} de 10,0 °C e (c) caso otimizado a ΔT_{min} de 5,0 °C.	250

Figura 6.16: Perfis das diferenças de temperatura nos trocadores TC11 (à esquerda) e TC12 (à direita) frente a variações das vazões molares de metano (a, b), etano (c, d), propano (e, f) e nitrogênio (g, h) no entorno da composição ótima a ΔT_{min} de 5,0 °C.....	252
Figura 6.17: Perfis das diferenças de temperatura nos trocadores TC11 (à esquerda) e TC12 (à direita) frente a variações das vazões molares de metano (a, b), etano (c, d), propano (e, f) e nitrogênio (g, h) no entorno da composição ótima a ΔT_{min} de 10,0 °C.....	253
Figura 7.1: Resumo dos objetivos do Capítulo 7.	262
Figura 7.2: Diagramas $P-T$ do (a) ciclo de compressão de vapor e (b) ciclo de absorção... ..	263
Figura 7.3: Sistema de refrigeração por absorção de simples efeito.	264
Figura 7.4: Curva de solubilidade (equilíbrio sólido-líquido) do par H ₂ O/LiBr.....	265
Figura 7.5: Diagrama $P-T$ do ciclo de absorção de duplo efeito.	266
Figura 7.6: Sistema de refrigeração por absorção de duplo efeito com fluxo em série.....	267
Figura 7.7: Torre de resfriamento.....	270
Figura 7.8: Procedimento gráfico para determinação da vazão de ar para a torre – $P = 101,3$ kPa, $T_{Liq,ent} = 50$ °C, $T_{Liq,sai} = 25$ °C, $T_{Gas,ent} = 25$ °C e $T_{bu,Gas,ent} = 17,89$ °C.....	272
Figura 7.9: Fórmulas estruturais do (a) 1-etil-3-metil-imidazólio etilsulfato [EMIM][EtSO ₄] e (b) 1-etil-3-metil-imidazólio tetrafluoroborato [EMIM][BF ₄].	276
Figura 7.10: Esquema usado para o cálculo de h e s dos componentes puros.	280
Figura 7.11: Sistema de refrigeração por absorção de (a) simples efeito e (b) duplo efeito acoplados à torre de resfriamento.	292
Figura 7.12: (a) Cargas térmicas nos equipamentos, (b) COP e razão de circulação e (c) taxas de destruição de exergia por equipamento e eficiência exergética – ciclo de absorção de simples efeito, caso base	295
Figura 7.13: (a) Cargas térmicas nos equipamentos, (b) COP e razões de circulação e (c) taxas de destruição de exergia por equipamento e eficiência exergética – ciclo de absorção de duplo efeito, caso base.	296
Figura 7.14: Taxas de exergias insumo & produto e eficiências exergéticas dos ciclos de absorção de simples efeito (a, b, c) e duplo efeito (d, e, f) – casos bases.	299
Figura 7.15: Diagramas de Dühring dos ciclos de (a) simples efeito e (b) duplo efeito com H ₂ O/LiBr – casos bases.....	302
Figura 7.16: Carga térmica e taxa de destruição de exergia na torre de resfriamento do (a) ciclo absorção de simples efeito e (b) ciclo de absorção de duplo efeito – casos bases.	303
Figura 7.17: Perfis do COP em função da temperatura no gerador para diferentes (a) temperaturas no absorvedor ($T_{Abs} = T_{Cond}$) e (b) temperaturas no evaporador – ciclo de absorção de simples efeito.....	306
Figura 7.18: Perfis da ε_{SRA} em função da temperatura no gerador para diferentes (a) temperaturas no absorvedor ($T_{Abs} = T_{Cond}$) e (b) temperaturas no evaporador – ciclo de absorção de simples efeito.....	307
Figura 7.19: COP , eficiência exergética e fator θ_S em função da temperatura no gerador – ciclo de absorção de simples efeito, H ₂ O/LiBr, $T_{Abs} = T_{Cond} = 40$ °C & $T_{Evap} = 9$ °C.	308
Figura 7.20: Perfis do COP em função da temperatura no gerador Ger1 para diferentes (a) temperaturas no absorvedor ($T_{Abs} = T_{Cond}$) e (b) temperaturas no evaporador – ciclo de absorção de duplo efeito.....	309

Figura 7.21: Perfis da ε_{SRA} em função da temperatura no gerador Ger1 para diferentes (a) temperaturas no absorvedor ($T_{Abs} = T_{Cond}$) e (b) temperaturas no evaporador – ciclo de absorção de duplo efeito.....	310
Figura 7.22: Perfis da temperatura mínima no gerador ($T_{Ger,min}$ e $T_{Ger1,min}$) em função da temperatura no absorvedor ($T_{Abs} = T_{Cond}$) para diferentes temperaturas no evaporador: (a) ciclo de simples efeito e (b) ciclo de duplo efeito.....	311
Figura 7.23: Defeitos de eficiência e razões de perda de exergia no (a) ciclo de simples efeito e (b) ciclo de duplo efeito – casos bases e casos de máximos da eficiência exergética.	315
Figura 7.24: Diagramas de Dühring dos ciclos de (a) simples efeito e (b) duplo efeito com H ₂ O/LiBr – casos de máximos da eficiência exergética.	315
Figura 7.25: Cargas térmicas e taxas de destruição de exergia nas torres de resfriamento dos ciclos de absorção de simples e duplo efeitos – casos de máximos da eficiência exergética.	317
Figura 7.26: Temperatura e fração molar da corrente [17] em função da temperatura no gerador para diferentes (a) temperaturas no absorvedor ($T_{Abs} = T_{Cond}$) e (b) efetividade do trocador TC – ciclo de absorção de simples efeito.	318
Figura 7.27: Temperatura e fração molar da corrente [17] em função da temperatura no gerador Ger1 para diferentes (a) temperaturas no absorvedor ($T_{Abs} = T_{Cond}$), (b) temperaturas no evaporador, (c) efetividades dos trocador TC1 e TC2 e (d) taxa de calor externa no gerador Ger2 – ciclo de absorção de duplo efeito.	319

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Definições das taxas de exergias produto e insumo para alguns equipamentos segundo a metodologia <i>SPECO</i>	58
Tabela 2.2: Fontes comuns de destruição e perda de exergia.	60
Tabela 3.1: Propriedades termodinâmicas e ambientais dos fluidos puros usados no sistema de liquefação em cascata e outros.....	73
Tabela 3.2: Condições fixadas para a alimentação de gás natural.....	80
Tabela 3.3: Parâmetros de operação para os equipamentos no caso base do sistema em cascata.	80
Tabela 3.4: Condições de operação para algumas correntes no caso base do sistema em cascata.	81
Tabela 3.5: Variáveis de operação e propriedades termodinâmicas do sistema de liquefação em cascata.....	85
Tabela 3.6: Taxas de exergias insumo e produto associadas aos equipamentos do sistema de liquefação em cascata.....	98
Tabela 3.7: Variações percentuais [e absolutas] das perdas termodinâmicas resultantes da variação dos graus de superaquecimento ou subresfriamento de 5 °C (caso base) → 15 °C..	103
Tabela 3.8: Efeitos dos graus de superaquecimento sobre os trabalhos de compressão e capacidades de refrigeração específicas.	104
Tabela 3.9: Efeitos dos graus de subresfriamento sobre as capacidades de refrigeração específicas.	105
Tabela 3.10: Efeitos (em %) das diminuições das ineficiências nos trocadores ($\Delta T_{min,TC1,TC2,TC3} = 10 \rightarrow 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T_{min,TC4} = 7,5 \rightarrow 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ & $\Delta P = 5 \% \cdot P_{ent} \rightarrow 0 \text{ kPa}$) sobre as irreversibilidades tendo o caso base como referência.	108
Tabela 3.11: Efeitos (em %) das diminuições das ineficiências no trocador TC4 ($\Delta T_{min} = 7,5 \rightarrow 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ & $\Delta P = 5 \% \cdot P_{ent} \rightarrow 0 \text{ kPa}$) por diferentes formas sobre as irreversibilidades e tendo o caso base como referência.	110
Tabela 3.12: Efeitos (em %) das diminuições das ineficiências nos compressores ($\eta_{isen} = 75 \rightarrow 90 \%$) sobre as irreversibilidades tendo o caso base como referência.	111
Tabela 3.13: Potências de compressão e taxas de exergia perdida & destruída totais no caso base e nas situações de ineficiências reduzidas.	113
Tabela 3.14: Termos dos balanços de energia nos casos bases do presente trabalho e de Cipolato <i>et al.</i> (2012).	115
Tabela 3.15: Termos dos balanços de exergia nos casos bases do presente trabalho e de Cipolato <i>et al.</i> (2012).	116
Tabela 3.16: Diferenças de temperatura mínimas, diferenças de temperatura médias logarítmicas e produtos <i>UA</i> nos trocadores nos casos bases do presente trabalho e de Cipolato <i>et al.</i> (2012) e no caso otimizado de Araújo e d'Angelo (2016).	119
Tabela 3.17: Trabalhos específicos e aumentos de entropia específica nos compressores e válvulas nos casos bases do presente trabalho e de Cipolato <i>et al.</i> (2012).	121
Tabela 4.1: Temperaturas características dos <i>casos A e B</i>	134
Tabela 4.2: Mínimos do \dot{W}_{Comp3} e máximos do COP_{sup} com as misturas R290/R600a, R290/R600 e R290/R1270.	137
Tabela 4.3: Mínimo do \dot{W}_{Comp3} e máximo do COP_{sup} com as misturas R290/R601a e R290/R601.....	141

Tabela 4.4: Variáveis operacionais e propriedades termodinâmicas relevantes nas situações com R290 puro e misturas avaliadas.	150
Tabela 4.5: Comparação entre a compressão em único estágio e a compressão em dois estágios com interesfriamento e pressões intermediárias computadas via Eqs. (4.17) e (4.18).	155
Tabela 4.6: Resultados da implementação da compressão em dois estágios interesfriada no subciclo superior.	158
Tabela 4.7: Resultados da implementação de diferentes esquemas de compressão multiestágio interesfriada nos subciclos com os refrigerantes puros originais.	162
Tabela 4.8: Cargas térmicas no evaporador e interesfriadores dos subciclos com os refrigerantes puros originais.	163
Tabela 4.9: Resultados da implementação da compressão em dois estágios interesfriada por injeção de vapor via tanque <i>flash</i> no subciclo superior.	166
Tabela 4.10: Composições ótimas determinadas por análise de sensibilidade e por otimização pelo método <i>Pattern Search</i> – configuração convencional no subciclo superior com a mistura R290/R600a.	174
Tabela 4.11: Composições ótimas determinadas por otimização pelo método <i>Pattern Search</i> a partir de diferentes estimativas iniciais – configuração convencional no subciclo superior com a mistura R290/R600a.	175
Tabela 4.12: Composições ótimas determinadas por análise de sensibilidade e por otimização pelo método <i>Pattern Search</i> – configuração convencional no subciclo superior com a mistura R290/R600.	177
Tabela 4.13: Composições ótimas determinadas por análise de sensibilidade e por otimização pelo método <i>Pattern Search</i> – configuração com injeção de vapor no subciclo superior com a mistura R290/R600a.	179
Tabela 4.14: Composições ótimas determinadas por análise de sensibilidade e por otimização pelo método <i>Pattern Search</i> – configuração com injeção de vapor no subciclo superior com a mistura R290/R600.	180
Tabela 5.1: Quantidades de plantas de GNL funcionando sob diferentes processos em 2010.	188
Tabela 5.2: Parâmetros de operação para alguns equipamentos e composição do refrigerante misto no caso base do sistema <i>APCI C3MR</i>	195
Tabela 5.3: Condições de operação para algumas correntes no caso base do sistema <i>APCI C3MR</i>	196
Tabela 5.4: Variáveis de operação e propriedades termodinâmicas do sistema de liquefação <i>APCI C3MR</i>	200
Tabela 5.5: Taxas de exergias insumo e produto associadas aos equipamentos do sistema de liquefação <i>APCI C3MR</i>	209
Tabela 5.6: Taxas de destruição de exergia por operação unitária e total, potência de compressão total e taxas de exergia perdida totais no caso base e nas situações de ineficiências reduzidas.	215
Tabela 5.7: Termos dos balanços de exergia dos ciclos <i>APCI C3MR</i> e cascata.	218
Tabela 5.8: Figuras de mérito nos ciclos <i>APCI C3MR</i> e cascata.	218
Tabela 5.9: Parcelas de mistura, física e química da exergia total pelo método de Hinderink <i>et al.</i> (1996).	221
Tabela 6.1: Composições das correntes, temperaturas, razões de circulação e cargas térmicas do refeedor nos ciclos modificados A e B.	237
Tabela 6.2: Comparação entre diferentes casos das pressões intermediárias no módulo de compressão do subciclo a refrigerante misto com $P_{MR-14} = 161,5$ kPa.	243

Tabela 6.3: Comparação entre diferentes casos das pressões intermediárias no módulo de compressão do subciclo a refrigerante misto com $P_{MR-14} = 214,6$ kPa.	243
Tabela 6.4: Valores fixados para alguns parâmetros do Algoritmo Genético.	245
Tabela 6.5: Intervalos de busca das variáveis independentes consideradas na otimização. .	246
Tabela 6.6: Vazões molares dos componentes do refrigerante misto no caso base e nos casos otimizados a ΔT_{min} de 5,0 e 10,0 °C com $P_{MR-14} = 170,0$ kPa.	246
Tabela 6.7: Resultados relacionados à potência de compressão requerida e à vazão de GNL no caso base e nos casos otimizados a ΔT_{min} de 5,0 e 10,0 °C com $P_{MR-14} = 170,0$ kPa.	247
Tabela 6.8: Resultados relacionados ao caso otimizado a ΔT_{min} de 5,0 °C incluindo P_{MR-14} como variável independente no procedimento de otimização.	251
Tabela 6.9: Resultados relacionados à violação do ΔT_{min} e/ou da $q_{vap,MR-14}$ e potência de compressão total frente a variações das vazões molares dos componentes do refrigerante misto no entorno das composições ótimas a ΔT_{min} de 5,0 e 10,0 °C.	254
Tabela 7.1: Características desejáveis dos pares de trabalho para ciclos de absorção.	275
Tabela 7.2: Correlações para o cálculo das propriedades termodinâmicas do par H ₂ O/LiBr.	278
Tabela 7.3: Correlações para o cálculo das propriedades de transporte do par H ₂ O/LiBr. ..	279
Tabela 7.4: Correlações para o cálculo das propriedades termodinâmicas dos líquidos iônicos puros.	279
Tabela 7.5: Referências cujos dados experimentais serviram de base para as correlações para o cálculo das propriedades de transporte e da tensão superficial dos líquidos iônicos puros.	284
Tabela 7.6: Composição molar do ar seco segundo Lemmon <i>et al.</i> (2000).	286
Tabela 7.7: Alocação dos fluidos e referências das correlações usadas para estimar os coeficientes convectivos nos trocadores de calor.	288
Tabela 7.8: Valores do caso base e faixas das variáveis de operação e projeto dos sistemas de refrigeração por absorção de simples e duplo efeitos.	293
Tabela 7.9: Taxas de exergias insumo e produto associadas aos equipamentos do ciclo de absorção de simples efeito.	297
Tabela 7.10: Taxas de exergias insumo e produto associadas aos equipamentos do ciclo de absorção de duplo efeito.	298
Tabela 7.11: Termos dos balanços de exergia globais – ciclo de simples efeito, caso base.	300
Tabela 7.12: Termos dos balanços de exergia globais – ciclo de duplo efeito, caso base.	301
Tabela 7.13: Áreas estimadas dos trocadores de calor dos ciclos de simples e duplo efeitos – casos bases.	303
Tabela 7.14: Variáveis e dimensões relacionadas à torre de resfriamento nos ciclos de simples efeito e duplo efeito – casos bases.	304
Tabela 7.15: Máximos do <i>COP</i> e da eficiência exergética (e valores de T_{Ger} associados) para diferentes temperaturas no absorvedor & condensador e no evaporador – ciclo de absorção de simples efeito com H ₂ O/LiBr e H ₂ O/[EMIM][EtSO ₄].	312
Tabela 7.16: Máximos do <i>COP</i> e da eficiência exergética (e valores de T_{Ger1} associados) para diferentes temperaturas no absorvedor & condensador e no evaporador – ciclo de absorção de duplo efeito com H ₂ O/LiBr e H ₂ O/[EMIM][EtSO ₄].	313
Tabela 7.17: Termos dos balanços de exergia globais – ciclos de simples e duplo efeitos, casos de máximo da eficiência exergética.	314
Tabela 7.18: Áreas estimadas dos trocadores de calor dos ciclos de simples e duplo efeitos – casos de máximos da eficiência exergética.	316
Tabela 7.19: Áreas estimadas dos trocadores de calor dos ciclos de simples e duplo efeitos – casos de máximos da eficiência exergética.	317
Tabela A.1: Volumes de van der Waals (<i>R</i>) e áreas superficiais (<i>Q</i>) dos grupos.	337

Tabela A.2: Parâmetros de interação entre os grupos.....	338
Tabela B.1: Diâmetros e comprimentos selecionados para os tubos dos trocadores no ciclo de simples efeito.....	340
Tabela B.2: Diâmetros e comprimentos selecionados para os tubos dos trocadores no ciclo de duplo efeito.....	341
Tabela C.1: Coeficientes da correlação do Me_{disp} (Eq. [7.65], pág. 290).....	343
Tabela C.2: Coeficientes da correlação do K_{TR} (Eq. [7.67], pág. 290).....	343
Tabela D.1: Ciclo de absorção de simples efeito com $H_2O/LiBr$ & torre de resfriamento – caso base.....	346
Tabela D.2: Ciclo de absorção de simples efeito com $H_2O/[EMIM][BF_4]$ & torre de resfriamento – caso base.	347
Tabela D.3: Ciclo de absorção de simples efeito com $H_2O/[EMIM][EtSO_4]$ & torre de resfriamento – caso base.	348
Tabela D.4: Ciclo de absorção de duplo efeito com $H_2O/LiBr$ & torre de resfriamento – caso base.....	349
Tabela D.5: Ciclo de absorção de duplo efeito com $H_2O/[EMIM][BF_4]$ & torre de resfriamento – caso base.	350
Tabela D.6: Ciclo de absorção de duplo efeito com $H_2O/[EMIM][EtSO_4]$ & torre de resfriamento – caso base.	351

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	7
RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS	17
SUMÁRIO.....	21
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL	25
1.1 Análises de sensibilidade	26
1.2 Oportunidades de melhoria	27
1.3 Organização do trabalho	27
CAPÍTULO 2: ANÁLISE EXERGÉTICA: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA... 29	
2.1 Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica	29
2.2 Definição de exergia e parcelas exergéticas	32
2.2.1 <i>Exergias associadas ao calor e ao trabalho</i>	37
2.2.2 <i>Ambiente de referência e estado morto</i>	43
2.2.3 <i>Cálculo das parcelas da exergia específica</i>	44
2.2.3.1 <i>Método de Bejan et al. (1996) – divisão em exergias física e química</i>	44
2.2.3.2 <i>Método de Hinderink et al. (1996) – divisão em exergias de mistura, física e química</i>	46
2.3 Metodologia SPECO – <i>Specific Exergy Costing</i>	54
2.4 Métricas de desempenho termodinâmico	59
2.5 Comentários finais.....	62
Referências.....	62
CAPÍTULO 3: LIQUEFAÇÃO DO GÁS NATURAL – CICLO CASCATA 65	
3.1 Contextualização e justificativas	65
3.2 Objetivos	69
3.3 Descrição do ciclo cascata e informações sobre equipamentos e refrigerantes	69
3.4 Definições para a simulação do ciclo cascata	78
3.5 Trabalho mínimo de liquefação.....	81
3.6 Análise termodinâmica	83
3.6.1 <i>Avaliação do caso base</i>	83
3.6.2 <i>Análise de sensibilidade da razão de expansão na válvula VE4</i>	99
3.6.3 <i>Análises de sensibilidade dos graus de superaquecimento e subresfriamento nos trocadores</i>	100

3.6.4	<i>Análises de sensibilidade das eficiências termodinâmicas dos equipamentos</i>	105
3.6.5	<i>Comparação com resultados nas condições do caso base de Cipolato et al. (2012)</i>	114
3.7	Conclusões	122
	Referências	125
CAPÍTULO 4: OPORTUNIDADES DE MELHORIA – CICLO CASCATA ...		131
4.1	Introdução	131
4.2	Objetivos	131
4.3	Uso de misturas binárias	132
4.3.1	<i>Misturas R290/R600a, R290/R600 e R290/R1270</i>	134
4.3.2	<i>Misturas R290/R601a e R290/R601</i>	141
4.3.3	<i>Discussão adicional dos efeitos provocados pelas misturas</i>	145
4.4	Uso de misturas binárias e configurações alternativas de ciclo	151
4.4.1	<i>Compressão em dois estágios com interesfriamento por rejeição direta de calor</i>	151
4.4.1.1	<i>Compressão multiestágio interesfriada nos subciclos com refrigerantes puros originais: análise preliminar</i>	160
4.4.2	<i>Compressão em dois estágios com interesfriamento por injeção de vapor via tanque flash</i>	163
4.5	Otimização da composição das misturas binárias	170
4.5.1	<i>Configuração convencional</i>	174
4.5.2	<i>Configuração com compressão em dois estágios com interesfriamento por injeção de vapor via tanque flash</i>	177
4.6	Conclusões	181
	Referências	184
CAPÍTULO 5: LIQUEFAÇÃO DO GÁS NATURAL – CICLO APCI C3MR...		187
5.1	Contextualização e justificativas recapituladas	187
5.2	Objetivos	189
5.3	Descrição do ciclo <i>APCI C3MR</i>	189
5.4	Definições para a simulação do ciclo <i>APCI C3MR</i>	192
5.5	Análise termodinâmica	198
5.5.1	<i>Avaliação do caso base com cálculo da exergia específica pela metodologia de Bejan et al. (1996)</i>	198
5.5.2	<i>Análises de sensibilidade das eficiências termodinâmicas dos equipamentos</i>	213
5.5.3	<i>Comparação entre os ciclos <i>APCI C3MR</i> e cascata</i>	215

5.5.4	<i>Avaliação do caso base com cálculo da exergia específica pela metodologia de Hinderink et al. (1996)</i>	219
5.6	Conclusões	223
	Referências.....	225
CAPÍTULO 6: OPORTUNIDADES DE MELHORIA – CICLO APCI C3MR .		227
6.1	Introdução	227
6.2	Objetivos	227
6.3	Substituição do subciclo a propano puro pelo ciclo de absorção com NH ₃ /H ₂ O.....	228
6.3.1	<i>Sistema de refrigeração por absorção de simples efeito com NH₃/H₂O</i>	228
6.3.2	<i>Definições para a simulação do ciclo APCI C3MR modificado</i>	230
6.3.1	<i>Comparação entre os ciclos APCI C3MR original e modificado</i>	233
6.4	Seleção das pressões intermediárias do módulo de compressão multiestágio interesfriada do subciclo a refrigerante misto	242
6.5	Otimização da composição do refrigerante misto	244
6.5.1	<i>Análises de sensibilidade no entorno das composições ótimas</i>	251
6.6	Conclusões	254
	Referências.....	257
CAPÍTULO 7: SISTEMAS DE REFRIGERAÇÃO POR ABSORÇÃO		259
7.1	Contextualização e justificativas	259
7.2	Objetivos	261
7.3	Descrição dos ciclos de absorção	262
7.3.1	<i>Sistema de refrigeração por absorção de simples efeito</i>	262
7.3.2	<i>Sistema de refrigeração por absorção de duplo efeito</i>	266
7.4	Descrição da torre de resfriamento.....	269
7.5	Aplicação de líquidos iônicos como absorventes alternativos em ciclos de absorção com água como refrigerante.....	273
7.6	Cálculo das propriedades termodinâmicas, de transporte e tensão superficial	277
7.6.1	<i>Par de trabalho H₂O/LiBr</i>	277
7.6.2	<i>Pares de trabalho H₂O/LI</i>	279
7.6.3	<i>Água pura</i>	284
7.6.4	<i>Mistura ar & água</i>	285
7.7	Cálculo da parcela química da exergia específica das correntes de H ₂ O/LiBr, H ₂ O/LI e ar & água.....	285
7.8	Dimensionamento preliminar dos equipamentos	286
7.8.1	<i>Trocadores de calor</i>	286

7.8.2	<i>Torre de resfriamento</i>	289
7.9	Definições para a simulação dos ciclos de absorção acoplados à torre de resfriamento	291
7.10	Análise termodinâmica	293
7.10.1	<i>Avaliação dos casos bases</i>	293
7.10.2	<i>Análises de sensibilidade</i>	304
7.10.2.1	<i>Máximos do desempenho termodinâmico</i>	312
7.10.2.2	<i>Risco de cristalização nos sistemas com H₂O/LiBr</i>	317
7.11	Comentários sobre aspectos práticos relevantes relacionados ao uso do [EMIM][EtSO ₄] e do [EMIM][BF ₄].....	320
7.12	Conclusões	321
	Referências.....	323
CAPÍTULO 8: CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		331
8.1	Contribuições?.....	332
8.2	Sugestões para trabalhos futuros	333
REFERÊNCIAS		335
ANEXO A: MODELO UNIFAC MODIFICADO: EQUAÇÃO DA ENTALPIA EM EXCESSO E PARÂMETROS DOS GRUPOS		337
ANEXO B: TROCADORES DE CALOR: DEFINIÇÕES DA ΔT_{ML}, DIÂMETROS E COMPRIMENTOS SELECIONADOS PARA OS TUBOS ...		339
ANEXO C: TORRE DE RESFRIAMENTO: COEFICIENTES DAS CORRELAÇÕES PARA O CÁLCULO DO Me_{disp} E QUEDA DE PRESSÃO ..		343
ANEXO D: TABELAS DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS SISTEMAS DE CICLO DE ABSORÇÃO & TORRE DE RESFRIAMENTO ..		345

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

Nas indústrias, duas das preocupações mais urgentes e sempre constantes estão relacionadas ao uso racional dos recursos energéticos e à redução dos impactos ambientais. Por essa razão, engenheiros têm buscado processos mais eficientes, que consumam menos matérias-primas e combustíveis, implicando menor geração de poluentes. No sentido de diminuir a energia requerida, os processos devem ser avaliados por meio de ferramentas capazes de evidenciar o que pode ser feito para melhorá-los. A Termodinâmica provê os fundamentos para muitas dessas ferramentas, as quais têm sido desenvolvidas e intensivamente usadas ao longo das últimas décadas.

A análise termodinâmica baseada apenas na Primeira Lei é útil para computar as demandas energéticas nas formas de calor e trabalho e associadas às correntes materiais, porém falha em determinar o quão eficientes são as várias operações que compõem um dado sistema. Isso se deve ao fato da análise meramente de Primeira Lei ser incapaz de detectar as reais ineficiências termodinâmicas, apontando apenas as perdas quantitativas devidas a transferências de calor para fora do sistema e que não são utilizadas além das fronteiras. De acordo com Tsatsaronis e Czesla (1999), esses resultados são “enganosos” (ou “incompletos”) por duas razões: (1) a rejeição de calor para o ambiente pode ser inevitável, ditada pela Segunda Lei da Termodinâmica, e (2) as perdas termodinâmicas também são qualitativas e ocorrem, sobretudo, no interior do sistema.

Uma análise termodinâmica completa, portanto, deve englobar a Primeira e a Segunda Leis simultaneamente. Nesse contexto, cinco questões podem ser levantadas durante a fase de aprimoramento do projeto de um sistema (TSATSARONIS, 1999) ou mesmo quando se deseja melhorar um já existente, a saber:

1. Onde ocorrem as ineficiências termodinâmicas do sistema, o quão altas são e quais suas causas?
2. Quais medidas ou projetos alternativos melhorariam a eficiência termodinâmica do sistema?
3. Quão alto é o investimento total requerido e os custos de compra dos equipamentos mais importantes do processo?
4. Quais os custos das ineficiências termodinâmicas?
5. Que medidas melhorariam a efetividade de custo do processo?

O presente trabalho se concentra em responder às duas primeiras perguntas. Para tanto, as *ineficiências* ou *perdas* termodinâmicas nos processos que são objetos de estudo são determinadas via análise exérgica – baseada na Primeira e na Segunda Leis da Termodinâmica. A resposta para a terceira pergunta é obtida por meio de uma análise econômica pura. Já as respostas para a quarta e quinta perguntas advêm da combinação das análises exérgica e econômica, resultando na *análise exergoeconômica*. Recentemente, a combinação das análises exérgica e ambiental ou *de ciclo de vida* deu origem à *análise exergoambiental*. Mais detalhes sobre as análises exergoeconômica e exergoambiental, que estão fora do escopo deste trabalho, podem ser encontrados em Tsatsaronis (2008).

Em vista da discussão acima, a análise exérgica é tida como uma etapa importante na avaliação de processos industriais, pois pode abastecer o engenheiro com opções para reduzir as perdas termodinâmicas (SZARGUT e SAMA, 1995; BEJAN *et al.*, 1996). Adicionalmente, a análise exérgica abre caminho para que o processo original e suas oportunidades de melhoria possam ser examinados também sob as perspectivas econômica e ambiental em conjunção com a termodinâmica.

No presente trabalho, os processos selecionados para estudo são os sistemas de liquefação do gás natural e os sistemas de refrigeração por absorção. Os respectivos contextos e as justificativas das escolhas são apresentados nos capítulos em que cada um dos processos é investigado. Porém, de forma geral:

- Os sistemas de liquefação do gás natural são caracterizados pelo elevado consumo de potência de compressão. A fim de reduzi-lo, a análise exérgica pode ser de grande valia para indicar as ações a serem tomadas visando mitigar as perdas termodinâmicas. Nesse sentido, os ciclos cascata e *APCI C3MR* são examinados;
- Os sistemas de refrigeração por absorção são uma alternativa interessante para a conversão de calor residual – frequentemente disponível em plantas industriais – em utilidade fria. Em vista disso, simulações são realizadas para verificar se há vantagens termodinâmicas na operação de ciclos de absorção com pares de trabalho que ainda não foram amplamente explorados, do tipo água/líquido iônico.

1.1 Análises de sensibilidade

Neste trabalho, um dos meios de investigação usados são as análises de sensibilidade, as quais são empregadas com a finalidade de se avaliar quantitativa e qualitativamente os efeitos de uma determinada variável independente sobre um parâmetro de interesse, geralmente uma métrica de desempenho ou uma variável termodinâmica do processo em questão. Também

conhecidas como análises paramétricas, as análises de sensibilidade servem, nos capítulos seguintes, ao propósito de estabelecer relações simples de causa e consequência.

1.2 Oportunidades de melhoria

Para os ciclos de liquefação do gás natural, as oportunidades de melhoria são baseadas em critérios termodinâmicos e, portanto, objetiva-se que sua implementação resulte em diminuição das irreversibilidades, com consequente aumento da eficiência exergética. Dessa maneira, as análises de ambos os processos de liquefação do gás natural – que, originalmente, são ciclos de refrigeração por compressão acoplados – são efetuadas conforme a seguinte sequência lógica: (1) avaliação inicial de um caso base e (2) investigação posterior de algumas oportunidades de melhoria identificadas. Essa sequência é particularmente adequada à busca por respostas para as perguntas 1 e 2, de Tsatsaronis (1999), citadas anteriormente.

Para os ciclos de refrigeração por absorção, contudo, a mesma sequência lógica não é necessariamente seguida, embora as análises ainda sejam baseadas em critérios termodinâmicos. As investigações desses sistemas – cujo princípio de funcionamento é distinto daquele dos ciclos de refrigeração por compressão – visam à comparação direta entre diferentes misturas refrigerante/absorvente, uma clássica e duas alternativas, para verificar se as duas últimas são competitivas frente à primeira. Os resultados buscados são a diminuição das irreversibilidades e o consequente aumento da eficiência exergética. Entretanto, uma das motivações precípuas também é o *risco* de cristalização existente quando se usa a mistura clássica (cuja *concretização* acarreta efeitos deletérios sobre a operação), a qual não deixa de ser um critério termodinâmico.

Por conseguinte, *a aplicação de critérios termodinâmicos permeia todas as análises do presente trabalho*, representando seu *cerne*.

1.3 Organização do trabalho

O conteúdo do presente trabalho está dividido entre os capítulos da seguinte maneira:

- Capítulo 2: apresenta os fundamentos da análise exergética, com o desenvolvimento das principais equações, descrição dos métodos usados nos cálculos relacionados à exergia e definições das métricas de desempenho termodinâmico;
- Capítulos 3 & 4: fornecem a descrição do ciclo cascata, informações a respeito de refrigerantes e equipamentos comuns, avaliação do caso base, análises de sensibilidade e investigação de algumas oportunidades de otimização;

-
- Capítulos 5 & 6: abordam a descrição do ciclo *APCI C3MR*, avaliação do caso base por diferentes métodos de cálculo da exergia específica, comparação com o ciclo cascata e investigação de algumas oportunidades de otimização;
 - Capítulo 7: contém a descrição dos ciclos de absorção, informações sobre os pares refrigerante/absorvente estudados, equações usadas na modelagem (balanços de massa e energia e propriedades termodinâmicas e de transporte), resultados das simulações e discussão;
 - Capítulo 8: traz as conclusões gerais do trabalho, bem como as contribuições pretendidas e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

ANÁLISE EXERGÉTICA: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica

A Termodinâmica é uma ciência que apresenta princípios com validade universal, os quais são conhecidos como *Leis da Termodinâmica*. Apesar de existirem pelo menos quatro leis termodinâmicas consolidadas (da Lei Zero até a Terceira), a Primeira e a Segunda Leis são de importância particular na análise de processos de interesse das engenharias química e mecânica. Juntamente com a Lei de Conservação da Massa (i.e., o Princípio de Lavoisier), a Primeira e a Segunda Leis da Termodinâmica são largamente usadas como ferramentas para representar e investigar sistemas que envolvem transferências de massa e energia.

A Primeira Lei da Termodinâmica estabelece que a *quantidade* de energia é conservada em qualquer processo ou sistema, de modo que a energia não pode ser gerada ou destruída, mas apenas transformada de uma forma em outra. Em um sistema com reação exotérmica, o calor liberado advém da energia das ligações químicas dos reagentes, as quais são quebradas a fim de gerar os produtos. Em uma operação de bombeamento de líquido, uma bomba consome trabalho elétrico para gerar uma diferença de pressão e impulsionar uma corrente. Em um ciclo Rankine, parte da energia térmica oriunda de uma fonte quente é convertida em potência, enquanto o restante é rejeitado para um sorvedouro frio. Para esses exemplos e muitíssimos outros, balanços de energia conforme a Eq. (2.1), válidos para sistemas abertos e em regime estacionário, podem ser escritos. A convenção de sinais adotada é a de *calor positivo entrando no sistema e trabalho positivo saindo do sistema*.

A despeito da utilidade evidente da Primeira Lei, não se pode distinguir quanto à *qualidade* de diferentes formas de energia por meio dessa ferramenta. Sendo assim, à luz somente da Primeira Lei, 1 kJ de potência elétrica e 1 kJ de água aquecida são termodinamicamente equivalentes. Contudo, o que se observa é que 1 kJ de potência elétrica pode ser *totalmente* convertido em 1 kJ de água quente por meio de um *dispositivo ideal* – na prática, *sem perdas* –, porém o oposto não é verdadeiro, já que a conversão de água quente em potência elétrica é possível, mas restrita. Tal constatação suscita a ideia de que há uma restrição que impede a *reversibilidade* do processo, a qual tem que ver justamente com a Segunda Lei e a *degradação da energia* em processos irreversíveis.

A distinção entre 1 kJ de energia elétrica e 1 kJ de água aquecida não é *quantitativa*, mas sim *qualitativa*. A Segunda Lei da Termodinâmica é a ferramenta adequada para

identificar essa diferença de qualidade e, por conseguinte, incrementar a análise de um processo com o aspecto da degradação da energia, o qual escapa à Primeira Lei. Em outras palavras, a Primeira Lei da Termodinâmica aprova a conversão completa de uma modalidade de energia de baixa qualidade em outra de alta, porém a Segunda Lei determina que tal transformação é possível somente até certo limite. Não coincidentemente, o fato de 1 kJ de energia elétrica apresentar custo econômico superior ao de 1 kJ de água quente reflete a diferença entre os valores termodinâmicos, sugeridos pela Segunda Lei, dessas duas formas de energia.

$$\sum_{i=1}^{\#entradas} \dot{m}_{ent,i} \left(h_{ent,i} + \frac{1}{2} v_{ent,i}^2 + g z_{ent,i} \right) + \sum_{i=1}^{\text{calor}} \dot{Q}_i = \sum_{i=1}^{\#saídas} \dot{m}_{sai,i} \left(h_{sai,i} + \frac{1}{2} v_{sai,i}^2 + g z_{sai,i} \right) + \sum_{i=1}^{\text{trabalho}} \dot{W}_i \quad (2.1)$$

\dot{m}	Vazão mássica
h	Entalpia específica
v	Velocidade
g	Aceleração da gravidade
z	Altura
\dot{Q}	Taxa de calor
\dot{W}	Potência ou taxa de trabalho
ent	Subscrito para entrada
sai	Subscrito para saída
i	Índice da corrente material ou de energia

Dois enunciados clássicos são usados para definir a Segunda Lei da Termodinâmica, ambos propostos no século 19, determinando que: (1) *calor não pode ser transferido espontaneamente de um corpo a menor temperatura para outro a maior temperatura* (Clausius) e (2) *é impossível construir uma máquina para operar em um ciclo termodinâmico e gerar potência líquida enquanto recebe calor de um único reservatório térmico* (Kelvin-Planck). No enunciado de Kelvin-Planck, em especial, a expressão *único reservatório* enfatiza que a máquina interage termicamente apenas com a fonte quente à medida que realiza o ciclo (BEJAN *et al.*, 1996). Um terceiro enunciado, anterior aos dois já citados e elaborado por Carnot, em 1824, também ilustra a ideia de irreversibilidade, estabelecendo que *calor não pode ser convertido completa e continuamente (i.e., por meio de um ciclo) em trabalho*. Os

três enunciados são equivalentes entre si e apresentam o conceito comum de *destruição da qualidade da energia*.

Assim como a *entalpia* é relevante para a análise de Primeira Lei, a *entropia* o é para a análise de Segunda Lei. Ambas são propriedades de estado independentes do caminho percorrido pelo processo, sendo funções somente dos pontos inicial e final. A definição formulada por Clausius, em 1865, esclarece a relação entre entropia e reversibilidade: *a cada estado da matéria pode ser atribuído um valor da propriedade entropia, de modo que todos os estados designados pelo mesmo valor de entropia podem ser alcançados por meio de um processo reversível adiabático* (KLEIN e NELLIS, 2012).

De modo similar ao balanço de energia, pode-se escrever um balanço de entropia, conforme a Eq. (2.2), para um sistema aberto que se deseja avaliar em regime estacionário. Para levar em conta a degradação da energia, o balanço de entropia inclui um termo de taxa de geração de entropia (\dot{S}_{ger}), o qual serve para indicar que a *qualidade* da energia não é conservada, mas sim destruída. Na Eq. (2.2), é interessante notar que há um termo de transferência de entropia associada ao calor, porém não há um associado à potência. Também na Eq. (2.2), \dot{Q}_i e $T_{s,i}$ são específicas da fronteira por onde a transferência de calor ocorre. A condição $\dot{S}_{ger} > 0$ é sempre verificada em um processo real (i.e., irreversível). As duas outras possibilidades para a taxa de geração de entropia são relativas ao processo reversível ($\dot{S}_{ger} = 0$), que é estritamente teórico, e ao processo infactível ($\dot{S}_{ger} < 0$).

Perdas termodinâmicas que não são evidenciadas por uma análise puramente de Primeira Lei podem ser descobertas por meio de uma análise de Segunda Lei. Nesse sentido, um exemplo clássico é o da válvula de Joule-Thomson funcionando adiabaticamente (i.e., executando uma operação de estrangulamento). A Primeira Lei sugere que a válvula opera sem ineficiências, ao passo que se sabe que há um potencial de trabalho perdido durante a expansão (BEJAN *et al.*, 1996), o qual é denotado pela geração de entropia, quantificada por meio da Eq. (2.2). A princípio, levando em conta apenas o ganho termodinâmico e desprezando o aspecto econômico, esse potencial poderia ser efetivamente aproveitado por meio de um aparato adequado, tal como uma turbina.

$$\sum_{i=1}^{\#entradas} \dot{m}_{ent,i} s_{ent,i} + \sum_{i=1}^{calor} \frac{\dot{Q}_i}{T_{s,i}} + \dot{S}_{ger} = \sum_{i=1}^{\#saídas} \dot{m}_{sai,i} s_{sai,i} \quad (2.2)$$

s | Entropia específica

T_s	Temperatura instantânea
\dot{S}_{ger}	Taxa de entropia gerada

Outro caso clássico em que a análise unicamente de Primeira Lei pode fornecer resultados incompletos é o da planta de potência a vapor, ao revelar que o condensador é o principal responsável pela eventual baixa eficiência térmica, quando o gerador de vapor, cuja fonte de calor é a combustão, é, de fato, a fonte de irreversibilidades mais importante, contribuindo de modo mais pronunciado para reduzir o desempenho termodinâmico (BEJAN *et al.*, 1996). Dessa forma, visando avaliar processos por intermédio de uma ferramenta termodinamicamente abrangente, que combine a Primeira e a Segunda Leis da Termodinâmica, surge a definição de *exergia*.

2.2 Definição de exergia e parcelas exergéticas

A exergia pode ser definida como o *máximo trabalho teórico* obtenível a partir de um sistema que é trazido do seu estado atual até o estado de equilíbrio com um *ambiente de referência* por meio de processos reversíveis. Quando esse equilíbrio é atingido, todos os potenciais de obtenção de trabalho útil são esgotados, uma vez que se tornam nulas as forças motrizes devidas principalmente a gradientes de temperatura, pressão e potencial químico. Dessa forma, a exergia provê um critério consistente para a avaliação termodinâmica de sistemas, pois todas as formas de energia podem ser medidas em uma única base, que é a *disponibilidade* para gerar trabalho útil. Para tanto, a exergia tem suporte na Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica, considerando, simultaneamente, a quantidade e a qualidade da energia.

O esquema da Figura 2.1 ilustra a transição de uma corrente do seu estado atual até o estado de *equilíbrio termo-mecânico* com o ambiente de referência ao passar por um volume de controle em estado estacionário (i.e., sem variações temporais das propriedades). Interações de transferência de calor acontecem somente com o ambiente de referência circundante, implicando que a temperatura instantânea sobre toda a superfície do volume de controle pode ser considerada uniforme e igual a T_0 , de acordo com o indicado. Sendo assim, aplicando os balanços de energia e entropia das Eqs. (2.1) e (2.2) ao volume de controle genérico da Figura 2.1, com apenas uma corrente material de entrada, uma de saída, uma taxa de calor e uma de trabalho, obtêm-se as Eqs. (2.3) e (2.4).

O termo comum às Eqs. (2.3) e (2.4) é a taxa de calor, que pode ser isolada na Eq. (2.3) e substituída na Eq. (2.4), resultando, após rearranjo, na Eq. (2.5), a qual expressa o

trabalho por unidade de massa que pode ser gerado por meio do processo ocorrendo segundo o esquema da Figura 2.1. Sabe-se que o trabalho máximo que pode ser extraído de uma corrente é verificado na situação em que não há *irreversibilidades*, correspondendo a $\dot{S}_{ger} = 0$ na Eq. (2.5). Conseqüentemente, admitindo que, nas condições do ambiente de referência, a corrente esteja em repouso e no zero do eixo vertical (i.e., $v_0 = 0$ e $z_0 = 0$), reduz-se a Eq. (2.5) à (2.6).

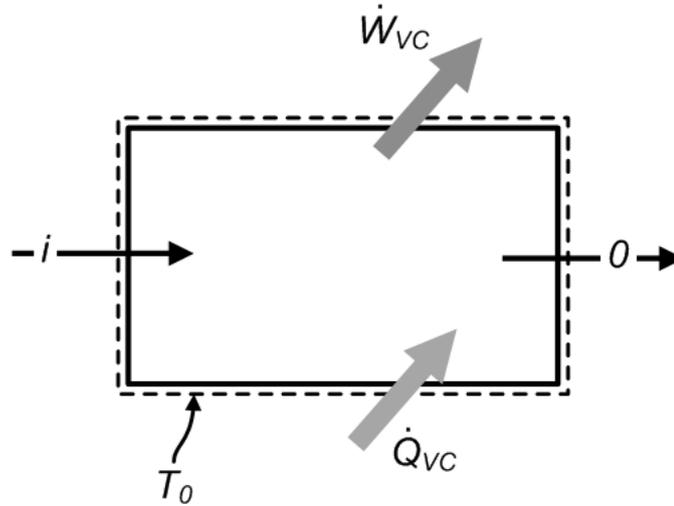


Figura 2.1: Volume de controle para trazer uma corrente de seu estado atual até o estado de *equilíbrio termo-mecânico* com o ambiente de referência.

Fonte: baseada em Bejan *et al.* (1996).

$$\dot{m} \left(h_i + \frac{1}{2} v_i^2 + g z_i \right) + \dot{Q}_{VC} = \dot{m} \left(h_0 + \frac{1}{2} v_0^2 + g z_0 \right) + \dot{W}_{VC} \quad (2.3)$$

$$\dot{m} s_i + \frac{\dot{Q}_{VC}}{T_0} + \dot{S}_{ger} = \dot{m} s_0 \quad (2.4)$$

$$\frac{\dot{W}_{VC}}{\dot{m}} = \left[(h_i - h_0) - T_0 (s_i - s_0) + \frac{1}{2} (v_i^2 - v_0^2) + g (z_i - z_0) \right] - T_0 \dot{S}_{ger} \quad (2.5)$$

$$\Rightarrow \frac{\dot{W}_{VC,max}}{\dot{m}} = \left[(h_i - h_0) - T_0 (s_i - s_0) + \frac{1}{2} v_i^2 + g z_i \right] \quad (2.6)$$

Tendo em conta que a exergia é exatamente o trabalho máximo que pode ser obtido ao trazer uma corrente de sua condição atual até o equilíbrio com o ambiente de referência, a Eq. (2.6) expressa a exergia, porém apenas a parte devida aos gradientes de temperatura, pressão, velocidade e energia potencial, os quais são exauridos no processo da Figura 2.1. Em particular, os diversos termos presentes no lado direito da Eq. (2.6) correspondem a diferentes

parcelas da *exergia específica* relativa a uma corrente escoando, a saber, *exergia física*, *exergia cinética* e *exergia potencial*, definidas nas Eqs. (2.7) a (2.9).

$$ex_i^{fis} = (h_i - h_0) - T_0(s_i - s_0) \quad (2.7)$$

$$ex_i^{cin} = v_i^2 / 2 \quad (2.8)$$

$$ex_i^{pot} = gz_i \quad (2.9)$$

<i>ex</i>	Exergia específica
<i>fis</i>	Sobrescrito para física
<i>cin</i>	Sobrescrito para cinética
<i>pot</i>	Sobrescrito para potencial
<i>0</i>	Subscrito para ambiente de referência

As parcelas exergéticas expressas nas Eqs. (2.7) a (2.9) respondem somente pela primeira etapa da extração do trabalho máximo a partir de uma corrente material, já que nem todo o potencial de geração de trabalho útil foi consumido. Mesmo nas condições de temperatura, pressão, velocidade e energia potencial do ambiente de referência, ainda há um gradiente de potencial químico provocado por diferenças de concentração. Para convertê-lo em trabalho, um esquema similar ao da Figura 2.1, porém já partindo de T_0 , P_0 , v_0 e z_0 , pode ser usado, conforme a Figura 2.2. A fim de facilitar a dedução, assume-se que a corrente que alimenta o volume de controle da Figura 2.2 se encontra na fase gasosa e é formada por um componente presente no ambiente de referência.

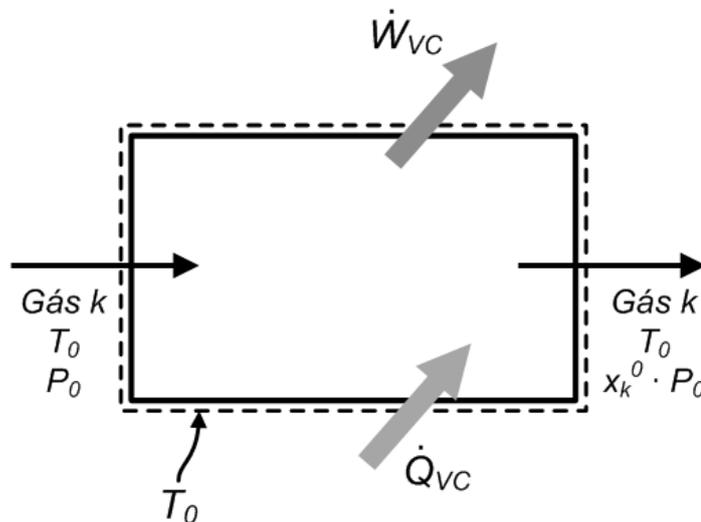


Figura 2.2: Volume de controle para trazer uma corrente (gás puro) de seu estado atual até o estado de *equilíbrio total* com o ambiente de referência.

Fonte: baseada em Bejan *et al.* (1996).

O processo acontecendo no volume de controle da Figura 2.2 é *isotérmico* e traz um gás *puro* da espécie k de P_0 até sua pressão parcial no ambiente de referência, dada pelo produto $x_k^0 \cdot P_0$, em que x_k^0 é a fração molar do gás k no referido ambiente. De forma análoga ao que foi feito para o volume de controle da Figura 2.1, os balanços de energia e entropia das Eqs. (2.1) e (2.2) são aplicados ao volume de controle da Figura 2.2, resultando nas Eqs. (2.10) e (2.11). Em seguida, a eliminação da taxa de calor entre as Eqs. (2.10) e (2.11) produz, após rearranjo para isolar \dot{W}_{VC}/\dot{m} , a Eq. (2.12), na qual são enfatizadas as diferenças Δh e Δs .

$$\dot{m} \cdot h(T_0, P_0) + \dot{Q}_{VC} = \dot{m} \cdot h(T_0, x_k^0 \cdot P_0) + \dot{W}_{VC} \quad (2.10)$$

$$\dot{m} \cdot s(T_0, P_0) + \frac{\dot{Q}_{VC}}{T_0} + \dot{S}_{ger} = \dot{m} \cdot s(T_0, x_k^0 \cdot P_0) \quad (2.11)$$

$$\frac{\dot{W}_{VC}}{\dot{m}} = \underbrace{[h(T_0, P_0) - h(T_0, x_k^0 \cdot P_0)]}_{\Delta h} - T_0 \underbrace{[s(T_0, P_0) - s(T_0, x_k^0 \cdot P_0)]}_{\Delta s} - T_0 \dot{S}_{ger} \quad (2.12)$$

As diferenças Δh e Δs podem ser computadas por meio das Eqs. (2.13) e (2.14) (POLING *et al.*, 2000; KLEIN e NELLIS, 2012). Relembrando que o processo na Figura 2.2 é isotérmico, as integrais da temperatura nas Eqs. (2.13) e (2.14) são nulas e as temperaturas nas integrais da pressão são iguais a T_0 . Ademais, considerando que a corrente gasosa pode ser modelada como *gás ideal* – de acordo com a Eq. (2.15) –, as Eqs. (2.13) e (2.14) são reduzidas, depois de manipulações algébricas, às Eqs. (2.16) e (2.17). Essa premissa é de importância essencial na dedução desenvolvida nesta seção, sendo justificada por condições de temperatura e pressão moderadas adotadas para o ambiente de referência (T_0 e P_0), acarretando que o comportamento do gás pode ser aproximado pelo ideal.

$$\Delta h = \int_{T_{ent}}^{T_{sai}} c_p dT + \int_{P_{ent}}^{P_{sai}} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (2.13)$$

$$\Delta s = \int_{T_{ent}}^{T_{sai}} \frac{c_p}{T} dT - \int_{P_{ent}}^{P_{sai}} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP \quad (2.14)$$

$$Pv = RT \quad \underline{\text{Gás ideal}} \quad (2.15)$$

$$\Rightarrow \Delta h = 0 \quad (2.16)$$

$$\Rightarrow \Delta s = -R \cdot \ln(x_k^0) \quad (2.17)$$

Da Eq. (2.12), substituindo as Eqs. (2.16) e (2.17) e recordando que \dot{S}_{ger} deve ser nula a fim de se obter o trabalho máximo na expansão da Figura 2.2, obtém-se a Eq. (2.18), a qual expressa a *exergia química*, que corresponde ao máximo trabalho que pode ser extraído na segunda etapa, quando a diferença de pressões parciais entre a corrente e o ambiente de referência é vencida. Finalmente, não existem mais forças motrizes que possam induzir a geração de trabalho útil. Por ser função apenas da composição do gás da espécie k , os valores da $\bar{e}x_k^{qui}$, denominada *exergia química padrão*, são tabelados para diversas substâncias presentes em um ambiente de referência considerado.

$$\bar{e}x_k^{qui} = -RT_0 \ln(x_k^0) \quad (2.18)$$

c_p		Calor específico isobárico
v		Volume específico
T		Temperatura absoluta
P		Pressão absoluta
R		Constante dos gases específica
x		Fração molar
qui		Sobrescrito para química
k		Índice identificador da espécie

A Eq. (2.18) é válida para uma única espécie gasosa pura. Para uma corrente gasosa multicomponente, diversos volumes de controle idênticos ao da Figura 2.2 podem ser usados para trazer cada um dos vários componentes de $x_k \cdot P_0$ até $x_k^0 \cdot P_0$, aplicando a Eq. (2.18) para quantificar os trabalhos máximos obteníveis nessas transições. Por conseguinte, realizando a soma ponderada das exergias químicas dos componentes por suas respectivas frações e reconhecendo $\bar{e}x_k^{qui}$ na equação resultante, a exergia química para uma corrente multicomponente pode ser calculada por meio da Eq. (2.19). Novamente, é importante ressaltar a premissa de gás ideal assumida na dedução, determinante da forma do termo de *destruição de exergia devida à mistura*, o qual é destacado na Eq. (2.19).

$$ex_i^{qui} = -RT_0 \sum_{k=1}^n x_k \ln\left(\frac{x_k^0}{x_k}\right) = \underbrace{\sum_{k=1}^n x_k \bar{e}x_k^{qui}}_{\substack{\text{Exergias químicas} \\ \text{das espécies puras} \\ \text{(REACIONAL)}}} + \underbrace{RT_0 \sum_{k=1}^n x_k \ln(x_k)}_{\substack{\text{Destruição de exergia} \\ \text{devida à mistura} \\ \text{(NÃO-REACIONAL)}}} \quad (2.19)$$

As frações e exergias químicas padrão são dadas em base molar nas tabelas das referências clássicas, tais como Ahrendts (1980), Kameyama *et al.* (1982) e Szargut *et al.* (1988), com destaque de uso mais frequente dessa última. Adicionalmente, os volumes de controle simplificados das Figuras 2.1 e 2.2 são constituídos por diversos dispositivos ideais (caixa de van't Hoff, membranas semipermeáveis e outros) em Kotas (1985), o que pode tornar a abordagem adotada por esse autor mais interessante do que a usada aqui. Contudo, em Bejan *et al.* (1996), a dedução da Eq. (2.19) a partir das Eqs. (2.13) a (2.17) é deixada como exercício.

De acordo com Oliveira Jr. (2013), a proporção qualitativa entre as parcelas exergéticas que formam a exergia específica é aproximadamente igual à mostrada na Figura 2.3, de modo que as parcelas potencial e cinética, por apresentarem valores menores, são geralmente negligenciadas frente às parcelas física e química. Portanto, para fins práticos (desprezando efeitos nucleares, magnéticos, elétricos e de tensão superficial), as exergias específicas das correntes em um sistema podem ser computadas conforme a Eq. (2.20), a qual remete às Eqs. (2.7) e (2.19). Sendo assim, uma vez definidos o ambiente de referência e o método de cálculo das propriedades termodinâmicas requeridas, pode-se determinar a exergia específica de qualquer corrente material devidamente especificada.

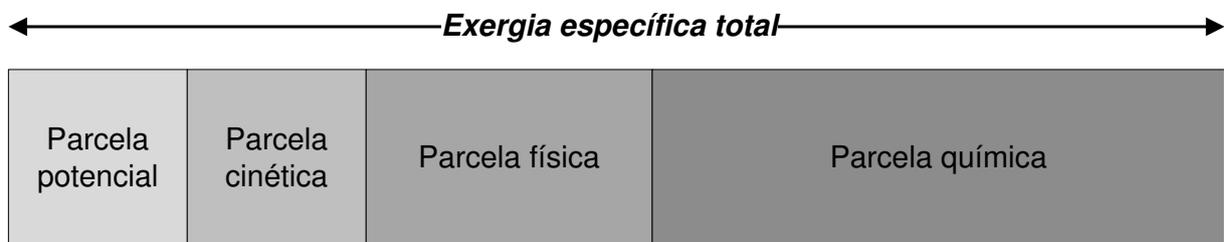


Figura 2.3: Proporção qualitativa entre as parcelas da exergia específica de uma corrente.

Fonte: adaptada de Oliveira Jr. (2013).

$$ex_i = ex_i^{fis} + ex_i^{qui} \quad (2.20)$$

2.2.1 Exergias associadas ao calor e ao trabalho

Até este ponto, apenas a exergia associada a uma corrente material foi discutida. Para completar o desenvolvimento, as exergias associadas às transferências de calor e trabalho também devem ser determinadas. No caso da transferência de calor, a Figura 2.4 (a) apresenta o esquema da extração do trabalho máximo por meio de um ciclo de Carnot, o qual é internamente reversível, operando entre dois reservatórios térmicos: uma fonte a T_s e um sorvedouro a T_0 , com $T_s > T_0$. A aplicação das Eqs. (2.1) e (2.2) ao esquema da Figura 2.4 (a)

conduz à Eq. (2.21), cujos termos correspondem às áreas hachuradas no diagrama $T-s$ qualitativo da Figura 2.4 (b). De outra forma, porém equivalente à Eq. (2.21) (dado que $d\dot{Q} = Tds$ e, para a máquina, $COP_{Carnot} = \dot{W}/\dot{Q}$), a Eq. (2.22) expressa a taxa de exergia associada à transferência de calor, $\dot{E}x^Q$, em função de \dot{Q} , T_s e T_0 .

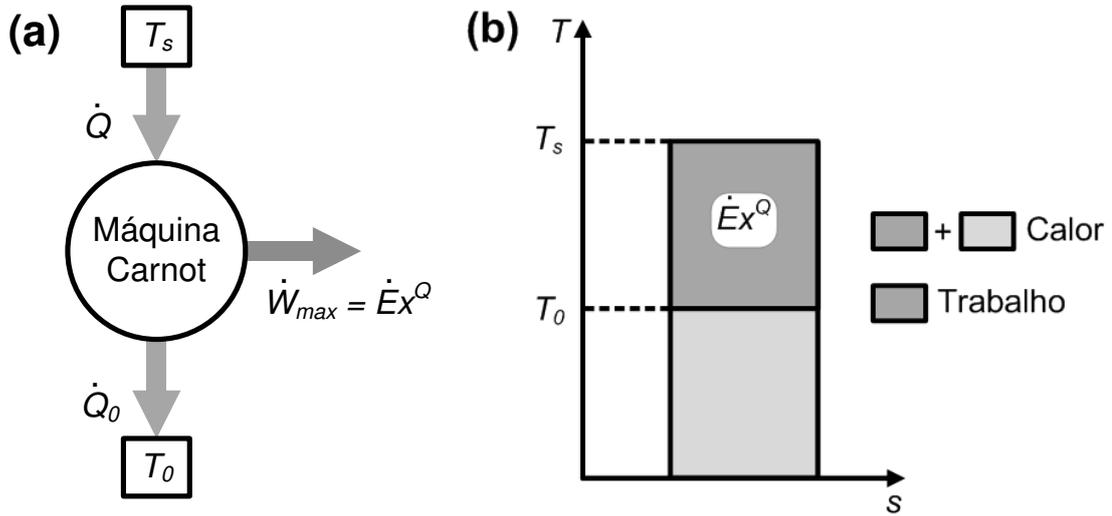


Figura 2.4: (a) Ciclo de Carnot para extrair o trabalho máximo de uma transferência de calor a $T_s > T_0$ e (b) diagrama $T-s$.

Fonte: adaptada de Kotas (1985).

$$\dot{W}_{max} = \dot{E}x^Q = T_s \Delta s - T_0 \Delta s \quad (2.21)$$

$$\dot{E}x^Q = \dot{Q} \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_s}\right) \quad (2.22)$$

Ainda em relação à transferência de calor, porém na situação oposta à da Figura 2.4, caracterizada por $T_s < T_0$, pode-se usar o esquema mostrado na Figura 2.5 (a), similar ao da Figura 2.4 (a), para obter o trabalho máximo. A desigualdade $T_s < T_0$ merece ser destacada, já que define o sentido espontâneo da transferência de calor, com o ambiente de referência servindo de fonte. Em especial, para uma taxa de calor disponível a uma temperatura inferior a T_0 , o máximo trabalho gerado pode ser interpretado como o mínimo trabalho requerido para manter a refrigeração do sistema que cede \dot{Q} a T_s (KOTAS, 1985). Tendo em vista essa interpretação, as áreas hachuradas no diagrama $T-s$ qualitativo da Figura 2.5 (b) mostram que o trabalho mínimo, ou a exergia devida à taxa de calor, aumenta de $\dot{E}x_1^Q$ para $\dot{E}x_2^Q$ quando a temperatura do meio refrigerado diminui de T_{s1} para T_{s2} .

O fator envolvendo o quociente de temperaturas na Eq. (2.22) é denominado fator de Carnot ou temperatura exergética adimensional, θ , ver Eq. (2.23). Facilmente se verifica que o

fator de Carnot é positivo quando $T_s > T_0$ e negativo quando $T_s < T_0$. Dessa forma, as transferências de calor e exergia apresentam sentidos opostos quando $\theta < 0$; logo, a temperaturas subambientais, um sistema diminui sua energia ao liberar calor, porém aumenta sua exergia, e vice-versa. Essa ideia é ilustrada nas Figuras 2.6 (a) a (d), que mostram exemplos de transferências de calor e exergia em trocadores nos quais ambas as correntes estão a $T_s > T_0$ ou $T_s < T_0$, sem queda de pressão. As setas grossas nessas figuras indicam apenas os sentidos das transferências. Adotando uma convenção de sinais consistente, a $\dot{E}x^Q$ pode ser computada por meio da Eq. (2.22) nas duas situações de T_s .

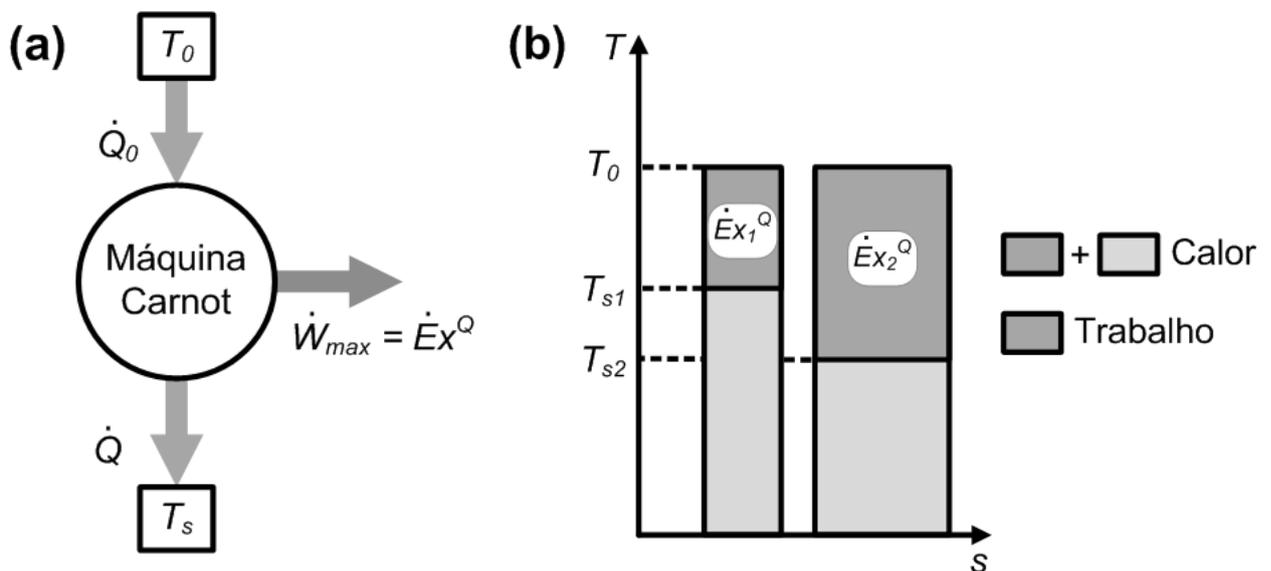


Figura 2.5: (a) Ciclo de Carnot para extrair o trabalho máximo de uma transferência de calor a $T_s < T_0$ e (b) diagrama $T-s$ para duas temperaturas da fonte fria.

Fonte: adaptada de Kotas (1985).

$$\theta = 1 - \frac{T_0}{T_s} \quad (2.23)$$

As Figuras 2.6 (a) e (c) evidenciam o sentido da transferência de calor, que é sempre da corrente quente para a fria, independentemente de seus níveis de temperatura. Esse comportamento é verificado sem exceção e serve de base para o enunciado de Clausius, sendo uma restrição de Segunda Lei. Por outro lado, as Figuras 2.6 (b) e (d) mostram que a exergia pode ser transferida da corrente quente para a fria ou vice-versa, o que é determinado por suas temperaturas em relação a T_0 . Sendo assim, conforme os perfis das Figuras 2.6 (c) e (d), as transferências de calor e exergia têm sentidos contrários, já que ambas as correntes estão a temperaturas subambientais ao longo de toda a troca térmica. Adicionalmente, os perfis de

exergia das correntes nas Figuras 2.6 (b) e (d) não se sobrepõem completamente em razão das irreversibilidades indicadas.

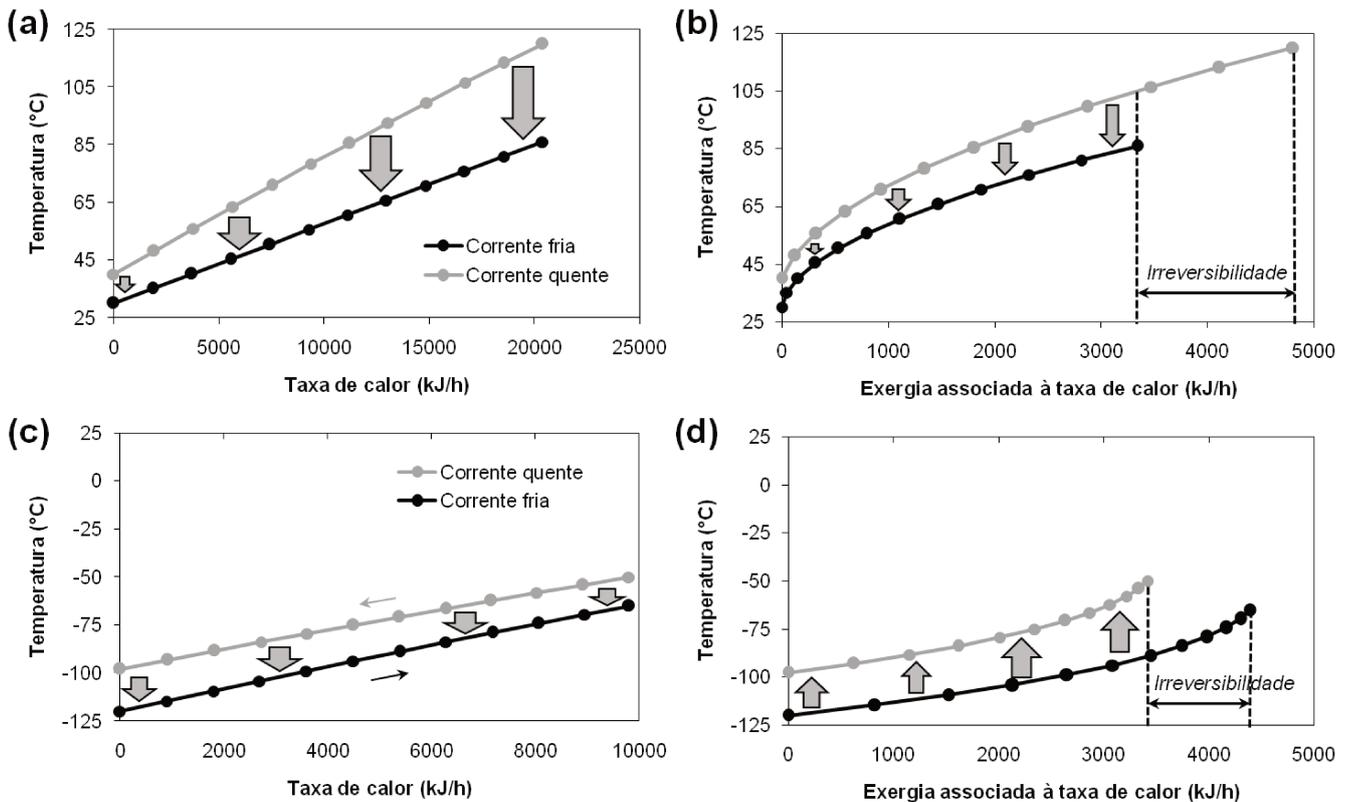


Figura 2.6: Perfis de temperatura em trocadores com ambas as correntes acima de T_0 (a, b) e abaixo de T_0 (c, d) – $T_0 = 25^\circ\text{C}$ (298,15 K).

Fonte: baseada em Marmolejo-Correa (2013).

Os comportamentos do fator de Carnot e da razão $\dot{E}x^Q/|\dot{Q}|$ em função da temperatura do sistema são apresentados nas Figuras 2.7 (a) e (b). Na Figura 2.7 (a), a curva tende assintoticamente ao patamar de *energia ordenada* (i.e., $\theta = 1$) quando o calor está disponível a temperaturas muito altas, o que aumenta seu potencial de geração de trabalho útil. Dado que a taxa de calor apresenta sinal apenas para indicar seu sentido e que sua exergia é tomada como positiva (KOTAS, 1985), a Figura 2.7 (b) mostra o fator de Carnot em valores absolutos, na forma da razão $\dot{E}x^Q/|\dot{Q}|$. Nota-se que T_0 é a temperatura em que θ e $\dot{E}x^Q$ são ambos nulos, de acordo com as Figuras 2.7 (a) e (b). Nota-se também que, indo para a esquerda ou direita a partir de T_0 na Figura 2.7 (b), a exergia aumenta para uma mesma quantidade de calor, porém com taxas de variação diferentes.

Na Figura 2.7 (b), na região em que $T_s > T_0$, a carga térmica se aproxima cada vez mais da exergia térmica (ou exergia do calor) quando $T_s \rightarrow \infty$ (em concordância com a Figura 2.7 [a]), porém ambas não se igualam, significando que o trabalho máximo gerado a partir de

uma fonte a T_s é sempre inferior ao calor suprido, mesmo que se use uma máquina ideal. Na outra região, na qual $T_s < T_0$, a exergia térmica cresce sem limitação quando $T_s \rightarrow 0$ K para uma determinada carga térmica. Nesse caso, para extrair calor de uma fonte a $T_s < T_0$ e rejeitá-lo para um sorvedouro a temperatura mais alta, o trabalho mínimo exigido (igual ao máximo produzido para realizar o oposto) pode ser inferior, igual ou superior ao calor, e uma quantidade de trabalho infinita é demandada caso se assuma que o sistema está no estado hipotético de $T = 0$ K (MARMOLEJO-CORREA, 2013).

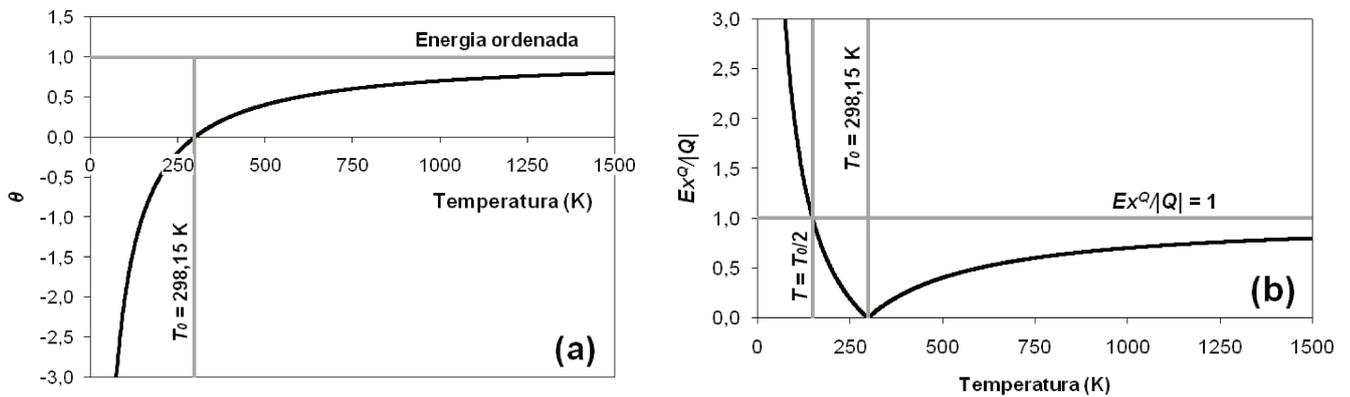


Figura 2.7: Tendências do (a) fator de Carnot e da (b) razão $\dot{E}x^Q/|\dot{Q}|$ em função da temperatura de fronteira do sistema (T_s).

Fonte: baseadas em Kotas (1985) e Gundersen (2009).

O aspecto mais importante revelado na Figura 2.7 (b) está relacionado ao valor termodinâmico do calor nas regiões acima e abaixo de T_0 . Em particular, tendo em vista a maior taxa de variação da razão $\dot{E}x^Q/|\dot{Q}|$ a temperaturas subambientais, de dois sistemas que transferem calor na mesma quantidade e cujas temperaturas equidistam de T_0 (por exemplo, 0 e 50 °C, distantes 25 °C para menos e mais de $T_0 = 25$ °C), o que disponibiliza a maior exergia térmica é aquele situado abaixo de T_0 . Essa tendência é ainda mais acentuada para temperaturas mais negativas, a ponto de o calor a temperaturas inferiores a $T_0/2$ apresentar valor termodinâmico superior ao do trabalho puro, haja vista que $\dot{E}x^Q/|\dot{Q}| > 1$. Logo, a exergia pode ser uma ferramenta de grande utilidade na análise de processos a baixas temperaturas, nas quais a $\dot{E}x^Q$ exibe um comportamento especial.

Diferentemente do calor, o trabalho é um tipo de energia ordenada, sendo diretamente equivalente à sua exergia, o que também é constatado para as energias cinética e potencial – ver Eqs. (2.8) e (2.9). Obviamente, o trabalho máximo que pode ser obtido de uma quantidade de potência por meio do uso de um dispositivo ideal é a própria quantidade de potência, resultando na Eq. (2.24). Teoricamente, por poderem ser convertidos em trabalho sem perdas,

o trabalho em si e as energias cinética e potencial são modalidades energéticas comumente denominadas *exergias puras*.

$$\dot{E}x^W = \dot{W} \quad (2.24)$$

Similarmente à massa, entalpia e entropia, a exergia é uma propriedade para a qual pode ser escrito um balanço semelhante aos das Eqs. (2.1) e (2.2), conforme a Eq. (2.25), válida para um volume de controle em estado estacionário. Todas as parcelas exergéticas discutidas previamente estão presentes na Eq. (2.25) – ver Eqs. (2.20), (2.22) e (2.24) –, que também inclui um termo da taxa de exergia destruída, $\dot{E}x_{dest}$, provocada por irreversibilidades. Essa destruição representa perdas termodinâmicas e pode ser quantificada por meio da Eq. (2.25), a qual é empregada sistematicamente a fim de avaliar os sistemas estudados neste trabalho.

Se apenas a parcela física da exergia específica for considerada, a substituição das Eqs. (2.7), (2.1) e (2.2) na Eq. (2.25) leva, após rearranjos adequados, à Eq. (2.26), a qual é conhecida como *teorema de Gouy-Stodola*, em homenagem aos dois termodinamicistas que primeiramente destacaram sua importância (BEJAN, 2006). Em maior nível de detalhes, Moran (1982), Kotas (1985) e Bejan (2006) apresentaram deduções da Eq. (2.26) por meio de esquemas sofisticados. Em especial, o teorema de Gouy-Stodola já tinha ficado aparente no desenvolvimento da expressão da parcela física da exergia específica, dado que a diferença entre as Eqs. (2.5) e (2.6) resulta em $\dot{W}_{VC,max} - \dot{W}_{VC} = T_0 \dot{S}_{ger}$.

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\#entradas} \dot{m}_{ent,i} ex_{ent,i} + \sum_{i=1}^{calor} \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_0}{T_{s,i}}\right) \\ = \sum_{i=1}^{\#saídas} \dot{m}_{sai,i} ex_{sai,i} + \sum_{i=1}^{trabalho} \dot{W}_i + \dot{E}x_{dest} \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\dot{E}x_{dest} = T_0 \dot{S}_{ger} \quad (2.26)$$

Tendo em vista que a parcela química da exergia específica não participa do desenvolvimento que conduz à Eq. (2.26), convém enfatizar que o teorema de Gouy-Stodola quantifica somente a *destruição da disponibilidade termo-mecânica* (MORAN, 1982), equivalente ao trabalho induzido por gradientes de T e P que é perdido na forma de

irreversibilidades. Não se leva em conta, portanto, o gradiente de potencial químico. Nesse sentido, Kotas (1985) esclareceu que as Eqs. (2.25) e (2.26) não são independentes entre si e que a Eq. (2.25), em lugar da (2.26), pode ser mais conveniente para processos químicos (com reação ou mudança de concentração) ou com troca de massa com o ambiente, ambas situações em que a parcela química da exergia é relevante.

2.2.2 *Ambiente de referência e estado morto*

Até aqui, as expressões para as parcelas exergéticas associadas às diferentes formas de energia em um sistema foram deduzidas. Dois conceitos recorrentes foram usados nessas deduções, porém sem terem sido estabelecidos, a princípio, de forma explícita: o *ambiente de referência* e o *estado morto*. Ambos foram aplicados intuitivamente, sem tantos prejuízos para as deduções; entretanto, já que se trata de dois entes relevantes na análise exergética, é importante defini-los claramente, na maneira como são empregados no presente trabalho.

Conforme o próprio nome sugere, o ambiente de referência, muitas vezes chamado apenas de ambiente, é o meio definido como referência para o cálculo da exergia. Suas características principais são o grande tamanho (reservatório termodinâmico) e a uniformidade espacial de temperatura, pressão, potencial químico e demais variáveis que possam induzir a geração de trabalho por meio de interações entre suas partes (KOTAS, 1985). Logo, admite-se que o ambiente de referência se encontra em *perfeito estado de equilíbrio termodinâmico* e é *isento de irreversibilidades*, as quais estão todas localizadas no sistema e em suas *vizinhanças imediatas*. De acordo com Bejan *et al.* (1996), diferentemente do ambiente de referência, as propriedades nas vizinhanças imediatas podem variar devido a interações com o sistema.

Uma vez que ambientes reais dificilmente apresentam as características mencionadas, o conceito de ambiente de referência é *teórico*. Contudo, na *prática*, premissas são assumidas a fim de se obter ambientes de referência que sejam tão representativos quanto possível em relação à atmosfera, hidrosfera e litosfera locais, i.e., ao ambiente natural onde se encontra o sistema que se quer avaliar. Por esse motivo, diversos modelos úteis de ambiente foram desenvolvidos (AHRENDTS, 1980; KAMEYAMA *et al.*, 1982; SZARGUT *et al.*, 1988; entre outros) considerando diferentes temperaturas, pressões e, especialmente, concentrações dos componentes comuns, os quais podem estar presentes em um modelo, mas não em outro, ou em formas e concentrações distintas. Em todas as análises do presente trabalho, adotou-se o ambiente de referência proposto por Szargut *et al.* (1988), a $T_0 = 25 \text{ °C}$ (298,15 K) e $P_0 = 101,325 \text{ kPa}$, em razão de seu uso consolidado e sua completude em número de

substâncias tabeladas. Para uma discussão mais aprofundada a respeito da escolha do ambiente de referência, recomenda-se a consulta a Gallo e Milanez (1990).

Nas deduções desenvolvidas na seção 2.2, a exergia específica de uma corrente foi obtida em duas etapas. Na primeira, esgota-se o potencial de geração de trabalho devido principalmente a diferenças de temperatura e pressão, trazendo o sistema até o *equilíbrio termo-mecânico* com o ambiente de referência a T_0 e P_0 . Nessa condição, diz-se que o sistema atingiu o *estado morto restrito* (BEJAN *et al.*, 1996) ou *estado ambiental* (KOTAS, 1985) e apenas o gradiente de potencial químico ainda não foi exaurido. Na segunda e última etapa, o potencial de trabalho remanescente é consumido e o sistema alcança o *estado morto absoluto* (BEJAN *et al.*, 1996) ou simplesmente *estado morto* (KOTAS, 1985), no qual todas as substâncias do sistema estão também *em equilíbrio químico* com o ambiente de referência. Por fim, não há mais possibilidades de geração de trabalho útil, já que o sistema se encontra em equilíbrio total com o ambiente, i.e., não há mais forças motrizes a serem exauridas.

2.2.3 Cálculo das parcelas da exergia específica

2.2.3.1 Método de Bejan *et al.* (1996) – divisão em exergias física e química

Embora o método descrito no presente subitem não tenha sido originalmente proposto por Bejan *et al.* (1996), decidiu-se usar essa referência para designá-lo em razão da simplicidade com a qual os autores o trataram. À parte disso, várias referências abordaram tal método e forneceram detalhes adicionais, tais como Kotas (1985), Szargut *et al.* (1988) e Oliveira Jr. (2013). Em suma, a característica marcante do método de Bejan *et al.* (1996) é a divisão da exergia específica total em duas parcelas principais, a saber, a *física* e a *química*, de forma similar ao desenvolvimento apresentado na seção 2.2.

A Figura 2.8 apresenta o esquema das parcelas da exergia específica de uma corrente segundo o método de Bejan *et al.* (1996), com referências às expressões obtidas na seção 2.2. Conforme já mencionado, as exergias cinética e potencial podem ser consideradas desprezíveis em comparação às demais (OLIVEIRA JR., 2013), ver Figura 2.3. Sendo assim, de acordo com a Figura 2.8, as duas parcelas cujos valores são significativos, i.e., a física e a química, podem ser divididas em componentes *térmica e mecânica* e componentes *reacional e não-reacional*, respectivamente. Segundo Tsatsaronis (2007), essas parcelas adicionais podem ser úteis na definição coerente de eficiências exergéticas e na melhoria das abordagens de custo exergético.

A exergia física no método de Bejan *et al.* (1996) é também denominada exergia termo-mecânica e suas componentes *térmica e mecânica* são devidas aos gradientes de

temperatura e pressão tomados individualmente. A Figura 2.9 ilustra essas componentes em um diagrama $ex^{fis}-h$ qualitativo, e as Eqs. (2.27) e (2.28) são usadas para determinar seus valores. Vale ressaltar que a decomposição da exergia física em exergias térmica e mecânica conforme as Eqs. (2.27) e (2.28) não é única – o primeiro deslocamento a partir de (T, P) também pode ser ao longo da isoterma a T até (T, P_0) – e, portanto, não apresenta significado intrínseco. Contudo, essa decomposição facilita o entendimento das transformações entre exergia térmica, exergia mecânica e trabalho, sendo de importância particular para processos ocorrendo abaixo da temperatura ambiental ou cruzando-a (GUNDERSEN, 2009; MARMOLEJO-CORREA, 2013).

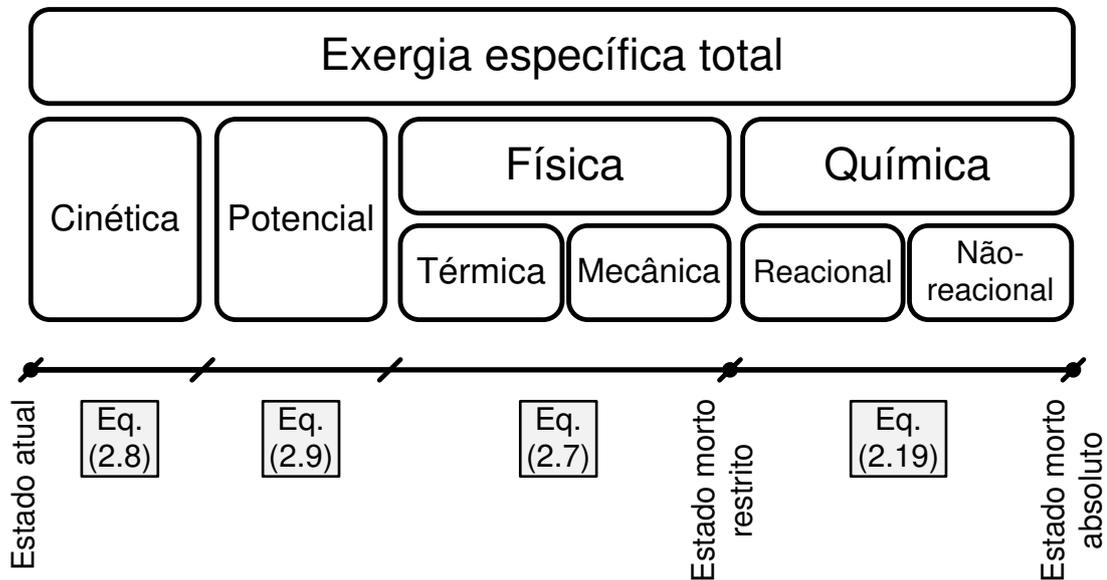


Figura 2.8: Parcelas da exergia específica de uma corrente segundo o método de Bejan *et al.* (1996).

Diferentemente da exergia física, pode-se afirmar que a decomposição da exergia química em componentes *reacional* e *não-reacional* tem um significado intrínseco sob a perspectiva termodinâmica. A componente reacional, computada pelo primeiro termo no lado direito da Eq. (2.19), é relevante apenas na presença de reação química, quando os reagentes são convertidos em produtos (i.e., as espécies químicas presentes no meio mudam). Por outro lado, a componente *não-reacional*, também denominada *composicional*, não está necessariamente atrelada à ocorrência de reação química e pode ser significativa caso a composição varie, equivalendo ao segundo termo no lado direito da Eq. (2.9).

$$ex_i^{ter} = [h(T, P) - h(T_0, P)] - T_0[s(T, P) - s(T_0, P)] \quad (2.27)$$

$$ex_i^{mec} = [h(T_0, P) - h(T_0, P_0)] - T_0[s(T_0, P) - s(T_0, P_0)] \quad (2.28)$$

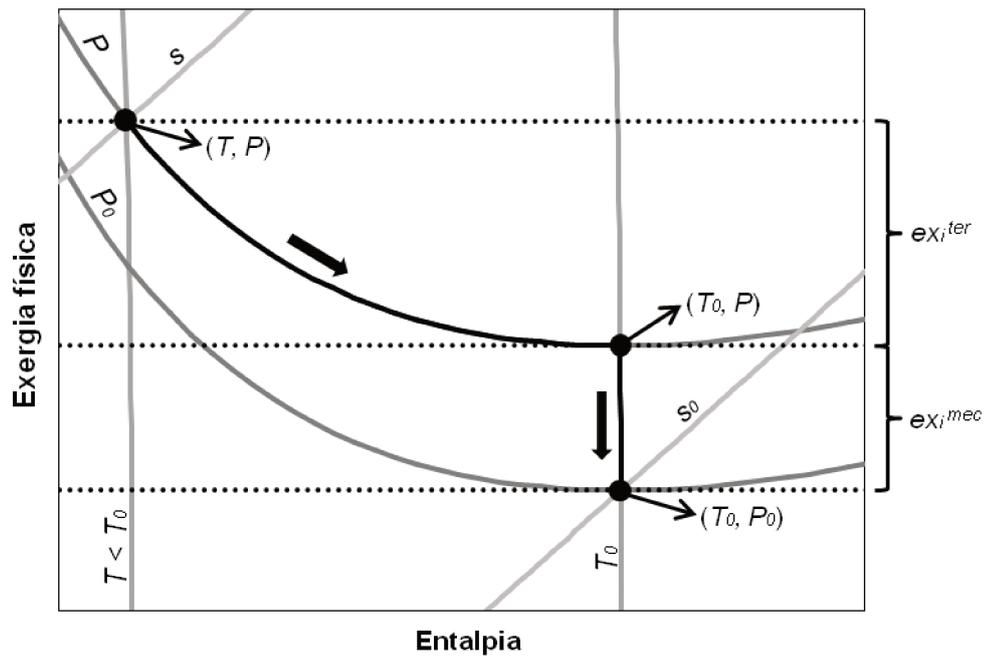


Figura 2.9: Diagrama $ex^{fis}-h$ ilustrando as componentes térmica (ex_i^{ter}) e mecânica (ex_i^{mec}).
Fonte: baseada em Marmolejo-Correa (2013).

2.2.3.2 Método de Hinderink *et al.* (1996) – divisão em exergias de mistura, física e química

O método de Hinderink *et al.* (1996) divide a exergia específica total em três parcelas principais, a saber, *de mistura, física e química*, de acordo com a Eq. (2.29). Apesar dos mesmos nomes que as parcelas do método de Bejan *et al.* (1996), as duas últimas são determinadas de diferentes formas em ambos os métodos. O esquema de cálculo proposto por Hinderink *et al.* (1996) é apresentado na Figura 2.10 com referências às equações usadas para quantificar cada parcela, as quais são discutidas ao longo do presente subitem. Mais informações sobre as várias etapas desse esquema podem ser encontradas no próprio Hinderink *et al.* (1996).

$$ex_i = ex_i^{mis} + ex_i^{fis} + ex_i^{qui} \quad (2.29)$$

Os termos no lado direito da Eq. (2.29) são computados por meio das Eqs. (2.30) a (2.32). No método de Hinderink *et al.* (1996), as diferenças em relação ao método de Bejan *et al.* (1996) podem ser resumidas nos seguintes pontos: (1) a exergia química inclui somente a componente reacional; (2) a exergia física é devida ao gradiente termo-mecânico com as substâncias em seus estados puros, excluindo os efeitos de mistura/composicionais, e (3) a componente não-reacional é computada a T e P e separadamente da exergia química, sendo contabilizada na exergia de mistura.

$$ex_i^{mis} = (\Delta h^{mis} - T_0 \Delta s^{mis})_{T,P} \quad (2.30)$$

$$ex_i^{fis} = \Delta_{T,P \rightarrow T_0,P_0} \left[L \left(\sum_{k=1}^n x_k h_k^L - T_0 \sum_{k=1}^n x_k s_k^L \right) + V \left(\sum_{k=1}^n y_k h_k^V - T_0 \sum_{k=1}^n y_k s_k^V \right) \right] \quad (2.31)$$

$$ex_i^{qui} = \left(L_0 \sum_{k=1}^n x_k \bar{ex}_k^{qui,L} + V_0 \sum_{k=1}^n y_k \bar{ex}_k^{qui,V} \right)_{T_0,P_0} \quad (2.32)$$

x_k	Fração mássica da espécie k no líquido
y_k	Fração mássica da espécie k no vapor
L	Fração de líquido
V	Fração de vapor
L	Sobrescrito para líquido
V	Sobrescrito para vapor
mis	Sobrescrito para mistura

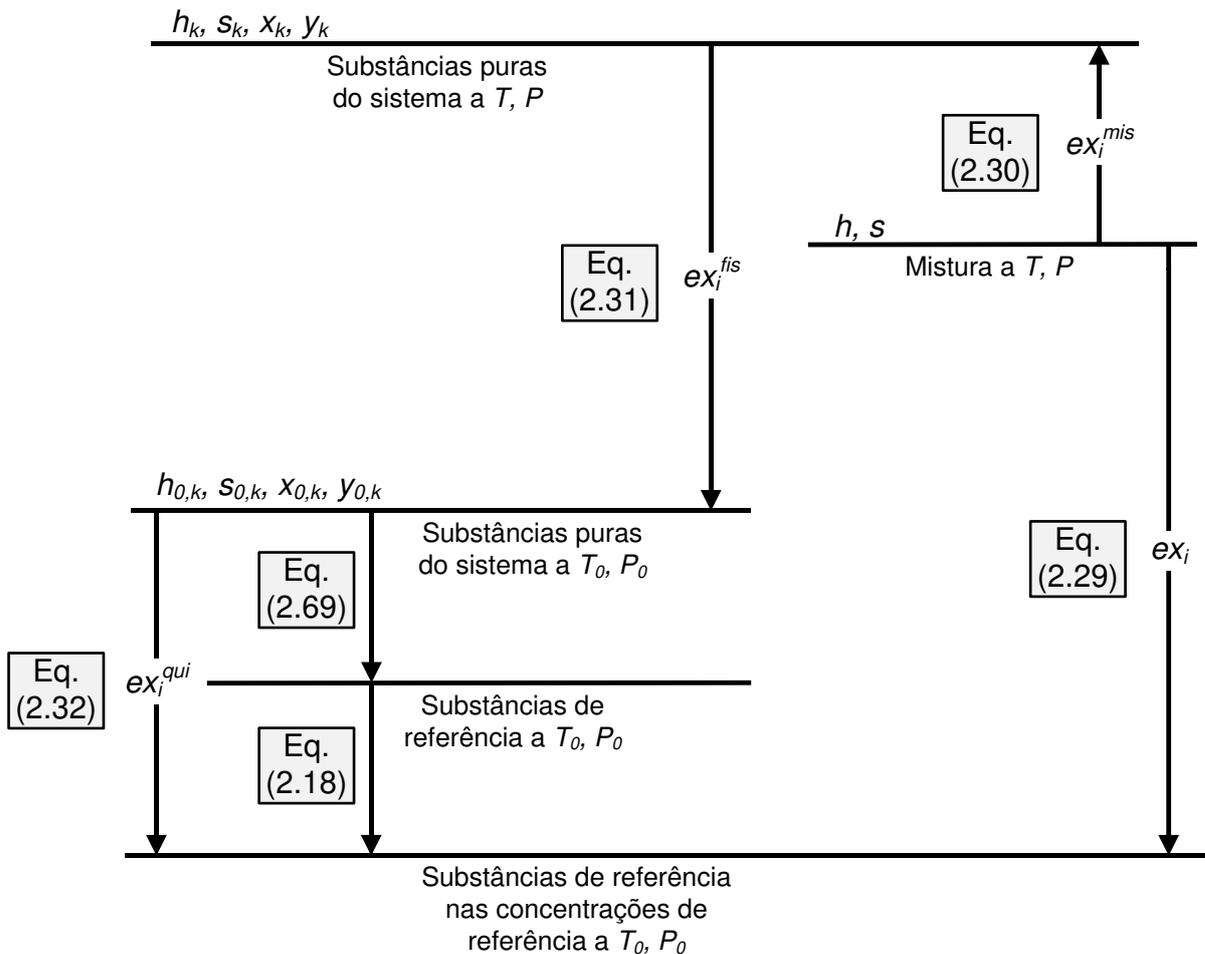


Figura 2.10: Parcelas da exergia específica de uma corrente segundo o método de Hinderink *et al.* (1996).

A Eq. (2.33) é a expressão geral para a *variação de uma propriedade de mistura* m (por exemplo, h , s , g , u e v), simbolizada por Δm^{mis} , de um sistema contendo líquido e/ou vapor (se ambos coexistirem, estão em equilíbrio). Os termos Δh^{mis} e Δs^{mis} presentes na Eq. (2.30) podem ser determinados via Eq. (2.33). Assim, segundo Gmehling *et al.* (2012), para uma solução líquida não-ideal, a variação de uma propriedade de mistura corresponde à soma de duas contribuições: a *variação da propriedade de mistura ideal*, Δm^{id} , e a *propriedade em excesso*, m^{exc} , conforme a Eq. (2.34).

$$\Delta m^{mis} = L \left(m^L - \sum_{k=1}^n x_k m_k^L \right) + V \left(m^V - \sum_{k=1}^n y_k m_k^V \right) \quad (2.33)$$

$$\Delta m^{mis} = \Delta m^{id} + m^{exc} \quad \underline{\text{Solução líquida não-ideal}} \quad (2.34)$$

A abordagem da Eq. (2.34) é geralmente usada para soluções líquidas, e a propriedade em excesso mede o afastamento em relação ao comportamento de *solução ideal* (sobrescrito *id*) (SMITH *et al.*, 2007). Para misturas gasosas, contudo, a variação de uma propriedade de mistura é frequentemente definida em função da *propriedade residual*, m^{res} , que quantifica o desvio em relação ao comportamento de *gás ideal* (sobrescrito *gi*), vide Eq. (2.35). De acordo com Smith *et al.* (2007), as propriedades em excesso e residual estão correlacionadas por meio da Eq. (2.36). Substituindo essa última na Eq. (2.35), obtém-se a Eq. (2.37) para uma mistura gasosa não-ideal.

$$m^{res} = m - m^{gi} \quad (2.35)$$

$$m^{exc} = m^{res} - \sum_{k=1}^n y_k m_k^{res} \quad (2.36)$$

$$\Delta m^{mis} = \Delta m^{id} + \left(m^{res} - \sum_{k=1}^n y_k m_k^{res} \right) \quad \underline{\text{Mistura gasosa não-ideal}} \quad (2.37)$$

Usando o conceito de propriedade parcial, Gmehling *et al.* (2012) desenvolveram as expressões de Δm^{id} para diversas grandezas termodinâmicas de estado. Para a entalpia e a entropia, que são as propriedades de interesse no cálculo da exergia, Δh^{id} e Δs^{id} são dadas nas Eqs. (2.38) e (2.39), válidas para *misturas ideais de gases ideais ou fluidos reais*, nas quais as não-idealidades decorrentes da mistura são desprezadas e, portanto, as propriedades

em excesso e residual são nulas. Essas duas últimas podem ser, entretanto, significativas em *misturas reais/não-ideais*.

$$\Delta h^{mis} = \Delta h^{id} = 0 \quad (2.38)$$

$$\Delta s^{mis} = \Delta s^{id} = -R \sum_{k=1}^n x_k \ln(x_k) \quad (2.39)$$

A Figura 2.11 apresenta um esquema fictício usado a fim de estimar a parcela de mistura da exergia específica de uma corrente multicomponente. Nesse esquema, diversos volumes de controle em série realizam a separação da mistura em cada uma de suas substâncias puras por vez, a T e P constantes. As temperaturas instantâneas sobre as superfícies de todos os volumes de controle são assumidas uniformes e iguais a T_0 , conforme indicado na Figura 2.11. A soma dos trabalhos máximos por unidade de massa que podem ser gerados em todos os volumes de controle é expressa na Eq. (2.40), na qual os termos Δh^{mis} e Δs^{mis} são destacados.

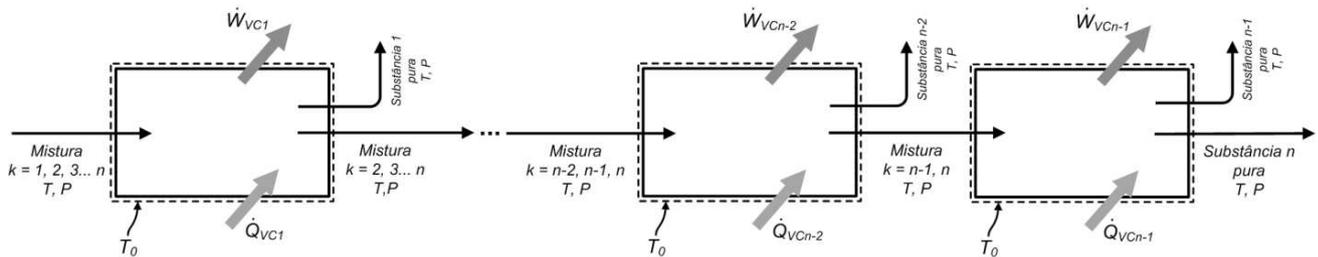


Figura 2.11: Volumes de controle sequenciais para separar uma corrente multicomponente em suas substâncias puras.

$$\frac{\sum \dot{W}_{VC,max}}{\dot{m}} = \underbrace{\left[h(T, P, x) - \sum_{k=1}^n x_k h_k(T, P) \right]}_{\Delta h^{mis}} - T_0 \underbrace{\left[s(T, P, x) - \sum_{k=1}^n x_k s_k(T, P) \right]}_{\Delta s^{mis}} \quad (2.40)$$

Se a corrente em questão for uma solução líquida não-ideal, Δh^{mis} é computada por meio da Eq. (2.41), obtida por substituição da Eq. (2.38) na Eq. (2.34) para h . s^{exc} é determinada por meio da combinação das Eqs. (2.42) e (2.43). Nesta última, γ_k é o coeficiente de atividade da espécie k (SMITH *et al.*, 2007; GMEHLING *et al.*, 2012). Em seguida, a solução da Eq. (2.34) para s conduz à Eq. (2.44) para Δs^{mis} . Portanto, em vista das Eqs. (2.30), (2.41) e (2.44), a exergia de mistura de uma solução líquida não-ideal pode ser calculada via Eq. (2.45). Nesse ponto, vale notar que, caso $T = T_0$, a Eq. (2.45) passa a

corresponder ao termo não-reacional da exergia química, segundo Kotas (1985), para uma solução líquida não-ideal. Ademais, quando $\gamma_k = 1$ (solução líquida ideal) para todo k , a Eq. (2.45) é reduzida ao termo não-reacional da Eq. (2.19).

$$\Delta h^{mis} = h^{exc} \quad (2.41)$$

$$s^{exc} = (h^{exc} - g^{exc})/T \quad (2.42)$$

$$g^{exc} = RT \sum_{k=1}^n x_k \ln(\gamma_k) \quad (2.43)$$

$$\Delta s^{mis} = -R \sum_{k=1}^n x_k \ln(x_k) + \left(\frac{h^{exc}}{T} - R \sum_{k=1}^n x_k \ln(\gamma_k) \right) \quad (2.44)$$

$$\Rightarrow ex_1^{mis} = h^{exc} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) + RT_0 \sum_{k=1}^n x_k \ln(x_k \gamma_k) \quad \underline{\text{Solução líquida não-ideal}} \quad (2.45)$$

Em particular, γ_k deve ser considerado diferente da unidade caso se deseje levar em conta a não-idealidade da fase líquida presente. Para calculá-lo, diversos modelos na forma $\frac{g^{exc}}{RT} = \mathcal{F}(\gamma_i)$ estão disponíveis, muitos dos quais requerem parâmetros de interação binária obtidos por ajuste do modelo em questão a dados experimentais. Um desses modelos é o *NRTL (Non-Random Two-Liquid)*, frequentemente usado para computar os valores de γ dos n componentes de uma solução líquida não-eletrolítica, apresentado nas Eqs. (2.46) a (2.49) (ASSAEL *et al.*, 1996). Uma diferenciação comum entre os modelos clássicos de γ permite classificá-los em modelos *moleculares* (Margules, Van Laar, Wilson, *NRTL*, *UNIQUAC*) e *de contribuição de grupos* (*ASOG*, *UNIFAC*) (GMEHLING *et al.*, 2012; SMITH *et al.*, 2007; ASSAEL *et al.*, 1996).

$$\ln(\gamma_k) = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{jk} x_j G_{jk}}{\sum_{j=1}^n x_j G_{jk}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{kj}}{\sum_{m=1}^n x_m G_{mj}} \left(\tau_{kj} - \frac{\sum_{m=1}^n x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{m=1}^n x_m G_{mj}} \right) \quad (2.46)$$

$$G_{kj} = \exp(-\alpha_{kj} \tau_{kj}) \quad (2.47)$$

$$\tau_{kk} = \tau_{jj} = 0, G_{kk} = G_{jj} = 1 \quad (2.48)$$

$$\tau_{kj} = g_{kj}/RT \quad (2.49)$$

γ_k	Coeficiente de atividade da espécie k
τ_{kj}, G_{kj}	Parâmetros de interação binária adimensionais
α_{kj}	Parâmetro de não-aleatoriedade

g_{kj}	Parâmetro de interação energética
j, m, k	Índices das espécies

Por outro lado, se a corrente em questão for uma mistura gasosa não-ideal, a combinação das Eqs. (2.38) e (2.37) para h leva à Eq. (2.50) para Δh^{mis} , enquanto a combinação das Eqs. (2.39) e (2.37) para s (trocando x por y , já que se trata de vapor) leva à Eq. (2.51). Sendo assim, dadas as Eqs. (2.50), (2.51) e (2.30), a exergia de mistura de uma mistura gasosa não-ideal pode ser contabilizada por meio da Eq. (2.52). A hipótese de mistura gasosa ideal implica que todas as parcelas envolvendo grandezas termodinâmicas residuais são nulas e a Eq. (2.52), portanto, também é reduzida ao termo não-reacional da Eq. (2.19), porém com y em lugar de x .

$$\Delta h^{mis} = h^{res} - \sum_{k=1}^n y_k h_k^{res} \quad (2.50)$$

$$\Delta s^{mis} = -R \sum_k y_k \ln(y_k) + \left(s^{res} - \sum_{k=1}^n y_k s_k^{res} \right) \quad (2.51)$$

$$\Rightarrow ex_i^{mis} = \left(h^{res} - \sum_{k=1}^n y_k h_k^{res} \right) - T_0 \left(s^{res} - \sum_{k=1}^n y_k s_k^{res} \right) + RT_0 \sum_{k=1}^n y_k \ln(y_k) \quad \text{Mistura gasosa não-ideal} \quad (2.52)$$

As grandezas termodinâmicas residuais que aparecem na Eq. (2.52) são, em geral, computadas por meio de uma equação de estado cúbica, a qual relaciona dados de pressão, volume e temperatura. Dessa forma, a partir da equação de estado de Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976), apresentada na Eq. (2.53), as entalpias e entropias residuais podem ser determinadas via Eqs. (2.62) e (2.63), considerando as Eqs. (2.54) a (2.61) e (2.64), tanto para misturas quanto para substâncias puras. Nesse sentido, outras equações de estado (tais como Redlich-Kwong e Soave-Redlich-Kwong) podem ser empregadas, acarretando diferentes formas das expressões das grandezas termodinâmicas residuais (ASSAEL *et al.*, 1996).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (2.53)$$

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (2.54)$$

$$A = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n y_k y_j (1 - \lambda_{kj}) \sqrt{A_k A_j} \quad (2.55)$$

$$B = \sum_{k=1}^n y_k B_k \quad (2.56)$$

$$a = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n y_k y_j (1 - \lambda_{kj}) \sqrt{a_k a_j} \quad (2.57)$$

$$b = \sum_{k=1}^n y_k b_k \quad (2.58)$$

$$A_k = 0,45724 \alpha_k \frac{P_{r,k}}{T_{r,k}^2}, B_k = 0,07780 \frac{P_{r,k}}{T_{r,k}} \quad (2.59)$$

$$a_k = 0,45724 \alpha_k \frac{(RT_{c,k})^2}{P_{c,k}}, b_k = 0,07780 \frac{RT_{c,k}}{P_{c,k}} \quad (2.60)$$

$$\alpha_k = \left[1 + \underbrace{(0,37464 + 1,54226\omega_k - 0,26992\omega_k^2)}_{\kappa} (1 - \sqrt{T_{r,k}}) \right]^2 \quad (2.61)$$

$$\Rightarrow h^{res} = RT \left[Z - 1 - \frac{A}{2,828B} \left(1 + \frac{D}{a} \right) \ln \left(\frac{Z + 2,414B}{Z - 0,414B} \right) \right] \quad (2.62)$$

$$\Rightarrow s^{res} = R \left[\ln(Z - B) - \frac{BD}{2,828aA} \ln \left(\frac{Z + 2,414B}{Z - 0,414B} \right) \right] \quad (2.63)$$

$$D = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n y_k y_j \underbrace{(0,37464 + 1,54226\omega_j - 0,26992\omega_j^2)}_{\kappa} (1 - \lambda_{kj}) \sqrt{a_k \frac{a_j}{\alpha_j} T_{r,j}} \quad (2.64)$$

Z	Fator de compressibilidade
a, b, A, B, D	Parâmetros da mistura
$\alpha_k, b_k, A_k, B_k, \alpha_k, \kappa$	Parâmetros das espécies puras
λ_{kj}	Parâmetro de interação binária
ω	Fator acêntrico
r	Subscrito para reduzida
c	Subscrito para crítica

Desprezando todos os efeitos de mistura, as propriedades termodinâmicas de uma mistura ideal podem ser computadas por meio da Eq. (2.65), a partir das propriedades das espécies puras constituintes. Logo, a expressão da exergia física no método de Hinderink *et al.* (1996) pode ser rescrita na forma da Eq. (2.66). As entalpias e entropias das substâncias

puras podem ser calculadas por meio das Eqs. (2.13) e (2.14) desdobradas nas Eqs. (2.67) e (2.68), cujas integrais podem ser solucionadas aproveitando o fato de h e s serem grandezas de estado (KLEIN e NELLIS, 2012). Nessas expressões, h_{ref} e s_{ref} são a entalpia e entropia de referência, avaliadas a T_{ref} e P_{ref} arbitrárias, as quais devem ser fixadas nos mesmos valores para as todas as substâncias visando assegurar a coerência dos resultados.

Nas Eqs. (2.67) e (2.68), c_p e v podem ser determinados por meio de uma variedade de modelos para ambas as fases, alguns dos quais são apresentados em Poling *et al.* (2000) e Gmehling *et al.* (2012). Ademais, L , V , x_k e y_k na Eq. (2.65) (e demais equações apresentadas neste subitem) podem ser calculados via algoritmo de Rachford-Rice (*flash P, T*) (SMITH *et al.*, 2007).

$$m^{id} = L \sum_{k=1}^n x_k m_k^L + V \sum_{k=1}^n y_k m_k^V \quad (2.65)$$

$$ex_i^{fis} = [h^{id}(T, P) - h^{id}(T_0, P_0)] - T_0 [s^{id}(T, P) - s^{id}(T_0, P_0)] \quad (2.66)$$

$$h = h_{ref} + \int_{T_{ref}}^T c_p dT + \int_{P_{ref}}^P \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (2.67)$$

$$s = s_{ref} + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_p}{T} dT - \int_{P_{ref}}^P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP \quad (2.68)$$

Finalizando o método de Hinderink *et al.* (1996), a exergia química é determinada a partir das exergias químicas padrão, cujos valores são tabelados para substâncias presentes no ambiente de referência considerado. Para substâncias ausentes, tanto no método de Bejan *et al.* quanto no de Hinderink *et al.*, a \bar{ex}_k^{qui} pode ser computada por meio da Eq. (2.69), deduzida a partir de um esquema similar ao da Figura 2.2, com substâncias do ambiente de referência (j) participando como reagentes de uma reação química que resulta em uma substância ausente (k). Dessa forma, no método de Hinderink *et al.*, o cálculo da ex_i^{qui} , vide Eq. (2.32), abrange as Eqs. (2.69) e (2.18), conforme a Figura 2.10.

$$\bar{ex}_k^{qui} = \Delta g_f^0 + \sum_j v_j \bar{ex}_j^{qui} \quad (2.69)$$

$$\begin{array}{l|l} \Delta g_f^0 & \text{Energia de Gibbs de formação padrão} \\ v_j & \text{Coeficiente estequiométrico da espécie } j \end{array}$$

Em comparação ao método de Bejan *et al.* (1996), o esforço requerido no método de Hinderink *et al.* (1996) é mais significativo. Todavia, o método de Hinderink *et al.* (1996) pode ser atrativo quando se usa um simulador de processos no qual todas as propriedades termodinâmicas exigidas são computadas, de modo que o esforço é reduzido (embora ainda possa ser significativo), haja vista que as Eqs. (2.30) a (2.32) podem ser aplicadas diretamente. Exemplos desses simuladores são o ASPEN Plus, ASPEN Hysys (ASPENTECH, 2017), UniSim (HONEYWELL, 2016), PRO/II (SCHNEIDER ELECTRIC, 2017), entre outros, todos dispendo de amplos bancos de dados e modelos de propriedades e equipamentos.

Adicionalmente, em relação ao método de Bejan *et al.* (1996), o método de Hinderink *et al.* (1996) proporciona um conhecimento mais detalhado da exergia específica, dividindo-a em mais parcelas devidas a diferentes gradientes.

2.3 Metodologia SPECO – *Specific Exergy Costing*

Na análise baseada em exergia, muitas vezes é necessário definir as *taxas de exergias insumo e produto* associadas aos diversos equipamentos presentes no sistema em estudo. Para tanto, critérios devem ser aplicados a fim de classificar as taxas de exergia das correntes de entrada e saída em insumos ou produtos. Nesse sentido, a metodologia SPECO (do inglês *Specific Exergy Costing*), conforme proposta por Lazzaretto e Tsatsaronis (2006), apresenta recomendações que permitem realizar essa classificação de forma clara e objetiva, garantindo a coerência das eficiências exergéticas, vide Eq. (2.74), e da análise exergoeconômica. Em suma, três passos compõem a metodologia SPECO:

→ *Passo 1. Identificação das correntes exergéticas:* inicialmente, decide-se se os equipamentos do sistema devem ser avaliados usando as exergias totais (física e química) ou as parcelas exergéticas (por exemplo, as exergias térmica, mecânica e reacional). Em geral, os resultados são mais significativos quando se trabalha com as parcelas exergéticas, apesar do maior esforço computacional requerido para calculá-las. Em alguns equipamentos com propósito de compra e uso específico, a avaliação por meio das parcelas exergéticas em lugar das exergias totais pode ser mais esclarecedora. Depois de tomada a decisão quanto às formas de exergia a serem usadas (totais ou parcelas), todas as exergias associadas às correntes materiais e de energia são computadas.

→ *Passo 2. Definição dos insumos e produtos:* Posteriormente, as taxas de exergias insumo e produto são definidas considerando o resultado exergético desejado no equipamento (produto)

e o recurso exergético despendido para gerar tal resultado (insumo). Por conseguinte, deve-se ter em conta as seguintes sentenças:

Produto é igual a:

- todas as exergias na saída (incluindo as exergias das correntes energéticas geradas no equipamento) *mais*
- todos os aumentos de exergia entre a entrada e saída (i.e., as adições de exergia às correntes materiais) que estão de acordo com o propósito de compra e uso do equipamento.

Insumo é igual a:

- todas as exergias na entrada (incluindo as exergias das correntes energéticas consumidas no equipamento) *mais*
- todas as diminuições de exergia entre a entrada e saída (i.e., as remoções de exergia das correntes materiais) *menos*
- todos os aumentos de exergia entre a entrada e saída que não estão de acordo com o propósito de compra e uso do equipamento.

Em conformidade com as sentenças acima, uma característica marcante do produto e insumo exergéticos é que ambos são definidos em termos das diferenças entre as exergias das correntes materiais de entrada e saída, respeitando o propósito de compra e uso do equipamento em questão. Todavia, dado que os equipamentos dos sistemas analisados neste trabalho recebem e fornecem correntes a temperaturas acima e abaixo de T_0 , faz-se necessária uma sentença adicional, proposta por Tsatsaronis e Morosuk (2010): *quando uma corrente cruza T_0 durante a operação de um equipamento, não é coerente usar a diferença entre as exergias de entrada e saída. Assim, a exergia de entrada da corrente cruzando T_0 pertence ao insumo, enquanto sua exergia de saída pertence ao produto.*

Aplicando a metodologia *SPECO* e a sentença complementar de Tsatsaronis e Morosuk (2010), obtêm-se as definições da Tabela 2.1 para as taxas de exergias produto e insumo de alguns equipamentos típicos dos sistemas estudados no presente trabalho. Em sistemas de refrigeração, em particular, considera-se que os equipamentos têm propósitos de compra e uso específicos, de modo que a divisão da exergia física nas parcelas térmica e mecânica confere mais sentido, do ponto de vista termodinâmico, às definições de insumos e produtos (conforme o *Passo 1*). Nesses equipamentos, a exergia química reacional é irrelevante devido à ausência de reações químicas.

→ *Passo 3. Equações de custo:* a análise que combina exergia e custo, denominada *análise exergoeconômica*, é fundamentada na noção de que *a exergia é a única base racional para atribuição de custos às interações de um sistema com suas vizinhanças e às suas fontes de perdas termodinâmicas internas*. Da mesma forma que para a massa, energia, entropia e exergia, uma equação de balanço de custo pode ser escrita para cada equipamento presente em um dado sistema, conforme a Eq. (2.70). Entretanto, uma vez que o número de correntes nc é, frequentemente, superior ao número de equipamentos ne , $(nc - ne)$ equações auxiliares são necessárias para computar os custos exergoeconômicos de todas as correntes.

$$\sum_{i=1}^{\#entradas} [c_{ent,i}(\dot{m}_{ent,i}ex_{ent,i})]_k + c_Q \dot{E}x^Q + \dot{Z}_k = \sum_{i=1}^{\#saidas} [c_{sai,i}(\dot{m}_{sai,i}ex_{sai,i})]_k + c_W \dot{E}x^W \quad (2.70)$$

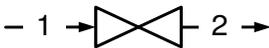
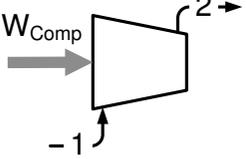
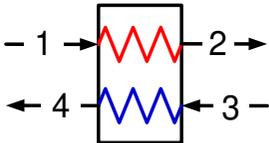
c		Custo médio por unidade de exergia
\dot{Z}_k		Taxa de custo devida ao custo capital e aos gastos de operação e manutenção
k		Índice do equipamento

Por meio da metodologia *SPECO*, as definições de insumo e produto exergéticos servem de base para propor as equações auxiliares requeridas. Para tanto, são empregados os *princípios F (fuel) e P (product)*, os quais têm conexão direta com as sentenças do *Passo 2*. Esses princípios são descritos em detalhes em Lazzaretto e Tsatsaronis (2006), que também apresentaram exemplos de aplicação genéricos. De posse dos balanços de custo e equações auxiliares, os demais cálculos da análise exergoeconômica envolvem variáveis econômicas, tais como os custos de compra dos equipamentos (do inglês *purchased equipment cost, PEC*), custos de investimento nivelados e custos de operação e manutenção nivelados. Um método comumente empregado para computar essas variáveis é o da *demand de receita total (total revenue requirement, TRR)*, apresentado em Bejan *et al.* (1996). Ademais, vale mencionar que a metodologia *SPECO* é, normalmente, aplicada em conjunção com a metodologia de Bejan *et al.* (1996) para o cálculo da exergia específica.

Embora a análise exergoeconômica seja a finalidade última da metodologia *SPECO*, a aplicação dessa metodologia no presente trabalho está restrita à definição das taxas de exergias insumo e produto e eficiências exergéticas. As bases para a realização de uma análise exergoeconômica, contudo, são estabelecidas, bastando que o *Passo 3*, juntamente com os

cálculos econômicos pertinentes, sejam efetuados. Além disso, vale destacar que diversas outras metodologias com finalidade similar à da *SPECO* estão disponíveis, algumas das quais são comentadas por Lazzaretto e Tsatsaronis (2006), a exemplo da teoria do custo exergético (LOZANO e VALERO, 1993). Nesse sentido, conforme já aludido, a metodologia *SPECO* foi selecionada em razão de sua clareza e objetividade. Um ponto fraco da metodologia *SPECO*, entretanto, é sua inabilidade para definir as eficiências exergéticas de equipamentos dissipativos, i.e., que não possuem produto exergético útil definível.

Tabela 2.1: Definições das taxas de exergias produto e insumo para alguns equipamentos segundo a metodologia *SPECO*.

Válvula	Compressor	Trocador de calor*	
			
Acima de T_0	Acima de T_0	Todas as temperaturas $\geq T_0$	$T_1, T_2, T_4 \geq T_0$ & $T_3 \leq T_0$
<u>Produto:</u> dissipativo	<u>Produto:</u> $(\dot{E}x_2^{fis} - \dot{E}x_1^{fis})$	<u>Produto:</u> $(\dot{E}x_4^{ter} - \dot{E}x_3^{ter})$	<u>Produto:</u> $\dot{E}x_4^{ter}$
<u>Insumo:</u> $(\dot{E}x_1^{fis} - \dot{E}x_2^{fis})$	<u>Insumo:</u> \dot{W}_{Comp}	<u>Insumo:</u> $(\dot{E}x_1^{ter} - \dot{E}x_2^{ter})$	<u>Insumo:</u> $(\dot{E}x_1^{ter} - \dot{E}x_2^{ter})$ $+ \dot{E}x_3^{ter}$
Cruzando T_0	Cruzando T_0	$T_1, T_4 \geq T_0$ & $T_2, T_3 \leq T_0$	$T_1 \geq T_0$ & $T_2, T_3, T_4 \leq T_0$
<u>Produto:</u> $\dot{E}x_2^{ter}$	<u>Produto:</u> $\dot{E}x_2^{ter}$ $+ (\dot{E}x_2^{mec} - \dot{E}x_1^{mec})$	<u>Produto:</u> $(\dot{E}x_2^{ter} + \dot{E}x_4^{ter})$	<u>Produto:</u> $\dot{E}x_2^{ter}$
<u>Insumo:</u> $(\dot{E}x_1^{mec} - \dot{E}x_2^{mec})$ $+ \dot{E}x_1^{ter}$	<u>Insumo:</u> $\dot{W}_{Comp} + \dot{E}x_1^{ter}$	<u>Insumo:</u> $(\dot{E}x_1^{ter} + \dot{E}x_3^{ter})$	<u>Insumo:</u> $\dot{E}x_1^{ter}$ $+ (\dot{E}x_3^{ter} - \dot{E}x_4^{ter})$
Abaixo de T_0	Abaixo de T_0	Todas as temperaturas $\leq T_0$	
<u>Produto:</u> $(\dot{E}x_2^{ter} - \dot{E}x_1^{ter})$	<u>Produto:</u> $(\dot{E}x_2^{mec} - \dot{E}x_1^{mec})$	<u>Produto:</u> $(\dot{E}x_2^{ter} - \dot{E}x_1^{ter})$	
<u>Insumo:</u> $(\dot{E}x_1^{mec} - \dot{E}x_2^{mec})$	<u>Insumo:</u> \dot{W}_{Comp} $+ (\dot{E}x_1^{ter} - \dot{E}x_2^{ter})$	<u>Insumo:</u> $(\dot{E}x_3^{ter} - \dot{E}x_4^{ter})$	

*Considera-se ausência de quedas de pressão ($\Delta P = 0$). Se $\Delta P \neq 0$ em qualquer das correntes, as respectivas remoções de exergia na forma $(\dot{E}x_{ent}^{mec} - \dot{E}x_{sai}^{mec})$ devem ser acrescentadas ao insumo. A corrente quente está em vermelho ([1] \rightarrow [2]); a fria, em azul ([3] \rightarrow [4]).

2.4 Métricas de desempenho termodinâmico

Para equipamentos não-dissipativos ou produtivos, o balanço de exergia expresso na Eq. (2.25) pode ser rescrito na forma da Eq. (2.71), na qual os termos que aparecem no lado direito são as taxas de exergias insumo e produto (subscritos *ins* e *prod*, respectivamente) (TSATSARONIS e CZIESLA, 2004). No presente trabalho, em um determinado equipamento produtivo, as taxas de exergias insumo e produto são computadas de acordo com as definições estabelecidas pela metodologia *SPECO*, explicadas no item 2.3 (mais especificamente, no *Passo 2*). Já a taxa de exergia perdida, ausente na Eq. (2.71), corresponde à exergia que é rejeitada para o ambiente, não sendo usada para um propósito termodinamicamente útil (BEJAN *et al.*, 1996). Assim o é a exergia transferida juntamente com o calor dissipado em condensadores e interesfriadores, por exemplo.

$$\dot{E}x_{dest,k} = \dot{E}x_{ins,k} - \dot{E}x_{prod,k} \quad (2.71)$$

As taxas de exergias destruída e perdida indicam as magnitudes das *perdas termodinâmicas* ou *irreversibilidades*. Após uma avaliação termodinâmica, os equipamentos que apresentam as maiores destruições de exergia são selecionados como alvos de modificações de projeto ou para que as variáveis operacionais que afetam seu funcionamento sejam otimizadas. As destruições de exergia podem ser comparáveis às perdas de exergia; entretanto, essas últimas podem ser evitadas somente por meio de seu aproveitamento para alguma finalidade útil em lugar de se realizar a rejeição direta da corrente portadora para o ambiente.

Convém ressaltar que a expressão *exergia perdida* pode ser empregada para designar todas as perdas termodinâmicas de um sistema. No presente trabalho, contudo, uma diferenciação é feita entre *exergia perdida* e *exergia destruída*: a primeira se refere às *irreversibilidades externas* (ocorrendo fora das fronteiras do sistema); a segunda, às *irreversibilidades internas* (dentro das fronteiras do sistema). A exergia perdida também é destruída ao ser finalmente misturada ao ambiente, alcançando o equilíbrio completo com ele no estado morto absoluto (NGUYEN, 2014), de modo que o potencial de trabalho associado é irreversivelmente desperdiçado. Fontes comuns de destruição e perda de exergia são apresentadas na Tabela 2.2.

Também convém ressaltar que a Eq. (2.71) não se aplica a equipamentos dissipativos, pois não é possível definir um produto exergético resultante de sua operação individual. Além dos equipamentos que são considerados dissipativos em razão de serem fontes diretas de

irreversibilidades externas (a exemplo dos condensadores e interesfriadores), há a válvula operando acima de T_0 da Tabela 2.1, cuja operação não está associada a um ganho de exergia de qualquer tipo. Nesse caso particular, toda a transformação de exergia ocorrente na válvula equivale a irreversibilidade.

Tabela 2.2: Fontes comuns de destruição e perda de exergia.

Irreversibilidades internas	Irreversibilidades externas
Fontes de $\dot{E}x_{dest}$	Fontes de $\dot{E}x_{perd}$
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Troca de calor sob diferença de temperatura finita ▪ Expansão não-resistida ▪ Atrito ▪ Reações químicas espontâneas ▪ Mistura de correntes a diferentes T, P e composições ▪ Histerese magnética ▪ Deformação inelástica 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Energia térmica rejeitada para fora do sistema, por meio de uma corrente de utilidade ou residual (transferência de calor ou massa), e finalmente misturada ao ambiente

Algumas métricas de desempenho termodinâmico são definidas a partir das taxas de exergias destruída por equipamento e perdida total, as quais são comparadas às taxas de exergias insumo e destruída totais, de acordo com as Eqs. (2.71) a (2.74). As métricas das Eqs. (2.71) e (2.72) servem para quantificar as ineficiências localmente, revelando a participação relativa de cada um dos equipamentos na geração de perdas termodinâmicas no sistema em questão. Qualitativamente, a *percentual da destruição de exergia* e o *defeito de eficiência* ($y_{dest,k}$ e $y_{dest,k}^*$) – Eqs. (2.72) e (2.73) – destacam os dispositivos com maiores taxas de exergia destruída. Por outro lado, a *razão de perda de exergia* (y_{perd}) – Eq. (2.74) – geralmente é aplicada ao sistema global e evidencia a taxa de exergia perdida total.

$$y_{dest,k} = \frac{\dot{E}x_{dest,k}}{\dot{E}x_{dest,tot}} \cdot 100 \% \quad (2.72)$$

$$y_{dest,k}^* = \frac{\dot{E}x_{dest,k}}{\dot{E}x_{ins,tot}} \cdot 100 \% \quad (2.73)$$

$$y_{perd} = \frac{\dot{E}x_{perd,tot}}{\dot{E}x_{ins,tot}} \cdot 100 \% \quad (2.74)$$

y_{dest} | Percentual da destruição de exergia

y_{dest}^*		Defeito de eficiência
y_{perd}		Razão de perda de exergia
tot		Subscrito para total
k		Índice do equipamento

Finalmente, outra métrica de desempenho termodinâmico, denominada *eficiência exergética*, é computada por meio do quociente entre as taxas de exergias produto e insumo, conforme a Eq. (2.75). A eficiência exergética indica o quanto da exergia insumo de um dado equipamento está presente em sua exergia produto, sendo, portanto, função do propósito de compra e uso específico daquele equipamento. A diferença entre a eficiência exergética e os 100 % equivale à parte da exergia produto que é convertida em exergia destruída no equipamento em questão. De fato, solucionando a Eq. (2.71) para $\dot{E}x_{prod}$ e substituindo o resultado na Eq. (2.75), obtém-se a Eq. (2.76).

$$\varepsilon_k = \frac{\dot{E}x_{prod,k}}{\dot{E}x_{ins,k}} \cdot 100 \% \quad (2.75)$$

$$\varepsilon_k = \left[1 - \left(\frac{\dot{E}x_{dest,k}}{\dot{E}x_{ins,k}} \right) \right] \cdot 100 \% \quad (2.76)$$

ε | Eficiência exergética

Segundo Tsatsaronis (1999), a eficiência exergética é indicada para comparar determinados equipamentos e processos em relação a equipamentos e processos similares, sob condições operacionais também similares. Dessa forma, de acordo com Bejan *et al.* (1996), a eficiência exergética pode ser usada como parâmetro de comparação de um dado compressor à tecnologia de compressão com desempenho típico de atualmente, por exemplo. A eficiência exergética é considerada a métrica que melhor caracteriza o desempenho termodinâmico de um equipamento ou processo (TSATSARONIS, 1999), provavelmente por ser definida em termos do insumo e produto exergéticos, os quais são significativos sob as perspectivas termodinâmica e econômica. Para equipamentos que executam diferentes operações unitárias, a comparação por meio da eficiência exergética não é elucidativa. Nessa situação, em conformidade com Tsatsaronis (1999), recomenda-se o emprego do defeito de eficiência, ver Eq. (2.73).

2.5 Comentários finais

Ao longo deste capítulo, diversos conceitos relacionados à análise exergética, tidos como relevantes para o presente trabalho, foram apresentados. Buscou-se dar destaque à importância da exergia para a análise termodinâmica de processos, especialmente aqueles que contêm correntes a baixas temperaturas (inferiores a T_0 , a temperatura do ambiente de referência), e discutir os métodos clássicos de cálculo da exergia específica. Ademais, foram definidas e explicadas as métricas de desempenho exergético mais comumente aplicadas.

Nos capítulos posteriores, os conceitos introduzidos são efetivamente usados ou auxiliam nas análises dos sistemas que são objetos de estudo. Nesse sentido, as perdas termodinâmicas e métricas de desempenho são empregadas como critérios de avaliação e comparação entre as diferentes opções examinadas. Ressalta-se, contudo, que critérios de outras naturezas, tais como o econômico, o ambiental e o operacional, também são importantes.

A exergia está ligada aos aspectos econômico e ambiental, pois se trata de uma ferramenta aplicada para investigar a degradação da qualidade termodinâmica em processos nos quais há transformações da energia. Portanto, embora a análise exergoeconômica esteja fora do escopo do presente trabalho, referências ao aspecto econômico são feitas ao longo das análises nos capítulos seguintes sempre que for considerado pertinente. O aspecto operacional, por sua vez, é considerado sob a perspectiva de restrições que, caso violadas, representam riscos ao funcionamento estável ou mesmo à viabilidade dos sistemas.

Referências

- AHRENDTS, J. 1980. "Reference States." *Energy* 5 (8–9): 667–677.
- ASPENTECH. 2017. *Aspen Process Manual*. Aspen Technology, Inc.
- ASSAEL, M. J.; TRUSLER, J. P. M. e TSOLAKIS, T. F. 1996. *Thermophysical Properties of Fluids – An Introduction to Their Prediction*. 1ª ed. Imperial College Press.
- BEJAN, A. 2006. *Advanced Engineering Thermodynamics*. 3ª ed. Wiley.
- BEJAN, A.; TSATSARONIS, G. e MORAN M. 1996. *Thermal Design and Optimization*. John Wiley & Sons.
- GALLO, W. L. R. e MILANEZ, L. F. 1990. "Choice of a Reference State for Exergetic Analysis." *Energy* 15 (2): 113–121.
- GMEHLING, J.; BÄRBEL, K.; MICHAEL, K. e RAREY, J. 2012. *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. Wiley-VCH.
- GUNDERSEN, T. 2009. *An Introduction to the Concept of Exergy and Energy Quality*. 3ª ed. Norwegian University of Science and Technology.

- HINDERINK, A. P.; KERKHOF, F. P. J. M.; LIE, A. B. K.; DE SWAAN ARONS, J. e VAN DER KOOI, H. J. 1996. “Exergy Analysis with a Flowsheeting Simulator – I. Theory; Calculating Exergies of Material Streams.” *Chemical Engineering Science* 51 (20): 4693–4700.
- HONEYWELL. 2016. *UniSim® Design Suite*. Honeywell Process Solutions.
- KAMEYAMA, H.; YOSHIDA, K. e YAMAUCHI, S. 1982. “Evaluation of Reference Exergies for the Elements.” *Applied Energy* 11 (1): 69–83.
- KLEIN, S. e NELLIS, G. 2012. *Thermodynamics*. Cambridge University Press.
- KOTAS, T. J. 1995. *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*. Krieger Publishing.
- LAZZARETTO, A. e TSATSARONIS, G. 2006. “SPECO: A Systematic and General Methodology for Calculating Efficiencies and Costs in Thermal Systems.” *Energy* 31 (8–9): 1257–1289.
- LOZANO, M. A. e VALERO, A. 1993. “Theory of Exergetic Cost.” *Energy* 18 (9): 939–960.
- MARMOLEJO-CORREA, D. 2013. “Analysis and Design of Low Temperature Processes with Focus on LNG – Developing New Thermodynamics Based Tools and Introducing Exergy in Design Methodologies.” Tese de doutorado, *Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology*.
- MORAN, M. 1982. *Availability Analysis: A Guide to Efficient Energy Use*. 1ª ed. Prentice-Hall.
- NGUYEN, T-V. 2014. “Modelling, Analysis and Optimisation of Energy Systems on Offshore Platforms.” Tese de doutorado, *Department of Mechanical Engineering, Technical University of Denmark*.
- OLIVEIRA JR., S. 2013. *Exergy – Production, Cost and Renewability*. 1ª ed. Springer-Verlag.
- PENG, D-Y. e ROBINSON, D. B. 1976. “A New Two-Constant Equation of State.” *Industrial & Engineering Chemical Fundamentals* 15 (1): 59–64.
- SCHNEIDER ELECTRIC. 2017. *PRO/II Process Engineering: Comprehensive Process Simulation*. Schneider Electric Software.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. e ABBOTT, M. M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. 2004. 7ª ed. McGraw-Hill.
- SZARGUT, J.; MORIS, D. R. e STEWARD, F. R. 1988. *Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes*. Springer-Verlag.
- TSATSARONIS, G. 2007. “Definitions and Nomenclature in Exergy Analysis and Exergoeconomics.” *Energy* 32 (4): 249–253.
- TSATSARONIS, G. 1999. “Strengths and Limitations of Exergy Analysis.” In C. A. Frangopoulos (editor): *Exergy, Energy System Analysis and Optimization – Volume II: Thermo-economic Analysis Modeling, Simulation and Optimization in Energy Systems*. Encyclopedia of Life Support Systems.
- TSATSARONIS, G. e CZIESLA, F. 2004. “Thermoeconomics.” In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, from Encyclopedia of Energy*, 3ª ed. Academic Press.

CAPÍTULO 3

LIQUEFAÇÃO DO GÁS NATURAL – CICLO CASCATA

3.1 Contextualização e justificativas

Atualmente, o gás natural é um dos recursos energéticos mais usados em todo o mundo, podendo ser aplicado em motores de combustão interna veiculares e na geração de potência e calor na indústria, o que caracteriza sua versatilidade. Durante a década de 1980, o gás natural foi a fonte fóssil cujo consumo global mais cresceu (ANEEL, 2008). Tal tendência se mantém até os dias de hoje na maioria dos países (MOKHATAB *et al.*, 2014) e a previsão é de que se torne ainda mais expressiva no futuro (VAZ *et al.*, 2008). Em particular, as razões que motivam o uso do gás natural são de ordem técnica e ambiental, já que se trata de um combustível que pode ser empregado com elevadas eficiências de conversão e impactos ambientais reduzidos em comparação a outros também de origem não-renovável (MOKHATAB *et al.*, 2014).

Os custos associados ao gás natural variam em função das tecnologias de produção usadas e de diversos fatores da conjuntura em que estão inseridos os produtores e consumidores (VAZ *et al.*, 2008; IEA, 2016), de modo que preços variáveis são verificados ao longo do ano, provocando oscilações de demanda. Nesse sentido, o preço do gás natural está fortemente ligado ao preço do petróleo (IEA, 2016). À parte da questão econômica, a elevada eficiência do gás natural pode ser atribuída à sua facilidade de queima e ao alto poder calorífico inferior do metano, seu principal constituinte, o que tem contribuído para consolidar o uso desse combustível em sistemas de geração de energia. Entre esses sistemas, destacam-se os de múltiplas utilidades (i.e., co e trigeração), os quais são cada vez mais comuns nos setores de transportes, comercial, residencial e industrial.

Quanto ao impacto ambiental, o gás natural é menos nocivo do que outras fontes fósseis, tais como o carvão e derivados do petróleo. Dados comprobatórios disso foram apresentados pela IEA (2015) para 2013, atestando que o gás natural respondeu por 29 % do suprimento mundial de energia primária, gerando 20 % das emissões de CO₂ totais. Naquele ano, os valores correspondentes para o carvão e derivados do petróleo foram de 29 e 31 % para suprimento e de 46 e 33 % para emissões. Ainda conforme a IEA (2015), considerando o período de 2002 a 2013, as emissões devidas ao emprego do gás natural foram mantidas próximas ao patamar de 20 %, ao passo que variaram de 40 para 46 % e de 39 para 33 % para o carvão e os derivados do petróleo, respectivamente.

Além desses dados, geralmente se considera que o carvão é cerca de duas vezes mais intensivo do que o gás natural em emissões equivalentes de CO₂ (IEA, 2015). Logo, tendo em vista os compromissos assumidos pelas nações signatárias do acordo de Paris, o gás natural pode auxiliar no cumprimento das metas de liberação de gases de efeito estufa sem prejuízo do fornecimento de energia. Contudo, em oposição a essa e outras vantagens do gás natural, uma das desvantagens desse recurso está relacionada à sua distribuição, a qual pode requerer o transporte de grandes quantidades por longas distâncias.

O gás natural existe em reservatórios na forma isolada ou associado ao petróleo, em campos *on e offshore*. Detalhes da cadeia produtiva do gás natural podem ser encontrados em Vaz *et al.* (2008). Nessa cadeia, após a etapa de exploração e processamento, o gás resultante é frequentemente transportado até os consumidores por meio de gasodutos, com o escoamento garantido por estações de compressão que provêm a energia necessária. Outro meio de transporte consiste no emprego de caminhões ou navios equipados com cilindros especiais para armazenamento do gás natural pressurizado (GNP). Em suma, esses dois meios são os mais empregados, porém ambos são restritos devido à segurança da operação, distância entre os elementos envolvidos e quantidade de gás transferida, os quais são fatores determinantes da viabilidade econômica.

Sendo assim, visando facilitar o transporte de elevadas cargas de gás natural por grandes distâncias, sistemas de liquefação podem ser usados. As vantagens da liquefação são decorrentes da redução do volume do gás, que é de aproximadamente 600 vezes, o que implica um aumento significativo da densidade energética, conforme ilustrado na Figura 3.1. O uso do gás natural liquefeito (GNL) também evita riscos associados a gasodutos demasiadamente longos, tais como vazamentos e rupturas, pois parte do transporte passa a ser realizado por intermédio de carretas criogênicas e/ou embarcações metaneiras. Ademais, o GNL é uma alternativa interessante para campos de gás remotos (MOKHATAB *et al.*, 2014) e áreas não cobertas por redes de tubulações (ANP, 2010).

Entretanto, a liquefação do gás natural demanda um sistema de refrigeração criogênico que promova a condensação de uma mistura gasosa de hidrocarbonetos e espécies inorgânicas. Para tanto, o sistema deve induzir a diminuição da temperatura do gás natural de 25 °C até cerca de -160 °C (que, em geral, é também a temperatura de armazenamento), valor geralmente alcançado por meio de ciclos de refrigeração acoplados, contendo trocadores de calor de múltiplas correntes. Nesse sistema, estima-se que 1190 kJ são requeridos por kg de gás natural liquefeito (FINN *et al.*, 1999). Em consequência do emprego de ciclos de

refrigeração por compressão mecânica, a operação de liquefação é altamente intensiva em potência, acarretando elevados custos econômicos e ambientais.

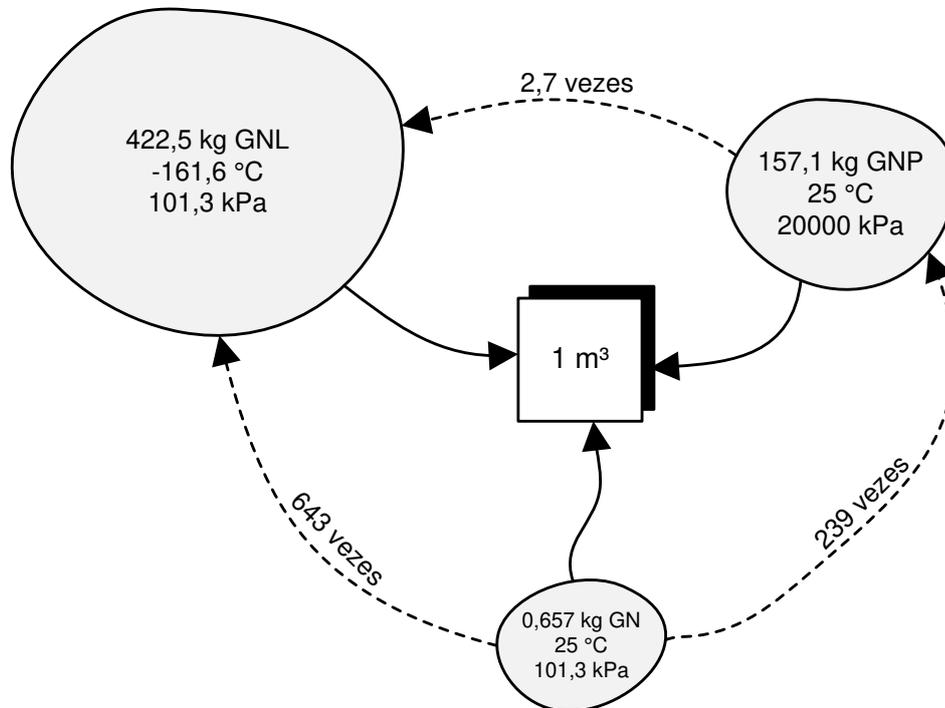


Figura 3.1: Comparação entre as densidades energéticas das diferentes formas de gás natural (aproximado por metano puro).

Fonte: baseada em Begazo (2008).

Por conseguinte, melhorias na operação do sistema de liquefação do gás natural podem ter efeitos pronunciados sobre o desempenho da produção de GNL, de modo que as vantagens do uso final do gás natural sejam incrementadas. Com essa motivação, diversas tecnologias de GNL têm sido estudadas e estão disponíveis comercialmente, muitas das quais são descritas em Venkatarathnam (2008). Critérios importantes de seleção dessas tecnologias são capacidade, flexibilidade, custos de operação/produção e área requerida (este último é de importância especial em plataformas *offshore*). Depois de aplicados esses critérios e escolhida a tecnologia, oportunidades de melhoria do processo podem ser identificadas e exploradas.

Nesse contexto, os números do gás natural no Brasil são tais que se justifica a busca por aprimoramentos nas várias etapas de sua cadeia produtiva. A demanda nacional média de gás natural em 2015 foi de 98,6 milhões de m³ por dia, dos quais cerca de 44 e 46 % foram consumidos na indústria e na geração de energia elétrica, respectivamente, enquanto 2,5 % foram direcionados à cogeração (MME, 2016). Também em 2015, entre as fontes energéticas primárias, o gás natural foi a terceira mais usada, tendo respondido por 13,7 % do consumo. Os derivados do petróleo e a biomassa da cana foram as duas fontes preponderantes,

participando com 37,3 e 16,9 % do consumo (EPE, 2016). Diante desses valores, o gás natural pode ser considerado significativo.

Uma planta de liquefação foi posta em operação no país, na cidade de Paulínia/SP, com capacidade de produção de 38000 m³ de GNL por dia, encarregada de suprir várias regiões não cobertas por gasodutos (ANP, 2010). Adicionalmente, pelo menos três unidades de regaseificação, as quais trazem o gás liquefeito de volta à fase gasosa, estão espalhadas pela costa brasileira para receber o GNL importado de países como Trinidad e Tobago, Estados Unidos, Catar, Nigéria, Noruega e outros (MME, 2016). De forma resumida, a cadeia produtiva do GNL é apresentada na Figura 3.2.

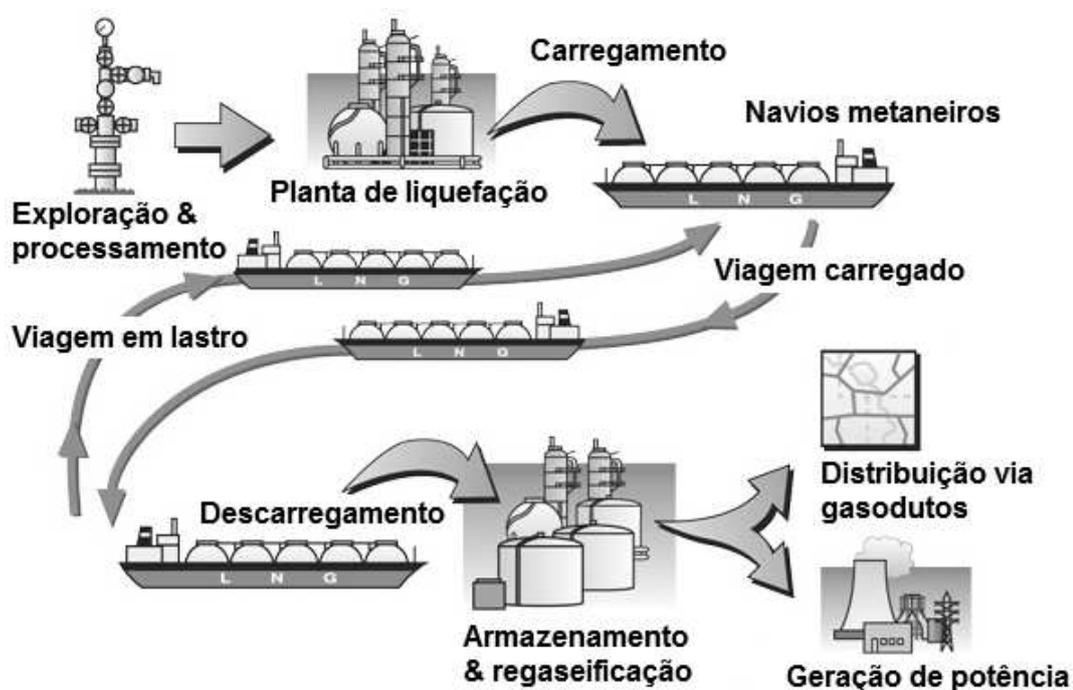


Figura 3.2: Cadeia produtiva resumida do GNL.

Fonte: adaptada de IHRDC (2017).

Em consequência da descoberta das reservas do pré-sal, tecnologias de GNL têm sido cogitadas para o transporte do gás natural produzido em plataformas até o continente. Nesse sentido, plataformas nacionais têm praticado a reinjeção do gás natural nos poços (média de 24,3 milhões de m³/dia em 2015, de acordo com o MME [2016]) devido à inexistência de um sistema robusto de transferência das unidades marítimas até a costa. Apesar de a reinjeção aumentar a produtividade de poços em início e fim de vida produtiva, é provável que o GNL do gás associado ao petróleo ganhe destaque no cenário energético brasileiro no futuro próximo.

Tendo em conta a discussão acima, o presente capítulo apresenta um estudo de um sistema em cascata de liquefação do gás natural, desenvolvido por meio da aplicação da metodologia de análise exérgica descrita no Capítulo 3. Inicialmente, o sistema é avaliado sob condições de operação definidas para um caso base e as irreversibilidades computadas são escrutinadas. Em seguida, diversas análises de sensibilidade são efetuadas com a finalidade de obter um diagnóstico termodinâmico abrangente do sistema. Por fim, resultados sob as condições de operação de Cipolato *et al.* (2012) também são investigados via comparação com resultados nas condições do caso base proposto.

3.2 Objetivos

- Avaliar as irreversibilidades nos equipamentos do sistema cascata a fim de determinar as fontes e magnitudes das perdas termodinâmicas e computar métricas de desempenho;
- Levantar e discutir formas de minimizar as irreversibilidades, apresentando seus prós e contras dos pontos de vista termodinâmico e econômico;
- Quantificar os efeitos devidos a diversas variáveis de projeto e operação sobre as perdas termodinâmicas;
- Comparar os resultados obtidos a resultados sob condições propostas anteriormente em Cipolato *et al.* (2012), visando identificar diferenças relevantes.

Os objetivos do Capítulo 3 são resumidos na Figura 3.3.

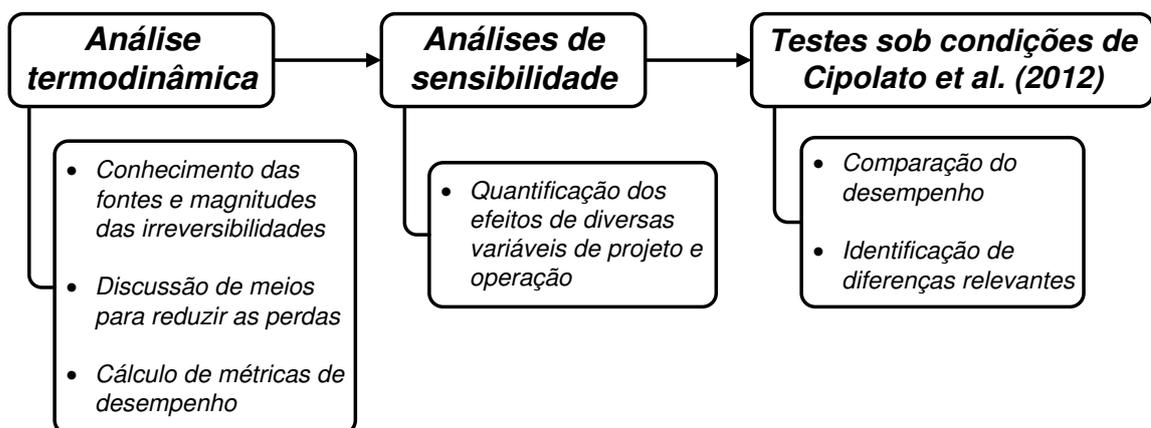


Figura 3.3: Resumo dos objetivos do Capítulo 3.

3.3 Descrição do ciclo cascata e informações sobre equipamentos e refrigerantes

O sistema cascata de liquefação do GN estudado aqui é mostrado esquematicamente na Figura 3.4. Tal sistema é formado por três subciclos de refrigeração por compressão de

vapor cascadeados, os quais compartilham trocadores de calor. A finalidade principal do processo consiste em remover energia térmica do gás natural (correntes [1] a [4]) e rejeitá-la para um sorvedouro externo (correntes [20] e [21]). Além dos trocadores, compressores, válvulas e um separador de fases simples estão presentes. Os subciclos podem operar com fluidos puros ou misturas refrigerantes (VENKATARATHNAM, 2008). Para facilitar a identificação, os subciclos são denominados superior, intermediário e inferior, compreendendo as correntes [16] a [19], [12] a [15] e [7] a [11], respectivamente.

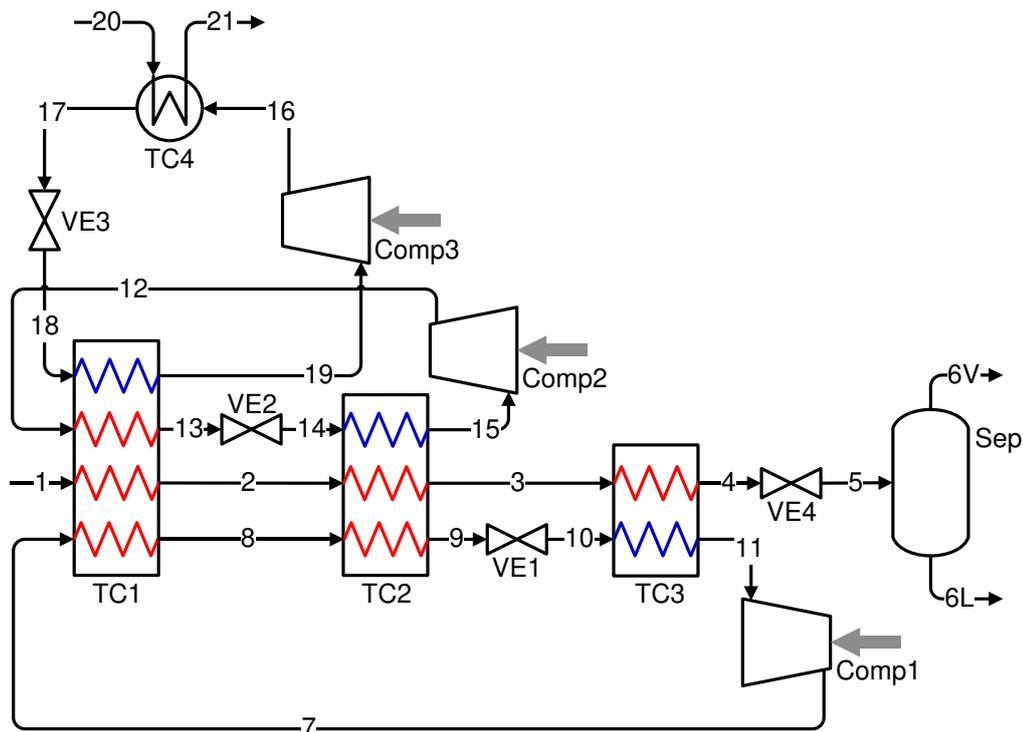


Figura 3.4: Sistema em cascata para liquefação do gás natural.

Fonte: baseada em Kanoğlu (2002).

O subciclo inferior extrai calor do gás natural no trocador TC3, causando uma diminuição de temperatura da corrente [3] para a corrente [4]. Esse calor é rejeitado para os subciclos intermediário e superior por meio dos trocadores TC2 e TC1. De modo similar, o subciclo intermediário retira calor da corrente de gás natural no trocador TC2 e rejeita-o para o subciclo superior por intermédio do trocador TC1, ocasionando diminuição de temperatura da corrente [2] para a [3] e, simultaneamente, da corrente [8] para a [9]. Parte da absorção direta de calor a partir do gás natural ocorre também no trocador TC1, que remove energia térmica das correntes [1] a [2], [7] a [8] e [12] a [13]. Finalmente, a cascata do sistema de liquefação é terminada quando o subciclo superior libera toda a energia térmica removida do gás natural para um sorvedouro final (água de resfriamento ou ar) no trocador TC4.

Em cada um dos subciclos do sistema da Figura 3.4, vapor de refrigerante é comprimido por meio de um compressor (provavelmente centrífugo, de acordo com Finn *et al.* [1999] e Martin e Pigourier [2004]), resultando em um aumento do grau de superaquecimento. Em seguida, o calor previamente absorvido do meio refrigerado (i.e., do gás natural) *mais* a potência de compressão consumida são rejeitados para um sorvedouro em um condensador, o que provoca a condensação do refrigerante. Na sequência, o refrigerante líquido atravessa uma válvula de estrangulamento termostática ou eletrônica (DINÇER e KANOĞLU, 2009) que o submete ao efeito Joule-Thomson, caracterizado por uma redução de temperatura decorrente de uma expansão adiabática. Comumente, o refrigerante deixa a válvula na condição de mistura líquido-vapor em equilíbrio. Por fim, o refrigerante é evaporado em um evaporador ao receber energia térmica do meio refrigerado, fechando o subciclo em questão, o qual é reiniciado com a compressão.

Compressores centrífugos são os mais usados em plantas de GNL de grande capacidade, conhecidas como *base-load* (AL-MUSLEH, 2010). Tais compressores permitem grandes volumes de sucção e são mais econômicos em comparação aos axiais. Contudo, modelos axiais podem ser empregados sob alta eficiência no primeiro estágio dos módulos de compressão. Os compressores são acionados, em geral, por ciclos com turbinas a gás de dois eixos, as quais proporcionam mais flexibilidade à operação, além de serem mais eficientes e compactas em comparação às turbinas a vapor (SARAVANAMUTTOO *et al.*, 2008). Em processos de menor porte, denominados *peak shaving* (AL-MUSLEH, 2010), mais opções de compressores são cogitadas (FINN *et al.*, 1999).

Os trocadores multicorrentes usados na remoção direta de energia térmica do gás natural são especialmente projetados para aplicações criogênicas, haja vista as temperaturas profundamente negativas requeridas. Esses trocadores, apesar de serem de porte considerável, apresentam alto grau de compactação, resultando em maiores razões da área pelo peso em comparação às de trocadores casco e tubos convencionais. Elevadas quantidades de calor são transferidas simultaneamente entre as múltiplas correntes de refrigerante e gás natural, sob diferenças de temperatura mínimas de até 1,0 °C (AL-MUSLEH, 2010). Devido às especificidades construtivas, as empresas fabricantes dos referidos trocadores são poucas e empregam métodos de manufatura confidenciais (NEERAAS *et al.*, 2004; PACIO, 2012; NGUYEN, 2016).

Em sistemas de liquefação reais, os trocadores TC1, TC2 e TC3 podem ser do modelo conhecido como *spiral wound heat exchanger* (SWHE, trocador de calor em espiral) (PACIO, 2012), cujo arranjo dos tubos é mostrado na Figura 3.5. O trocador de calor em espiral é

frequentemente usado em plantas de GNL de grande capacidade. Na prática, a despeito da representação simplificada no fluxograma da Figura 3.4, as correntes dos refrigerantes atravessam os trocadores diversas vezes e trocam calor entre si a diferentes níveis de pressão (FINN *et al.*, 1999)

Durante a troca térmica, várias camadas de tubos de até 1000 km de comprimento, enrolados sobre um suporte central denominado *mandrel*, são percorridas internamente pelas correntes de refrigerante e gás natural monofásicas e em condensação, enquanto a corrente de refrigerante em evaporação escoo no lado do casco (NEERAAS *et al.*, 2004; HELDT, 2011). Detalhes gerais de seu complexo projeto termo-mecânico, que é proprietário, podem ser encontrados em Bach *et al.* (2001). Expressões para estimar os coeficientes convectivos e quedas de pressão nesse trocador foram apresentadas por Neeraas *et al.* (2004). Descrições de sua operação são fornecidas em Truong *et al.* (2012).

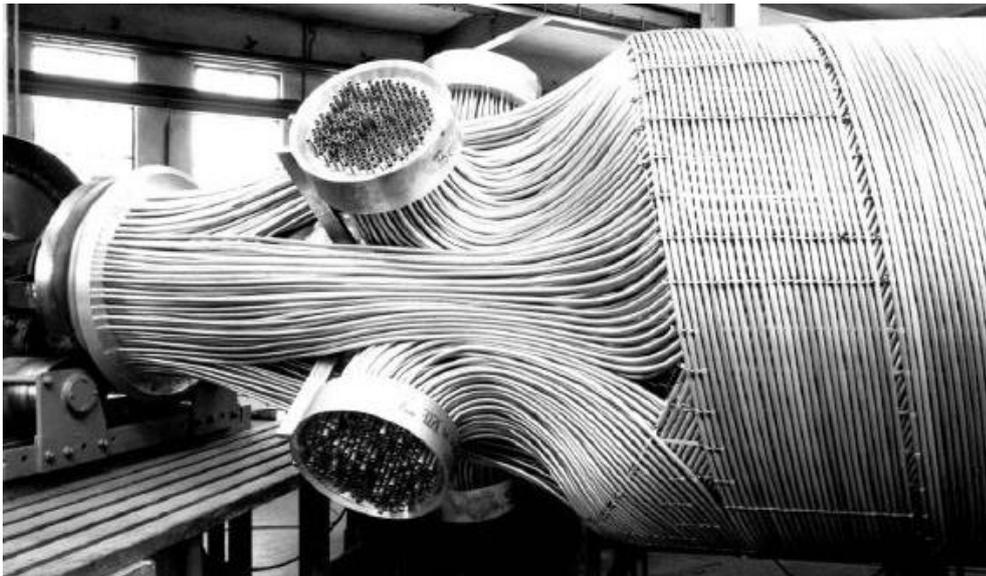


Figura 3.5: Arranjo dos tubos de um trocador de calor em espiral usado em plantas de GNL. Fonte: Bach *et al.* (2001).

As duas principais desvantagens dos trocadores de calor em espiral são o elevado custo de compra (consequência direta do projeto complexo e número reduzido de fabricantes) e a dificuldade de transporte do vendedor até o comprador. Entretanto, de acordo com informações de empresas especializadas do extremo norte europeu, os custos associados aos dispositivos de compressão (munidos de todos os aparatos auxiliares) podem ser superiores aos dos trocadores de calor criogênicos (NGUYEN, 2016). Ademais, outro modelo de equipamento aplicado com o mesmo propósito, usado preferencialmente nos ciclos cascata e em determinados subciclos de outras tecnologias de GNL (especialmente o de pré-

resfriamento), é o *plate-fin heat exchanger* (trocaador de calor a placas aletadas) (MARTIN e PIGOURIER, 2004; PACIO, 2012; BARRON e NELLIS, 2016).

Cipolato *et al.* (2012) analisaram um sistema similar ao da Figura 3.4 com fluidos puros, a saber, metano, etano e propano nos subciclos inferior, intermediário e superior, respectivamente. Esses refrigerantes são clássicos do sistema de liquefação em cascata, com o etano podendo ser trocado pelo etileno (FINN *et al.*, 1999), e algumas de suas propriedades termodinâmicas e ambientais são apresentadas na Tabela 3.1. Critérios baseados nessas e em outras propriedades (por exemplo, de transporte e relacionadas à segurança do processo) são aplicados na seleção de refrigerantes, indicando que os hidrocarbonetos da Tabela 3.1 são, de fato, candidatos adequados para uso em processos de liquefação do gás natural.

Tabela 3.1: Propriedades termodinâmicas e ambientais dos fluidos puros usados no sistema de liquefação em cascata e outros.

Fórmula molecular	Código ASHRAE	T_c^a (°C)	P_c^a (kPa)	T_{evap}^b (°C)	T_{triplo}^b (°C)	Δh_{vol}^b (kJ/m ³)	GWP ^c	ODP ^c
CH ₄	R50	-82,4	4641	-161,5	-182,5	927,8	21,0	0,0
C ₂ H ₆	R170	32,3	4884	-88,6	-182,8	1005	5,5	0,0
C ₃ H ₈	R290	96,7	4257	-42,1	-187,7	1029	3,3	0,0
C ₂ H ₄	R1150	9,2	5032	-103,7	-169,2	1007	3,7	0,0
C ₃ H ₆	R1270	91,8	4620	-47,7	-185,2	1035	1,8	0,0
CHClF ₂	R22	96,1	4989	-40,8	-157,4	1101	1810	0,05
C ₂ HF ₅	R125	66,0	3618	-48,1	-100,6	1114	3500	0,0
C ₂ H ₂ F ₄	R134a	101,0	4059	-26,1	-104,3	1141	1430	0,0
NH ₃	R717	132,3	11333	-33,3	-77,6	1218	0,0	0,0
CO ₂	R744	30,9	7370	-78,5	-56,6	1203	1,0	0,0

Fontes: ^aAspenTech (2017) (extraídas do banco de dados do Hysys), ^bcalculadas no EES a $P = 101,3$ kPa e ^cGlobal Warming Potential & Ozone Depletion Potential (IPCC, 2007).

Para sistemas criogênicos, em razão das temperaturas de trabalho exigidas, os refrigerantes devem apresentar temperaturas de evaporação normal e do ponto triplo extremamente baixas. Além dessas, de acordo com Mokhatab *et al.* (2014), outras características desejáveis para refrigerantes são: (1) pressões de vapor próximas ou superiores à atmosférica nas condições de operação requeridas, inibindo o risco de entrada de ar no sistema; (2) elevada capacidade de refrigeração volumétrica (indicada por Δh_{vol} na Tabela 3.1), o que contribui para reduzir o porte do compressor e a carga de refrigerante; (3) viscosidade e densidade baixas, implicando quedas de pressão reduzidas; (4) alta condutividade térmica, elevando as efetividades de troca térmica e, conseqüentemente,

reduzindo as áreas dos trocadores; e (5) não-toxicidade, baixa agressividade sobre os materiais de construção e solubilidade nos lubrificantes.

Hidrocarbonetos são bastante usados como refrigerantes nas indústrias petrolífera e petroquímica. À parte de suas propriedades favoráveis, a preferência por essa classe de substâncias é devida à sua presença massiva em plataformas e refinarias, o que significa que os procedimentos de segurança mandatórios para esses compostos já são executados. Dessa forma, os equipamentos empregados no processo de liquefação são, na ampla maioria dos casos, adequados para trabalhar com hidrocarbonetos, os quais também apresentam compatibilidade em relação aos materiais de construção e lubrificantes tradicionais (UNEP, 2010). A desvantagem associada às baixas temperaturas críticas (MOKHATAB *et al.*, 2014) é compensada pelo arranjo em cascata dos subciclos, possibilitando a condensação nas pressões de operação vigentes.

Em especial, o emprego de fluidos puros implica diferenças de temperatura grandes e menos uniformes ao longo dos diversos trocadores do sistema de liquefação, o que é atribuído ao fato de a temperatura do refrigerante não mudar durante a evaporação sob pressão constante acontecendo em todos os equipamentos em que se remove calor do gás natural. Na presença de quedas de pressão (que são significativas na prática), essas diferenças se tornam ainda maiores e mais desiguais, pois a temperatura no lado do refrigerante é ainda mais reduzida. Diferentemente, o perfil de temperatura do gás natural não é constante, variando de modo não-linear na liquefação (VENKATARATHNAM, 2008).

Sendo assim, as irreversibilidades devidas a diferenças de temperatura finitas são mais relevantes em sistemas de liquefação com fluidos puros. Nesses sistemas, mesmo que a mudança de fase seja sucedida por um superaquecimento de baixo grau, o mínimo da diferença de temperatura em um trocador de calor é observado em seu extremo frio (VENKATARATHNAM, 2008), dado que o resfriamento do gás ocorre mediante a evaporação do refrigerante, vide Figura 3.6 (a) e (b) como exemplos. Esse comportamento também é verificado para misturas azeotrópicas, cujos perfis de temperatura e composição são praticamente constantes durante a mudança de fase (RAJAPAKSHA, 2007).

O uso de misturas zeótropicas (i.e., com temperaturas e composições do líquido e vapor variáveis ao longo da mudança de fase), por outro lado, acarreta menores perdas termodinâmicas em consequência da maior proximidade entre os perfis de temperatura das correntes de gás natural e refrigerante, conforme ilustrado na Figura 3.6 (c), com as diferenças de temperatura correspondentes apresentadas na Figura 3.6 (d). Essas menores perdas termodinâmicas são traduzidas em demandas mais baixas de potência de compressão. Para

que a proximidade entre os perfis seja factível, contudo, ressalta-se que é necessária uma maior área de projeto para atingir a carga térmica desejada. Ademais, conforme já mencionado, algumas questões de ordem prática devem ser avaliadas, principalmente as relacionadas à adequabilidade da mistura refrigerante.

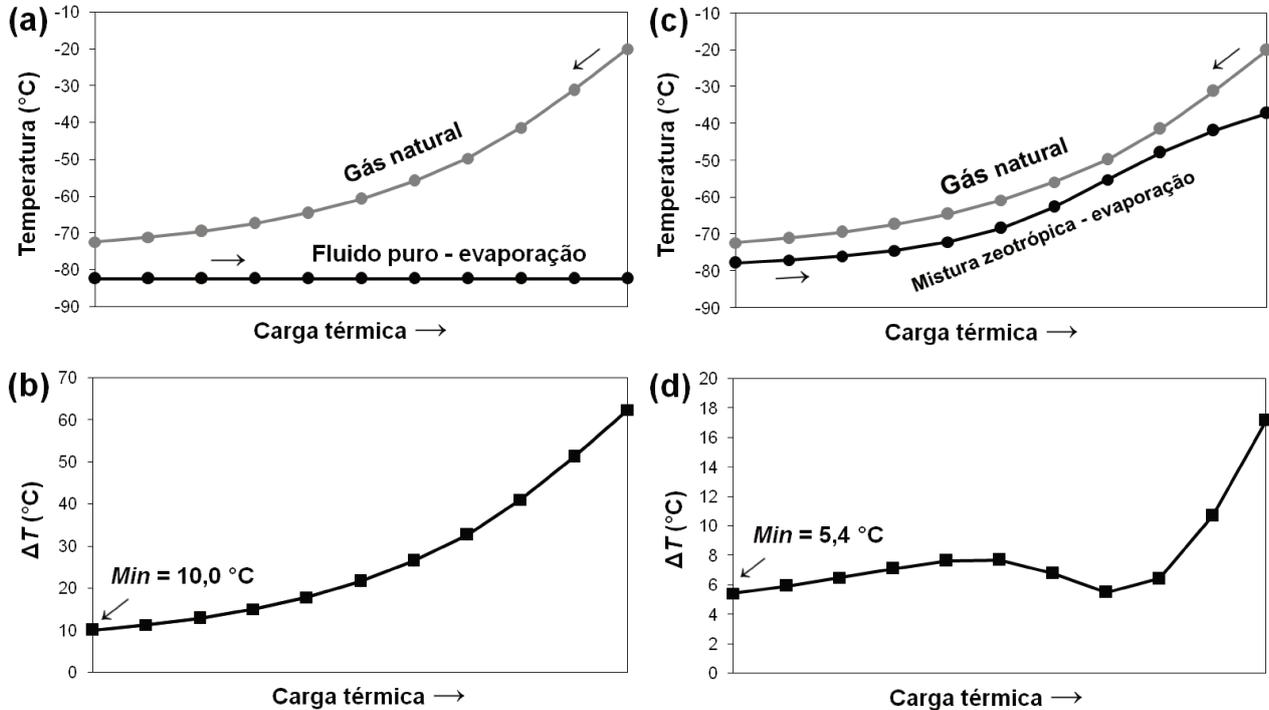


Figura 3.6: Perfis e diferenças mínimas de temperatura no resfriamento do gás natural com evaporação de fluido puro (a, b) e mistura zeotrópica (c, d).

As curvas de vapor e líquido saturados da mistura zeotrópica considerada na Figura 3.6 são apresentadas nas Figuras 3.7 (a) e (b), nas quais as variações de temperatura e entalpia ao longo da evaporação são indicadas por retas verticais em preto passando pela composição global. No caso, o *glide* de temperatura, dado pela diferença entre as temperaturas do vapor e do líquido saturados na pressão e composição definidas (DUPONT, 2004), é de aproximadamente 40 °C, o qual é atingido ao longo dos intervalos do comprimento total do trocador. Na situação específica ilustrada, outra vantagem do caso com mistura zeotrópica está relacionada à entalpia de vaporização ser superior, o que implica uma menor vazão de refrigerante demandada para extrair a mesma quantidade de calor do gás natural em comparação ao caso com fluido puro.

As irreversibilidades (nesse caso, as destruições de exergia) associadas aos perfis de temperatura da Figura 3.6 são apresentadas nas Figuras 3.8 (a) e (b), cujos eixos horizontais contêm o fator de Carnot (θ , previamente introduzido no Capítulo 3, na Eq. [2.23], pág. 39), definido por meio da Eq. (3.1). T_s é a temperatura na fronteira de troca térmica, calculada

como a temperatura média termodinâmica (BEJAN *et al.*, 1996). A área compreendida entre as curvas é diretamente proporcional à magnitude da irreversibilidade (WOUDSTRA, 2012), a qual é notadamente maior na Figura 3.6 (a), no resfriamento do gás natural com fluido puro. Dado que a carga térmica total é a mesma em ambos os casos, a comparação entre as Figuras 3.8 (a) e (b) revela que a exergia cedida pela mistura zeotrópica é menor, enquanto a exergia absorvida pelo gás natural é igual.

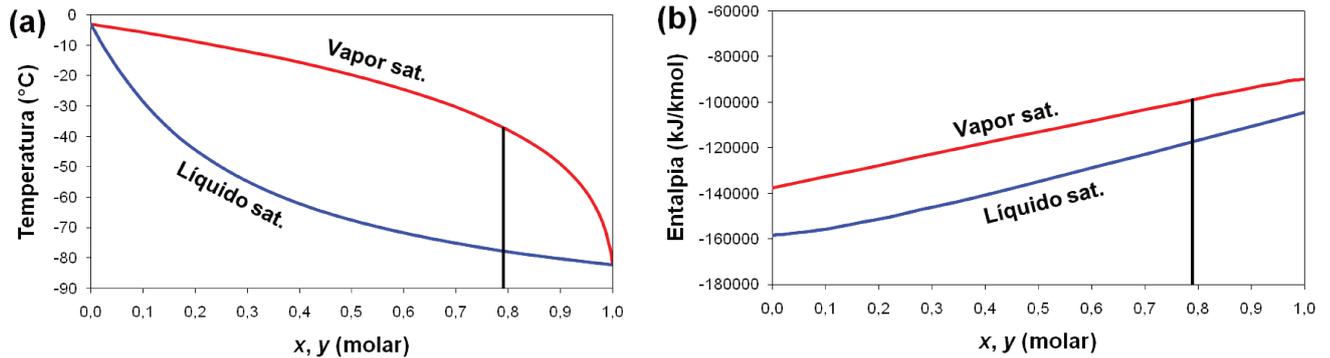


Figura 3.7: Curvas de vapor e líquido saturados da mistura etano/isobutano em termos da (a) temperatura e (b) entalpia.

$$\theta = 1 - T_0/T_s \tag{3.1}$$

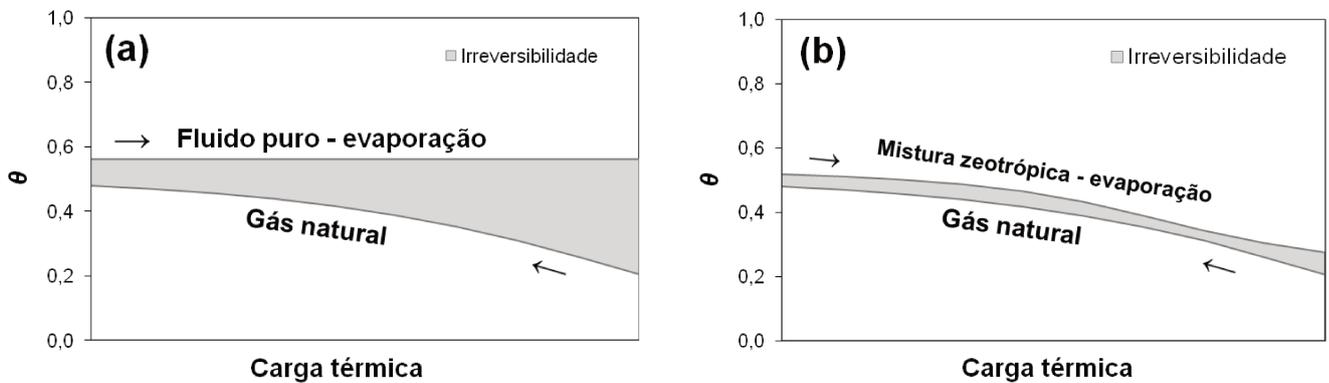


Figura 3.8: Irreversibilidades no resfriamento do gás natural com evaporação de (a) fluido puro e (b) mistura zeotrópica.

Na representação da Figura 3.4, cada subciclo contém um único compressor. Contudo, em geral, os subciclos de um sistema de liquefação em cascata possuem mais de um estágio de compressão (KANOĞLU, 2002) a fim de melhorar a eficiência e a operabilidade do processo, já que a demanda de potência pode ser mais bem distribuída entre diversos dispositivos de compressão, havendo ainda a possibilidade de emprego de interesfriadores. Na prática, dois ou mais dispositivos de compressão também podem ser usados em razão de limitações de capacidade. A despeito disso, para simplificar as simulações do sistema e

permitir algumas comparações diretas com resultados de Cipolato *et al.* (2012), subciclos com apenas um compressor foram inicialmente considerados.

Em comparação a Cipolato *et al.* (2012), duas diferenças relevantes foram consideradas aqui: a água de resfriamento é suprida a 25 °C (i.e., na temperatura ambiental) ao trocador TC4 (corrente [20]) e o tanque adiabático Sep, precedido pela válvula VE4 na Figura 3.4, é usado para a separação de fases antes que o GNL seja enviado para armazenamento. Essas diferenças foram adotadas visando evitar a necessidade de utilidades frias a temperaturas abaixo da temperatura do ambiente, o que exigiria ciclos de refrigeração extras. Adicionalmente, consideraram-se diferenças relacionadas às condições do gás natural e variáveis operacionais ao longo do sistema.

A presença de um tanque adiabático precedido por uma válvula em vez de um tanque liberando calor para um sorvedouro (esse último considerado por Cipolato *et al.* [2012]) implica que somente uma parcela do total da alimentação de gás natural é obtida como líquido nas condições de armazenamento (corrente [6L], vide Figura 3.4), enquanto o restante, na fase gasosa (corrente [6V], gás de *flash*), é usado como combustível (inclusive para os ciclos de potência que acionam os compressores do processo, vide Finn *et al.*, 1999) ou realimentado ao sistema de liquefação (YATES, 2002). Dessa forma, a vazão de GNL produzida depende da razão de expansão na válvula VE4, a qual precede o tanque separador. Em oposição, Cipolato (2009) e Andrade e d'Angelo (2013) obtiveram frações de líquido unitárias considerando o tanque não-adiabático, o qual, em ambos os estudos citados, demanda utilidade fria a temperatura inferior à final do próprio GNL.

De acordo com Kanoğlu (2002), as pressões de armazenamento variam de 70 a 500 kPa, e a temperatura associada é de -150 °C ou inferior. A estocagem do GNL é realizada por meio de vários tipos de tanques, e é inevitável o *boil-off* (i.e., o desprendimento de vapor) à pressão constante de parte do líquido em razão da absorção de calor oriundo do ambiente (URSAN, 2011), o que justifica economicamente a escolha das pressões de armazenamento, as quais determinam a espessura do tanque a ser usado. Sendo assim, podem-se avaliar os efeitos da pressão de armazenamento sobre a quantidade obtida de gás liquefeito e o desempenho do processo. Particularmente, se a irreversibilidade gerada na válvula VE4 for pouco expressiva, sua pressão de descarga pode ser variada sem provocar grandes aumentos da perda termodinâmica devida ao dispositivo de expansão e, por consequência, do sistema de liquefação, aumentando a fração final de GNL em detrimento da fração de gás combustível (gás de *flash*).

3.4 Definições para a simulação do ciclo cascata

O sistema de liquefação em cascata foi simulado no *software* ASPEN Hysys V8.6 (ASPENTECH, 2017), o qual é amplamente usado na investigação de tecnologias de GNL (ALABDULKAREM *et al.*, 2011; MORTAZAVI *et al.*, 2014; MEHRPOOYA *et al.*, 2016; entre outros). Todos os equipamentos presentes no sistema estão disponíveis na biblioteca de modelos do Hysys, incluindo os trocadores de calor de múltiplas correntes, o que facilitou a construção do fluxograma de simulação. O pacote termodinâmico selecionado para o cálculo de propriedades foi a equação de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), também aplicada em estudos anteriores de plantas de liquefação (MORTAZAVI *et al.*, 2014; VATANI *et al.*, 2014; MEHRPOOYA *et al.*, 2016), adequada para hidrocarbonetos e espécies inorgânicas puras ou em misturas. A PRSV difere da equação de Peng-Robinson somente pela forma do termo κ das Eqs. (2.61) e (2.64) (STRYJEK e VERA, 1986), pág. 52. Todos os parâmetros requeridos para os cálculos com a equação PRSV foram tomados do banco de dados do Hysys, inclusive os de interação binária.

O ASPEN Simulation Workbook (TREMBLEY e MANTRALA, 2014) – uma das ferramentas pertencentes ao pacote ASPEN – foi empregado para transferir os resultados gerados no ASPEN Hysys para o Microsoft Excel, mantendo o link ativo entre esses dois *softwares*. Assim, todos os cálculos relacionados à exergia foram efetuados em Microsoft Excel e por meio de sub-rotinas desenvolvidas em *Visual Basic for Applications* (VBA).

O fluxograma construído para simular o sistema cascata no Hysys é apresentado na Figura 3.9. Correntes com diferentes composições são mostradas em cores distintas para auxiliar na identificação dos subciclos e das correntes de gás natural. A equivalência com o esquema da Figura 3.4 é direta. Os mesmos fluidos puros tradicionais considerados em Cipolato *et al.* (2012) foram inicialmente adotados, a saber, propano, etano e metano nos subciclos superior, intermediário e inferior, respectivamente.

As condições fixadas para a alimentação de gás natural (corrente [1]) são apresentadas na Tabela 3.2. A composição escolhida foi a do gás natural processado na planta de GNL localizada em Paulínia/SP, da GásLocal, também adotada em Cipolato *et al.* (2012). A temperatura e a pressão do gás alimentado à planta variam em função das operações que antecedem a liquefação. Em geral, esse gás se encontra pressurizado, sob pressões de 3000 a 6000 kPa, e a temperaturas entre 10 e 60 °C (MOKHATAB *et al.*, 2014; VATANI *et al.*, 2014; MEHRPOOYA *et al.*, 2016). Dessa forma, os valores admitidos para essas variáveis foram 5500 kPa e 25 °C.

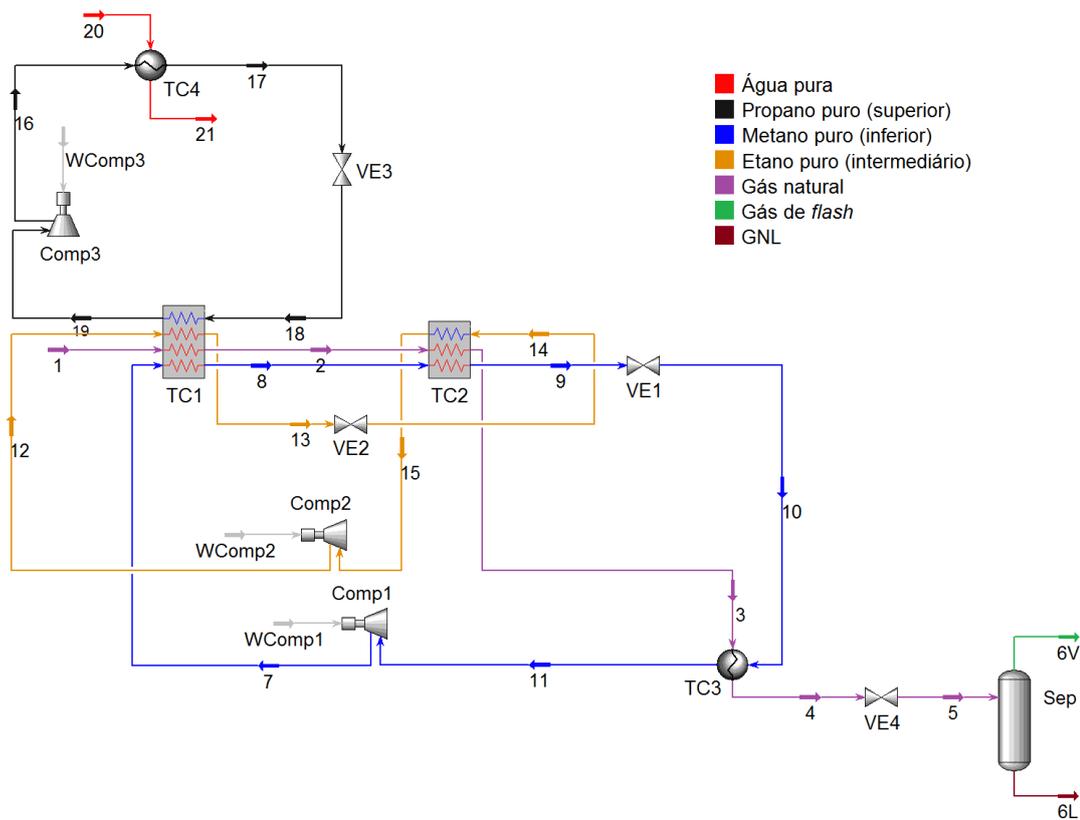


Figura 3.9: Fluxograma do sistema de liquefação em cascata no ASPEN Hysys.

Considerou-se que o processo funciona em estado estacionário, de modo que não ocorrem variações das propriedades ao longo do tempo. Todos os equipamentos foram simulados como adiabáticos (i.e., sem trocas de calor com o ambiente). O trocador TC4 é o único que rejeita energia térmica para uma corrente externa de água de resfriamento. No caso base, as eficiências isentrópicas foram mantidas no valor típico de 75 % para todos os compressores (MOKHATAB *et al.*, 2014). Também no caso base, as diferenças de temperatura mínimas e quedas de pressão definidas para os trocadores de calor do processo são apresentadas na Tabela 3.3. Em particular, para os trocadores de múltiplas correntes, essas diferenças de temperatura são observadas entre as curvas compostas quente e fria completas, resultantes das combinações das correntes individuais. As quedas de pressão se aplicam a todas as correntes percorrendo os trocadores e são proporcionais às respectivas pressões de entrada (P_{ent}), da mesma forma que em Tsatsaronis e Morosuk (2010).

As condições do gás natural ao longo do sistema foram definidas tais que TC1, TC2 e TC3 são os trocadores responsáveis por seu desuperaquecimento inicial, condensação e subresfriamento final, respectivamente. Da mesma forma que em diversas tecnologias de liquefação, o propano é empregado no trocador TC1 como fluido de pré-resfriamento.

Termodinamicamente, o uso do propano no subciclo superior, bem como os usos do etano e do metano nos outros dois subciclos, são determinados por suas temperaturas críticas (vide Tabela 3.1), uma vez que temperaturas progressivamente inferiores são exigidas na sequência da remoção de calor da corrente de gás natural até sua liquefação.

Tabela 3.2: Condições fixadas para a alimentação de gás natural.

Variável	Valor
\dot{m}	3600 kg/h
T	25 °C
P	5500 kPa
<i>Composição (%mol)</i>	
CH ₄	90,7
C ₂ H ₆	6,8
C ₃ H ₈	1,3
n-C ₄ H ₁₀	0,3
N ₂	0,7
O ₂	0,2

Tabela 3.3: Parâmetros de operação para os equipamentos no caso base do sistema em cascata.

Variável	Valor
$\eta_{ise,Comp1} \dots \eta_{ise,Comp3}$	75 %
$\Delta T_{min,TC1} \dots \Delta T_{min,TC3}$	10,0 °C
$\Delta T_{min,TC4}$	7,5 °C
$\Delta P_{TC1} \dots \Delta P_{TC4}$	5 % · P_{ent}

Em Cipolato *et al.* (2012), as condições de operação vigentes nos subciclos foram baseadas em dados de Filstead (1965) e são relativas ao período inicial de funcionamento do processo *CAMEL* (*Algerian Company of Liquid Methane*), que continha uma das primeiras plantas de GNL postas em operação, construída em 1964, na Argélia. Sendo assim, é provável que tais condições não sejam condizentes com as atualmente praticadas em sistemas de liquefação modernos. Outras condições de operação consideradas aceitáveis, porém não necessariamente baseadas em dados de uma planta real, são propostas no presente trabalho para definir o caso base. Essas condições são apresentadas na Tabela 3.4. Resultados nas condições dos casos bases de Cipolato *et al.* (2012) e deste trabalho são extensivamente comparados mais adiante, no 3.6.5.

Para as pressões nos subciclos, escolheram-se valores que implicassem trocas de calor viáveis (i.e., trocadores sem cruzamentos de temperatura) e a presença de duas fases nas correntes de descarga das válvulas. Pressões subambientais ($< 101,3$ kPa) foram evitadas em razão do risco de entrada de ar no sistema. As diferenças de temperatura mínimas nos diversos trocadores foram ajustadas por meio das ferramentas *Set* e *Adjust*, ambas disponíveis no próprio Hysys, verificando de antemão entre quais correntes (formadoras das curvas compostas) ocorrem as referidas diferenças. A ferramenta *Set* também foi usada para fixar os graus de superaquecimento e subresfriamento, os quais foram considerados juntamente com as quedas de pressão a fim de tornar os subciclos mais próximos de sistemas de refrigeração por compressão reais, porém sem perdas de calor nos equipamentos e tubulações.

Tabela 3.4: Condições de operação para algumas correntes no caso base do sistema em cascata.

Corrente	Variável	Valor
[11]	ΔT_{sup}	
[13]	ΔT_{sub}	
[15]	ΔT_{sup}	5,0 °C
[17]	ΔT_{sub}	
[19]	ΔT_{sup}	
[5]		180 kPa
[7]		6600 kPa
[10]	Pressão (P)	1100 kPa
[12]		1850 kPa
[14]		110 kPa
[16]		1800 kPa
[18]		140 kPa

3.5 Trabalho mínimo de liquefação

O trabalho mínimo de liquefação é computado considerando que a absorção de calor a partir do gás natural é realizada por meio de três refrigeradores de Carnot em lugar dos três subciclos reais cascadeados, conforme o esquema da Figura 3.10 (a), na qual subciclos internamente reversíveis removem energia térmica do gás natural em cada etapa, rejeitando-a para sorvedouros a T_0 . Nessa situação, as potências requeridas equivalem às diferenças de exergia entre as correntes de gás natural, sendo calculadas por meio das Eqs. (3.2) a (3.4). Os três subciclos de refrigeração de Carnot da Figura 3.10 (a) podem ser reduzidos a um único,

representado na Figura 3.10 (b), cuja potência requerida é expressa na Eq. (3.5) (KANOĞLU, 2002; DINÇER e ROSEN, 2012).

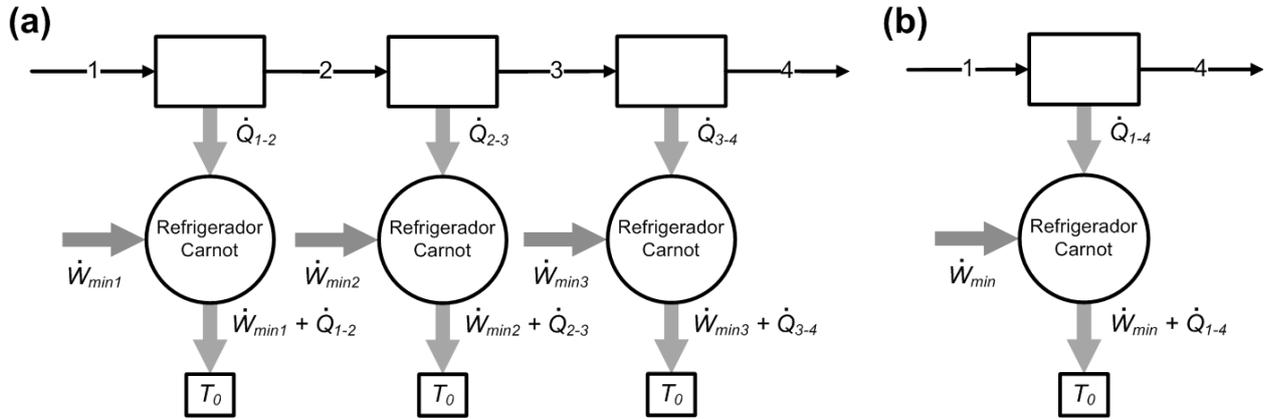


Figura 3.10: Resfriamento do gás natural por meio (a) de três refrigeradores de Carnot e (b) do refrigerador de Carnot equivalente.

$$\dot{W}_{min1} = \dot{m}_{GN}(ex_1 - ex_2) = \dot{m}_{GN}(\Delta h_{1-2} - T_0 \Delta s_{1-2}) \quad (3.2)$$

$$\dot{W}_{min2} = \dot{m}_{GN}(ex_2 - ex_3) = \dot{m}_{GN}(\Delta h_{2-3} - T_0 \Delta s_{2-3}) \quad (3.3)$$

$$\dot{W}_{min3} = \dot{m}_{GN}(ex_3 - ex_4) = \dot{m}_{GN}(\Delta h_{3-4} - T_0 \Delta s_{3-4}) \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \dot{W}_{min} &= \dot{W}_{min1} + \dot{W}_{min2} + \dot{W}_{min3} = \dot{m}_{GN}(ex_1 - ex_4) \\ &= \dot{m}_{GN}(\Delta h_{1-4} - T_0 \Delta s_{1-4}) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Alternativamente, o trabalho mínimo de liquefação pode ser calculado por meio da Eq. (3.6), válida para o esquema da Figura 3.10 (b), mas que também se aplica aos refrigeradores de Carnot individuais da Figura 3.10 (a). Na Eq. (3.6), T_{1-4} é a temperatura instantânea na fronteira de troca de calor, a qual pode ser estimada, de acordo com Bejan *et al.* (1996), como a temperatura média termodinâmica, via Eq. (3.7). Portanto, pelas Eqs. (3.6) e (3.7), nota-se que o trabalho mínimo de liquefação total depende somente das propriedades do gás natural na entrada e na saída e da temperatura ambiental T_0 . Uma vez que as temperaturas do gás nas etapas de resfriamento são inferiores a T_0 , justifica-se o fator de Carnot (vide Eq. [3.1]) entre módulos na Eq. (3.6).

$$\dot{W}_{min} = \dot{Q}_{1-4} |1 - (T_0/T_{1-4})| = \dot{m}_{GN} \Delta h_{1-4} |1 - (T_0/T_{1-4})| \quad (3.6)$$

$$T_{1-4} = \Delta h_{1-4} / \Delta s_{1-4} \quad (3.7)$$

O trabalho mínimo de liquefação corresponde ao trabalho máximo que se pode obter com uma máquina de Carnot inverso ao refrigerador da Figura 3.10 (b), segundo o esquema

da Figura 3.11, para trazer o GNL de volta ao estado inicial de gás natural (SEIDER *et al.*, 2009). O motor de Carnot opera na ausência de irreversibilidades e, quando colocado entre dois reservatórios térmicos a T_0 (fonte) e T_{1-4} (sorvedouro), produz uma potência calculável via Eq. (3.6) (BEJAN *et al.*, 1996).

Em particular, a substituição da Eq. (3.7) na Eq. (3.6) resulta na Eq. (3.5), demonstrando a equivalência entre as abordagens. Ademais, o aumento do trabalho mínimo de liquefação acarreta diminuições do coeficiente de desempenho – *COP*, do inglês *Coefficient of Performance* – a partir do valor ideal, computado por meio da Eq. (3.8), a qual é derivada por solução da Eq. (3.6) para $\dot{Q}_{1-4}/\dot{W}_{min}$.

$$COP_{Carnot,ref} = \frac{1}{|1 - (T_0/T_{1-4})|} \quad (3.8)$$

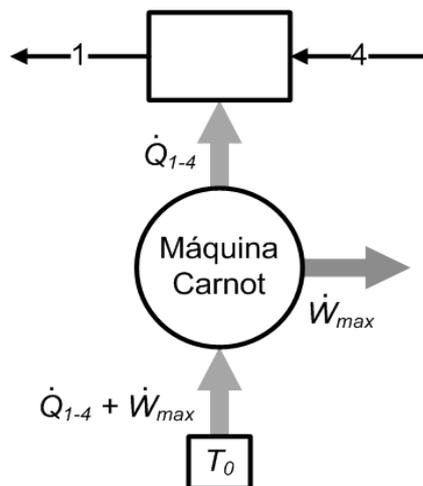


Figura 3.11: Máquina de Carnot inverso ao refrigerador da Figura 3.10 (b).

3.6 Análise termodinâmica

3.6.1 Avaliação do caso base

Nas condições do caso base do presente trabalho, as variáveis de operação e propriedades termodinâmicas de interesse em todas as linhas do sistema de liquefação em cascata da Figura 3.9 são apresentadas na Tabela 3.5. As cargas térmicas nos trocadores de calor e potências consumidas nos compressores do processo são fornecidas na Figura 3.12 (a), na qual se verifica que o trocador e o compressor mais intensivos em transferência de energia são TC4 (o condensador final do ciclo, que rejeita calor de uma corrente do processo para uma corrente de utilidade) e Comp3, ambos presentes no subciclo a propano. Por outro lado, os menos intensivos são TC3 e Comp1, do subciclo a metano.

Os desempenhos energéticos dos subciclos e do sistema global são medidos por meio do COP , cujas definições são dadas nas Eqs. (3.9) a (3.12) e seus valores são apresentados na Figura 3.12 (b).

$$COP_{inf} = \frac{\dot{Q}_{10 \rightarrow 11}}{\dot{W}_{Comp1}} \quad (3.9)$$

$$COP_{int} = \frac{\dot{Q}_{14 \rightarrow 15}}{\dot{W}_{Comp2}} \quad (3.10)$$

$$COP_{sup} = \frac{\dot{Q}_{18 \rightarrow 19}}{\dot{W}_{Comp3}} \quad (3.11)$$

$$COP_{global,casc} = \frac{\dot{Q}_{10 \rightarrow 11} + \dot{Q}_{14 \rightarrow 15} + \dot{Q}_{18 \rightarrow 19}}{\dot{W}_{Comp1} + \dot{W}_{Comp2} + \dot{W}_{Comp3}} = \frac{(H_1 - H_4)}{\dot{W}_{Comp1} + \dot{W}_{Comp2} + \dot{W}_{Comp3}} \quad (3.12)$$

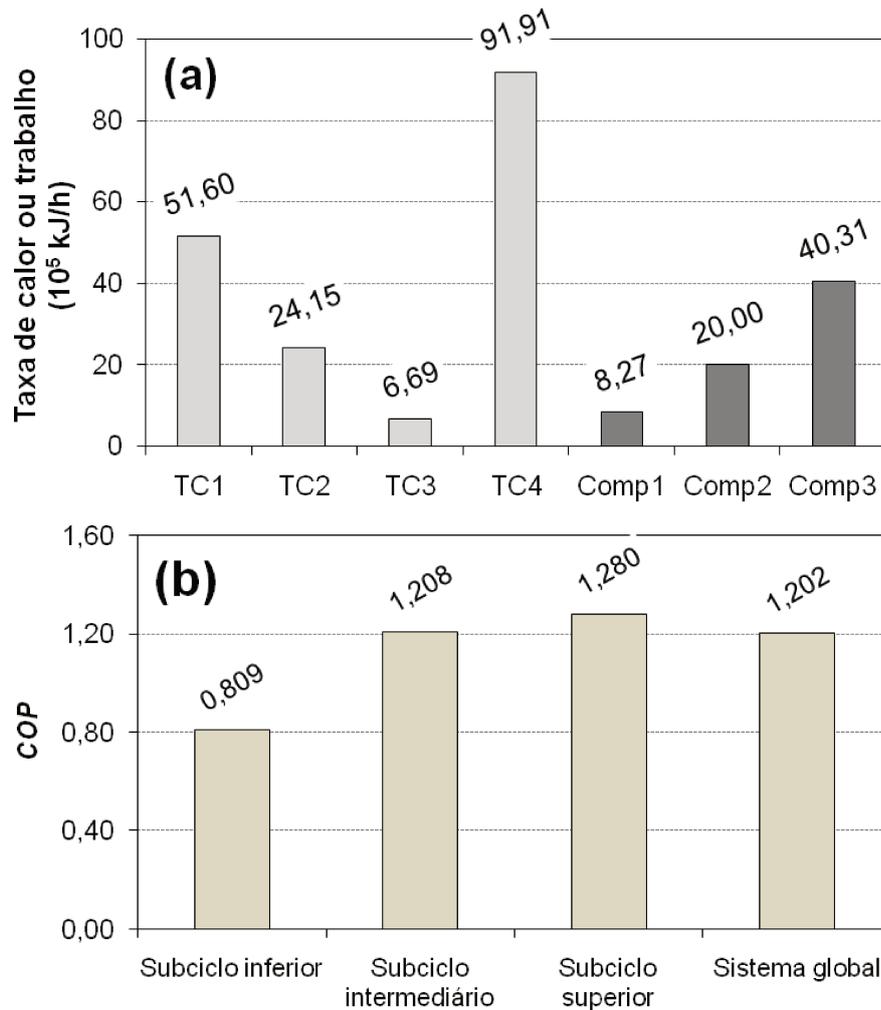


Figura 3.12: (a) Taxas de energia transferida nos trocadores de calor e compressores e (b) valores de COP dos subciclos e global do sistema de liquefação em cascata.

Tabela 3.5: Variáveis de operação e propriedades termodinâmicas do sistema de liquefação em cascata.

Substância	Corrente	\dot{m} (kg/h)	T (°C)	P (kPa)	h (kJ/kg)	s [kJ/(kg · K)]	ex^{ter} (kJ/kg)	ex^{mec} (kJ/kg)	ex^{fis} (kJ/kg)	ex^{qui} (kJ/kg)	ex (kJ/kg)
Gás natural	1		25,00	5500,00	-4351,68	8,566	0,00	543,46	543,46		51186,18
	2		-20,00	5225,00	-4468,74	8,160	10,32	537,16	547,48		51190,20
	3	3600,00	-74,41	4963,75	-4814,10	6,564	147,05	530,82	677,87	50642,72	51320,58
	4		-112,00	4715,55	-4999,91	5,546	271,34	524,44	795,78		51438,50
	5		-152,70	180,00	-4999,91	5,787	643,23	80,63	723,86		51366,58
GF*	6V	1054,61	-152,70	180,00	-4841,69	9,046	191,72	86,83	278,55	49604,37	49882,92
GNL	6L	2545,39	-152,70	180,00	-5065,46	4,437	822,73	78,06	900,79	51080,59	51981,38
Metano	7		4,68	6600,00	-4799,55	8,899	2,03	624,86	626,89		52466,02
	8		-24,45	6270,00	-4880,74	8,611	13,53	617,89	631,43		52470,56
	9	3986,15	-77,08	5956,50	-5174,80	7,250	132,30	610,89	743,20	51839,13	52582,33
	10		-122,00	1100,00	-5174,80	7,575	281,25	365,15	646,40		52485,54
	11		-118,14	1045,00	-5006,99	8,706	119,57	357,41	476,98		52316,11
Etano	12		81,48	1850,00	-2741,66	5,961	9,92	226,90	236,81		49982,24
	13		-17,42	1757,50	-3292,35	3,967	57,08	223,36	280,44	49745,43	50025,87
	14	8017,56	-87,08	110,00	-3292,35	4,145	220,88	6,71	227,59		49973,02
	15		-83,04	104,50	-2991,07	5,777	39,62	2,52	42,14		49787,57
Propano	16		87,68	1800,00	-2280,51	3,403	36,97	119,52	156,49		49003,35
	17		44,45	1710,00	-2663,21	2,237	1,89	119,35	121,24	48846,86	48968,10
	18	24016,94	-34,45	140,00	-2663,21	2,374	62,68	17,81	80,49		48927,35
	19		-30,69	133,00	-2448,35	3,283	9,27	15,00	24,27		48871,13
Água	20		25,00	120,00	-15853,32	3,077	0,00	0,02	0,02	49,96	49,98
	21	95504,08	48,72	114,00	-15757,48	3,388	3,65	0,02	3,67		53,62

*GF = Gás de *flash*. Os dados destacados em cinza se referem às especificações.

Os diagramas $T-s$ e $P-h$ dos subciclos são mostrados nas Figuras 3.13 (a) e (b), as quais evidenciam as hipóteses assumidas a fim de simular o processo no caso base. Nos subciclos a C2 e C3, as correntes deixando os trocadores que servem de evaporador e condensador são vapor superaquecido e líquido subresfriado, respectivamente. No subciclo C1, contudo, apenas o vapor que sai do evaporador é superaquecido, e a corrente que deixa o condensador é vapor supercrítico (i.e., o subciclo C1 opera no modo transcrito) com coeficiente Joule-Thomson positivo. Quedas de pressão (acompanhadas de diminuições de temperatura) proporcionais às pressões de entrada ocorrem ao longo de todas as correntes que percorrem os trocadores. Adicionalmente, em todos os subciclos, as correntes de descarga das válvulas são as únicas que se encontram nas regiões bifásicas.

As taxas de destruição de exergia nos equipamentos do sistema são mostradas na Figura 3.14 (a). As porcentagens correspondentes (i.e., os percentuais de destruição de exergia, ver Eq. [2.72], pág. 60) são apresentadas na Figura 3.14 (b). A maior taxa de destruição de exergia é verificada na válvula VE3, a qual responde por 17 % da taxa total. O segundo e o terceiro equipamentos mais intensivos em destruição de exergia são o trocador TC1 e o compressor Comp3, que produzem cerca de 17 e 15 % da taxa total, respectivamente. Somente os três dispositivos mencionados são responsáveis por aproximadamente 49 % de toda a destruição de exergia gerada no processo. Entretanto, irreversibilidades significativas também são observadas fora de VE3, TC1 e Comp3.

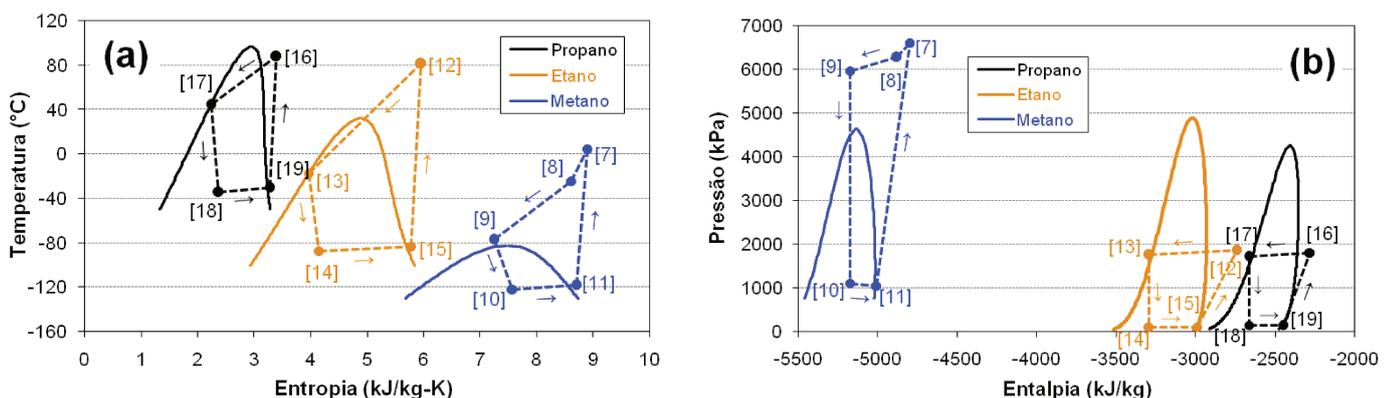


Figura 3.13: Diagramas (a) $T-s$ e (b) $P-h$ dos subciclos do sistema de liquefação em cascata.

A expansão irrestrita é a segunda causa de irreversibilidades mais pronunciada no sistema, haja vista que as quatro válvulas presentes geram quase 35 % da taxa de destruição de exergia total. Nessas válvulas, que são assumidas como isentálpicas, as taxas de destruição de exergia são proporcionais aos aumentos de entropia específica e vazões das correntes escoando, em concordância com o teorema de Gouy-Stodola – ver Eq. (2.26), pág. 42. Em

especial, entre todos os dispositivos de expansão do processo, a válvula VE3 é percorrida pela maior vazão de refrigerante em consequência da elevada carga térmica no trocador TC1, no qual correntes de gás natural, etano e metano rejeitam calor (equivalente a toda a quantidade extraída a partir da alimentação de GN) para uma corrente de propano em evaporação, implicando que TC1 é o dispositivo que promove a troca de calor interna (i.e., entre correntes do processo) mais expressiva, vide Figura 3.12 (a).

Dessa forma, em comparação aos demais subciclos, uma vazão consideravelmente mais alta é requerida no subciclo a propano – 24017 kg/h contra 3986 e 8017 kg/h, ver Tabela 3.5. Embora o acréscimo na entropia específica em VE3 seja o menor entre os verificados nos dispositivos de expansão, o efeito devido à vazão é preponderante e determina que essa válvula é a principal destruidora de exergia do sistema. A segunda válvula que mais contribui para gerar irreversibilidades é VE2, do subciclo a etano, cuja vazão correspondente é superior à do subciclo a metano. Em oposição, a válvula submetida à maior faixa de expansão (i.e., a diferença entre as pressões de entrada e saída) é VE1 e seu aumento de entropia específica é maior em relação aos das outras válvulas. Tal observação pode ser atribuída às variações das propriedades dos refrigerantes puros (que determinam s) através dos dispositivos de expansão.

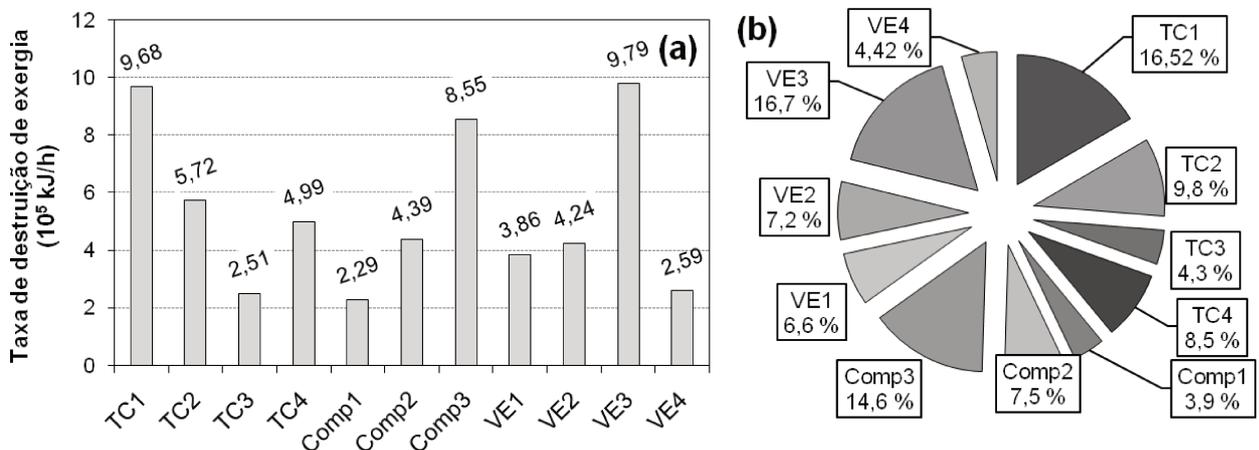


Figura 3.14: (a) Taxas de destruição de exergia e (b) percentuais de destruição de exergia nos equipamentos do sistema de liquefação em cascata.

Considerando a discretização da pressão em 11 pontos espaçados pela mesma razão de expansão, a Figura 3.15 (a) apresenta as variações das componentes térmica e mecânica da exergia total da corrente através de VE3 ([17] → [18], ver Figura 3.9) nos intervalos de queda de pressão. As variações das irreversibilidades resultantes das expansões também são fornecidas nessa figura, as quais são sempre positivas por imposição da Segunda Lei. Variações negativas das componentes representam as parcelas da taxa de exergia insumo. Em

contrapartida, variações positivas correspondem às parcelas da taxa de exergia produto. Sendo assim, na válvula VE3, observa-se que a componente mecânica serve de insumo durante a expansão completa, enquanto a componente térmica varia de insumo para produto quando a temperatura ambiental T_0 é atravessada.

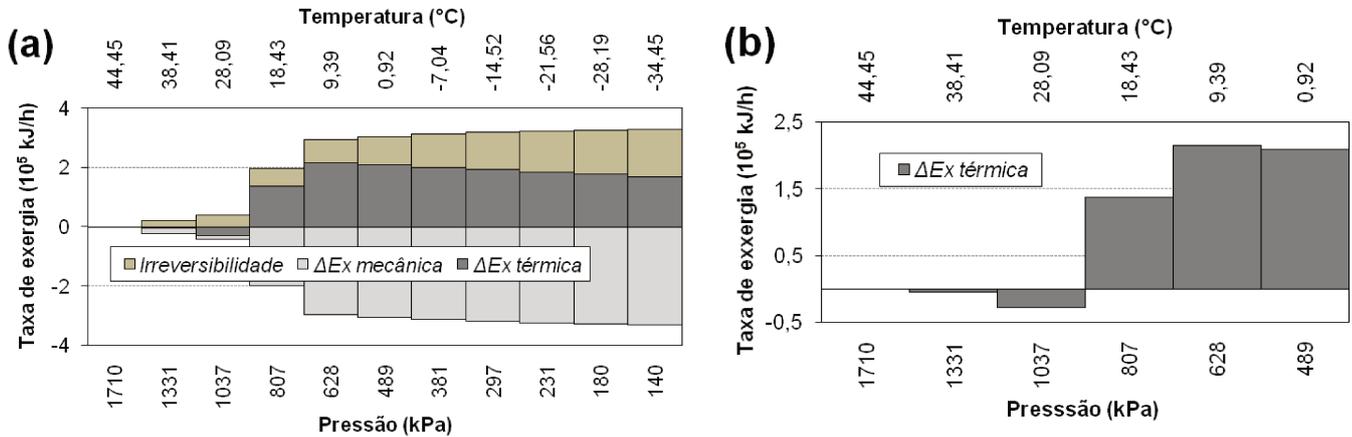


Figura 3.15: (a) Variações das componentes mecânica e térmica da exergia total e irreversibilidades através de VE3 e (b) destaque da ΔEx^{ter} nos 6 primeiros pontos de pressão.

Essa inversão de comportamento é destacada na Figura 3.15 (b), na qual se visualiza que a variação da componente térmica passa de negativa a positiva quando se diminui a temperatura de 28,09 até 18,43 °C (com respectiva queda de pressão de 1037 até 807 kPa) e o eixo horizontal é cortado exatamente em 25 °C. Portanto, a geração de irreversibilidades na válvula VE3 acontece conforme ilustrado na Figura 3.15, com a componente térmica da exergia total contribuindo ora como insumo (nos primeiros intervalos de queda de pressão, até T_0), ora como produto (nos intervalos finais, após T_0), em razão de sua mudança de identidade ao cruzar a temperatura ambiental. Essa constatação é útil para a definição coerente da eficiência exérgica de VE3 (TSATSARONIS e MOROSUK, 2010; MARMOLEJO-CORREA e GUNDERSEN, 2015).

O gráfico análogo ao da Figura 3.15 para a válvula VE1 é apresentado na Figura 3.16. Diferentemente de VE3, a corrente através de VE1 ([9] → [10]) não atravessa a temperatura ambiental, sendo mantida a temperaturas inferiores a T_0 . Logo, em VE1, a componente mecânica da exergia total serve de insumo ao longo de toda a expansão, ao passo que a componente térmica serve de produto, não havendo inversão de comportamento similar à destacada na Figura 3.15 (b).

Apesar dos diferentes valores das componentes exérgicas e irreversibilidades, as destruições de exergia nos dispositivos VE1, VE2 e VE4 seguem as mesmas tendências

apresentadas na Figura 3.16, implicando que as expressões de suas eficiências exergéticas têm formatos idênticos. Além disso, as Figuras 3.15 e 3.16 mostram variações maiores das irreversibilidades nos intervalos de expansão a temperaturas e pressões menores, o que indica que uma maior atenção pode ser requerida nessas regiões.

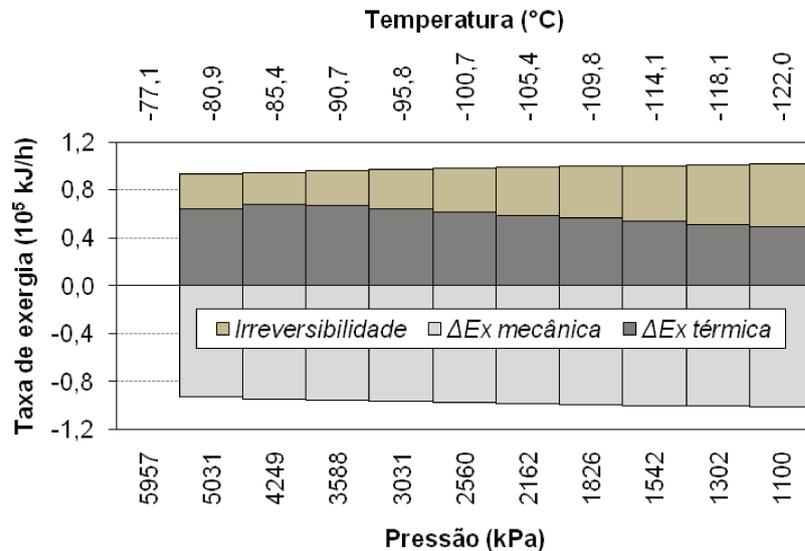


Figura 3.16: Variações das componentes mecânica e térmica da exergia total e irreversibilidades através de VE1.

Com o propósito de reduzir as taxas de destruição de exergia nas válvulas, uma das medidas que podem ser tomadas consiste na redução da razão de expansão. A manipulação dessa variável é, muitas vezes, limitada pelas condições de operação exigidas após o dispositivo de expansão. Nesse sentido, a razão de expansão é geralmente imposta pela pressão desejada para a corrente de descarga, determinando a temperatura de evaporação do refrigerante no subciclo em questão, tendo em vista que a pressão de sucção depende do equipamento anterior. Conseqüentemente, a irreversibilidade associada a uma válvula pode resultar de uma queda de pressão mandatária. No caso base proposto, contudo, há alguma flexibilidade quanto às pressões de descarga das válvulas, as quais podem ser aumentadas sem inviabilizar as trocas de calor nos evaporadores, porém resultando em ΔT_{min} menor.

A possibilidade de obtenção de trabalho útil em um dispositivo de estrangulamento é totalmente desperdiçada por causa da ausência de um meio apropriado para aproveitá-la. Sendo assim, válvulas podem ser trocadas por turbinas que gerem potência a partir da queda de pressão. Entretanto, à primeira vista, essa opção parece ser economicamente desfavorável em plantas de GNL, já que a expansão é frequentemente realizada sobre uma corrente líquida a baixa temperatura, demandando turbinas especialmente projetadas e, por conseguinte, de

elevado custo. Apesar disso, equipamentos avançados, tais como turbinas criogênicas ou *liquid expanders* (KANOĞLU, 2001; MARMOLEJO-CORREA, 2013), têm sido cogitados como substitutos das válvulas em várias tecnologias de GNL.

Segundo Habets e Kimmel (1998), dois benefícios estão associados ao uso de uma turbina criogênica para aproveitar o potencial de trabalho perdido na válvula que antecede o separador (VE4 antes de Sep na Figura 3.9): (1) diminuição do consumo de energia externa para acionamento dos compressores e (2) aumento da vazão de GNL final, já que a queda de pressão através da turbina produz uma corrente menos rica em gás de *flash* devido à diminuição simultânea da entalpia.

Também nesse sentido, Çengel e Kimmel (1997) estimaram valores significativos de produção de trabalho elétrico e diminuição de custo devido à redução da potência externa requerida, os quais, de acordo com Habets e Kimmel (1998), geram uma compensação atrativa do investimento capital da turbina. Adicionalmente, Kee e Kimmel (2000) consideraram a instalação de *liquid expanders* em lugar das válvulas de expansão do gás natural e do refrigerante misto em uma tecnologia de liquefação específica, obtendo reduções correspondentes de 2,4 e 1,7 % da demanda de potência de compressão oriunda de fora do sistema. Outras vantagens do emprego de turbinas em plantas de GNL são relatadas em Johnson e Renaudin (1996).

As barras representando as irreversibilidades nas Figuras 3.15 e 3.16, portanto, podem ser reduzidas por meio do emprego de turbinas criogênicas ao invés de válvulas de expansão. De acordo com Habets e Kimmel (1998), depois de superados os desafios iniciais de viabilização da operação sob altas vazões de gás natural e pressões elevadas – o que resultou em sofisticções de processo –, o uso de *liquid expanders* se tornou a alternativa mais buscada com a finalidade de diminuir os custos de obtenção do GNL. Tendo em conta a importância comercial que o GNL tem adquirido nas últimas décadas, a instalação das referidas turbinas pode ser termodinâmica e economicamente efetiva, cumprindo a recomendação de minimizar o uso da operação de estrangulamento (BEJAN *et al.*, 1996).

A transferência de calor sob diferença de temperatura finita (acompanhada de perdas de carga) é a primeira causa de irreversibilidades mais expressiva, dado que os quatro trocadores do processo geram 39 % da taxa de destruição de exergia total. Entre todos os equipamentos de troca térmica, o trocador TC1 responde pela maior perda termodinâmica. Os perfis de temperatura através de TC1 são mostrados na Figura 3.17 (a), na qual a curva composta quente equivale à curva composta representativa de todas as correntes cedendo calor. A Figura 3.17 (b) apresenta as diferenças de temperatura correspondentes. Uma vez que

as correntes que percorrem todos os trocadores sofrem quedas de pressão, todos os perfis de temperatura foram gerados considerando que dP/dh é constante.

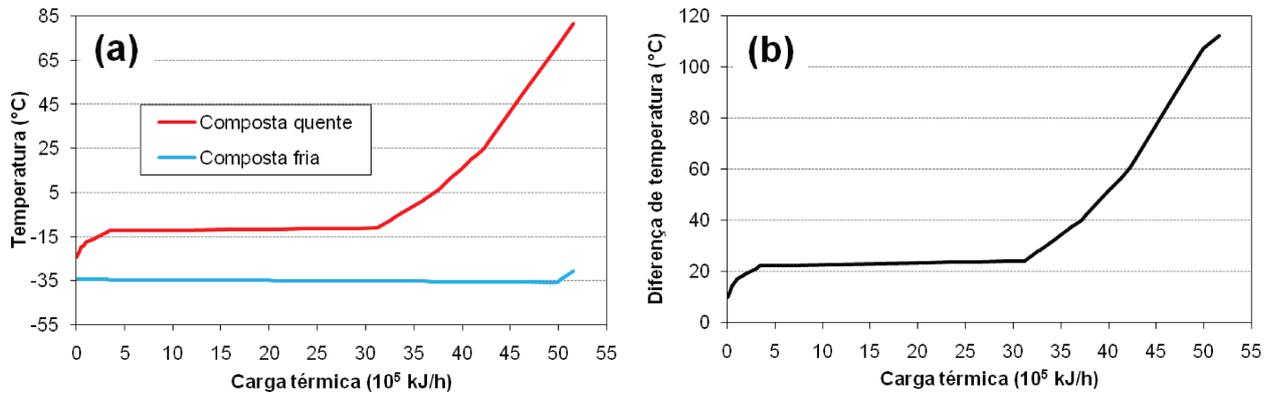


Figura 3.17: (a) Perfis de temperatura e (b) diferenças de temperatura ao longo do trocador TC1.

A Figura 3.17 (b) revela que, em razão das mudanças de fase nos lados frio e quente com propano e etano, o gradiente de temperatura no trocador TC1 é praticamente uniforme desde aproximadamente $5 \cdot 10^5$ até $30 \cdot 10^5$ kJ/h de carga térmica. Após esse último valor, o referido gradiente aumenta continuamente até que a taxa de calor total de TC1 seja alcançada, superando $100 \text{ }^\circ\text{C}$ nas proximidades do extremo quente. É importante ressaltar que a curva composta quente relativa ao trocador TC1 cruza T_0 . Esse cruzamento é devido à corrente de etano cedendo calor em TC1, o que provoca a diminuição de sua temperatura de $81,5$ até $-17,4 \text{ }^\circ\text{C}$, tendo em vista que as demais correntes quentes permanecem a ou abaixo de T_0 nesse equipamento.

Ao longo de 15 intervalos de queda de pressão (definidos por meio da relação $dP/dh = \text{constante}$), as variações das componentes térmica e mecânica da exergia da corrente de etano em TC1 ([12] \rightarrow [13]) são mostradas na Figura 3.18.

A corrente de etano rejeita energia durante toda a troca térmica no trocador TC1. Contudo, conforme mostrado na Figura 3.18, essa corrente libera exergia térmica até T_0 e recebe a partir de T_0 , temperatura na qual a ex^{ter} atravessa o eixo horizontal. Portanto, a definição da eficiência exergética de TC1 é tal que a componente térmica da exergia da corrente [12] aparece como taxa de exergia insumo, enquanto a correspondente de [13] aparece como taxa de exergia produto (vide Tabela 3.6). Ademais, em consequência das quedas de pressão, diferenças envolvendo as componentes exergéticas mecânicas, apesar de menores em magnitude, contribuem como taxa de exergia insumo em TC1 e também em todos os outros trocadores do processo, em conformidade com a metodologia *SPECO*.

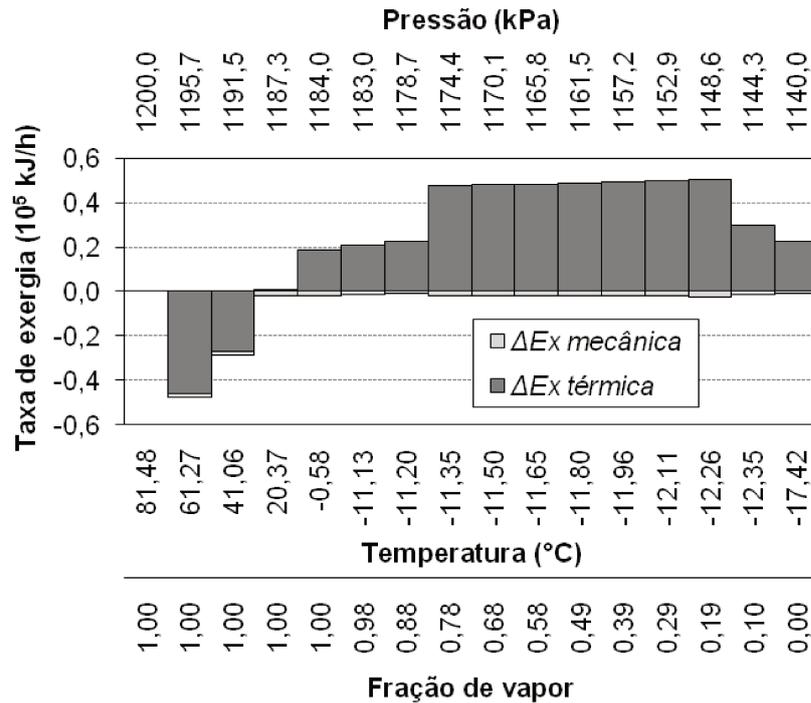


Figura 3.18: Componentes mecânica e térmica da exergia total da corrente de etano através de TC1.

Os perfis de temperatura ao longo do trocador TC2 são apresentados na Figura 3.19 (a), com a curva quente também equivalendo à curva composta das correntes quentes. As respectivas diferenças de temperaturas são fornecidas na Figura 3.19 (b), na qual se observa que o gradiente que induz a troca térmica é crescente ao longo de todo o equipamento, chegando a mais de 60 °C no extremo quente. Diferentemente de TC1, todas as correntes através de TC2 são mantidas a temperaturas abaixo de T_0 , não havendo mudança da identidade de suas componentes exergéticas térmicas. Nesse caso, as transferências de energia e exergia apresentam direções contrárias. Essa mesma constatação é válida para o trocador TC3. No trocador TC4, em oposição, a troca de calor ocorre a temperaturas acima de T_0 e as direções das transferências de energia e exergia são iguais.

Uma das formas de reduzir a geração de irreversibilidades nos trocadores de calor consiste em diminuir as diferenças entre as temperaturas dos fluidos quente e frio, de modo que as forças motrizes nesses equipamentos sejam as mínimas possíveis (GHANNADZADEH *et al.*, 2012). Para tanto, a diferença de temperatura mínima pode ser reduzida, porém à custa de trocadores com maiores áreas, implicando um compromisso econômico entre desempenho e custo. No entanto, o valor de 10,0 °C adotado para a referida diferença (vide Tabela 3.3) pode ser considerado moderado, dado que, na prática, os trocadores de múltiplas correntes não raramente operam sob gradientes de temperatura

menores (AL-MUSLEH, 2010). Nesse sentido, Mortazavi (2012) e Alabdulkarem (2014) consideraram temperaturas *pinch* de 3 K nos trocadores multicorrentes.

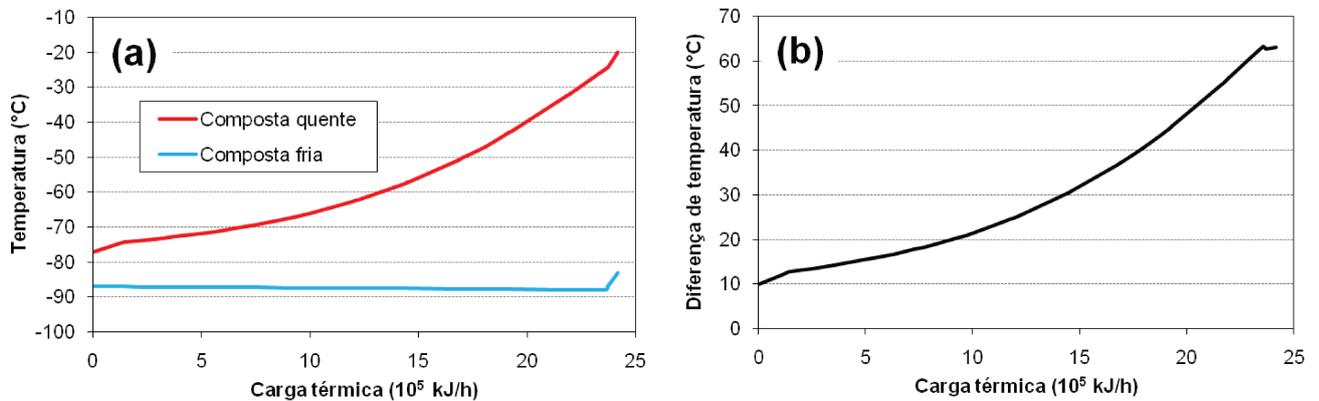


Figura 3.19: (a) Perfis de temperatura e (b) diferenças de temperatura ao longo do trocador TC2.

Também visando diminuir as irreversibilidades nos trocadores, os refrigerantes puros podem ser substituídos por misturas a fim de promover um melhor *matching* dos perfis de temperatura, resultando em reduções das áreas compreendidas entre esses perfis e/ou em gradientes menores e mais uniformes. Conforme mostram as Figuras 3.17 (a) e 3.19 (a), as áreas entre os perfis de temperatura podem ser consideradas grandes. De fato, a maioria das tecnologias de GNL atuais emprega misturas refrigerantes, as quais são frequentemente constituídas por hidrocarbonetos e inorgânicos idênticos aos presentes no gás natural que se deseja liquefazer. A seleção de misturas refrigerantes deve ser realizada, entretanto, respeitando a viabilidade de troca térmica em todos os trocadores, sem acarretar cruzamentos de temperatura, tendo o *glide* de temperatura da mistura como limitante. No caso de um sistema já em funcionamento, os equipamentos devem permitir o fácil *retrofit* do refrigerante. Adicionalmente, um aspecto prático que deve ser avaliado é a solubilidade da mistura refrigerante em relação ao óleo lubrificante dos compressores (UNEP, 2010).

Finalmente, a compressão é a terceira e última fonte de irreversibilidades em intensidade, e os três compressores do sistema produzem ~26 % da taxa de destruição de exergia global. Nesses equipamentos, as irreversibilidades decorrem essencialmente do atrito entre as camadas internas do fluido e entre o fluido e as superfícies.

Pelo teorema de Gouy-Stodola, as destruições de exergia nos compressores adiabáticos são proporcionais aos aumentos de entropia específica e vazões das correntes sendo comprimidas. Em um compressor, contudo, a magnitude do aumento da entropia específica depende fortemente da eficiência isentrópica. Conseqüentemente, uma vez que

todos os compressores do sistema operam sob um mesmo valor dessa eficiência, as condições estipuladas e propriedades dos refrigerantes são determinantes das diferenças observadas entre os acréscimos nas entropias específicas através desses equipamentos.

Entre os compressores do processo, Comp3 é o maior destruidor de exergia pelo mesmo motivo que VE3 o é entre as válvulas, a saber, a maior vazão de refrigerante no subciclo superior, cujo efeito é preponderante sobre o do acréscimo na entropia específica. Nesse sentido, de acordo com Bejan *et al.* (1996), o uso efetivo da exergia de uma corrente de elevada vazão é requerido para evitar elevadas perdas termodinâmicas. O acréscimo em s é menor em Comp3 em comparação aos constatados nos outros dois compressores, a despeito de sua razão de compressão (análoga à razão de expansão) intermediária. Por outro lado, o maior aumento de entropia específica nos compressores ocorre em Comp1, o qual é também o dispositivo que opera sob vazão mais baixa e razão de compressão mais alta.

Nos compressores, a mudança de comportamento da componente térmica da exergia de insumo para produto é observada em Comp2 e Comp3, nos quais a corrente é alimentada a uma temperatura inferior a T_0 e descarregada acima de T_0 , com a ex^{ter} cortando o eixo horizontal exatamente em T_0 . Em Comp1, por outro lado, a temperatura é mantida abaixo de T_0 ao longo de toda a compressão. Considerando a divisão do aumento de pressão em 11 intervalos de igual razão de compressão, as componentes exergéticas térmica e mecânica da corrente através de Comp1 ([11] \rightarrow [7]), acompanhadas das respectivas irreversibilidades e potências de compressão, são fornecidas na Figura 3.20 em função do ΔP .

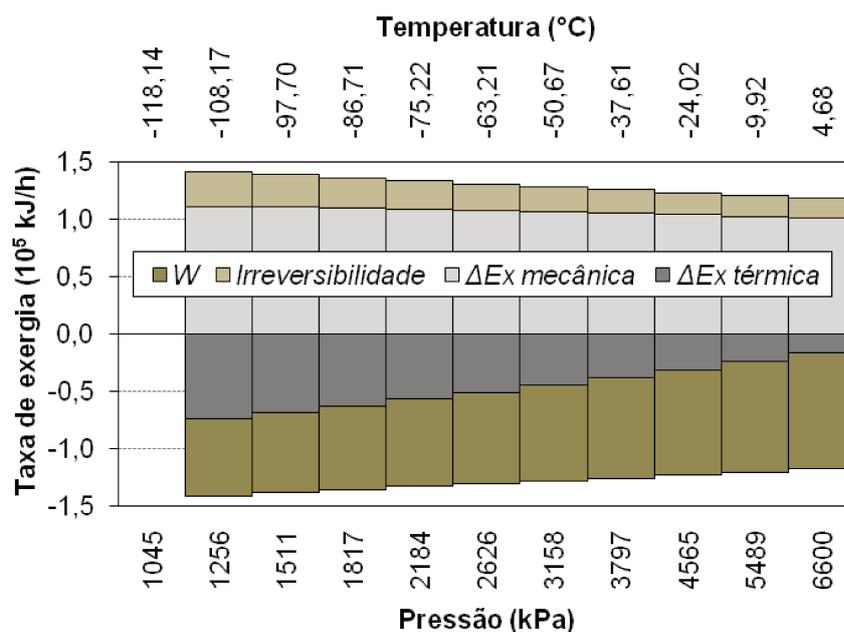


Figura 3.20: Variações das componentes mecânica e térmica da exergia total, irreversibilidades e trabalhos de compressão através de Comp1.

Em Comp1 e nos demais compressores, a potência de compressão serve de taxa de exergia insumo, ao passo que o acréscimo na componente mecânica é uma das taxas de exergia produto resultantes. O gráfico análogo ao da Figura 3.20 para Comp3 é apresentado na Figura 3.21 (a). O destaque da variação da exergia térmica ao longo dos 6 primeiros pontos de pressão em Comp3 é mostrado na Figura 3.21 (b), na qual se observa que essa componente passa de insumo para produto quando a temperatura aumenta de 14,49 para 26,08 °C.

Ademais, nas Figuras 3.20 e 3.21 (a), nota-se que as irreversibilidades são maiores nos intervalos a temperaturas e pressões mais baixas, o que indica perdas termodinâmicas mais expressivas nessas regiões, corroborando, de alguma forma, a recomendação de Bejan *et al.* (1996) sobre a atenção prioritária que deve ser dada ao projeto dos primeiros estágios de compressão em vez de aos seguintes.

Da mesma forma que para as válvulas e trocadores de calor, o conhecimento das identidades das componentes da exergia (especialmente em operações unitárias cujas correntes cruzam a temperatura ambiental T_0) auxilia nas definições das eficiências exergéticas dos compressores, as quais são similares para Comp2 e Comp3 e baseadas em taxas de exergia insumo e produto cujas expressões têm outro formato no caso de Comp1 (ver, mais adiante, a Tabela 3.6). Apesar de ilustrações como as das Figuras 3.20 e 3.21 (e também aquelas das Figuras 3.15 a 3.17) não serem tradicionalmente usadas nas definições de insumo e produto exergéticos (a não ser em trabalhos em que se consideraram conceitos ligeiramente distintos dos adotados aqui, como o de Marmolejo-Correa, 2013), a visualização proporcionada é útil.

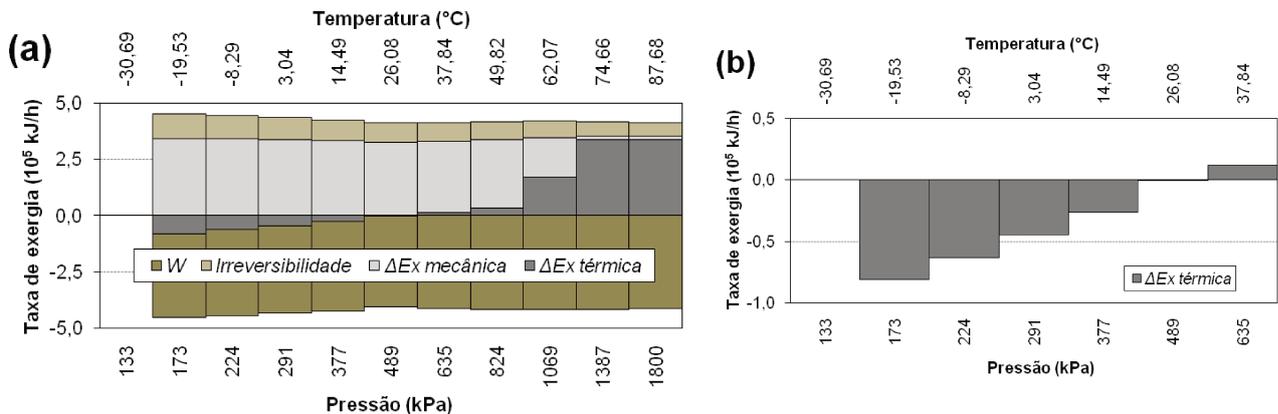


Figura 3.21: (a) Componentes mecânica e térmica da exergia total, irreversibilidades e trabalhos de compressão através de Comp3 e (b) destaque da $\Delta \dot{E}x^{ter}$ nos 6 primeiros pontos de pressão.

Com o objetivo de diminuir as destruições de exergia nos compressores, a medida mais óbvia que pode ser implementada consiste na substituição dos equipamentos em uso por outros cujas eficiências isentrópicas sejam mais altas. Entretanto, dispositivos de compressão mais sofisticados têm maior custo, o que implica que uma relação satisfatória entre economia e perdas termodinâmicas do processo deve ser buscada.

Para propor alterações associadas aos compressores do processo, pode-se ter como base a Eq. (3.14), a qual determina a potência consumida por um compressor que comprime um gás real (MOKHATAB *et al.*, 2006; CASTILLO e DORAO, 2013).

$$\dot{W}_{Comp} = \frac{\dot{m}}{MM} \frac{\left(\frac{Z_{des} + Z_{suc}}{2}\right)}{\left(\frac{\gamma - 1}{\gamma}\right)} \frac{RT_{suc}}{\eta_{poli,comp}} \left[\left(\frac{P_{des}}{P_{suc}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad \underline{\text{Gás real}} \quad (3.14)$$

\dot{m}	Vazão mássica
MM	Massa molar
Z	Fator de compressibilidade
γ	Razão c_p/c_v (expoente politrópico)
R	Constante dos gases
T	Temperatura
P	Pressão
η_{poli}	Eficiência politrópica
$_{suc}$	Subscrito para sucção
$_{des}$	Subscrito para descarga

Como alternativa à troca dos compressores, a redução das temperaturas das correntes de sucção pode acarretar diminuições das taxas de destruição de exergia nesses dispositivos (GHANNADZADEH *et al.*, 2012). Todavia, caso a corrente de sucção seja vapor saturado ou de baixo grau de superaquecimento, seu resfriamento é proibido ou não recomendável em razão do risco significativo de compressão úmida. Apesar disso, a compressão em múltiplos estágios com interesfriamento pode ser um arranjo interessante e suas vantagens devem ser avaliadas sob as perspectivas termodinâmica e econômica. Nesse arranjo, embora as rejeições de calor nos interesfriadores representem perdas de exergia, os ganhos nos compressores, em geral, superam tais perdas, pois são traduzidos em reduções da potência de compressão exigida (ver Eq. [3.14]). Pelas Figuras 3.20 e 3.21, pode parecer que o esquema multiestágio e interesfriado contribui para aumentar as irreversibilidades associadas à compressão, as quais são mais altas nos intervalos a temperatura mais baixas; nesses intervalos, contudo, deve-ser

ter em vista que as pressões também são mais baixas. Logo, o interesfriamento é atrativo por provocar redução expressiva apenas da temperatura.

Similarmente às válvulas, a geração de irreversibilidades nos compressores também pode ser diminuída por meio da redução da razão de compressão (redução do \dot{W}_{comp} , Eq. [3.14]). Há uma limitação associada às condições exigidas após cada compressor, já que as correntes de descarga rejeitam calor nos condensadores e, para tanto, devem apresentar temperaturas maiores em comparação às dos sorvedouros, possibilitando trocas térmicas que são necessárias nos subciclos. Portanto, a destruição de exergia em um compressor resulta de um aumento de pressão que, até certa medida, é mandatório. No caso base proposto, contudo, as pressões de descarga dos compressores podem ser reduzidas até o ponto de não inviabilizar as trocas de calor nos condensadores, mas com violação do ΔT_{min} .

A Tabela 3.6 mostra as definições das taxas de exergia insumo e produto para todos os equipamentos do sistema, as quais estão de acordo com a metodologia *SPECO* (LAZZARETTO e TSATSARONIS, 2006; TSATARONIS e MOROSUK, 2010), exceto as relativas ao trocador TC4. Os valores dessas taxas são fornecidos na Figura 3.22 (a). As eficiências exergéticas resultantes são apresentadas na Figura 3.22 (b). As diferenças entre os valores de eficiência e o 100 % revelam o quanto da taxa de exergia insumo é transformado em taxa de exergia destruída no equipamento em questão.

Coincidentemente, em unidades que executam a mesma operação unitária (excetuando o trocador TC4), observa-se que há coerência entre as taxas de destruição de exergia e as eficiências exergéticas, pois os dispositivos que mais geram irreversibilidades são os que apresentam menores eficiências. Entretanto, não se deve perder de vista que a eficiência exergética é a razão entre as taxas de exergia produto e insumo, as quais dependem das condições das correntes no equipamento em questão.

É interessante ressaltar que é nula a destruição de exergia associada ao tanque *flash* (Sep na Figura 3.9), o qual serve como um separador de fases simples, cuja corrente de entrada é a descarga bifásica da válvula VE4. Dessa forma, o tanque *flash* apenas separa as vazões de líquido e vapor sem que ocorram gradientes de temperatura, pressão e composição, não gerando irreversibilidades. O trocador TC4, por sua vez, serve como o condensador em que a energia térmica removida do gás natural (acrescida do trabalho de compressão total) é despejada do sistema para um sorvedouro externo e, finalmente, para o ambiente, o que caracteriza uma perda exergética. Sendo assim, de acordo com a metodologia *SPECO*, TC4 não apresenta produto que possa ser definido em termos da exergia, uma vez que não existe

um ganho termodinâmico associado à sua operação isolada dos demais equipamentos, implicando que TC4 é um equipamento dissipativo.

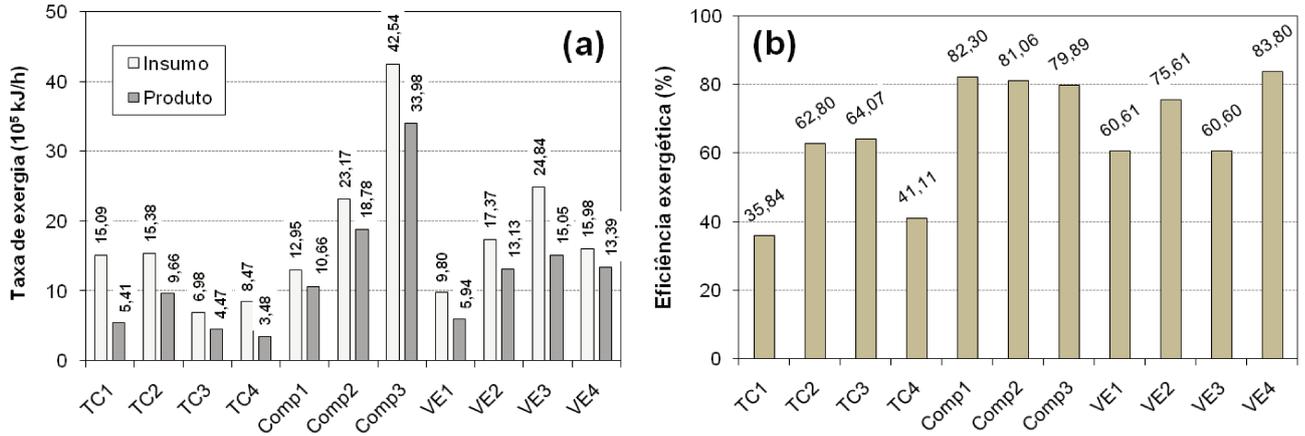


Figura 3.22: (a) Taxas de exergia insumo e produto e (b) eficiências exergéticas dos equipamentos do sistema de liquefação em cascata.

Tabela 3.6: Taxas de exergias insumo e produto associadas aos equipamentos do sistema de liquefação em cascata.

Equipamento	Insumo	Produto
TC1	$(\dot{E}x_1^{mec} - \dot{E}x_2^{mec}) +$ $(\dot{E}x_7^{mec} - \dot{E}x_8^{mec}) +$ $\dot{E}x_{12}^{ter} + (\dot{E}x_{12}^{mec} - \dot{E}x_{13}^{mec}) +$ $(\dot{E}x_{18}^{ter} - \dot{E}x_{19}^{ter}) + (\dot{E}x_{18}^{mec} - \dot{E}x_{19}^{mec})$	$(\dot{E}x_2^{ter} - \dot{E}x_1^{ter}) +$ $(\dot{E}x_8^{ter} - \dot{E}x_7^{ter}) +$ $\dot{E}x_{13}^{ter}$
Comp1	$\dot{W}_{Comp1} + (\dot{E}x_{11}^{ter} - \dot{E}x_7^{ter})$	$(\dot{E}x_7^{mec} - \dot{E}x_{11}^{mec})$
VE1	$(\dot{E}x_9^{mec} - \dot{E}x_{10}^{mec})$	$(\dot{E}x_{10}^{ter} - \dot{E}x_9^{ter})$
TC2	$(\dot{E}x_2^{mec} - \dot{E}x_3^{mec}) + (\dot{E}x_{14}^{ter} - \dot{E}x_{15}^{ter}) +$ $(\dot{E}x_{14}^{mec} - \dot{E}x_{15}^{mec}) + (\dot{E}x_8^{mec} - \dot{E}x_9^{mec})$	$(\dot{E}x_3^{ter} - \dot{E}x_2^{ter}) +$ $(\dot{E}x_9^{ter} - \dot{E}x_8^{ter})$
Comp2	$\dot{W}_{Comp2} + \dot{E}x_{15}^{ter}$	$\dot{E}x_{12}^{ter} + (\dot{E}x_{12}^{mec} - \dot{E}x_{15}^{mec})$
VE2	$(\dot{E}x_{13}^{mec} - \dot{E}x_{14}^{mec})$	$(\dot{E}x_{14}^{ter} - \dot{E}x_{13}^{ter})$
TC3	$(\dot{E}x_3^{mec} - \dot{E}x_4^{mec}) +$ $(\dot{E}x_{10}^{ter} - \dot{E}x_{11}^{ter}) + (\dot{E}x_{10}^{mec} - \dot{E}x_{11}^{mec})$	$(\dot{E}x_4^{ter} - \dot{E}x_3^{ter})$
Comp3	$\dot{W}_{Comp3} + \dot{E}x_{19}^{ter}$	$\dot{E}x_{16}^{ter} + (\dot{E}x_{16}^{mec} - \dot{E}x_{19}^{mec})$
VE3	$(\dot{E}x_{17}^{mec} - \dot{E}x_{18}^{mec}) + \dot{E}x_{17}^{ter}$	$\dot{E}x_{18}^{ter}$
TC4*	$(\dot{E}x_{16}^{ter} - \dot{E}x_{17}^{ter}) + (\dot{E}x_{16}^{ter} - \dot{E}x_{17}^{ter}) +$ $(\dot{E}x_{20}^{mec} - \dot{E}x_{21}^{mec})$	$(\dot{E}x_{21}^{ter} - \dot{E}x_{20}^{ter})$
VE4	$(\dot{E}x_4^{mec} - \dot{E}x_5^{mec})$	$(\dot{E}x_5^{ter} - \dot{E}x_4^{ter})$

*Pela metodologia SPECO, TC4 é considerado um equipamento dissipativo e não possui produto exergético definível, de modo que $(\dot{E}x_{21}^{ter} - \dot{E}x_{20}^{ter})$ é, na verdade, uma perda exergética.

Embora o trocador TC4 não apresente propósito exergético útil quando considerado individualmente, sua função é servir ao sistema como um todo, rejeitando o calor extraído do gás natural. Apesar disso, optou-se por computar a eficiência exergética de TC4 da mesma forma que em Tsatsaronis e Morosuk (2010). De acordo com Petrakopoulou *et al.* (2012), uma das limitações da metodologia *SPECO* é justamente sua inabilidade para lidar com equipamentos dissipativos. Para superar essa limitação, diversas abordagens foram desenvolvidas, principalmente no âmbito da termoeconomia, e algumas incluem um conceito denominado *neguentropia* (SANTOS *et al.*, 2009; BERECHÉ *et al.*, 2009). O emprego dessas abordagens, contudo, está fora do escopo do presente trabalho.

3.6.2 Análise de sensibilidade da razão de expansão na válvula VE4

A vazão e a composição finais de GNL obtidas no sistema de liquefação em cascata são funções da razão de expansão na válvula VE4. A fim de selecionar um valor adequado para essa razão, deve-se avaliar se os possíveis ganhos na vazão e/ou composição de GNL superam a irreversibilidade resultante. Sendo assim, os efeitos da pressão de descarga de VE4 (relativa à corrente [5]) sobre parâmetros de interesse são fornecidos nas Figuras 3.23 (a) e (b), nas quais se observa que a vazão de GNL aumenta à medida que a razão de expansão em VE4 diminui. Simultaneamente, a irreversibilidade em VE4 é reduzida, já que a exergia destruída é menor a uma pressão de descarga mais alta. Essas duas tendências apontam consequências vantajosas da diminuição da razão de expansão em VE4.

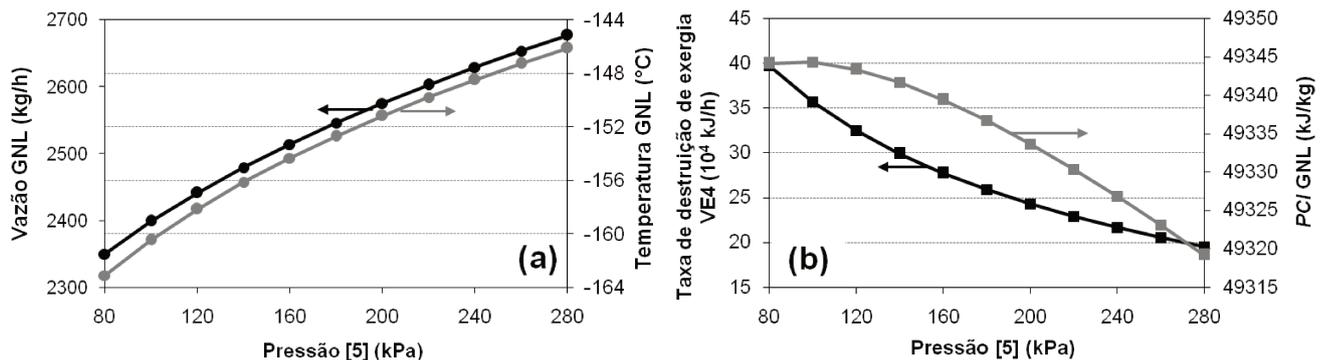


Figura 3.23: Efeitos da pressão de descarga da válvula VE4 sobre (a) a vazão mássica e temperatura do GNL e (b) a taxa de destruição de exergia em VE4 e *PCI* do GNL.

Em paralelo, o poder calorífico inferior (*PCI*) do GNL apresenta um leve aumento inicial e, em seguida, diminui ligeiramente em consequência da redução da razão de expansão em VE4, o que pode ser atribuído às pequenas variações de composição observadas. Apesar disso, o aumento concomitante da vazão é plenamente suficiente para produzir uma

corrente de GNL com maior conteúdo energético total, expresso por $\dot{m}_{GNL} \cdot PCI_{GNL}$, compensando a influência já pouco significativa do PCI_{GNL} . Nesse sentido, em toda a faixa de pressões de descarga de VE4 considerada nas Figuras 3.23 (a) e (b), as variações da \dot{m}_{GNL} e do PCI_{GNL} são de +13,94 % e -0,02% entre os limites inferior e superior estabelecidos, respectivamente. Na mesma faixa, a T_{GNL} apresenta variação de aproximadamente 20 °C, porém sem grandes impactos, uma vez que os equipamentos que recebem o GNL são adequados para lidar com as temperaturas criogênicas verificadas. Além disso, a potência de compressão requerida não varia, já que VE4 se situa após os subciclos e apenas a corrente de gás natural imediatamente antes da estocagem é afetada.

Pelo diagrama $P-h$ da Figura 3.24, a vazão de GNL é tanto mais alta quanto maior for a pressão de descarga da válvula VE4, o que pode ser atribuído às inclinações das curvas de líquido e vapor saturados do gás natural na composição fixada. Essas inclinações são tais que os pontos de descarga de VE4 (situados na mesma reta vertical isentálpica) ficam mais próximos da curva de vapor saturado quando se diminui a razão de expansão nessa válvula. Logo, pela regra da alavanca inversa, a fração de vapor resultante decresce, acarretando o aumento da vazão final de GNL em detrimento da vazão de gás de *flash*.

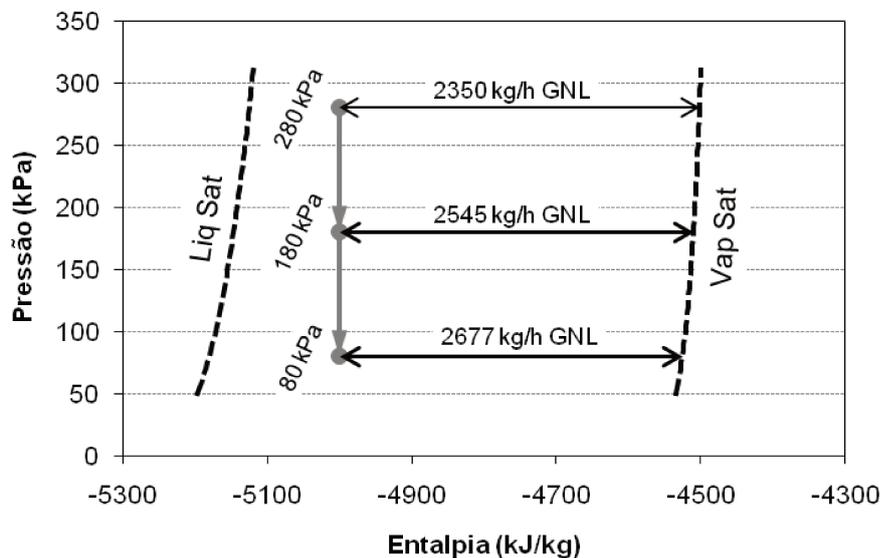


Figura 3.24: Diagrama $P-h$ ilustrando o efeito da pressão de descarga da válvula VE4 na vazão final de GNL.

3.6.3 Análises de sensibilidade dos graus de superaquecimento e subresfriamento nos trocadores

Na prática, nos trocadores de calor do sistema cascata, as correntes em evaporação e condensação dificilmente alcançam o estado de saturação exato, caracterizado por uma fração de vapor unitária ou nula, geralmente atingindo certos graus de superaquecimento ou

subresfriamento. Assim, tendo em vista as perdas termodinâmicas, os efeitos dos graus de superaquecimento das correntes evaporando nos trocadores são mostrados nas Figuras 3.25 (a) a (c), nas quais o ΔT_{sup} é variado de 5,0 a 15,0 °C, considerando um passo de 2,5 °C por ponto. Nessas figuras, três irreversibilidades influenciadas por ΔT_{sup} são fornecidas, a saber, a taxa de exergia perdida total (dissipada por meio de TC4) e as taxas de exergia destruída total e no trocador em questão.

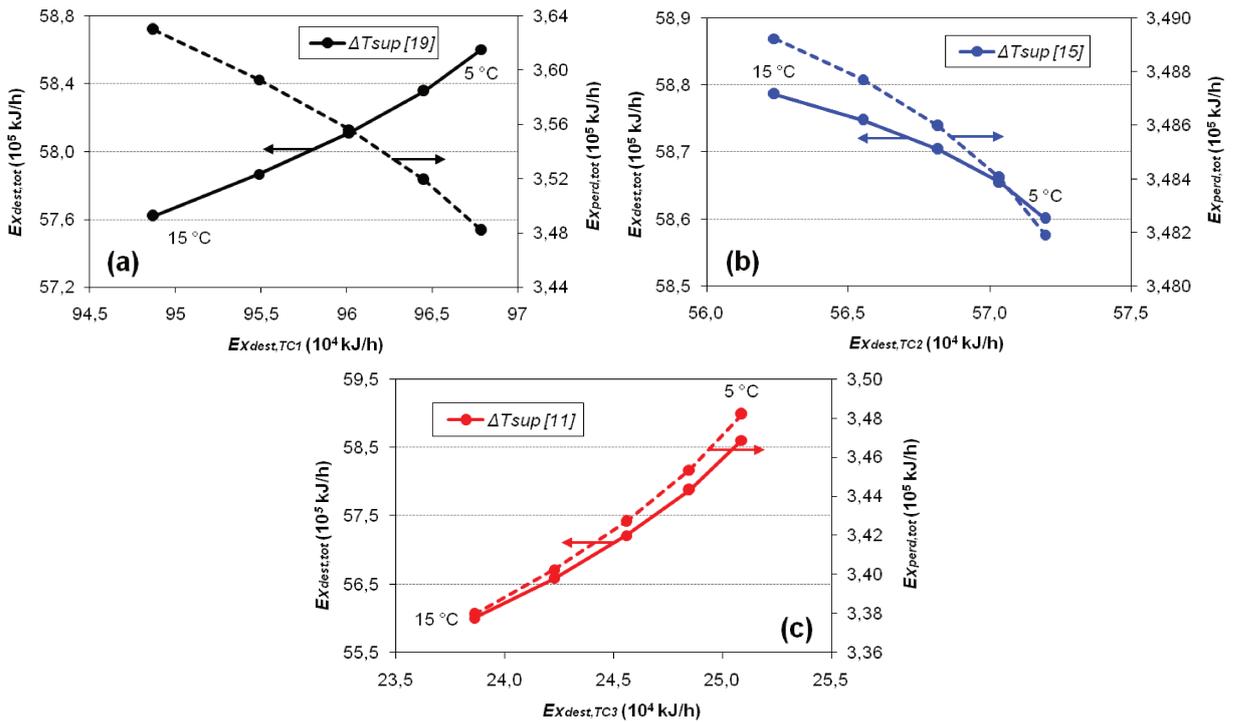


Figura 3.25: Efeitos dos graus de superaquecimento das correntes (a) [19], (b) [15] e (c) [11] sobre as taxas de exergia destruída local, destruída total e perdida total.

Uma vez que as temperaturas do gás natural ao longo do sistema não mudam, as variações induzidas pelos graus de superaquecimento são traduzidas em variações da taxa de exergia insumo global ou, mais especificamente, da potência de compressão total. Em todas as situações ilustradas na Figura 3.25, observa-se que o aumento do ΔT_{sup} implica a redução da taxa de destruição de exergia no trocador considerado. Contudo, as influências nas demais perdas termodinâmicas são distintas. Sendo assim, constata-se que somente o aumento de $\Delta T_{sup,11}$ provoca diminuições simultâneas da exergia destruída local (i.e., no trocador em questão), exergia destruída total e exergia dissipada por meio de TC4, conforme a Figura 3.25 (c). Por outro lado, a redução da exergia destruída local no trocador TC2, devida ao aumento de $\Delta T_{sup,15}$, conduz a aumentos da destruição de exergia total e da exergia rejeitada via TC4, vide Figura 3.25 (b).

As Figuras 3.26 (a) e (b) apresentam as influências dos graus de subresfriamento das correntes em condensação nas diversas perdas termodinâmicas. Da mesma forma que o ΔT_{sup} na Figura 3.25, o ΔT_{sub} é variado de 5,0 a 15,0 °C, com passo de 2,5 °C por ponto. Nas referidas figuras, verifica-se que os aumentos de ambos os graus de subresfriamento, $\Delta T_{sub,13}$ e $\Delta T_{sub,17}$, acarretam reduções das taxas de destruição de exergia locais (i.e., em ambos os trocadores em questão, TC2 e TC4). Ao mesmo tempo, as taxas de exergia destruída e perdida totais também são reduzidas, o que também se traduz em diminuições da potência de compressão total requerida.

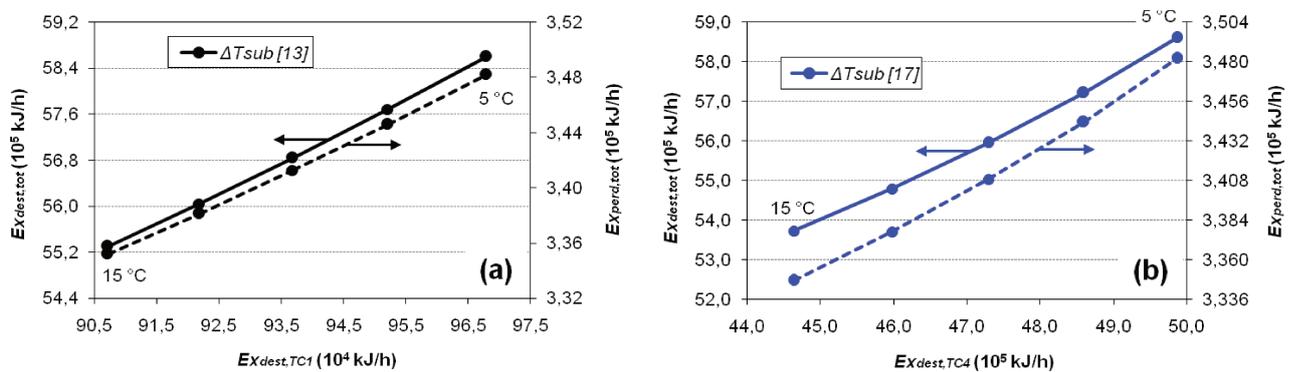


Figura 3.26: Efeitos dos graus de subresfriamento das correntes (a) [13] e (b) [17] sobre as taxas de exergia destruída local, destruída total e perdida total.

Para facilitar a comparação, os resultados das Figuras 3.25 e 3.26 são resumidos na Tabela 3.7. As diminuições das irreversibilidades locais são devidas, em parte, às reduções das áreas compreendidas entre os perfis de temperatura dos trocadores, as quais são devidas aos aumentos dos graus de superaquecimento e subresfriamento. Entretanto, outros fatores também são afetados e têm papel relevante, tais como a vazão e a carga térmica, principalmente para as irreversibilidades nos demais equipamentos (i.e., que não o trocador em questão), já que ocorrem interações entre os trocadores, compressores e válvulas. Em especial, a Tabela 3.7 mostra que os graus de subresfriamento têm influências mais expressivas nas perdas termodinâmicas do sistema. Dessa forma, os resultados da Tabela 3.7 servem como preliminares para a otimização do desempenho termodinâmico em função do ΔT_{sup} e ΔT_{sub} como variáveis independentes, indicando direções para maximizá-lo.

Na Tabela 3.7, entre os graus de superaquecimento avaliados, o que provoca a diminuição mais expressiva da irreversibilidade total é $\Delta T_{sup,11}$, verificado no trocador TC3, do subciclo a metano. Os efeitos mais imediatos do aumento de $\Delta T_{sup,11}$ são: (1) elevação da capacidade de refrigeração específica em TC3, dada pela variação $\Delta h_{10 \rightarrow 11}$, e (2) elevação do trabalho de compressão específico em Comp1, w_{Comp1} . O segundo efeito pode ser justificado

por meio da Eq. (3.13), pois o aumento do ΔT_{sup} acarreta aumentos simultâneos dos termos Tds e vdP , com destaque mais óbvio para vdP , pois o volume específico da sucção cresce, ao passo que a faixa de compressão não sofre mudança.

Tabela 3.7: Variações percentuais [e absolutas] das perdas termodinâmicas resultantes da variação dos graus de superaquecimento ou subresfriamento de 5 °C (caso base) \rightarrow 15 °C.

Grau de superaq. ou subresf.	$\Delta \dot{E}x$ destruída local (%) [10^5 kJ/h]	$\Delta \dot{E}x$ destruída total (%) [10^5 kJ/h]	$\Delta \dot{E}x$ perdida total (%) [10^5 kJ/h]
$\Delta T_{sup,19}$	-1,98 [-0,19]	-1,67 [-0,98]	+4,24 [+0,15]
$\Delta T_{sup,15}$	-1,67 [-0,09]	+0,32 [+0,19]	+0,21 [+0,007]
$\Delta T_{sup,11}$	-4,89 [-0,12]	-4,43 [-2,60]	-2,94 [-0,10]
$\Delta T_{sub,17}$	-10,50 [-0,52]	-8,33 [-4,88]	-3,87 [-0,13]
$\Delta T_{sub,13}$	-6,27 [-0,61]	-5,63 [-3,30]	-3,73 [-0,13]

$$\delta w = Tds + vdP \quad (3.13)$$

O primeiro efeito citado, contudo, é mais relevante, pois determina a redução da vazão de metano no subciclo inferior. Logo, por meio de interações com os subciclos intermediário e superior, promovidas por meio dos trocadores compartilhados TC2 e TC1, a menor vazão de metano implica vazões também menores de etano e propano, resultando em diminuições das exergias destruída e perdida totais.

Por outro lado, o aumento do grau de superaquecimento associado ao trocador TC2, $\Delta T_{sup,15}$, do subciclo a etano, ocasiona aumento da irreversibilidade total. Os mesmos efeitos imediatos mencionados para $\Delta T_{sup,11}$ são observados para $\Delta T_{sup,15}$; contudo, quando se aumenta o $\Delta T_{sup,15}$, a elevação do trabalho de compressão específico em Comp2, w_{Comp2} , é relativamente maior em relação à elevação da capacidade de refrigeração específica em TC2, $\Delta h_{14 \rightarrow 15}$. Essa tendência é oposta à verificada para $\Delta T_{sup,11}$ e o resultado é o aumento da energia térmica cedida pela corrente de etano no trocador TC1, $\dot{Q}_{12 \rightarrow 13}$, o que demanda maior vazão de propano e, portanto, amplifica as destruições de exergia nos equipamentos do subciclo superior. As consequências finais são acréscimos, ainda que pouco expressivos, na exergia destruída e exergia dissipada.

Os efeitos dos graus de superaquecimento sobre a capacidade de refrigeração e o trabalho de compressão específicos (Δh_{ref} e w_{Comp}) são resumidos na Tabela 3.8. Observa-se que as variações ocorrem apenas no w_{Comp} e Δh_{ref} do subciclo em que se situa o trocador cuja corrente evaporando é submetida ao ΔT_{sup} considerado, conforme destacado pelos valores em

negrito. A diferença relativa de Δh_{ref} corresponde a uma redução equivalente da vazão de refrigerante.

Tabela 3.8: Efeitos dos graus de superaquecimento sobre os trabalhos de compressão e capacidades de refrigeração específicas.

w_{Comp} & Δh_{ref} (kJ/kg)	$\Delta T_{sup,11}$		Δ (%)*	$\Delta T_{sup,15}$		Δ (%)*	$\Delta T_{sup,19}$		Δ (%)*
	5 °C	15 °C		5 °C	15 °C		5 °C	15 °C	
w_{Comp1}	207,44	229,04	+10,41	207,44		0,00	207,44		0,00
w_{Comp2}		249,42	0,00	249,42	262,70	+5,32	249,42		0,00
w_{Comp3}		167,84	0,00	167,84		0,00	167,84	175,87	+4,79
$\Delta h_{10 \rightarrow 11}$	167,81	192,04	+14,44	167,81		0,00	167,81		0,00
$\Delta h_{14 \rightarrow 15}$		301,27	0,00	301,27	315,61	+4,75	301,27		0,00
$\Delta h_{18 \rightarrow 19}$		214,86	0,00	214,86		0,00	214,86	229,90	+7,00

* Δ (%) = $(X_{\Delta T_{sup} = 15\text{ °C}} - X_{\Delta T_{sup} = 5\text{ °C}}) / X_{\Delta T_{sup} = 5\text{ °C}} \cdot 100\%$, com $X = w_{Comp}$ ou Δh_{ref} .

O efeito devido aos graus de subresfriamento tem uma interpretação mais simples. O aumento do ΔT_{sub} provoca a redução da entalpia de sucção da válvula posterior ao condensador. Uma vez que todas as válvulas do sistema são isentálpicas, a entalpia e a fração de vapor da corrente que deixa a válvula e segue para o evaporador imediatamente seguinte se tornam mais baixas. O resultado é uma menor vazão de refrigerante exigida, decorrente de uma maior capacidade de refrigeração específica, conforme mostrado na Tabela 3.9. Dado que a diminuição das irreversibilidades é proporcional à diminuição da vazão de refrigerante, o efeito associado a $\Delta T_{sub,17}$ é mais pronunciado.

Embora o aumento de $\Delta T_{sub,13}$ produza reduções das irreversibilidades nos equipamentos dos subciclos intermediário e superior (ambos interagem por meio do trocador TC1), as reduções devidas ao aumento de $\Delta T_{sub,17}$, apesar de restritas somente ao subciclo superior, são maiores em magnitude porque: (1) a diminuição obtida para a vazão de propano é mais expressiva e (2) os equipamentos do subciclo a propano geram maiores destruições de exergia, sendo, portanto, mais susceptíveis a reduções mais significativas das perdas termodinâmicas.

Os trabalhos de compressão específicos não sofrem modificações quando são variados os graus de subresfriamento. No subciclo inferior, o metano não condensa em razão da pressão de descarga do compressor Comp1 ser superior à sua pressão crítica do (P_{C,CH_4} , vide Tabela 3.1). Mesmo com as quedas de pressão ao longo dos trocadores TC1 e TC2, a pressão

de sucção da válvula VE1 ainda é $> P_{C,CH_4}$, caracterizando vapor supercrítico. Entretanto, é de se esperar que o efeito associado ao grau de subresfriamento $\Delta T_{sub,9}$ seja menos pronunciado em relação aos efeitos de $\Delta T_{sub,13}$ e $\Delta T_{sub,17}$, já que o primeiro provavelmente está associado a reduções menos expressivas das vazões de etano e propano, as quais são determinantes das destruições de exergia nos equipamentos mais irreversíveis do sistema.

Tabela 3.9: Efeitos dos graus de subresfriamento sobre as capacidades de refrigeração específicas.

Δh_{ref} (kJ/kg)	$\Delta T_{sub,13}$		Δ (%)*	$\Delta T_{sub,17}$		Δ (%)*
	5 °C	15 °C		5 °C	15 °C	
$\Delta h_{14 \rightarrow 15}$	301,27	333,43	+10,67	301,27		0,00
$\Delta h_{18 \rightarrow 19}$		214,86	0,00	214,86	246,22	+14,67

$$*\Delta (\%) = (X_{\Delta T_{sup} = 15^\circ C} - X_{\Delta T_{sup} = 5^\circ C}) / X_{\Delta T_{sup} = 5^\circ C} \cdot 100 \%, \text{ com } X = \Delta h_{ref}.$$

3.6.4 Análises de sensibilidade das eficiências termodinâmicas dos equipamentos

Com o objetivo de investigar os efeitos das eficiências termodinâmicas dos equipamentos sobre as diversas irreversibilidades, os parâmetros da Tabela 3.3 são variados. Primeiramente, as quedas de pressão e diferenças de temperatura mínimas nos trocadores foram reduzidas dos valores do caso base até 0 kPa e 3 °C (excetuando TC4, onde o ΔT_{min} foi reduzido até 0,5 °C), considerando um trocador por vez, visando identificar aqueles cujos impactos são mais expressivos em si mesmos (i.e., na destruição de exergia local) e nos outros equipamentos. Logo, para o trocador TC1, os efeitos das reduções em ΔP e ΔT_{min} são ilustrados na Figura 3.27. Exceto em TC1, os parâmetros da Tabela 3.3 são mantidos nos valores do caso base a fim de elaborar a Figura 3.27. Tal lógica também vale para os demais equipamentos avaliados.

Na Figura 3.27, conforme esperado, verifica-se que a diminuição relativa da destruição de exergia no trocador TC1 é a mais evidente, uma vez que os parâmetros modificados provocam a redução direta das irreversibilidades nesse equipamento. Diminuições evidentes também são verificadas no compressor Comp3 e válvula VE3, ambos no subciclo a propano, e são devidas às interações entre os equipamentos do sistema. Embora se julgue desnecessário explicar em detalhes todas essas interações, aquelas entre TC1 e Comp3 e TC1 e VE3 no caso da Figura 3.27, por terem efeitos mais pronunciados, são comentadas a seguir.

A diferença de temperatura mínima em TC1 é reduzida até 3 °C por meio do ajuste da pressão de descarga de VE3, o que resulta em diminuição da razão de expansão nessa válvula.

Dado que a pressão de sucção de VE3 permanece inalterada, o aumento de entropia específica constatado é menor na situação a $\Delta T_{min,TC1} = 3 \text{ }^\circ\text{C}$, o que constitui a principal causa da diminuição de $\dot{E}x_{dest,VE3}$. Simultaneamente, a razão de compressão em Comp3 é reduzida, já que sua pressão de sucção decresce enquanto a de descarga não varia, implicando menor $\dot{E}x_{dest,Comp3}$. Adicionalmente, o efeito de refrigeração específico em TC1 aumenta ligeiramente, contribuindo para reduzir as irreversibilidades em VE3 e Comp3 em consequência da menor vazão de propano requerida.

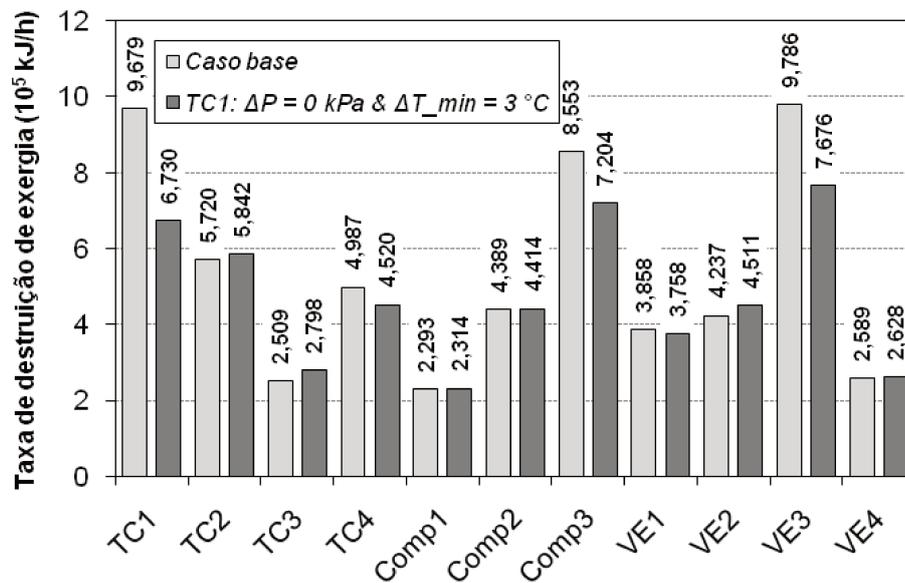


Figura 3.27: Taxas de destruição de exergia no caso base e resultantes da redução das ineficiências no trocador TC1.

Para os demais trocadores, os efeitos das reduções em ΔT_{min} e ΔP são apresentados nas Figuras 3.28 (a) a (c). Para TC2 e TC3 – Figura 3.28 (a) e (b) –, da mesma forma que para TC1, diminuições expressivas das irreversibilidades ocorrem nas válvulas VE2 e VE3, cujas pressões de descarga são ajustadas para se atingir o ΔT_{min} , e nos compressores Comp2 e Comp3. Vale frisar que reduções relativamente menores das irreversibilidades são verificadas em outros equipamentos que não as válvulas e compressores mencionados, mas que também contam para diminuir a destruição de exergia total. Em contrapartida, na Figura 3.28 (c), percebe-se que as alterações nos parâmetros de TC4 produzem diminuições das irreversibilidades apenas no próprio TC4.

Tendo o caso base como referência, os efeitos das diminuições de ΔT_{min} e ΔP nos trocadores sobre as várias irreversibilidades, em %, são resumidos na Tabela 3.10, na qual valores precedidos por sinal positivo são aumentos, ao passo que os precedidos por sinal negativo são diminuições. Dessa forma, constata-se que TC1 e TC2 são os dois trocadores

cujas reduções das ineficiências têm impactos mais pronunciados sobre a destruição de exergia total, diminuindo-a de 10,6 e 10,2 %, respectivamente. Por outro lado, a redução das ineficiências em TC4 provoca aumentos das irreversibilidades nos demais equipamentos, culminando em um acréscimo de 0,5 % na destruição de exergia total. A redução das ineficiências em TC3, por sua vez, induz uma diminuição de cerca de 6,5 % na destruição de exergia total.

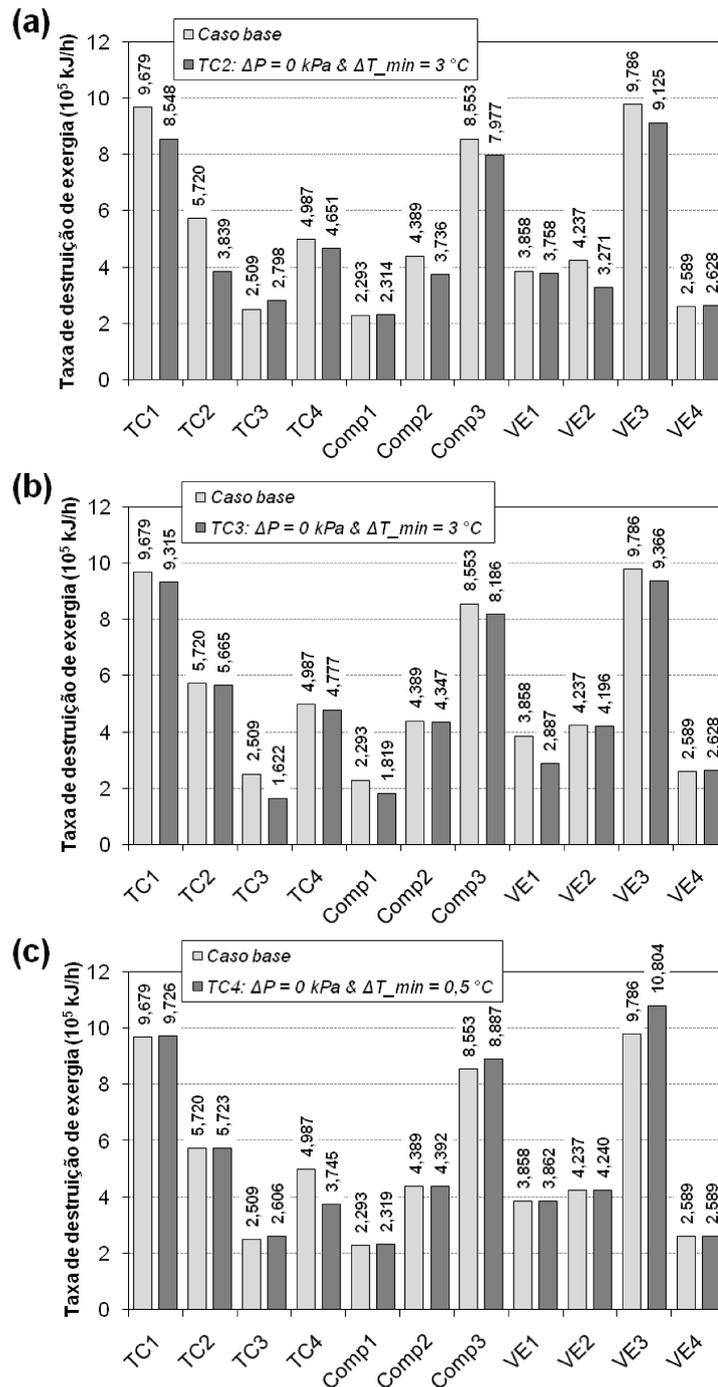


Figura 3.28: Taxas de destruição de exergia no caso base e resultantes da redução das ineficiências nos trocadores (a) TC2, (b) TC3 e (c) TC4.

Tabela 3.10: Efeitos (em %) das diminuições das ineficiências nos trocadores ($\Delta T_{min,TC1,TC2,TC3} = 10 \rightarrow 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T_{min,TC4} = 7,5 \rightarrow 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ & $\Delta P = 5 \% \cdot P_{ent} \rightarrow 0 \text{ kPa}$) sobre as irreversibilidades tendo o caso base como referência.

Equip.	TC1	TC2	TC3	TC4
TC1	-30,47	-11,68	-3,76	+0,49
TC2	+2,14	-32,88	-0,96	+0,07
TC3	+11,51	+11,51	-35,36	+3,86
TC4	-9,36	-6,74	-4,20	-24,90
Comp1	+0,92	+0,92	-20,96	+1,11
Comp2	+0,56	-14,87	-0,96	+0,07
Comp3	-15,72	-6,74	-4,29	+3,90
VE1	-2,61	-2,61	-25,17	+0,10
VE2	+6,45	-22,81	-0,96	+0,07
VE3	-21,56	-6,75	-4,30	+10,40
VE4	+1,52	+1,52	+1,52	0,00
Total	-10,59	-10,16	-6,47	+0,50

Em vista dos resultados da Tabela 3.10, algumas observações podem ser feitas quanto ao potencial de melhoria do desempenho termodinâmico do sistema. A análise exérgica do item 4.6.1 apontou que, entre os trocadores, o que deve ser alvo de alterações prioritárias é TC1. Entretanto, mesmo com TC1 gerando irreversibilidades 40 % maiores em comparação a TC2 no caso base, o que se verifica é que reduções das ineficiências em TC1 e TC2, se tomadas individualmente, têm impactos praticamente iguais, com uma diferença pouco superior a 0,40 %. A análise exérgica do item 3.6.1 também apontou que, no caso base, TC4 destrói quase 50 % a mais de exergia em relação a TC3. Porém, tendo em conta a forma usada para atingir as ineficiências reduzidas, a modificação dos parâmetros de TC4 pode implicar ligeiro aumento da taxa de destruição de exergia total.

Nesse ponto, é importante destacar que, nas válvulas presentes nos subciclos, a pressão de sucção é ditada pelos parâmetros do trocador e compressor antecedentes, enquanto a pressão de descarga depende dos parâmetros do trocador posterior. Sendo assim, as irreversibilidades nos dispositivos de expansão são determinadas pelos demais equipamentos do sistema, por meio de interações, e esse é um resultado que não vem à tona na análise exérgica do item 3.6.1. Consequentemente, apesar das expressivas destruições de exergia nas válvulas (por exemplo, as irreversibilidades em VE3 são as mais altas em todo o sistema no caso base), modificações devem ser realizadas nos trocadores e compressores a fim de

reduzi-las. Constatações similares podem ser extraídas de outros trabalhos que também exploraram ciclos de refrigeração, tais como Morosuk e Tsatsaronis (2009) e Chen *et al.* (2015).

Uma explicação geral pode ser esboçada para os efeitos devidos às reduções das ineficiências nos trocadores. Em TC1, TC2 e TC3, onde a diminuição de ΔT_{min} provoca decréscimos na destruição de exergia global (e, por conseguinte, na potência de compressão total), a pressão de descarga das válvulas antecedentes são aumentadas a fim de deslocar a curva composta fria para mais perto da composta quente no trocador em questão.

De fato, objetivando avaliar as reduções das ineficiências nos trocadores, a maneira descrita para TC1, TC2 e TC3 tem sido comumente usada em trabalhos de análise termodinâmica de ciclos de refrigeração (TSATSARONIS e MOROSUK, 2010; CHEN *et al.*, 2015). Como consequência, as razões de expansão e compressão no subciclo considerado são reduzidas, o que acarreta diminuições relevantes das irreversibilidades no compressor e válvula submetidos a essas razões.

Não há válvula antecedente a TC4, haja vista que se trata do condensador do subciclo a propano. Contudo, há pelo menos duas formas viáveis de alcançar $\Delta T_{min} = 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ no trocador TC4: (1) permitir que a vazão e a temperatura de saída da água de resfriamento ($\dot{m}_{21 \rightarrow 22}$ e T_{21}) variem, sem alterar a pressão de descarga do compressor Comp3 (P_{16}), ou (2) permitir que P_{16} varie, mantendo T_{21} fixa.

Os resultados relativos ao trocador TC4 na Tabela 3.10 foram obtidos considerando a primeira forma mencionada. Ao se considerar a segunda forma, os resultados mudam, conforme mostrado na Tabela 3.11. Logo, fixando T_{21} em $50 \text{ }^\circ\text{C}$, a pressão de descarga de Comp3 decresce, o que provoca a redução das irreversibilidades em Comp3 e VE3 devido às menores razões de compressão e expansão. Assim, a ordem dos efeitos sobre a irreversibilidade total passa a ser idêntica à ordem de maiores destruições de exergia no caso base, i.e., $\text{TC1} > \text{TC2} > \text{TC4} > \text{TC3}$. Em oposição, fixando T_{21} em $60 \text{ }^\circ\text{C}$, a pressão de descarga de Comp3 cresce e o efeito sobre a irreversibilidade total é de um aumento ainda maior em relação à situação de TC4 na Tabela 3.10.

Após a avaliação dos trocadores, as irreversibilidades nos compressores foram reduzidas por meio do aumento de suas eficiências isentrópicas do valor do caso base até 90 %, ocasionando as variações apresentadas nas Figuras 3.29 (a) a (c). Conforme esperado, a alteração da η_{isen} afeta mais significativamente o próprio compressor em questão, causando reduções superiores a 60 % nas exergias destruídas nos três dispositivos presentes no sistema, as quais são devidas à diminuição direta dos aumentos de entropia. O trocador seguinte ao

compressor também é afetado significativamente, já que a corrente de descarga do compressor, cujas propriedades são alteradas em razão da modificação em η_{isen} , é uma das correntes que cede energia no referido equipamento.

Tabela 3.11: Efeitos (em %) das diminuições das ineficiências no trocador TC4 ($\Delta T_{min} = 7,5 \rightarrow 0,5$ °C & $\Delta P = 5 \% \cdot P_{ent} \rightarrow 0$ kPa) por diferentes formas sobre as irreversibilidades e tendo o caso base como referência.

Equip.	TC4*	TC4**	TC4***
TC1	+0,49	-0,12	+0,61
TC2	+0,07	+0,07	+0,07
TC3	+3,86	+3,86	+3,86
TC4	-24,90	-40,01	-22,17
Comp1	+1,11	+1,11	+1,11
Comp2	+0,07	-0,07	+0,07
Comp3	+3,90	-8,48	+6,37
VE1	+0,10	+0,10	+0,10
VE2	+0,07	+0,70	+0,07
VE3	+10,40	-14,36	+15,57
VE4	0,00	0,00	0,00
Total	+0,50	-6,83	+1,98

*Mesma consideração da Tabela 3.10, i.e., $\dot{m}_{21 \rightarrow 22}$ e T_{21} variam, enquanto P_{16} é fixa.

** $T_{21} = 50$ °C, enquanto P_{16} varia.

*** $T_{21} = 60$ °C, enquanto P_{16} varia.

A Tabela 3.12 é análoga à Tabela 3.10, porém para os compressores. A ordem da intensidade dos efeitos sobre a destruição de exergia total coincide com a ordem dos compressores que mais geram irreversibilidades no caso base, i.e., Comp3 > Comp2 > Comp1. No entanto, vale ressaltar que, também no caso base, Comp3 está associado a uma destruição de exergia quase 2 vezes maior em comparação a Comp2, ao passo que o potencial de melhoria induzido pela redução de ineficiência em Comp3 é cerca de somente 0,9 % maior. Adicionalmente, o efeito devido a Comp1 é de uma diminuição de 4,5 % na destruição de exergia total.

Os resultados da presente seção são úteis para mostrar direções que levam à redução da destruição de exergia total no sistema, destacando os impactos produzidos pelos diversos equipamentos. Exceto para TC4 na situação da Tabela 3.10, essa redução é traduzida em menor potência de compressão total, conforme apresentado na Tabela 3.13, apesar das

potências exigidas em alguns compressores aumentarem individualmente. A taxa de exergia perdida em TC4, que representa outra perda termodinâmica, também é apresentada na Tabela 3.13, a qual sumariza os impactos das reduções das ineficiências nos equipamentos sobre o consumo de potência de compressão de compressão e irreversibilidades globais do sistema. Vale frisar, contudo, que o ganho resultante no custo de operação deve compensar o investimento capital para que as modificações sejam justificáveis da perspectiva econômica.

Tabela 3.12: Efeitos (em %) das diminuições das ineficiências nos compressores ($\eta_{isen} = 75 \rightarrow 90$ %) sobre as irreversibilidades tendo o caso base como referência.

Equip.	Comp1	Comp2	Comp3
TC1	-1,45	-12,90	+0,97
TC2	+2,68	+2,68	+2,68
TC3	+3,86	+3,86	+3,86
TC4	-19,14	-22,30	-26,83
Comp1	-65,64	+1,11	+1,11
Comp2	+0,92	-65,35	+0,92
Comp3	-2,05	-5,88	-65,84
VE1	+0,10	+0,10	+0,10
VE2	+0,25	+0,25	+0,25
VE3	-2,05	-5,88	+0,65
VE4	0,00	0,00	0,00
Total	-4,55	-10,27	-11,06

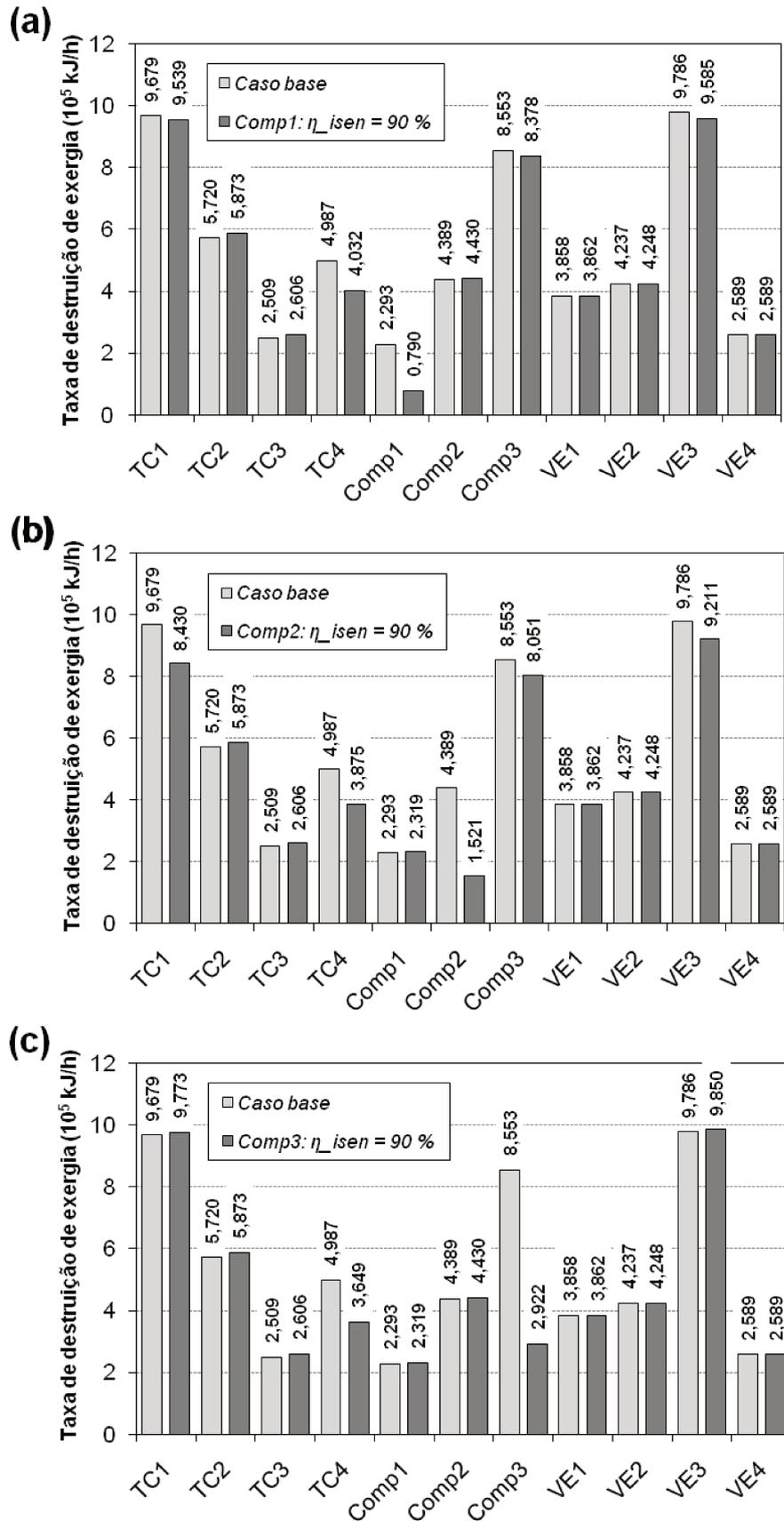


Figura 3.29: Taxas de destruição de exergia no caso base e resultantes da redução das ineficiências nos compressores (a) Comp1, (b) Comp2 e (c) Comp3.

Tabela 3.13: Potências de compressão e taxas de exergia perdida & destruída totais no caso base e nas situações de ineficiências reduzidas.

Situação	\dot{W}_{Comp1}	\dot{W}_{Comp2}	\dot{W}_{Comp3}	$\Sigma \dot{W}_{Comp}$	$\dot{E}x_{perd,tot}$	$\dot{E}x_{dest,tot}$	
	(10 ⁶ kJ/h)						
<i>Caso base</i>	0,827	2,000	4,031	6,858	0,348	5,860	
Ineficiências reduzidas	TC1	0,834	2,011	3,359	6,204	0,315	5,239
	TC2	0,834	1,645	3,759	6,238	0,325	5,265
	TC3	0,625	1,981	3,858	6,464	0,333	5,481
	TC4*	0,838	2,001	4,188	7,027	0,488	5,889
	TC4**	0,838	2,001	3,619	6,458	0,614	5,195
	Comp1	0,698	2,022	3,948	6,669	0,426	5,593
	Comp2	0,838	1,685	3,794	6,317	0,410	5,258
Comp3	0,838	2,022	3,381	6,241	0,374	5,218	

As situações de TC4 designadas por * e ** são especificadas na Tabela 3.11.

Uma vez que as irreversibilidades em jogo são de diferentes naturezas, é importante justificar os valores atribuídos aos parâmetros dos trocadores e compressores nas situações de ineficiências reduzidas. Nesse sentido, os valores adotados na presente seção podem ser considerados compatíveis em relação aos de estudos anteriores que também abordaram sistemas de liquefação em cascata, tais como Tsatsaronis e Morosuk (2009) e Morosuk e Tsatsaronis (2010). Em ambos, na situação de *irreversibilidades inevitáveis*, ΔP (0,5 % P_{ent}), ΔT_{min} (2 e 4 K) e η_{isen} (95 %) foram definidos tendo como base os melhores trocadores e compressores disponíveis em um *futuro previsível*, no qual esses equipamentos apresentam elevadas eficiências, o que envolve uma certa *arbitrariedade* na definição dos parâmetros, fato que foi mencionado por Tsatsaronis e Park (2002). De acordo com esses autores, tais eficiências ainda não são alcançáveis atualmente devido a limitações tecnológicas, porém servem para estabelecer um caso teórico e consistente de avaliação. Logo, nas situações de ineficiências reduzidas, as irreversibilidades no equipamento em questão são mínimas e não podem ser reduzidas adicionalmente por melhorias de projeto.

Em relação às ações que podem ser tomadas visando diminuir as irreversibilidades no ciclo cascata, as Figuras 3.27 a 3.29 e Tabelas 3.10 a 3.13 apresentam informações que complementam o retrato do processo apresentado na Figura 3.14. De acordo com os resultados da presente seção, os equipamentos cujas ineficiências devem ser reduzidas em primeiro lugar podem não ser, necessariamente, aqueles que geram mais irreversibilidades. Por exemplo, embora o trocador TC2 produza menos destruição de exergia do que o compressor Comp3,

uma diminuição ligeiramente maior da potência de compressão total é obtida por meio da redução das ineficiências de TC2. Outro exemplo é o compressor Comp2, cuja destruição de exergia é inferior à do trocador TC4, porém que produz uma diminuição mais pronunciada da potência de compressão total quando sua ineficiência é reduzida (mesmo em comparação à situação mais favorável de TC4 na Tabela 3.11).

Cabe ressaltar que, em comparação à potência de compressão e à destruição de exergia totais, a rejeição de exergia no trocador TC4 pode ser considerada de menor valor termodinâmico em razão de sua magnitude mais baixa. Apesar disso, as perdas de exergia podem ser consideradas comparáveis às potências requeridas no compressor Comp1.

3.6.5 Comparação com resultados nas condições do caso base de Cipolato *et al.* (2012)

Neste item, o sistema de liquefação em cascata da Figura 3.9 é simulado nas condições do caso base de Cipolato *et al.* (2012) e os resultados são comparados aos obtidos no caso base proposto na Tabela 3.2. Tal comparação foi realizada com a finalidade de verificar diferenças entre os desempenhos termodinâmicos, identificar suas causas e discuti-las. Exceto pelo tanque não-adiabático, que foi substituído pelo conjunto válvula VE4 e tanque adiabático Sep, todos os equipamentos do fluxograma de simulação original de Cipolato *et al.* (2012) estão presentes. Todos os valores fixados para variáveis operacionais foram tomados idênticos aos reportados em Cipolato (2008), incluindo os da utilidade fria usada em TC4, T e P do gás natural através do sistema e quedas de pressão nos trocadores. Ademais, a vazão e composição do gás a ser liquefeito foram especificadas nos valores da Tabela 3.1.

A Tabela 3.14 apresenta, para ambos os casos considerados, as taxas de energia, i.e., potências de compressão requeridas, calor extraído do gás natural (diferença de entalpias totais $[H_1 - H_4]$) e carga térmica rejeitada por meio de TC4. Como fato relevante, ressalta-se que todos os compressores no caso base de Cipolato *et al.* são mais intensivos em consumo de trabalho, acarretando, em consequência do balanço de energia, uma carga térmica aproximadamente 8 vezes maior despejada no ambiente. Sendo assim, a vazão de água de resfriamento requerida no caso de Cipolato *et al.* (2012) é de $1,15 \cdot 10^7$ kg/h contra $9,55 \cdot 10^4$ kg/h no caso do presente trabalho.

Os termos dos balanços de exergia são apresentados na Tabela 3.15, na qual são fornecidas as diversas taxas de exergia insumo e as taxas de exergias produto, perdida e destruída. Em ambos os casos, a taxa de exergia produto global é a diferença ($\dot{E}x_5^{ter} - \dot{E}x_1^{ter}$). No caso base de Cipolato *et al.* (2012), contudo, a taxa de exergia perdida corresponde apenas a $\dot{E}x_{21}^{ter}$, já que a água de resfriamento que passa através de TC4 cruza a temperatura

ambiental, cedendo exergia térmica antes de atingir T_0 . A $\dot{E}x_{20}^{ter}$, por sua vez, serve de influxo de exergia para o processo no caso de Cipolato *et al.*.

Tabela 3.14: Termos dos balanços de energia nos casos bases do presente trabalho e de Cipolato *et al.* (2012).

Caso presente trabalho				Caso Cipolato <i>et al.</i> (2012)			
$COP_{Global,Casc} = 0,340$				$COP_{Global,Casc} = 0,029$			
Entradas (10^6 kJ/h)		Saídas (10^6 kJ/h)		Entradas (10^6 kJ/h)		Saídas (10^6 kJ/h)	
\dot{W}_{Comp1}	0,83			\dot{W}_{Comp1}	31,80		
\dot{W}_{Comp2}	2,00			\dot{W}_{Comp2}	7,31		
\dot{W}_{Comp3}	4,03	\dot{Q}_{TC4}	9,19	\dot{W}_{Comp3}	29,00	\dot{Q}_{TC4}	70,11
$[H_1 - H_4]$	2,33			$[H_1 - H_4]$	2,00		

Não há queda de pressão de [20] até [21] no caso de Cipolato *et al.* (2012); logo, a diferença entre as exergias mecânicas dessas correntes não aparece como taxa de exergia insumo na Tabela 3.15. Adicionalmente, vale notar que, apesar das taxas de exergia produto serem relativamente próximas em ambos os casos, as taxas de exergias perdida e destruída são cerca de 170 e 12 vezes superiores no caso de Cipolato *et al.* (2012). Já as taxas de exergia insumo diferem de 15 vezes, evidenciando ainda mais que as condições do caso base de Cipolato *et al.* desfavorecem o desempenho termodinâmico do sistema, haja vista que a potência de compressão nessas condições é significativamente mais alta.

Os defeitos de eficiência são apresentados nas Figuras 3.30 (a) e (b) para ambos os casos bases. A razão de perda de exergia percentual do sistema também é mostrada nessas figuras. Excetuando o trocador TC4, os demais equipamentos não promovem perdas de exergia do sistema para o ambiente por meio de um sorvedouro. As Figuras 3.30 (a) e (b) detalham os resultados da Tabela 3.15, mostrando as irreversibilidades devidamente repartidas, e devem ser analisadas em conjunto com essa última. Os resultados da Figura 3.30 (a) coincidem qualitativamente com os da Figura 3.14 (b), pois a razão de destruição de exergia e o defeito de eficiência são definidos de modo similar (Eqs. [2.73] e [2.74], pág. 60).

No caso base de Cipolato *et al.* (2012), verifica-se que os quatro equipamentos que mais produzem irreversibilidades internas são VE1, TC1, VE3 e Comp3, nessa ordem (em concordância com resultados de Araújo e d'Angelo, 2016). A expansão irrestrita responde pela maior destruição de exergia (26 % de defeito de eficiência), seguida pela troca de calor sob diferença de temperatura finita (com quedas de pressão) e compressão (12,5 e 11 % de

defeitos de eficiência), respectivamente. Além dos valores pronunciados das taxas de destruição de exergia, uma das perdas termodinâmicas relevantes nas condições do caso base de Cipolato *et al.* (2012) ocorre no trocador TC4, onde 45 % do influxo de exergia total do processo é dissipado para uma corrente de água de resfriamento.

Tabela 3.15: Termos dos balanços de exergia nos casos bases do presente trabalho e de Cipolato *et al.* (2012).

Insumos (10 ⁶ kJ/h)		Produto, perda e destruição (10 ⁶ kJ/h)	
Caso presente trabalho $\varepsilon_{Global,Casc} = 27,08 \%$			
\dot{W}_{Comp1}	0,83	Produto:	
\dot{W}_{Comp2}	2,00	$(\dot{E}x_5^{ter} - \dot{E}x_1^{ter})$	2,31
\dot{W}_{Comp3}	4,03	Perda tot:	
$(\dot{E}x_1^{mec} - \dot{E}x_5^{mec})$	1,67	$(\dot{E}x_{21}^{ter} - \dot{E}x_{20}^{ter})$	0,35
$(\dot{E}x_{20}^{mec} - \dot{E}x_{21}^{mec})$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$\dot{E}x_{dest,tot}$	5,86
Caso Cipolato <i>et al.</i> (2012) $\varepsilon_{Global,Casc} = 1,60 \%$			
\dot{W}_{Comp1}	31,80	Produto:	
\dot{W}_{Comp2}	7,31	$(\dot{E}x_5^{ter} - \dot{E}x_1^{ter})$	2,05
\dot{W}_{Comp3}	29,00	Perda tot:	
$(\dot{E}x_1^{mec} - \dot{E}x_5^{mec})$	1,52	$\dot{E}x_{21}^{ter}$	57,80
$\dot{E}x_{20}^{ter}$	58,50	$\dot{E}x_{dest,tot}$	68,10

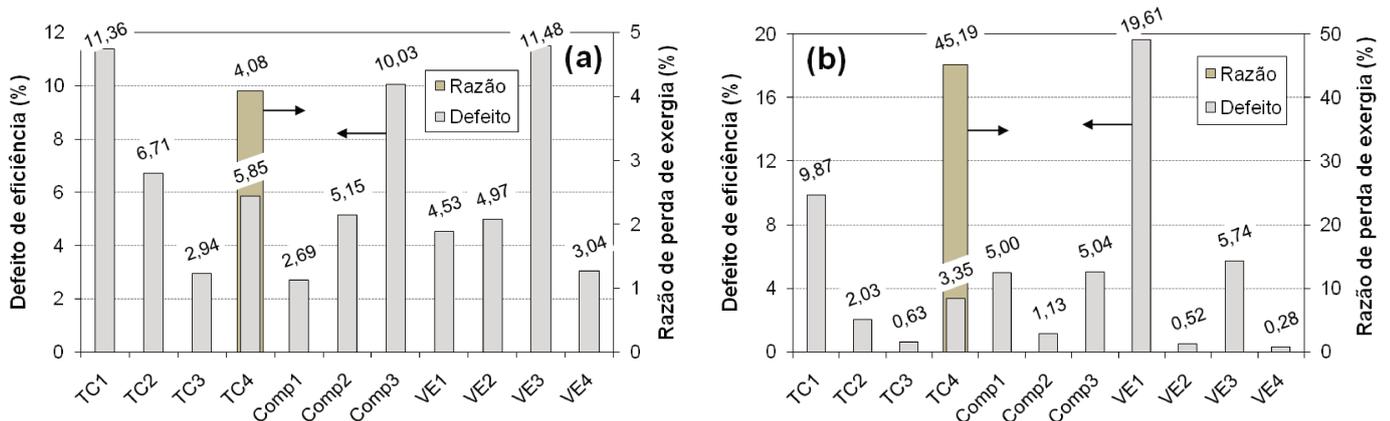


Figura 3.30: Defeitos de eficiência e razões de perda de exergia nos casos bases (a) do presente trabalho e (b) de Cipolato *et al.* (2012).

No caso base de Cipolato *et al.* (2012), as taxas de exergias insumo e produto e eficiências exergéticas dos equipamentos são apresentadas nas Figuras 3.31 (a) e (b). As equações das eficiências exergéticas têm os mesmos formatos daquelas da Tabela 3.6, o que permite a comparação direta com as Figuras 3.22 (a) e (b) (referentes ao caso base proposto)

para um mesmo dispositivo. Assim, tendo em conta o propósito de compra e uso dos equipamentos sob a perspectiva exergética, a comparação revela diferenças mais perceptíveis entre as eficiências exergéticas para os trocadores TC1 e TC3 e válvula VE1, que apresentam valores destacadamente menores no caso de Cipolato *et al.*

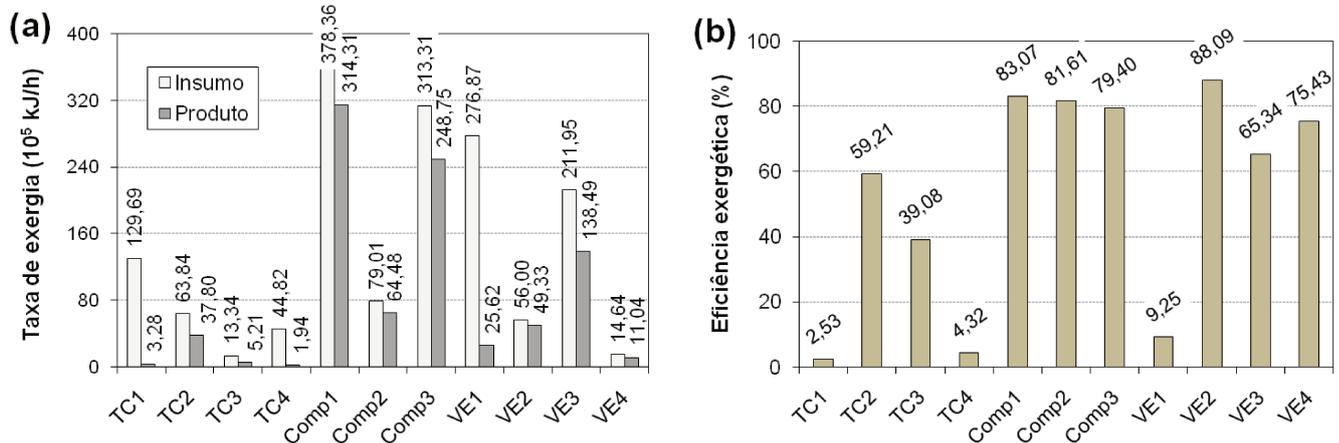


Figura 3.31: (a) Taxas de exergia insumo e produto e (b) eficiências exergéticas dos equipamentos do sistema de liquefação em cascata no caso base de Cipolato *et al.* (2012).

Os trabalhos de liquefação mínimos exigidos nos subciclos e no processo global sob as condições dos dois casos base são mostrados na Figura 3.32 (a). Como resultado das temperaturas e pressões do gás natural ao longo de seu resfriamento, observa-se que o caso de Cipolato *et al.* (2012) demandaria cerca de 2 % menos de potência de compressão se o processo global fosse realizado segundo um ciclo de refrigeração de Carnot. No entanto, conforme a Figura 3.32 (b), as razões entre os trabalhos de liquefação mínimos e reais, também denominadas figuras de mérito (*FM*, do inglês *figure of merit*) (CHANG, 2015) – Eq. (3.15) –, revelam que os subciclos e o processo global apresentam desempenhos que, apesar de relativamente baixos, são mais próximos aos ideais nas condições do caso do presente trabalho. Portanto, o processo cascata é mais eficiente nessas condições.

$$FM = \left(\frac{\dot{W}_{min}}{\dot{W}_{real}} \right) \cdot 100 \% \quad (3.15)$$

De acordo com a Figura 3.32 (b), no caso do presente trabalho, o trabalho requerido no subciclo superior poderia ser reduzido de até 99,64 %, demonstrando grande potencial *teórico* para otimização (limitado por irreversibilidades irreduzíveis), enquanto os demais subciclos e o processo global mostram potenciais *teóricos* de otimização menores, porém ainda significativos. Nesse sentido, deve-se ter em vista que parcelas consideráveis das destruições

de exergia são inevitáveis em razão de restrições tecnológicas dos equipamentos e relações estruturais (i.e., interações entre os equipamentos) no sistema.

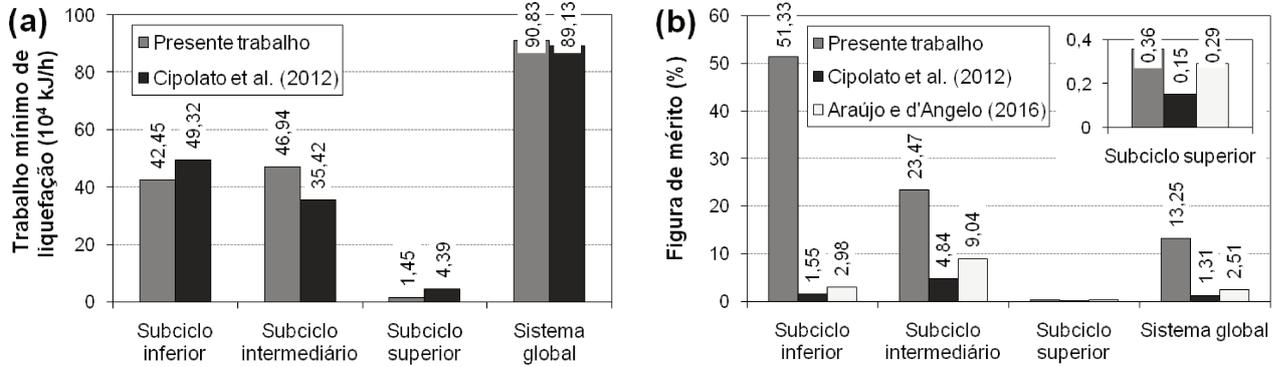


Figura 3.32: (a) Trabalho mínimo de liquefação e (b) razão entre os trabalhos mínimo e real (figura de mérito) nos casos bases do presente trabalho e de Cipolato *et al.* (2012) e no caso otimizado de Araújo e d'Angelo (2016).

Considerando as mesmas condições de Cipolato *et al.* (2012) para as correntes de gás natural – porém usando o fluxograma de simulação da Figura 4.4 e estendendo a análise dos resultados –, Araújo e d'Angelo (2016) minimizaram a taxa de destruição de exergia total por variação das pressões de descarga dos compressores e válvulas dos subciclos. Em conformidade com a Figura 3.32 (b), ainda que sob os valores de pressão que proporcionam a menor irreversibilidade global, as razões $\dot{W}_{min}/\dot{W}_{real}$ são maiores no caso otimizado de Araújo e d'Angelo (2016) em comparação àquelas no caso base proposto no presente trabalho. Tendo em vista os trabalhos mínimos, isso significa que os trabalhos reais são mais altos no caso de Araújo e d'Angelo (2016).

As curvas compostas do sistema sob as condições dos casos bases deste trabalho e de Cipolato *et al.* (2012) são fornecidas nas Figuras 3.33 (a) e (b), respectivamente. Embora a comparação entre essas figuras não demonstre diferenças que permitam explicar com clareza as irreversibilidades devidas às trocas de calor, as curvas são úteis para visualizar possibilidades de melhorar o *matching* entre os perfis de temperatura, guiando a seleção das pressões, temperaturas e composições das correntes nos subciclos (RANSBARGER, 2007).

Em ambos os casos, as curvas compostas frias são formadas pelas correntes de refrigerante em evaporação e de água de resfriamento. Na Figura 3.33 (a), nos intervalos correspondentes aos refrigerantes puros evaporando, a curva fria apresenta temperaturas aproximadamente constantes, evidenciando, por exemplo, oportunidades de uso de misturas refrigerantes e/ou maiores graus de superaquecimento a fim de reduzir a área entre as curvas. Ademais, é notável a carga térmica total mais alta no caso de Cipolato *et al.*.

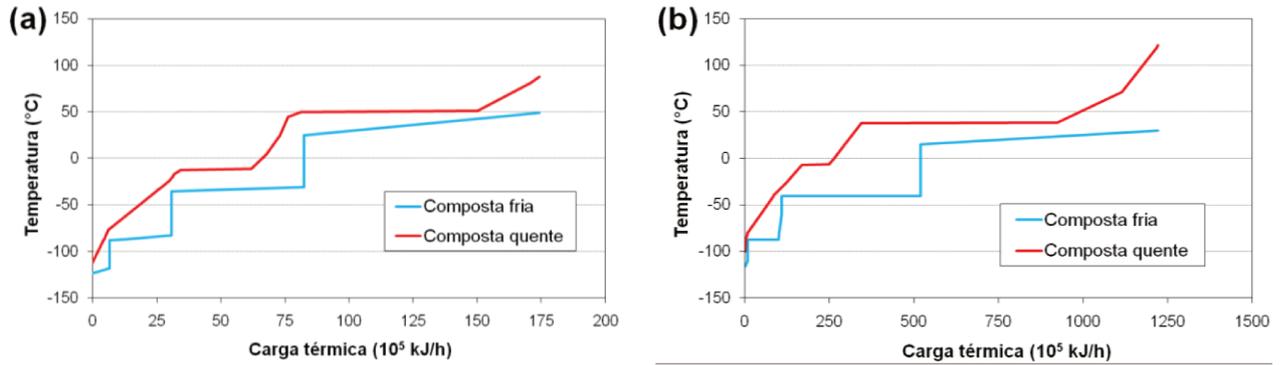


Figura 3.33: Curvas compostas do processo nas condições dos casos bases (a) do presente trabalho e (b) de Cipolato *et al.* (2012).

A Tabela 3.16 mostra dados relacionados aos diversos trocadores de calor nas condições dos dois casos bases e do caso otimizado de Araújo e d'Angelo (2016). Admitindo que cada trocador opera sob U constante (i.e., que o coeficiente global de troca térmica é independente das condições operacionais), as áreas de troca térmica exigidas no caso de Cipolato *et al.* são superiores em razão das cargas térmicas mais expressivas, o que representa uma desvantagem sob o ponto de vista do custo dos equipamentos.

Tabela 3.16: Diferenças de temperatura mínimas, diferenças de temperatura médias logarítmicas e produtos UA nos trocadores nos casos bases do presente trabalho e de Cipolato *et al.* (2012) e no caso otimizado de Araújo e d'Angelo (2016).

Trocador de calor	Caso	ΔT_{min} (°C)	ΔT_{ML} (°C)	UA [kJ/(h · °C)]
TC1	Presente trabalho	10,00	28,62	$1,80 \cdot 10^5$
	Cipolato <i>et al.</i> (2012)	0,16	36,20	$1,13 \cdot 10^6$
	Araújo e d'Angelo (2016)	2,56	42,85	$5,23 \cdot 10^5$
TC2	Presente trabalho	10,00	22,85	$1,06 \cdot 10^5$
	Cipolato <i>et al.</i> (2012)	7,07	23,31	$4,31 \cdot 10^5$
	Araújo e d'Angelo (2016)	5,25	19,86	$2,96 \cdot 10^5$
TC3	Presente trabalho	10,00	26,49	$2,52 \cdot 10^4$
	Cipolato <i>et al.</i> (2012)	16,09	25,87	$3,23 \cdot 10^4$
	Araújo e d'Angelo (2016)	21,74	24,03	$3,47 \cdot 10^4$
TC4	Presente trabalho	7,50	15,08	$6,09 \cdot 10^5$
	Cipolato <i>et al.</i> (2012)	11,26	17,20	$4,07 \cdot 10^6$
	Araújo e d'Angelo (2016)	8,20	19,34	$1,94 \cdot 10^6$

É interessante notar que, mesmo no caso otimizado de Araújo e d'Angelo (2016), no qual as irreversibilidades nos trocadores são menores em comparação às do caso base de

Cipolato *et al.* (2012), as perdas termodinâmicas são mais baixas sem que as áreas de troca térmica sejam, necessariamente, aumentadas, comprovando que outros fatores, além das diferenças de temperatura mínimas, têm influências importantes, tais como vazões e cargas térmicas. Esses fatores também variam em função das pressões de descarga usadas como variáveis de otimização em Araújo e d'Angelo (2016).

A fim de esclarecer adicionalmente as diferenças resultantes das condições operacionais adotadas em ambos os casos bases, as Figuras 3.34 (a) e (b) apresentam as vazões mássicas de refrigerante e os efeitos de refrigeração específicos obtidos nos subciclos.

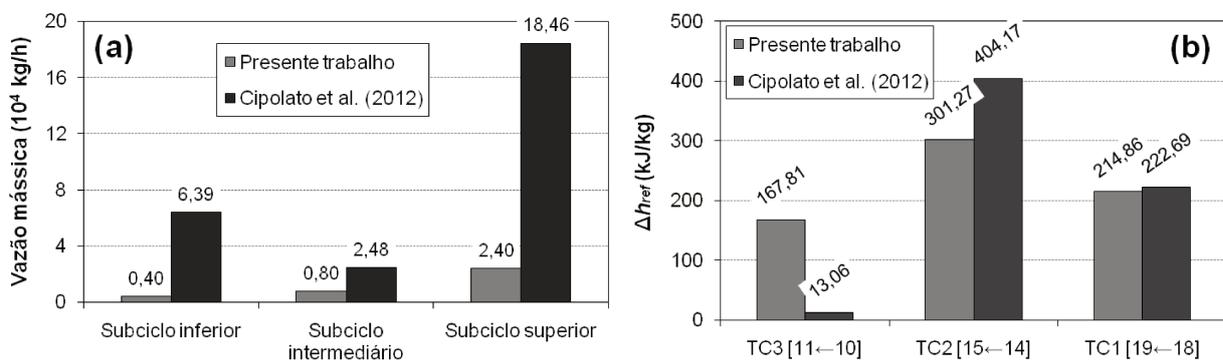


Figura 3.34: (a) Vazões mássicas dos refrigerantes e (b) capacidades de refrigeração específicas nos subciclos nos casos bases do presente trabalho e de Cipolato *et al.* (2012).

No caso de Cipolato *et al.* (2012), um efeito de refrigeração específico (Δh_{ref}) notadamente mais baixo é verificado no subciclo a metano (trocador TC3), e uma vazão de refrigerante mais alta é constatada no subciclo a propano. Uma relação de causa e consequência pode ser estabelecida entre essas observações, a saber, o baixo Δh_{ref} no subciclo inferior implica uma maior potência requerida no compressor Comp1 (devida à maior vazão de metano), provocando o aumento das taxas de calor absorvidas em TC1 e TC2 e, por fim, maiores vazões de refrigerante evaporando nos dois subciclos a temperaturas mais altas, sobretudo no subciclo superior. Dado que os comportamentos exergéticos das correntes (classificadas como insumos ou produtos) ao longo de TC1, TC2 e TC3 são idênticos em ambos os casos bases, as maiores vazões contribuem decisivamente para gerar irreversibilidades mais pronunciadas nos trocadores no caso de Cipolato *et al.*

A Figura 3.34 (a) mostra que, a fim de remover as cargas térmicas do gás natural nos diversos subciclos, as vazões de refrigerante no caso base de Cipolato *et al.* (2012) são superiores às do caso base do presente trabalho. Nos compressores e válvulas, conforme já mencionado, as taxas de destruição de exergia são amplificadas por maiores vazões das correntes escoando. Sendo assim, as vazões de refrigerante nos subciclos têm efeitos

preponderantes, determinando que as irreversibilidades e demandas de potência de compressão sejam mais expressivas no caso de Cipolato *et al.*

Os trabalhos específicos e aumentos de entropia específica, vide Tabela 3.17, decorrem dos valores das variáveis operacionais especificadas. Em especial, no compressor Comp1, o trabalho específico significativamente mais alto no caso de Cipolato *et al.* (2012) pode ser atribuído ao maior volume específico do vapor de maior grau de superaquecimento na sucção desse compressor.

Tabela 3.17: Trabalhos específicos e aumentos de entropia específica nos compressores e válvulas nos casos bases do presente trabalho e de Cipolato *et al.* (2012).

Compressores e válvulas	Caso base	w (kJ/kg)	Δs [kJ/(kg · K)]
Comp1	Presente trabalho	207,44	0,193
	Cipolato <i>et al.</i>	497,46	0,336
Comp2	Presente trabalho	249,42	0,184
	Cipolato <i>et al.</i>	294,58	0,196
Comp3	Presente trabalho	167,84	0,119
	Cipolato <i>et al.</i>	157,00	0,117
VE1	Presente trabalho	–	0,325
	Cipolato <i>et al.</i>	–	1,319
VE2	Presente trabalho	–	0,177
	Cipolato <i>et al.</i>	–	0,090
VE3	Presente trabalho	–	0,137
	Cipolato <i>et al.</i>	–	0,134

Para resumir, destacam-se as seguintes causas gerais de perdas termodinâmicas no caso de Cipolato *et al.* (2012) (não necessariamente em ordem de importância): (1) temperatura da utilidade fria cruzando T_0 no trocador TC4, corroborando a recomendação de Bejan *et al.* (1996) para evitar essa situação. Apesar da utilidade em TC4 ser um sorvedouro de energia durante toda a troca térmica, sua exergia térmica serve de insumo até T_0 e é perdida para o ambiente externo a partir de T_0 ; (2) subciclo inferior operando nas regiões superaquecida e supercrítica, conforme ilustrado no diagrama $T-s$ da Figura 3.35, o que contribui para aumentar a vazão de metano, já que a troca de calor em TC3 não acontece mediante a evaporação desse refrigerante. Apesar de Mokhatab *et al.* (2014) terem mencionado o uso de gases criogênicos como refrigerantes em ciclos que geram frio a temperaturas profundamente negativas (a exemplo do N_2 no ciclo Brayton reverso), a

mudança de fase do refrigerante durante a absorção de calor do meio refrigerado pode proporcionar maiores desempenhos.

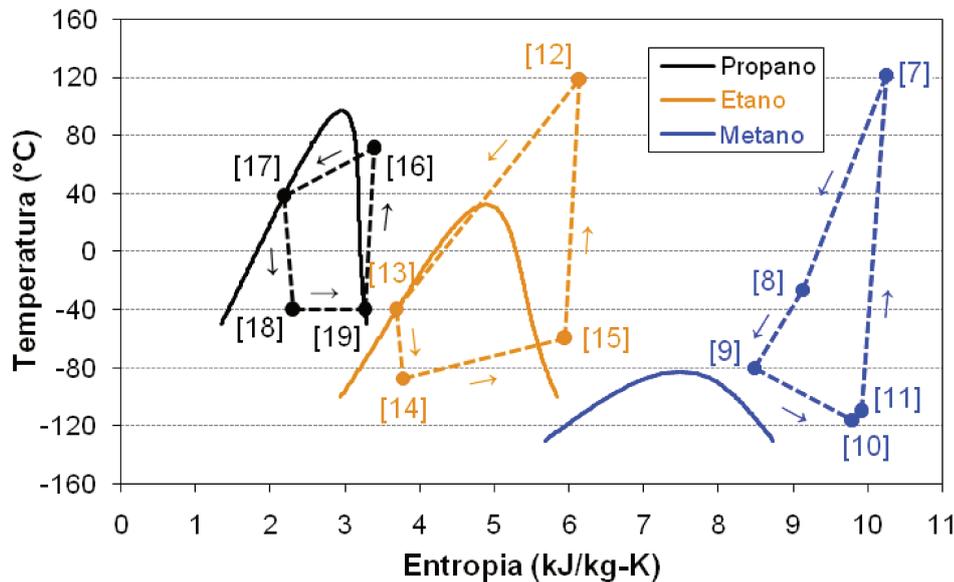


Figura 3.35: Diagramas T - s dos subciclos do sistema de liquefação em cascata nas condições do caso base de Cipolato *et al.* (2012).

3.7 Conclusões

No presente capítulo, o ciclo cascata de liquefação do gás natural foi analisado sob a perspectiva termodinâmica, inicialmente nas condições de um caso base definido. As taxas de exergia foram computadas por meio da metodologia de Bejan *et al.* (1996). Demonstrou-se que as operações unitárias associadas às irreversibilidades mais pronunciadas são a troca de calor sob ΔT finito (acompanhada de perdas de carga), a expansão irrestrita e a compressão, as quais respondem por aproximadamente 39, 35 e 26 % da destruição de exergia total do processo, respectivamente.

Individualmente, verificou-se que os equipamentos que produzem as maiores perdas termodinâmicas são a válvula VE3, o trocador TC1 e o compressor Comp3, nessa ordem, cujas destruições de exergia somadas contabilizam quase metade de toda a destruição de exergia do processo. Portanto, a análise exérgica clássica sugere que os equipamentos citados devem ser alvos de modificações de projeto e operação prioritárias a fim de reduzir suas irreversibilidades e, conseqüentemente, melhorar o desempenho termodinâmico do sistema, o que se traduz em diminuição da potência de compressão requerida.

Os equipamentos do subciclo superior, em que o refrigerante é propano puro, apresentaram as maiores perdas termodinâmicas em razão da alta carga térmica do trocador TC1, onde se rejeita calor oriundo dos outros dois subciclos e do próprio gás natural em seu

pré-resfriamento. Por conseguinte, a vazão de propano requerida é elevada, o que amplifica as irreversibilidades no subciclo superior, implicando que o compressor Comp3 demanda uma potência maior em comparação aos compressores Comp2 e Comp1. De fato, a alta vazão de propano é determinante das destruições de exergia mais expressivas no subciclo superior.

As componentes térmica e mecânica da exergia física foram quantificadas para estabelecer as taxas de exergias insumo e produto em todos os equipamentos e, por conseguinte, computar suas eficiências exergeticas de forma coerente. Os conceitos de insumo e produto exergeticos ajudam a entender como se dá a geração de irreversibilidades em um dado equipamento. A eficiência exergetica não é uma métrica adequada para comparar diferentes dispositivos ou dispositivos similares sob diferentes condições de operação, porém sua utilidade é evidente na análise exergoeconômica do ciclo cascata por meio da metodologia *SPECO*. Nesse tocante, os resultados deste capítulo servem de ponto de partida para a referida análise, que também exige os cálculos econômicos pertinentes.

Com base na avaliação termodinâmica efetuada para o caso base proposto, meios para reduzir as destruições de exergia foram levantados e discutidos quanto aos seus prós e contras. Observou-se que as irreversibilidades variam mais rapidamente nos intervalos em que a temperatura e a pressão são simultaneamente mais baixas nas válvulas e compressores. Nos compressores, as potências requeridas também variam mais rapidamente nesses intervalos. Nos trocadores, as diferenças de temperatura são significativas e podem ser reduzidas por meio de medidas como o uso de misturas refrigerantes, por exemplo, visando diminuir as perdas termodinâmicas.

Tendo em vista as perdas termodinâmicas, análises de sensibilidade foram realizadas a fim de verificar os efeitos dos graus de subsrefriamento e superaquecimento (ΔT_{sub} e ΔT_{sup}) das correntes que condensam e evaporam nos trocadores do processo. Nesse sentido, uma ideia similar à do *Coefficient of Structural Bond* (KOTAS, 1995; BOER *et al.*, 2005; BOER *et al.*, 2009) foi considerada, com avaliação das perdas termodinâmicas local e total. Observou-se que o aumento do ΔT_{sub} da corrente [17] (trocador TC4) de 10 °C produz as reduções mais significativas das irreversibilidades, resultando em diminuições de 8,3 e 3,9 % das taxas de destruição e perda de exergia totais. Já o aumento do ΔT_{sup} (também de 10 °C) associado ao maior decréscimo nas irreversibilidades é o da corrente [11] (trocador TC3), com diminuições correspondentes de 4,4 e 2,9 % das taxas de destruição e perda de exergia totais. Os efeitos dos aumentos do ΔT_{sub} e ΔT_{sup} refletem nas potências de compressão e capacidades de refrigeração específicas no subciclo em questão, podendo se propagar para os demais por meio dos trocadores de calor compartilhados.

Para complementar o retrato obtido do processo nas condições do caso base definido, simulações foram realizadas com os equipamentos operando sob ineficiências reduzidas – constituindo um tipo de *proto-análise* exérgica avançada (TSATSARONIS e MOROSUK, 2010). Foram avaliados os efeitos da diminuição da ineficiência em um dado equipamento sobre as irreversibilidades do próprio equipamento e dos demais que compõem o sistema (novamente, a ideia do *Coefficient of Structural Bond* está implícita). Dessa forma, constatou-se que, apesar de um dispositivo gerar uma destruição de exergia destacadamente mais alta, a redução de sua ineficiência pode provocar efeitos comparáveis aos resultantes da redução da ineficiência de um outro dispositivo cuja destruição de exergia é menor. As diferenças entre os impactos das ineficiências reduzidas sobre as irreversibilidades são decorrentes das diferentes formas de interação entre os equipamentos do processo. Ademais, as ineficiências reduzidas foram selecionadas de modo que as irreversibilidades intrínsecas nos equipamentos fossem mínimas, o que envolveu, claramente, uma certa arbitrariedade na escolha.

A comparação entre os resultados do caso base do presente trabalho com os do caso base de Cipolato *et al.* (2012) demonstrou que as condições de operação selecionadas para o ciclo cascata afetam fortemente suas perdas termodinâmicas. No caso de Cipolato *et al.*, as taxas de destruição e perda de exergia totais são notadamente mais expressivas do que aquelas no caso base proposto (cerca de 12 e 170 vezes maiores, respectivamente). Assim, todos os compressores no caso de Cipolato *et al.* são mais intensivos em potência, resultando em um consumo de trabalho de compressão total quase 10 vezes maior. Além das magnitudes, as distribuições das irreversibilidades em ambos os casos também são distintas. No caso de Cipolato *et al.*, diferentemente do caso proposto, as destruições de exergia não estão concentradas majoritariamente no subciclo superior, e dispositivos como a válvula VE1 e o compressor Comp1 têm participações de mais relevância.

No caso base de Cipolato *et al.* (2012), outra observação importante é a de que, apesar das taxas de destruição e perda de exergia totais serem significativamente mais altas, o trabalho mínimo de liquefação é ligeiramente menor no sistema global, porém maior nos subciclos inferior e intermediário. Tal observação pode ser explicada pelas condições selecionadas para as correntes de gás natural através do sistema, as quais influenciam as potências de compressão requeridas. As figuras de mérito são mais baixas no caso do presente trabalho (particularmente no subciclo superior), o que indica oportunidades de otimização teoricamente mais significativas. Por fim, na explicação das perdas termodinâmicas no caso base de Cipolato *et al.*, duas causas podem ser destacadas: (1) cruzamento da temperatura

ambiental pela água de resfriamento no trocador TC4 e (2) operação do subciclo inferior nas regiões supercrítica e superaquecida (sem mudança de fase do metano).

Referências

- AL-MUSLEH, E. I. 2010. “Efficient Liquefaction Cycles for Natural Gas.” Tese de doutorado, *Department of Chemical Engineering, Purdue University*.
- ALABDULKAREM, A.; MORTAZAVI, A.; HWANG, Y.; RADERMACHER, R. e RODGERS, P. 2011. “Optimization of Propane Pre-Cooled Mixed Refrigerant LNG Plant.” *Applied Thermal Engineering* 31 (6–7): 1091–1098.
- ALABDULKAREM, A. 2014. “Efficiency Enhancement for Natural Gas Liquefaction with CO₂ Capture and Sequestration through Cycles Innovation and Process Optimization.” Tese de doutorado, *Department of Mechanical Engineering, University of Maryland*.
- ANDRADE, T. A. e D’ANGELO, J. V. H. 2013. “Análise e Comparação de Ciclos de Refrigeração para a Liquefação do Gás Natural.” In *VII Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada*. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia.
- ANEEL. 2008. “6. Gás Natural.” In *Parte III – Fontes Não-Renováveis*. Agência Nacional de Energia Elétrica.
- ANP. 2010. *O Gás Natural Liquefeito no Brasil: Experiência da ANP na Implantação dos Projetos de Importação de GNL*. 4ª ed. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
- ARAÚJO, H. V. e D’ANGELO, J. V. H. 2016. “Exergy Analysis of a Natural Gas Liquefaction Cascade Cycle.” In *16th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering*. Vitória: Associação Brasileira de Ciências Mecânicas.
- ASPENTECH. 2017. *Aspen Process Manual*. Aspen Technology, Inc.
- BACH, W.; FOERG, W.; STEINBAUER, M.; STOCKMAN, R. e VOGGENREITER, F. 2001. “Spiral Wound Heat Exchangers for LNG Baseload Plants.” In *The 13th International Conference & Exhibition on Liquefied Natural Gas*. Seoul: LNG13.
- BARRON, R F. e NELLIS, G. F. 2016. *Cryogenic Heat Transfer*. 2ª ed. CRC Press.
- BGAZO, C. D. T. 2008. “Avaliação de um Ciclo de Liquefação usando a Tecnologia de Refrigerante Misto para Plantas de Pequena Escala de GNL.” Dissertação de mestrado, *Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo*.
- BEJAN, A.; TSATSARONIS, G. e MORAN, M. 1996. *Thermal Design and Optimization*. John Wiley & Sons.
- BERECHE, R. P.; PALOMINO, R. G. e NEBRA, S. A. 2009. “Thermoeconomic Analysis of a Single and Double-Effect LiBr/H₂O Absorption Refrigeration System.” *International Journal of Thermodynamics* 12 (2): 89–96.
- BOER, D.; MEDRANO, M. e NOGUÉS, M. “Exergy and Structural Analysis of an Absorption Cooling Cycle and the Effects of Efficiency Parameters.” *International Journal of Thermodynamics* 8(4): 191–98.
- BOER, D.; GEBRESLASSIE, B. H.; MEDRANO, M.; NOGUÉS, M. “Effect of internal heat recovery in ammonia-water absorption cooling cycles: Exergy and structural analysis.” *International Journal of Thermodynamics* 12(1): 17–27.

- CASTILLO, L. e DORAO, C. A. 2013. “On the conceptual design of pre-cooling stage of LNG plants using propane or an ethane/propane mixture.” *Energy Conversion and Management* 65: 140–146.
- ÇENGEL, Y. A. e KIMMEL, H. 1997. “Power Recovery through Thermodynamic Expansion of Liquid Methane.” In *Proceedings of the American Power Conference, 59th Annual Meeting*. Chicago: 59th APC, 271–276.
- CHANG, H-M. “A Thermodynamic Review of Cryogenic Refrigeration Cycles for Liquefaction of Natural Gas.” *Cryogenics* 72 (2): 127–147.
- CHEN, J.; HAVTUN, H. e PALM, B. 2015. “Conventional and Advanced Exergy Analysis of an Ejector Refrigeration System.” *Applied Energy* 144: 139–151.
- CIPOLATO, L. 2008. “Análise Exergética de um Ciclo em Cascata para Liquefação de Gás Natural.” Dissertação de mestrado, *Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, Universidade Estadual de Campinas*.
- CIPOLATO, L.; LIRANI, M. C. A.; COSTA, T. V.; FÁBREGA, F. M. e D’ANGELO, J. V. H. 2012. “Exergetic Optimization of a Refrigeration Cycle for Natural Gas Liquefaction.” *Computer-Aided Chemical Engineering* 31: 440–444.
- DINÇER, I. e KANOĞLU, M. 2010. *Refrigeration Systems and Applications*. 2ª ed. John Wiley & Sons.
- DINÇER, I. e ROSEN, M. A. 2012. *Exergy – Energy, Environment and Sustainable Development*. 2ª ed. Elsevier Science.
- DUPONT. 2004. *DuPont™ Suva® Refrigerants – Temperature Glide in DuPont™ Suva® 407C HP, and DuPont™ Suva® DuPont™ Suva® Series Refrigerant Blends*. DuPont® – The Miracles of Science.
- EPE. 2016. *Balanco Energético Nacional Relatório Síntese | Ano Base 2015*. Ministério de Minas e Energia & Empresa de Pesquisa Energética.
- FINN, A. J.; TOMLINSON, H. L. e JOHNSON, G. L. 1999. “Gas Processing Developments: A Special Report – Developments in Natural Gas Liquefaction.” *Hydrocarbon Processing* 78 (4): 47–60.
- GHANNADZADEH, A.; THERY-HETREUX, R.; BAUDOUIN, O.; BAUDET, P.; FLOQUET, P. e JOULIA, X. 2012. “General Methodology for Exergy Balance in ProSimPlus® Process Simulator.” *Energy* 44: 38–59.
- HABETS, G. e KIMMEL, H. 1998. “Economics of Cryogenic Turbine Expanders.” *The International Journal of Hydrocarbon Engineering*.
- HELDT, S. 2011. “Near-Optimal Operation of LNG Liquefaction Processes by Means of Regulation.” Tese de doutorado, *Technischen Universität Berlin*.
- IEA. 2015. “CO2 Emissions from Fuel Combustion – Highlights.” In *IEA Statistics*. International Energy Agency.
- IEA. 2016. “Key Natural Gas Trends.” In *Natural Gas Information*. International Energy Agency.
- IHRDC. 2017. “LNG Value Chain.” *International Human Resources Development Corporation*. <https://www.ihrdc.com/els/po-demo/module15/mod_015_02.htm> (Acesso em 20 abril 2017).

- IPCC. 2007. “Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing.” In S. Solomon; D. Qin; M. Manning; Z. Chen; M. Marquis; K. B. Averyt; M. Tignor e H. L. Miller (editores): *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press.
- JOHNSON, L. L. e RENAUDIN, G. 1996. “Liquid Turbines’ Improve LNG Operations.” *Oil & Gas Journal*.
- KANOĞLU, M. 2002. “Exergy Analysis of Multistage Cascade Refrigeration Cycle Used for Natural Gas Liquefaction.” *International Journal of Energy Research* 26 (8): 763–774.
- KEE, M. S. C. e KIMMEL, H. E. 2000. “Cooling Cycle Expanders Improve LNG Liquefaction Process.” In *Third Joint China/USA Chemical Engineering Conference*. Pequim: CUCHE-3, 31–38.
- KLEIN, S. e NELLIS, G. 2012. *Mastering EES*. F-Chart Software.
- KOTAS, T. J. 1995. *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*. Krieger Publishing.
- LAZZARETTO, A. e TSATSARONIS, G.. 2006. “SPECOC: A Systematic and General Methodology for Calculating Efficiencies and Costs in Thermal Systems.” *Energy* 31(8–9): 1257–1289.
- MARMOLEJO-CORREA, D. 2013. “Analysis and Design of Low Temperature Processes with Focus on LNG - Developing New Thermodynamics Based Tools and Introducing Exergy in Design Methodologies.” Tese de doutorado, *Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology*.
- MARMOLEJO-CORREA, D. e GUNDERSEN, T. 2012. “A Comparison of Exergy Efficiency Definitions with Focus on Low Temperature Processes.” *Energy* 44: 477–489.
- MARTIN, P-Y. e PIGOURIER, J. 2004. “Natural Gas Liquefaction Processes Comparison.” In *14th International Conference & Exhibition on Liquefied Natural Gas*. Doha: LNG14.
- MEHRPOOYA, M.; OMIDI, M. e VATANI, A. 2016. “Novel Mixed Fluid Cascade Natural Gas Liquefaction Process Configuration Using Absorption Refrigeration System.” *Applied Thermal Engineering* 98: 591–604.
- MME. 2016. *Boletim Mensal de Acompanhamento da Indústria de Gás Natural*. Nº 111. Ministério do Meio Ambiente
- MOKHATAB, S.; MAK, J. Y.; VALAPPIL, J. V. e WOOD, D. A. 2014. *Handbook of Liquefied Natural Gas*. 1ª ed. Gulf Professional Publishing.
- MOKHATAB, S.; POE, W. A.; SPEIGHT, J. G. 2006. *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing*. 1ª ed. Gulf Professional Publishing.
- MOROSUK, T. e TSATSARONIS, G. 2009. “Advanced Exergetic Evaluation of Refrigeration Machines Using Different Working Fluids.” *Energy* 34 (12): 2248–2258.
- MORTAZAVI, A.; ALABDULKAREM, A.; HWANG, Y. e RADERMACHER, R. 2014. “Novel Combined Cycle Configurations for Propane Pre-Cooled Mixed Refrigerant (APCI) Natural Gas Liquefaction Cycle.” *Applied Energy* 117: 76–86.

- MORTAZAVI, A. H. 2012. “Adaptive Gradient Assisted Robust Optimization with Applications to LNG Plant Enhancement.” Tese de doutorado, *Department of Mechanical Engineering, University of Maryland*.
- NEERAAS, B. O.; FREDHEIM, A. O. e AUNAN, B. 2004. “Experimental Data and Model for Heat Transfer, in Liquid Falling Film Flow on Shell-Side, for Spiral-Wound LNG Heat Exchanger.” *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47: 3565–3572.
- NGUYEN, T-V. 2016. *Custos de Equipamentos em Plantas de Gás Natural Liquefeito*. Comunicação pessoal.
- PACIO, J. C. 2012. “Multiscale Thermo-Hydraulic Modeling of Cryogenic Heat Exchangers.” Tese de doutorado, *Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology*.
- PETRAKOPOULOU, F.; TSATSARONIS, G.; MOROSUK, T. e CARASSAI, A. 2012. “Conventional and Advanced Exergetic Analyses Applied to a Combined Cycle Power.” *Energy* 41 (1): 146–152.
- RAJAPAKSHA, L. 2007. “Influence of Special Attributes of Zeotropic Refrigerant Mixtures on Design and Operation of Vapour Compression Refrigeration and Heat Pump Systems.” *Energy Conversion and Management* 48: 539–545.
- RANSBARGER, W. 2007. “A Fresh Look at LNG Process Efficiency.” ConocoPhillips.
- SANTOS, J.; NASCIMENTO, M.; LORA, E. e REYES, A. M. 2009. “On the Negentropy Application in Thermoeconomics: A Fictitious or an Exergy Component Flow?” *International Journal of Thermodynamics* 12 (4): 163–176.
- SARAVANAMUTTOO, H. I. H.; ROGERS, G. F. C.; COHEN, H. e STRAZNICKY, P. V. 2008. *Gas Turbine Theory*. 6^a ed. Pearson Education Canada.
- SEIDER, W. D.; SEADER, J. D.; LEWIN, D. R. e WIDAGDO, S. 2009. *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Design*. 3^a ed. Wiley.
- STRYJEK, R. e VERA, J. H. 1986. “PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures.” *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 64: 323–333.
- TREMBLEY, D. e MANTRALA, V. 2014. *Jump Start: Aspen Simulation Workbook in Aspen HYSYS® V8 – A Brief Tutorial (and supplement to training and online documentation)*. Aspen Technology, Inc.
- TRUONG, T.; LIU, Y-N. e KINARD, G. E. 2012. “Coil Wound Heat Exchanger.” *European Patent Office*. Registro de patente.
- TSATSARONIS, G. e MOROSUK, T. 2010. “Advanced Exergetic Analysis of a Refrigeration System for Liquefaction of Natural Gas.” *International Journal of Energy and Environmental Engineering* 1 (1): 1–17.
- TSATSARONIS, G. e PARK, M-H. 2002. “On Avoidable and Unavoidable Exergy Destructions and Investment Costs in Thermal Systems.” *Energy Conversion & Management* 43: 1259–1270.
- UNEP. 2012. “2010 Report of the Refrigeration, Air Conditioning and Heat Pumps Technical Options Committee (RTOC) – 2010 Assessment.” The United Nations Environment Programme

- URSAN, M. 2011. “What is boil-off?” In *The LNG Task Force*. Brussels: Westport Power Inc.
- VATANI, A.; MEHRPOOYA, M. e PALIZDAR, A. 2014. “Advanced Exergetic Analysis of Five Natural Gas Liquefaction Processes.” *Energy Conversion and Management* 78: 720–737.
- VAZ, C. E. M.; PONCE, J. L. P. M. e SANTOS, W. G. 2008. *Tecnologia da Indústria do Gás Natural*. 1ª ed. Blucher.
- VENKATARATHNAM, G. 2008. “Cryogenic Mixed Refrigerant Processes.” In K. D. Timmerhaus e C. Rizzuto (editores): *International Cryogenics Monograph Series*. Springer.
- WOUDSTRA, N. 2012. “Limitations and Challenges Based on Exergy Analysis.” Tese de doutorado, *Department of Process and Energy, Technical University of Delft*.
- YATES, D. 2002. “Thermal Efficiency – Design, Lifecycle, and Environmental Considerations in LNG Plant Design.” In *The 20th International Conference & Exhibition for the LNG, LPG and Natural Gas Industries*. Doha: GASTECH2002.

CAPÍTULO 4

OPORTUNIDADES DE MELHORIA – CICLO CASCATA

4.1 Introdução

No Capítulo 3, nas condições de um caso base definido, as causas e magnitudes das destruições de exergia no ciclo cascata foram determinadas e discutidas. Posteriormente, visando ampliar o conhecimento sobre as interações e ineficiências termodinâmicas no sistema, foram realizadas análises dos efeitos de diversas variáveis sobre as irreversibilidades e potências de compressão requeridas, além de comparações com resultados nas condições de Cipolato *et al.* (2012). Neste capítulo, continuando as investigações sobre o ciclo cascata, algumas oportunidades de melhoria são exploradas.

As análises do Capítulo 3 demonstraram que os equipamentos presentes no subciclo superior do ciclo cascata são os responsáveis pelas irreversibilidades mais expressivas, conforme a Figura 3.14 (pág. 87). De fato, os equipamentos com os maiores defeitos de eficiência estão no subciclo superior – Figura 3.30 (a), pág. 116 –, o qual apresenta a menor figura de mérito em relação aos demais – Figura 3.32 (a), pág. 118. Adicionalmente, de acordo com a Figura 3.12 (a) (pág. 84), entre todos os compressores do sistema, o compressor Comp3, também do subciclo superior, é o mais intensivo em potência. Logo, os resultados do Capítulo 3 apontam que meios para reduzir as perdas termodinâmicas devem ser implementados prioritariamente no subciclo superior.

4.2 Objetivos

- Avaliar diferentes oportunidades de melhoria para o sistema de liquefação em cascata do gás natural, focando o subciclo superior, a saber:
 - Uso de misturas refrigerantes;
 - Uso de configurações alternativas de ciclo.

Diversas oportunidades de melhoria para o ciclo cascata foram levantadas ao longo do item 3.6.1, pág. 83. Entretanto, optou-se por estudar aprofundadamente apenas as oportunidades indicadas na Figura 4.1, cujos prós e contras são examinados no presente capítulo, sobretudo sob o ponto de vista termodinâmico.

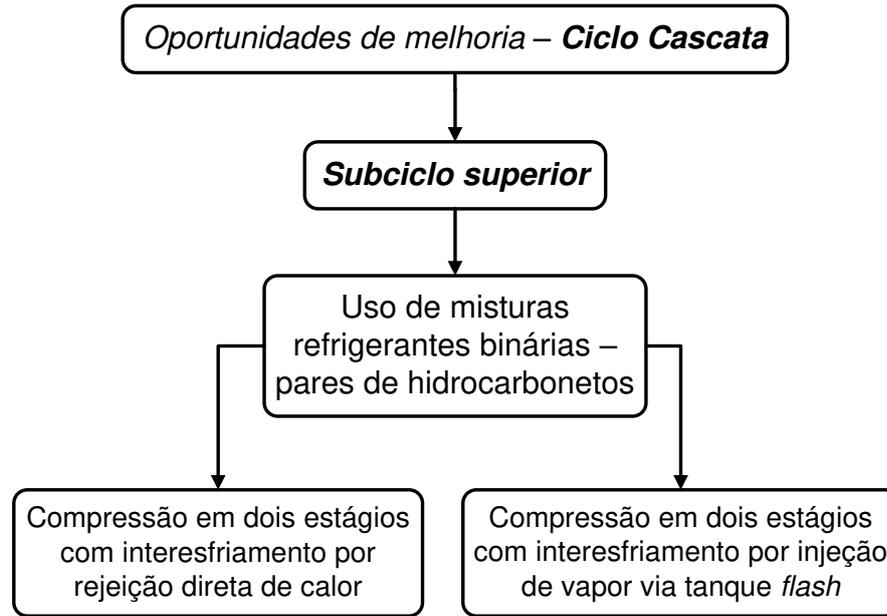


Figura 4.1: Oportunidades de melhoria estudadas para o ciclo cascata.

4.3 Uso de misturas binárias

Conforme explicado na seção 3.3, o uso de misturas refrigerantes em lugar de fluidos puros pode ser termodinamicamente interessante, haja vista que se trata de uma medida que contribui para diminuir as irreversibilidades decorrentes da transferência de calor sob ΔT finito, vide Figuras 3.6 e 3.8, págs. 75 e 76. Sendo assim, alcanos e alcenos foram acrescentados ao propano puro empregado no subciclo superior e os efeitos das misturas binárias (i.e., propano + alcano ou alceno, todos refrigerantes naturais) sobre as perdas termodinâmicas foram investigados. Hidrocarbonetos foram selecionados devido às suas características desejáveis também descritas na seção 3.3. As curvas de pressão de vapor dos candidatos considerados e do próprio propano são apresentadas na Figura 4.2.

Para efetuar comparações justas entre os fluidos puros e as misturas binárias a diferentes composições, adotou-se um dos métodos propostos por McLinden e Radermacher (1987), o qual consiste em fixar as temperaturas em dois pontos específicos do sistema, tais como (1) a mistura bifásica entrando no evaporador e (2) o vapor saturado no condensador, por exemplo. Se as temperaturas desses dois pontos forem tomadas como de referência e mantidas constantes, tem-se o *caso A* e a curva do *COP* em função da fração molar da mistura refrigerante deve apresentar um ponto de máximo. Em oposição, caso as temperaturas de referência definidas sejam as das correntes de (1) saída do evaporador e (2) saída do condensador, verifica-se um ponto de mínimo do *COP* em função da fração molar, o que constitui o *caso B* (MCLINDEN e RADERMACHER, 1987).

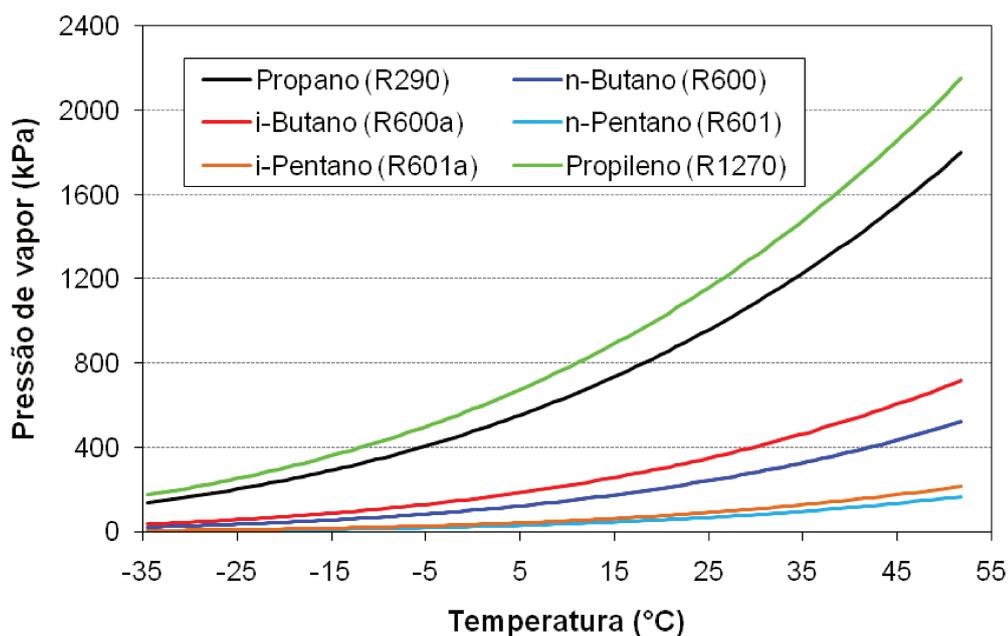


Figura 4.2: Curvas de pressão de vapor dos hidrocarbonetos considerados.

Fonte: AspenTech (2017) (calculadas no ASPEN Hysys).

Os perfis de temperatura dos *casos A* e *B* de McLinden e Rademacher (1987) são apresentados na Figura 4.3 para mistura e fluido puro. Por meio desses perfis, as ocorrências dos pontos de máximo e mínimo do *COP* para cada caso podem ser justificadas. Na referida figura, os pontos representam as temperaturas fixadas. No *caso A*, o *lift* de temperatura – definido como a diferença entre as temperaturas médias de evaporação e condensação (RADERMACHER e HWANG, 2004) – é menor em comparação àquele no *caso B*. Um menor *lift* de temperatura em um ciclo de refrigeração implica menor potência de compressão requerida. Logo, exceto em algumas poucas composições, o *caso B* com mistura resulta em valores de *COP* inferiores aos do próprio *caso B* com qualquer dos componentes puros. Portanto, do ponto de vista do desempenho termodinâmico, ao se usar misturas, não é atrativo especificar o par de temperaturas que caracteriza o *caso B*.

Algumas vantagens do *caso B* foram exploradas por d'Angelo *et al.* (2016), que avaliaram outras variáveis de interesse além do *COP*. Contudo, as especificações do *caso A* foram adotadas a fim de simular o subciclo superior operando com as misturas de hidrocarbonetos. Os valores escolhidos para as temperaturas de referência são apresentados na Tabela 4.1 (os *casos A* e *B* são definidos, apesar do *B* não ter sido avaliado) e correspondem às temperaturas de saturação do R290 puro nas pressões de 1800 e 140 kPa, as quais foram escolhidas para o subciclo superior no caso base do Capítulo 3.

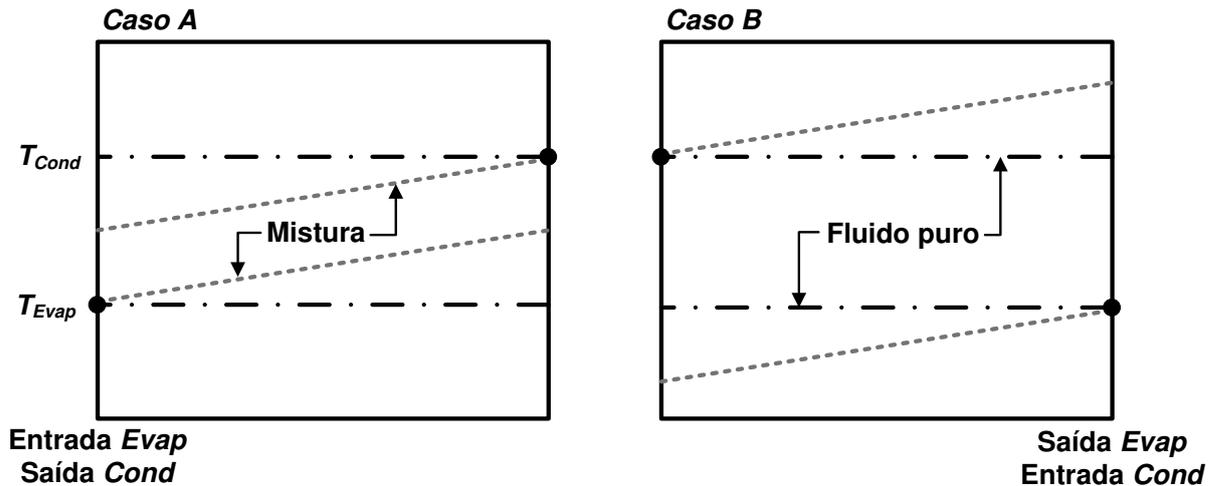


Figura 4.3: Perfis de temperaturas nos *casos A e B* para mistura e fluido puro.

Fonte: adaptada de McLinden e Radermacher (1987).

Tabela 4.1: Temperaturas características dos *casos A e B*.

<i>Caso A</i>		<i>Caso B</i>	
Evaporador	Condensador	Evaporador	Condensador
Temperatura corrente bifásica entrada	Temperatura vapor saturado	Temperatura vapor saturado saída	Temperatura líquido saturado saída
-34,45 °C	51,81 °C	-34,45 °C	51,81 °C

Com o propósito de verificar os efeitos devidos às misturas a diferentes composições, os valores de ΔT_{\min} nos trocadores foram mantidos idênticos aos do caso base do Capítulo 3 (10 °C em TC1 e 7,5 °C em TC4). Entretanto, para simplificar as análises, foram tomados como nulos os graus de superaquecimento e subresfriamento (MCLINDEN e RADERMACHER, 1987), $\Delta T_{sup,19}$ e $\Delta T_{sub,17}$, e as quedas de pressão nos respectivos trocadores. Dessa maneira, as influências dessas variáveis são eliminadas (i.e., o subciclo superior foi considerado ideal sob esses aspectos). Portanto, na situação com propano puro, em comparação aos valores das Figuras 3.12 (a) e 3.14 (a), as irreversibilidades nos equipamentos do subciclo superior e potência requerida no compressor Comp3 são diferentes sob os valores das variáveis operacionais adotados na presente seção.

4.3.1 Misturas R290/R600a, R290/R600 e R290/R1270

A Figura 4.4 mostra a potência de compressão demandada no compressor Comp3 em função da fração molar de R290 para as misturas binárias R290/R600a (propano/i-butano), R290/R600 (propano/n-butano) e R290/R1270 (propano/propileno), as quais foram estudadas primeiramente. Para as três, a faixa completa de frações molares é varrida com

passo de 0,05 (5 %mol). Mínimos do \dot{W}_{Comp3} são verificados em composições intermediárias para as misturas com R600a e R600. Por outro lado, para a mistura com R1270, o mínimo do \dot{W}_{Comp3} ocorre na situação com R1270 puro. Dado que a carga térmica no trocador TC1 não é afetada pela composição da mistura refrigerante no subciclo superior, reduções do \dot{W}_{Comp3} são traduzidas em aumentos percentuais equivalentes do COP_{sup} , o qual é definido na Eq. (3.11) (pág. 84).

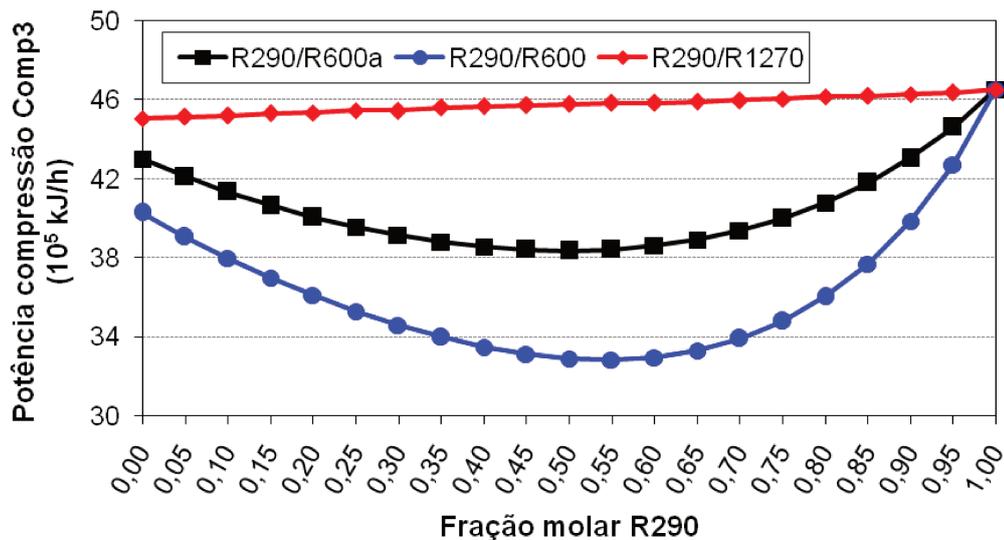


Figura 4.4: Potência requerida no compressor Comp3 com as misturas R290/R600a, R290/R600 e R290/R1270.

A vazão mássica de refrigerante e a capacidade de refrigeração específica no subciclo superior, ambas em função da fração molar de R290 das misturas, são fornecidas nas Figuras 4.5 (a) e (b). Observam-se mínimos da vazão de refrigerante e máximos correspondentes da capacidade de refrigeração específica no mesmo intervalo de frações molares em que se encontram os mínimos da potência exigida em Comp3. Em relação ao *caso B*, d'Angelo *et al.* (2016) afirmaram que essa é mais uma vantagem proporcionada pelo *caso A*, o qual, além de conduzir ao aumento do desempenho termodinâmico quando são usadas misturas zeotrópicas, contribui para reduzir o porte dos equipamentos do sistema, pois esses devem processar uma menor vazão de refrigerante.

O mínimo do \dot{W}_{Comp3} e o máximo correspondente do COP_{sup} para as três misturas avaliadas de início são apresentados na Tabela 4.2 juntamente com os valores na situação com R290 puro. As frações molares em que os respectivos \dot{W}_{Comp3} e COP_{sup} são verificados também são indicadas. Tendo o caso com R290 puro como base, a redução mais pronunciada do \dot{W}_{Comp3} é de 29,4 %, alcançada quando se usa a mistura R290/R600 na composição

0,55/0,45 molar. Em segundo lugar, a mistura R290/R600a equimolar proporciona uma diminuição mais moderada, de 17,5 %. Já a mistura R290/R1270 não foi tão efetiva quanto as outras duas para atingir um mínimo do \dot{W}_{Comp3} , de modo que a redução obtida foi de somente 3,2 %.

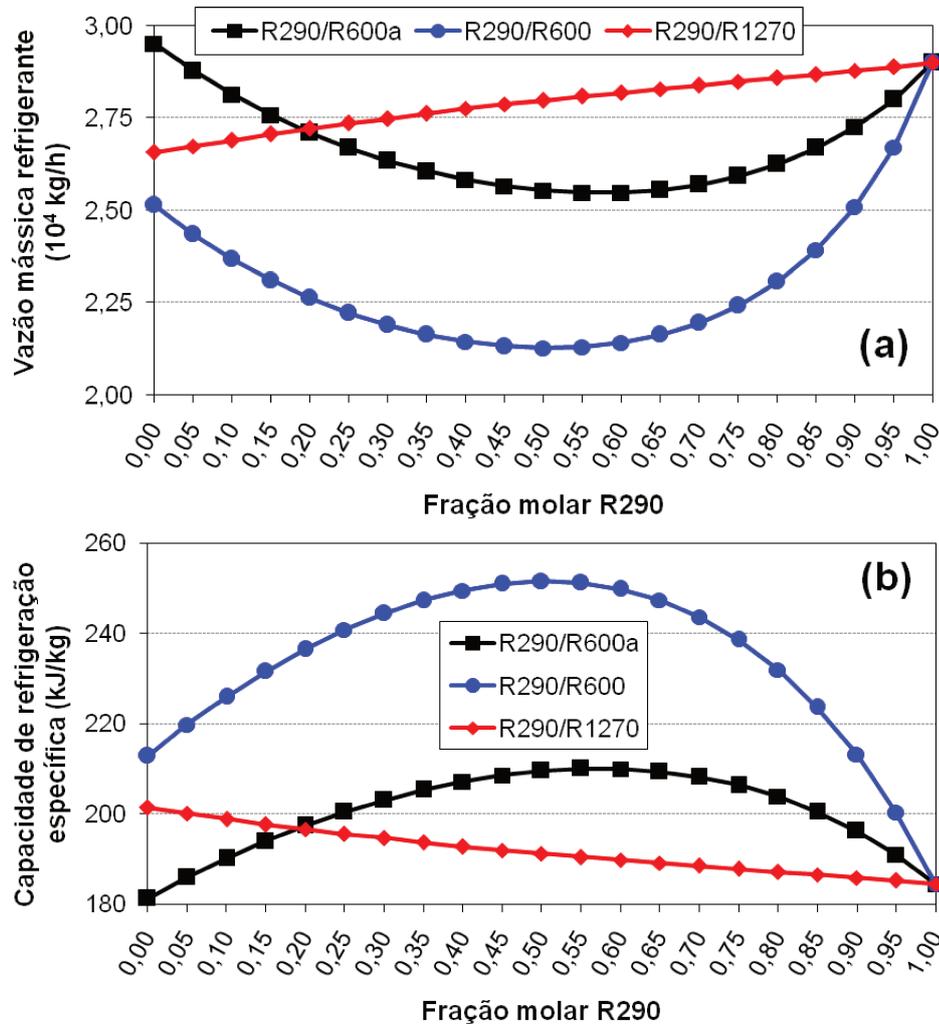


Figura 4.5: (a) Vazão mássica de refrigerante e (b) capacidade de refrigeração específica no subciclo superior com as misturas R290/R600a, R290/R600 e R290/R1270.

Uma das vantagens resultantes do uso de misturas refrigerantes é o *glide* (i.e., a variação) de temperatura constatado ao longo da mudança de fase em um dado trocador. Nesse sentido, pode-se estabelecer a seguinte regra: quanto maior a diferença entre as pressões de vapor (ou temperaturas de evaporação) dos componentes de uma mistura, maior seu *glide* de temperatura. De acordo com a Figura 4.2, entre as misturas consideradas na Figura 4.4, aquela cujos componentes apresentam pressões de vapor mais distantes é a R290/R600. Conseqüentemente, entre os pares de hidrocarbonetos da Figura 4.4, o maior *glide* de temperatura está associado ao R290/R600, o que pode explicar sua redução mais

significativa do \dot{W}_{Comp3} . Em vista da Figura 4.2, a mesma lógica se aplica às misturas R290/R600a e R290/R1270.

Tabela 4.2: Mínimos do \dot{W}_{Comp3} e máximos do COP_{sup} com as misturas R290/R600a, R290/R600 e R290/R1270.

Refrigerante →	R290 puro	R290/R600a (0,50/0,50)	R290/R600 (0,55/0,45)	R290/R1270 (0,00/1,00)
Min. \dot{W}_{Comp3} (10^5 kJ/h)	46,53	38,37	32,83	45,05
Max. COP_{sup}	1,150	1,395	1,630	1,188

De forma explícita, os *glides* de temperatura durante as mudanças de fase nos trocadores TC1 e TC4 são apresentados nas Figuras 4.6 (a) e (b). Em ambos os trocadores, de acordo com o esperado, constata-se que os maiores *glides* são experimentados pela mistura R290/R600, seguida pela R290/R600a. Em particular, as misturas contendo R600 e R600a são zeotrópicas, ao passo que a mistura com R1270 pode ser considerada quase-azeotrópica, haja vista que suas variações de temperatura são bastante próximas a zero ao longo da evaporação e condensação. Segundo Rajapaksha (2007), duas vantagens práticas do uso de misturas zeotrópicas em ciclos de refrigeração são: (1) maior desempenho termodinâmico (comprovada na Figura 4.4) e (2) controle de capacidade por meio da variação da composição da mistura em circulação.

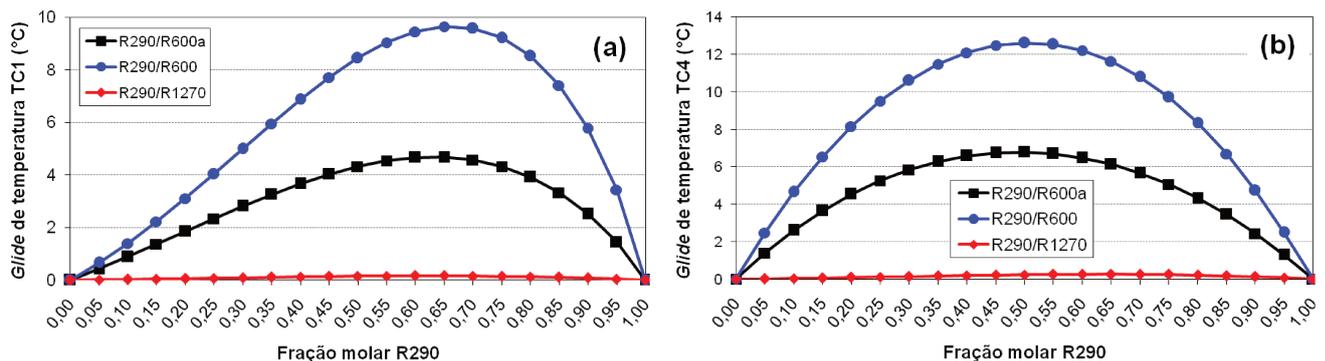


Figura 4.6: *Glides* de temperatura nos trocadores (a) TC1 e (b) TC4 com as misturas R290/R600a, R290/R600 e R290/R1270.

A Figura 4.7 (a) mostra os perfis de temperatura através do trocador TC1 para o R290 puro e misturas refrigerantes nas composições que conduzem ao mínimo do \dot{W}_{Comp3} . Em todas as situações, a curva composta quente e a carga térmica em TC1 são idênticas, pois o $\Delta T_{min,TC1}$ é mantido em 10 °C e somente a fração molar da mistura no subciclo superior é

variada. A Figura 4.7 (b) apresenta as diferenças de temperatura correspondentes aos perfis da Figura 4.7 (a). Tanto para o R290 puro quanto para as misturas, o ΔT_{min} (*pinch* de temperatura) é verificado no extremo frio. Contudo, as diferenças de temperatura são visivelmente inferiores para a mistura R290/R600 a 0,55/0,45 molar, sobretudo nas proximidades do extremo quente.

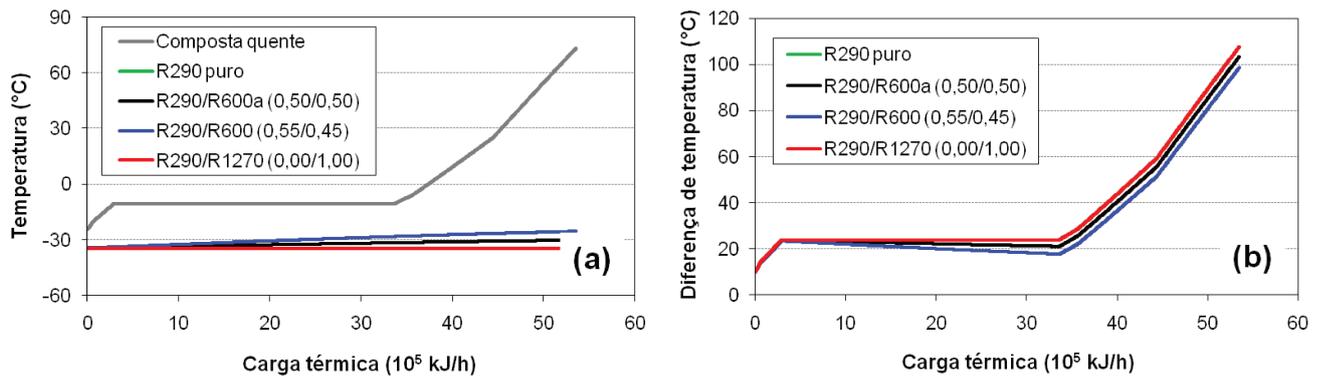


Figura 4.7: (a) Perfis de temperatura e (b) diferenças de temperaturas ao longo do trocador TC1 com R290 puro e misturas R290/R600a, R290/R600 e R290/R1270 nas composições associadas ao mínimo do \dot{W}_{Comp3} .

As Figuras 4.8 (a) a (d) apresentam os perfis de temperatura ao longo do trocador TC4 para o R290 puro e misturas sob as composições associadas ao mínimo do \dot{W}_{Comp3} . A fim de atender o $\Delta T_{min,TC4} = 7,5$ °C, ajusta-se a vazão de água de resfriamento (inicialmente a 25 °C), o que implica diferentes cargas térmicas e curvas compostas quentes e frias nas diversas situações.

Devido ao grau de superaquecimento na entrada de TC4 e à condensação do refrigerante nesse trocador, o $\Delta T_{min,TC4}$ é verificado em um ponto intermediário, exatamente onde a condensação é iniciada (i.e., na condição de $VSat$ a 51,81 °C), ao invés de no extremo quente ou frio. A Figura 4.8 (e) mostra as respectivas diferenças de temperatura aproximadas, evidenciando que, no trocador TC4, as menores ocorrem na situação com o par R290/R600 a 0,55/0,45 molar durante a maior parte de toda a troca de calor.

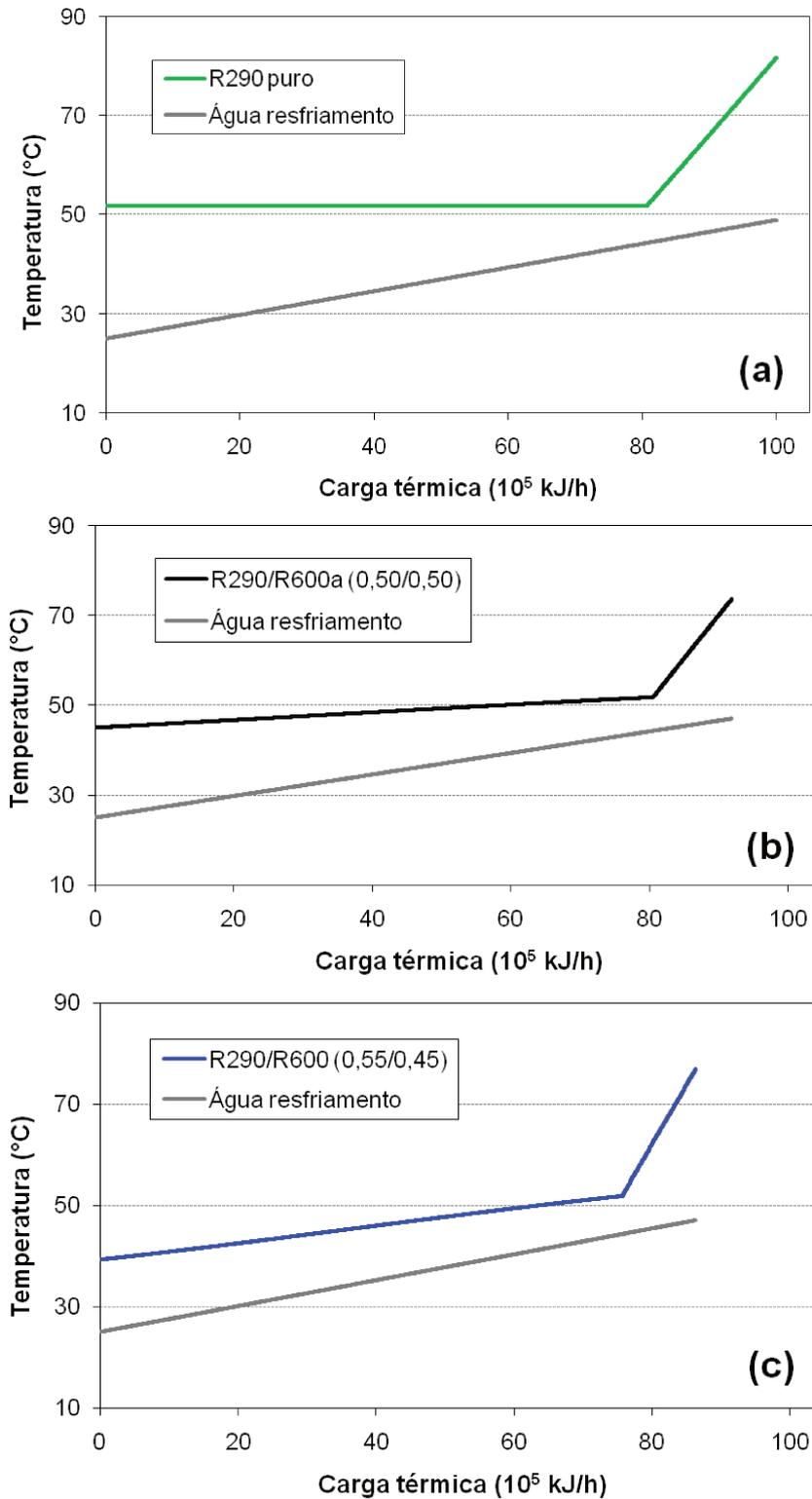


Figura 4.8: (a, b, c, d) Perfis de temperatura e (e) diferenças de temperatura (aproximadas) ao longo do trocador TC4 com R290 puro e misturas R290/R600a, R290/R600 e R290/R1270 nas composições associadas ao mínimo \dot{W}_{Comp3} .

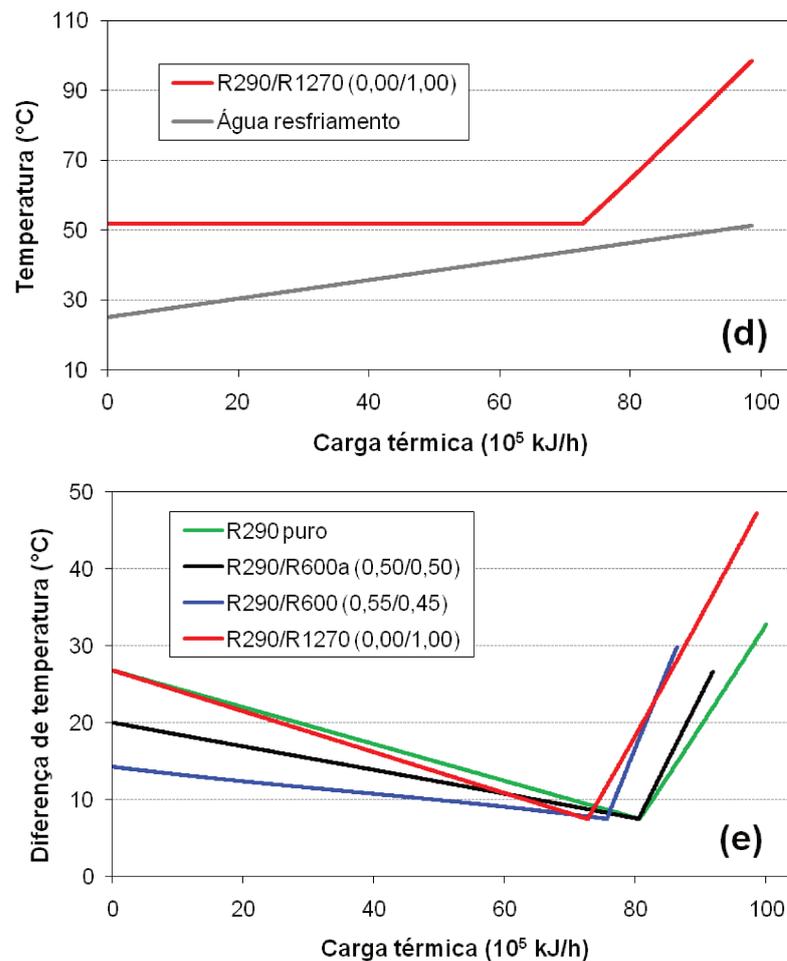


Figura 4.8: (a, b, c, d) Perfis de temperatura e (e) diferenças de temperatura (aproximadas) ao longo do trocador TC4 com R290 puro e misturas R290/R600a, R290/R600 e R290/R1270 nas composições associadas ao mínimo do \dot{W}_{Comp3} – continuação.

A Figura 4.9 mostra as taxas de destruição e perda de exergia nos equipamentos do subciclo superior com R290 puro e misturas nas composições que levam ao mínimo do \dot{W}_{Comp3} . Partindo da situação com R290 puro, nota-se que as reduções mais expressivas das exergias destruídas ocorrem quando se usa a mistura R290/R600 na composição de 0,55/0,45 molar. A redução da exergia perdida total também é mais expressiva com esse par de hidrocarbonetos. Não por uma coincidência, as diferenças entre os valores de \dot{W}_{Comp3} da Tabela 4.1 resultam das diferenças verificadas entre as taxas de exergia da Figura 4.9.

A Figura 4.9 também apresenta a eficiência exérgica do subciclo superior, cuja definição é apresentada na Eq. (4.1). O aumento mais significativo da eficiência exérgica também é observado quando se usa a mistura R290/R600 na composição de 0,55/0,45 molar.

$$\varepsilon_{sup} = \frac{[\dot{m}_{18 \rightarrow 19}(ex_{18}^{ter} - ex_{19}^{ter})]}{\dot{W}_{Comp3}} \cdot 100 \% \quad (4.1)$$

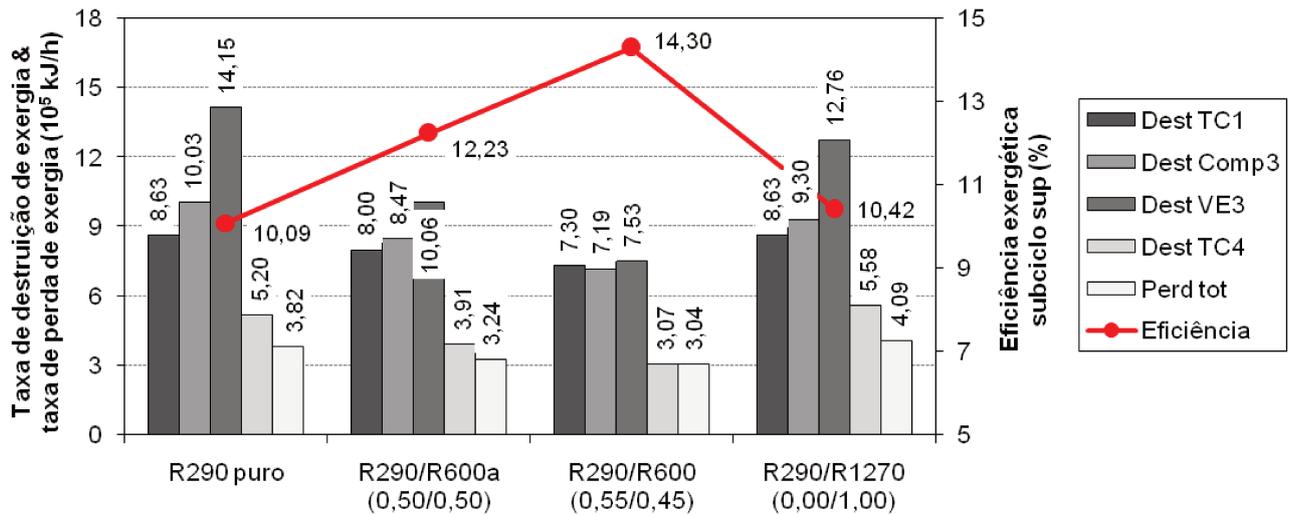


Figura 4.9: Taxas de destruição e perda de exergia nos equipamentos do subciclo superior com R290 puro e misturas R290/R600a, R290/R600 e R290/R1270 nas composições associadas ao mínimo do \dot{W}_{Comp3} .

4.3.2 Misturas R290/R601a e R290/R601

Os efeitos associados às misturas R290/R601a (propano/i-pentano) e R290/R601 (propano/n-pentano) foram estudados separadamente, haja vista que seus componentes apresentam as pressões de vapor mais distantes (vide Figura 4.1), acarretando *glides* de temperatura ainda maiores no curso das mudanças de fase. Por essa mesma razão, tendo em conta que a água de resfriamento usada no trocador TC4 se encontra à temperatura inicial de 25 °C, as faixas de fração molar das misturas R290/R601a e R290/R601 são limitadas a fim de satisfazer o $\Delta T_{min,TC4} = 7,5$ °C. O mínimo do \dot{W}_{Comp3} e máximo do COP_{sup} nas situações com ambas as misturas citadas são fornecidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Mínimo do \dot{W}_{Comp3} e máximo do COP_{sup} com as misturas R290/R601a e R290/R601.

Refrigerante →	R290 puro	R290/R601a (0,87/0,13)	R290/R601 (0,90/0,10)
Min. \dot{W}_{Comp3} (10^5 kJ/h)	46,53	27,09	26,72
Max. COP_{sup}	1,150	1,975	2,003

Já que não é possível varrer a faixa de composições completa (como o foi para as misturas consideradas na Figura 4.4), as frações molares indicadas na Tabela 4.3 correspondem, aproximadamente, aos limites máximos de R601a e R601 para que o $\Delta T_{min,TC4}$ não seja violado. É interessante enfatizar que, mesmo a concentrações relativamente baixas desses dois hidrocarbonetos (13 e 10 %mol), as reduções provocadas no \dot{W}_{Comp3} são mais

expressivas em comparação às apresentadas na Tabela 4.1 (devidas às misturas com R600a e R600). Pela Tabela 4.3, tais reduções são de 41,7 e 42,6 % para os pares com R601a e R601, respectivamente. Para justificar esses valores, a Figura 4.10 apresenta as taxas de destruição e perda de exergia nos equipamentos, além da eficiência exérgica do subciclo superior operando com R290/R601a e R290/R601.

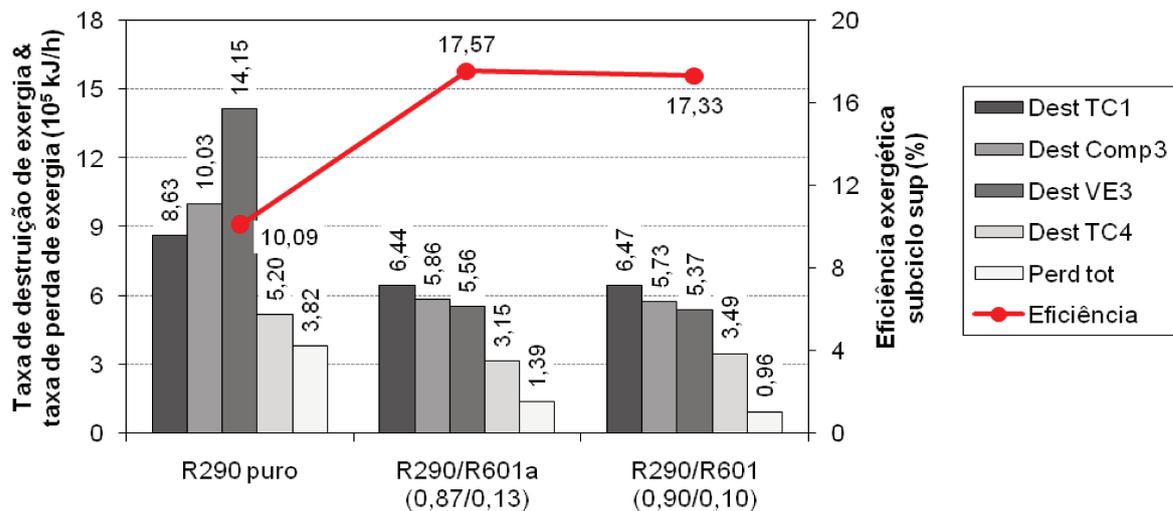


Figura 4.10: Taxas de destruição e perda de exergia nos equipamentos do subciclo superior com R290 puro e misturas R290/R601a e R290/R601 nas composições associadas ao mínimo do \dot{W}_{Comp3} .

Visando diminuir as irreversibilidades associadas à transferência de calor em ciclos usando misturas refrigerantes, a recomendação de diversos trabalhos anteriores (DOMANSKI *et al.*, 1994; VENKATARATHNAM *et al.*, 1996; RAJAPAKSHA, 2007) é a de buscar o *matching* (i.e., a compatibilização) entre os *glides* de temperatura experimentados pelas correntes passando pelos trocadores. Por meio do *matching*, é possível manter diferenças de temperatura aproximadamente constantes e baixas (próximas à mínima, ΔT_{min}) na condensação e evaporação do refrigerante, o que contribui para mitigar as perdas termodinâmicas e, portanto, melhorar o desempenho do sistema.

Para conseguir o *matching* entre os *glides*, deve-se ter em vista os perfis de temperatura do refrigerante e dos fluidos externos ao subciclo, os quais servem de fonte e sorvedouro de energia térmica no evaporador e condensador. Nesse sentido, não basta somente que as variações de temperatura das correntes que trocam calor sejam compatíveis (ou mesmo equivalentes), mas as formas dos perfis de T em função de h (ou \dot{Q}) também devem sê-lo (VENKATARATHNAM *et al.*, 1996). Os perfis $T-h$ das fontes e sorvedouros podem ser lineares ou não-lineares. De acordo com Hwang e Radermacher (2004), água e ar

seco são exemplos de fluidos externos com *glides* de temperatura lineares, ao passo que um *glide* não-linear é verificado em aplicações de desumidificação de ar.

Durante a mudança de fase, quatro formas de perfis $T-h$ podem ser verificadas para misturas refrigerantes zeotrópicas: linear, côncava, convexa ou em formato de “s” (HWANG e RADERMACHER, 2004), sendo as três últimas não-lineares. Para misturas azeotrópicas e refrigerantes puros, diferentemente, a forma do perfil é sempre linear e com inclinação nula quando quedas de pressão são desprezadas. Em geral, misturas binárias de hidrocarbonetos imediatamente vizinhos em uma série homóloga possuem perfis de temperatura lineares. Por outro lado, misturas com elevados *glides* de temperatura (i.e., cujos componentes têm pressões de vapor mais distantes) tendem a apresentar perfis não-lineares (DOMANSKI *et al.*, 1994; HWANG e RADERMACHER, 2004).

A busca pelo *matching* entre os perfis de temperatura nos trocadores auxilia na escolha da mistura refrigerante mais adequada. Uma das formas de se realizar essa busca é por ajuste das vazões e temperaturas dos fluidos externos, quando for possível, para a aplicação em questão. Todavia, no presente item, optou-se por fixar o ΔT_{min} nos trocadores, uma vez que esse parâmetro é determinante da irreversibilidade devida à transferência de calor, em lugar de permitir modificações que conduzissem à compatibilização entre os perfis de temperatura (tais como variar vazões e temperaturas). Ainda assim, a análise do *matching* entre os perfis nos trocadores TC1 e TC4 – considerando diferenças de temperatura, cargas térmicas e formas dos perfis simultaneamente – pode revelar algumas informações interessantes sobre as destruições de exergia.

As diversas correntes que resultam na composta quente no trocador TC1 (mostrada na Figura 4.7 [a] e cuja forma é invariável em todos os casos) são fluidos puros e multicomponentes (refrigerantes dos subciclos intermediário e inferior e o gás natural) cedendo calor sensível e latente. Nesse caso, a opção que parece ser a mais atrativa consiste em usar uma mistura refrigerante cujo *glide* de temperatura seja suficientemente grande para diminuir a área compreendida entre os perfis, porém sem deixar de satisfazer o ΔT_{min} . Essa observação explica as menores irreversibilidades no trocador TC1 operando com as misturas contendo R601a e R601, cujos perfis e diferenças de temperatura são apresentados na Figura 4.11.

Os perfis de temperatura das misturas refrigerantes na Figura 4.11 (a) são não-lineares, com formas ligeiramente côncavas. Claramente, a comparação entre as Figuras 4.7 (b) e 4.11 (b) evidencia que as diferenças de temperatura ao longo do trocador TC1 são inferiores na segunda, quando as misturas com R601a e R601 são usadas. Para as duas, as

Figuras 4.12 (a) e (b) mostram os perfis de temperatura através do trocador de calor TC4, onde as formas ligeiramente côncavas são novamente observadas. Como consequência, em relação às Figuras 4.8 (a) a (d), as Figuras 4.12 (a) e (b) demonstram que o *pinch* entre os perfis acontece no meio da condensação em vez de no início dessa mudança de fase.

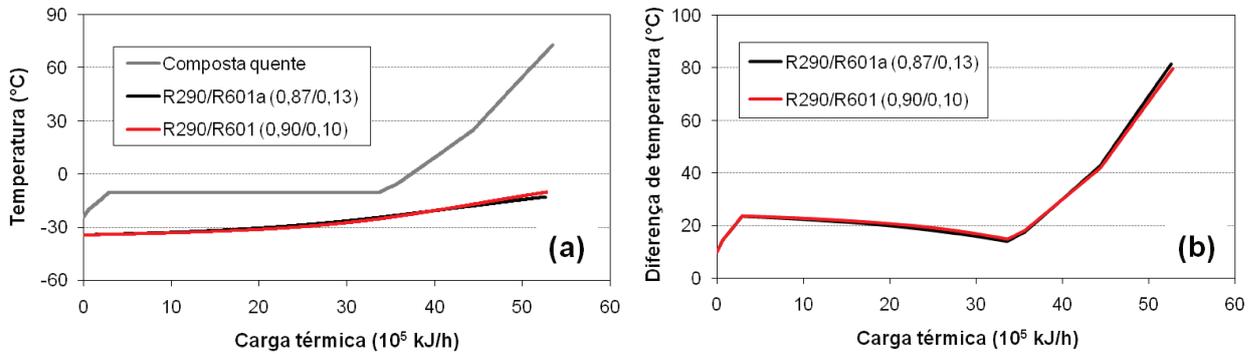


Figura 4.11: (a) Perfis de temperatura e (b) diferenças de temperatura ao longo do trocador TC1 com as misturas R290/R601a e R290/R601 nas composições associadas ao mínimo do \dot{W}_{Comp3} .

Adicionalmente, nas proximidades do extremo frio de TC4, os perfis se tornam quase paralelos, justificando a necessidade de restrição das composições de R601a e R601 com a finalidade de não infringir o $\Delta T_{min,TC4}$, que facilmente atinge valores inferiores a $7,5$ °C a frações molares pouco maiores do que 87 e 90 %mol de R290.

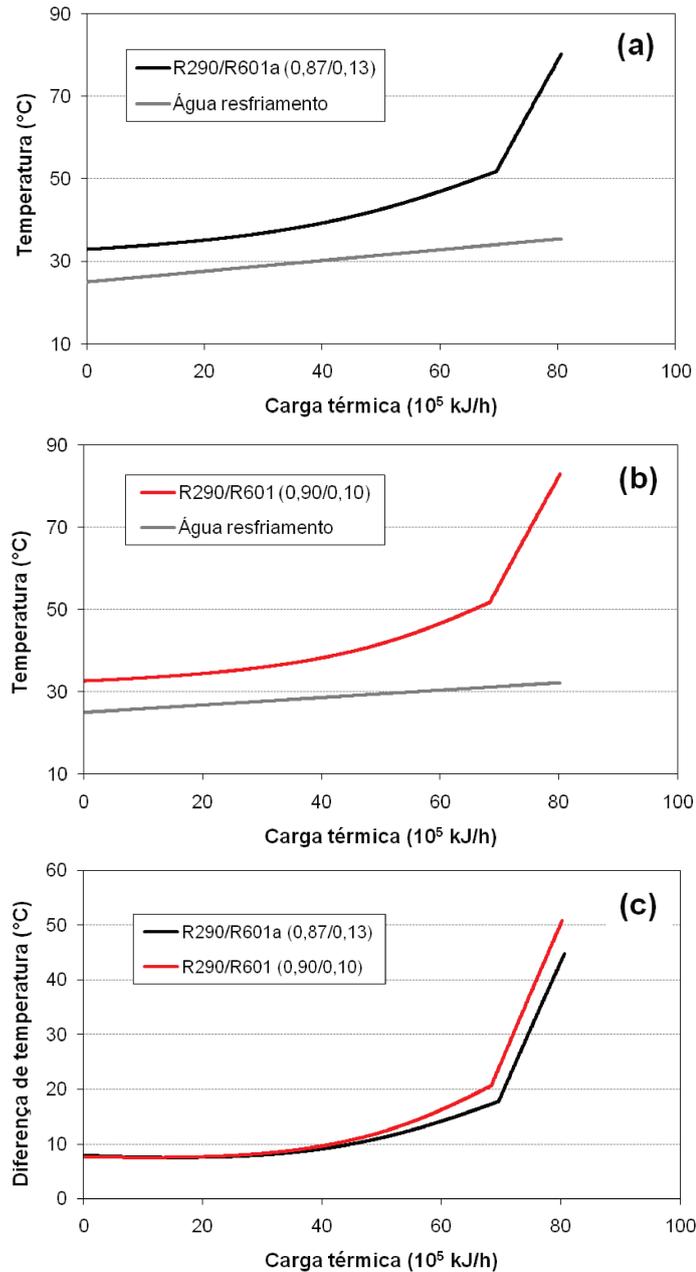


Figura 4.12: (a, b) Perfis de temperatura e (c) diferenças de temperatura (aproximadas) ao longo do trocador TC4 com as misturas R290/R601a e R290/R601 nas composições associadas ao mínimo \dot{W}_{Comp3} .

4.3.3 Discussão adicional dos efeitos provocados pelas misturas

Dividindo os perfis de temperatura ao longo de TC1 e TC4 em muitos intervalos de pequeno comprimento, é possível verificar graficamente as destruições de exergia nesses trocadores, as quais equivalem às áreas localizadas entre as curvas do fator de Carnot pela carga térmica relativas às correntes (WOUDSTRA, 2012). Para tanto, a temperatura na fronteira de troca térmica (T_s) pode ser computada como a temperatura média termodinâmica, de acordo com a Eq. (4.2). Em cada pequeno intervalo, é razoável considerar ausência de

efeitos de mistura, gás ideal e c_p constante (mesmo para a composta quente de TC1, representativa de várias correntes); logo, as Eqs. (2.13) e (2.14), usadas para determinar Δh e Δs (ver pág. 35), são reduzidas às Eqs. (4.3) e (4.4). Estas últimas, após serem substituídas na Eq. (4.2), resultam, finalmente, na Eq. (4.5).

$$T_s = \frac{\Delta h}{\Delta s} \quad (4.2)$$

$$\Delta h = c_p(T_{sai} - T_{ent}) \quad (4.3)$$

$$\Delta s = c_p \cdot \ln\left(\frac{T_{sai}}{T_{ent}}\right) \quad (4.4)$$

$$\Rightarrow T_s = \frac{(T_{sai} - T_{ent})}{\ln\left(\frac{T_{sai}}{T_{ent}}\right)} \quad (4.5)$$

Sendo assim, usando as Eqs. (4.5) e (2.23) ou (3.1) (págs. 39 e 76), os perfis de temperatura nos trocadores TC1 e TC4 podem ser convertidos em perfis do fator de Carnot, os quais são apresentados nas Figuras 4.13 (a) a (e) para as misturas contendo R600, R601a e R601 (associadas às reduções mais pronunciadas do \dot{W}_{Comp3}). Conforme esperado, estimativas numéricas das áreas coloridas (pelo método dos trapézios) fornecem valores da destruição de exergia bastante próximos aos apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10. Portanto, as Figuras 4.13 (a) a (f) são úteis porque, além de confirmarem os valores correspondentes já apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10, ilustram as destruições de exergia nos trocadores TC1 e TC4 de forma gráfica e mais explícita.

As Figuras 4.13 (a) a (c) corroboram que, em relação à mistura com R600, as misturas com R601a e R601 proporcionam diminuições das irreversibilidades em TC1, onde a carga térmica é a mesma em todas as situações. Por outro lado, as Figuras 4.13 (d) a (f) reiteram os aumentos das destruições de exergia, mais notadamente na porção que vai do início do superaquecimento até perto do *pinch* entre os perfis em TC4, apesar das menores cargas térmicas nas situações com R601a e R601 (ver, mais à frente, a Tabela 4.4). Dessa forma, tendo a mistura com R600 como referência, entre as misturas com R601a e R601, nenhuma foi capaz de induzir reduções das perdas termodinâmicas em ambos os trocadores ao mesmo tempo. De fato, segundo Hwang e Radermacher (2004), um compromisso deve ser assumido, pois dificilmente se consegue um melhor *matching* dos perfis de temperatura na evaporação e também na condensação.

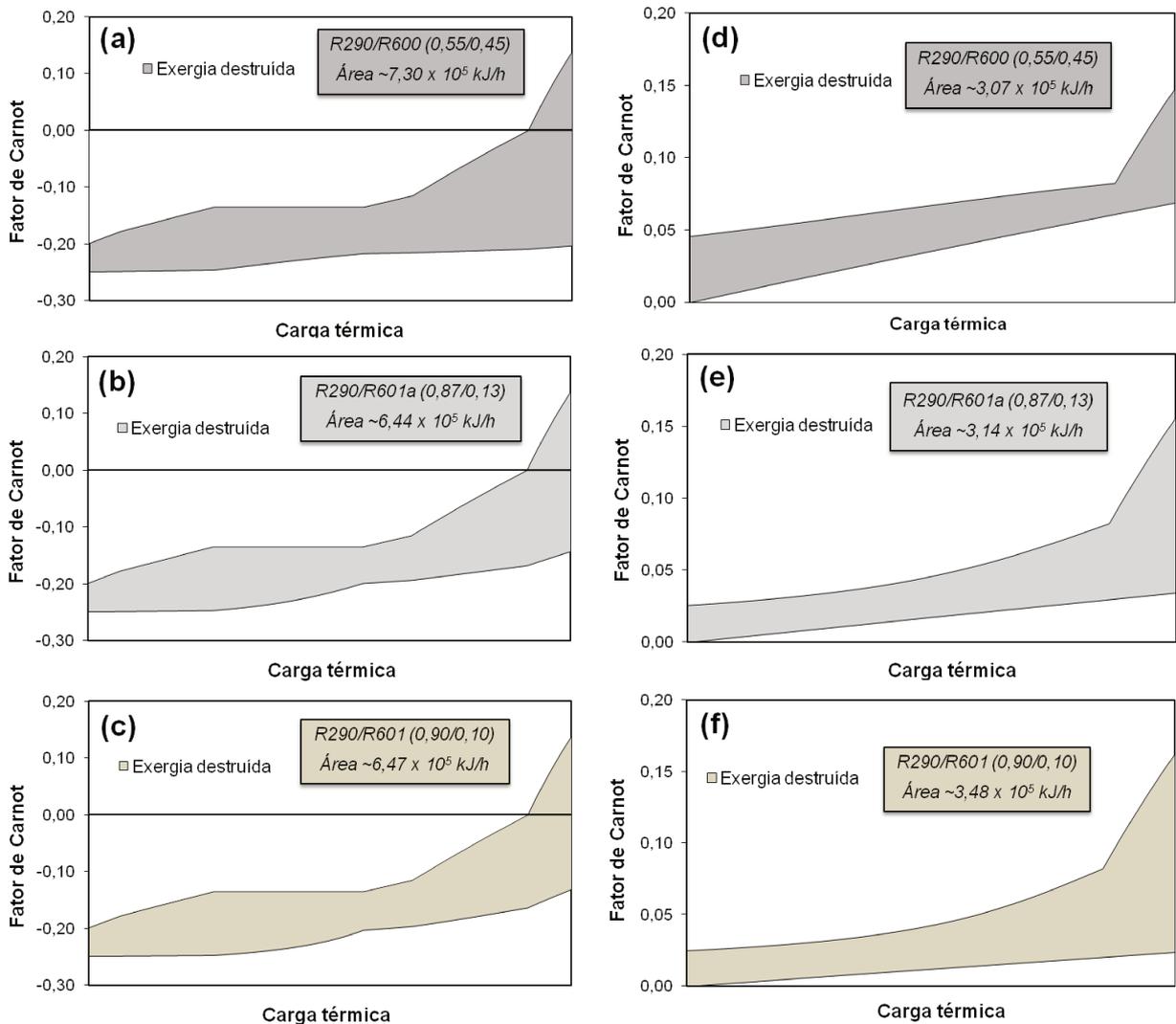


Figura 4.13: Perfis do fator de Carnot em função da carga térmica nos trocadores TC1 (a, b, c) e TC4 (c, d, e) com as misturas R290/R600, R290/R601a e R290/R601.

Cabe destacar as diminuições das irreversibilidades no compressor Comp3 e válvula VE3, as quais são mais significativas mesmo em relação àquelas nos trocadores TC1 e TC3, vide Figuras 4.9 e 4.10. Segundo Rajapaksha (2007), uma das vantagens do uso de misturas zeotrópicas sobre fluidos puros (ou misturas azeotrópicas) é a redução da faixa de pressão operacional através do compressor. Equivalentemente, a faixa de pressão operacional através da válvula também é reduzida. Logo, a redução das faixas de pressão pode ser considerada a principal causa das diminuições das irreversibilidades em Comp3 e VE3 nos casos com misturas em comparação ao caso com R290 puro.

Na Tabela 4.4, verifica-se que o uso de misturas com hidrocarbonetos de cadeia linear (R600 e R601) resulta em trabalhos de compressão específicos (w_{Comp3}) superiores àqueles proporcionados pelo uso das misturas com os isômeros de cadeia ramificada (R600a e R601a). Um comportamento similar é observado para os aumentos de entropia (ΔS_{Comp3}).

Contudo, em vista do teorema de Gouy-Stodola, pode-se considerar que o fator determinante dos maiores trabalhos de compressão totais e irreversibilidades em Comp3 é a vazão de refrigerante, inversamente proporcional à capacidade de refrigeração específica (Δh_{ref}). Em VE3, por sua vez, as perdas termodinâmicas são mais expressivas quando há maior geração de entropia e, simultaneamente, maior vazão de refrigerante escoando, de modo que não apenas a vazão é o fator que contribui decisivamente.

As Figuras 4.14 (a) e (b) apresentam as taxas de exergias insumo e produto relativas à válvula VE3 e ao compressor Comp3, além das respectivas eficiências exergéticas, para o R290 puro e misturas refrigerantes que provocam as reduções mais expressivas das perdas termodinâmicas. Tendo o R290 puro como referência, verifica-se que o insumo exergético decresce de uma quantidade maior do que o produto em todos os casos com pares de hidrocarbonetos, resultando em diminuições da destruição de exergia, embora não haja uma coerência explícita disso com o perfil da eficiência exergética para os compressores. Conforme já comentado, pode-se atribuir essa tendência às reduções das faixas de compressão e expansão, as quais diminuem pronunciadamente quando se empregam as misturas.

Por fim, duas constatações merecem ênfase (ver Tabela 4.4): (1) embora as cargas térmicas no trocador TC4 sejam menores para as misturas com R601a e R601, as vazões de água de resfriamento são mais altas ($\dot{m}_{20 \rightarrow 21}$ é quase 3 vezes maior para a mistura com R601 em comparação ao R290 puro, por exemplo) em razão da menor variação de temperatura experimentada pela própria água, limitada pela forma da curva $T-h$ da mistura refrigerante e $\Delta T_{min,TC4}$. A consequência é um custo operacional extra (devido às maiores vazões de utilidade), porém plenamente compensado pela economia de potência de compressão; (2) conforme esperado, o porte dos trocadores, indicado pelo produto UA , tende a aumentar quando misturas são usadas em vez de fluidos puros. Entre as misturas, contudo, o tamanho dos trocadores depende da diferença de temperatura média – geralmente a logarítmica – e carga térmica.

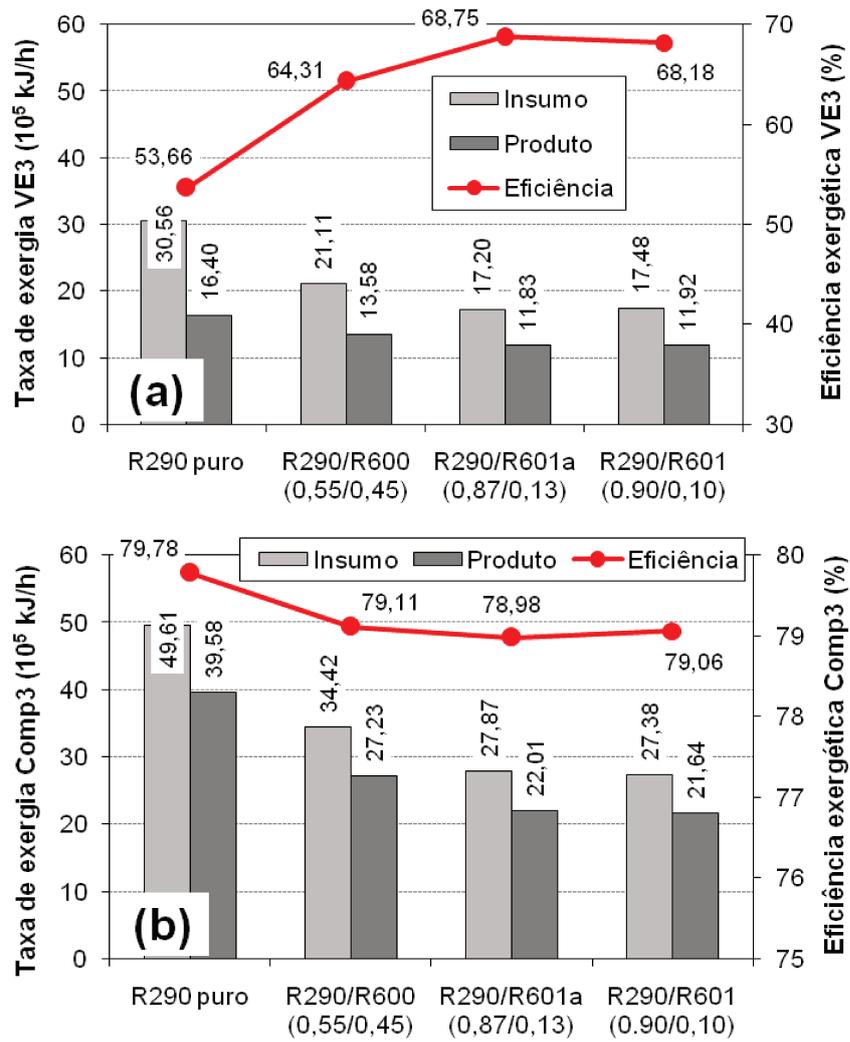


Figura 4.14: Taxas de exergias insumo e produto na (a) válvula VE3 e (b) compressor Comp3 em função do refrigerante usado no subciclo superior.

Tabela 4.4: Variáveis operacionais e propriedades termodinâmicas relevantes nas situações com R290 puro e misturas avaliadas.

Variável/ propriedade	R290 puro	R290/R600a (0,50/0,50 molar)	R290/R600 (0,55/0,45 molar)	R290/R1270 (0,00/1,00 molar)	R290/R601a (0,87/0,13 molar)	R290/R601 (0,90/0,10 molar)
P_{cond} (kPa)	1800,0	1051,0	880,0	2150,4	1009,8	1036,1
P_{evap} (kPa)	140,0	72,7	64,0	175,2	110,8	117,7
$\Delta T_{TC4,16-17}$ (°C)	29,92	21,87	25,05	46,57	28,39	31,21
$\Delta T_{TC4,17-18}$ (°C)	0,00	6,79	12,54	0,00	18,89	19,18
ΔT_{18-19} (°C)	0,00	4,32	9,04	0,00	22,08	24,83
$q_{vap,18}$	0,561	0,506	0,460	0,531	0,429	0,426
\dot{m}_{ref} (kg/h)	28998,82	25535,27	21304,94	26571,24	19256,30	18756,06
Δh_{ref} (kJ/kg)	184,51	209,54	251,15	201,37	277,86	285,27
Δs_{VE3} [kJ/(kg · K)]	0,1637	0,1321	0,1186	0,1611	0,0969	0,0961
w_{Comp3} (kJ/kg)	160,46	150,26	154,10	169,56	140,67	142,45
Δs_{Comp3} [kJ/(kg · K)]	0,1160	0,1113	0,1132	0,1174	0,1020	0,1025
$\dot{m}_{20 \rightarrow 21}$ (kg/h)	103350,63	103188,93	92729,55	93109,48	190058,33	274487,07
$\Delta T_{TC4,20-21}$ (°C)	23,96	22,04	23,05	26,20	10,49	7,23
$\dot{Q}_{TC4,16-17}$ (kJ/h)	1937270	1136213	1069909	2587022	1102121	1186367
$\dot{Q}_{TC4,17-18}$ (kJ/h)	8066530	8051343	7563874	7269018	6957342	6836141
\dot{Q}_{TC4} (kJ/h)	10003800	9187557	8633783	9856040	8059463	8022508
UA_{TC1} [kJ/(h · m ² · °C)]	185070	197970	216475	185068	233005	226871
UA_{TC4} [kJ/(h · m ² · °C)]	645983	703825	780657	601578	789111	749989

4.4 Uso de misturas binárias e configurações alternativas de ciclo

4.4.1 Compressão em dois estágios com interesfriamento por rejeição direta de calor

O uso de interesfriadores na compressão multiestágio pode resultar em diminuições da potência total requerida. As justificativas para esse fato foram mencionadas no item 3.6.1, quando foram discutidas medidas para reduzir as destruições de exergia nos compressores. No presente item, portanto, o compressor único do subciclo superior é substituído por dois dispositivos, representativos de uma compressão em dois estágios, com um resfriador intermediário – interesfriador – em que água de resfriamento é empregada para remover calor da corrente de descarga do primeiro dispositivo. Tal configuração é apresentada esquematicamente na Figura 4.15.

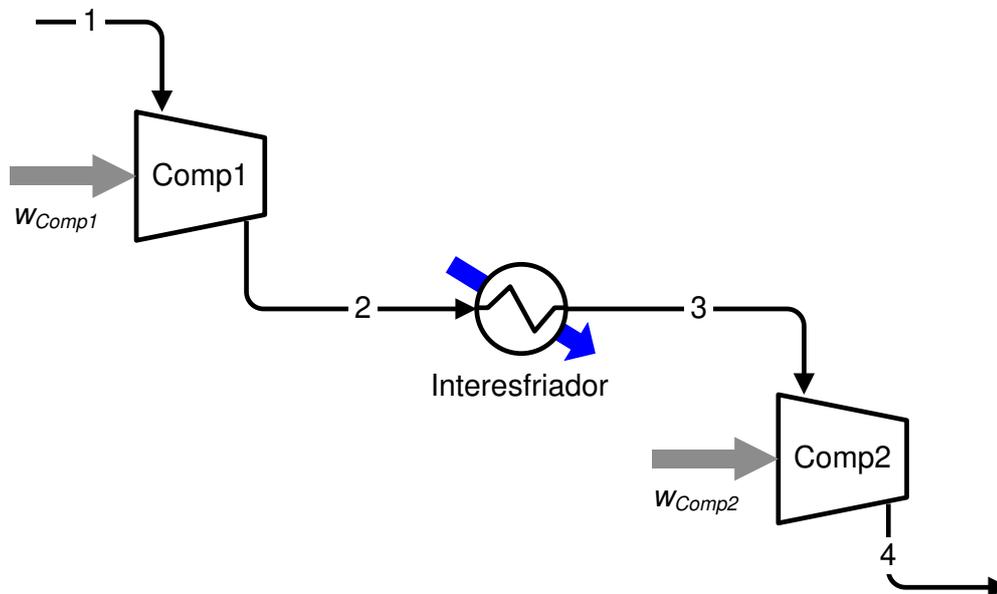


Figura 4.15: Compressão em dois estágios com interesfriamento.

Pode-se deduzir uma expressão para a pressão intermediária (P_{int} , equivalente a P_2 e P_3 na ausência de queda de pressão no interesfriador, ver Figura 4.15) associada ao mínimo da potência de compressão específica. Para isso, inicialmente, consideram-se as Eqs. (4.6) e (4.7), por meio das quais são computados o trabalho e a variação de entropia específicos em cada compressor. Com o propósito de simplificar a dedução, *assume-se comportamento de gás ideal* da corrente gasosa sendo comprimida, o qual é descrito pela Eq. (4.8). Sendo assim, substituindo a Eq. (4.8) nas Eqs. (4.6) e (4.7) (com $\rho = 1/v$) e *supondo c_p (calor específico isobárico) constante*, obtêm-se as Eqs. (4.9) e (4.10). No caso de um compressor isentrópico, $\Delta s = 0$ (i.e., sem variação de entropia entre a entrada e a saída) e as Eqs. (4.9) e (4.10) são desdobradas nas Eqs. (4.11) e (4.12).

$$dw_{Comp} = Tds + \frac{dP}{\rho} \quad (4.6)$$

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{\rho^2} \quad (4.7)$$

$$Pv = RT \quad \text{Gás ideal} \quad (4.8)$$

$$\Rightarrow w_{Comp} = c_p(T_{des} - T_{suc}) \quad (4.9)$$

$$\Rightarrow \Delta s = c_p \cdot \ln\left(\frac{T_{des}}{T_{suc}}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{P_{des}}{P_{suc}}\right) \quad (4.10)$$

Compressor isentrópico:

$$w_{isen,Comp} = c_p(T_{des,isen} - T_{suc}) \quad (4.11)$$

$$T_{des,isen} = T_{suc} \left(\frac{P_{des}}{P_{suc}} \right)^{R/c_p} \quad (4.12)$$

A definição de eficiência isentrópica para compressores ($\eta_{isen,Comp}$) é apresentada na Eq. (4.13). A inserção das Eqs. (4.11) e (4.12) na Eq. (4.13) resulta na Eq. (4.14), a qual expressa o trabalho de compressão específico (i.e., por unidade de massa ou mol) em função da temperatura de sucção e das pressões de sucção e descarga do compressor em questão. Logo, tendo em conta a Eq. (4.14) e *admitindo que ambos os estágios de compressão da Figura 4.15 operam sob a mesma eficiência isentrópica*, a potência requerida por unidade de vazão pode ser calculada por meio da Eq. (4.15).

$$\eta_{isen,Comp} = \frac{w_{isen,Comp}}{w_{Comp}} \quad (4.13)$$

$$w_{Comp} = \frac{c_p}{\eta_{isen,Comp}} \cdot T_{suc} \left[\left(\frac{P_{des}}{P_{suc}} \right)^{R/c_p} - 1 \right] \quad (4.14)$$

$$\Rightarrow w_{Comp1} + w_{Comp2} = \frac{c_p}{\eta_{isen,Comp}} \left\{ T_1 \cdot \left[\left(\frac{P_{int}}{P_1} \right)^{R/c_p} - 1 \right] + T_3 \cdot \left[\left(\frac{P_4}{P_{int}} \right)^{R/c_p} - 1 \right] \right\} \quad (4.15)$$

Em seguida, a diferenciação da Eq. (4.15) em relação a P_{int} produz a Eq. (4.16). Com a finalidade de obter uma expressão da P_{int} que implica o mínimo da potência de compressão específica ($w_{Comp1} + w_{Comp2}$), a derivada na Eq. (4.16) é igualada a zero (AUSTBØ, 2015). Dessa forma, após manipulações para isolar P_{int} , chega-se, finalmente, à Eq. (4.17). É interessante notar que a Eq. (4.17) é reduzida à média geométrica das pressões de sucção e descarga da compressão global (i.e., envolvendo ambos os estágios) quando as temperaturas de sucção, T_1 e T_3 , são idênticas, de acordo com a Eq. (4.18).

$$\frac{d(w_{Comp1} + w_{Comp2})}{dP_{int}} = \frac{R}{\eta_{isen,Comp}} \left[T_1 \cdot \left(\frac{P_{int}^{(R/c_p-1)}}{P_1^{R/c_p}} \right) - T_3 \cdot \left(\frac{P_4^{R/c_p}}{P_{int}^{(R/c_p+1)}} \right) \right] \quad (4.16)$$

$$\Rightarrow P_{int} = \sqrt{P_1 P_4} \cdot \left(\frac{T_3}{T_1} \right)^{\frac{c_p}{2R}} \quad \underline{T_1 \neq T_3} \quad (4.17)$$

$$\Rightarrow P_{int} = \sqrt{P_1 P_4} \quad \underline{T_1 = T_3} \quad (4.18)$$

Tendo em vista as Eqs. (4.17) e (4.18), duas observações podem ser feitas: (1) *se as temperaturas de sucção forem diferentes*, o mínimo da potência de compressão específica é verificado sob *temperaturas de descarga isentrópicas iguais* ($T_{des,isen,Comp1} = T_{des,isen,Comp2}$), vide Eqs. (4.19) e (4.20); (2) por outro lado, *caso as temperaturas de sucção sejam idênticas*, o mínimo da potência de compressão específica é alcançado quando os dois estágios de compressão são submetidos à *mesma razão de compressão* ($RC_{Comp1} = RC_{Comp2}$), vide Eqs. (4.21) e (4.22) (AUSTBØ, 2015).

$T_1 \neq T_3$:

$$T_{des,isen,Comp1} = T_1 \left(\frac{P_{int}}{P_1} \right)^{R/c_p} = T_1 \left[\frac{\sqrt{P_1 P_4} \left(\frac{T_3}{T_1} \right)^{c_p/2R}}{P_1} \right]^{R/c_p} = \left(\frac{P_4}{P_1} \right)^{R/2c_p} \sqrt{T_3 T_1} \quad (4.19)$$

$$T_{des,isen,Comp2} = T_3 \left(\frac{P_4}{P_{int}} \right)^{R/c_p} = T_3 \left[\frac{P_4}{\sqrt{P_1 P_4} \left(\frac{T_3}{T_1} \right)^{c_p/2R}} \right]^{R/c_p} = \left(\frac{P_4}{P_1} \right)^{R/2c_p} \sqrt{T_3 T_1} \quad (4.20)$$

$T_1 = T_3$:

$$RC_{Comp1} = \frac{P_{int}}{P_1} = \frac{\sqrt{P_1 P_4}}{P_1} = \sqrt{\frac{P_4}{P_1}} \quad (4.21)$$

$$RC_{Comp2} = \frac{P_4}{P_{int}} = \frac{P_4}{\sqrt{P_1 P_4}} = \sqrt{\frac{P_4}{P_1}} \quad (4.22)$$

Para ilustrar a validade das Eqs. (4.17) e (4.18), o comportamento da potência específica em função da pressão intermediária é fornecido na Figura 4.16 para um sistema como o da Figura 4.15. Considerou-se compressão do propano puro – o qual foi tomado como *gás ideal com c_p constante* –, razão de compressão global $RC = P_4/P_1 = 8$, $T_3 = 30$ °C (limitação devida à temperatura do sorvedouro no interesfriador) e $P_1 = 100$ kPa. De fato, nota-se que a P_{int} calculada por meio da Eq. (4.18) fornece o mínimo da potência específica

quando as temperaturas de sucção de ambos os estágios de compressão são diferentes (i.e., $\Delta T_{suc} = T_3 - T_1 \neq 0$). Em ciclos de refrigeração, a igualdade entre as temperaturas de sucção pode ser mais incomum de ser verificada, porém se trata de uma situação também abrangida pela Eq. (4.17), na forma da Eq. (4.18). À esquerda da linha que indica o limite de $T_2 > T_3$, as pressões intermediárias implicam trocas de calor ineficazes no interesfriador.

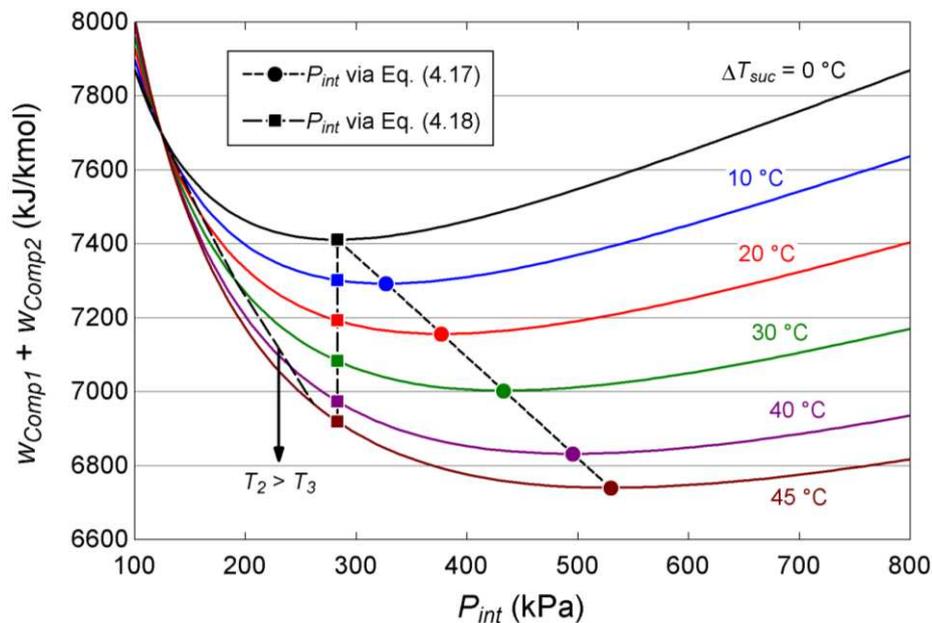


Figura 4.16: Potência de compressão específica em função da pressão intermediária para várias diferenças entre as temperaturas de sucção – R290 puro, *gás ideal*, c_p constante, $RC = 8$, $T_3 = 30$ °C e $P_1 = 100$ kPa.

Sob as mesmas considerações da Figura 4.16, a Tabela 4.5 apresenta uma comparação entre a compressão em único estágio e a compressão em dois estágios com interesfriamento e pressões intermediárias calculadas via Eqs. (4.17) e (4.18). Duas condições devem ser satisfeitas para que a compressão em dois estágios interesfriada seja exequível, a saber, $P_1 < P_{int} < P_4$ e $T_2 > T_3$. Uma vez que $P_1 = 100$ kPa e $T_3 = 30$ °C, pelo menos uma dessas condições não é cumprida nas linhas com fundo cinza da Tabela 4.5. Além disso, duas tendências gerais são observadas: a economia de potência de compressão aumenta em consequência do aumento da razão de compressão global e da diminuição do ΔT entre as sucções.

Segundo Austbø (2015), mesmo desconsiderando as premissas de *gás ideal* e c_p constante da dedução que leva às Eqs. (4.17) e (4.18), essas expressões podem prover boas estimativas da P_{int} que minimiza o consumo de potência, o que é comprovado na Figura 4.17. Condições idênticas às adotadas para elaborar a Figura 4.16 o são para elaborar a Figura 4.17, exceto por *gás real* (modelo PRSV) e c_p variável. Contudo, vale salientar que, na RC especificada, o comportamento do propano se aproxima daquele do gás ideal, pois as pressões

verificadas são $\ll P_{C,R290}$. Apesar disso, nota-se que a adoção das premissas de gás ideal e c_p constante acarreta potências de compressão específicas maiores.

Em vista das possíveis vantagens, a compressão em dois estágios com interesfriamento por rejeição direta foi implementada no subciclo superior do ciclo cascata. O esquema usado é o da Figura 4.18 e inclui um separador de fases simples (Sep1) após o interesfriador (trocador TC5), uma vez que, a depender da pressão intermediária definida (P_{16a}), a saída de refrigerante (corrente [16b]) pode ser bifásica. Após a separação das fases da corrente [16b], o líquido resultante (corrente [16d]) é impulsionado por uma bomba (B1); o vapor (corrente [16c]), pelo segundo estágio de compressão (Comp4). As descargas de Comp4 e B1 (correntes [16e] e [16f], respectivamente) são combinadas no misturador Mist antes de seguirem para o trocador TC4. Caso a corrente que deixa o interesfriador seja vapor puro, este é succionado diretamente por Comp4 na ausência de Sep1, B1 e Mist.

Tabela 4.5: Comparação entre a compressão em único estágio e a compressão em dois estágios com interesfriamento e pressões intermediárias computadas via Eqs. (4.17) e (4.18).

ΔT_{suc} (°C)	Único estágio	2 estágios c/ interesfriamento P_{int} via Eq. (4.17)				2 estágios c/ interesfriamento P_{int} via Eq. (4.18)				
	w_{Comp} (kJ/kmol)	T_2 (°C)	P_{int} (kPa)	$w_{Comp1} + w_{Comp2}$ (kJ/kmol)	Δ (%)*	T_2 (°C)	P_{int} (kPa)	$w_{Comp1} + w_{Comp2}$ (kJ/kmol)	Δ (%)*	
RC = 8 ($P_4 = 800$ kPa)	0	7870	79,98	282,8	7412	+5,82	79,98	282,8	7412	+5,82
	10	7637	77,29	327,1	7293	+4,51	69,84	282,8	7302	+4,39
	20	7405	74,50	376,9	7157	+3,34	59,67	282,8	7193	+2,86
	30	7171	71,58	432,8	7003	+2,34	49,45	282,8	7084	+1,21
	40	6936	68,49	495,7	6833	+1,49	39,16	282,8	6974	-0,55
	50	6699	65,20	566,3	6644	+0,81	28,77	282,8	6865	–
	60	6460	61,66	646,4	6439	+0,32	18,24	282,8	6754	–
	70	6217	57,79	738,4	6214	+0,05	7,52	282,8	6642	–
	80	5970	53,51	846,1	5968	–	-3,45	282,8	6529	–
	90	5717	48,71	976,5	5698	–	-14,74	282,8	6413	–
100	5456	43,25	1141	5399	–	-26,42	282,8	6293	–	
RC = 10 ($P_4 = 1000$ kPa)	0	8829	85,69	316,2	8259	+6,44	85,69	316,2	8259	+6,44
	10	8571	83,10	365,7	8130	+5,15	75,55	316,2	8139	+5,04
	20	8313	80,40	421,4	7982	+3,98	65,38	316,2	8019	+3,54
	30	8054	77,57	483,9	7817	+2,94	55,14	316,2	7899	+1,93
	40	7794	74,58	554,2	7635	+2,04	44,83	316,2	7778	+0,20
	50	7531	71,37	633,2	7434	+1,28	34,41	316,2	7658	-1,68
	60	7265	67,90	722,7	7216	+0,68	23,82	316,2	7536	–
	70	6995	64,08	825,5	6978	+0,25	13,03	316,2	7413	–
	80	6719	59,82	946,0	6718	+0,02	1,96	316,2	7288	–
	90	6437	54,99	1092	6433	–	-9,47	316,2	7159	–
100	6145	49,45	1276	6117	–	-21,35	316,2	7026	–	

*Diferença em relação à potência de compressão em único estágio: $\Delta = (1_{estágio} - 2_{estágios})/1_{estágio} \cdot 100 \%$

Tabela 4.5: Comparação entre a compressão em único estágio e a compressão em dois estágios com interesfriamento e pressões intermediárias computadas via Eqs. (4.17) e (4.18) – continuação.

ΔT_{suc} (°C)	Único estágio	2 estágios c/ interesfriamento P_{int} via Eq. (4.17)				2 estágios c/ interesfriamento P_{int} via Eq. (4.18)				
	w_{Comp} (kJ/kmol)	T_2 (°C)	P_{int} (kPa)	$w_{Comp1} + w_{Comp2}$ (kJ/kmol)	Δ (%)*	T_2 (°C)	P_{int} (kPa)	$w_{Comp1} + w_{Comp2}$ (kJ/kmol)	Δ (%)*	
RC = 13 ($P_4 = 1300$ kPa)	0	9987	92,51	360,6	9270	+7,18	92,51	360,6	9270	+7,18
	10	9700	90,03	416,9	9128	+5,90	82,36	360,6	9137	+5,81
	20	9413	87,44	480,4	8967	+4,74	72,18	360,6	9004	+4,34
	30	9125	84,73	551,8	8789	+3,68	61,93	360,6	8871	+2,77
	40	8834	81,84	631,8	8592	+2,74	51,60	360,6	8739	+1,08
	50	8541	78,74	721,9	8378	+1,91	41,14	360,6	8605	-0,75
	60	8244	75,35	824,0	8145	+1,20	30,50	360,6	8471	-2,75
	70	7941	71,59	941,2	7891	+0,63	19,62	360,6	8334	–
	80	7632	67,36	1079	7615	+0,22	8,43	360,6	8195	–
	90	7313	62,50	1245	7312	+0,01	-3,17	360,6	8052	–
	100	6982	56,86	1455	6976	–	-15,28	360,6	7903	–

*Diferença em relação à potência de compressão em único estágio: $\Delta = (1_estágio - 2_estágios) / 1_estágio \cdot 100 \%$

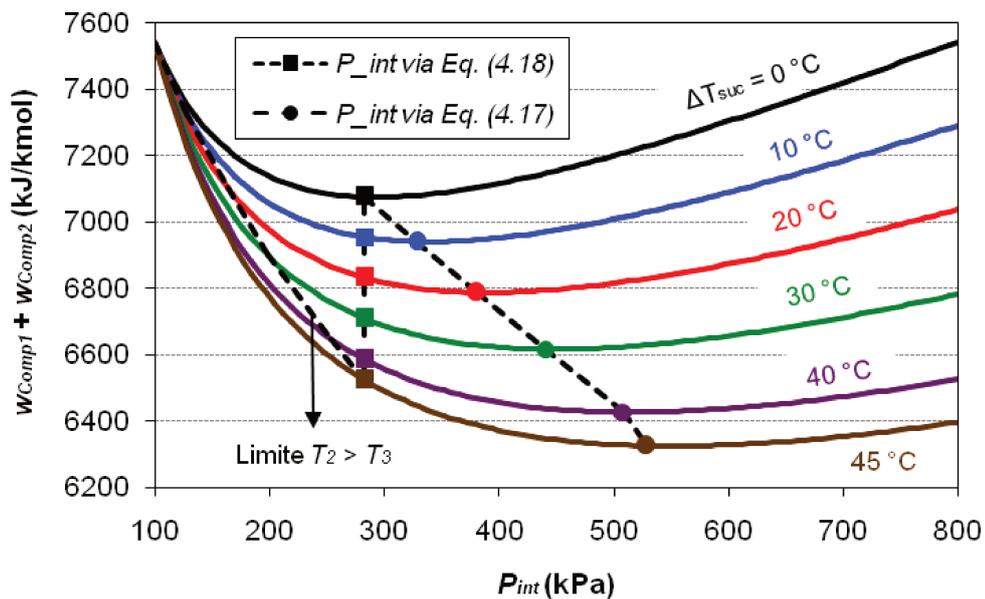


Figura 4.17: Potência de compressão específica em função da pressão intermediária para várias diferenças entre as temperaturas de sucção – R290 puro, gás real (PRSV), c_p variável, RC = 8, $T_3 = 30$ °C e $P_1 = 100$ kPa.

Esquemas similares ao da Figura 4.18 também foram avaliados por Tak *et al.* (2015) e Lee e Moon (2016), porém para tecnologias de GNL que não o ciclo cascata, contendo sistemas de compressão com 2 ou mais estágios e operando com misturas refrigerantes multicomponentes.

A temperatura da corrente de refrigerante deixando o interesfriador (T_{16b}) foi fixada em 30 °C. A temperatura inicial da água de resfriamento no interesfriador (T_{22}), por sua vez, foi mantida em 25 °C. Além das diferenças de temperatura mínimas já mencionadas para os trocadores TC1 e TC4 (10 e 7,5 °C, respectivamente), assumiu-se $\Delta T_{min,TC5} = 5$ °C. Sendo assim, a Tabela 4.6 apresenta os consumos de potência resultantes do emprego do esquema da Figura 4.18. Quatro situações foram avaliadas (indicadas pelos valores em negrito na Tabela 4.6, os quais foram especificados): frações de vapor iguais a 1,00 (vapor saturado, $VSat$) e 0,80 em base molar na corrente de refrigerante deixando o interesfriador ($q_{vap,16b}$), e pressões intermediárias calculadas por meio das Eqs. (4.17) e (4.18).

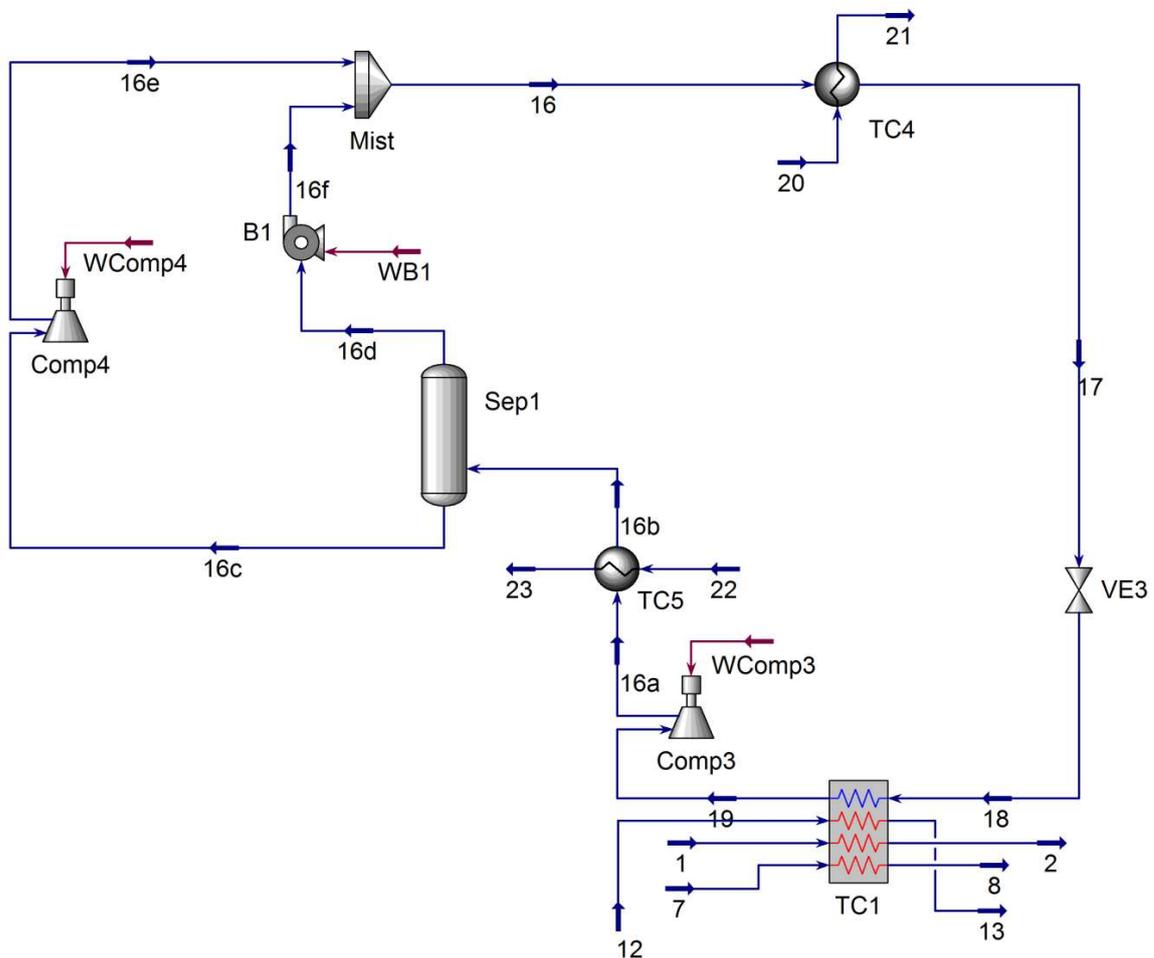


Figura 4.18: Compressão em dois estágios com interesfriamento no subciclo superior.

Em um compressor real, é mandatório que haja uma restrição relacionada ao grau de superaquecimento mínimo na sucção visando evitar a compressão úmida, a qual acarreta danos ao equipamento. Entretanto, admitiu-se que vapor saturado pode existir nas correntes de entrada de ambos os estágios de compressão da Figura 4.18 (i.e., $\Delta T_{sup,16a}$ e $\Delta T_{sup,16c} = 0$ °C). Caso ocorra condensação parcial do refrigerante no interesfriador TC5, a

demanda de potência total é reduzida, pois o bombeamento de líquido pela bomba B1 exige menos trabalho em relação à compressão de vapor pelo compressor Comp4.

Tabela 4.6: Resultados da implementação da compressão em dois estágios interesfriada no subciclo superior.

Refrigerante ↓	P_{int} (kPa)	ΔT_{suc} (°C)	$q_{vap,16b}$	RC_{Comp3}	RC_{Comp4}	\dot{W}_{Comp3} (10 ⁶ kJ/h)	\dot{W}_{Comp4} (10 ⁶ kJ/h)	\dot{W}_{B1} (kJ/h)	$\Sigma \dot{W}$ (10 ⁶ kJ/h)	Δ (%)*
R290 puro	1087,2	64,35	1,00	7,77	1,66	3,709	0,882	0	4,592	+1,31
	1087,2		0,80**	7,77	1,66	3,710	0,706	11374	4,427	+4,86
	502,0^a		–	–	–	–	–	–	–	–
	1274,3^b		–	–	–	–	–	–	–	–
R290/R600a (0,50/0,50)	600,5	60,13	1,00	8,26	1,75	3,003	0,813	0	3,817	+0,52
	624,2		0,80	8,59	1,68	3,061	0,603	5753	3,671	+4,32
	276,5^a		–	–	–	–	–	–	–	–
	738,7^b		–	–	–	–	–	–	–	–
R290/R600 (0,55/0,45)	486,9	55,41	1,00	7,61	1,81	2,505	0,753	0	3,260	+0,73
	524,8		0,80	8,20	1,68	2,604	0,524	3933	3,132	+4,61
	237,3^a		–	–	–	–	–	–	–	–
	584,0^b		0,533	9,12	1,51	2,744	0,274	7578	3,025	+7,85
R290/R601a (0,87/0,13)	537,2	42,4	1,00	4,85	1,88	1,904	0,771	0	2,675	+1,24
	705,5		0,80	6,37	1,43	2,250	0,339	3255	2,592	+4,29
	334,5^a		VSup	3,02	3,02	1,311	1,439	0	2,750	-1,50
	651,2^b		0,872	5,88	1,55	2,148	0,456	2487	2607388	+3,74
R290/R601 (0,90/0,10)	539,4	39,6	1,00	4,58	1,92	1,837	0,794	0	2631482	+1,51
	756,3		0,80	6,43	1,37	2,268	0,292	2915	2563115	+4,07
	349,1^a		VSup	2,97	2,97	1,292	1,403	0	2695555	-0,89
	647,2^b		0,915	5,50	1,60	2,069	0,511	1762	2582477	+3,34

*Diferença em relação à potência de compressão em único estágio: $\Delta = (1_estágio - 2_estágios)/1_estágio \cdot 100 \%$

**Não satisfaz $\Delta T_{min,TC5} = 5 \text{ } ^\circ\text{C}$

^aComputada via Eq. (4.18)

^bComputada via Eq. (4.17)

As Figuras 4.19 (a) e (b) mostram as cargas térmicas nos trocadores e potências requeridas nos compressores e bomba presentes no esquema da Figura 4.18. A mistura em questão é a R290/R600 (0,55/0,45 molar); todavia, tendências similares são observadas para as demais. A carga térmica no interesfriador TC5 passa a crescer a uma taxa mais alta na

região em que os valores de P_{int} são tais que a corrente [16b] é uma mistura bifásica. Para TC4, nota-se o oposto. Nessa mesma região, a taxa de diminuição do trabalho em Comp4 é superior à taxa de aumento do trabalho em Comp3. O trabalho em B1, por sua vez, pode ser considerado pouco significativo frente àqueles em Comp3 e Comp4.

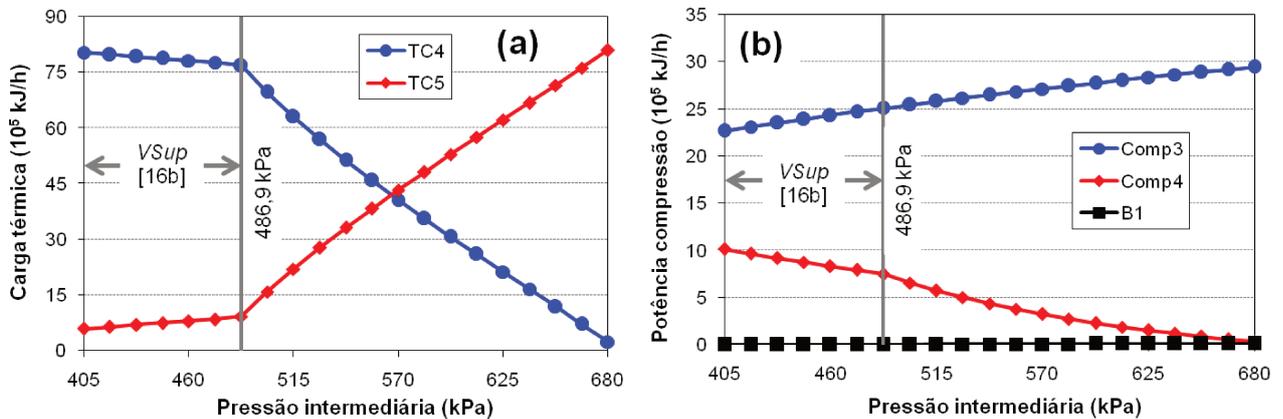


Figura 4.19: (a) Cargas térmicas em TC4 e TC5 e (b) potências requeridas em Comp3, Comp4 e B1 em função da pressão intermediária – mistura R290/R600 (0,55/0,45 molar).

Arbitrou-se uma fração de vapor mínima de 0,80 em base molar na corrente de refrigerante deixando o interesfriador. Valores mais baixos dessa fração deslocam grande parte da carga térmica de TC4 para TC5, tornando o custo de investimento desse último trocador excessivamente alto. Portanto, pode-se justificar a limitação da $q_{vap,16b}$ porque: (1) na situação de *projeto de um novo sistema*, parece ser mais interessante usar um único compressor com P_{des} reduzida e seguido de um único trocador com condensação total do refrigerante (o que equivale à configuração convencional do subciclo superior); e (2) em uma situação de *retrofit*, adicionalmente, é provável que TC4 seja subutilizado.

Para as misturas R290/R601a, R290/R601 e R290/R600, a Eq. (4.17) provê estimativas da pressão intermediária que implicam condensação parcial do refrigerante no interesfriador. Tal mudança de fase não é prevista no desenvolvimento das expressões de P_{int} e não ocorre nos exemplos ilustrados nas Figuras 4.16 e 4.17. Já para o R290 puro e a mistura R290/R600a, as pressões intermediárias computadas por meio das Eqs. (4.17) e (4.18) estão fora da faixa viável (o que é verificado em todas as linhas com fundo cinza da Tabela 4.6). Portanto, tendo em vista as condições operacionais definidas e a restrição de $q_{vap,16b}$, pode-se afirmar que as Eqs. (4.17) e (4.18) não fornecem pressões intermediárias atrativas quando as misturas consideradas e o R290 puro são usados.

De acordo com a Tabela 4.6, as reduções mais significativas da potência de compressão total ($\Sigma \dot{W}$) são alcançadas no limite de $q_{vap,16b} = 80$ %mol, com ganhos que não

ultrapassam 5 % em relação à potência consumida na compressão em único estágio (exceto para a mistura R290/R600 à pressão intermediária de 584 kPa, resultando em $q_{vap,16b} = 53,3$ %mol e ganho de 7,85 % – vide Tabela 4.6). Assim, por todas as razões levantadas, é provável que o uso do esquema da Figura 4.18 no subciclo superior seja pouco interessante sob as perspectivas termodinâmica e econômica.

Outro esquema de interesfriamento comum consiste no emprego de correntes dos próprios subciclos, tais como as descargas das válvulas, para efetuar a remoção de calor entre os estágios de compressão. Nesse sentido, um esquema com três estágios de compressão é ilustrado na Figura 4.20, na qual o interesfriamento é obtido por integração interna. Admitindo que as propriedades intensivas não mudam em comparação às do caso sem interesfriamento, a vazão de refrigerante requerida é mais alta (já que parte é direcionada aos interesfriadores) em determinadas linhas, o que contribui para amplificar as irreversibilidades no condensador e válvula. Em contrapartida, a redução da potência de compressão pode ser expressiva a ponto de superar as perdas termodinâmicas adicionais.

4.4.1.1 *Compressão multiestágio interesfriada nos subciclos com refrigerantes puros originais: análise preliminar*

No item 3.6.1 (pág. 83), compressores de único estágio foram considerados nos subciclos inferior, intermediário e superior do ciclo cascata, conforme a Figura 3.9 (pág. 79). Todavia, sabe-se que compressores multiestágios são usados em plantas de liquefação devido à limitação da razão de compressão por estágio (DEL NOGAL *et al.*, 2008; AUSTBØ, 2015). Além de satisfazer essa imposição tecnológica e melhorar a operabilidade, é comum empregar interesfriadores e reduzir o consumo de potência nos compressores por meio de esquemas como o da Figura 4.20. Portanto, o uso de compressores de único estágio pode ser inviável (a depender da razão de compressão exigida) e provavelmente superestima a demanda de *potência de compressão específica* computada por simulação.

Em uma análise preliminar, módulos de compressão multiestágio com interesfriamento foram considerados em lugar dos compressores de único estágio para verificar o quão superestimadas estão as *potências de compressão por unidade de vazão* nos diversos subciclos do ciclo cascata. Para comparação, os resultados são reunidos na Tabela 4.7. Nos subciclos superior e intermediário – a propano e etano puros, respectivamente –, empregou-se o esquema de três estágios com pressões intermediárias computadas via Eq. (4.23), de modo que a *RC* global é igualmente distribuída (AUSTBØ, 2015). No subciclo inferior (a metano puro), para cumprir a restrição de $T_7 > T_{18}$ (e a troca térmica no trocador

TC1 ser factível, vide Figura 3.9), apenas dois estágios foram usados e a RC foi mantida mais alta no segundo. Adicionalmente, assumiu-se que as correntes de refrigerante, após cederem calor em todos os interesfriadores, são vapor saturado nas pressões computadas via Eq. (4.23), o que evita a compressão úmida.

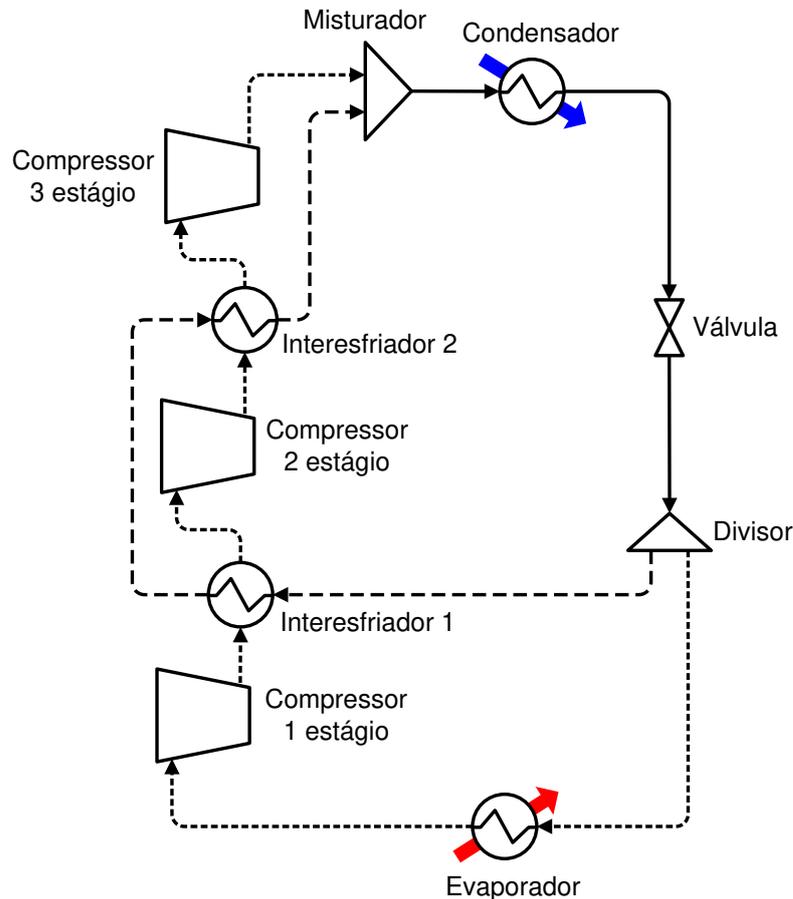


Figura 4.20: Compressão em três estágios com interesfriamento por integração interna com parte da vazão da descarga da válvula.

$$P_i = P_{evap}^{(n-i)/n} \cdot P_{cond}^{(i/n)} \quad (4.23)$$

De acordo com a Tabela 4.7, as potências de compressão específicas estão superestimadas nos três subciclos, especialmente no intermediário e inferior, que operam a temperaturas mais baixas. As temperaturas de descarga dos estágios de compressão são maiores do que as temperaturas das descargas das válvulas nos respectivos subciclos, o que é mandatório para que o uso do esquema da Figura 4.20 seja viável. Nos subciclos inferior e intermediário, outro indicativo dessa viabilidade é o fato de as temperaturas de descarga finais (i.e., do último estágio de compressão) serem mais altas em relação à temperatura do sorvedouro de calor no trocador TC1 (corrente [18], $T_{18} = -34,45$ °C). Para uma conclusão

mais definitiva, porém, deve-se determinar o potencial de economia da potência de compressão total, e não somente o da potência de compressão específica.

Tabela 4.7: Resultados da implementação de diferentes esquemas de compressão multiestágio interesfriada nos subciclos com os refrigerantes puros originais.

Subciclo superior / C ₃ H ₈ puro		Subciclo intermediário / C ₂ H ₆ puro		Subciclo inferior / CH ₄ puro	
3 estágios c/ interesfriamento P_i via Eq. (4.23)		3 estágios c/ interesfriamento P_i via Eq. (4.23)		2 estágios c/ interesfriamento	
RC_{est}	2,34	RC_{est}	2,56	RC_{1est}	1,50
$T_{des,VE3}$ (°C)	-34,45	$T_{des,VE2}$ (°C)	-87,07	RC_{2est}	4,00
$\Delta T_{suc,1-2est}$ (°C)	22,30	$\Delta T_{suc,1-2est}$ (°C)	19,83	$T_{des,VE1}$ (°C)	-122,0
$\Delta T_{suc,2-3est}$ (°C)	27,60	$\Delta T_{suc,2-3est}$ (°C)	24,92	$\Delta T_{suc,1-2est}$ (°C)	9,60
$T_{des,1est}$ (°C)	2,27	$T_{des,1est}$ (°C)	-37,72	$T_{des,1est}$ (°C)	-99,91
$T_{des,2est}$ (°C)	27,51	$T_{des,2est}$ (°C)	-14,32	$T_{des,2est}$ (°C)	-22,55
$T_{des,3est}$ (°C)	60,49	$T_{des,3est}$ (°C)	15,90	w_{1est} (kJ/kg)	35,88
w_{1est} (kJ/kg)	51,00	w_{1est} (kJ/kg)	68,10	w_{2est} (kJ/kg)	136,84
w_{2est} (kJ/kg)	52,75	w_{2est} (kJ/kg)	71,91	Σw_{est} (kJ/kg)	172,72
w_{3est} (kJ/kg)	52,10	w_{3est} (kJ/kg)	136,84		
Σw_{est} (kJ/kg)	155,85	Σw_{est} (kJ/kg)	213,35		
Único estágio		Único estágio		Único estágio	
RC	12,86	RC	16,82	RC	6,00
w_{Comp} (kJ/kg)	160,46	w_{Comp} (kJ/kg)	237,93	w_{Comp} (kJ/kg)	189,28
Δ (%)*	+2,87	Δ (%)*	+10,33	Δ (%)*	+8,75

*Diferença em relação à potência de compressão em único estágio: $\Delta = (1_{estágio} - \text{Multiestágio})/1_{estágio} \cdot 100 \%$

Aplicando o esquema da Figura 4.20 ao subciclo intermediário da Figura 3.9 (pág. 79), observa-se que a redução da potência específica em Comp2 é obtida à custa de um acréscimo na vazão de etano escoando através do trocador TC1 e válvula VE2. Consequentemente, aumenta-se a vazão de propano requerida para atender à carga térmica em TC1, aumentando também a potência de compressão total no subciclo superior. A depender das cargas térmicas nos interesfriadores do subciclo a etano, a maior vazão de propano resultante pode compensar a redução da potência de compressão específica no subciclo intermediário. Os efeitos associados ao subciclo inferior tendem a ser mais expressivos, visto que as interações se propagam por meio dos trocadores compartilhados TC2 e TC1, aumentando as vazões de etano e propano e, por conseguinte, as potências de compressão totais nos subciclos intermediário e superior.

De acordo com o esquema da Figura 4.20, os interesfriadores de cada subciclo são resfriados pela mesma corrente que provê refrigeração no respectivo evaporador. Admite-se que, do mesmo modo que nos evaporadores, a corrente que serve de sorvedouro evapora completamente ao final, após passar por todos os interesfriadores. Portanto, pode-se ter uma noção do aumento da vazão de refrigerante por meio da comparação entre as cargas térmicas no evaporador e interesfriadores do subciclo em questão. Desprezando o efeito do pós-resfriamento no misturador após o último estágio de compressão, uma avaliação rápida mostra que os aumentos da vazão, indicados pelas diferenças na Tabela 4.8, superam as reduções da potência de compressão específica nos subciclos afetados.

Tabela 4.8: Cargas térmicas no evaporador e interesfriadores dos subciclos com os refrigerantes puros originais.

	Subciclo superior / C₃H₈ puro	Subciclo intermediário / C₂H₆ puro	Subciclo inferior / CH₄ puro
\dot{Q}_{TC1} (10 ⁶ kJ/h)	5,351	\dot{Q}_{TC2} (10 ⁶ kJ/h)	2,481
\dot{Q}_{int1} (10 ⁶ kJ/h)	0,655	\dot{Q}_{int1} (10 ⁶ kJ/h)	0,417
\dot{Q}_{int2} (10 ⁶ kJ/h)	0,579	\dot{Q}_{int2} (10 ⁶ kJ/h)	0,438
$\Sigma\dot{Q}_{int}$ (10 ⁶ kJ/h)	1,234	$\Sigma\dot{Q}_{int}$ (10 ⁶ kJ/h)	0,855
Δ (%)*	23,06	Δ (%)*	34,46
			\dot{Q}_{TC3} (10 ⁶ kJ/h)
			0,789
			\dot{Q}_{int} (10 ⁶ kJ/h)
			0,153
			Δ (%)*
			19,37

$$*\Delta = (\dot{Q}_{TCn} - \Sigma\dot{Q}_{int}) / \dot{Q}_{TCn} \cdot 100 \%$$

Por exemplo, o uso da compressão em dois estágios com interesfriamento por integração interna no subciclo inferior implica um aumento de 19,4 % da vazão de metano através dos trocadores TC1 e TC2, o que provoca aumentos equivalentes das vazões de etano e propano e potências de compressão nos subciclos intermediário e superior. Logo, a principal vantagem do uso da compressão multiestágio “auto-interesfriada” por rejeição de calor direta pode ser operacional – já que compressores de único estágio dificilmente alcançam as elevadas razões de compressão exigidas – em vez de termodinâmica.

4.4.2 *Compressão em dois estágios com interesfriamento por injeção de vapor via tanque flash*

O esquema apresentado na Figura 4.21 também realiza o interesfriamento entre os estágios de compressão, porém pelo mecanismo de injeção de vapor via tanque *flash*. Trata-se de uma configuração que pode ser mais econômica e termodinamicamente

interessante em relação à da Figura 4.18, cujo interesfriamento se dá por rejeição direta de calor (KLEIN e NELLIS, 2012).

Na Figura 4.21, a corrente [17] é expandida na válvula de primeiro estágio (VE3) até uma pressão intermediária, resultando na corrente bifásica [17a]. O vapor e o líquido de [17a] são separados no separador Sep1 – o tanque *flash* –, fornecendo as correntes [17b] e [17c], respectivamente. Em seguida, a corrente [17b] segue para a válvula de segundo estágio (VE5) e o trocador TC1, de modo que somente parte da vazão total de refrigerante passa pelo primeiro estágio de compressão (Comp3). A corrente [17c], por sua vez, é misturada à descarga de Comp3 (corrente [16a]) no misturador Mist, produzindo o efeito de interesfriamento ($T_{16a} > T_{17b}$) por injeção de vapor antes do segundo estágio de compressão (Comp4). O ciclo é concluído após a corrente [16b] atravessar Comp4 e TC4, retornando ao estado [17].

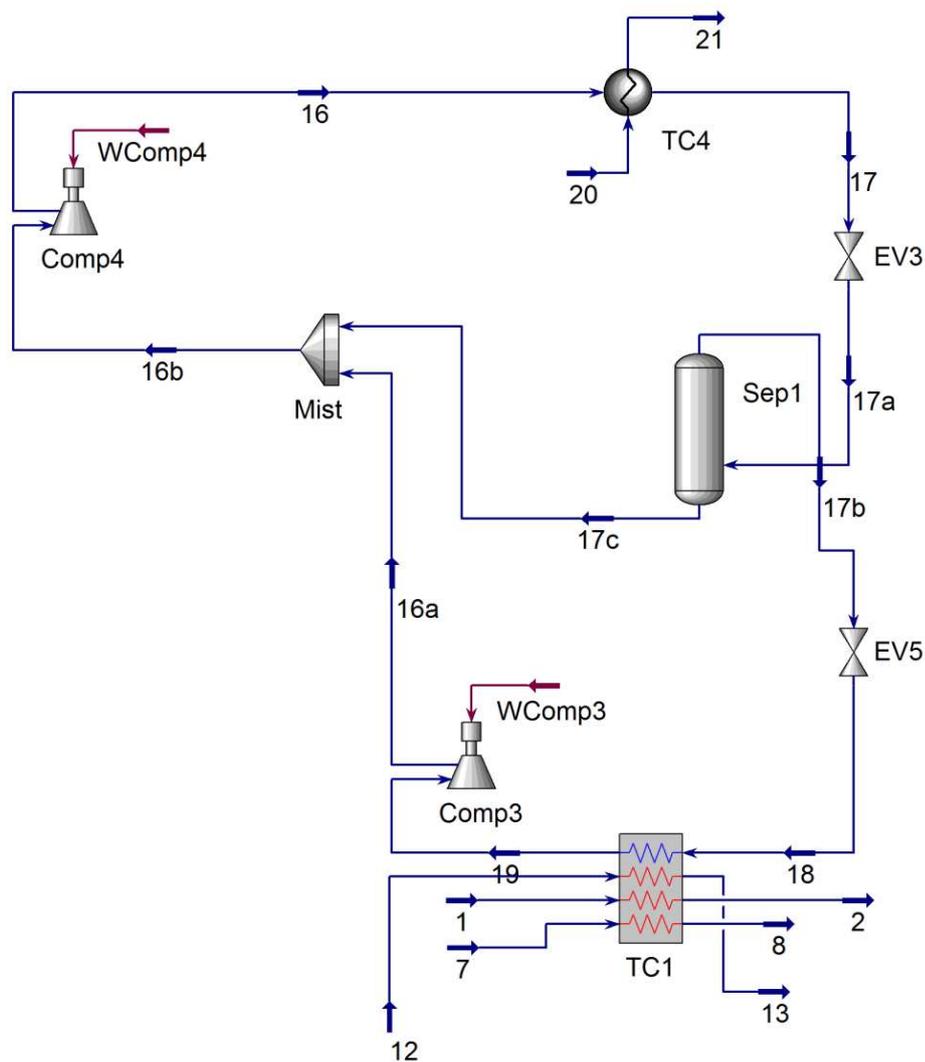


Figura 4.21: Compressão em dois estágios com injeção de vapor via tanque *flash* no subciclo superior.

As vantagens do uso do esquema da Figura 4.21 (configuração com injeção de vapor) no subciclo superior são avaliadas em função da razão de expansão na válvula VE3 (RE_{VE3}), definida conforme a Eq. (4.23). Em uma primeira análise, a Figura 4.22 apresenta a potência de compressão requerida total ($\dot{W}_{Comp3} + \dot{W}_{Comp4}$) para valores da RE_{VE3} de 0,30, 0,50 e 0,70. Uma vez que a mistura refrigerante considerada é a R290/R600, a faixa de composições completa é varrida sem violar os valores definidos para ΔT_{min} nos trocadores. Independentemente da RE_{VE3} , mínimos da potência total são constatados a 0,55/0,45 molar, a mesma fração já verificada para a configuração convencional do subciclo superior. Embora não seja mostrado, tal constatação também vale para as demais misturas refrigerantes estudadas.

$$RE_{VE3} = \frac{P_{17a}}{P_{17}} \quad (4.23)$$

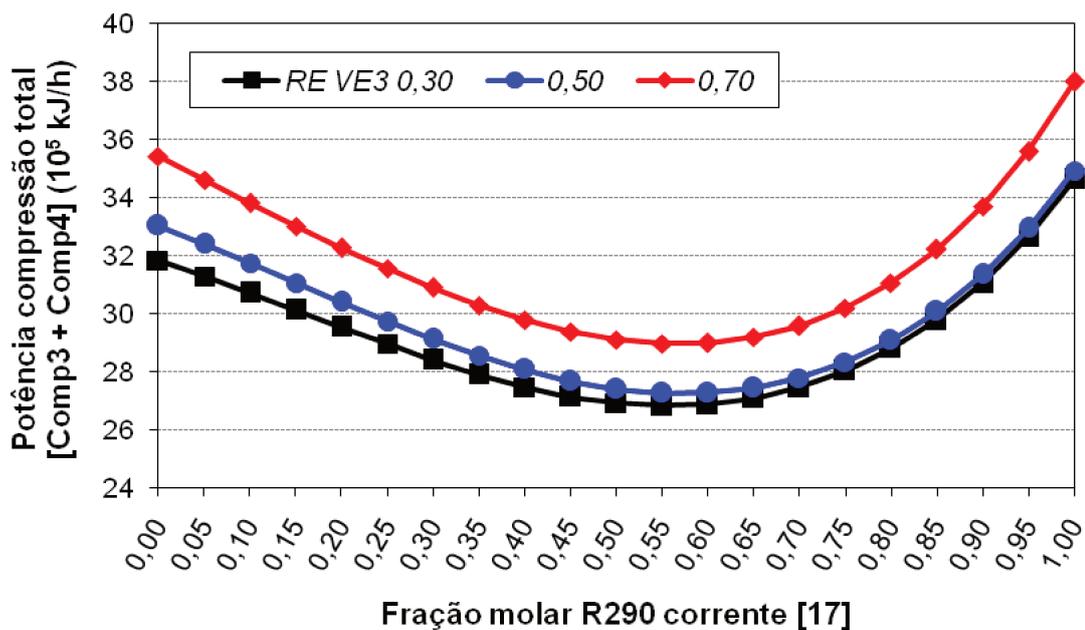


Figura 4.22: Potência de compressão em função da composição e RE_{VE3} – configuração com injeção de vapor via tanque *flash* no subciclo superior, mistura R290/R600.

A pressão intermediária que reduz a potência de compressão total a um mínimo foi determinada para as diversas misturas nas composições já estabelecidas como ótimas (vide item 4.3.1) e também para o R290 puro. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.9, demonstrando que os ganhos em relação à compressão em único estágio são significativos e superam em muito aqueles decorrentes do uso do esquema da Figura 4.18 (com interesfriamento por rejeição direta, ver Tabela 4.6). Os extremos da faixa de variação da

RE_{VE3} foram fixados em 0,10 e 0,90, de modo a satisfazer restrições de viabilidade quanto à P_{int} , e um passo de 0,05 foi adotado para análise de sensibilidade.

Considerando a mistura R290/R600 a 0,55/0,45 molar, os perfis típicos das potências de compressão individuais e total em função da RE_{VE3} são fornecidos na Figura 4.23. As tendências verificadas são similares para o R290 puro e outras misturas testadas. Ao longo do intervalo completo, \dot{W}_{Comp4} diminui em consequência do aumento da RE_{VE3} , e, simultaneamente, \dot{W}_{Comp3} aumenta. Para as misturas, em particular, observa-se que o mínimo do $\Sigma\dot{W}$ ocorre na RE_{VE3} em que as curvas do \dot{W}_{Comp3} e \dot{W}_{Comp4} se cruzam, o que é corroborado pela Tabela 4.9, na qual $\dot{W}_{Comp3} \cong \dot{W}_{Comp4}$. Na Figura 4.23, a taxa de diminuição do \dot{W}_{Comp4} é, inicialmente, mais expressiva em relação à taxa de aumento do \dot{W}_{Comp3} , o que provoca o decréscimo do $\Sigma\dot{W}$. Após a RE_{VE3} associada ao mínimo do $\Sigma\dot{W}$, a taxa de aumento do \dot{W}_{Comp3} passa a ser preponderante.

Comparando as Tabelas 4.6 e 4.9, nota-se que as reduções das potências de compressão são destacadamente maiores quando se usa o esquema da Figura 4.21. Além dos ganhos termodinâmicos mais pronunciados, o esquema com interesfriamento por injeção de vapor via tanque *flash* possui menos equipamentos do que o esquema com interesfriamento por rejeição direta de calor. Nesse sentido, um interesfriador e uma bomba estão presentes no esquema da Figura 4.18 (rejeição direta de calor) e não no da Figura 4.21, ao passo que somente uma válvula adicional existe no esquema da Figura 4.21.

Tabela 4.9: Resultados da implementação da compressão em dois estágios interesfriada por injeção de vapor via tanque *flash* no subciclo superior.

Refrigerante ↓	RE_{VE3}	P_{int} (kPa)	RC_{Comp3}	RC_{Comp4}	\dot{W}_{Comp3} (10^6 kJ/h)	\dot{W}_{Comp4} (10^6 kJ/h)	$\Sigma\dot{W}_{Comp}$ (10^6 kJ/h)	Δ (%)*
R290 puro	0,40	720,0	2,50	5,14	1,814	1,617	3,431	+26,26
R290/R600a (0,50/0,50)	0,35	367,8	2,86	4,88	1,498	1,502	3,000	+21,94
R290/R600 (0,55/0,45)	0,35	308,0	2,86	4,68	1,333	1,343	2,675	+18,51
R290/R601a (0,87/0,13)	0,40	403,9	2,50	3,56	1,100	1,109	2,206	+15,13
R290/R601 (0,90/0,10)	0,40	414,4	2,50	3,46	1,122	1,116	2,282	+14,57

*Diferença em relação à potência de compressão em único estágio: $\Delta = (1_{estágio} - 2_{estágios})/1_{estágio} \cdot 100 \%$

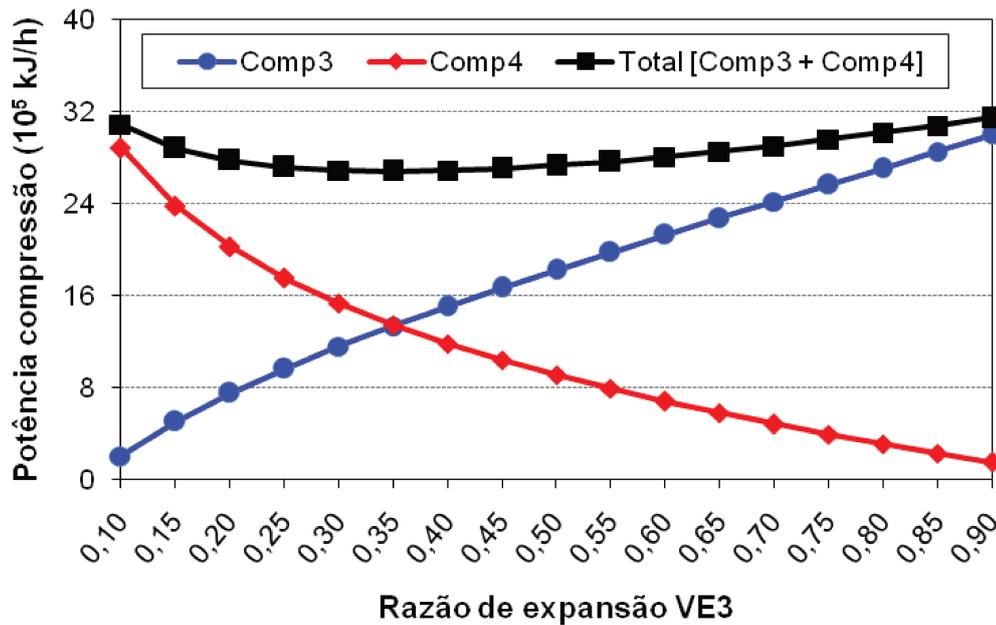


Figura 4.23: Potências de compressão em função da RE_{VE3} – configuração com injeção de vapor via tanque *flash* no subciclo superior, a mistura R290/R600 (0,55/0,45).

Novamente, é importante ressaltar uma das vantagens operacionais proporcionadas pelos esquemas com compressão multiestágio interesfriada: a distribuição da razão de compressão global entre os estágios. A razão de compressão por estágio é limitada e, em aplicações industriais, seu valor prático máximo geralmente está entre 4 e 5 (DEL NOGAL *et al.*, 2008). Portanto, principalmente no esquema com interesfriamento por injeção de vapor via tanque *flash*, essa vantagem operacional serve de incremento ao já expressivo ganho termodinâmico.

As Figuras 4.24 (a) e (b) apresentam os diagramas $P-h$ para as configurações convencional e com injeção de vapor, ambas operando com a mistura R290/R600 e considerando $RE_{VE3} = 0,35$ na segunda. As potências de compressão específicas em cada estágio são indicadas. Nota-se que, mesmo que sejam usados dois estágios de compressão, o emprego da injeção de vapor via tanque *flash* provoca uma ligeira diminuição da potência de compressão específica requerida ($w_{Comp3} + w_{Comp4}$ na Figura 4.24 [b]) em relação àquela na compressão em único estágio (w_{Comp3} na Figura 4.24 [a]). Além disso, dado que o primeiro estágio do esquema com injeção de vapor é percorrido por apenas uma parte da vazão de refrigerante total (a divisão é determinada pela razão de expansão na válvula VE3), a potência de compressão requerida total é ainda mais reduzida.

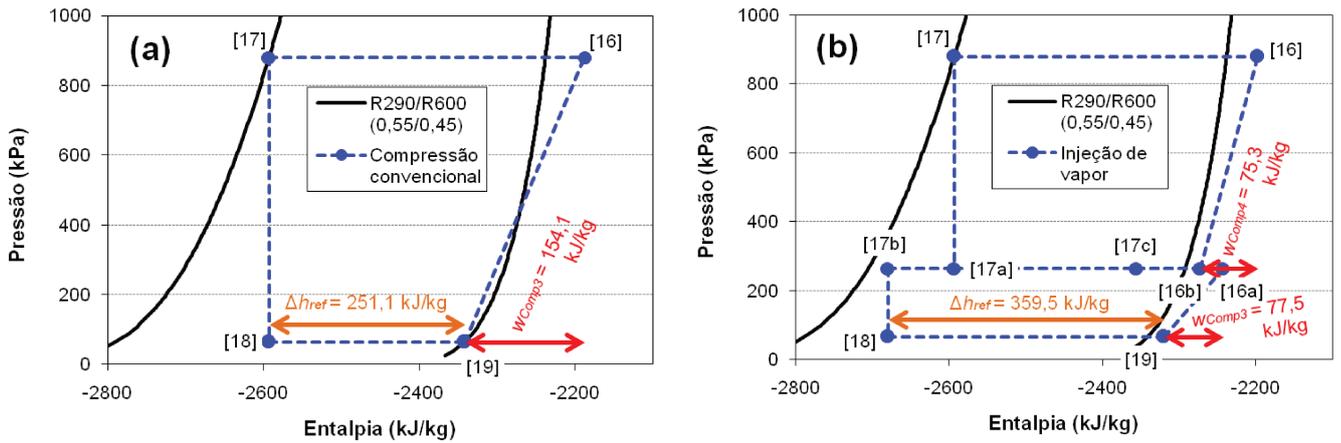


Figura 4.24: Diagramas $P-h$ do subciclo superior: (a) configuração convencional e (b) configuração com injeção de vapor via tanque *flash* – mistura R290/R600 (0,55/0,45).

A Figura 4.25 (a) mostra, em função da RE_{VE3} , as frações molares de propano nas correntes de líquido e vapor que deixam o tanque *flash* ([17b] e [17c], respectivamente). Observa-se que o comportamento da fração de propano no líquido é crescente. Assim, à medida que a RE_{VE3} aumenta, a corrente que segue para o evaporador se torna mais concentrada no componente mais volátil, i.e., o R290. Como consequência, obtêm-se menores capacidades de refrigeração específicas e maiores vazões da corrente através do trocador TC1, em concordância com a Figura 4.25 (b). Por outro lado, a fração de propano na corrente de vapor é pouco sensível à RE_{VE3} , o que também foi constatado por d’Angelo *et al.* (2016). Da mesma forma que para a potência de compressão na Figura 4.22, os perfis típicos das vazões de líquido e vapor oriundas do tanque *flash* são tais que a vazão total apresenta um mínimo, o qual é verificado próximo à RE_{VE3} em que também ocorre o mínimo da potência total.

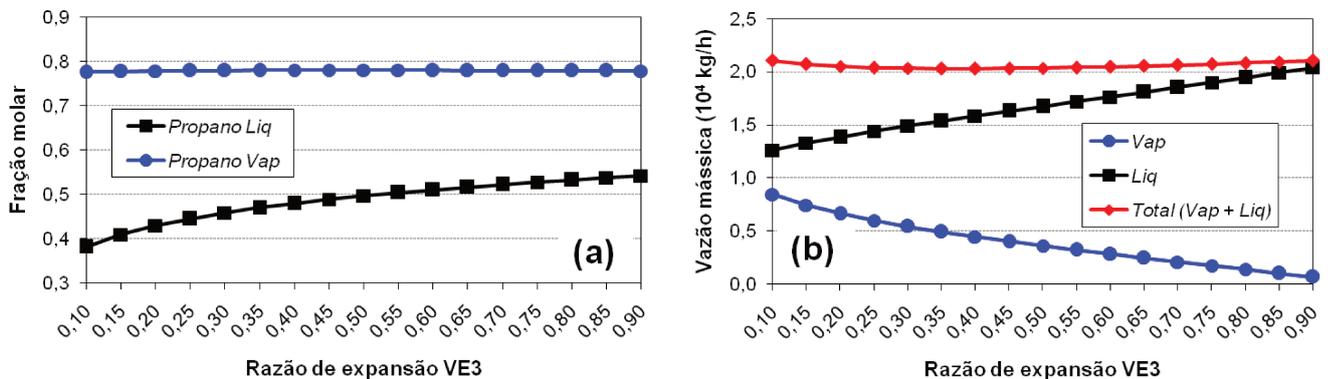


Figura 4.25: Frações molares de R290 e vazões mássicas das correntes de líquido e vapor deixando o tanque *flash* – configuração com injeção de vapor via tanque *flash* – mistura R290/R600 (0,55/0,45).

Ainda considerando a mistura R290/R600, as taxas de destruição de exergia por equipamento, taxas de destruição de exergia, perda de exergia e trabalho e as eficiências

exergética no subciclo superior são apresentadas nas Figuras 4.26 (a), (b) e (c) para as configurações convencional, interesfriada por rejeição direta de calor e com injeção de vapor. A diferença entre as potências de compressão consumidas nas três configurações são devidas às diferenças entre as taxas de exergia apresentadas nessas figuras. Para a configuração interesfriada por rejeição direta de calor, considerou-se uma temperatura de 32 °C da corrente de água de resfriamento deixando o interesfriador (trocador TC5, corrente [23] na Figura 4.18, T_{23}) e uma P_{int} de 584 kPa, calculada via Eq. (4.16). Já para a configuração interesfriada por injeção de vapor, estipulou-se $RE_{VE3} = 0,35$.

Em d'Angelo *et al.* (2016) e Araújo *et al.* (2016) – que investigaram os ciclos convencional e com injeção de vapor operando com a mistura R290/R600a –, a composição e a razão de expansão em VE3 ótimas foram estimadas, por análise de sensibilidade, em 40 %massa de R290 e 0,50. Por comparação com os resultados obtidos aqui, verifica-se que as composições obtidas são praticamente iguais, já que 50 %mol de R290 equivale a 43,14 %massa. A diferença pode ser atribuída ao passo adotado para percorrer o intervalo da composição. Quanto à razão de expansão em VE3, a diferença pode ser atribuída, também, ao passo adotado para análise de sensibilidade, o qual foi de 0,20 em d'Angelo *et al.* (2016) e Araújo *et al.* (2016). Em ambos os trabalhos, identificou-se o máximo do COP entre os valores de 0,30 e 0,50 da RE_{VE3} calculada de acordo com a Eq. (4.23).

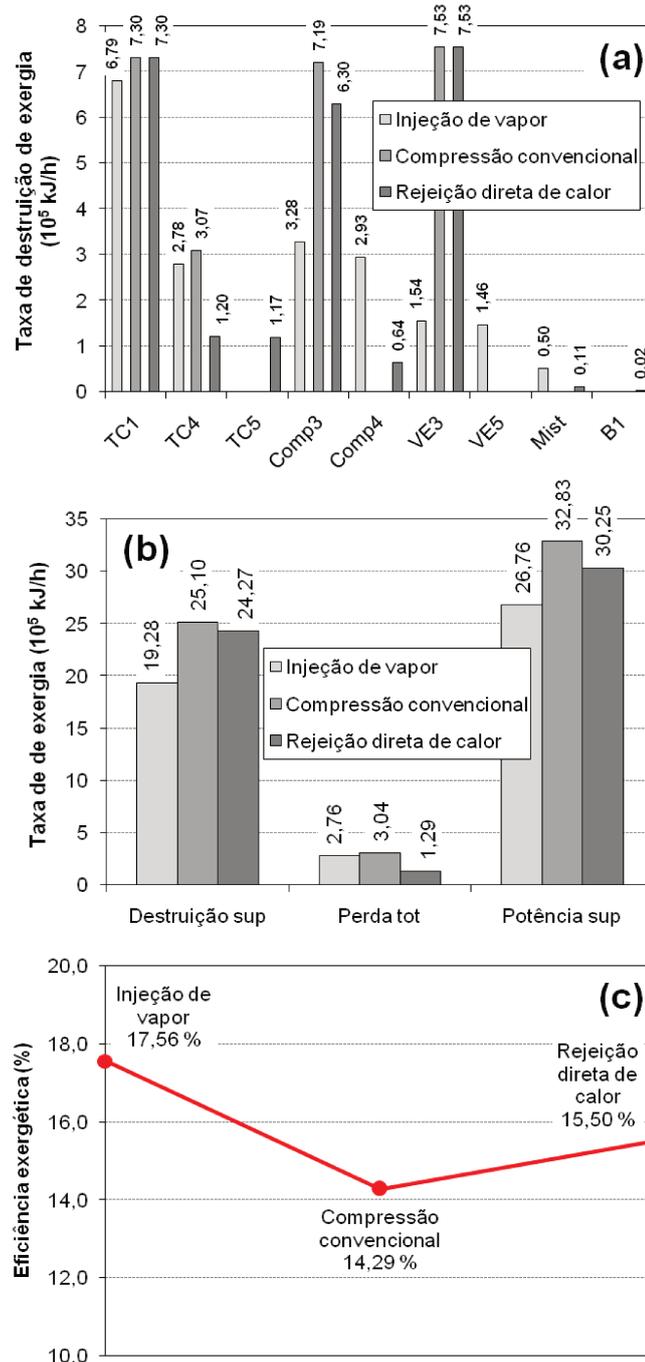


Figura 4.26: (a) Taxas de exergia destruída nos equipamentos do subciclo superior e (b) taxas de exergia destruída, exergia perdida total e trabalho, e (c) eficiências exergeticas – mistura R290/R600 (0,55/0,45).

4.5 Otimização da composição das misturas binárias

Até este ponto, as composições associadas ao mínimo do \dot{W}_{Comp3} foram determinadas por meio de análises de sensibilidade. Entretanto, é possível recorrer a um método de otimização a fim de identificar mais precisamente as composições ótimas. Para tanto, o problema de otimização pode ser posto de forma simples, conforme as Eqs. (4.24) e (4.25). A Eq. (4.24) é a função objetivo, i.e., a minimização do trabalho de compressão requerido no

compressor Comp3 em função das frações molares (via vazões molares), ao passo que a Eq. (4.25) contém as restrições relacionadas à qualidade do vapor na sucção de Comp3 e à diferença de temperatura mínima no trocador TC1.

$$\text{Função objetivo: } \text{Minimizar } \dot{W}_{\text{Comp3}} = \mathcal{F}(\dot{n}_1, \dot{n}_2) \quad (4.24)$$

$$\text{Sujeito a: } q_{\text{Vap},19} = 1,0 \quad (4.25)$$

$$\Delta T_{\text{min},\text{TC1}} = 10,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Por limitações dos *softwares* utilizados, não foi possível selecionar diretamente as frações molares (ou mássicas) dos componentes como variáveis independentes da otimização. Por conseguinte, para otimizar a composição, foi mandatório realizar adaptações no fluxograma de simulação do subciclo superior, vide Figura 4.27 (a), as quais são reunidas em um bloco *Subflowsheet* (“*FLOW-1*”), vide Figura 4.27 (b). Tais adaptações incluem blocos de reciclo, setar e operação unitária virtual (ferramentas *Recycle*, *Set* e *VirtualStream Unit Operation*, indicadas por “*R*”, “*S*” e “*VS*”, respectivamente), além de operações auxiliares de separação (bloco *Splitter*, X-100) e mistura (MIX-100).

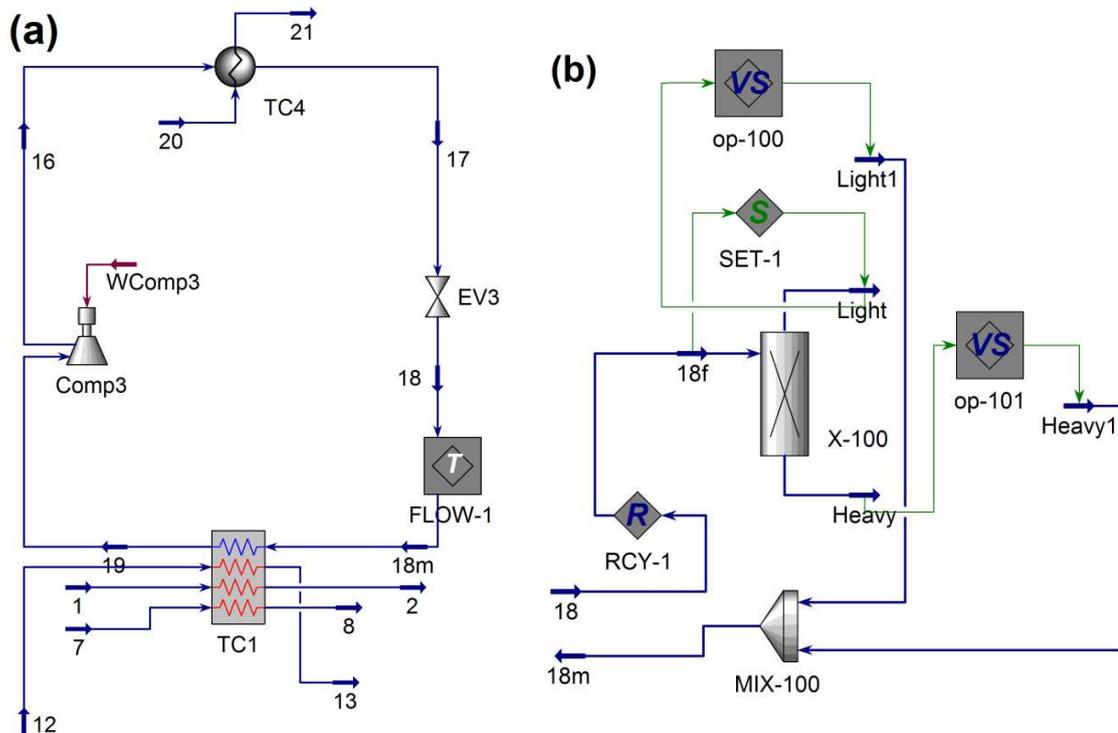


Figura 4.27: (a) Fluxograma de simulação do subciclo superior e (b) adaptações para viabilizar a otimização da composição do refrigerante binário (*Subflowsheet FLOW-1*).

Com as adaptações, os componentes da mistura são obtidos em suas formas puras nas correntes [Light1] e [Heavy1]. Dessa maneira, pelo fluxograma de simulação modificado da

Figura 4.27, as vazões dos hidrocarbonetos do refrigerante binário podem ser alteradas separadamente, podendo também ser usadas como variáveis independentes da otimização. Assim, as frações podem ser otimizadas indiretamente, por variação das vazões. Vale frisar que as adaptações são feitas visando somente essa finalidade, de modo que os resultados são considerados corretos quando há equivalência entre as correntes [18] e [18m], o que foi verificado sistematicamente em todas as rodadas de otimização.

Para o processo *PRICO* simulado em Hysys, Chen (2015) efetuou a otimização da composição do refrigerante multicomponente (5 alcanos + nitrogênio). O autor não revelou os blocos usados para permitir a inclusão das vazões como variáveis independentes da otimização; contudo, pode-se especular que as adaptações feitas no fluxograma de simulação são similares às da Figura 4.27, haja vista que as vazões dos componentes são variadas separadamente na ferramenta de otimização do próprio Hysys, denominada *Optimizer*.

As restrições da Eq. (4.25) asseguram que a entrada do compressor Comp3 é vapor superaquecido e que o $\Delta T_{min,TC1}$ é 10,0 °C. Sendo assim, evita-se a compressão úmida e garante-se que as comparações com casos anteriores sejam razoáveis, todas baseadas em um mesmo *pinch* de temperatura no trocador TC1. Em particular, a restrição do $\Delta T_{min,TC1}$ serve para fixar essa diferença mínima no extremo frio de TC1, entre as correntes [18m] e [8]. Em adição às restrições e função objetivo, deve-se definir as faixas das vazões molares de ambos os componentes (i.e., os intervalos de busca das variáveis independentes, \dot{n}_1 e \dot{n}_2), as quais foram todas fixadas em 100–500 kmol/h.

Também para garantir comparações razoáveis, a carga térmica e a composta quente de TC1 foram mantidas idênticas às dos casos anteriores do presente capítulo. Dessa maneira, para que seja possível variar as vazões dos componentes do refrigerante binário durante a otimização, foi necessário remover a especificação de vapor saturado na sucção de Comp3, o que tornou disponível um grau de liberdade. Cabe destacar que o grau de superaquecimento nessa corrente ($\Delta T_{sup,19}$) é particular da mistura de hidrocarbonetos usada. À parte isso, o $\Delta T_{sup,19}$ é uma variável relevante para diminuir a destruição de exergia no processo.

No trocador TC1, a existência do $\Delta T_{sup,19}$ contribui para diminuir a área entre as curvas compostas nas proximidades do terminal quente, onde as diferenças de temperatura são mais expressivas quando o refrigerante sai na condição de vapor saturado. Em outras palavras, o *matching* entre os perfis de temperatura é melhorado, o que implica a redução da irreversibilidade devida ao ΔT finito em TC1. A consequência da redução da irreversibilidade é a economia de potência de compressão em Comp3.

Inicialmente, testes foram realizados com o *Optimizer* do Hysys, porém sem sucesso. Dessa forma, optou-se por conectar o Hysys ao *software* Matlab R2017b, o qual disponibiliza uma ferramenta de otimização bastante completa, com diversos métodos de busca de máximos e mínimos (MATHWORKS, 2017). A interligação do Hysys ao Matlab foi realizada via ActiveX/COM, usando as sub-rotinas de Berglihn (2008), de modo que a simulação em Hysys pôde ser modificada por meio de comandos inseridos no Matlab. Vale ressaltar que, na tentativa de alterar diretamente as frações molares em vez das vazões, empregou-se a sub-rotina elaborada por Ghadrnan e Mehdizadeh (2011), que envolve a criação de uma macro em Hysys e sua execução a partir do Matlab. Contudo, o uso dessa sub-rotina foi descartado por resultar em erros de simulação frequentes.

Vários métodos de otimização disponíveis no Matlab foram avaliados para resolver o problema apresentado nas Eqs. (4.24) e (4.25). Para buscar o *mínimo global*, o uso do Algoritmo Genético é fortemente recomendado na literatura técnica (ALABDULKAREM *et al.*, 2011; MOKHATAB *et al.*, 2014). Entretanto, o problema em questão contém restrições não-lineares que tornam o procedimento de otimização via Algoritmo Genético muito oneroso em termos computacionais. Além disso, com frequência as rodadas de otimização com Algoritmo Genético foram interrompidas prematuramente, após um baixo número de gerações ter sido alcançado, devido à indisponibilidade de memória para efetuar os cálculos.

Dessa forma, foi necessário recorrer a métodos de busca de *ótimos locais*, os quais demandam menos esforço computacional mesmo na presença de restrições não-lineares. A desvantagem óbvia desses métodos é sua inabilidade para detectar o mínimo global, de maneira que o resultado da otimização depende, não raramente, das estimativas iniciais adotadas (MATHWORKS, 2017). Em vista dessas informações, os desempenhos de dois métodos de otimização foram examinados, a saber, o *fmincon* e o *Pattern Search*, ambos adequados à detecção de mínimos locais.

Em geral, o método *fmincon* exigiu um tempo de computação alto – muitas vezes o limite do número máximo de avaliações da função objetivo foi ultrapassado, resultando na parada precoce do procedimento de otimização – ou direcionou-se para um ponto final inviável. Por outro lado, o método *Pattern Search*, em geral, convergiu para um ponto viável após um tempo de processamento plenamente aceitável. Portanto, nas rodadas de otimização das configurações convencional e com injeção de vapor, optou-se por usar o método *Pattern Search*, também conhecido como busca direta (do inglês *Direct Search*) (MATHWORKS, 2017).

4.5.1 Configuração convencional

Para a configuração convencional do subciclo superior, a Tabela 4.10 apresenta os resultados para dois casos com a mistura refrigerante R290/R600a: na composição ótima determinada por análise de sensibilidade (ver Tabela 4.2) e na composição obtida via otimização pelo método *Pattern Search*. Comparando as duas situações, uma diferença de 16,4 % é verificada entre os trabalhos requeridos em Comp3. Tal diferença põe ênfase, sobretudo, na importância do $\Delta T_{sup,19}$ para a economia de potência de compressão, a qual resulta da maior compatibilidade entre as inclinações dos perfis de temperatura nas proximidades do extremo quente de TC1.

As Figuras 4.28 (a) e (b) mostram os valores da função objetivo e o número de avaliações dessa função ao longo das iterações. Observa-se que o mínimo do \dot{W}_{Comp3} é encontrado depois de um número relativamente baixo de iterações, mediante um número também relativamente baixo de avaliações da função objetivo. Por esses motivos, pode-se considerar que o esforço computacional exigido na otimização com o método *Pattern Search* é pequeno, e o tempo exigido para a execução de todas as iterações foi curto.

Tabela 4.10: Composições ótimas determinadas por análise de sensibilidade e por otimização pelo método *Pattern Search* – configuração convencional no subciclo superior com a mistura R290/R600a.

Mistura refrigerante: R290/R600a		
Parâmetro ↓	Análise de sensibilidade	Otimização pelo <i>Pattern Search</i>
Composição molar (condição do vapor na saída)	0,5000/0,5000 ($VSat, \Delta T_{sup,19} = 0,0 \text{ } ^\circ\text{C}$)	0,3467/0,6533 ($VSup, \Delta T_{sup,19} = 78,8 \text{ } ^\circ\text{C}$)
Perfis de temperatura em TC1		
\dot{W}_{Comp3} [10^5 kJ/h] {kW}	[38,37] {1065,83}	[32,09] {891,44}

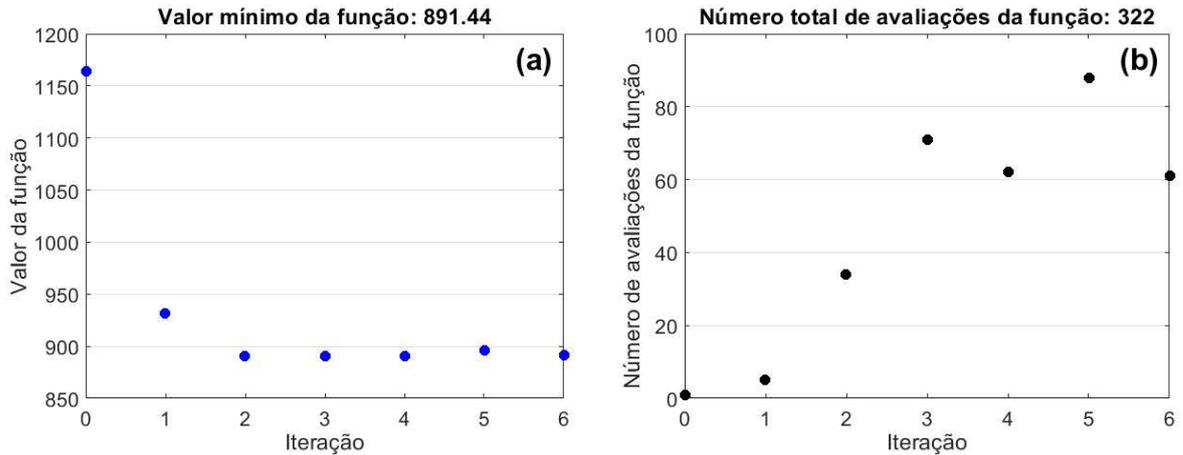
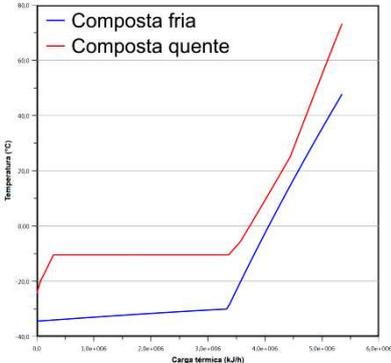
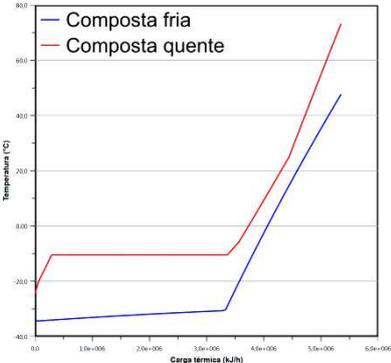


Figura 4.28: (a) Valor da função objetivo (kW) e (b) número de avaliações da função objetivo ao longo do procedimento de otimização – configuração convencional, mistura R290/R600a.

Para diferentes estimativas iniciais, por aplicação do método *Pattern Search*, constatou-se que mais de uma composição do refrigerante binário satisfaz às restrições e resulta em um mínimo do \dot{W}_{Comp3} . Dois casos assim são apresentados na Tabela 4.11 e diferem notadamente entre si e do caso da Tabela 4.2 pela composição. Todavia, as compostas frias em TC1 para os três casos obtidos por otimização via *Pattern Search* são semelhantes na forma. Em adição a isso, os valores de \dot{W}_{Comp3} são apenas ligeiramente distintos.

Tabela 4.11: Composições ótimas determinadas por otimização pelo método *Pattern Search* a partir de diferentes estimativas iniciais – configuração convencional no subciclo superior com a mistura R290/R600a.

Mistura refrigerante: R290/R600a		
Composição molar (condição do vapor na saída)	0,5213/0,4787 ($V_{Sup}, \Delta T_{sup,19} = 77,8 \text{ } ^\circ\text{C}$)	0,4222/0,5778 ($V_{Sup}, \Delta T_{sup,19} = 78,3 \text{ } ^\circ\text{C}$)
Perfis de temperatura em TC1		
\dot{W}_{Comp3} (10^5 kJ/h)	32,07	31,98

Provavelmente devido ao modo como o problema de otimização é colocado – sem fixar, de antemão, a condição de vapor saturado na saída de TC1 –, encontram-se múltiplas composições que implicam perdas termodinâmicas similares no subciclo superior. Isso é corroborado pela Figura 4.29, que mostra as taxas de destruição de exergia por equipamento e de perda de exergia total para as situações das Tabelas 4.10 e 4.11. Como tendência geral, tendo a composição determinada por análise de sensibilidade como referência, observa-se que, nos casos obtidos pelo *Pattern Search*, a perda de exergia total e a destruição de exergia na válvula VE3 aumentam, enquanto as demais irreversibilidades são reduzidas.

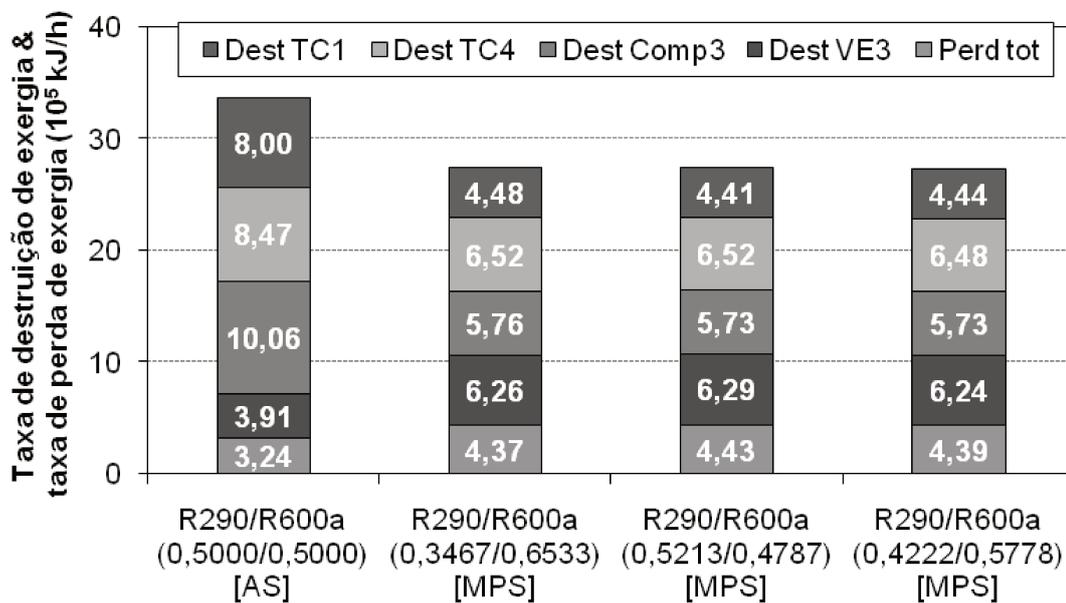
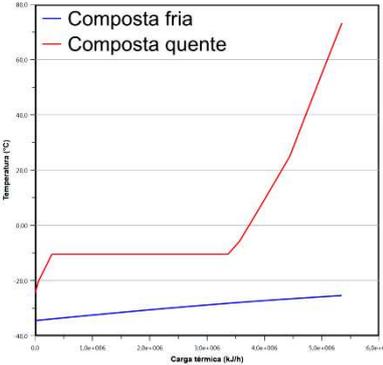
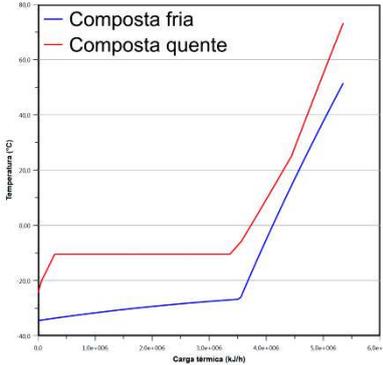


Figura 4.29: Taxas de destruição de exergia por equipamento e de perda de exergia total no subciclo superior nas situações de composição ótima determinadas por análise de sensibilidade [AS] e otimização com o método *Pattern Search* [MPS] – configuração convencional.

Os comentários referentes à mistura R290/R600a também se aplicam à mistura R290/R600, cujos resultados são fornecidos na Tabela 4.12, na qual se verifica uma diminuição de 11,7 % da potência requerida em Comp3. As demais composições determinadas por meio do procedimento de otimização com o método *Pattern Search* são omitidas, porém as diferenças entre os valores mínimos obtidos de \dot{W}_{Comp3} chegam somente a 1,7 %.

Tabela 4.12: Composições ótimas determinadas por análise de sensibilidade e por otimização pelo método *Pattern Search* – configuração convencional no subciclo superior com a mistura R290/R600.

Mistura refrigerante: R290/R600		
Parâmetro ↓	Análise de sensibilidade	Otimização pelo <i>Pattern Search</i>
Composição molar (condição do vapor na saída)	0,5500/0,4500 ($VSat, \Delta T_{sup,19} = 0,0 \text{ } ^\circ\text{C}$)	0,5468/0,4532 ($VSup, \Delta T_{sup,19} = 78,2 \text{ } ^\circ\text{C}$)
Perfis de temperatura em TC1		
\dot{W}_{Comp3} (10^5 kJ/h)	32,83	28,97
Exergia destruída (10^5 kJ/h)		
TC1	7,30	4,17
TC3	7,19	5,91
Comp3	7,53	5,14
VE3	3,07	4,98
Σ	25,09	20,20
Exergia perdida total (10^5 kJ/h)	3,04	4,08

4.5.2 Configuração com compressão em dois estágios com interesfriamento por injeção de vapor via tanque flash

Para a configuração com injeção de vapor, a forma original em que o problema de otimização é posto – Eqs. (4.24) e (4.25) – precisou ser alterada, resultando nas Eqs. (4.26) e (4.27). A função objetivo passou a ser a minimização da potência total consumida nos dois estágios de compressão. Além das vazões molares, a razão de expansão na válvula VE3 foi considerada como variável independente. Também foi adicionada uma restrição relacionada à condição do vapor na sucção do segundo estágio de compressão (Comp4).

$$\text{Função objetivo: Minimizar } (\dot{W}_{Comp3} + \dot{W}_{Comp4}) = \mathcal{F}(\dot{n}_1, \dot{n}_2, RE_{VE3}) \quad (4.26)$$

$$\text{Sujeito a: } q_{Vap,19} = 1,0 \quad (4.27)$$

$$q_{Vap,16b} = 1,0$$

$$\Delta T_{min,TC1} = 10,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Logo, considerando a nova forma do problema de otimização, a Tabela 4.13 apresenta os resultados para a mistura R290/R600a. A comparação entre as potências totais requeridas ($\Sigma \dot{W}_{Comp}$) revela uma diminuição de 8,8 %. Como tendência geral, tendo por referência o caso obtido por análise de sensibilidade, verificam-se aumentos das destruições de exergia em VE3 e Mist e da perda de exergia total, ao passo que as demais irreversibilidades são reduzidas.

As Figuras 4.30 (a) e (b) apresentam os valores da função objetivo e o número de avaliações dessa função ao longo do procedimento de otimização. Do mesmo modo que para a configuração convencional, o esforço computacional exigido pode ser considerado baixo. Em adição a isso, o tempo demandado para executar todas as iterações também foi significativamente baixo.

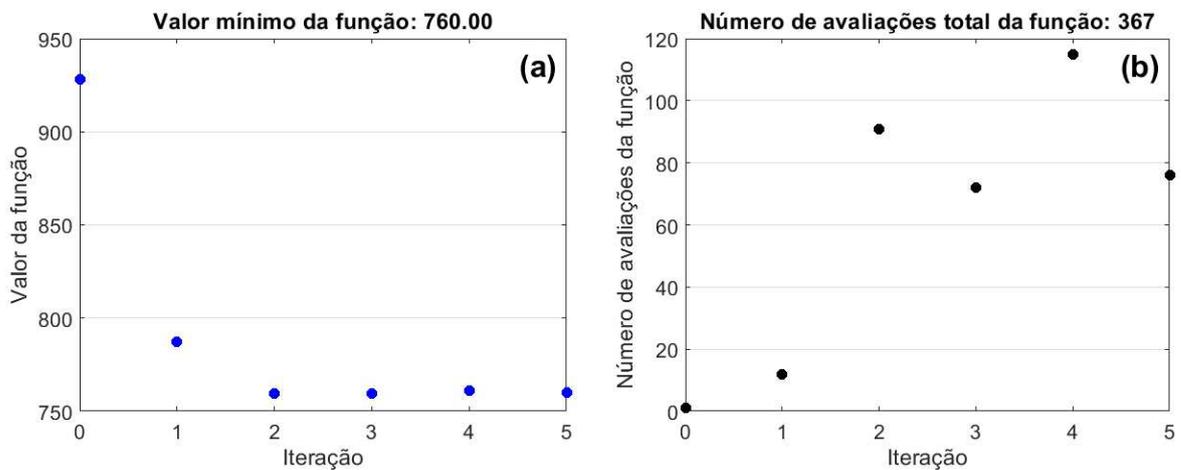
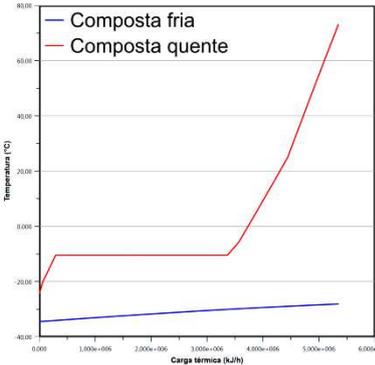
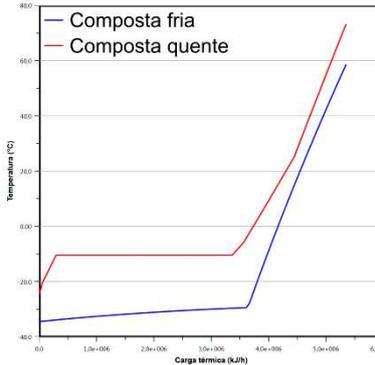


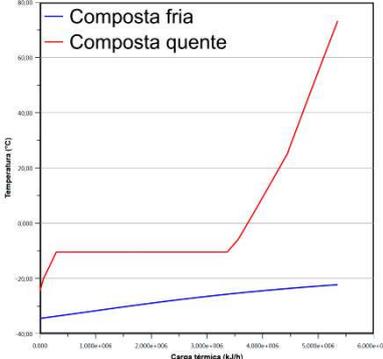
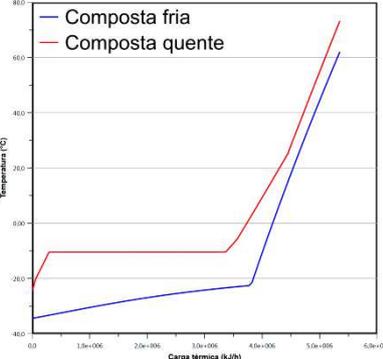
Figura 4.30: (a) Valor da função objetivo (kW) e (b) número de avaliações da função objetivo ao longo do procedimento de otimização – configuração com injeção de vapor, mistura R290/R600a.

Tabela 4.13: Composições ótimas determinadas por análise de sensibilidade e por otimização pelo método *Pattern Search* – configuração com injeção de vapor no subciclo superior com a mistura R290/R600a.

Parâmetro ↓	Análise de sensibilidade	Otimização pelo <i>Pattern Search</i>	
Composição molar (condição do vapor na saída)	0,5000/0,5000 ($VSat, \Delta T_{sup,19} = 0,0 \text{ } ^\circ\text{C}$)	0,3651/0,6349 ($VSup, \Delta T_{sup,19} = 88,0 \text{ } ^\circ\text{C}$)	
RE_{VE3} (P_{int} , kPa)	0,3500 (367,8)	0,3330 (311,9)	
Perfis de temperatura em TC1			
\dot{W}_{Comp3} (10^5 kJ/h)	14,98	13,85	
\dot{W}_{Comp4} (10^5 kJ/h)	15,02	13,51	
$\Sigma \dot{W}_{Comp}$ [10^5 kJ/h] {kW}	[30,00] {833,33}	[27,36] {760,00}	
Exergia destruída (10^5 kJ/h)	TC1	7,68	4,46
	TC4	3,49	5,38
	Comp3	3,74	2,67
	Comp4	3,30	2,49
	VE3	1,98	1,39
	VE5	1,87	1,24
	Mist	0,35	1,17
Σ	22,42	18,80	
Exergia perdida total (10^5 kJ/h)	2,89	3,87	

Para a mistura R290/R600, os resultados são fornecidos na Tabela 4.14. Do caso obtido por análise de sensibilidade para o caso obtido por otimização pelo método *Pattern Search*, observa-se uma diminuição de 6,8 % da potência de compressão total. Em relação às irreversibilidades, a tendência geral verificada previamente para a mistura R290/R600a (ver Tabela 4.13) também é verificada para a R290/R600.

Tabela 4.14: Composições ótimas determinadas por análise de sensibilidade e por otimização pelo método *Pattern Search* – configuração com injeção de vapor no subciclo superior com a mistura R290/R600.

Parâmetro ↓	Análise de sensibilidade	Otimização pelo <i>Pattern Search</i>	
Composição molar (condição do vapor na saída)	0,5500/0,4500 ($VSat, \Delta T_{sup,19} = 0,0 \text{ } ^\circ\text{C}$)	0,5289/0,4711 ($VSup, \Delta T_{sup,19} = 84,6 \text{ } ^\circ\text{C}$)	
RE_{VE3} ($P_{int}, \text{ kPa}$)	0,3500 (308,0)	0,3442 (295,3)	
Perfis de temperatura em TC1			
\dot{W}_{Comp3} (10^5 kJ/h)	13,33	12,64	
\dot{W}_{Comp4} (10^5 kJ/h)	13,43	12,29	
$\Sigma \dot{W}_{Comp}$ (10^5 kJ/h)	26,75	24,93	
Exergia destruída (10^5 kJ/h)	TC1	6,79	3,78
	TC4	2,78	4,87
	Comp3	3,28	2,42
	Comp4	2,93	2,24
	VE3	1,54	1,11
	VE5	1,46	1,02
	Mist	0,50	1,15
Σ	19,30	16,60	
Exergia perdida total (10^5 kJ/h)	2,76	3,64	

A partir de diferentes estimativas iniciais, diferentes composições que implicam o mínimo do $\Sigma \dot{W}_{Comp}$ são obtidas por otimização pelo método *Pattern Search*. A provável razão para isso é a mesma que para a configuração convencional: as múltiplas composições estão associadas a perdas termodinâmicas similares. No mais, do mesmo modo que para a

configuração convencional, os valores obtidos do $\Sigma \dot{W}_{Comp}$ não diferem significativamente entre as diferentes composições ótimas.

Finalmente, a Figura 4.31 apresenta as eficiências exergeticas dos ciclos convencionais e com injeção de vapor nas composições ótimas determinadas via análise de sensibilidade e otimização pelo *Pattern Search*. Em termos percentuais, as diferenças verificadas são equivalentes às reduções da potência de compressão demandada.

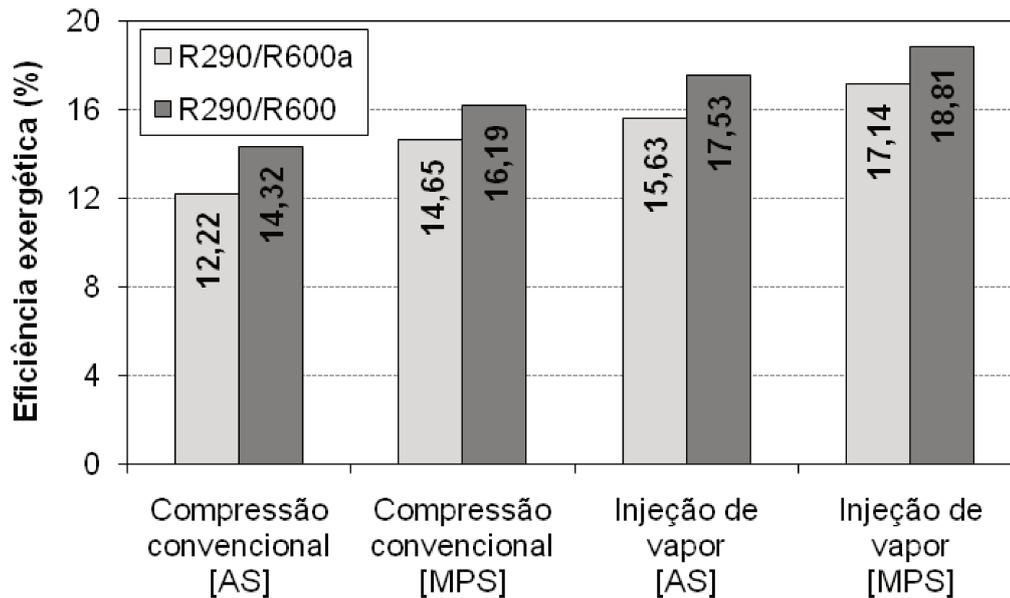


Figura 4.31: Eficiências exergeticas dos ciclos convencional e com injeção de vapor com R290/R600a e R290/R600 nos casos ótimos obtidos por análise de sensibilidade [AS] e pelo método *Pattern Search* [MPS].

4.6 Conclusões

No Capítulo 3, constatou-se que as irreversibilidades mais expressivas no ciclo cascata estão concentradas nos equipamentos do subciclo superior. Logo, no presente capítulo, oportunidades para reduzir as perdas termodinâmicas no subciclo superior foram exploradas, a saber, (1) uso de misturas refrigerantes e (2) uso de configurações alternativas de ciclo. Todas as análises foram efetuadas fixando as temperaturas (1) da entrada bifásica do evaporador e (2) do vapor saturado no condensador, ambas especificações do *caso A* de McLinden e Radermacher (1987), o que implica um ponto de máximo do *COP* em função da composição do refrigerante binário.

O emprego de pares de hidrocarbonetos contendo R290 provocou reduções pronunciadas da potência requerida no compressor Comp3, as quais resultaram de diminuições das irreversibilidades nos equipamentos do subciclo superior. Nas condições estipuladas, as composições que levam ao mínimo do \dot{W}_{Comp3} e máximo correspondente do

COP_{sup} foram identificadas. Misturas associadas a maiores *glides* de temperatura no condensador e evaporador proporcionaram os ganhos termodinâmicos mais expressivos. Tendo a situação com R290 puro como referência, reduções do \dot{W}_{Comp3} de 29,4, 41,7 e 42,6 % foram alcançadas com as misturas R290/R600 a 0,55/0,45 molar, R290/R601a a 0,87/0,13 molar e R290/R601 a 0,90/0,10 molar, respectivamente, todas zeotrópicas.

Em particular, para a mistura R290/R600a, que provoca uma diminuição de 17,5 % do \dot{W}_{Comp3} a 0,50/0,50 molar (equivalente a 0,43/0,57 mássica), descobriu-se que já existem os refrigerantes binários comerciais R436a e R436b, cujas composições são distintas em relação à detectada – R290/R600a a 0,56/0,44 e 0,52/0,48 mássica, respectivamente (ASHRAE, 2016). Contudo, tendo o mínimo do \dot{W}_{Comp3} com a mistura R290/R600a como referência, a análise de sensibilidade da fração molar do R290 demonstrou que a potência de compressão requerida em Comp3 varia de até 0,64 % entre 0,40 e 0,60 molar – faixa que abrange a composição do R436b (0,59/0,41 molar) e está um pouco abaixo da composição do R436a (0,63/0,37 molar). Nesse sentido, pode-se especular que o critério das propriedades de transporte seja o diferencial para estabelecer as composições dos refrigerantes comerciais.

Em vista dos valores estabelecidos para ΔT_{min} nos trocadores, não foi possível varrer a faixa completa de composições (0–100 %mol) para as misturas R290/R601a e R290/R601 sem violá-los. Exceto para esses dois pares e o R1270 puro, pressões de evaporação subatmosféricas foram verificadas, o que representa, do ponto de vista operacional, uma desvantagem importante relacionada às misturas R290/R600a e R290/R600 nas composições determinadas como ótimas, já que o risco de vazamento de ar para dentro do sistema se torna mais significativo. Nos casos com essas misturas, contudo, é possível aumentar a temperatura (por aumento da pressão) da descarga da válvula VE3 e, à custa de um ΔT_{min} maior no trocador TC1, evitar esse inconveniente.

Para simplificar as análises com as misturas a diferentes composições, as quedas de pressão e graus de superaquecimento e subresfriamento nos trocadores foram tomados como nulos (i.e., os subciclos foram considerados ideais sob esses aspectos). Na ausência dos efeitos dessas variáveis, as irreversibilidades no compressor Comp3 e válvula VE3 são, no caso com R290 puro, maiores do que aquelas nos trocadores TC1 e TC4. Embora fosse esperado que o uso de misturas zeotrópicas reduzisse principalmente as perdas termodinâmicas em TC1 e TC4 devido a uma melhor compatibilização entre os perfis de temperatura nesses equipamentos (i.e., o *matching* entre os *glides*), as diminuições mais evidentes foram verificadas em Comp3 e VE3. Pode-se afirmar que as causas desse resultado

são as reduções significativas das razões de compressão e expansão, obtidas quando se usam as misturas.

Uma das configurações alternativas implementadas no subciclo superior foi a compressão em dois estágios com interesfriamento por rejeição direta de calor. Com base nas premissas de gás ideal e c_p constante, expressões foram deduzidas para a pressão intermediária que resulta no mínimo da potência de compressão específica. Entretanto, ao avaliar o esquema interesfriado por rejeição direta de calor, verificou-se que as expressões obtidas fornecem pressões intermediárias que implicam prováveis desvantagens da perspectiva do custo. Ainda que se admita a ocorrência de condensação parcial das misturas refrigerantes até 80 %mol da fração de vapor no interesfriador, os decréscimos na potência de compressão exigida não excedem 5 % em relação à configuração convencional. Assim, a configuração com interesfriamento por rejeição direta de calor foi considerada pouco interessante sob as perspectivas termodinâmica e econômica.

Realizou-se uma avaliação do emprego da compressão interesfriada por rejeição direta de calor nos subciclos operando com os refrigerantes puros originais. As correntes de descarga das válvulas foram usadas para remover calor nos interesfriadores. Assumindo que as propriedades intensivas não variam em relação à configuração convencional e que a corrente que serve de sorvedouro evapora completamente após passar por todos os interesfriadores, as reduções das potências de compressão específicas foram menos significativas do que os aumentos das vazões (já que mais refrigerante é necessário para interesfriar). Portanto, os resultados preliminares indicaram que a vantagem do uso do esquema com compressão interesfriada por rejeição direta de calor é, provavelmente, operacional em vez de termodinâmica.

No subciclo superior, a outra configuração alternativa considerada foi a compressão em dois estágios com interesfriamento por injeção de vapor via tanque *flash*. Por meio do uso desse esquema, reduções pronunciadas da potência de compressão total foram alcançadas em relação à configuração convencional – de até 23,6 % no caso com R290 puro e 21,9 % no caso com R290/R600a equimolar. Uma das vantagens da configuração interesfriada por injeção de vapor é a de que ela possui menos equipamentos do que a configuração interesfriada por rejeição direta de calor. Adicionalmente, a distribuição da razão de compressão é tal que os limites práticos recomendados não foram excedidos nos estágios da configuração com injeção de vapor, o que constitui uma vantagem que se soma aos já expressivos ganhos termodinâmicos. Por todas essas razões, o esquema com interesfriamento por injeção de vapor via tanque *flash* – em comparação com o esquema com interesfriamento

por rejeição direta de calor – pode ser considerado mais atrativo sob os pontos de vista termodinâmico e econômico.

Finalmente, visando determinar as composições ótimas das misturas refrigerantes binárias de maneira mais precisa, um método de otimização (o *Pattern Search* ou busca direta) foi empregado para minimizar a potência de compressão exigida. Para esse propósito, a simulação em Hysys foi conectada ao Matlab a fim de usar a ferramenta de otimização disponível nesse último. As restrições consideradas foram as seguintes: (1) vapor superaquecido na sucção do compressor Comp3 (e também do Comp4 no ciclo com interesfriamento por injeção de vapor) e ΔT_{min} de 10 °C no trocador TC1. Adaptações foram realizadas no fluxograma de simulação para viabilizar a seleção das vazões molares dos componentes como variáveis independentes da otimização, haja vista que, por uma impossibilidade relacionada aos próprios *softwares*, não é possível selecionar as composições diretamente.

Para executar as rodadas de otimização, foi mandatório remover a especificação de vapor saturado na sucção do compressor Comp3, a qual havia sido adotada nas análises de sensibilidade anteriores. Desse modo, o *matching* entre os perfis de temperatura no trocador TC1 pôde ser melhorado, especialmente na região próxima ao extremo quente. Provavelmente por essa razão, para uma mesma mistura binária, múltiplas composições ótimas foram determinadas, as quais resultaram em destruições de exergia similares nos equipamentos e compostas frias com formas parecidas em TC1. Assim, para a configuração convencional, diminuições de 16,4 e 11,7 % da potência de compressão requerida foram obtidas com os pares R290/R600a e R290/R600 (tendo os ótimos determinados por análise de sensibilidade como referência), respectivamente. Para a configuração com injeção de vapor, as diminuições correspondentes foram menos expressivas, de 8,8 e 6,8 %. Todas as soluções ótimas podem ser consideradas aceitáveis de um ponto de vista de engenharia.

Referências

- ASPENTECH. 2017. *Aspen Process Manual*. Aspen Technology, Inc.
- ASHRAE. 2016. “ASHRAE Refrigerant Designations”. <<https://www.ashrae.org/technical-resources/standards-and-guidelines/ashrae-refrigerant-designations>> (Acesso em 16 fevereiro 2018).
- ALABDULKAREM, A.; MORTAZAVI, A.; HWANG, Y.; RADERMACHER, R. e RODGERS, P. 2011. “Optimization of Propane Pre-Cooled Mixed Refrigerant LNG Plant.” *Applied Thermal Engineering* 31(6–7): 1091–1098.
- ARAÚJO, H. V.; CARVALHO, S. M. R. e D’ANGELO, J. V. H. 2016. “Exergy Analysis of a Vapor Injection Refrigeration System with Flash Tank using Refrigerant Mixture

- R290/R600a.” In *6th International Conference on Modelling, Simulation and Identification ~MSI 2016~*. Campinas: 6th IASTED.
- AUSTBØ, B. 2015. “Use of Optimization in Evaluation and Design of Liquefaction Processes for Natural Gas.” Tese de doutorado, *Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology*.
- CHEN, G. “Unveil the Top Secret of Mixed Refrigerant Compositions used in the LNG Liquefaction Process.” <<http://showcase.guofuchen.com/2015/06/unveil-top-secret-of-mixed-refrigerant.html>> (Acesso em 16 fevereiro 2018).
- BERGLIHN, O. T. 2008. “Hysyslib toolbox – for using Matlab as an ActiveX/COM controller for Hysys.” <<http://www.pvv.org/~olafb/software/hysyslib/>>. (Acesso em 16 fevereiro 2018).
- D’ANGELO, J. V. H.; AUTE, V. e RADERMACHER, R. 2016. “Performance Evaluation of a Vapor Injection Refrigeration System Using Mixture Refrigerant R290/R600a.” *International Journal of Refrigeration* 65(1): 194–208.
- DEL NOGAL, F.; KIM, J-K.; PERRY, S. e and SMITH, R. 2008. “Optimal Design of Mixed Refrigerant Cycles.” *Industrial & Engineering Chemical Fundamentals* 47: 8724–8740.
- DOMANSKI, P. A.; MULROY, W. J. e DIDION, D. A. 1994. “Glide Matching with Binary and Ternary Zeotropic Refrigerant Mixtures – Part 2. A Computer Simulation.” *International Journal of Refrigeration* 17(4): 226–230.
- GHARDAN, M. e MEHDIZADEH, H. 2011. “Composition change in a stream of HYSYS from MATLAB.” <<https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/30551-composition-change-in-a-stream-of-hysys-from-matlab>>. (Acesso em 16 fevereiro 2018).
- KLEIN, S. e NELLIS, G. 2012. *Thermodynamics*. Cambridge University Press.
- LEE, I. e MOON, I. 2016. “Total Cost Optimization of Single Mixed Refrigerant Process Based on the Equipment Cost and Life Expectancy.” *Industrial & Engineering Chemical Research* 55(39): 10336–10343.
- MATHWORKS. 2017. *Global Optimization Toolbox User’s Guide*. MathWorks.
- MCLINDEN, M. O. e RADERMACHER, R. 1987. “Methods for Comparing the Performance of Pure and Mixed Refrigerants in the Vapour Compression Cycle.” *International Journal of Refrigeration* 10: 318–325.
- MOKHATAB, S.; MAK, J. Y.; VALAPPIL, J. V. e WOOD, D. A. 2014. *Handbook of Liquefied Natural Gas*. 1^a ed. Gulf Professional Publishing.
- RADERMACHER, R. e HWANG, Y. 2005. *Vapor Compression Heat Pumps with Refrigerant Mixtures*. CRC Press.
- RAJAPAKSHA, L. 2007. “Influence of Special Attributes of Zeotropic Refrigerant Mixtures on Design and Operation of Vapour Compression Refrigeration and Heat Pump Systems.” *Energy Conversion and Management* 48: 539–545.
- TAK, K.; LEE, I.; KWON, H.; KIM, J.; KO, D. e MOON, I. 2015. “Comparison of Multistage Compression Configurations for Single Mixed Refrigerant Processes.” *Industrial & Engineering Chemical Research* 54: 9992–10000.

VENKATARATHNAM, G.; MOKASHI, G. e MURTHY, S. S. 1996. “Occurrence of Pinch Points in Condensers and Evaporators for Zeotropic Refrigerant Mixtures.” *International Journal of Refrigeration* 19(6): 361–368.

WOUDSTRA, N. 2012. “Limitations and Challenges Based on Exergy Analysis.” Tese de doutorado, *Department of Process and Energy, Technical University of Delft*.

CAPÍTULO 5

LIQUEFAÇÃO DO GÁS NATURAL – CICLO *APCI C3MR*

5.1 Contextualização e justificativas recapituladas

Principalmente por questões de economia e segurança, o transporte do gás natural na forma liquefeita pode ser interessante em situações em que a distância que separa produtores e intermediários ou consumidores finais é grande. Entretanto, para obter o gás natural liquefeito (GNL) e a consequente redução de volume (de aproximadamente 600 vezes) que favorece seu transporte, um processo de liquefação deve ser empregado a fim de trazer o gás até cerca de -160 °C a partir, em geral, da temperatura ambiente ou superior. Em comparação ao GNP, além da vantagem relacionada ao transporte, de acordo com Mokhatab *et al.* (2014), o GNL: (1) não é inflamável ou explosivo e (2) apresenta facilidades de estocagem. Tais vantagens servem de incrementos ao preço geralmente atrativo e menor impacto ambiental do gás natural frente aos demais combustíveis fósseis.

Atualmente, diversos sistemas de liquefação do gás natural estão disponíveis comercialmente e sua classificação básica é dada na Figura 5.1. Entre esses sistemas, um dos mais comuns é o *APCI* – do inglês *Air Products and Chemicals Inc.*, nome da empresa que o desenvolveu e detém sua patente – *C3MR*. A nomenclatura é uma referência aos dois subciclos que o compõem, cujos fluidos de trabalho são o propano puro (*C3*) e um refrigerante misto (*MR*, do inglês *Mixed Refrigerant*). Nesse sentido, as quantidades de plantas de liquefação em operação em 2010, funcionando sob diferentes processos, são fornecidas na Tabela 5.1, evidenciando que a tecnologia *APCI C3MR* foi a prevalecente.

De fato, segundo Mokhatab *et al.* (2014), a tecnologia *APCI* tem dominado cerca de 75 % do mercado de plantas de GNL de elevada capacidade produtiva, denominadas plantas *base-load*, desde o fim dos anos 1970s. Dados similares são fornecido por Barclay e Denton (2005) e Tusiani e Sheared (2007), que mencionaram 77 e 80 %, respectivamente. Logo, justifica-se a análise do sistema *APCI* visando o aumento da eficiência da etapa de liquefação (presente em sistemas de distribuição e venda do gás natural, e boa candidata à implementação no Brasil), caracterizada por um alto consumo de potência nos compressores. Esse aumento de eficiência pode ser traduzido em reduções de custo significativas decorrentes, sobretudo, de decréscimos na energia elétrica demandada, os quais são devidos a menores perdas termodinâmicas.

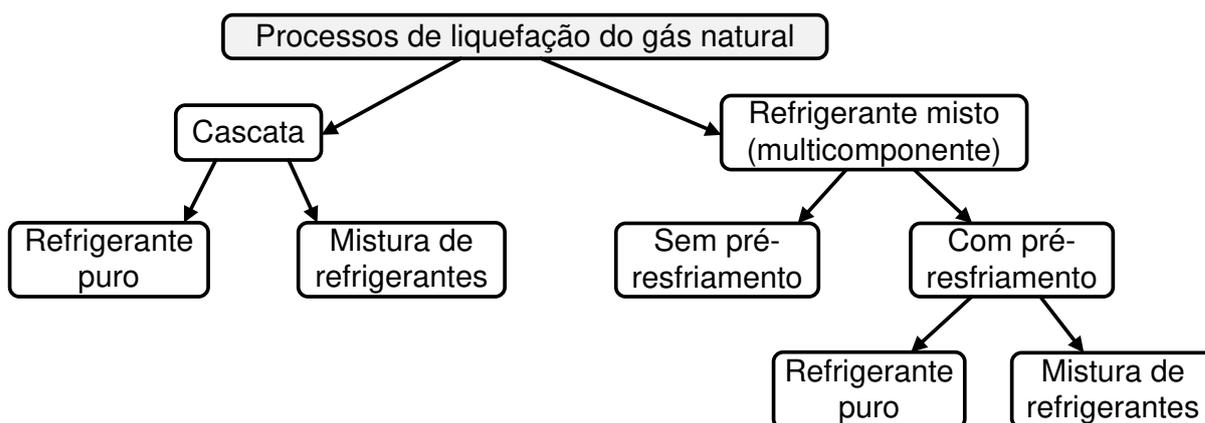


Figura 5.1: Classificação básica dos processos de liquefação do gás natural.

Fonte: adaptada de Majzoub (2012).

Tabela 5.1: Quantidades de plantas de GNL funcionando sob diferentes processos em 2010.

Processo	Empresa licenciadora	Quantidade de plantas	Fração de mercado (%)
C3MR	APCI	69	74,2
Cascata otimizada	Phillips	9	9,7
SMR	APCI	4	4,3
Cascata clássico	Phillips	1	1,1
MFC	Linde/Statoil	1	1,1
DMR	Shell	3	3,2
AP-X	APCI	6	6,5

Fonte: adaptada de Majzoub (2012).

Portanto, tendo em conta as informações acima e também as apresentadas na seção 3.1 – estas últimas mais abrangentes em relação ao gás natural, o GNL e seus prós e contras, iniciando na pág. 65 –, o presente capítulo contém um estudo de um sistema *APCI C3MR* de liquefação do gás natural, cuja complexidade é maior em comparação à do sistema em cascata avaliado no Capítulo 3. A metodologia de análise exérgica delineada no Capítulo 2 é empregada para estudar o sistema em condições de operação definidas para um caso base. O ciclo *APCI C3MR* é comparado ao ciclo cascata por meio de alguns parâmetros de desempenho. Adicionalmente, os métodos de Bejan *et al.* (1996) e Hinderink *et al.* (1996) são usados para computar as exergias específicas, sendo resultados examinados em seguida.

5.2 Objetivos

- Determinar as fontes e magnitudes das perdas termodinâmicas que ocorrem no sistema *APCI C3MR*, discutir meios para reduzi-las e computar métricas de desempenho. O método de Bejan *et al.* (1996) é usado inicialmente. Em seguida, aplica-se o método de Hinderink *et al.* (1996) e os resultados obtidos são confrontados com os do primeiro método.
- Comparar os ciclos *APCI C3MR* e cascata do ponto de vista termodinâmico.

Os objetivos do Capítulo 5 são sintetizados na Figura 5.2.

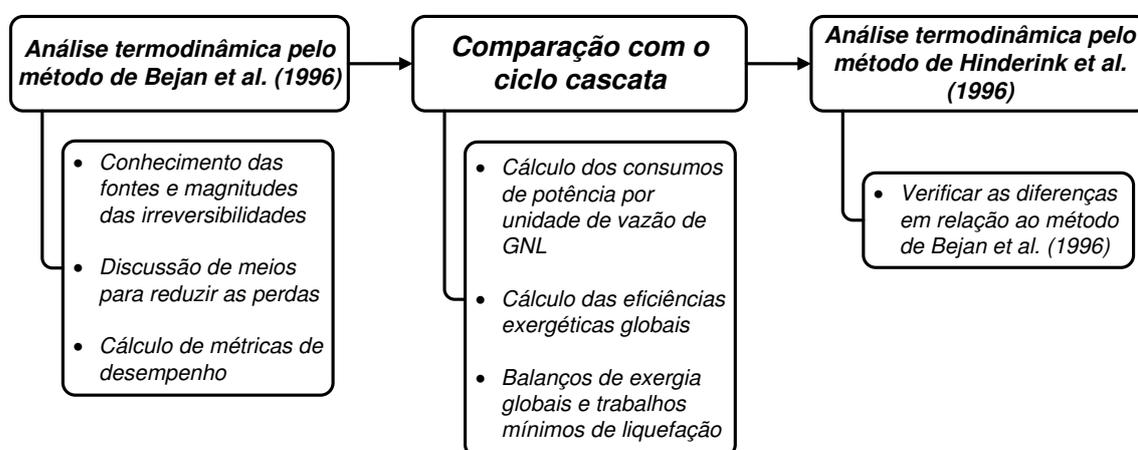


Figura 5.2: Resumo dos objetivos do Capítulo 5.

5.3 Descrição do ciclo *APCI C3MR*

O processo *APCI C3MR* industrial pode ser representado por meio do esquema da Figura 5.3. Outras etapas que não a liquefação propriamente dita também estão incluídas no processo completo, começando com o adoçamento (do inglês *sweetening*) do gás natural, quando diversas impurezas presentes na corrente de alimentação, especialmente água, H₂S, CO₂, O₂ e Hg, são removidas até níveis aceitáveis. Tal operação é realizada a fim de garantir: (1) a operação estável dos equipamentos posteriores (já que as impurezas podem provocar corrosão acelerada e outros efeitos indesejáveis) e (2) a composição requerida do GNL final (TUSIANI e SHEARED, 2007).

Posteriormente, o gás purificado passa por um pré-resfriador e uma câmara fria que o resfriam até -30 °C, resultando em uma corrente bifásica cujo condensado é enviado, após um separador que o isola, a uma etapa de fracionamento. O uso do separador ameniza o risco de congelamento dos aromáticos e hidrocarbonetos mais pesados no trocador de calor criogênico principal (TCCP) (TUSIANI e SHEARED, 2007). O fracionamento envolve diversas colunas

de destilação sequenciais, a saber, desetanizadora, despropanizadora, desbutanizadora, etc., as quais purificam um hidrocarboneto por vez. Os hidrocarbonetos mais leves separados no fracionamento, tais como etano, propano e butano, são reusados no *makeup* do refrigerante, reinjetados na corrente de alimentação, usados como combustível para a planta de GNL ou comercializados (TUSIANI e SHEARED, 2007).

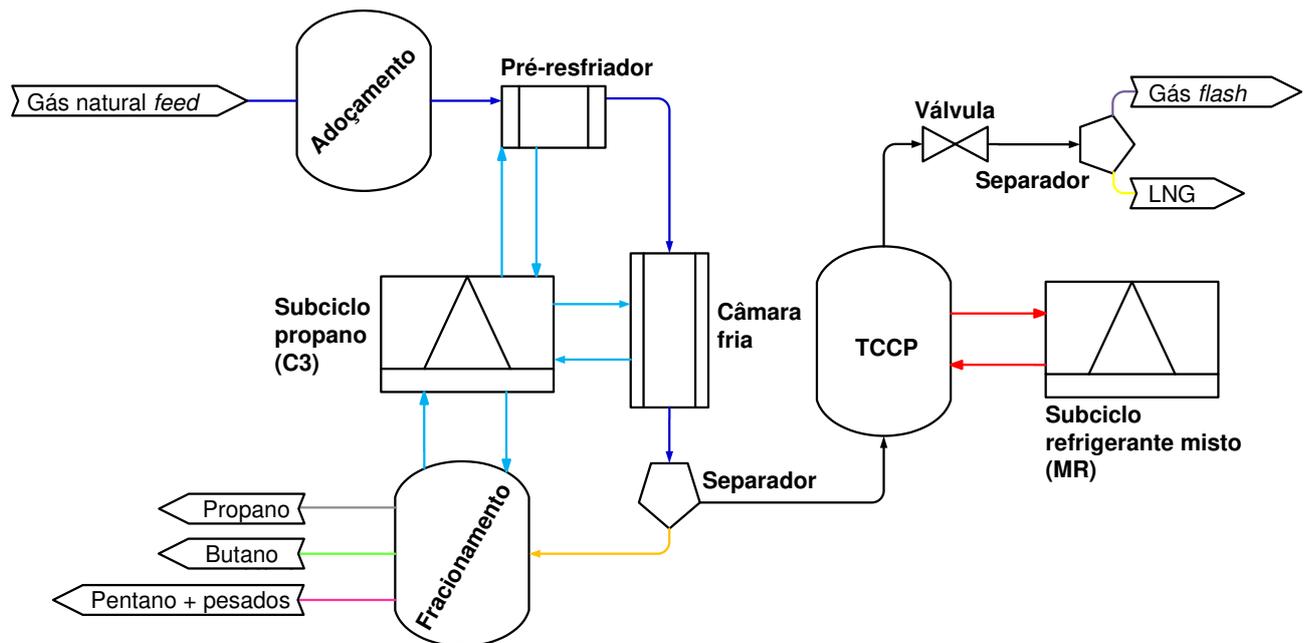


Figura 5.3: Representação esquemática do sistema *APCI C3MR* completo.

Fonte: adaptada de Mortazavi *et al.* (2014).

O subciclo a propano provê as cargas de refrigeração tanto na etapa de fracionamento (nos condensadores das colunas) quanto nas de resfriamento no pré-resfriador e câmara fria. Paralelamente, o vapor deixando o separador após a câmara fria, pobre em hidrocarbonetos pesados, é resfriado no TCCP, cujas correntes frias são geradas no subciclo a refrigerante misto. Em particular, o TCCP, também conhecido como coluna criogênica, é um trocador do mesmo modelo que o mostrado na Figura 3.5 (ver pág. 72). Trata-se de um *SWHE* (trocador de calor em espiral) que contém centenas de tubos de longo comprimento e pequeno diâmetro, os quais são espiralados em torno de um tubo central oco denominado *mandrel*. O casco externo dentro do qual banco de tubos como o da Figura 3.5 são colocados é mostrado na Figura 5.4. Mais detalhes sobre o *SWHE* podem ser encontrados em Linde (2016).

Considerando que o gás natural a ser processado apresenta impurezas em concentrações admissíveis, um fluxograma simplificado do processo *APCI C3MR* é mostrado na Figura 5.5, no qual as etapas de adoçamento, câmara fria e fracionamento estão ausentes.

Em comparação ao esquema da Figura 5.3 o fluxograma da Figura 5.5 apresenta uma característica importante do processo: o subciclo a propano puro, além de pré-resfriar o gás natural, também proporciona refrigeração ao subciclo a refrigerante misto (TUSIANI e SHEARED, 2007; JACOBSEN, 2007; HELGESTAD, 2009). Na ilustração, o pré-resfriamento do gás natural e o resfriamento do refrigerante misto são realizados a três níveis de pressão – *HP*, *MP* e *LP*, em referência a alta, média e baixa pressões –, em três evaporadores sequenciais. A liquefação do gás pré-resfriado é alcançada no TCCP, o qual é perpassado diversas vezes por correntes do refrigerante misto. Algumas dessas correntes evaporam sobre os bancos de tubos (após deixarem o TCCP, serem expandidas e retornarem), servindo de sorvedouro de calor; as demais, juntamente com as do gás natural, são resfriadas sem mudar de fase ou condensadas no interior dos tubos.



Figura 5.4: Casco externo do trocador de calor em espiral usado em plantas de GNL.

Fonte: Linde (2016).

Geralmente, o refrigerante misto empregado no sistema *APCI C3MR* é uma mistura de metano, etano, propano e nitrogênio, podendo conter também outros hidrocarbonetos. Sendo assim, usa-se uma mistura zeotrópica – cuja temperatura varia durante a mudança de fase –, o que implica melhores *matchings* dos perfis de temperatura ao longo do TCCP. Essa vantagem é citada por Tusiani e Shearer (2007), ressaltando que os custos extras resultantes, associados aos equipamentos (i.e., trocadores de maior área), têm sido justificados pelos ganhos energéticos. Outras vantagens destacadas por Tusiani e Shearer (2007) quanto ao sistema *APCI C3MR* são: (1) a tecnologia é comprovadamente estável, pois vem sendo usada há quase

30 anos sob alta eficiência, em condições de processo e ambientais diversas, e (2) a ausência de problemas operacionais e de *start-up* significativos em outros modelos de plantas de GNL.

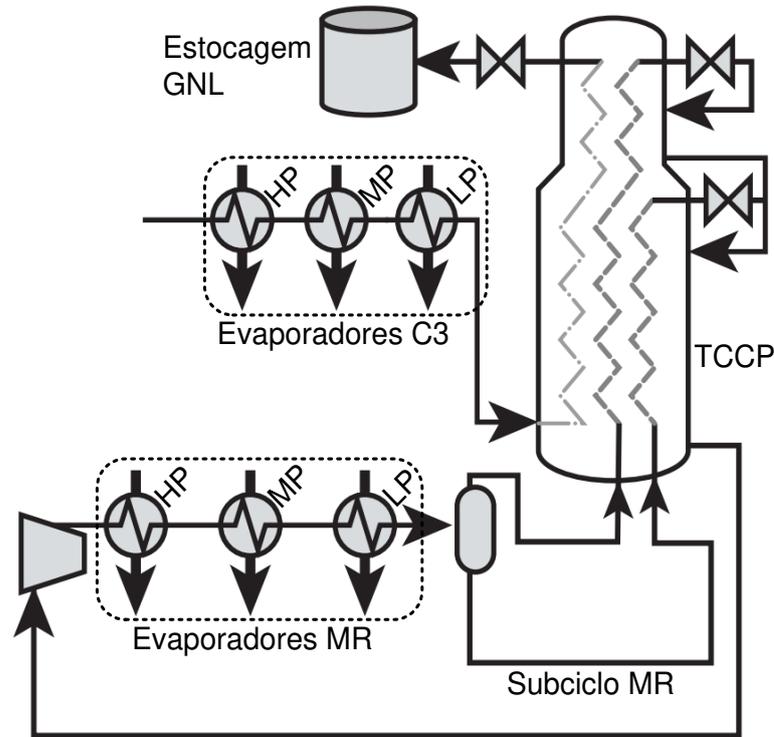


Figura 5.5: Fluxograma simplificado do processo de liquefação *APCI C3MR*.

Fonte: adaptada de Tusiani e Sheared (2007).

5.4 Definições para a simulação do ciclo *APCI C3MR*

O fluxograma de simulação do processo *APCI C3MR* é apresentado na Figura 5.6. Tal fluxograma é a versão completa do fluxograma simplificado da Figura 5.5, mostrando todos os equipamentos. O *software* usado para executar as simulações foi o ASPEN Hysys V8.6 (ASPENTECH, 2017). O pacote termodinâmico selecionado para o cálculo de propriedades foi a equação de estado PRSV (Peng-Robinson-Stryjek-Vera) (STRYJEK e VERA, 1986). Para os cálculos relacionados à exergia, empregou-se o Microsoft Excel e o VBA por meio do ASPEN Simulation Workbook (TREMBLEY e MANTRALA, 2014).

As simulações foram efetuadas em regime estacionário. Todos os dados termodinâmicos requeridos, incluindo os de interação binária entre os componentes, foram tomados idênticos aos do banco de dados do Hysys. Todos os equipamentos foram simulados como adiabáticos e por meio de modelos diretamente equivalentes, disponíveis na biblioteca do próprio Hysys, de modo que não foi necessário realizar adaptações. Assim, os dois trocadores de calor de múltiplas correntes, TC11 e TC12, representam bancos de tubos acomodados no interior de um único casco (TRUONG *et al.*, 2012), constituindo o TCCP

mostrado na Figura 5.5. À parte disso, vale enfatizar que as tolerâncias numéricas nos equipamentos foram fixadas em 10^{-4} a fim de assegurar o fechamento dos balanços de massa e energia e, por conseguinte, a coerência dos resultados.

As diferentes cores no fluxograma da Figura 5.6 indicam correntes com diferentes concentrações. Para facilitar a identificação, além das cores, as correntes foram rotuladas com *NG*, *MR*, *C3* e *W*, designando gás natural, refrigerante misto, propano puro e água, respectivamente.

O funcionamento do sistema pode ser descrito a partir da corrente *NG* atravessando três estágios de evaporação em série (*TC1*, *TC2* e *TC3*), cujas cargas térmicas são supridas por correntes de propano puro a pressões sequencialmente menores. Esse arranjo constitui a etapa de pré-resfriamento do gás natural. Em seguida, a corrente *NG-3* é liquefeita e subresfriada nos trocadores *TC11* e *TC12*, nos quais as demandas de frio são satisfeitas por correntes de refrigerante misto. Finalmente, a corrente *NG-5* deixando *TC12* é expandida na válvula *V9* até a pressão de estocagem, resultando em uma corrente bifásica (*NG-6*) cujas fases são separadas, no separador *Sep2*, em *GNL* (*NG-7-L*) e gás de *flash* (*NG-7-V*).

O subciclo a propano é iniciado com a corrente *C3-1*, que tem sua vazão dividida através de vários tês (*T1* a *T5*) para ser usada como sorvedouro de calor nos trocadores *TC1* a *TC6*. Antes de serem evaporadas nesses trocadores, as correntes divididas, inicialmente líquidas, são expandidas nas válvulas *V1* a *V6* até a região bifásica. Dessa forma, garante-se a evaporação do propano em três estágios de pressão no pré-resfriamento do gás natural (*TC1*, *TC2* e *TC3*) e no subciclo a refrigerante misto (*TC4*, *TC5* e *TC6*). Na sequência, nos misturadores *M1*, *M2* e *M3*, as correntes de propano a pressões idênticas são misturadas entre si e com as descargas dos compressores *Comp2* e *Comp3*, produzindo um efeito de interesfriamento entre os dois primeiros estágios de compressão, o que pode justificar a evaporação em três estágios. Fechando o subciclo a propano, *C3-18* é condensada em *TC10* ao rejeitar calor para uma corrente de água de resfriamento (*W-1* → *W-2*), resultando em *C3-1*.

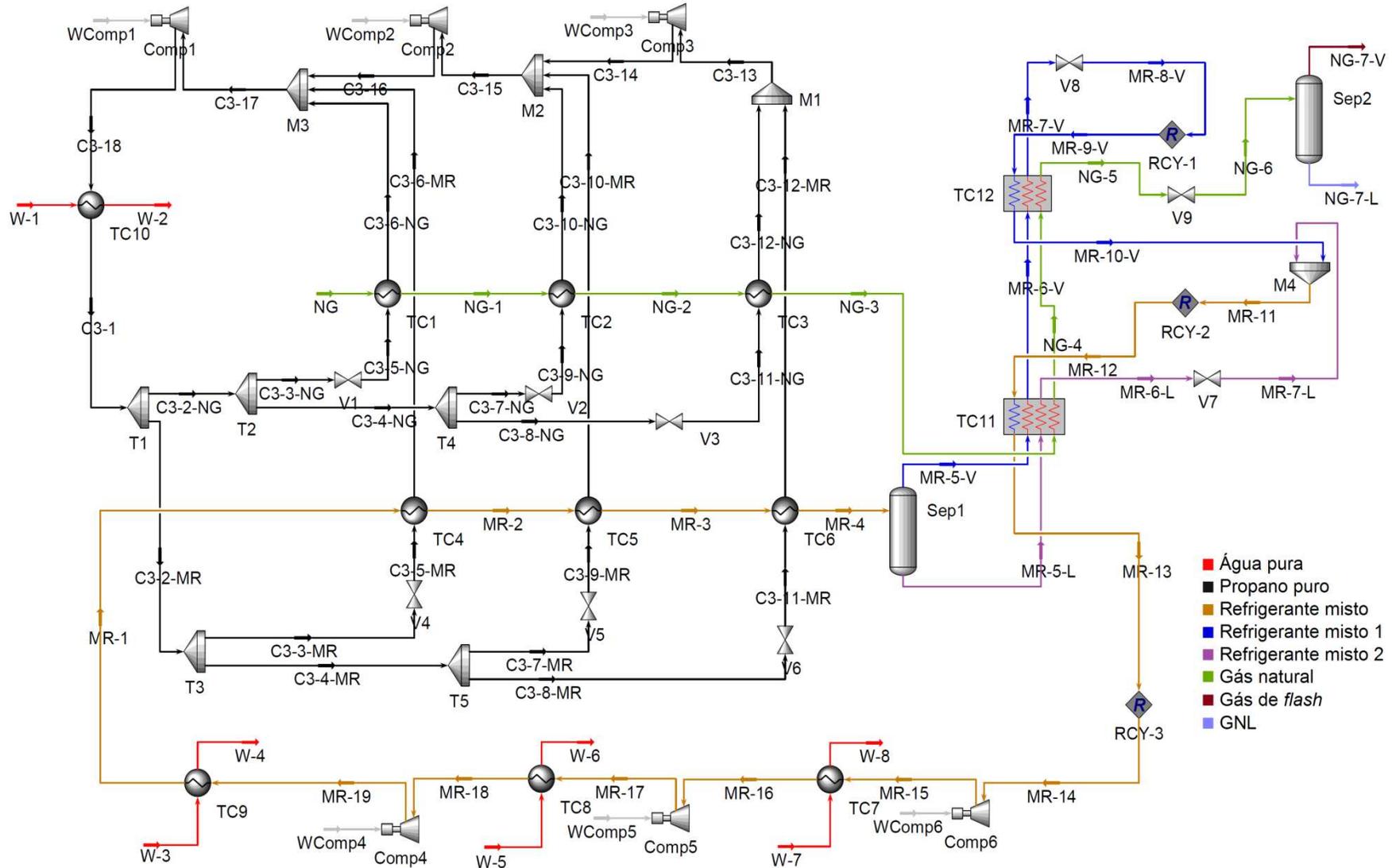


Figura 5.6: Fluxograma de simulação do sistema APCI C3MR no ASPEN Hysys.

No subciclo a refrigerante misto, a corrente MR-1 é resfriada até a condensação parcial nos trocadores TC4, TC5 e TC6, resultando em uma corrente bifásica (MR-4) cujas fases, que apresentam diferentes composições, são separadas em MR-5-V e MR-5-L no separador Sep1. Essas correntes são encaminhadas ao trocador TC11 para serem resfriadas juntamente com NG-3. As correntes MR-6-V e NG-4, que deixam TC11, são enviadas para TC12, onde são resfriadas adicionalmente. A refrigeração em TC12 é provida pela evaporação de MR-9-V, obtida por expansão da corrente MR-7-V, fornecendo MR-10-V. Esta última é misturada com MR-7-L (obtida por expansão de MR-6-L, vinda de TC11, em V7) no misturador M4, gerando a corrente MR-12, a qual é evaporada para produzir a refrigeração exigida no trocador TC11. Finalizando o subciclo a refrigerante misto, a corrente MR-14 é succionada pelo primeiro compressor de um sistema de três estágios (Comp6, Comp5 e Comp4) com interesfriadores a água (TC7, TC8 e TC9), retornando à corrente MR-1.

No caso base, os parâmetros de operação para alguns equipamentos são apresentados na Tabela 5.2. Nos trocadores do subciclo a propano (TC1 a TC6), não foi possível definir as diferenças de temperatura mínimas em 10 °C sem diminuir as pressões de descarga nas válvulas desse subciclo (V1 a V6) até vácuo profundo ($\ll 101,3$ kPa). Logo, as diferenças de temperatura nesses trocadores não foram mantidas em um valor fixo. A composição do refrigerante misto também é fornecida na Tabela 5.2. Adicionalmente, as quedas de pressão nas correntes ao longo de todos os trocadores foram assumidas como equivalentes a 5 % das respectivas pressões de entrada.

Tabela 5.2: Parâmetros de operação para alguns equipamentos e composição do refrigerante misto no caso base do sistema *APCI C3MR*.

Variável	Valor
$\eta_{isen,Comp1} \dots \eta_{isen,Comp6}$	75 %
$\Delta T_{min,TC7} \dots \Delta T_{min,TC12}$	10 °C
$\Delta P_{TC1} \dots \Delta P_{TC12}$	5 % P_{ent}
<i>Composição MR (%mol)</i>	
CH ₄	45,0
C ₂ H ₆	45,0
C ₃ H ₈	5,0
N ₂	5,0

A temperatura, pressão e composição da alimentação de gás natural ao ciclo *APCI C3MR* foram fixadas nos mesmos valores da Tabela 3.2 (pág. 80), i.e., 25 °C, 5500 kPa, e 90,7; 6,8; 1,3; 0,3; 0,7 e 0,2 (%mol) de CH₄, C₂H₆, C₃H₈, n-C₄H₁₀, N₂ e O₂. Contudo, a vazão da alimentação de gás natural foi fixada em 3600 kmol/h, em base molar, a fim de evitar cruzamentos de temperatura nos trocadores do subciclo a propano, tendo em vista as demais condições adotadas.

As condições de operação para algumas correntes do sistema *APCI C3MR* no caso base são apresentadas na Tabela 5.3. Nas correntes mudando de fase, tais condições foram selecionadas para aproximar os subciclos do sistema de ciclos de refrigeração reais, nos quais se observam graus de superaquecimento e subresfriamento, incluindo quedas de pressão, porém desprezando perdas de calor.

Tabela 5.3: Condições de operação para algumas correntes no caso base do sistema *APCI C3MR*.

Corrente	Variável	Valor	
C3-1	ΔT_{sub}	5 °C	
C3-6-NG	Grau superaquecimento (ΔT_{sup})	5 °C	
C3-6-MR			
C3-10-NG			
C3-10-MR			
C3-12-NG			
C3-12-MR			
MR-10-V MR-13			
C3-5-NG	Pressão (<i>P</i>)	474,0	
C3-5-MR		244,0	
C3-9-NG			
C3-9-MR		121,0	
C3-11-NG			
C3-11-MR		231,8	
C3-14			
C3-16			450,3
C3-18			1520,0
MR-15			1600,0
MR-17			3400,0
MR-19		6200,0	

As mesmas razões que motivaram a seleção das pressões no sistema em cascata (vide seção 3.4, pág. 78) são válidas para as pressões de descarga dos compressores e válvulas na Tabela 5.3. Em especial, as pressões das correntes entrando nos misturadores foram ajustadas para o mesmo valor visando evitar gradientes de pressão (e as perdas termodinâmicas associadas) nesses equipamentos, os quais são configurados para fornecer a corrente de saída na menor pressão entre as das correntes de entrada.

Na Figura 3.6, as correntes MR-9-V e MR-12 entram nos trocadores TC11 e TC12, respectivamente. Contudo, essas correntes são calculadas a partir das correntes MR-7-V e MR-6-L, as quais saem dos trocadores mencionados, caracterizando uma indeterminação para resolver esses equipamentos. Portanto, com a finalidade de viabilizar a convergência do fluxograma (considerando os subciclos fechados), dois blocos de reciclo (indicados por “R” na Figura 5.6 – ferramenta *Recycle* no Hysys) foram incluídos: um antes de MR-9-V e outro antes de MR-12. Com base na mesma justificativa, mais um bloco de reciclo foi colocado antes da corrente MR-14. Tais posições também foram escolhidas por Helgestad (2009), que simulou o mesmo fluxograma em UniSim (HONEYWELL, 2016). Informações adicionais sobre o funcionamento do bloco *Recycle* no Hysys são apresentadas em Kim e Yoon (2014).

Os perfis de temperatura ao longo dos trocadores TC11 e TC12, os quais constituem as duas seções do TCCP, são mostrados nas Figuras 5.7 (a) e (b). As quedas de pressão são computadas considerando que $dP/dh = \text{constante}$. Nos dois equipamentos, em razão do refrigerante ser uma mistura zeotrópica (i.e., cujos componentes têm pontos de ebulição significativamente diferentes) em vez de uma substância pura ou mistura azeotrópica, a curva composta fria acompanha mais de perto a composta quente, o que acarreta menores perdas termodinâmicas durante a transferência de calor, conforme já comentado. No caso de um refrigerante puro, vide Figuras 3.6 (a) e 3.8 (a) (págs. 75 e 76), a curva composta fria é uma reta aproximadamente horizontal, exceto pela queda de pressão e grau de subresfriamento no terminal quente, que a tornam inclinada.

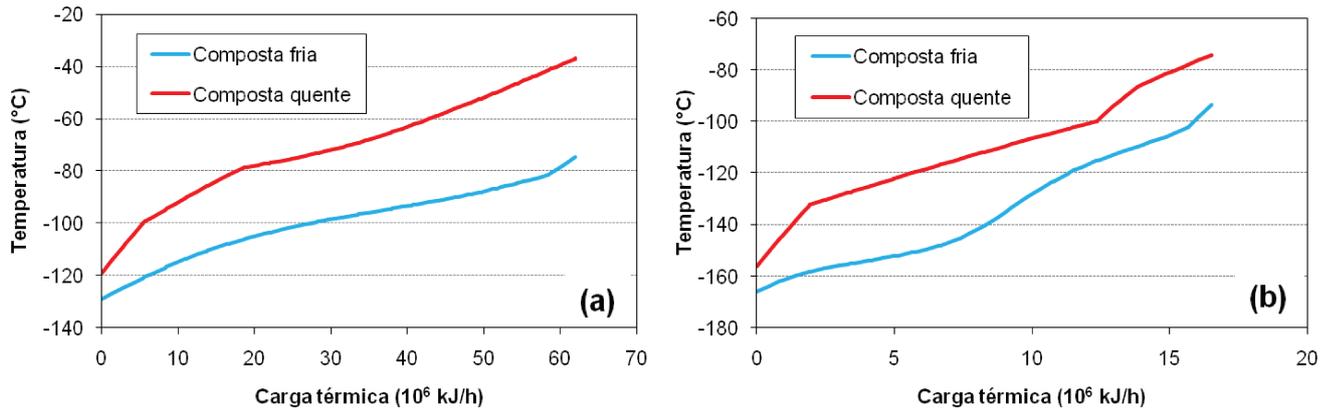


Figura 5.7: Perfis de temperatura ao longo dos trocadores (a) TC11 e (b) TC12.

5.5 Análise termodinâmica

5.5.1 Avaliação do caso base com cálculo da exergia específica pela metodologia de Bejan et al. (1996)

Nas condições do caso base estipulado, as variáveis de operação e propriedades termodinâmicas relevantes do sistema *APCI C3MR* são reunidas na Tabela 5.4. Em vista das tolerâncias definidas, os dados das correntes ligadas por meio dos blocos de reciclo podem ser considerados coerentes, apresentando diferenças numericamente aceitáveis. As cargas térmicas e potências de compressão em todos os trocadores e compressores são mostradas na Figura 5.8 (a), na qual se observa que TC10 (do subciclo a propano, no qual se rejeita calor para uma corrente externa de água de resfriamento) e Comp6 (do subciclo a refrigerante misto) são o trocador e o compressor associados às maiores transferências de energia. Os coeficientes de desempenho do subciclo a propano, subciclo a refrigerante misto e sistema global, definidos nas Eqs. (5.1) a (5.3), são mostrados na Figura 5.8 (b).

$$COP_{C3} = \frac{\dot{Q}_{TC1} + \dot{Q}_{TC2} + \dot{Q}_{TC3} + \dot{Q}_{TC4} + \dot{Q}_{TC5} + \dot{Q}_{TC6}}{\dot{W}_{Comp1} + \dot{W}_{Comp2} + \dot{W}_{Comp3}} \quad (5.1)$$

$$COP_{MR} = \frac{\dot{Q}_{MR-10-V \rightarrow MR-9-V} + \dot{Q}_{MR13 \rightarrow MR12}}{\dot{W}_{Comp4} + \dot{W}_{Comp5} + \dot{W}_{Comp6}} \quad (5.2)$$

$$COP_{global,APCI} = \frac{\left(\dot{Q}_{TC1} + \dot{Q}_{TC2} + \dot{Q}_{TC3} + \dot{Q}_{TC4} + \dot{Q}_{TC5} + \dot{Q}_{TC6} + \dot{Q}_{MR-10-V \rightarrow MR-9-V} + \dot{Q}_{MR13 \rightarrow MR12} \right)}{\dot{W}_{Comp1} + \dot{W}_{Comp2} + \dot{W}_{Comp3} + \dot{W}_{Comp4} + \dot{W}_{Comp5} + \dot{W}_{Comp6}} \quad (5.3)$$

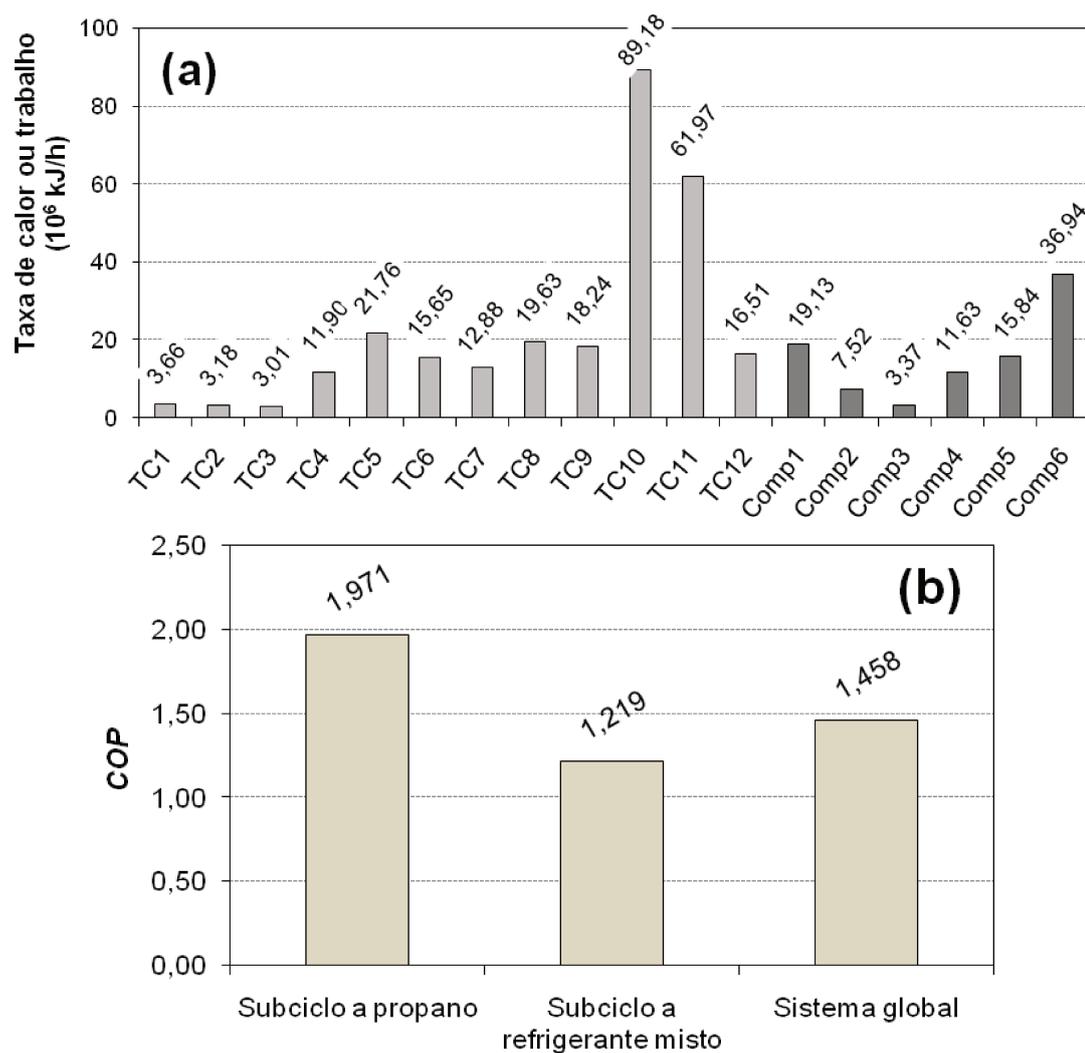


Figura 5.8: (a) Taxas de energia transferida nos trocadores de calor e compressores e (b) valores de *COP* dos subciclos e global do sistema de liquefação *APCI C3MR*.

Tabela 5.4: Variáveis de operação e propriedades termodinâmicas do sistema de liquefação *APCI C3MR*.

Subs-tância	Cor-rente	\dot{m} (kg/h)	T (°C)	P (kPa)	h (kJ/kg)	s [kJ/(kg · K)]	ex^{ter} (kJ/kg)	ex^{mec} (kJ/kg)	ex^{fis} (kJ/kg)	ex^{qui} (kJ/kg)	ex (kJ/kg)
Gás natural	NG		25,00	5500,00	-4351,65	8,566	0,00	9566,93	9566,93		901050,34
	NG-1		1,51	5225,00	-4409,48	8,385	45,12	9456,00	9501,13		900984,53
	NG-2		-18,57	4963,75	-4459,67	8,215	166,20	9510,56	9510,56		900993,96
	NG-3	63372,20 [3600,00 kmol/h]	-36,79	4715,56	-4507,19	8,039	361,84	9593,86	9593,86	891483,41	901077,27
	NG-4		-100,00	4479,76	-4952,67	5,831	4222,14	13341,15	13341,15		904824,56
	NG-5		-132,30	4239,91	-5070,53	5,084	6189,37	15186,44	15186,44		906669,85
	NG-6		-153,26	180,00	-5070,53	5,199	13164,70	14584,07	14584,07		906067,48
GNL	NG-7-V	9650,96	-153,26	180,00	-4704,73	8,923	3156,00	1420,37	4576,37	797124,38	801700,75
GF*	NG-7-L	53721,24	-153,26	180,00	-5136,24	4,530	1420,37	15030,50	16449,67	909770,53	926220,20
Propano	C3-1	232296,10	36,91	1444,00	-2686,73	2,164	30,86	5240,11	5270,96		2159270,96
	C3-2-NG	38301,51	36,91	1444,00	-2686,73	2,164	30,86	5240,11	5270,96		2159270,96
	C3-2-MR	193994,59	36,91	1444,00	-2686,73	2,164	30,86	5240,11	5270,96		2159270,96
	C3-3-NG	13033,39	36,91	1444,00	-2686,73	2,164	30,86	5240,11	5270,96		2159270,96
	C3-3-MR	42318,37	36,91	1444,00	-2686,73	2,164	30,86	5240,11	5270,96		2159270,96
	C3-4-NG	25268,12	36,91	1444,00	-2686,73	2,164	30,86	5240,11	5270,96		2159270,96
	C3-4-MR	151676,22	36,91	1444,00	-2686,73	2,164	30,86	5240,11	5270,96	2154000,00	2159270,96
	C3-5-NG	13033,39	-0,12	474,00	-2686,73	2,195	1199,24	3668,47	4867,71		2158867,71
	C3-5-MR	42318,37	-0,12	474,00	-2686,73	2,195	1199,24	3668,47	4867,71		2158867,71
	C3-6-NG	13033,39	3,22	450,30	-2405,55	3,233	63,18	3551,47	3614,65		2157614,65
	C3-6-MR	42318,37	3,22	450,30	-2405,55	3,233	63,18	3551,47	3614,65		2157614,65
	C3-7-NG	12394,32	36,91	1444,00	-2686,73	2,164	30,86	5240,11	5270,96		2159270,96
	C3-7-MR	84795,87	36,91	1444,00	-2686,73	2,164	30,86	5240,11	5270,96		2159270,96
	C3-8-NG	12873,80	36,91	1444,00	-2686,73	2,164	30,86	5240,11	5270,96		2159270,96

Tabela 5.4: Variáveis de operação e propriedades termodinâmicas do sistema de liquefação *APCI C3MR* – continuação.

Subs-tância	Cor-rente	\dot{m} (kg/h)	T (°C)	P (kPa)	h (kJ/kg)	s [kJ/(kg · K)]	ex^{ter} (kJ/kg)	ex^{mec} (kJ/kg)	ex^{fis} (kJ/kg)	ex^{qui} (kJ/kg)	ex (kJ/kg)	
Propano	C3-8-MR	66880,35	36,91	1444,00	-2686,73	2,164	30,86	5240,11	5270,96		2159270,96	
	C3-9-NG	12394,32	-20,04	244,00	-2686,73	2,234	2235,35	2119,59	4354,94		2158354,94	
	C3-9-MR	84795,87	-20,04	244,00	-2686,73	2,234	2235,35	2119,59	4354,94		2158354,94	
	C3-10-NG	12394,32	-16,45	231,80	-2430,14	3,256	226,69	1997,52	2224,22		2156224,22	
	C3-10-MR	84795,87	-16,45	231,80	-2430,14	3,256	226,69	1997,52	2224,22		2156224,22	
	C3-11-NG	12873,80	-37,94	121,00	-2686,73	2,287	3217,21	431,80	3649,02		2157649,02	
	C3-11-MR	66880,35	-37,94	121,00	-2686,73	2,287	3217,21	431,80	3649,02		2157649,02	
	C3-12-NG	12873,80	-34,14	114,95	-2452,78	3,291	461,39	307,14	768,53	2154000,00	2154768,53	
	C3-12-MR	66880,35	-34,14	114,95	-2452,78	3,291	461,39	307,14	768,53		2154768,53	
	C3-13	79754,15	-34,14	114,95	-2452,78	3,291	461,39	307,14	768,53		2154768,53	
	C3-14	79754,15	-4,12	231,80	-2410,55	3,331	110,65	1997,52	2108,17		2156108,17	
	C3-15	176944,34	-10,85	231,80	-2421,31	3,290	168,60	1997,52	2166,12		2156166,12	
	C3-16	176944,34	18,81	450,30	-2378,82	3,327	5,03	3551,47	3556,50		2157556,50	
	C3-17	232296,10	15,14	450,30	-2385,19	3,305	12,80	3551,47	3564,27		2157564,27	
	C3-18	232296,10	73,96	1520,00	-2302,83	3,365	1158,36	5246,61	6404,97		2160404,97	
	Refrigerante misto	MR-1		35,00	5890,00	-3239,96	6,437	11,04	9350,72	9361,76		1161871,75
		MR-2		4,64	5595,50	-3324,50	6,160	57,15	9260,94	9318,09		1161828,08
		MR-3		-17,84	5315,70	-3479,08	5,588	534,80	9169,26	9704,07		1162214,06
MR-4		140754,83	-36,87	5049,90	-3590,25	5,142	1158,42	9075,77	10234,19	1152509,99	1162744,18	
MR-11			-128,91	161,50	-3776,90	4,574	8670,06	1148,33	9818,40		1162328,39	
MR-12			-129,00	161,50	-3777,30	4,571	8679,31	1148,33	9827,64		1162337,63	
MR-13			-74,70	153,43	-3337,04	7,138	884,66	1022,16	1906,82		1154416,81	
MR-14			-74,70	153,43	-3337,04	7,138	884,66	1022,16	1906,82		1154416,81	

Tabela 5.4: Variáveis de operação e propriedades termodinâmicas do sistema de liquefação *APCI C3MR* – continuação.

Equipamento	Subs- rente	Cor-	\dot{m} (kg/h)	T (°C)	P (kPa)	h (kJ/kg)	s [kJ/(kg · K)]	ex^{ter} (kJ/kg)	ex^{mec} (kJ/kg)	ex^{fis} (kJ/kg)	ex^{qui} (kJ/kg)	ex (kJ/kg)
Refrigerante misto	MR-15			79,77	1600,00	-3074,62	7,333	227,33	6657,52	6884,84		1159394,83
	MR-16			35,00	1520,00	-3166,10	7,073	8,00	6540,19	6548,20		1159058,19
	MR-17		140754,83	98,44	3400,00	-3053,58	7,150	426,64	8302,84	8729,48	1152509,99	1161239,47
	MR-18			35,00	3230,00	-3193,03	6,754	8,83	8196,93	8205,77		1160715,76
	MR-19			87,59	6200,00	-3110,41	6,812	358,95	9438,52	9797,48		1162307,47
Refrigerante misto 1	MR-5-V			-36,87	5049,90	-3527,71	6,850	411,69	9340,36	9752,05		892074,43
	MR-6-V			-74,18	4797,40	-3776,45	5,712	2389,94	9230,37	11620,32		893942,70
	MR-7-V		29627,28	-155,93	4591,25	-4081,76	3,829	7775,20	9135,58	16910,77	882322,38	899233,15
	MR-8-V			-165,87	170,00	-4081,76	3,928	15023,41	1277,76	16301,17		898623,55
	MR-9-V			-165,93	170,00	-4082,06	3,925	15039,90	1277,76	16317,66		898640,04
	MR-10-V			-93,41	161,50	-3524,63	8,068	1172,11	1151,23	2323,33		884645,71
Refrigerante misto 2	MR-5-L			-36,87	5049,90	-3606,92	4,687	1229,22	8964,36	10193,57		1252154,98
	MR-6-L		111127,55	-118,99	4797,40	-3844,16	3,473	4506,85	8876,11	13382,95	1241961,41	1255344,37
	MR-7-L			-139,64	161,50	-3844,16	3,582	11402,95	1147,19	12550,14		1254511,55
Água	W-1		2025426,36	25,00	120,00	-15853,32	3,077	0,00	0,40	0,40		900,40
	W-2			35,90	114,00	-15809,29	3,222	14,05	0,37	14,42		914,42
	W-3		199854,99	25,00	120,00	-15853,32	3,077	0,00	0,40	0,40		900,40
	W-4			47,59	114,00	-15762,08	3,372	59,18	0,37	59,55	900,00	959,55
	W-5		215042,49	25,00	120,00	-15853,32	3,077	0,00	0,40	0,40		900,40
	W-6			47,59	114,00	-15762,05	3,372	59,22	0,37	59,59		959,59
	W-7		115465,57	25,00	120,00	-15853,32	3,077	0,00	0,40	0,40		900,40
	W-8			52,60	114,00	-15741,81	3,435	87,52	0,37	87,89		987,89

**GF* = Gás de *flash*. Os dados destacados em cinza se referem às especificações.

Também nas condições do caso base, os diagramas $T-s$ e $P-h$ dos subciclos a propano e a refrigerante misto são fornecidos nas Figuras 5.9 (a) a (d). No subciclo a propano, observa-se que as descargas de todas as válvulas (V1 a V6) são bifásicas. Além disso, as saídas dos evaporadores (TC1 a TC6) e do condensador (TC10) são correntes de vapor superaquecido e líquido subresfriado. Nos diagramas, as diferentes formas de compressão com interesfriamento nos subciclos são ilustradas. Diferentemente do subciclo a propano, no qual o interesfriamento é obtido por mistura direta das descargas com correntes a temperaturas mais baixas, o interesfriamento no subciclo a refrigerante misto ocorre por rejeição direta de calor para correntes externas de utilidade fria.

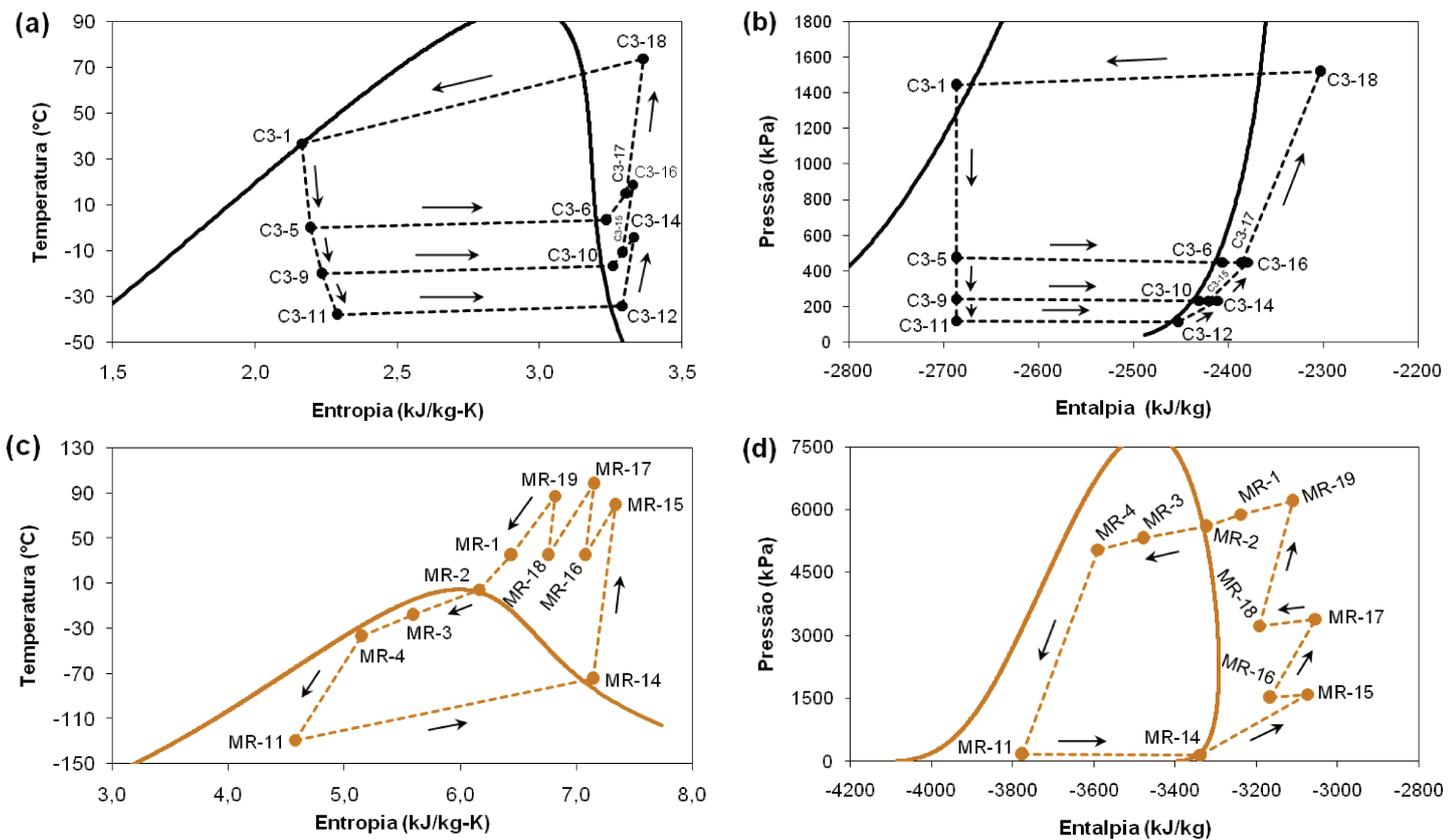


Figura 5.9: Diagramas $T-s$ e $P-h$ dos subciclos a propano (a, b) e refrigerante misto (c, d) do sistema de liquefação *APCI C3MR*.

As taxas de destruição de exergia e suas respectivas porcentagens (i.e., as porcentagens de destruição de exergia, computadas de acordo com a Eq. [2.72], pág. 60) nos equipamentos do ciclo *APCI C3MR* são apresentadas nas Figuras 5.10 (a) a (h).

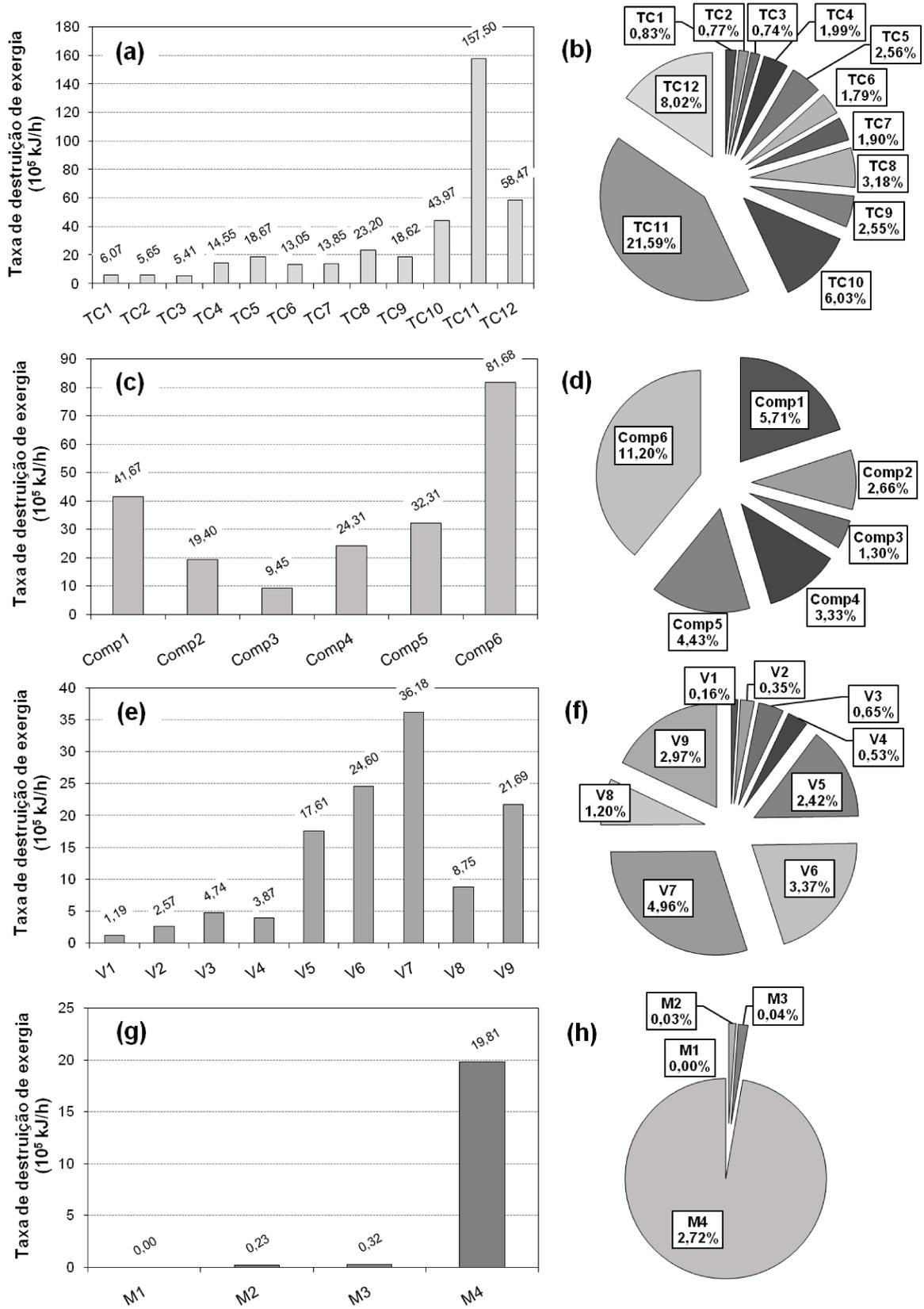


Figura 5.10: Taxas de destruição de exergia nos equipamentos (barras, à esquerda) e percentagens de destruição de exergia (fatias, à direita) nos equipamentos do sistema de liquefação APCI C3MR: (a, b) trocadores, (c, d) compressores, (e, f) válvulas e (g, h) misturadores.

Observa-se que a maior taxa de destruição de exergia ocorre no trocador TC11, o qual responde por cerca de 22 % da taxa de destruição total. Na sequência, a segunda maior taxa é verificada no compressor Comp6, correspondendo a 11 %.

Os trocadores TC12 e TC10 e compressores Comp1 e Comp5 produzem taxas de destruição de exergia superiores a 4 % do total. Entre as válvulas, as mais intensivas em destruição de exergia são V7 e V6, nessa ordem, representando cerca de 5 e 3 %, respectivamente. Quanto aos misturadores, à exceção de M4, todos apresentam taxas de destruição de exergia inferiores a 1 % da taxa total.

A troca de calor sob diferença de temperatura finita (acompanhada de quedas de pressão) é a causa de irreversibilidades mais expressiva, gerando 52 % da destruição de exergia total. Os dois equipamentos de troca térmica que geram as maiores perdas termodinâmicas são TC11 e TC12, ambos de múltiplas correntes, cujos perfis de temperatura foram apresentados nas Figuras 5.7 (a) e (b). Para complementar, as diferenças de temperatura correspondentes são mostradas nas Figuras 5.11 (a) e (b). Com a finalidade de reduzir as irreversibilidades nesses e nos demais trocadores, opções similares às já mencionadas no item 3.6.1 (pág. 83) e outras podem ser adotadas, a saber, redução do ΔT_{min} e ΔP , ajuste da composição do refrigerante misto e uso de uma mistura refrigerante no subciclo de pré-resfriamento (visando aproximar as curvas compostas).

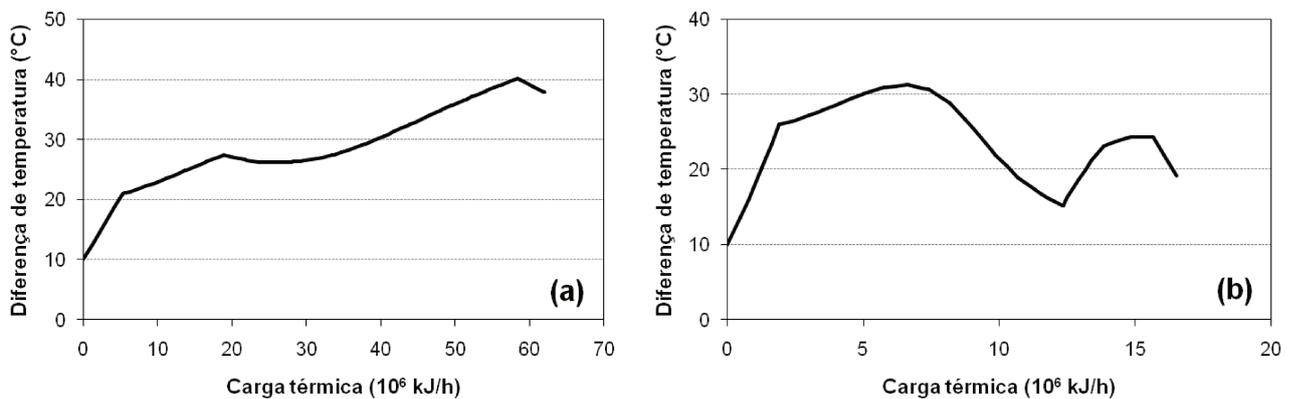


Figura 5.11: Diferenças de temperatura ao longo dos trocadores (a) TC11 e (b) TC12.

Todas as correntes que cedem ou recebem calor nos trocadores de múltiplas correntes estão a temperaturas negativas e possuem altas vazões, o que acarreta elevados conteúdos de exergia. Nessa situação, Bejan *et al.* (1996) recomendaram realizar a troca térmica sob diferenças de temperatura reduzidas a fim de torná-la menos dispendiosa sob a perspectiva termodinâmica.

A segunda operação unitária que mais produz irreversibilidades é a compressão, responsável por aproximadamente 29 % da destruição de exergia total. Em particular, observa-se que os compressores que mais destroem exergia e mais consomem potência são aqueles cujas correntes sendo comprimidas cruzam a temperatura ambiental, ou seja, Comp6 (percorrido pela mesma vazão que Comp4 e Comp5) e Comp1, conforme a Tabela 5.4 e Figura 5.8 (a). Nesses compressores, em comparação aos demais, os aumentos de entropia também são os mais significativos. Vale ressaltar que Comp6 representa o primeiro estágio de compressão (e, portanto, sob temperatura mais baixa) do subciclo a refrigerante misto. Já Comp1 é o último estágio de compressão do subciclo a propano; contudo, em comparação aos demais estágios do mesmo subciclo, é atravessado pela maior vazão e apresenta a maior faixa de compressão (vide Tabela 5.4).

A fim de reduzir as destruições de exergia nos compressores, algumas das medidas já citadas na seção 3.6.1 podem ser implementadas, tais como manipulação da faixa de compressão e aumento da eficiência isentrópica. Ademais, o número de estágios de compressão interesfriada pode ser aumentado, porém somente se o custo adicional resultante for atrativo. Nesse sentido, a principal vantagem do interesfriamento consiste na redução do volume específico da corrente de sucção de cada compressor, obtida via diminuição da temperatura.

Em conformidade com a Eq. (5.4) – os subscritos *suc* e *des* indicam sucção e descarga –, a redução de volume específico implica menor trabalho de compressão requerido por unidade de vazão (KLEIN e NELLIS, 2012), pois a variação desse volume parte de um valor menor ao longo do mesmo intervalo de pressões em cada compressor cuja sucção é resfriada. Assim, no primeiro e segundo interesfriadores do subciclo a refrigerante misto, diminuições do volume específico de cerca de 10 e 22 % são alcançadas, respectivamente. Uma análise gráfica comprova que o valor da integral de Tds também é reduzido quando se realiza o interesfriamento.

$$\frac{\dot{W}_{Comp}}{\dot{m}} = \int_{s_{suc}}^{s_{des}} T ds + \int_{P_{suc}}^{P_{des}} v dP \quad (5.4)$$

A terceira principal fonte de irreversibilidades é a expansão irrestrita nas válvulas, que gera aproximadamente 16 % da taxa de destruição de exergia global. Conforme já discutido no item 4.6.1, as irreversibilidades nas válvulas são determinadas pelas vazões escoando e aumentos de entropia, via teorema de Gouy-Stodola. Dessa forma, devido à elevada carga

térmica no trocador TC11, a vazão de refrigerante ao longo da válvula V7 é alta, o que determina a maior destruição de exergia nesse dispositivo de expansão em comparação aos outros. Novamente, as ações discutidas no item 4.6.1 podem ser aplicadas visando reduzir as perdas de potencial de trabalho nas válvulas, a exemplo da redução da razão de expansão e substituição das válvulas por turbinas criogênicas. Estas últimas, inclusive, têm sido usadas de maneira economicamente atrativa no sistema *APCI C3MR* (JOHNSON e RENAUDIN, 1996; KEE e KIMMEL, 2000; BARCLAY e SHUKRI, 2000).

Em último lugar, a magnitude das irreversibilidades associadas à operação de mistura é a menor. Propositamente, as pressões de todas as correntes entrando nos misturadores M1, M2, M3 e M4 foram definidas no mesmo valor, o que evita destruições de exergia devidas a gradientes de pressão nesses equipamentos. Logo, as irreversibilidades nos misturadores são provocadas somente por diferenças de temperatura e composição entre as correntes misturadas. Essas diferenças são mais significativas em M4, o que implica maior destruição de exergia nesse misturador em relação aos demais. Em M1, pelo fato de as correntes de entrada diferirem apenas pela vazão, não há destruição de exergia. Em M2 e M3 (também do subciclo a propano), as correntes oriundas dos evaporadores são misturadas com as correntes de descarga dos compressores, as quais estão a temperaturas mais altas, porém a concentrações idênticas, visto que são monocomponentes.

Os tês (T1 a T5) e separadores (Sep1 e Sep2) funcionam como meros divisores de vazão adiabáticos nos quais não se observam diferenças de temperatura, pressão e composição. Os tês direcionam as vazões de refrigerante requeridas nos evaporadores dos subciclos a propano e a refrigerante misto. Os separadores, por sua vez, recebem correntes bifásicas e realizam a simples separação das fases, com o vapor saindo pelo topo e o líquido, pelo fundo. Por conseguinte, esses equipamentos não apresentam taxas de destruição de exergia, pois operam na ausência de forças motrizes.

É importante ressaltar que todas as medidas que podem ser implementadas para reduzir as taxas de destruição de exergia nos equipamentos (e, portanto, melhorar o desempenho do sistema *APCI C3MR*) acarretam custos de investimento adicionais, os quais devem ser avaliados a fim de decidir se uma dada medida é, de fato, atrativa sob os pontos de vista termodinâmico e também econômico. Em outras palavras, a redução dos custos operacionais deve equilibrar de forma satisfatória os custos de investimento extras que podem resultar da melhoria proposta para o equipamento em questão.

As definições das taxas de exergia insumo e produto para todos os equipamentos do sistema *APCI C3MR*, de acordo com a metodologia *SPECO* (LAZZARETTO e

TSATSARONIS, 2006), são fornecidas na Tabela 5.5. Os valores computados por meio dessas definições são apresentados nas Figuras 5.13 (a) a (d). Por um lado, as taxas de destruição de exergia representam as perdas termodinâmicas de forma absoluta; por outro, as eficiências exergéticas (ver Figura 5.14) são medidas relativas dessas perdas, computadas por meio da razão entre as taxas de exergias produto e insumo, as quais são baseadas no propósito de aquisição e uso do equipamento (TSATSARONIS e CZIESLA, 2004). Devido a essa diferença, equipamentos que executam a mesma operação unitária sob menor destruição de exergia não apresentam, necessariamente, a maior eficiência exergética. Outra causa para essa observação são os diferentes comportamentos exergéticos das correntes que atravessam os equipamentos, mesmo aqueles que executam as mesmas operações unitárias.

Alguns equipamentos do sistema *APCI C3MR* podem ser considerados dissipativos, pois não apresentam finalidade exergética quando considerados isoladamente, i.e., desligados dos demais. Do ponto de vista termodinâmico, a função de tais equipamentos é servir outros/ do econômico, contribuir para diminuir o custo de investimento do sistema global (TSATSARONIS e CZIESLA, 2004). Os interesfriadores TC7, TC8 e TC9, o trocador TC10 e o misturador M4 são equipamentos dissipativos e, portanto, não se pode definir suas eficiências exergéticas de forma termodinamicamente consistente. Apesar disso, expressões para o insumo e o produto exergéticos desses equipamentos são fornecidas na Tabela 5.5, como se as perdas equivalassem aos produtos.

Os misturadores M1, M2 e M3, por sua vez, podem ser vistos como interesfriadores que funcionam sem rejeitar energia térmica, mas diminuindo as temperaturas das correntes de sucção dos compressores do subciclo a propano puro por troca de calor via mistura direta das correntes de entrada.

Tabela 5.5: Taxas de exergias insumo e produto associadas aos equipamentos do sistema de liquefação APCI C3MR.

Equipamento	Insumo	Produto
V1	$(\dot{E}x_{C3-3-NG}^{mec} - \dot{E}x_{C3-5-NG}^{mec}) + \dot{E}x_{C3-3-NG}^{ter}$	$\dot{E}x_{C3-5-NG}^{ter}$
TC1	$(\dot{E}x_{C3-5-NG}^{ter} - \dot{E}x_{C3-6-NG}^{ter}) + (\dot{E}x_{C3-5-NG}^{mec} - \dot{E}x_{C3-6-NG}^{mec}) + (\dot{E}x_{NG}^{mec} - \dot{E}x_{NG-1}^{mec})$	$(\dot{E}x_{NG-1}^{ter} - \dot{E}x_{NG}^{ter})$
M3*	$(\dot{E}x_{C3-6-NG}^{ter} - \dot{E}x_{C3-17}^{ter}) + (\dot{E}x_{C3-6-MR}^{ter} - \dot{E}x_{C3-17}^{ter})$	$(\dot{E}x_{C3-17}^{ter} - \dot{E}x_{C3-16}^{ter})$
Comp1	$\dot{W}_{Comp1} + \dot{E}x_{C3-17}^{ter}$	$\dot{E}x_{C3-18}^{ter} + (\dot{E}x_{C3-18}^{mec} - \dot{E}x_{C3-17}^{mec})$
TC10*	$(\dot{E}x_{C3-18}^{ter} - \dot{E}x_{C3-1}^{ter}) + (\dot{E}x_{C3-18}^{mec} - \dot{E}x_{C3-1}^{mec}) + (\dot{E}x_{W-1}^{mec} - \dot{E}x_{W-2}^{mec})$	$(\dot{E}x_{W-2}^{ter} - \dot{E}x_{W-1}^{ter})$
V2	$(\dot{E}x_{C3-7-NG}^{mec} - \dot{E}x_{C3-9-NG}^{mec}) + \dot{E}x_{C3-7-NG}^{ter}$	$\dot{E}x_{C3-9-NG}^{ter}$
TC2	$(\dot{E}x_{C3-9-NG}^{ter} - \dot{E}x_{C3-10-NG}^{ter}) + (\dot{E}x_{C3-9-NG}^{mec} - \dot{E}x_{C3-10-NG}^{mec}) + (\dot{E}x_{NG-1}^{mec} - \dot{E}x_{NG-2}^{mec})$	$(\dot{E}x_{NG-2}^{ter} - \dot{E}x_{NG-1}^{ter})$
M2*	$(\dot{E}x_{C3-10-NG}^{ter} - \dot{E}x_{C3-15}^{ter}) + (\dot{E}x_{C3-10-MR}^{ter} - \dot{E}x_{C3-15}^{ter})$	$(\dot{E}x_{C3-15}^{ter} - \dot{E}x_{C3-14}^{ter})$
Comp2	$\dot{W}_{Comp2} + (\dot{E}x_{C3-15}^{ter} - \dot{E}x_{C3-16}^{ter})$	$(\dot{E}x_{C3-16}^{mec} - \dot{E}x_{C3-15}^{mec})$
V3	$(\dot{E}x_{C3-8-NG}^{mec} - \dot{E}x_{C3-11-NG}^{mec}) + \dot{E}x_{C3-8-NG}^{ter}$	$\dot{E}x_{C3-11-NG}^{ter}$
TC3	$(\dot{E}x_{C3-11-NG}^{ter} - \dot{E}x_{C3-12-NG}^{ter}) + (\dot{E}x_{C3-11-NG}^{mec} - \dot{E}x_{C3-12-NG}^{mec}) + (\dot{E}x_{NG-2}^{mec} - \dot{E}x_{NG-3}^{mec})$	$(\dot{E}x_{NG-3}^{ter} - \dot{E}x_{NG-2}^{ter})$
M1*	<i>Sem definições**</i>	
Comp3	$\dot{W}_{Comp3} + (\dot{E}x_{C3-13}^{ter} - \dot{E}x_{C3-14}^{ter})$	$(\dot{E}x_{C3-14}^{mec} - \dot{E}x_{C3-13}^{mec})$
V4	$(\dot{E}x_{C3-3-MR}^{mec} - \dot{E}x_{C3-5-MR}^{mec}) + \dot{E}x_{C3-3-MR}^{ter}$	$\dot{E}x_{C3-5-MR}^{ter}$
TC4	$(\dot{E}x_{C3-5-MR}^{ter} - \dot{E}x_{C3-6-MR}^{ter}) + (\dot{E}x_{C3-5-MR}^{mec} - \dot{E}x_{C3-6-MR}^{mec}) + \dot{E}x_{MR-1}^{ter} + (\dot{E}x_{MR-1}^{mec} - \dot{E}x_{MR-2}^{mec})$	$\dot{E}x_{MR-2}^{ter}$
V5	$(\dot{E}x_{C3-7-MR}^{mec} - \dot{E}x_{C3-9-MR}^{mec}) + \dot{E}x_{C3-7-MR}^{ter}$	$\dot{E}x_{C3-9-MR}^{ter}$

Tabela 5.5: Taxas de exergias insumo e produto associadas aos equipamentos do sistema de liquefação APCI C3MR – continuação.

Equipamento	Insumo	Produto
TC5	$(\dot{E}x_{C3-9-MR}^{ter} - \dot{E}x_{C3-10-MR}^{ter}) +$ $(\dot{E}x_{C3-9-MR}^{mec} - \dot{E}x_{C3-10-MR}^{mec}) +$ $(\dot{E}x_{MR-2}^{mec} - \dot{E}x_{MR-3}^{mec})$	$(\dot{E}x_{MR-3}^{ter} - \dot{E}x_{MR-2}^{ter})$
V6	$(\dot{E}x_{C3-8-MR}^{mec} - \dot{E}x_{C3-11-MR}^{mec})$ $+ \dot{E}x_{C3-8-MR}^{ter}$	$\dot{E}x_{C3-11-MR}^{ter}$
TC6	$(\dot{E}x_{C3-11-MR}^{ter} - \dot{E}x_{C3-12-MR}^{ter}) +$ $(\dot{E}x_{C3-11-MR}^{mec} - \dot{E}x_{C3-12-MR}^{mec}) +$ $(\dot{E}x_{MR-3}^{mec} - \dot{E}x_{MR-4}^{mec})$	$(\dot{E}x_{MR-4}^{mec} - \dot{E}x_{MR-3}^{mec})$
TC11	$(\dot{E}x_{MR-12}^{ter} - \dot{E}x_{MR-13}^{ter}) +$ $(\dot{E}x_{MR-12}^{mec} - \dot{E}x_{MR-13}^{mec}) +$ $(\dot{E}x_{MR-5-V}^{mec} - \dot{E}x_{MR-6-V}^{mec}) +$ $(\dot{E}x_{MR-5-L}^{mec} - \dot{E}x_{MR-6-L}^{mec}) +$ $(\dot{E}x_{NG-3}^{mec} - \dot{E}x_{NG-4}^{mec})$	$(\dot{E}x_{MR-6-V}^{ter} - \dot{E}x_{MR-5-V}^{ter}) +$ $(\dot{E}x_{MR-6-L}^{ter} - \dot{E}x_{MR-5-L}^{ter}) +$ $(\dot{E}x_{NG-4}^{ter} - \dot{E}x_{NG-3}^{ter})$
V7	$(\dot{E}x_{MR-6-L}^{mec} - \dot{E}x_{MR-7-L}^{mec})$	$(\dot{E}x_{MR-7-L}^{ter} - \dot{E}x_{MR-6-L}^{ter})$
M4*	$(\dot{E}x_{MR-7-V} - \dot{E}x_{MR-11})$	$(\dot{E}x_{MR-11} - \dot{E}x_{MR-10-V})$
TC12	$(\dot{E}x_{MR-9-V}^{ter} - \dot{E}x_{MR-10-V}^{ter}) +$ $(\dot{E}x_{MR-9-V}^{mec} - \dot{E}x_{MR-10-V}^{mec}) +$ $(\dot{E}x_{MR-6-V}^{mec} - \dot{E}x_{MR-7-V}^{mec}) +$ $(\dot{E}x_{NG-4}^{mec} - \dot{E}x_{NG-5}^{mec})$	$(\dot{E}x_{MR-7-V}^{ter} - \dot{E}x_{MR-6-V}^{ter}) +$ $(\dot{E}x_{NG-5}^{ter} - \dot{E}x_{NG-4}^{ter})$
V8	$(\dot{E}x_{MR-7-V}^{mec} - \dot{E}x_{MR-8-V}^{mec})$	$(\dot{E}x_{MR-8-V}^{ter} - \dot{E}x_{MR-7-V}^{ter})$
V9	$(\dot{E}x_{NG-5}^{mec} - \dot{E}x_{NG-6}^{mec})$	$(\dot{E}x_{NG-6}^{ter} - \dot{E}x_{NG-5}^{ter})$
Comp6	$\dot{W}_{Comp6} + \dot{E}x_{MR-14}^{ter}$	$\dot{E}x_{MR-15}^{ter} +$ $(\dot{E}x_{MR-15}^{mec} - \dot{E}x_{MR-14}^{mec})$
TC7*	$(\dot{E}x_{MR-15}^{ter} - \dot{E}x_{MR-16}^{ter}) +$ $(\dot{E}x_{MR-15}^{mec} - \dot{E}x_{MR-16}^{mec}) +$ $(\dot{E}x_{W-7}^{mec} - \dot{E}x_{W-8}^{mec})$	$(\dot{E}x_{W-8}^{ter} - \dot{E}x_{W-7}^{ter})$
Comp5	\dot{W}_{Comp5}	$(\dot{E}x_{C3-17}^{mec} - \dot{E}x_{C3-16}^{mec}) +$ $(\dot{E}x_{C3-17}^{mec} - \dot{E}x_{C3-16}^{mec})$
TC8*	$(\dot{E}x_{MR-17}^{ter} - \dot{E}x_{MR-18}^{ter}) +$ $(\dot{E}x_{MR-17}^{mec} - \dot{E}x_{MR-18}^{mec}) +$ $(\dot{E}x_{W-5}^{mec} - \dot{E}x_{W-6}^{mec})$	$(\dot{E}x_{W-6}^{ter} - \dot{E}x_{W-5}^{ter})$

Tabela 5.5: Taxas de exergias insumo e produto associadas aos equipamentos do sistema de liquefação APCI C3MR – continuação.

Equipamento	Insumo	Produto
Comp4	\dot{W}_{Comp4}	$(\dot{Ex}_{C3-19}^{mec} - \dot{Ex}_{C3-18}^{mec}) + (\dot{Ex}_{C3-19}^{mec} - \dot{Ex}_{C3-18}^{mec})$
TC9*	$(\dot{Ex}_{MR-19}^{ter} - \dot{Ex}_{MR-1}^{ter}) + (\dot{Ex}_{MR-19}^{mec} - \dot{Ex}_{MR-1}^{mec}) + (\dot{Ex}_{W-3}^{mec} - \dot{Ex}_{W-4}^{mec})$	$(\dot{Ex}_{W-4}^{ter} - \dot{Ex}_{W-3}^{ter})$

*Equipamento dissipativo.

**Não pode ser definido coerentemente, já que as correntes de entrada do misturador M1 são idênticas em temperatura, pressão e composição.

Aqui também é interessante analisar rapidamente os comportamentos das componentes da exergia nos equipamentos. Assim, dividindo o aumento de pressão ao longo dos compressores Comp6 e Comp3 – o mais e o menos intensivo em trabalho, respectivamente – em 10 intervalos de mesma razão de compressão, as Figuras 5.12 (a) e (b) apresentam as irreversibilidades, potências de compressão e variações das exergias térmica e mecânica. Da mesma maneira que no Capítulo 3, chamam a atenção as maiores irreversibilidade nos intervalores a T e P mais baixas e a mudança da identidade da ex^{ter} no momento em que se cruza T_0 em Comp6.

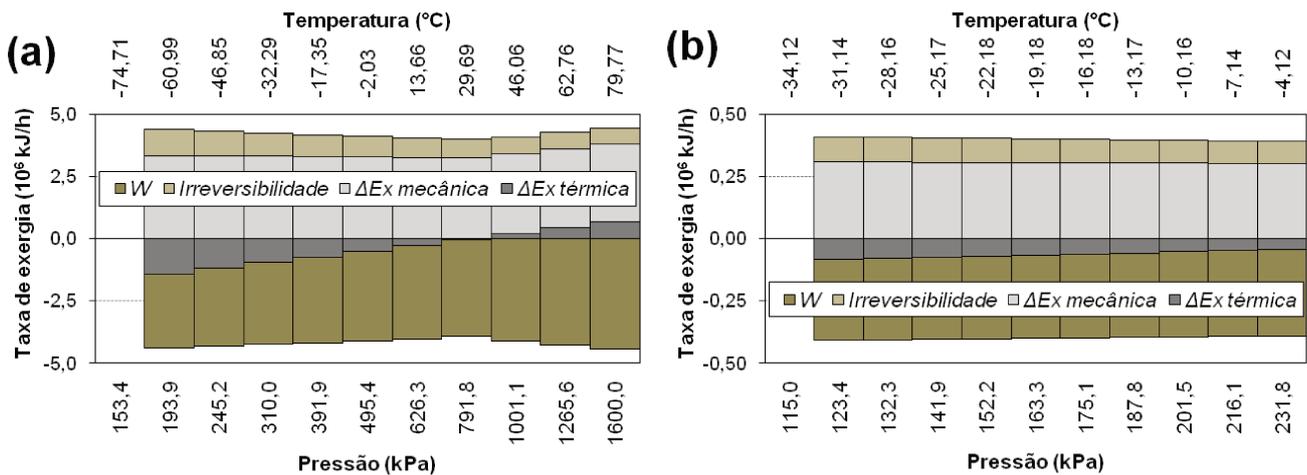


Figura 5.12: Variações das componentes mecânica e térmica da exergia total, irreversibilidades e trabalhos de compressão através de (a) Comp6 e (b) Comp3.

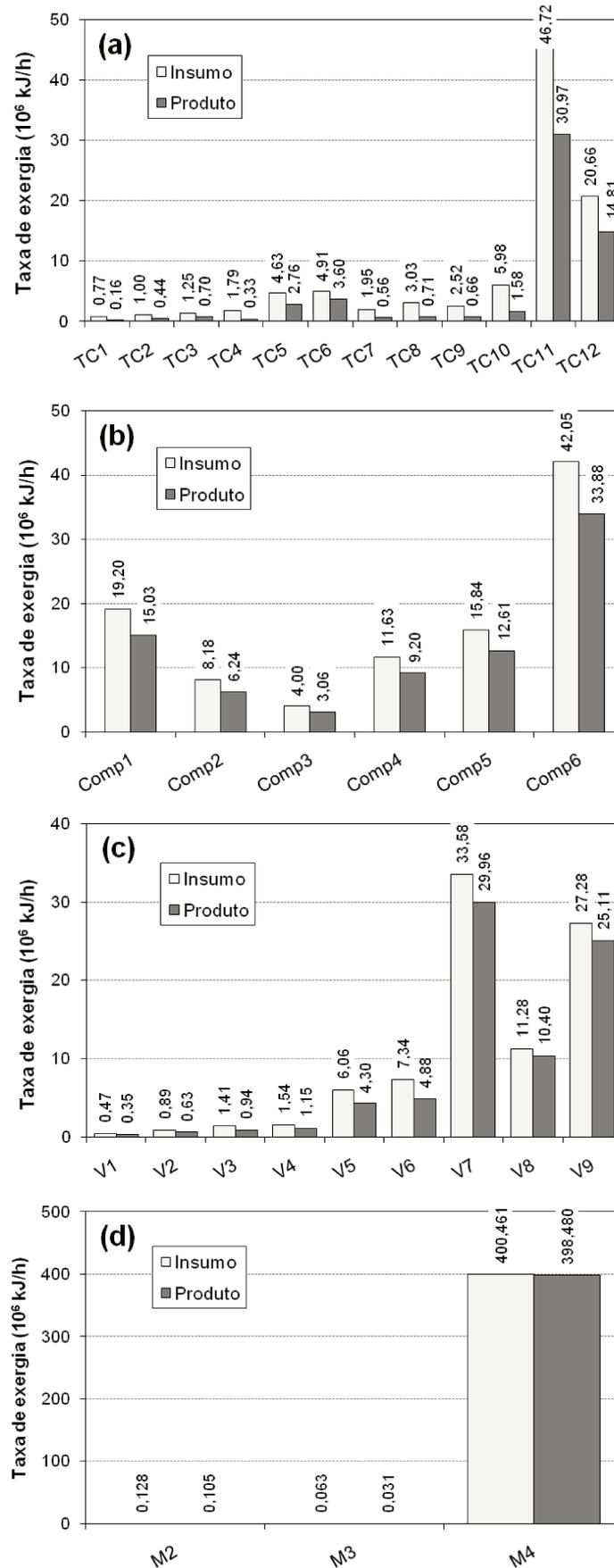


Figura 5.13: Taxas de exergia insumo e produto nos (a) compressores, (b) válvulas, (c) trocadores e (d) misturadores do sistema de liquefação *APCI C3MR*.

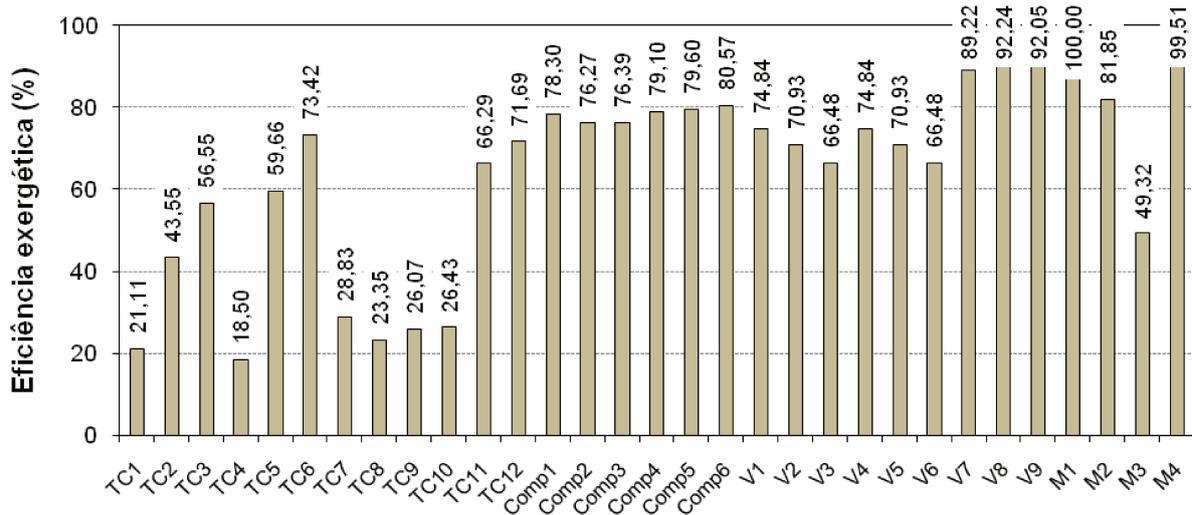


Figura 5.14: Eficiências exergéticas dos equipamentos do sistema APCI C3MR.

5.5.2 Análises de sensibilidade das eficiências termodinâmicas dos equipamentos

Para analisar os efeitos das eficiências termodinâmicas dos equipamentos sobre as irreversibilidades, os valores de $\eta_{isen,Comp}$, ΔT_{min} e ΔP foram variados. Tendo em vista que as destruições de exergia envolvidas são de diferentes naturezas, estipulou-se que, nas situações de ineficiências reduzidas, $\eta_{isen} = 90\%$ nos compressores e $\Delta P = 0$ kPa & $\Delta T_{min} = 3$ °C nos trocadores. Sob esses valores, a irreversibilidade local no equipamento em questão é mínima, pois, da mesma forma que no item 3.6.4 (pág. 105), considera-se que a tecnologia usada é a mais sofisticada a ser disponibilizada em um futuro previsível.

Nos compressores do subciclo a refrigerante misto (Comp4, Comp5 e Comp6), o aumento da η_{isen} tem efeito apenas sobre o compressor em questão e o interesfriador subsequente. Já nos compressores do subciclo a propano puro (Comp1, Comp2 e Comp3), os efeitos devidos ao aumento da η_{isen} são percebidos, além de no próprio compressor, nos misturadores e compressores seguintes e, por último, no condensador final que rejeita calor do processo.

Nos trocadores de calor, os efeitos produzidos pela redução das ineficiências variam quanto ao alcance. Nos interesfriadores do subciclo a refrigerante misto (TC7 e TC8), a diminuição da diferença de temperatura mínima e a remoção da queda de pressão têm consequências que se limitam ao próprio interesfriador e ao interesfriador e compressor imediatamente posteriores. Diferentemente, a redução das ineficiências no pós-resfriador TC9 afeta, além de si mesmo, todos os equipamentos seguintes percorridos pela corrente de refrigerante misto, já que todas as quedas de pressão a jusante de TC9 são aumentadas; contudo, uma das consequências é, também, a redução do $\Delta T_{min,TC12}$, o qual não pôde ser

mantido em 10 °C. Sendo assim, os efeitos da redução das ineficiências em TC9 não foram considerados para comparação.

Os evaporadores do subciclo a propano (TC1 a TC6) não foram simulados nas condições de ineficiências reduzidas porque, pela razão já mencionada (i.e., evitar cruzamentos de temperatura), os valores de ΔT_{min} nesses trocadores não puderam ser manipulados. Já no trocador TC10, que serve como condensador final do processo, a redução das ineficiências tem efeitos significativos sobre o próprio TC10 e de pequenas magnitudes sobre todos os equipamentos do subciclo a propano puro.

No trocador TC11, por sua vez, a redução do ΔT_{min} de 10 para 3 °C apenas modifica ligeiramente a porção final da curva composta quente para aproximá-la da fria. Para que, de fato, os perfis de temperatura se tornem mais próximos entre si ao longo de todo o TC11, é necessário aumentar a pressão da corrente evaporando nesse equipamento. Entretanto, não é possível buscar o aumento da P_{MR-12} para reduzir o $\Delta T_{min,TC11}$ sem simultaneamente obrigar a operação de TC12 a um ΔT_{min} inferior ao estipulado para o caso base (< 10 °C). Isso ocorre porque o misturador M5 é configurado para setar sua pressão de saída na menor entre as pressões das correntes de entrada, de modo que o aumento da pressão de descarga da válvula V7 afeta a carga térmica de TC11, porém não desloca sua curva composta fria. Portanto, TC11 foi mantido nas condições do caso base e somente os efeitos da redução das ineficiências em TC12 foram avaliados.

Tendo em consideração as informações apresentadas acima, a Tabela 5.6 reúne os resultados obtidos. Em particular, nota-se que os impactos mais pronunciados no consumo de potência são induzidos por TC12 na situação em que P_{MR-7-L} e $P_{MR-10-V}$ são tomadas como idênticas. Nesse caso, há uma maior propagação dos efeitos gerados pela redução das ineficiências em TC12, os quais se estendem até o compressor Comp6, resultando na diminuição de sua razão de compressão. Em contrapartida, no caso em que se reduz as ineficiências em TC12 enquanto P_{MR-7-L} é mantida em 161,5 kPa (valor do caso base), os aumentos e diminuições das irreversibilidades se contrabalanceiam e não se verifica economia de potência de compressão.

As informações da Tabela 5.6 complementam o retrato do processo apresentado na Figura 5.10, pois também é necessário conhecer os efeitos das ineficiências dos diversos equipamentos sobre as irreversibilidades local e total. Na referida tabela, o caso mais chamativo é o do trocador TC12 quando as pressões P_{MR-7-L} e $P_{MR-10-V}$ são setadas como iguais, já que, embora TC12 produza menos destruição de exergia do que Comp6 no caso

base, a redução das ineficiências de TC12 provoca uma diminuição mais significativa da potência de compressão total.

Tabela 5.6: Taxas de destruição de exergia por operação unitária e total, potência de compressão total e taxas de exergia perdida totais no caso base e nas situações de ineficiências reduzidas.

Situação	$\dot{E}x_{dest}$ (10^7 kJ/h)					Σ	$\Sigma \dot{W}_{Comp}$ (10^7 kJ/h)	$\dot{E}x_{perd,tot}$ (10^7 kJ/h)
	Trocadores	Compressores	Válvulas	Misturadores				
<i>Caso base</i>	3,790	2,088	1,212	0,208	7,292	9,442	0,350	
Ineficiências reduzidas	TC7	3,644	2,066	1,212	0,203	7,124	9,288	0,330
	TC8	3,658	2,065	1,212	0,203	7,138	9,297	0,331
	TC10	3,664	2,108	1,269	0,204	7,245	9,258	0,278
	TC12*	3,470	2,088	1,123	0,525	7,289	9,442	0,350
	TC12**	2,988	1,933	1,123	0,152	6,196	8,556	0,350
	Comp1	3,760	1,812	1,212	0,203	6,986	9,123	0,352
	Comp2	3,775	1,957	1,212	0,201	7,145	9,288	0,358
	Comp3	3,780	2,024	1,212	0,200	7,216	9,365	0,349
	Comp4	3,761	1,927	1,212	0,203	7,102	9,248	0,340
	Comp5	3,744	1,874	1,212	0,203	7,032	9,178	0,335
	Comp6	3,739	1,552	1,212	0,203	6,705	8,826	0,325

* $P_{MR-7-L} = 161,5$ kPa e $P_{MR-10-V} = 393,5$ kPa.

** $P_{MR-7-L} = P_{MR-10-V} = 265,8$ kPa.

Todavia, é importante ressaltar que os parâmetros nas situações de ineficiências reduzidas – determinantes das irreversibilidades e da potência de compressão total – são definidos de uma forma claramente *arbitrária*. Esse fato também foi mencionado no item 3.6.4 (pág. 105) e, a despeito da arbitrariedade, vale a hipótese de que as destruições de exergia são mínimas no equipamento onde as condições de ineficiências reduzidas são implementadas. Tal hipótese garante comparações plausíveis entre os casos da Tabela 5.6.

5.5.3 Comparação entre os ciclos *APCI C3MR* e *cascata*

Os ciclos *APCI C3MR* e *cascata* diferem, sobretudo, quanto à complexidade. Nesse tocante, os fluxogramas de simulação de ambos (ver Figuras 3.9, pág. 79, e 5.6) demonstram claramente que o *APCI C3MR* possui equipamentos em maior número. Além disso, a maior complexidade do processo *APCI C3MR* é indicativa de que sua capacidade produtiva é mais

alta. Pela mesma razão, os custos de operação e manutenção associados ao *APCI C3MR* também são, seguramente, mais altos.

Visando comparar os desempenhos termodinâmicos dos dois sistemas de liquefação nas condições de seus respectivos casos bases, dois parâmetros foram inicialmente considerados: o consumo de potência por unidade de vazão de GNL (sw) e a eficiência exérgica global (ε_{Global}), computados por meio das Eqs. (5.5) e (5.6). O primeiro é a demanda de trabalho total dividida pela vazão de gás liquefeito obtida ao final do processo. O segundo é a razão do aumento da exergia térmica do gás natural na liquefação ($\dot{E}x_{prod,Global}$) pela exergia requerida pelo sistema, esta última equivalente à potência de compressão total. Assim, $(\dot{E}x_5^{ter} - \dot{E}x_1^{ter})$ é o numerador da Eq. (5.6) para o ciclo cascata, enquanto $(\dot{E}x_{NG-6}^{ter} - \dot{E}x_{NG}^{ter})$ o é para o ciclo *APCI C3MR*.

$$sw = \frac{\sum \dot{W}_{Comp}}{\dot{m}_{GNL}} \quad (5.5)$$

$$\varepsilon_{Global} = \frac{\dot{E}x_{prod,Global}}{\sum \dot{W}_{Comp}} \cdot 100 \% \quad (5.6)$$

Diferentes vazões do gás natural na mesma composição, T e P são alimentadas a ambos os processos de liquefação – 3600 kg/h no cascata (especificada para as análises do Capítulo 3, Tabela 3.2, pág. 80) e 3600 kmol/h no *APCI C3MR*. Ademais, antes do envio à estocagem, o líquido succionado pela válvula que antecede o último separador *flash* se encontra sob condições distintas em cada sistema, de modo que as frações de GNL são diferentes na pressão final definida. Consequentemente, as vazões de GNL finalmente obtidas diferem entre os ciclos cascata e *APCI C3MR*, o que justifica a divisão do $\sum \dot{W}_{Comp}$ por \dot{m}_{GNL} na Eq. (5.5).

A Figura 5.15 apresenta os valores de sw e ε_{Global} para ambos os ciclos estudados. Com base nesses parâmetros, o *APCI C3MR* se mostra mais eficiente do que o cascata. Nesse sentido, o ciclo *APCI C3MR* consome mais potência de compressão, porém liquefaz uma vazão de gás natural proporcionalmente maior, resultando em uma razão sw que é 936,5 kJ/kg_{GNL} mais baixa. Além disso, a ε_{Global} é cerca de 6 % maior para o ciclo *APCI C3MR* porque, apesar da demanda de trabalho total pelos compressores ser mais expressiva, o acréscimo na exergia térmica do gás natural nesse ciclo (resultante da remoção de calor a temperaturas $\leq T_0$) é relativamente maior em relação ao ciclo cascata.

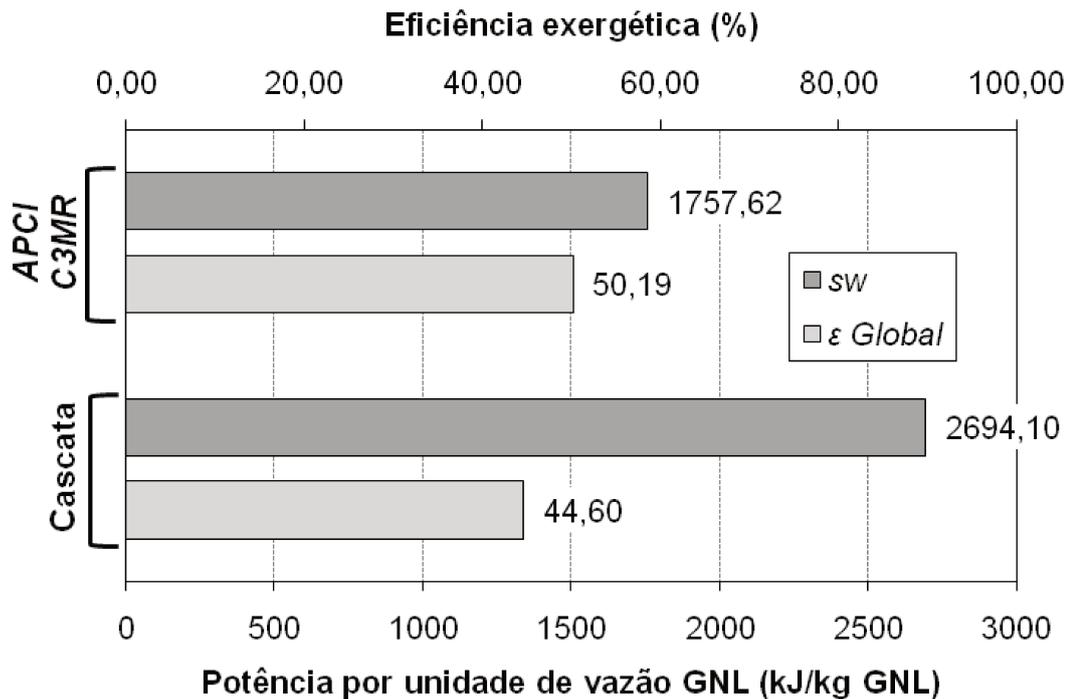


Figura 5.15: Potência de compressão por unidade de vazão de GNL e eficiência exergética global para os ciclos cascata e *APCI C3MR*.

Também foram analisados os balanços de exergia globais – Tabela 5.7 – e os trabalhos mínimos de liquefação – Figura 5.15. É notável que as taxas de exergia relativas ao ciclo *APCI C3MR* são mais altas, o que pode ser atribuído principalmente à maior carga de gás natural processada. Logo, os dados da Tabela 5.7 não permitem a comparação justa entre os ciclos, pois, embora ambos efetuem a mesma tarefa, suas taxas de exergia não são quantificadas com base na mesma vazão de gás natural.

As expressões usadas para computar os valores da Figura 5.15 foram deduzidas na seção 3.5 (pág. 81) para o ciclo cascata e são análogas para o ciclo *APCI C3MR*, com os trabalhos mínimos correspondendo às taxas de exergia absorvidas pelo gás natural ao longo de seu resfriamento (KANOĞLU, 2002; DINÇER e ROSEN, 2012). Entretanto, também devido às diferentes vazões de gás natural processadas, a comparação por meio do \dot{W}_{min} não é razoável. Para torná-la mais justa, pode-se usar a figura de mérito (*FM*), definida como a razão $\dot{W}_{min}/\dot{W}_{real}$ – Eq. (3.15) (pág. 117) –, que é um parâmetro relativo. Dessa maneira, as figuras de mérito referentes aos subciclos e ciclos completos são fornecidas na Tabela 5.8

De acordo com a Figura 5.16, o trabalho mínimo requerido no subciclo a refrigerante misto do ciclo *APCI C3MR* é o mais alto. Particularmente, seu valor é causado pelas condições de *T* e *P* e vazão do gás natural ao longo da remoção de calor nos trocadores de múltiplas correntes que compõe o TCCP.

Tabela 5.7: Termos dos balanços de exergia dos ciclos *APCI C3MR* e cascata.

Ciclo <i>APCI C3MR</i>			
Insumos (10 ⁶ kJ/h)		Produto, perda e destruição (10 ⁶ kJ/h)	
\dot{W}_{Comp1}	19,13	<u>Produto:</u> $(\dot{E}x_{NG-6}^{ter} - \dot{E}x_{NG}^{ter})$	47,39
\dot{W}_{Comp2}	7,20		
\dot{W}_{Comp3}	3,37		
\dot{W}_{Comp4}	11,63	<u>Perda tot:</u> $(\dot{E}x_{W-2}^{ter} - \dot{E}x_{W-1}^{ter}) +$ $(\dot{E}x_{W-4}^{ter} - \dot{E}x_{W-3}^{ter}) +$ $(\dot{E}x_{W-6}^{ter} - \dot{E}x_{W-5}^{ter}) +$ $(\dot{E}x_{W-8}^{ter} - \dot{E}x_{W-7}^{ter})$	3,50
\dot{W}_{Comp5}	15,84		
\dot{W}_{Comp6}	36,94		
$\Sigma \dot{W}_{Comp}$	94,43		
$(\dot{E}x_{NG}^{mec} - \dot{E}x_{NG-6}^{mec})$	29,33		
$(\dot{E}x_{W-1}^{mec} - \dot{E}x_{W-2}^{mec})$	$3,04 \cdot 10^{-3}$	$\dot{E}x_{dest,tot}$	72,94
$(\dot{E}x_{W-3}^{mec} - \dot{E}x_{W-4}^{mec})$	$3,00 \cdot 10^{-4}$		
$(\dot{E}x_{W-5}^{mec} - \dot{E}x_{W-6}^{mec})$	$3,22 \cdot 10^{-4}$		
$(\dot{E}x_{W-7}^{mec} - \dot{E}x_{W-8}^{mec})$	$1,73 \cdot 10^{-4}$		
Ciclo cascata			
Insumos (10 ⁶ kJ/h)		Produto, perda e destruição (10 ⁶ kJ/h)	
\dot{W}_{Comp1}	0,83	<u>Produto:</u> $(\dot{E}x_5^{ter} - \dot{E}x_1^{ter})$	2,31
\dot{W}_{Comp2}	2,00		
\dot{W}_{Comp3}	4,03	<u>Perda tot:</u> $(\dot{E}x_{21}^{ter} - \dot{E}x_{20}^{ter})$	0,35
$\Sigma \dot{W}_{Comp}$	6,86		
$(\dot{E}x_1^{mec} - \dot{E}x_5^{mec})$	1,67		
$(\dot{E}x_{20}^{mec} - \dot{E}x_{21}^{mec})$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$\dot{E}x_{dest,tot}$	5,86

Tabela 5.8: Figuras de mérito nos ciclos *APCI C3MR* e cascata.

<i>FM</i> ciclo <i>APCI C3MR</i> (%)			<i>FM</i> ciclo cascata (%)			
Subciclo C3	Subciclo <i>MR</i>	Ciclo global	Subciclo sup	Subciclo int	Subciclo inf	Ciclo global
0,32	31,28	21,43	0,36	23,47	51,33	13,25

Conforme a Tabela 5.8, entre os sistemas globais, o maior *potencial teórico* de otimização é verificado para o ciclo cascata, cuja potência de compressão total pode ser reduzida, *idealmente*, de até cerca de 87 %. Por conseguinte, o ciclo *APCI C3MR* global também é mais eficiente sob a perspectiva da figura de mérito. Nota-se que os subciclos de

pré-resfriamento do gás natural no cascata e *APCI C3MR* – ambos com C_3H_8 puro como fluido de trabalho – são os que apresentam os menores valores de *FM*. Nos subciclos do sistema *APCI C3MR*, todavia, nota-se que os valores de *FM* não endossam as destruições de exergia, já que essas últimas estão concentradas majoritariamente nos equipamentos do subciclo *MR*.

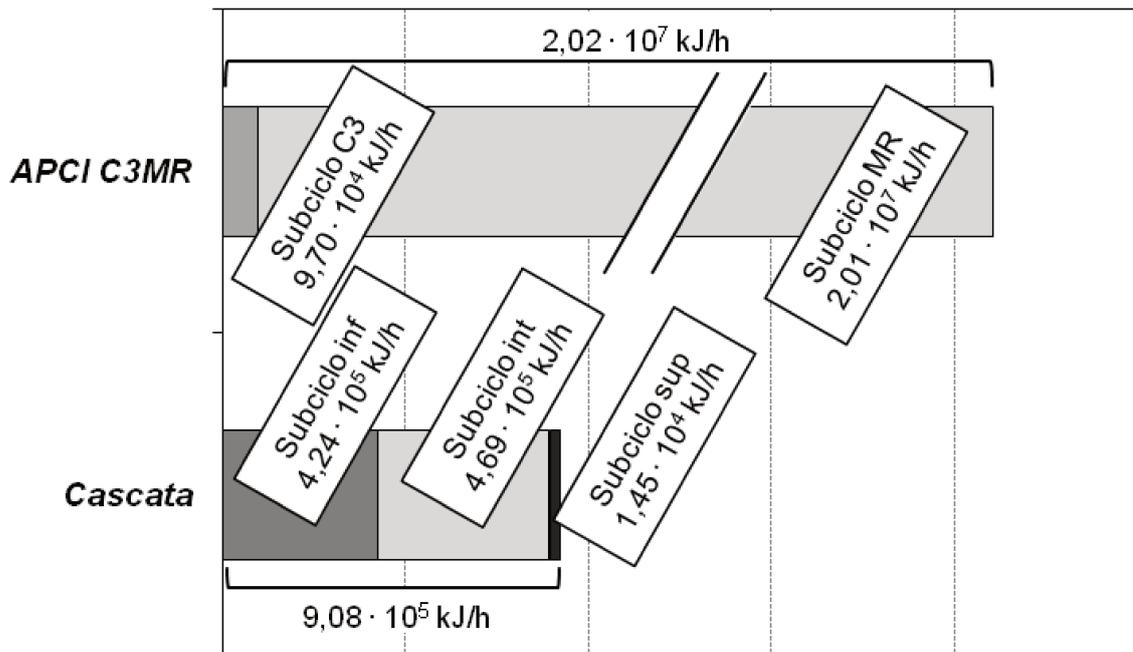


Figura 5.16: Trabalhos mínimos de liquefação nos ciclos *APCI C3MR* e cascata.

5.5.4 Avaliação do caso base com cálculo da exergia específica pela metodologia de Hinderink *et al.* (1996)

O item 5.5.1 apresentou os resultados da análise exérgica usando a metodologia rotulada como de Bejan *et al.* (1996), descrita no subitem 2.2.3.1 (pág. 44). No presente item, o ciclo *APCI C3MR* é reavaliado nas condições do caso base, porém por meio da metodologia de Hinderink *et al.* (1996), a qual foi escrutinada no subitem 2.2.3.2 (pág. 46). A motivação para tanto é a presença de diversas correntes multicomponentes no ciclo *APCI C3MR* (linhas de gás natural e refrigerante misto), o que pode resultar em diferenças do ponto de vista das perdas termodinâmicas.

A Tabela 5.9 apresenta as parcelas de mistura, física e química da exergia total, calculadas em conformidade com a metodologia de Hinderink *et al.*. Em todas as correntes formadas por uma única espécie (i.e., de propano no subciclo de pré-resfriamento e água nos interesfriadores e no condensador global), a exergia de mistura é, como seria de se esperar,

nula. Vale frisar que a exergia de mistura, por ser função da temperatura e pressão, varia entre as correntes multicomponentes com composição idêntica, o que representa uma distinção importante da metodologia de Hinderink *et al.* (1996) em relação à de Bejan *et al.* (1996). Nesta última, a componente composicional da exergia química é computada a T_0 e P_0 . Também merece ênfase o fato de que todas as exergias de mistura não-nulas são negativas e, portanto, contam para reduzir o potencial de trabalho de uma dada corrente multicomponente.

Por comparação da Tabela 5.9 à Tabela 5.4, verifica-se que as exergias totais não diferem significativamente. As exergias totais são as que participam dos balanços de exergia e, portanto, podem contribuir para que existam diferenças entre as irreversibilidades computadas. Nesse sentido, as Figuras 5.17 (a) e (b) mostram os defeitos de eficiência e as razões de perda de exergia calculadas a partir das exergias determinadas via metodologias de Bejan *et al.* (1996) e Hinderink *et al.* (1996). Nota-se que os valores dessas métricas de desempenho são idênticos nos dois casos, exceto por uma diferença praticamente imperceptível no misturador M4. Também para ambas as metodologias de cálculo da exergia, as taxas de destruição de exergia e as percentagens de destruição de exergia por classe de equipamentos são mostradas nas Figuras 5.18 (a) e (b).

Em vista dos resultados das Figuras 5.17 e 5.18, pode-se afirmar que, nas condições do caso base do processo *APCI C3MR*, as correntes multicomponentes são misturas ideais, de maneira que os efeitos de mistura devidos a não-idealidades não afetam as irreversibilidades, a não ser pela muito ligeira modificação na destruição de exergia no misturador M4, conforme as Figuras 5.18 (a) e (b). Sendo assim, uma explicação razoável é a de que, *entre os efeitos de mistura, apenas o efeito de mistura ideal relacionado à entropia* – expresso na Eq. (2.39) (pág. 49) e considerado tanto na metodologia de Bejan *et al.* (1996) como na de Hinderink *et al.* (1996) – *seja determinante das irreversibilidades.*

Tabela 5.9: Parcelas de mistura, física e química da exergia total pelo método de Hinderink *et al.* (1996).

Corrente	ex^{mis} (kJ/kg)	ex^{fis} (kJ/kg)	ex^{qui} (kJ/kg)	ex (kJ/kg)	Corrente	ex^{mis} (kJ/kg)	ex^{fis} (kJ/kg)	ex^{qui} (kJ/kg)	ex (kJ/kg)
NG	-873,70	9468,56	892456,05	901050,91	C3-15	0,00	2166,26	2154000,00	2156166,26
NG-1	-880,98	9410,03	892456,05	900985,11	C3-16	0,00	3556,53	2154000,00	2157556,53
NG-2	-888,02	9426,50	892456,05	900994,54	C3-17	0,00	3564,31	2154000,00	2157564,30
NG-3	-888,73	9510,52	892456,05	901077,84	C3-18	0,00	6405,01	2154000,00	2160405,01
NG-4	-693,98	13063,06	892456,05	904825,13	MR-1	-2149,12	8988,60	1155033,87	1161873,35
NG-5	-810,58	15024,95	892456,05	906670,42	MR-2	-2162,83	8958,64	1155033,87	1161829,68
NG-6	-791,01	14403,01	892456,05	906068,05	MR-3	-1899,42	9081,21	1155033,87	1162215,66
NG-7-V	-474,93	4576,69	797599,02	801700,78	MR-4	-1573,53	9285,44	1155033,87	1162745,79
NG-7-L	-852,04	16300,43	910772,48	926220,86	MR-11	-1447,20	8743,32	1155033,87	1162329,99
C3-1	0,00	5270,99	2154000,00	2159270,99	MR-12	-1447,78	8753,14	1155033,87	1162339,24
C3-2-NG	0,00	5270,99	2154000,00	2159270,99	MR-13	-2522,91	1907,46	1155033,87	1154418,41
C3-2-MR	0,00	5270,99	2154000,00	2159270,99	MR-14	-2522,91	1907,46	1155033,87	1154418,41
C3-3-NG	0,00	5270,99	2154000,00	2159270,99	MR-15	-2492,73	6855,30	1155033,87	1159396,44
C3-3-MR	0,00	5270,99	2154000,00	2159270,99	MR-16	-2491,70	6517,63	1155033,87	1159059,79
C3-4-NG	0,00	5270,99	2154000,00	2159270,99	MR-17	-2444,33	8651,54	1155033,87	1161241,08
C3-4-MR	0,00	5270,99	2154000,00	2159270,99	MR-18	-2355,18	8038,68	1155033,87	1160717,36
C3-5-NG	0,00	4867,74	2154000,00	2158867,74	MR-19	-2278,42	9553,62	1155033,87	1162309,07
C3-5-MR	0,00	4867,74	2154000,00	2158867,74	MR-5-V	-2067,93	9607,02	884536,40	892075,49
C3-6-NG	0,00	3614,68	2154000,00	2157614,68	MR-6-V	-972,06	10379,42	884536,40	893943,75
C3-6-MR	0,00	3614,68	2154000,00	2157614,68	MR-7-V	-1835,93	16533,74	884536,40	899234,21
C3-7-NG	0,00	5270,99	2154000,00	2159270,99	MR-8-V	-1618,38	15706,58	884536,40	898624,60
C3-7-MR	0,00	5270,99	2154000,00	2159270,99	MR-9-V	-1618,72	15723,41	884536,40	898641,09
C3-8-NG	0,00	5270,99	2154000,00	2159270,99	MR-10-V	-2214,06	2324,43	884536,40	884646,77
C3-8-MR	0,00	5270,99	2154000,00	2159270,99	MR-5-L	-1410,21	9179,22	1244387,54	1252156,55
C3-9-NG	0,00	4354,97	2154000,00	2158354,97	MR-6-L	-2012,27	12970,66	1244387,54	1255345,94
C3-9-MR	0,00	4354,97	2154000,00	2158354,97	MR-7-L	-1718,19	11843,77	1244387,54	1254513,12
C3-10-NG	0,00	2224,24	2154000,00	2156224,24	W-1	0,00	0,40	900,00	900,40
C3-10-MR	0,00	2224,24	2154000,00	2156224,24	W-2	0,00	14,42	900,00	914,42
C3-11-NG	0,00	3649,04	2154000,00	2157649,04	W-3	0,00	0,40	900,00	900,40
C3-11-MR	0,00	3649,04	2154000,00	2157649,04	W-4	0,00	59,55	900,00	959,55
C3-12-NG	0,00	768,56	2154000,00	2154768,56	W-5	0,00	0,40	900,00	900,40
C3-12-MR	0,00	768,56	2154000,00	2154768,56	W-6	0,00	59,59	900,00	959,59
C3-13	0,00	768,56	2154000,00	2154768,56	W-7	0,00	0,40	900,00	900,40
C3-14	0,00	2108,25	2154000,00	2156108,25	W-8	0,00	87,89	900,00	987,89

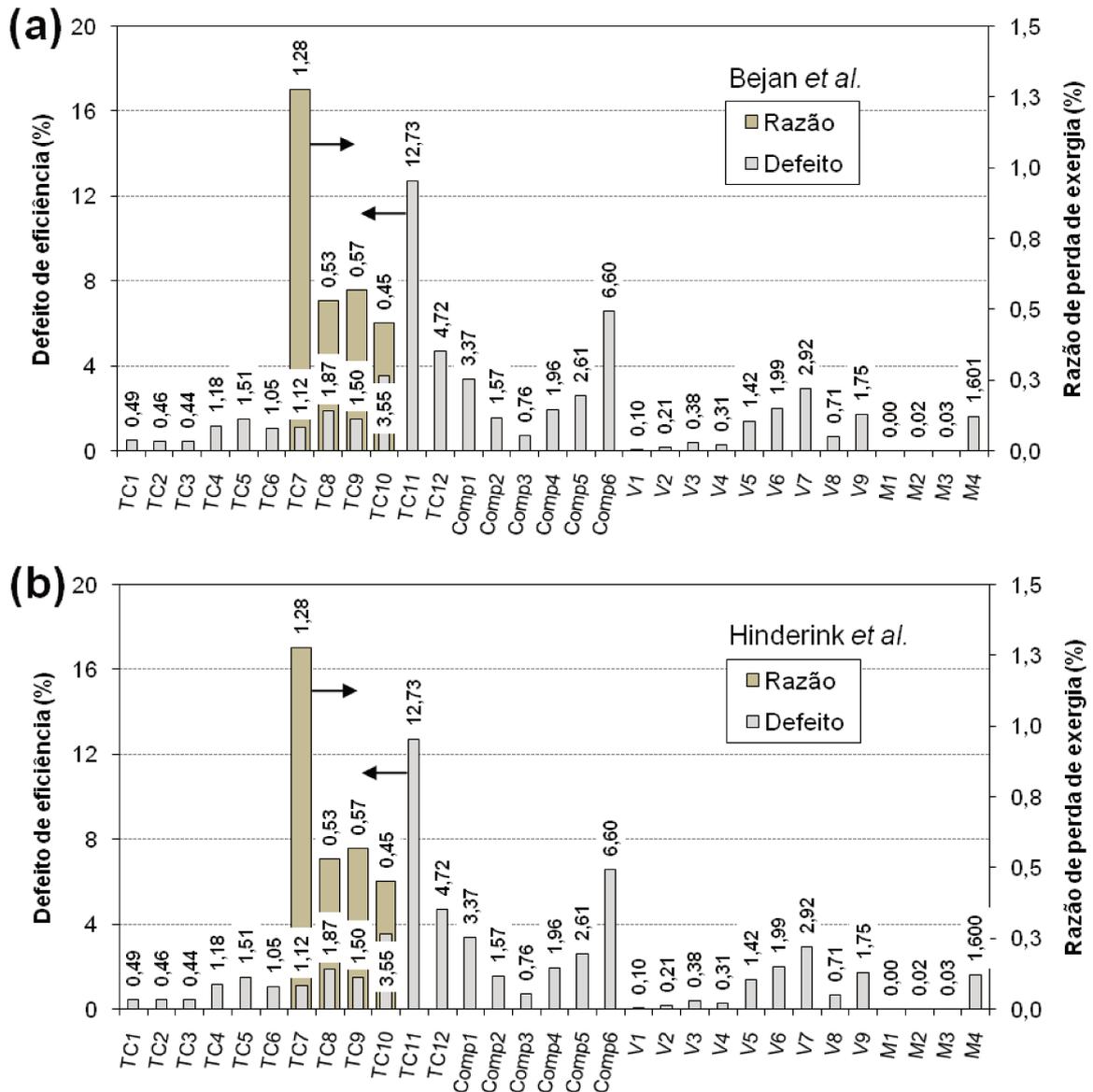


Figura 5.17: Defeitos de eficiência e razões de perda de exergia no sistema APCI C3MR calculadas a partir das exergias específicas determinadas pelas metodologias de (a) Bejan *et al.* (1996) e (b) Hinderink *et al.* (1996).

Sobre os efeitos de mistura, um fato relevante é o de que os componentes do refrigerante misto são quimicamente similares, haja vista que metano, etano, propano e nitrogênio são espécies apolares, o que contribui para reduzir a intensidade de suas interações moleculares. O mesmo vale para os componentes do gás natural, o qual é formado por hidrocarbonetos C₁–C₄ e os inorgânicos N₂ e O₂. Portanto, a ausência de compostos associativos, que apresentam capacidade de se ligar uns aos outros por meio de forças de Van der Waals ou ligações de hidrogênio, pode justificar o comportamento de mistura ideal das correntes multicomponentes do processo APCI C3MR.

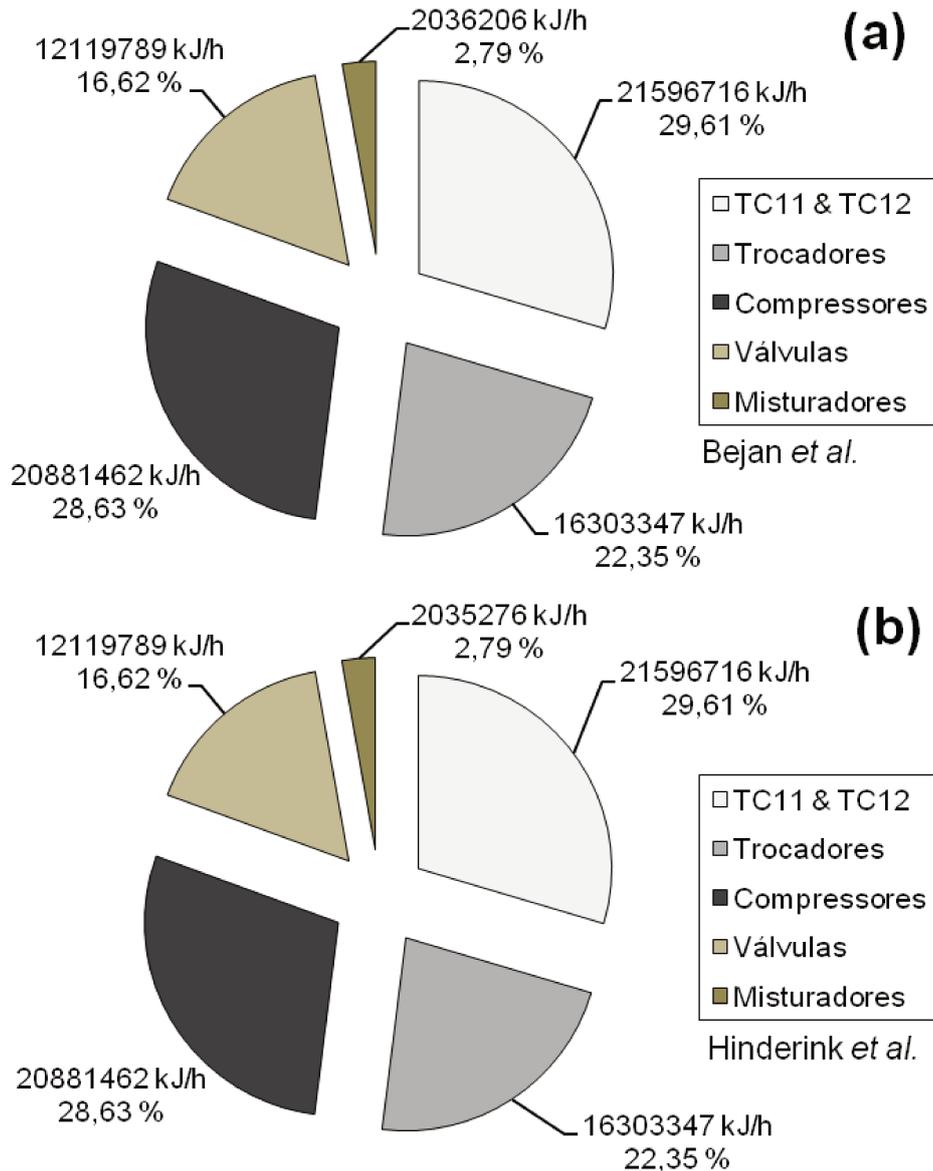


Figura 5.18: Taxas de destruição de exergia e percentagens de destruição de exergia por classe de equipamentos no sistema *APCI C3MR* com cálculo das exergias específicas pelas metodologias de (a) Bejan *et al.* (1996) e (b) Hinderink *et al.* (1996).

5.6 Conclusões

No presente capítulo, nas condições de um caso base arbitrário, os resultados da análise termodinâmica do ciclo *APCI C3MR* de liquefação do GN – inicialmente pelo método de Bejan *et al.* (1996) – foram apresentados e discutidos. Em ordem decrescente, as operações unitárias que mais geram irreversibilidades internas são a troca de calor a ΔT finito (com quedas de pressão), a compressão, a expansão irrestrita e a mistura, cujas destruições de exergia percentuais são, em valores arredondados, 52, 28, 17 e 3 %, respectivamente.

No nível dos equipamentos, perdas termodinâmicas significativas foram verificadas em ambos os trocadores de múltiplas correntes, TC11 e TC12 – que compõem o TCCP –,

contabilizando cerca de 29 % do total. Esses dois trocadores também estão associados às maiores cargas térmicas. Entre os compressores, Comp6 e Comp1, que são o primeiro estágio de compressão do subciclo MR (a refrigerante misto) e o último do subciclo C3 (a propano puro, percorrido pela corrente de maior vazão entre os compressores do subciclo de pré-resfriamento), respondem por ~17 % da destruição de exergia total, sendo os mais intensivos em potência de compressão e também os únicos cujas correntes sendo comprimidas cruzam a temperatura ambiental. Entre as válvulas, aquelas que produzem as maiores irreversibilidades são V6 e V7, do subciclo MR, totalizando aproximadamente 8 % do total. Ademais, embora as destruições de exergia estejam majoritariamente concentradas no subciclo MR, há também irreversibilidades importantes no subciclo C3.

Adicionalmente, realizaram-se análises de sensibilidade das eficiências dos equipamentos, uma comparação com o ciclo cascata e a análise termodinâmica – também nas condições do caso base – pelo método de Hinderink *et al.* (1996).

As análises de sensibilidade das eficiências dos equipamentos foram efetuadas a fim de complementar o retrato do processo *APCI C3MR* provido pela análise do caso base, revelando mais detalhes das interações entre os equipamentos, os quais são avaliados sob mínima destruição de exergia nas condições de ineficiências reduzidas. Nessas análises, pode-se considerar que uma ideia similar à do *Coefficient of Structural Bond* está implícita (KOTAS, 1995; BOER *et al.*, 2005). Demonstrou-se que as consequências do aumento das eficiências isentrópicas dos compressores do subciclo C3 são percebidas, além de no próprio compressor em questão, no interesfriador imediatamente posterior. Nos compressores do subciclo MR, os efeitos do aumento das eficiências isentrópicas se estendem pelos misturadores e compressores seguintes, atingindo também o condensador final do processo. Entre os trocadores, aquele que produz a redução mais pronunciada da potência de compressão total na situação de ineficiências reduzidas ($\Delta T_{min} = 3 \text{ }^\circ\text{C}$ & $\Delta P = 0 \text{ kPa}$) é TC12, por meio da elevação da pressão da corrente evaporando – o que provoca a aproximação das compostas ao longo de toda a carga térmica e também a redução da razão de compressão do compressor Comp6 – em vez da mera diminuição do ΔT_{min} definido com a ferramenta *Set* – o que seria suficiente apenas para modificar a porção final da composta quente.

Os sistemas em cascata e *APCI C3MR* foram comparados tendo como base os seguintes parâmetros: potência de compressão por unidade de GNL, eficiência exergética global e figura de mérito (sw , ε_{Global} e FM , respectivamente), os quais são particularmente apropriados, já que, embora a composição e condições de temperatura e pressão de alimentação sejam idênticas, as vazões de GN processadas são diferentes (3600 kg/h no cascata contra 3600

kmol/h no *APCI C3MR*) devido à necessidade de assegurar a viabilidade da troca térmica em determinados trocadores do sistema *APCI C3MR*. Sob as perspectivas de todos os parâmetros, o *APCI C3MR* é mais eficiente, pois, em relação ao cascata, sua sw é 936,5 kJ/kg_{GNL} mais baixa, enquanto sua ε_{Global} e FM do ciclo global são aproximadamente 6 % e 8 % e mais altas.

Os resultados da análise exergética do processo *APCI C3MR* com o método de Hinderink *et al.* (1996) podem ser tomados como iguais àqueles obtidos com o método de Bejan *et al.* (1996), já que as diferenças são realmente pouquíssimo perceptíveis. Uma vez que há correntes multicomponentes no processo (refrigerante misto quaternário e gás natural com 6 componentes), suspeitou-se que as propriedades de mistura poderiam ser relevantes nos cálculos envolvendo as exergias. Contudo, as espécies presentes são hidrocarbonetos de cadeia curta (C₁–C₄) e inorgânicos como N₂ e O₂, os quais são quimicamente similares (i.e., são todos apolares) e, portanto, apresentam baixo potencial de associação, de modo que os efeitos de mistura são representados preponderantemente pelo efeito de mistura ideal da entropia, o qual é considerado em ambos os métodos de cálculo da exergia específica. Como resultado, as métricas de desempenho são iguais pelos dois métodos, com uma diferença muito ligeira apenas no misturador M4.

Referências

- ASPENTECH. 2017. *Aspen Process Manual*. Aspen Technology, Inc.
- BARCLAY, M. e DENTON, N. 2005. “Selecting Offshore LNG Processes.” *LNG Journal*: 34–36.
- BARCLAY, M. e SHUKRI, T. 2000. “Enhanced Single Mixed Refrigerant Process for Stranded Gas Liquefaction.” In *79th Annual Gas Processors Association Convention*. Atlanta: 79 GPA.
- BEJAN, A.; TSATSARONIS, G. e MORAN, M. 1996. *Thermal Design and Optimization*. John Wiley & Sons.
- BOER, D.; MEDRANO, M. e NOGUÉS, M. 2005. “Exergy and Structural Analysis of an Absorption Cooling Cycle and the Effects of Efficiency Parameters.” *International Journal of Thermodynamics* 8(4): 191–98.
- DINÇER, I. e ROSEN, M. A. 2012. *Exergy – Energy, Environment and Sustainable Development*. 2^a ed. Elsevier Science.
- HELGESTAD, D-E. 2009. “Modelling and Optimization of the C3MR Process for Liquefaction of Natural Gas.” Projeto de especialização, *Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology*.
- HINDERINK, A. P.; KERKHOF, F. P. J. M.; LIE, A. B. K.; DE SWAAN ARONS, J. e VAN DER KOOI, H. J. 1996. “Exergy Analysis with a Flowsheeting Simulator – I. Theory; Calculating Exergies of Material Streams.” *Chemical Engineering Science* 51(20): 4693–4700.

- HONEYWELL. 2016. *UniSim® Design Suite*. Honeywell Process Solutions.
- JACOBSEN, M. G. 2007. “Optimal Operation of Cooling cycle/LNG Process.” Dissertação de mestrado, *Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology*.
- JOHNSON, L. L. e RENAUDIN, G. 1996. “Liquid Turbines’ Improve LNG Operations.” *Oil & Gas Journal*.
- KANOĞLU, M. 2002. “Exergy Analysis of Multistage Cascade Refrigeration Cycle Used for Natural Gas Liquefaction.” *International Journal of Energy Research* 26(8): 763–74.
- KEE, M. S. C. e KIMMEL, H. E. 2000. “Cooling Cycle Expanders Improve LNG Liquefaction Process.” In *Third Joint China/USA Chemical Engineering Conference*. Pequim: CUCHE–3, 31–38.
- KOTAS, T. J. 1995. *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*. Krieger Publishing.
- KIM, I. e YOON, E. S. 2014. “Aspen HYSYS: Steady States and Dynamic Simulator (EG Plant Exercise)”. Seoul National University.
- KLEIN, S. e NELLIS, G. 2012. *Thermodynamics*. Cambridge University Press.
- LAZZARETTO, A. e TSATSARONIS, G. 2006. “SPECO: A Systematic and General Methodology for Calculating Efficiencies and Costs in Thermal Systems.” *Energy* 31(8–9): 1257–89.
- LINDE. 2016. “Coil-wound heat exchangers (CWHEs) – Benefits.” *The Linde Group*. <http://www.linde-engineering.com.hk/en/plant_components/coil_wound_heat_exchangers/benefits/index.html> (Acesso em 20 abril 2017).
- MAJZOUB, M. 2012. “Evaluation and Selection of the Precooling Stage for LNG Processes.” Dissertação de mestrado, *Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology*.
- MOKHATAB, S.; MAK, J. Y.; VALAPPIL, J. V. e WOOD, D. A. 2014. *Handbook of Liquefied Natural Gas*. 1ª ed. Gulf Professional Publishing.
- MORTAZAVI, A.; ALABDULKAREM, A.; HWANG, Y. e RADERMACHER, R. 2014. “Novel Combined Cycle Configurations for Propane Pre-Cooled Mixed Refrigerant (APCI) Natural Gas Liquefaction Cycle.” *Applied Energy* 117: 76–86.
- STRYJEK, R. e VERA, J. H. 1986. “PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures.” *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 64: 323–33.
- TREMBLEY, D. e MANTRALA, V. 2014. *Jump Start: Aspen Simulation Workbook in Aspen HYSYS® V8 – A Brief Tutorial (and supplement to training and online documentation)*. Aspen Technology, Inc.
- TRUONG, T.; LIU, Y-N. e KINARD, G. E. 2012. “Coil Wound Heat Exchanger.” *European Patent Office*. Registro de patente.
- TSATSARONIS, G. e CZIESLA, F. 2004. “Thermoeconomics.” In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, from Encyclopedia of Energy*, 3ª ed. Academic Press.
- TUSIANI, M. D. e SHEARER, G. 2007. *LNG: A Nontechnical Guide*. PennWell.

CAPÍTULO 6

OPORTUNIDADES DE MELHORIA – CICLO *APCI C3MR*

6.1 Introdução

No Capítulo 5, as causas e magnitudes das destruições de exergia no ciclo *APCI C3MR* foram determinadas sob as condições de um caso base estipulado. Em seguida, comparações foram efetuadas com o ciclo cascata por meio de alguns parâmetros de desempenho, tais como a eficiência exérgica global e o consumo de potência por unidade de vazão de GNL. Finalmente, resultados de análises termodinâmicas realizadas via dois métodos – de Bejan *et al.* (1996) e Hinderink *et al.* (1996) – foram discutidos. Neste capítulo, prosseguindo com as investigações sobre o ciclo *APCI C3MR*, algumas oportunidades de melhoria desse sistema são exploradas.

As análises do Capítulo 5 evidenciaram que os equipamentos que produzem as destruições de exergia mais expressivas estão no subciclo a refrigerante misto, tais como o trocador TC11, compressor Comp6, válvula V7 e misturador M4. Entretanto, destruições de exergia mais baixas, porém ainda pronunciadas, ocorrem nos equipamentos do subciclo a propano, com destaque para o compressor Comp1, válvula V6 e trocador TC10. Portanto, meios para reduzir a demanda de potência de compressão (e/ou perdas termodinâmicas) no ciclo *APCI C3MR* são implementados em ambos os subciclos que o compõem.

6.2 Objetivos

- Avaliar diferentes oportunidades de melhoria para o sistema de liquefação *APCI C3MR* do gás natural, a saber:
 - Substituição do subciclo a propano puro por um ciclo de absorção de simples efeito com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$;
 - Seleção das pressões intermediárias do módulo de compressão multiestágio do subciclo a refrigerante misto;
 - Otimização da composição do refrigerante misto.

As oportunidades de melhoria estudadas neste capítulo são resumidas na Figura 6.1.

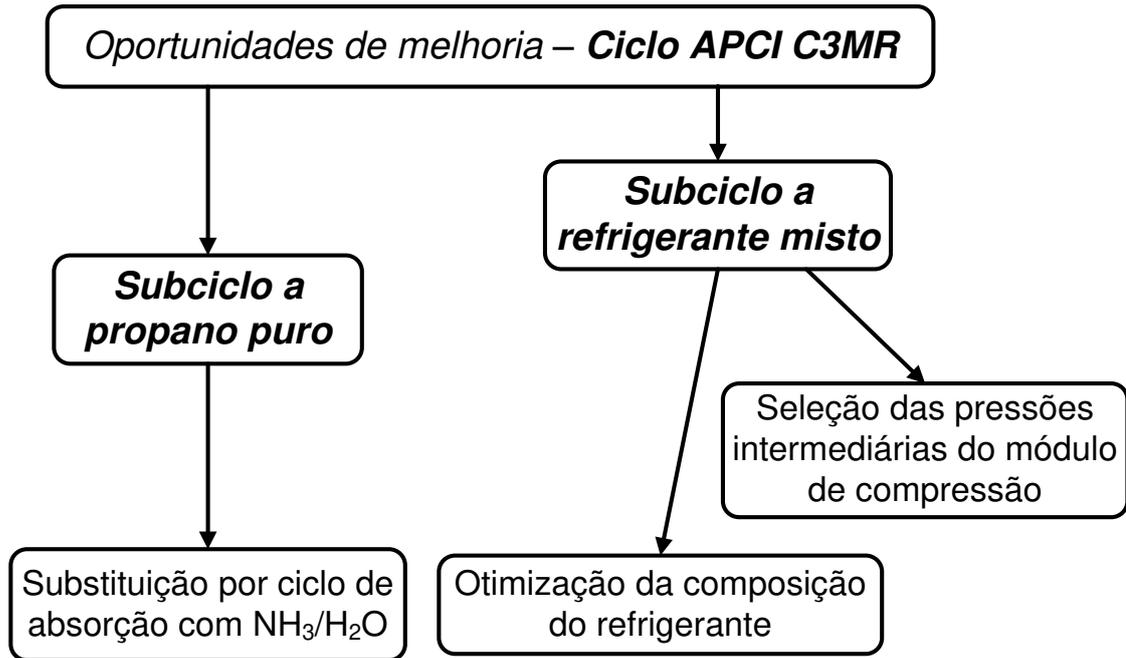


Figura 6.1: Oportunidades de melhoria estudadas para o ciclo *APCI C3MR*.

6.3 Substituição do subciclo a propano puro pelo ciclo de absorção com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$

Com o propósito de diminuir a demanda de potência de compressão do processo *APCI C3MR*, uma das oportunidades exploradas é a substituição do subciclo a propano puro por um ciclo de absorção com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ capaz de suprir as cargas de refrigeração nas temperaturas requeridas. Tendo em vista as baixas temperaturas que devem ser atingidas – inclusive negativas – nos trocadores onde o gás natural é pré-resfriado e onde as correntes de refrigerante misto rejeitam calor, o ciclo com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ parece adequado, já que a amônia pode ser usada sem que ocorra congelamento, diferentemente da água. À parte isso, para fazer o ciclo de absorção funcionar, pode-se utilizar a energia térmica residual frequentemente disponível em plantas de processamento de gás natural.

6.3.1 Sistema de refrigeração por absorção de simples efeito com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$

A Figura 6.2 apresenta o ciclo de absorção de simples efeito com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. À exceção do trocador adicional TC2, os equipamentos que compõem o circuito do refrigerante são os mesmos presentes no ciclo de absorção com $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ (vide Figura 7.3, no Capítulo 7, pág. 264), a saber, condensador, válvula e evaporador. Contudo, no circuito da solução, entre os equipamentos que formam o compressor térmico, há uma diferença notável em relação ao ciclo com $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$: a presença de um retificador.

Um inconveniente importante ligado aos sistemas com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ocorre na geração do vapor de refrigerante, pois a diferença entre as pressões de vapor da amônia e da água torna

difícil a separação completa de ambos. Dessa forma, o vapor de refrigerante deixando o gerador apresenta concentração de 90–95 %massa de amônia (SOMERS, 2011), o que obriga a instalação de um retificador para purificá-lo (HEROLD *et al.*, 2006). Na ausência desse retificador, a redução da eficiência do sistema é significativa devido ao acúmulo de água no evaporador (se esse for do tipo inundado, com ebulição em piscina) ao longo da mudança de fase, dificultando o alcance de uma fração de vapor igual a 1 na saída.

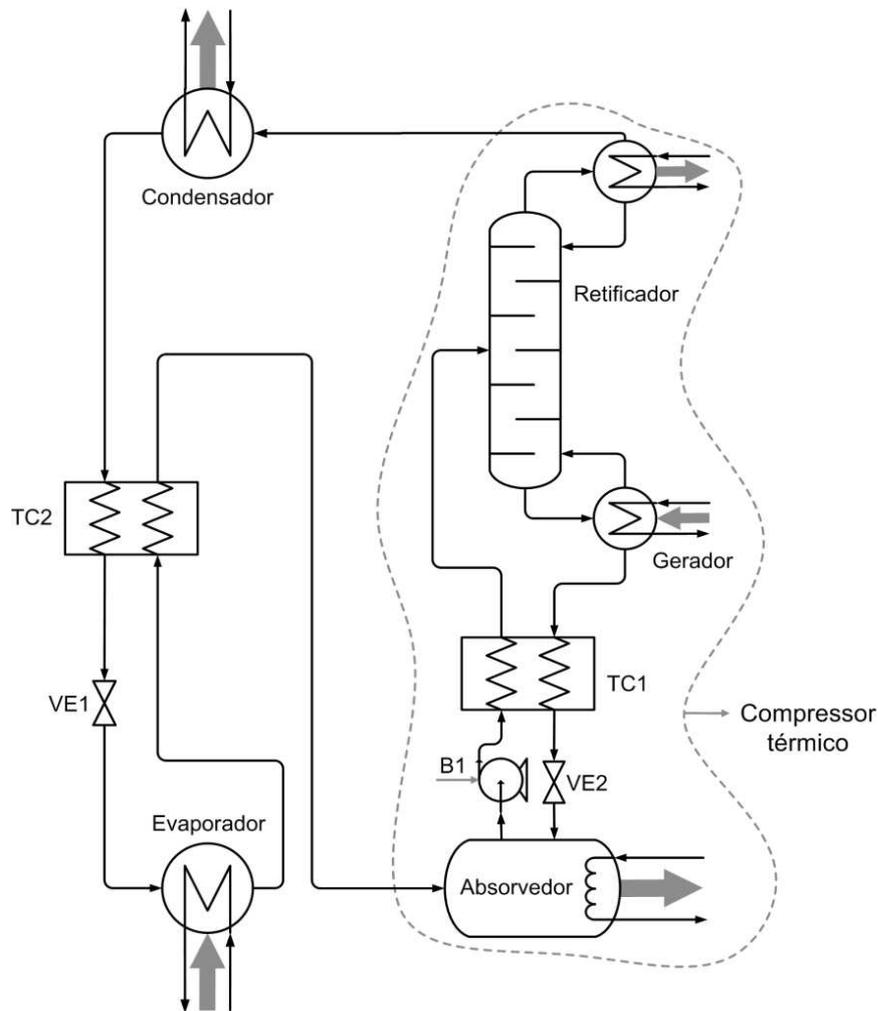


Figura 6.2: Sistema de refrigeração por absorção de simples efeito com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$.

No ciclo com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, mesmo a baixas concentrações de água no vapor de refrigerante, o *glide* de temperatura requerido para completar a vaporização pode ser grande o bastante a ponto de inviabilizar a obtenção da carga de refrigeração exigida. Para ilustrar, apresenta-se, na Figura 6.3 (a), o *glide* de temperatura ao longo da evaporação a diferentes pressões e concentrações de água.

Na concentração de 1000 ppm (partes por milhão) de água, correspondente a 99,9 %massa de amônia, nota-se que o *glide* varia de a 7,5 a 29,5 °C. A Figura 6.3 (b), por sua vez,

mostra o efeito de refrigeração específico obtido a partir de líquido saturado a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um evaporador do tipo seco ideal e com controle termostático de temperatura, o qual impõe uma variação de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, porém nem sempre com evaporação total (FERNÁNDEZ-SEARA e SIERES, 2006). A observação mais importante é a de que, a concentrações mais altas de amônia, uma maior porcentagem do efeito de refrigeração é atingida mediante um *glide* de temperatura menor.

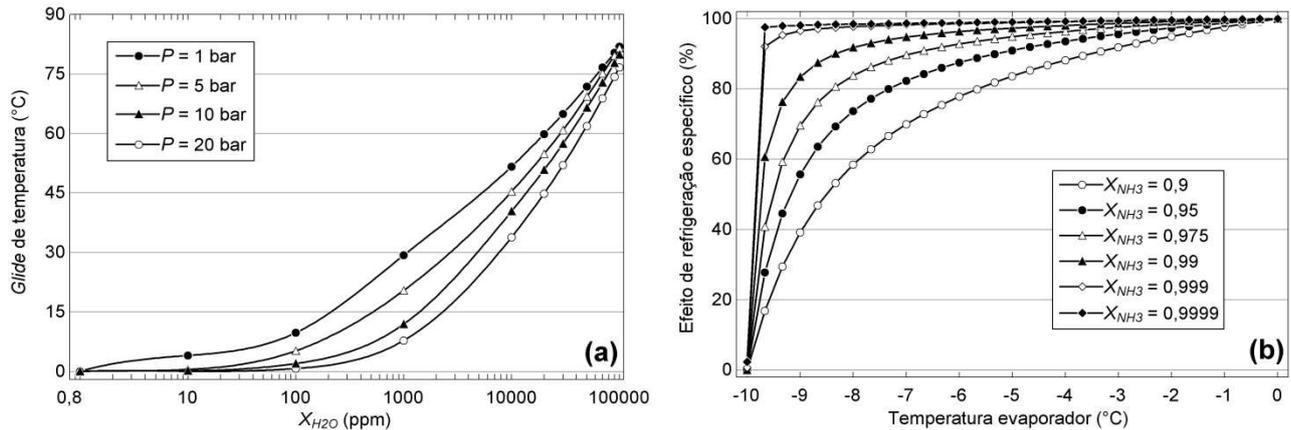


Figura 6.3: (a) *Glide* de temperatura em função da pressão de evaporação e concentração de água e (b) percentual do efeito de refrigeração específico em função da temperatura no evaporador e concentração de amônia.

Fonte: Araújo (2013), baseada em Fernández-Seara e Sieres (2006).

O retificador é uma coluna de destilação de pratos ou recheio usada para impedir a migração de água para o circuito do refrigerante, visando confiná-la ao circuito da solução. Assim, evita-se a degradação do desempenho da máquina em consequência do *glide* de temperatura indesejável que pode ocorrer no evaporador. Para amenizar o efeito deletério da passagem de água para o circuito de solução, o trocador TC2 é comumente empregado a fim de promover a troca térmica entre as correntes de saída do evaporador e condensador, resultando em aumento do desempenho energético do ciclo.

6.3.2 Definições para a simulação do ciclo *APCI C3MR* modificado

Além da substituição do subciclo a propano puro pelo sistema de absorção de simples efeito com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, outras alterações foram implementadas no ciclo *APCI C3MR* original, as quais resultaram no ciclo *APCI C3MR* modificado. Todas as quedas de pressão e graus de superaquecimento foram anulados a fim de que as influências dessas variáveis fossem eliminadas. Exceto pela pressão de saída do compressor Comp4 – que foi aumentada de 6200 para 6900 kPa para evitar cruzamento de temperatura no trocador TC11 –, as pressões de descarga das válvulas e compressores foram mantidas nos valores da Tabela 5.3 (pág. 196).

Adicionalmente, os valores de ΔT_{min} nos trocadores de múltiplas correntes TC11 e TC12 foram mantidos em 10 °C com o uso da ferramenta *Set*.

O fluxograma de simulação construído para o ciclo *APCI C3MR* modificado é apresentado na Figura 6.4. O retificador do ciclo de absorção com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (rotulado como C1) foi simulado por meio de um modelo simplificado de coluna de destilação, denominado *Shortcut Column*. Esse modelo está presente na biblioteca do Hysys e permite o cálculo das cargas térmicas do condensador e refeedor (e demais incógnitas) a partir das seguintes especificações: corrente de entrada, pressões no refeedor e condensador, razão de refluxo e frações molares de NH_3 e H_2O nos produtos de topo e fundo.

O condensador (TC13), evaporadores a 3 níveis de pressão (TC1 a TC6) e bomba (B1) foram representados por modelos diretamente equivalentes. O absorvedor, em particular, foi simulado como um conjunto formado por misturador (M6) e trocador de calor (TC10). Por causa de sua baixa contribuição para melhorar a eficiência do sistema (KARAMANGIL *et al.*, 2011), o trocador intermediário que promove a troca de calor entre as saídas do evaporador e do condensador (correntes NH_3 -6 e NH_3 -2, respectivamente) não foi acrescentado ao fluxograma. Desse modo, o único trocador intermediário presente é TC15, onde as saídas do refeedor e da bomba trocam energia térmica entre si (correntes AB-2 e AB-7, respectivamente).

Os sorvedouros usados em todos os trocadores onde calor é rejeitado do sistema são correntes de água de resfriamento disponíveis inicialmente a 25 °C e 120 kPa. De início, a fonte de calor utilizada é vapor d'água condensante a 140 °C. A pressão de alta do ciclo com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ foi fixada em 1300 kPa, o que viabiliza o uso da água de resfriamento na temperatura citada, e o valor de ΔT_{min} em TC13 (condensador do ciclo com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$) foi definido em 5,0 °C. Ademais, por limitação imposta pelas temperaturas no subciclo de absorção, assumiu-se uma variação de 10 °C (25 → 35 °C) das utilidades frias alocadas nos trocadores TC4 e TC17 (absorvedor do ciclo e condensador da coluna, respectivamente).

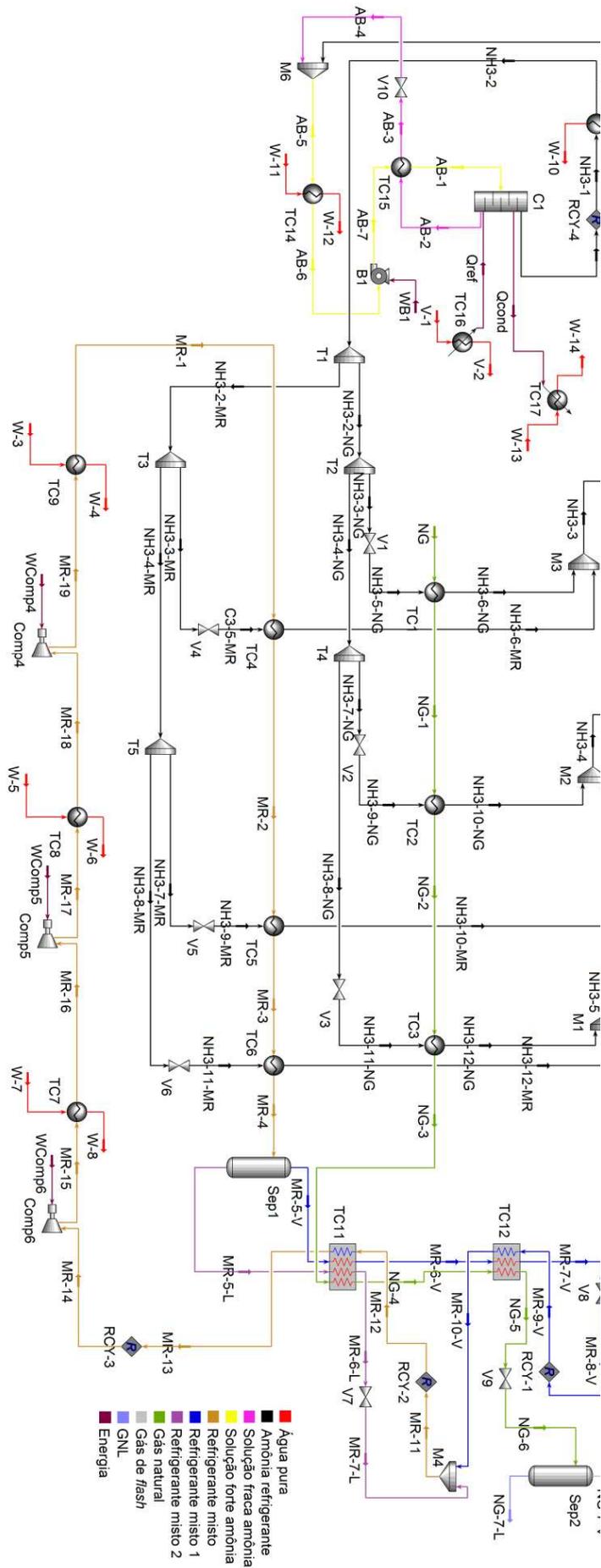


Figura 6.4: Fluxograma de simulação do ciclo APCI C3MR modificado.

6.3.1 Comparação entre os ciclos *APCI C3MR* original e modificado

Para realizar comparações justas, buscou-se simular o ciclo *APCI C3MR* original sob as mesmas condições que o ciclo *APCI C3MR* modificado. Dessa maneira, as quedas de pressão e graus de superaquecimento também foram anulados no ciclo *APCI C3MR* original; contudo, isso ocasionou cruzamento de temperatura no trocador TC11. Para contornar esse problema, a pressão de descarga do compressor Comp4 foi redefinida em 5200 kPa (ao passo que, no ciclo modificado, adotou-se 6900 kPa, o que constitui uma diferença relevante). Adicionalmente, os valores de ΔT_{min} em TC10, TC11 e TC12 foram mantidos em 10 °C.

Cabe destacar que, no ciclo modificado, a corrente de topo gerada no retificador (NH₃-0) – usada para absorver calor nos 6 evaporadores (TC1 a TC6) a 3 níveis de pressão – foi, inicialmente, tomada como amônia pura.

As Figuras 6.5 (a) e (b) fornecem as cargas térmicas nos trocadores e potências requeridas nos compressores e bomba que compõem os ciclos *APCI C3MR* original e modificado A (cujas composições são apresentadas, mais adiante, na Tabela 6.1). Em particular, para o ciclo original, como consequência da definição dos valores de ΔT_{sup} e ΔP em 0 °C e 0 kPa e da redução da pressão de descarga de Comp6, as transferências de energia computadas são diferentes daquelas obtidas nas condições do caso base do Capítulo 5, ver Figura 5.8 (a), pág. 199.

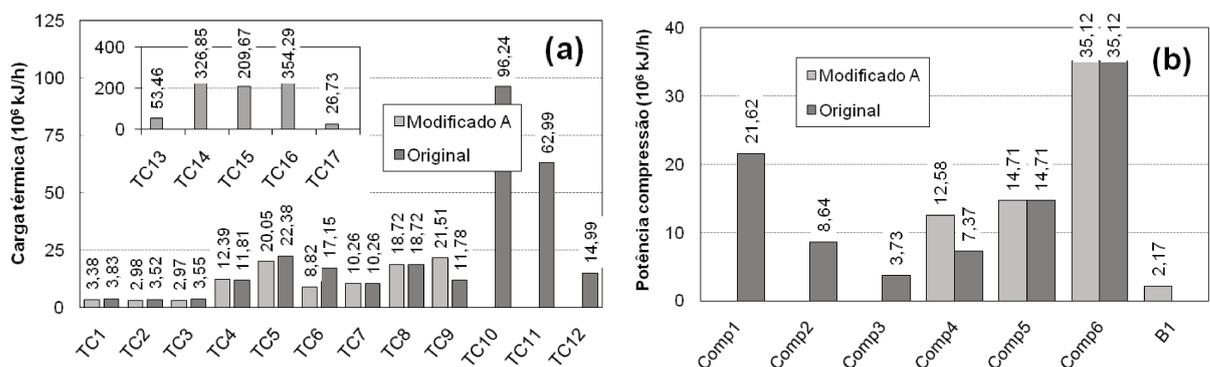


Figura 6.5: (a) Cargas térmicas e (b) potências de compressão nos ciclos *APCI C3MR* original e modificado A.

Na Figura 6.5 (a), verifica-se que as cargas térmicas nos trocadores do ciclo de absorção com NH₃/H₂O são as mais expressivas, principalmente no refulvedor e absorvedor, os quais são representados por TC16 e TC14, respectivamente. Já na Figura 6.5 (b), vê-se que a potência requerida em Comp4 é mais alta no ciclo modificado A, o que pode ser atribuído à menor razão de compressão em Comp4 no ciclo original.

Com a substituição do subciclo a propano puro, já que o único equipamento que consome trabalho no subciclo de absorção é a bomba (B1), reduz-se drasticamente a potência de compressão requerida para pré-resfriar o gás natural e resfriar as correntes de refrigerante misto. Entretanto, principalmente devido ao baixo nível da pressão de baixa no ciclo com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (121,0 kPa) – ditado pela baixa temperatura atingida para suprir os evaporadores TC3 e TC6 (-29,8 °C) –, a carga térmica demandada no refeedor do ciclo modificado A é bastante alta e contribui para diminuir o COP_{Abs} , cujo valor, calculado via Eq. (6.1), é de 0,142, considerado baixo em relação a valores típicos do COP do ciclo de simples efeito com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (HEROLD *et al.*, 2016).

$$COP_{Abs} = \frac{\dot{Q}_{TC1} + \dot{Q}_{TC2} + \dot{Q}_{TC3} + \dot{Q}_{TC4} + \dot{Q}_{TC5} + \dot{Q}_{TC6}}{\dot{Q}_{ref} + \dot{W}_{B1}} \quad (6.1)$$

Uma investigação mais detalhada do ciclo de absorção com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ pode revelar as causas de seu baixo desempenho energético nas condições do ciclo modificado A. Nesse sentido, um parâmetro cujo comportamento merece ser analisado é a razão de circulação RC , calculada via Eq. (6.2), que apresenta uma estreita relação com o COP . No Hysys, por exigência do próprio simulador, foi necessário especificar as composições molares das correntes AB-1 e AB-2, as quais foram fixadas em 0,22 e 0,25 de água, respectivamente. Assim, para efetuar uma primeira análise de sensibilidade sobre o COP_{Abs} e a RC , a composição de AB-2 foi mantida em 0,25, enquanto a composição de AB-1 foi variada. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 6.6.

$$RC = \frac{\dot{m}_{AB-1}}{\dot{m}_{NH3-0}} = \frac{1 - X_{AB-2,NH3}}{(X_{AB-1,NH3} - X_{AB-2,NH3})} = \frac{X_{AB-2,H2O}}{(X_{AB-2,H2O} - X_{AB-1,H2O})} \quad (6.2)$$

Dois tendências claras são visualizadas na Figura 6.6: o aumento da fração molar de água provoca o aumento do COP_{Abs} e, simultaneamente, a diminuição da RC . A relação entre esses dois parâmetros pode ser inferida a partir do balanço de energia para o retificador, o qual, após rearranjo para fazer aparecer a RC , é expresso na Eq. (6.3). Dado que as cargas térmicas nos trocadores TC1 a TC6 não são afetadas pela fração molar de água na corrente AB-1, a variação do COP_{Abs} é devida principalmente à variação da energia térmica requerida no refeedor da coluna (\dot{Q}_{ref}). A contribuição do \dot{W}_{B1} é menos pronunciada; porém, semelhantemente à da \dot{Q}_{ref} , é no sentido de aumentar o COP .

$$\dot{Q}_{ref} = \dot{m}_{NH_3-0}(h_{NH_3-0} - h_{AB-2}) + RC \cdot \dot{m}_{NH_3-0}(h_{AB-2} - h_{AB-1}) + \dot{Q}_{cond} \quad (6.3)$$

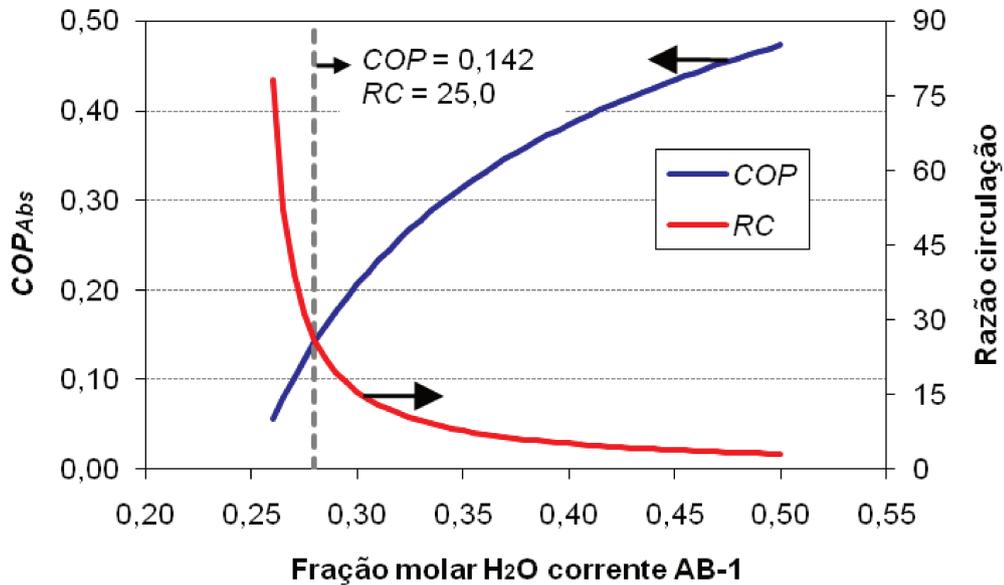


Figura 6.6: COP_{Abs} e RC em função da fração molar de H_2O na corrente AB-1.

Nas condições especificadas para simular o subciclo de absorção, o comportamento da \dot{Q}_{ref} é condizente com o da RC porque, na Eq. (7.3), o efeito do termo que contém a RC é preponderante sobre os efeitos dos demais termos. Assim, à medida que a X_{AB-1,H_2O} cresce, a RC decresce a taxas progressivamente menores até se aproximar de um patamar horizontal, o que também se aplica à \dot{Q}_{ref} , porém a taxas diferentes. Por conseguinte, a RC e o COP_{Abs} apresentam tendências opostas e o baixo COP_{Abs} pode ser visto como resultado da RC relativamente alta (KAUSHIK e ARORA, 2009; ARAÚJO e D'ANGELO, 2014).

Entretanto, uma vez que a pressão de baixa do subciclo de absorção é 121 kPa por imposição do processo, frações molares de água que proporcionam maiores valores do COP_{Abs} (como consequência de menores valores da RC) tornam a rejeição de calor no absorvedor inviável, já que a temperatura da água de resfriamento usada não é baixa o suficiente para trazer a temperatura da corrente AB-6 até 25 °C ou valores menores. Para comprovar isso, a Figura 6.7 mostra a diminuição contínua de T_{ABS-6} em função da fração molar de água na corrente AB-1. Logo, um ciclo de refrigeração adicional seria necessário para prover a demanda de resfriamento do absorvedor na região em que $T_{ABS-6} \leq 25$ °C.

Dois parâmetros que podem ser variados a fim de tentar aumentar o COP_{Abs} são a concentração de água na corrente que deixa o retervedor pelo fundo (X_{AB-2,H_2O}) e a temperatura da corrente AB-1 (T_{AB-1}). Em vista disso e mantendo-se X_{AB-1,H_2O} em 0,28, a Figura 6.8 mostra o comportamento do COP_{Abs} em função de T_{AB-1} e X_{AB-2,H_2O} . Em particular,

caso X_{AB-2,H_2O} seja alterada de 0,75 para 0,85 e T_{AB-1} de 70 para 115 °C, observa-se que o COP_{Abs} sofre um aumento de 0,142 para 0,411, obtido sem que aconteçam cruzamentos de temperatura nos trocadores do subciclo de absorção. Em outras palavras, a inviabilidade ilustrada na Figura 6.7 está ausente; entretanto, no ciclo modificado B, a temperatura da corrente AB-2 é ~150 °C, o que obriga o aumento da temperatura da fonte de calor para um valor maior do que o admitido inicialmente, de 140 °C.

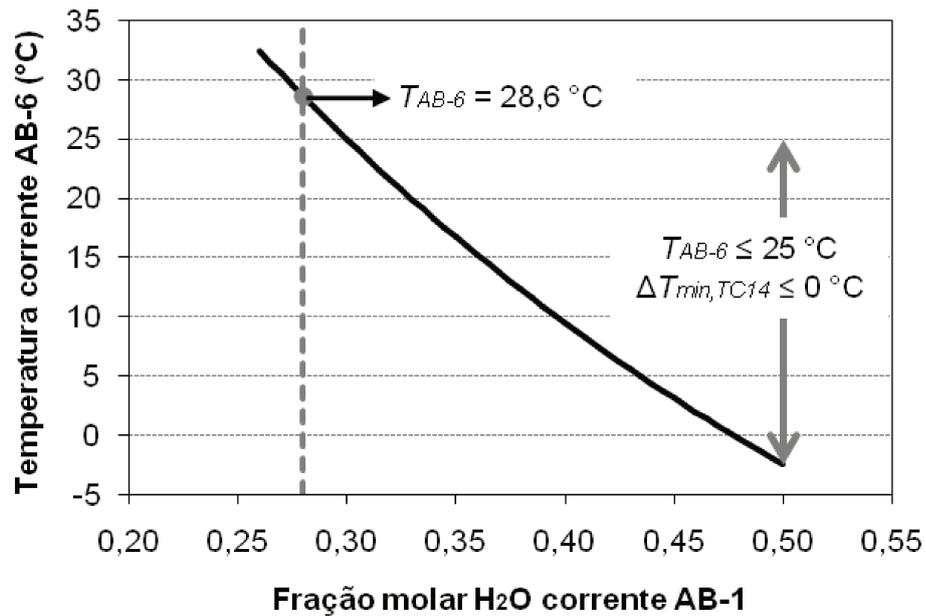


Figura 6.7: Temperatura da corrente AB-6 em função da fração molar de H₂O na corrente AB-1.

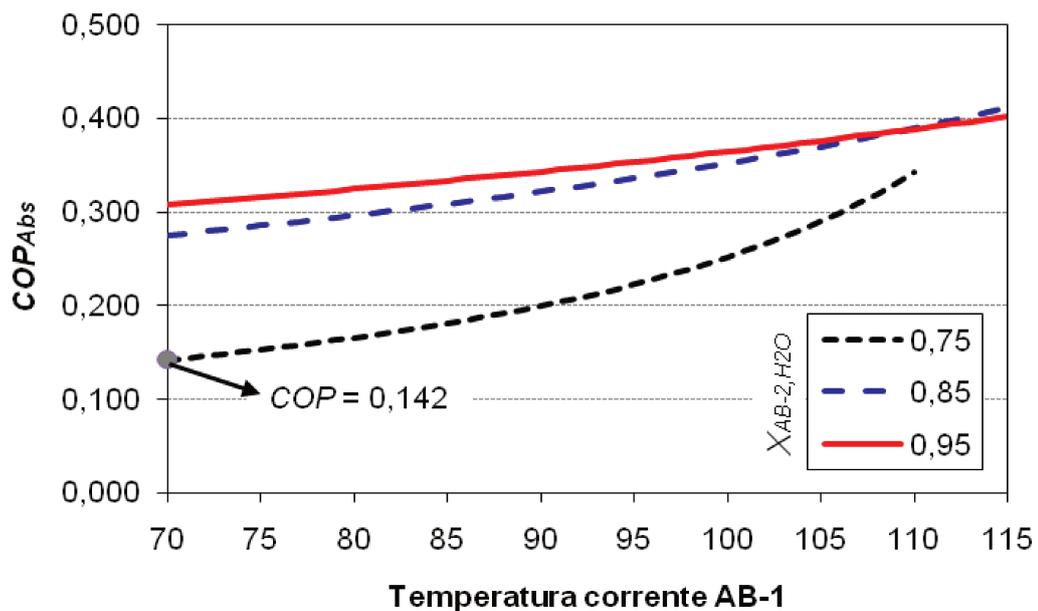


Figura 6.8: COP_{Abs} em função da temperatura da corrente AB-1 e da fração molar de água na corrente AB-2.

Dessa maneira, foram considerados dois casos do ciclo modificado: o modificado A e o modificado B, cujas composições das correntes rica e pobre em NH_3 são dadas na Tabela 6.1. Além das composições distintas adotadas, ambos os casos diferem quanto às temperaturas das correntes AB-1 e V-1 (esta última é a fonte de calor do ciclo).

Tabela 6.1: Composições das correntes, temperaturas, razões de circulação e cargas térmicas do refeedor nos ciclos modificados A e B.

Parâmetro ↓	Modificado A	Modificado B
X_{AB-1,H_2O}^*	0,72	0,72
X_{AB-1,NH_3}^*	0,28	0,28
X_{AB-2,H_2O}^*	0,75	0,85
X_{AB-2,NH_3}^*	0,25	0,15
$R_{refluxo,ret}^*$	0,50	0,50
$T_{AB-1} (^{\circ}\text{C})^*$	70	115
$T_{V-1} (^{\circ}\text{C})^*$	140	160
RC	25,0	6,54
$\dot{Q}_{ref} (10^8 \text{ kJ/h})$	3,548	1,224

*Variáveis especificadas.

Os valores de COP e sw associados aos ciclos original e modificados são reunidos nas Figuras 6.9 (a) e (b). Para calculá-los para os subciclos do ciclo original, as definições dadas nas Eqs. (5.1) a (5.3) (ver pág. 198) são empregadas. Já para os subciclos dos ciclos modificados, as definições usadas são aquelas apresentadas nas Eqs. (6.1), (6.3) e (6.4). Como fato notável, observa-se que os baixos valores do COP_{Abs} provocam a diminuição considerável dos valores do COP global dos ciclos modificados – especialmente o modificado A – em relação ao ciclo original. Contudo, do ponto de vista da termodinâmica, o COP não é o parâmetro mais apropriado para comparar sistemas cujas energias motrizes são de diferentes tipos: calor no subciclo de absorção e potência no subciclo C3.

$$COP_{MR} = \frac{\dot{Q}_{TC11} + \dot{Q}_{TC12}}{\dot{W}_{Comp4} + \dot{W}_{Comp5} + \dot{W}_{Comp6}} \quad (6.2)$$

$$COP_{Global} = \frac{\dot{Q}_{TC1} + \dot{Q}_{TC2} + \dot{Q}_{TC3} + \dot{Q}_{TC4} + \dot{Q}_{TC5} + \dot{Q}_{TC6} + \dot{Q}_{TC11} + \dot{Q}_{TC12}}{\dot{Q}_{ref} + \dot{W}_{B1} + \dot{W}_{Comp4} + \dot{W}_{Comp5} + \dot{W}_{Comp6}} \quad (6.3)$$

A vazão de GNL final obtida em ambos os ciclos modificados é de 40037 kg/h contra 54251 kg/h no ciclo original. Pode-se afirmar que essa diferença é ocasionada pelas diferentes cargas térmicas nos trocadores TC4 a TC6, as quais estão relacionadas à capacidade de

refrigeração do fluido refrigerante usado – NH_3 nos ciclos modificados e C_3H_8 no original. No mais, as condições das correntes nos trocadores TC11 e TC12 também afetam a vazão de GNL, haja vista que a temperatura da corrente NG-5, anterior à última válvula do sistema (VE9, cujo líquido na descarga é o próprio GNL), é $-102,1\text{ }^\circ\text{C}$ nos ciclos modificados A e B e $-133,9\text{ }^\circ\text{C}$ no original.

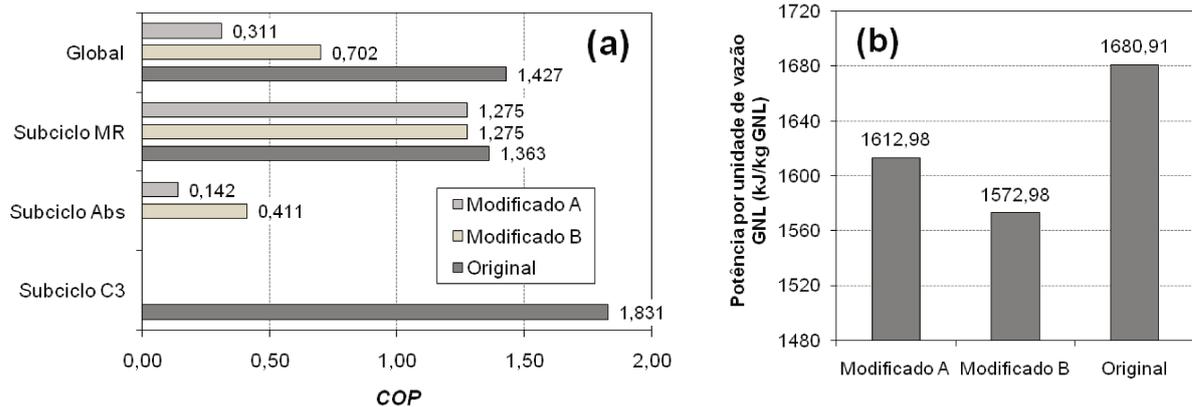


Figura 6.9: (a) COP e (b) sw dos ciclos APCI C3MR original e modificados.

Apesar da maior vazão de GNL produzida no ciclo original, devido ao consumo proporcionalmente menor de potência de compressão pelo subciclo de absorção com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, o valor de sw – computado por meio da razão $\sum \dot{W}_{Comp} / \dot{m}_{GNL}$ – é aproximadamente $68,0\text{ kJ/kg}$ mais baixo para o modificado A e $108,0\text{ kJ/kg}$ mais baixo para o modificado B, ver Figura 6.9 (b), correspondendo a reduções de $4,0\%$ e $6,4\%$.

Ainda sobre as comparações entre os ciclos original e modificados, as Figuras 6.10 (a) e (b) mostram as taxas envolvidas nos balanços de exergia e as eficiências exergéticas relativas aos três sistemas. Na Figura 6.10 (a), verifica-se que as perdas termodinâmicas no ciclo modificado, sobretudo na forma de destruição, são mais pronunciadas em comparação às do ciclo original. No ciclo modificado A, a taxa de exergia insumo chama atenção por sua magnitude relativamente mais alta. Essas observações refletem na eficiência exergética, de modo que o ciclo modificado é, com base nesse parâmetro, aproximadamente 15% menos eficiente do que o ciclo original, conforme a Figura 6.10 (b).

A eficiência exergética é calculada pela razão $\dot{E}x_{prod,Global} / \dot{E}x_{ins,Global}$, a qual se desdobra nas Eqs. (6.4) e (6.5) para os ciclos modificados e original (ϵ_{mod} e ϵ_{orig}). Em vista dessas expressões, a maior eficiência do ciclo original ocorre porque nesse sistema, em comparação aos ciclos modificados, mais exergia é cedida ao gás natural à custa de um menor consumo de exergia na forma unicamente de potência de compressão. Em outras palavras, a

alta carga térmica requerida para acionar o subciclo de absorção suplanta a vantagem da demanda de potência de compressão evitada.

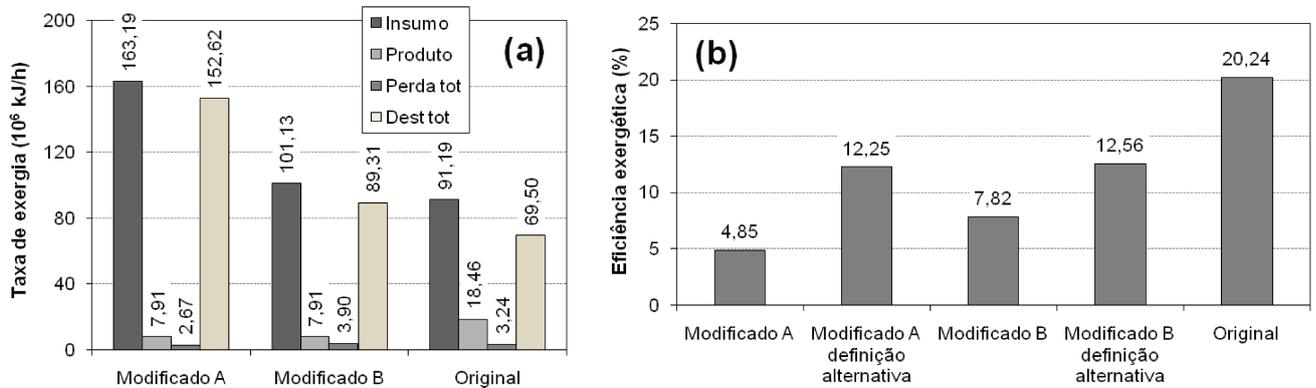


Figura 6.10: (a) Balanços de exergia e (b) eficiências exergeticas para os ciclos *APCI C3MR* original e modificado.

Logo, mesmo que se considere uma definição alternativa da eficiência exergetica do ciclo modificado ($\varepsilon_{mod,alt}$) – na qual, em conformidade com a ideia da utilização de energia térmica residual (principalmente gases de exaustão e *flare* em plantas de GNL [MOKHATAB *et al.*, 2011]), o termo da exergia do calor é removido da $\dot{E}x_{ins,Global}$, ver Eq. (6.6) –, a ε_{orig} ainda é 8,0 % superior em relação às de ambos os modificados.

$$\varepsilon_{mod} = \frac{(\dot{E}x_{NG-6}^{ter} - \dot{E}x_{NG}^{ter})}{\underbrace{(\dot{E}x_{V-2}^{ter} - \dot{E}x_{V-1}^{ter})}_{\text{Exergia do calor}} + \dot{W}_{B1} + \dot{W}_{Comp4} + \dot{W}_{Comp5} + \dot{W}_{Comp6}} \cdot 100 \% \quad (6.4)$$

$$\varepsilon_{orig} = \frac{(\dot{E}x_{NG-6}^{ter} - \dot{E}x_{NG}^{ter})}{\dot{W}_{Comp1} + \dot{W}_{Comp2} + \dot{W}_{Comp3} + \dot{W}_{Comp4} + \dot{W}_{Comp5} + \dot{W}_{Comp6}} \cdot 100 \% \quad (6.5)$$

$$\varepsilon_{mod,alt} = \frac{(\dot{E}x_{NG-6}^{ter} - \dot{E}x_{NG}^{ter})}{\dot{W}_{B1} + \dot{W}_{Comp4} + \dot{W}_{Comp5} + \dot{W}_{Comp6}} \cdot 100 \% \quad (6.6)$$

Até este ponto, as análises foram realizadas considerando que, no subciclo de absorção, uma corrente de amônia completamente isenta de água deixa o retificador pelo topo (NH3-0). Contudo, é comum que essa corrente contenha água em pequena quantidade, haja vista que, na prática, o retificador dificilmente geraria amônia pura. Dessa forma, avaliou-se o efeito da fração molar de amônia na corrente NH3-0 (variando ao longo de uma faixa estreita) e os resultados são fornecidos nas Figuras 6.11 (a) a (d). Entre os trocadores nos quais a corrente de amônia provê refrigeração, TC5 é aquele que apresenta a maior carga térmica e, por isso, foi escolhido para ilustrar o impacto da concentração.

Nas Figuras 6.11 (a) a (d), o *glide* de temperatura experimentado pelo refrigerante é dado por $GT = T_{NH_3-9-MR} - T_{NH_3-10-MR}$. A semelhança qualitativa dessas figuras com a Figura 6.3 (b) é perceptível, já que também demonstram que pequenas reduções da concentração de amônia provocam *glides* de temperatura relativamente grandes. Apesar disso, a capacidade de refrigeração não é afetada, pois a condição de vapor saturado é fixada nas saídas das correntes de refrigerante. Desse modo, não há acumulação de líquido e a situação é equivalente à do uso de evaporadores secos auxiliados por válvulas termostáticas que estabelecem o ΔT necessário para a evaporação completa do refrigerante nos trocadores TC1 a TC6.

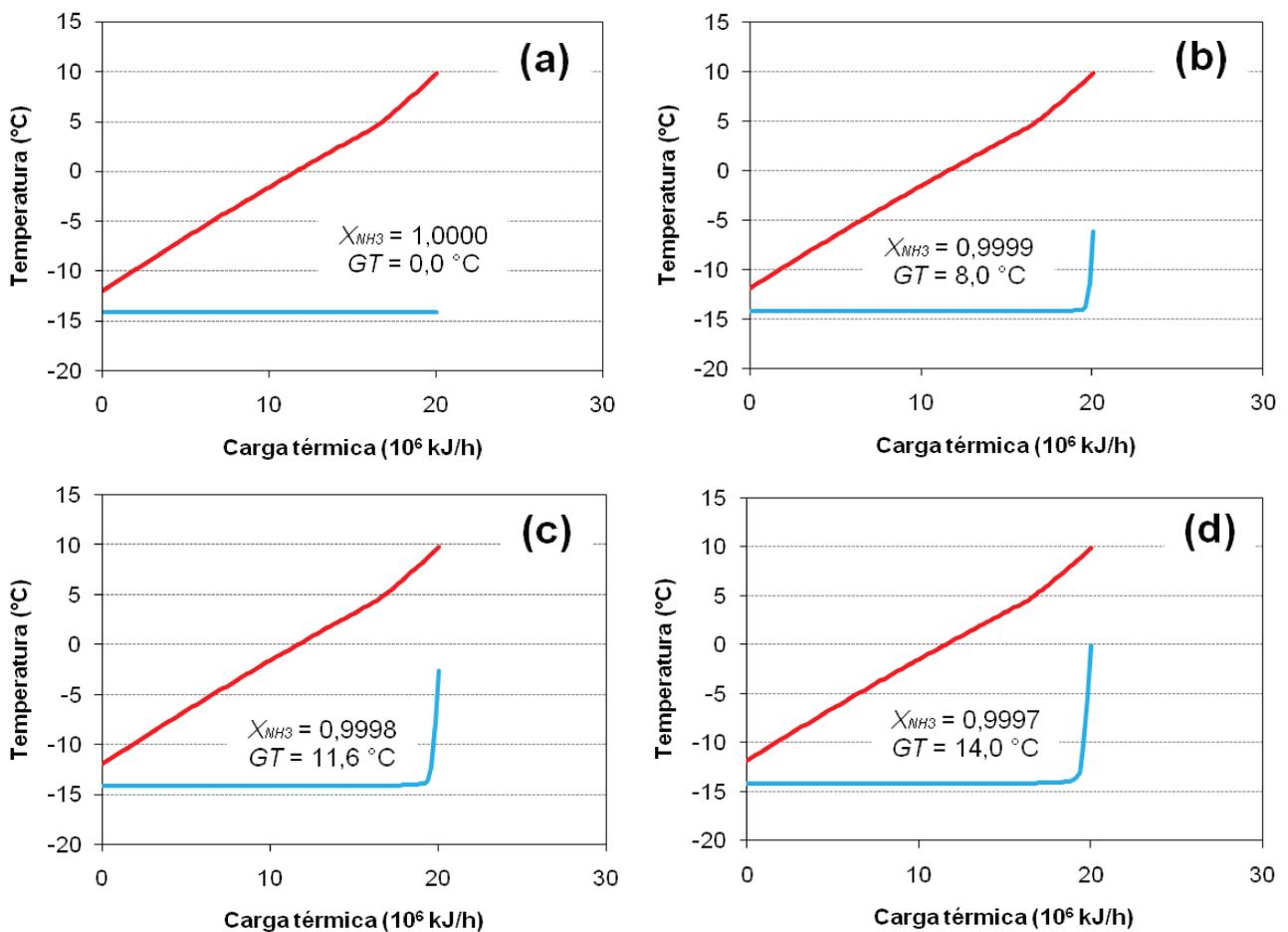


Figura 6.11: Perfis de temperatura no trocador TC5 para frações molares de NH_3 de (a) 1,0000, (b) 0,9999, (c) 0,9998 e (d) 0,9997 na corrente NH_3-0 do ciclo modificado A.

Para os ciclos modificados A e B, a Figura 6.12 apresenta o COP_{Abs} em função da fração molar de amônia na corrente NH_3-0 . Constata-se que o efeito da concentração é quase inexpressivo justamente porque, nos trocadores TC1 a TC6, foi estipulado que a evaporação da amônia refrigerante ocorre completamente, ou seja, até uma fração de vapor unitária na saída. Portanto, a desvantagem causada pela ocorrência do *glide* de temperatura durante a evaporação está ausente.

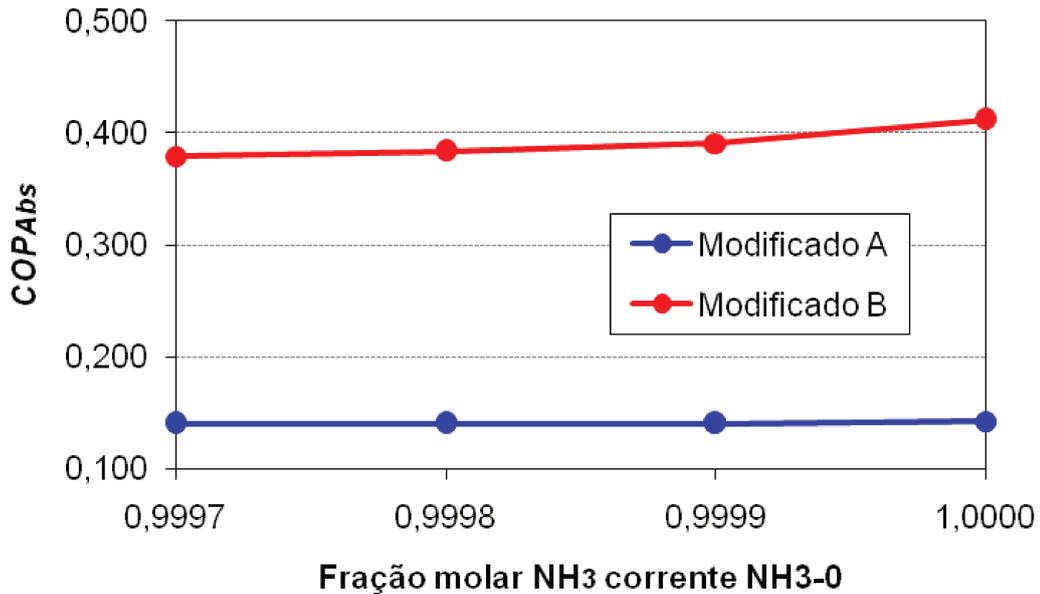


Figura 6.12: COP_{Abs} em função da fração molar de NH_3 na corrente NH_3-0 .

Para um processo *MFC* (do inglês *Mixed Fluid Cascade*) de liquefação do gás natural, Mehrpooya *et al.* (2016) propuseram a troca do subciclo de pré-resfriamento (sob mais alta temperatura), originalmente um ciclo de compressão, por um ciclo de absorção de simples efeito com NH_3/H_2O . As condições do processo foram tais que $COP_{Abs} = 0,480$. Ademais, como resultado do emprego do subciclo de absorção, verificou-se uma redução de 30,6 % do consumo de potência de compressão: de 0,245 para 0,170 kWh/kg_{GNL}. Exceto por Mehrpooya *et al.* (2016), não foram encontrados trabalhos que, ao abordarem sistemas de liquefação do gás natural, realizassem a substituição completa de um dos subciclos de compressão pelo ciclo de absorção com NH_3/H_2O .

Por análise dos resultados obtidos, nota-se que o ciclo de simples efeito com NH_3/H_2O também poderia ser usado com vantagem para auxiliar o subciclo a propano puro original em vez de substituí-lo completamente. Dessa forma, somente parte da demanda de refrigeração a ser satisfeita ficaria a cargo do ciclo com NH_3/H_2O . De fato, alguns estudos anteriores efetuaram investigações nesse sentido, tais como Mortazavi *et al.* (2010) e Rodgers *et al.* (2012), porém considerando ciclos de absorção com $H_2O/LiBr$.

Mortazavi *et al.* (2010) avaliaram 8 opções de uso do ciclo de absorção de duplo efeito com $H_2O/LiBr$ acionado a calor residual proveniente de uma turbina a gás. Empregando a utilidade fria produzida no ciclo de absorção, as opções analisadas envolveram a substituição de evaporadores do subciclo a propano (a 22 e 9 °C), resfriamento do condensador, resfriamento da corrente de ar alimentada à turbina e interesfriamento dos compressores do subciclo a refrigerante misto. Uma das opções proporcionou uma redução de 21,3 % da

potência de compressão requerida mediante o consumo de 116391 MW ($\sim 4,190 \cdot 10^8$ kJ/h) no gerador, que foi mantido a 180 °C.

De modo similar a Mortazavi *et al.* (2010), Rodgers *et al.* (2012) consideraram o uso de ciclos de simples e duplo efeito com H₂O/LiBr (individualmente ou cascadeados) para aumentar a eficiência energética de uma planta *APCI* de GNL. Calor residual oriundo de uma turbina a gás também foi utilizado para acionar os sistemas. Foram investigadas opções com subresfriamento do propano após o condensador ou abaixamento de sua pressão de condensação (i.e., da pressão de alta). Tendo em conta o período de *payback*, concluiu-se que a opção mais interessante é a do subresfriamento, a qual resultou em aumentos de 23 e 13 % da capacidade de refrigeração e *COP*, respectivamente.

6.4 Seleção das pressões intermediárias do módulo de compressão multiestágio interesfriada do subciclo a refrigerante misto

As pressões intermediárias do módulo de compressão do subciclo a refrigerante misto foram redefinidas de acordo com a Eq. (6.7) – já apresentada previamente na Eq. (4.23), pág. 161 –, na qual n é o número total de estágios ($n = 3$) e i é o estágio em questão (AUSTBØ, 2015). Fixando os valores de ΔT_{sup} e ΔP em 0 °C e 0 kPa, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.2. A alteração implementada por meio da Eq. (6.7) é simples e consiste apenas em redistribuir a razão de compressão global entre os estágios, de modo que todos eles operem sob a mesma RC_{Comp} . Contudo, as pressões de descarga devem ser suficientemente altas para assegurar que a rejeição de calor nos interesfriadores seja possível com a utilidade fria na temperatura disponível (25 °C).

$$P_i = P_{suc,1est}^{(n-i)/n} \cdot P_{des,3est}^{(i/n)} \quad (6.7)$$

No primeiro estágio de compressão (Comp6), a pressão determinada via Eq. (6.7) resulta em uma temperatura de descarga de -8,04 °C, o que exigiria uma utilidade sob temperatura ainda mais baixa para remover calor em TC7. Visando evitar esse inconveniente, a RC_{Comp6} foi redefinida em 6,5. Nesse caso, embora se resolva o problema da inviabilidade em TC7, o consumo de potência total sofre um aumento de aproximadamente 4,0 % (ver Tabela 6.2), o que constitui uma desvantagem óbvia sob a perspectiva termodinâmica, o que já é uma razão suficiente para considerar desinteressante a alteração em questão.

Tabela 6.2: Comparação entre diferentes casos das pressões intermediárias no módulo de compressão do subciclo a refrigerante misto com $P_{MR-14} = 161,5$ kPa.

Estágio ↓	P_i “caso base”		P_i calculadas via Eq. (6.7)*		P_i redefinida entre o 1° e 2° estágios	
	P_i (kPa)	\dot{W} (10^6 kJ/h)	P_i (kPa)	\dot{W} (10^6 kJ/h)	P_i (kPa)	\dot{W} (10^6 kJ/h)
Comp6	1600,00	35,12	513,79	–	1050,00**	27,51
Comp5	3400,00	14,71	1634,53	–	1634,53	8,65
Comp4	5200,00	7,36	5200,00	–	5200,00	23,30
Σ	–	57,20	–	–	–	59,46

*Caso inviável, com $T_{MR-15} = -8,04$ °C, designado pelas células com fundo cinza.

** RC_{Comp6} especificada em 6,5.

A análise das razões de compressão chama atenção para o valor notadamente mais alto desse parâmetro no primeiro estágio. Considerando esse critério para redefinir a pressão de sucção (P_{MR-14}) em um valor mais alto, todas as consequências apontam para vantagens: além da própria redução da RC_{Comp6} , reduz-se RE_{V7} e RE_{V8} (as pressões de descarga de V7 e V8 foram setadas como idênticas) e os perfis de temperatura no trocador TC12 se tornam mais próximos. Dessa maneira, a pressão de sucção de Comp6 foi especificada em 214,6 kPa, implicando um $\Delta T_{min,TC12} = 5$ °C. Por aplicação da Eq. (6.7) para dividir a razão de compressão global igualmente entre os estágios, chega-se aos resultados da Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Comparação entre diferentes casos das pressões intermediárias no módulo de compressão do subciclo a refrigerante misto com $P_{MR-14} = 214,6$ kPa.

Estágio ↓	P_i calculadas via Eq. (6.7)*		P_i redefinida entre o 1° e 2° estágios	
	P_i (kPa)	\dot{W} (10^6 kJ/h)	P_i (kPa)	\dot{W} (10^6 kJ/h)
Comp6	620,99	–	1287,00**	26,52
Comp5	1796,99	–	1796,99	6,389
Comp4	5200,00	–	5200,00	21,06
Σ	–	–	–	53,96

*Caso inviável, com $T_{MR-15} = -8,04$ °C, designado pelas células em cinza.

** RC_{Comp6} especificada em 6,0.

Novamente, a pressão de descarga de Comp6 é tal que a temperatura da corrente que deve rejeitar calor em TC7 é inferior à da utilidade disponível, o que evidencia a necessidade de manter uma razão de compressão mais alta no primeiro estágio mesmo quando P_{MR-14} é

aumentada. Para garantir a viabilidade da troca térmica em TC7, a RC_{Comp6} foi estipulada, dessa vez, em 6,0. Os resultados desse caso também são apresentados na Tabela 6.3.

Pela Tabela 6.3, constata-se que, ao aumentar a pressão de sucção de Comp6 e modificar as razões de compressão originais dos estágios (sem definir, necessariamente, que todas sejam iguais), obtém-se uma redução de 5,6 % da potência de compressão em relação ao “caso base”. Cabe destacar, contudo, que o aumento da P_{MR-14} tem como consequência inevitável a diminuição do $\Delta T_{min,TC12}$ de 10,0 para 5,0 °C.

6.5 Otimização da composição do refrigerante misto

Com o objetivo de otimizar a composição do refrigerante misto no ciclo *APCI C3MR*, tentativas foram realizadas com o algoritmo *Pattern Search* (o mesmo usado na seção 6.5 para o ciclo cascata) do Matlab. Entretanto, não se obteve sucesso e praticamente todas as rodadas de otimização convergiram para um ponto final inviável. Tentativas também foram realizadas com o algoritmo *fmincon*, porém sua capacidade para varrer os intervalos de busca se mostrou limitada e o mínimo alcançado pôde ser reduzido significativamente, depois de concluído o procedimento, por meio da alteração manual de uma das variáveis independentes. Desse modo, foi mandatário aplicar um algoritmo de otimização que superasse esses empecilhos, o que trouxe o foco para o Algoritmo Genético (YOUNES *et al.*, 2008; ALABDULKAREM *et al.*, 2011; MOKHATAB *et al.*, 2014; MATHWORKS, 2017). Para tanto, a conexão entre Hysys e Matlab, do mesmo modo que na seção 6.5, foi obtida via ActiveX/COM, pelo uso das sub-rotinas de Berghlin (2008).

Um esquema com adaptações similares às da Figura 4.27 (pág. 171), as quais possibilitam a separação do refrigerante misto em seus componentes puros, foi empregado no fluxograma do ciclo *APCI C3MR* para otimizar a composição por modificação das vazões. O emprego desse esquema foi necessário pela mesma razão já referida na seção 6.5, i.e., no Matlab não é possível selecionar diretamente as frações molares (ou mássicas) como variáveis independentes da otimização. Em vista disso, o problema de otimização foi posto, inicialmente, na forma da Eq. (6.8) para a função objetivo e Eq. (6.9) para as restrições.

$$\text{Função objetivo: } \text{Minimizar} \left(\sum_{i=1}^6 \dot{W}_{Comp,i} \right) = \mathcal{F} \left(\underbrace{\dot{n}_{CH_4}, \dot{n}_{C_2H_6}, \dot{n}_{C_3H_8}, \dot{n}_{N_2}}_X \right) \quad (6.8)$$

$$\text{Sujeito a: } \begin{aligned} q_{vap,MR-13} &= 1,0 \\ \Delta T_{min,TC11} &= 10,0 \text{ °C} \\ \Delta T_{min,TC12} &= 10,0 \text{ °C} \end{aligned} \quad (6.9)$$

Todavia, devido ao elevado esforço computacional requerido pelo Algoritmo Genérico na presença de restrições não-lineares (MATHWORKS, 2017), decidiu-se reelaborar a forma em que o problema de otimização é colocado. Nesse sentido, similarmente ao que foi feito em Moein *et al.* (2015) e Ding *et al.* (2017) (e um pouco diferente de Xu *et al.* [2014], mas com o mesmo propósito), as restrições foram incluídas na função objetivo como penalidades, conforme a Eq. (6.10), incluindo um fator de penalidade r , o qual foi fixado em 10^{14} . As funções $\mathcal{G}_i(x)$ são definidas na Eq. (6.11). Sendo assim, se uma restrição for violada, a função objetivo é penalizada e seu valor aumenta significativamente, de modo que o algoritmo é estimulado a buscar sua redução. Ademais, os valores fixados para alguns parâmetros do Algoritmo Genético são fornecidos na Tabela 6.4. Os demais foram mantidos nos valores-padrão do Matlab.

$$\text{Função objetivo modificada: Minimizar } \mathcal{H}(X, r) = \mathcal{F}(X) + r \left(\sum_i [\max\{0, \mathcal{G}_i(X)\}]^2 \right) \quad (6.10)$$

$$\mathcal{G}_1(X) = 1,0 - q_{vap,MR-13} \quad (6.11)$$

$$\mathcal{G}_2(X) = 10,0 - \Delta T_{min,TC11}$$

$$\mathcal{G}_3(X) = 10,0 - \Delta T_{min,TC12}$$

Tabela 6.4: Valores fixados para alguns parâmetros do Algoritmo Genético.

Parâmetro	Valor
Tamanho da população	200 indivíduos
Método de seleção	Torneio (<i>Tournament</i>)
Tamanho do <i>Tournament</i>	8,0
Método de mutação	<i>Adaptive feasible</i>
Função de cruzamento (<i>crossover</i>)	<i>Scattered</i>
Fração de cruzamento	0,9
<i>Scaling function</i>	<i>Top</i>
Critérios de parada	
Número máximo de gerações	200
Tolerância da função objetivo	10^{-6}

Os intervalos de busca das variáveis independentes (vazões molares dos componentes do refrigerante misto) são apresentados na Tabela 6.5. Tais intervalos foram estipulados por meio de um procedimento preliminar de tentativa e erro, verificando a ocorrência de inconsistências na simulação. As restrições relacionadas à qualidade do vapor na corrente

MR-13 e às diferenças de temperatura mínimas nos trocadores TC11 e TC12 se mostraram suficientes, pois, ao fim das rodadas de otimização, de modo sistemático, não foram observadas inviabilidades nos equipamentos do sistema.

Tabela 6.5: Intervalos de busca das variáveis independentes consideradas na otimização.

Variável independente	Mínimo	Máximo
\dot{n}_{CH_4}	500,00	4500,00
$\dot{n}_{C_2H_6}$	1000,00	4000,00
$\dot{n}_{C_3H_8}$	200,00	800,00
\dot{n}_{N_2}	100,00	700,00

Usando a formulação das Eqs. (6.10) e (6.11), foi possível minimizar o consumo de potência de compressão sem sobrecarregar exageradamente o procedimento de otimização. A Tabela 6.6 mostra as vazões dos componentes no caso base e em dois casos otimizados para valores do ΔT_{min} de 10,0 e 5,0 °C em TC11 e TC12. As pressões de descarga das válvulas V7 e V8 (equivalentes a P_{MR-14} , uma vez que não há quedas de pressão) foram tomadas como idênticas e fixadas em 170 kPa.

Tabela 6.6: Vazões molares dos componentes do refrigerante misto no caso base e nos casos otimizados a ΔT_{min} de 5,0 e 10,0 °C com $P_{MR-14} = 170,0$ kPa.

$\Delta T_{min,TC11}$ & $\Delta T_{min,TC12} \rightarrow$ (Restrições)	“Caso base” 10,0 °C	Casos otimizados	
		10,0 °C	5,0 °C
\dot{n}_{CH_4}	2600,7	640,8	694,7
$\dot{n}_{C_2H_6}$	2600,7	1422,0	1008,0
$\dot{n}_{C_3H_8}$	288,7	486,0	741,6
\dot{n}_{N_2}	289,1	262,8	208,8
$\Sigma \dot{n}$	5779,2	2811,6	2653,1

Para o caso base e ambos os casos otimizados, a Tabela 6.7 apresenta os resultados das potências de compressão requerida total ($\Sigma \dot{W}_{Comp}$) e por unidade de vazão de GNL (sw), fração de líquido da corrente NG-6 (corrente de descarga da válvula V9, ver Figura 5.6, pág. 194) e a própria vazão de GNL obtida ao final do processo. Observa-se que, embora a $\Sigma \dot{W}_{Comp}$ seja reduzida expressivamente a partir do caso base – de 46,3 e 50,2 % nos casos otimizados a ΔT_{min} de 5,0 e 10,0 °C, respectivamente –, a \dot{m}_{GNL} também diminui, porém

proporcionalmente menos, resultando em diminuição da sw – de 27,3 e 32,2 %. O comportamento típico da função objetivo no procedimento de otimização, qualitativamente similar nos dois casos otimizados, é mostrado na Figura 6.13.

Tabela 6.7: Resultados relacionados à potência de compressão requerida e à vazão de GNL no caso base e nos casos otimizados a ΔT_{min} de 5,0 e 10,0 °C com $P_{MR-14} = 170,0$ kPa.

$\Delta T_{min,TC11}$ & $\Delta T_{min,TC12} \rightarrow$ (Restrições)	“Caso base” 10,0 °C	Casos otimizados	
		10,0 °C	5,0 °C
$\Sigma \dot{W}_{Comp}$ [10^7 kJ/h] {kW}	[9,033] {25091,7}	[4,850] {13470,1}	[4,499] {12495,4}
$(1 - q_{vap,NG-6})$	0,8528	0,6077	0,6035
\dot{m}_{GNL} (10^4 kg/h)	5,458	4,033	4,009
sw (10^3 kJ/kg _{GNL})	1,655	1,203	1,122

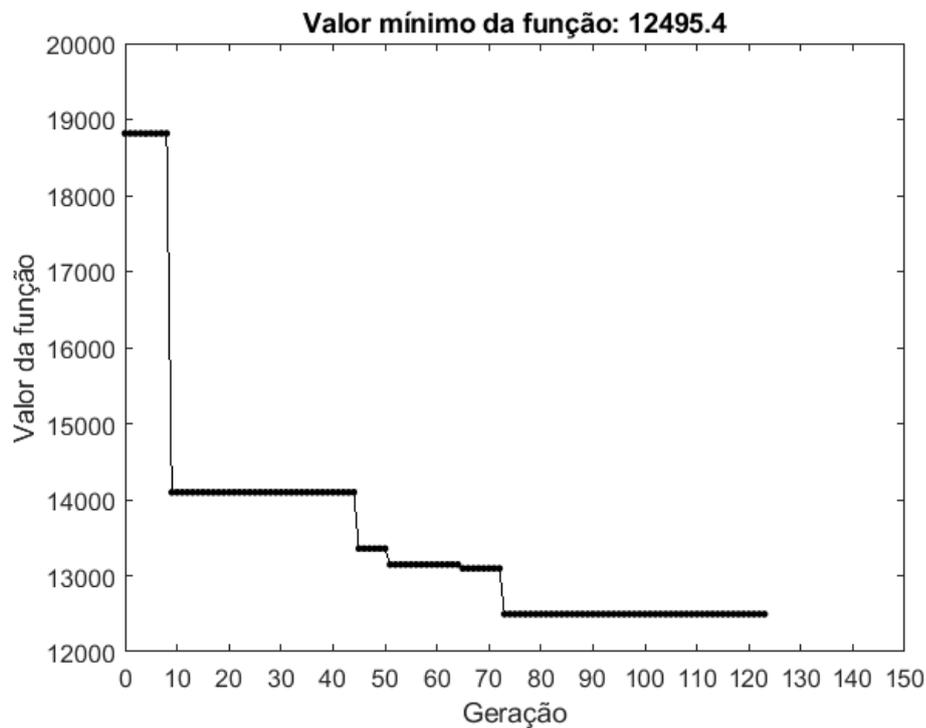


Figura 6.13: Valores da função objetivo (kW) ao longo das gerações no procedimento de otimização com Algoritmo Genético a ΔT_{min} de 5,0 °C com $P_{MR-14} = 170$ kPa.

É importante enfatizar que o procedimento de otimização resultou em minimização da potência de compressão específica, porém com diminuição simultânea da \dot{m}_{GNL} , o que implica a necessidade de um maior tempo de operação do sistema para atender uma determinada demanda de produção. Isso certamente acarretaria maiores custos de operação que não o custo da energia elétrica para mover os compressores. Todavia, em ambos os casos

otimizados, verifica-se que a fração de vapor da corrente de GN após o trocador TC12 (i.e., da corrente NG-5, ver Figura 5.6, pág. 194) é nula, embora sob graus de subresfriamento menores em comparação ao “caso base”. Logo, as diferenças entre as vazões de GNL final podem ser reduzidas por meio do ajuste da razão de expansão na válvula V9.

Em vista disso, por meio do aumento da P_{NG-6} até aproximadamente 1306 e 1275 kPa – ou, equivalentemente, da redução da RE_{V9} –, chega-se a $(1 - q_{vap,NG-6}) = 0,8528$ também nos casos otimizados a ΔT_{min} de 5 e 10 °C, respectivamente. É interessante notar que, dessa maneira, enquanto se aumenta a \dot{m}_{GNL} , reduz-se simultaneamente a destruição de exergia causada pela expansão irrestrita, o que já havia sido constatado para o ciclo cascata nas Figuras 3.23 e 3.24, págs. 99 e 100. Como consequência, é provável que haja aumento do custo de armazenamento do GNL devido à pressão de estocagem mais alta. A tomada de decisão definitiva, entretanto, depende de considerações econômicas que estão fora do escopo adotado aqui. Ademais, também cabe salientar que a válvula V9 parece uma boa candidata à substituição por uma turbina criogênica (HABETS e KIMMEL, 1998).

A Figura 6.14 (a) fornece as potências requeridas nos compressores individuais nas condições do caso base e de ambos os casos otimizados. Em particular, a maior diminuição absoluta é verificada em Comp1 (de $1,728 \cdot 10^7$ e $1.604 \cdot 10^7$ kJ/h nos casos otimizados a ΔT_{min} de 5,0 e 10,0 °C, respectivamente); a segunda maior, em Comp6. Em oposição, Comp3 experimenta a menor redução absoluta da potência de compressão. As diferenças entre as potências de compressão são consequência direta das diferenças entre as taxas de exergia mostradas na Figura 6.14 (b). As destruições de exergia por classe de equipamentos são apresentadas na Figura 6.14 (c), evidenciando que as reduções mais pronunciadas ocorrem nos compressores e trocadores multicorrentes.

Na Figura 6.14 (b), chama atenção a eficiência exérgica global (Eq. [6.5]) nas condições do caso base ser mais alta em relação às eficiências dos dois casos otimizados. Nesse sentido, embora a potência de compressão total seja expressivamente maior no caso base, a exergia removida para resfriar o gás natural é proporcionalmente maior nesse caso, o que resulta na sua maior eficiência exérgica. Contudo, isso não invalida a relevância da economia de potência de compressão, haja vista que a maior eficiência exérgica está ligada ao fato dos casos em questão terem produtos exérgicos que diferem em magnitude.

Também via Algoritmo Genético, realizou-se uma tentativa de otimização incluindo a P_{MR-14} como variável independente juntamente com as vazões molares dos componentes do refrigerante misto, o que gerou os resultados apresentados na Tabela 6.8. Observa-se que a potência de compressão total resultante é apenas 0,2 % inferior em comparação àquela

computada no caso otimizado a ΔT_{min} de 5,0 °C da Tabela 6.7. Vale mencionar que a adição da P_{MR-14} como mais uma variável onera o procedimento de otimização. Além disso, não há garantia de que o mínimo calculado seja o global para nenhum dos casos analisados.

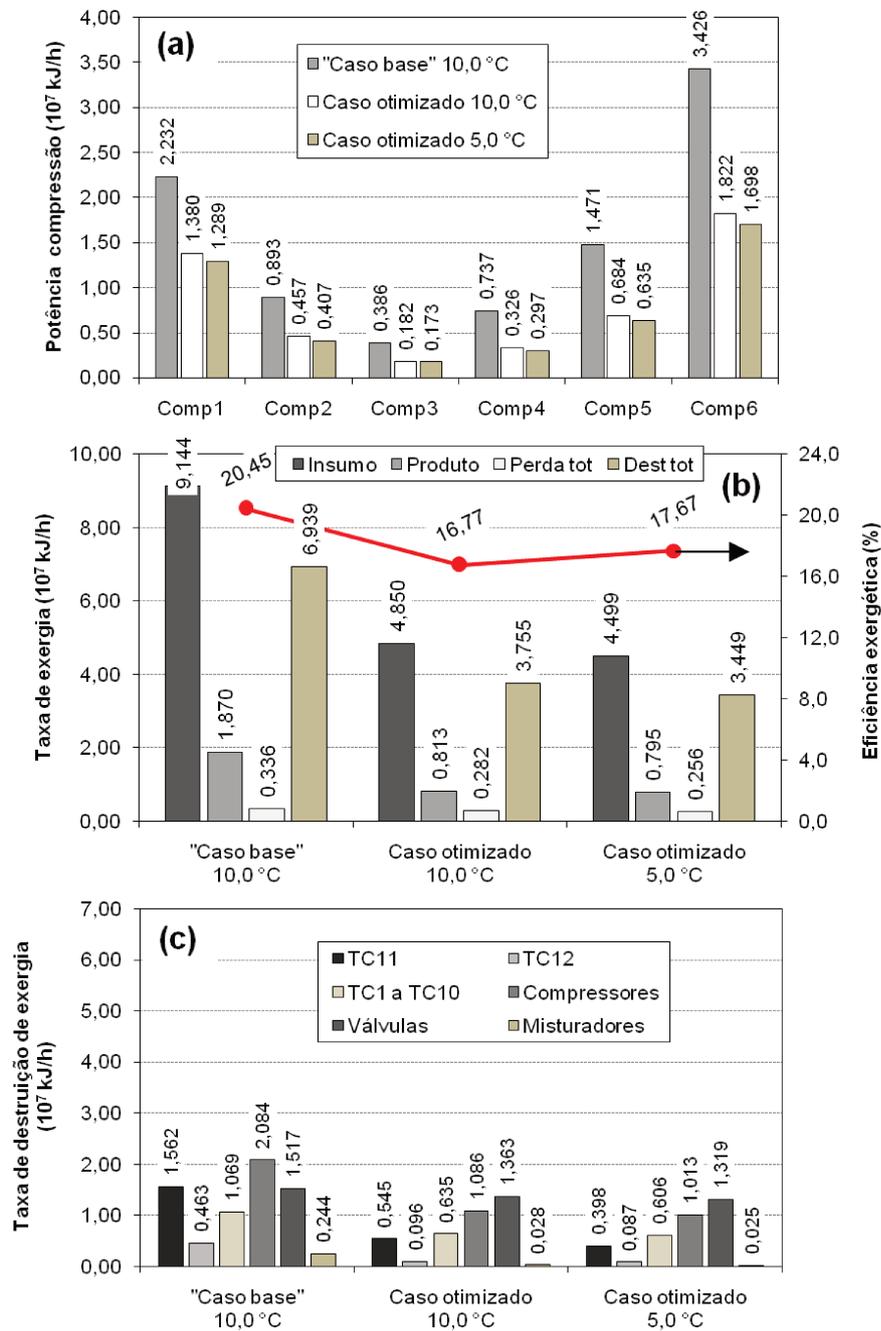


Figura 6.14: (a) Potências de compressão, (b) taxas de destruição de exergia por classe de equipamentos e eficiência exergética e (c) balanços de exergia no “caso base” e nos casos otimizados a ΔT_{min} de 5,0 e 10,0 °C

As Figuras 6.15 (a) a (c) mostram as curvas compostas do processo nas condições do caso base e de ambos os casos otimizados. Nessas figuras, as porções das compostas frias com formato de degrau correspondem ao propano puro evaporando no subciclo de pré-

resfriamento sob 3 diferentes níveis de pressão. Em todos os casos, o *pinch* de temperatura é o ΔT_{min} no trocador TC3, inferior aos valores de ΔT_{min} em TC11 e TC12, o que explica a proximidade das curvas compostas. No mais, a diferença mais notável é a carga térmica significativamente mais alta nas condições do caso base, o que por si só já justifica as maiores irreversibilidades devidas à transferência de calor nesse caso.

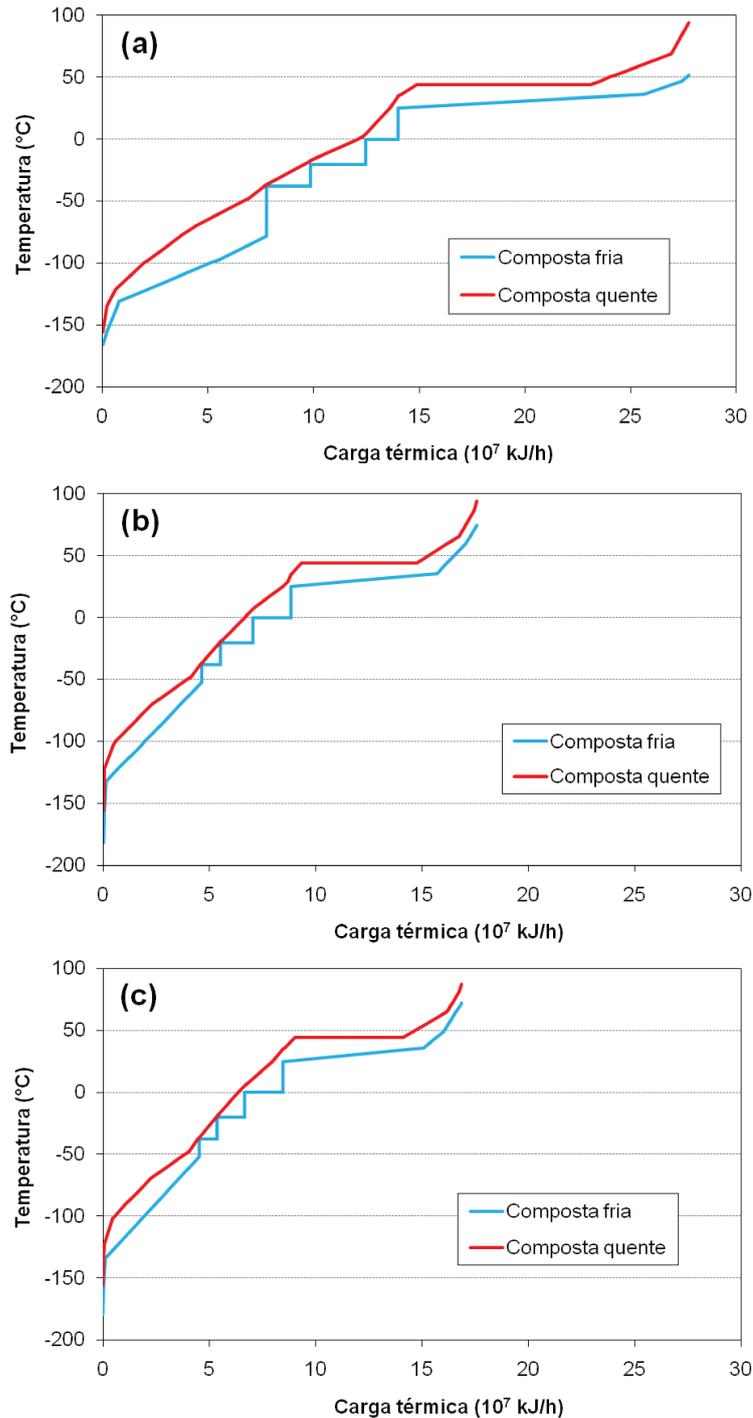


Figura 6.15: Curvas compostas do processo nas condições do (a) “caso base”, (b) caso otimizado a ΔT_{min} de 10,0 °C e (c) caso otimizado a ΔT_{min} de 5,0 °C.

Tabela 6.8: Resultados relacionados ao caso otimizado a ΔT_{min} de 5,0 °C incluindo P_{MR-14} como variável independente no procedimento de otimização.

$\Delta T_{min,TC11}$ & $\Delta T_{min,TC12} \rightarrow$ (Restrições)	Caso otimizado 5,0 °C c/ P_{MR-14}
\dot{n}_{CH_4}	697,6
$\dot{n}_{C_2H_6}$	1477,0
$\dot{n}_{C_3H_8}$	393,0
\dot{n}_{N_2}	263,3
$\Sigma \dot{n}$	2830,9
P_{MR-14} (kPa)	275,7
$\Sigma \dot{W}_{Comp}$ (10^7 kJ/h)	4,491
$(1 - q_{vap,NG-6})$	0,6152
\dot{m}_{GNL} (10^4 kg/h)	4,077
sw (10^3 kJ/kg _{GNL})	1,102
ε (%)	18,82

6.5.1 Análises de sensibilidade no entorno das composições ótimas

Para verificar se é possível reduzir adicionalmente a potência de compressão total, uma análise de sensibilidade das vazões dos componentes do refrigerante misto foi efetuada no entorno das composições ótimas a ΔT_{min} de 5,0 e 10,0 °C. As Figuras 6.16 (a) a (h) e 6.17 (a) a (h) apresentam os perfis das diferenças de temperatura ao longo dos trocadores TC11 e TC12 em função das vazões dos componentes, as quais são submetidas a variações de -7,5 % e +7,5 % a partir de seu respectivo valor no ponto otimizado.

Os resultados quanto à violação do ΔT_{min} e/ou da $q_{vap,MR-14}$ são reunidos na Tabela 6.9, na qual se vê que há infração apenas nas situações designadas pelo símbolo específico “✖”. Sendo assim, as situações em que não se constata violação do ΔT_{min} ou da $q_{vap,MR-14}$ são exploradas a fim de examinar o quanto mais a potência de compressão total pode ser reduzida. Nas situações em que a vazão do componente é variada de +7,5 % (exceto para o N_2 no caso a $\Delta T_{min} = 5,0$ °C), quando a restrição do $q_{vap,MR-14}$ não é infringida, o consumo de potência de compressão cresce. Logo, resta analisar somente as situações em que as vazões de propano e nitrogênio são variadas de -7,5 %.

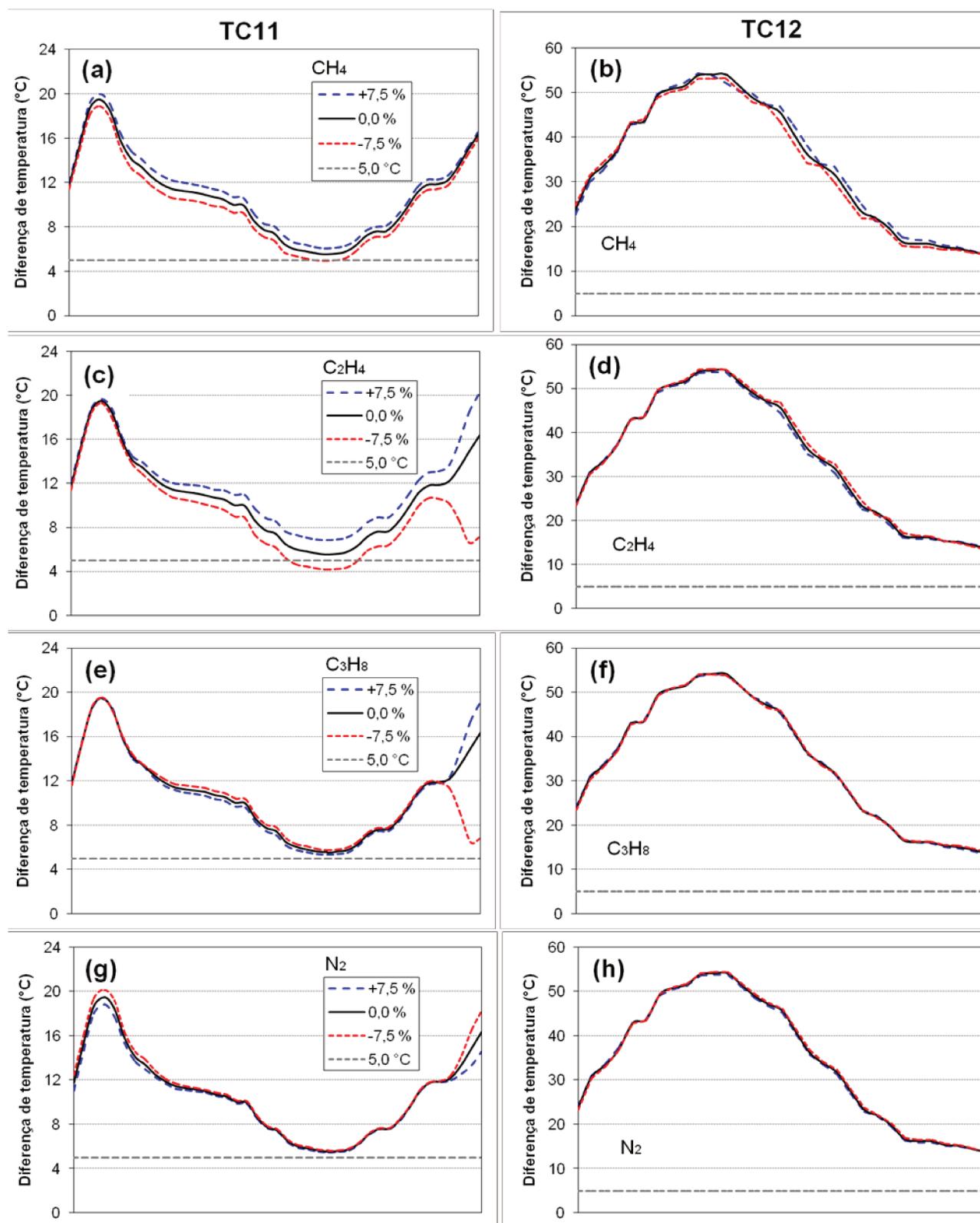


Figura 6.16: Perfis das diferenças de temperatura nos trocadores TC11 (à esquerda) e TC12 (à direita) frente a variações das vazões molares de metano (a, b), etano (c, d), propano (e, f) e nitrogênio (g, h) no entorno da composição ótima a ΔT_{min} de 5,0 °C.

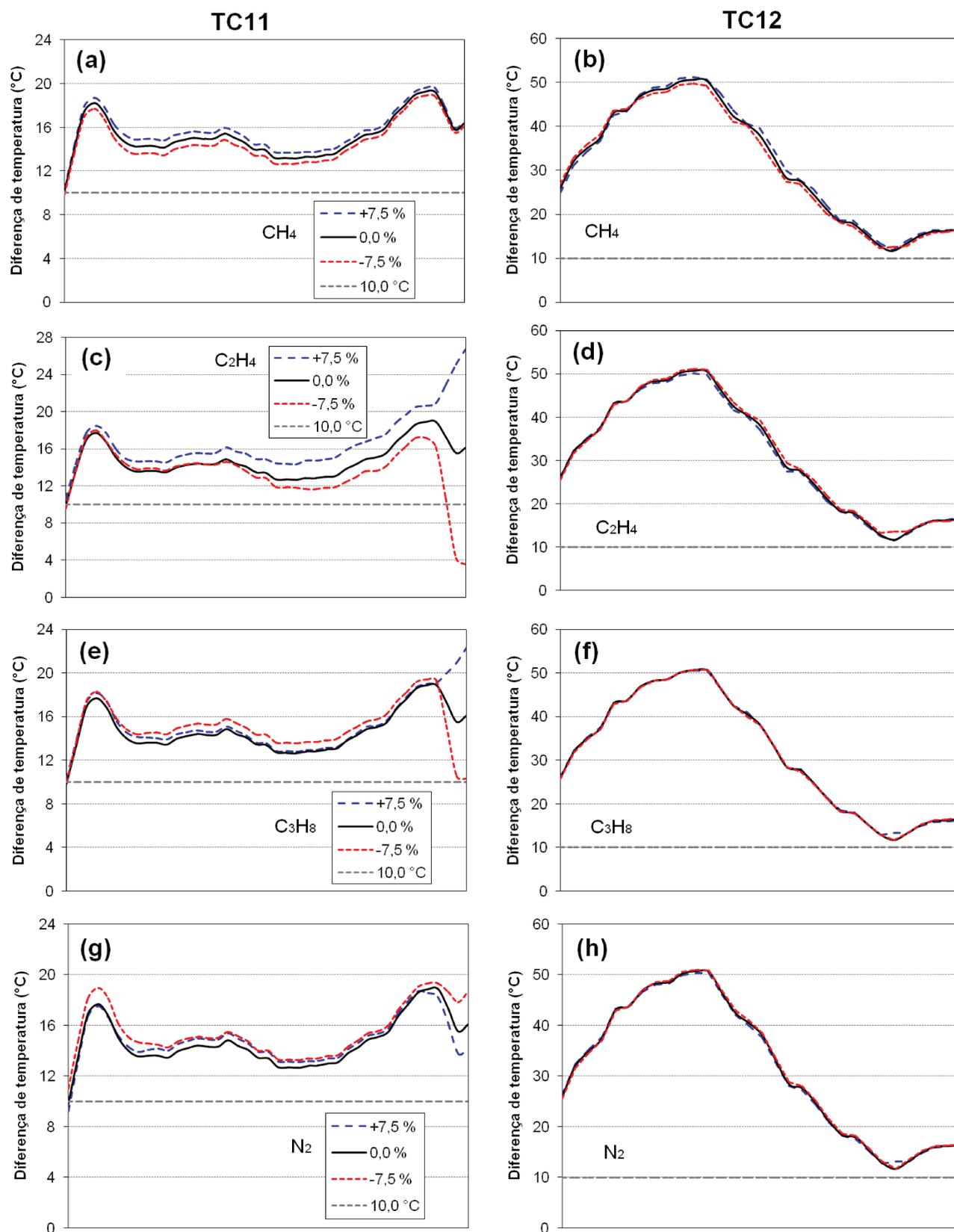


Figura 6.17: Perfis das diferenças de temperatura nos trocadores TC11 (à esquerda) e TC12 (à direita) frente a variações das vazões molares de metano (a, b), etano (c, d), propano (e, f) e nitrogênio (g, h) no entorno da composição ótima a ΔT_{min} de 10,0 °C.

Tabela 6.9: Resultados relacionados à violação do ΔT_{min} e/ou da $q_{vap,MR-14}$ e potência de compressão total frente a variações das vazões molares dos componentes do refrigerante misto no entorno das composições ótimas a ΔT_{min} de 5,0 e 10,0 °C.

Restrição ↓	ΔT_{min} (°C)	Viola o ΔT_{min} e/ou $q_{vap,MR-14}$?							
		CH ₄		C ₂ H ₆		C ₃ H ₈		N ₂	
		-7,5 %	+7,5 %	-7,5 %	+7,5 %	-7,5 %	+7,5 %	-7,5 %	+7,5 %
TC11	5,0	✓	✗	✓	✗	✗	✗	✗	✗
TC12		✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
$q_{vap,MR-14}$		✗	✗	✗	✓	✗	✓	✗	✗
Δ (%)*		-2,20	+2,21	-1,14	+1,12	+0,46	-0,41	-0,94	+0,91
TC11	10,0	✓	✗	✓	✗	✗	✗	✗	✓
TC12		✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
$q_{vap,MR-14}$		✗	✗	✗	✓	✗	✗	✗	✗
Δ (%)*		-1,62	+1,63	-1,43	+1,37	-0,01	0,00	-0,98	+0,97

✓ = Sim; ✗ = Não.

$$*\Delta = (\Sigma \dot{W}_{Comp(0,0\%)} - \Sigma \dot{W}_{Comp(\pm 7,5\%)}) / \Sigma \dot{W}_{Comp(0,0\%)} \cdot 100\%$$

Sob ΔT_{min} de 5,0 °C, a variação de -7,5 % da vazão de propano aumenta a potência de compressão total de 0,46 %, o que não é uma tendência interessante de explorar. Diferentemente, a redução ocasionada por uma variação de -12,0 % da vazão de nitrogênio é de 1,5 %, porém com violação da $q_{vap,MR-14}$. Comportamentos semelhantes são verificados sob ΔT_{min} de 10,0 °C. Portanto, apesar de não ser possível afirmar rigorosamente que o mínimo encontrado via Algoritmo Genético é o mínimo global, pode-se considerar que os resultados das otimizações são plenamente satisfatórios de um ponto de vista de engenharia. Prova disso é que as reduções adicionais da $\Sigma \dot{W}_{Comp}$ são pouco expressivas, já que, tendo os casos otimizados como ponto de partida, pequenas variações das vazões já implicam violação das restrições. Adicionalmente, vale ressaltar também a inviabilidade de se chegar aos casos otimizados sem recorrer à otimização por Algoritmo Genético.

6.6 Conclusões

No presente capítulo, algumas oportunidades de melhoria do ciclo APCI C3MR foram exploradas. Uma vez que perdas termodinâmicas tidas como relevantes foram constatadas nos dois subciclos (em conformidade com os resultados do Capítulo 4), ambos foram alvos da implementação de melhorias. Logo, no subciclo a propano puro, o ciclo de refrigeração por compressão de vapor original foi substituído por um ciclo de absorção de simples efeito com

$\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Já no subciclo a refrigerante misto, avaliaram-se a redefinição das pressões do módulo de compressão multiestágio e a otimização da composição do refrigerante misto.

A substituição pelo ciclo de absorção de simples efeito com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ resultou em uma economia significativa de potência de compressão, pois os três compressores do subciclo a propano puro são removidos do processo e apenas uma bomba de líquido é acrescentada. Duas alternativas foram analisadas: o ciclo modificado A e o modificado B, os quais diferem entre si pelas composições das correntes concentrada e diluída em amônia e também pela temperatura da corrente entrando no refeedor. Como consequência da elevada razão de circulação (25,0) do ciclo modificado A, seu COP é consideravelmente baixo (0,141); por outro lado, as condições do ciclo modificado B são tais que a RC e o COP são de 6,54 e 0,411.

A despeito da maior vazão final de GNL obtida quando se usa o ciclo original, a potência de compressão requerida por unidade de vazão de GNL (sw) foi de aproximadamente 1613 e 1573 $\text{kJ}/\text{kg}_{\text{GNL}}$ nos ciclos modificados A e B, respectivamente, contra 1681 $\text{kJ}/\text{kg}_{\text{GNL}}$ no ciclo original. Principalmente devido ao baixo COP_{Abs} e ao alto COP_{C3} , o COP_{Global} é 0,311 e 0,702 para os ciclos modificados A e B, ao passo que é 1,427 para o ciclo original, o que comprova que os ciclos modificados demandam energia térmica em maior quantidade em relação à potência de compressão requerida pelo ciclo original. Contudo, uma vez que as energias motrizes dos ciclos são de diferentes tipos – calor no ciclo de absorção e potência no subciclo a propano –, o COP não é o parâmetro de comparação mais adequado. Assim, tendo em conta a eficiência exérgica global – que é mais termodinamicamente apropriada para comparação –, o ciclo original opera a 20,2 %, enquanto os ciclos modificados A e B operam a 4,8 e 7,8 %. Mesmo que se considere que o calor está disponível livremente, as eficiências exérgicas associadas aos ciclos modificados A e B aumentam para somente 12,2 e 12,6 %.

Portanto, apesar das métricas de desempenho mais baixas (excetuando a sw), o ciclo de absorção substituto pode ser considerado uma opção atrativa se houver calor na quantidade e no nível de temperatura exigidos para acionar o ciclo de absorção. De fato, em plantas de GNL, o ciclo de absorção pode ser usado para aproveitar a energia térmica residual frequentemente disponível.

A redefinição das pressões no módulo de compressão multiestágio interesfriada do subciclo MR mostrou que é necessário manter uma razão de compressão maior no primeiro estágio de compressão (Comp6) a fim de assegurar a viabilidade da rejeição de calor de sua corrente de descarga no interesfriador TC7. Assim, considerando uma razão de compressão suficientemente alta em Comp6, foi possível diminuir de 5,6 % a potência de compressão

total requerida, o que também é resultado do aumento da P_{MR-14} para 214,6 kPa, de modo que as curvas compostas em TC12 se aproximam até $\Delta T_{min,TC12} = 5,0$ °C.

Por fim, realizou-se a otimização da composição do refrigerante misto. Uma vez que não foi possível usar diretamente as frações molares como variáveis independentes, adaptações foram feitas no fluxograma de simulação para usar as vazões molares. O Algoritmo Genético foi aplicado para minimizar o consumo de potência de compressão. Dessa maneira, as restrições não-lineares, que oneram excessivamente o procedimento de otimização, foram consideradas na própria função objetivo, na forma de funções de penalidade. Dois conjuntos de restrições foram considerados: (1) $q_{vap,MR-13} = 1,0$ & $\Delta T_{min,TC11} = \Delta T_{min,TC12} \geq 5,0$ °C e (2) $q_{vap,MR-13} = 1,0$ & $\Delta T_{min,TC11} = \Delta T_{min,TC12} \geq 10$ °C, as quais compuseram os casos otimizados a ΔT_{min} de 5,0 e 10,0 °C.

Embora a vazão de GNL produzida ao final do processo seja mais alta no “caso base”, sua sw é de 1655 kJ/kg_{GNL} em comparação a 1203 e 1122 kJ/kg_{GNL} nos casos otimizados a ΔT_{min} de 5,0 e 10,0 °C, respectivamente, pois a potência de compressão total é minimizada de $9,033 \cdot 10^7$ kJ/h no “caso base” para $4,850 \cdot 10^7$ kJ/h e $4,499 \cdot 10^7$ kJ/h nos casos otimizados. Neles, contudo, as vazões de GNL finais podem ser aumentadas via aumento da pressão de descarga da válvula que antecede o último separador *flash* do sistema, o que demandaria uma avaliação econômica a fim de decidir se essa é, de fato, uma medida interessante. Nesse sentido, para uma investigação mais detalhada, uma rodada do procedimento de otimização com a mesma função objetivo e restrições adotadas aqui poderia ser efetuada considerando o mesmo valor do “caso base” para a temperatura da corrente de GN que antecede a última válvula (em lugar de permitir que ela varie). Quanto às eficiências exergéticas, mostrou-se que o “caso base” opera a 20,4 %; os otimizados a ΔT_{min} de 5,0 e 10,0 °C, a 17,7 e 16,7 %. Isso se deve à menor quantidade de calor absorvida do gás natural a temperaturas subambientais nos casos otimizados (e, conseqüentemente, menor aumento da exergia térmica do NG), já que as cargas térmicas são menores, especialmente nos trocadores multicorrentes, em razão das menores vazões de refrigerante misto.

Um terceiro caso otimizado foi obtido tendo a pressão $P_{MR-8-V} = P_{MR-7-L}$ (de descarga das válvulas V7 e V8 e de sucção do compressor Comp6) como variável independente adicional, porém com uma redução de apenas 1,8 % na sw em relação ao caso otimizado a ΔT_{min} de 5,0 °C. Ademais, análises de sensibilidade das vazões dos componentes no entorno das composições ótimas revelaram que não é possível reduzir significativamente a potência de compressão requerida sem violar as restrições, confirmando que os ótimos encontrados podem ser tomados como satisfatórios de um ponto de vista de engenharia.

Referências

- ALABDULKAREM, A.; MORTAZAVI, A.; HWANG, Y.; RADERMACHER, R. e ROGERS, P. 2011. “Optimization of Propane Pre-Cooled Mixed Refrigerant LNG Plant.” *Applied Thermal Engineering* 31 (6–7): 1091–1098.
- ARAÚJO, H. V. 2013. “Simulação e análise do desempenho termodinâmico de sistemas de refrigeração por absorção com diferentes configurações.” Dissertação de mestrado, *Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, Universidade Estadual de Campinas*.
- ARAÚJO, H. V. e D’ANGELO, J. V. H. 2014. “Thermodynamic Analysis of Single- and Double-Effect Absorption Refrigeration Systems for Cooling Ethanol Fermentation Process.” *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration* 22 (4): 1450020-1–1450020-15.
- ASPENTECH. 2017. *Aspen Process Manual*. Aspen Technology, Inc.
- AUSTBØ, B. 2015. “Use of Optimization in Evaluation and Design of Liquefaction Processes for Natural Gas.” Tese de doutorado, *Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology*.
- BEJAN, A., TSATSARONIS, G. e MORAN, M. 1996. *Thermal Design and Optimization*. John Wiley & Sons.
- DING, H.; SUN, H.; SUN, S. e CHENG, C. 2017. “Analysis and Optimisation of a Mixed Fluid Cascade (MFC) Process.” *Cryogenics* 83: 35–49.
- FERNÁNDEZ-SEARA, J. e SIERES, J. 2006. “The importance of the ammonia purification process in ammonia–water absorption systems.” *Energy Conversion and Management* 47 (13–14): 1975–1987.
- HABETS, G. e KIMMEL, H. 1998. “Economics of Cryogenic Turbine Expanders.” *The International Journal of Hydrocarbon Engineering*.
- HEROLD, K. E.; RADERMACHER, R. e KLEIN, S. A. 2016. *Absorption Chillers and Heat Pumps*. 2ª ed. CRC Press.
- HINDERINK, A. P.; KERKHOF, F. P. J. M.; LIE, A. B. K.; DE SWAAN ARONS, J. e VAN DER KOOI, H. J. 1996. “Exergy Analysis with a Flowsheeting Simulator – I. Theory, Calculating Exergies of Material Streams.” *Chemical Engineering Science* 51 (20): 4693–4700.
- KARAMANGIL, M. I.; COSKUN, S.; KAYNAKLI, O. e YAMANKARADENIZ, N. 2010. “A Simulation Study of Performance Evaluation of Single-Stage Absorption Refrigeration System Using Conventional Working Fluids and Alternatives.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14(7): 1969–1978.
- KAUSHIK, S. C. e ARORA, A. 2009. “Energy and exergy analysis of single effect and series flow double effect water–lithium bromide absorption refrigeration system.” *International Journal of Refrigeration* 32 (6): 1247–1258.
- MEHRPOOYA, M.; OMIDI, M. e VATANI, A. 2016. “Novel Mixed Fluid Cascade Natural Gas Liquefaction Process Configuration Using Absorption Refrigeration System.” *Applied Thermal Engineering* 98: 591–604.
- MOEIN, P.; SARMA, M.; EBRAHIMI, H.; ZARE, M.; PAKSERESHT, S. e VAKILI, S. Z. 2015. “APCI-LNG Single Mixed Refrigerant Process for Natural Gas Liquefaction

- Cycle: Analysis and Optimization.” *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 26: 470–479.
- MOKHATAB, S.; MAK, J. Y.; VALAPPIL, J. V. e WOOD, D. A. 2014. *Handbook of Liquefied Natural Gas*. 1ª ed. Gulf Professional Publishing.
- MORTAZAVI, A.; SOMERS, C.; ALABDULKAREM, A.; HWANG, Y. e RADERMACHER, R. 2010. “Enhancement of APCI Cycle Efficiency with Absorption Chillers.” *Energy* 35 (9): 3877–3882.
- RODGERS, P.; MORTAZAVI, A.; EVELOY, V.; AL-HASHIMI, S.; HWANG, Y. e RADERMACHER, R. 2012. “Enhancement of LNG Plant Propane Cycle through Waste Heat Powered Absorption Cooling.” *Applied Thermal Engineering* 48: 41–53.
- SOMERS, C.; MORTAZAVI, A.; HWANG, Y.; RADERMACHER, R.; RODGERS, P. e AL-HASHIMI, S. 2011. “Modeling Water/lithium Bromide Absorption Chillers in ASPEN Plus.” *Applied Energy* 88 (11): 4197–4205.
- XU, X.; LIU, J. e CAO, L. 2017. “Optimization and Analysis of Mixed Refrigerant Composition for the PRICO Natural Gas Liquefaction Process.” *Cryogenics* 59: 60–69.
- YOUNES, A.; ELKAMEL, A. e AREIBI, S. 2010. “Genetic Algorithms in Process Engineering: Developments and Implementation Issues.” In G. P. Rangaiah (editor): *Stochastic Global Optimization – Techniques and Applications in Chemical Engineering*. World Scientific Publishing.

CAPÍTULO 7

SISTEMAS DE REFRIGERAÇÃO POR ABSORÇÃO

7.1 Contextualização e justificativas

As tecnologias de refrigeração e condicionamento de ar são grandes consumidoras de energia elétrica, haja vista que máquinas baseadas em ciclos de compressão de vapor, munidas de compressores elétricos, são amplamente usadas para suprir as demandas de frio nos diversos setores. Pode-se afirmar que tais máquinas adquiriram popularidade em razão de sua relativa simplicidade tecnológica, baixo custo inicial e plena disponibilidade de eletricidade em quase todas as localidades. Entretanto, a energia elétrica é um insumo de elevado valor econômico e cuja geração pode provocar impactos ambientais relevantes, o que tem incentivado a busca por meios para reduzir seu consumo.

De fato, segundo o *IIR* (do inglês *International Institute of Refrigeration*, 2015), aproximadamente 17 % de toda a eletricidade gerada no mundo é destinada a equipamentos de refrigeração. Dessa forma, sistemas alternativos, tais como os ciclos de absorção, têm ganhado destaque, já que requerem menos energia elétrica. O ciclo de absorção foi precursor do ciclo de compressão de vapor e a principal diferença entre ambos é a natureza do processo de compressão: no ciclo de absorção, a compressão pode ser dita do tipo térmica, obtida mediante o consumo majoritário de calor; em oposição, no ciclo de compressão de vapor, a compressão é do tipo mecânica, realizada por meio do consumo significativo de potência elétrica.

Em particular, os ciclos de absorção podem ser acionados por calor residual, o que os torna bastante apropriados para aplicações industriais. Nesse sentido, Thekdi e Nimbalkar (2014) apresentaram oportunidades de recuperação de calor residual em diversas indústrias, mencionando os sistemas de refrigeração por absorção como tecnologias emergentes a serem usadas para aproveitar energia térmica disponível a temperaturas baixas (120–315 °C) e muito baixas (< 120 °C) (de acordo com a classificação dos referidos autores). Há também a possibilidade de integração de ciclos de absorção a sistemas de cogeração (produção combinada de potência e calor), visando à geração do frio como terceira utilidade a partir de uma única queima de combustível (COLONNA e GABRIELLI, 2003). Adicionalmente, ciclos de absorção são adequados para uso com energia solar como principal energia motriz (KIM e INFANTE FERREIRA, 2008).

O desempenho termodinâmico de sistemas de refrigeração por absorção é criticamente dependente das propriedades da mistura de trabalho usada. Contudo, além do desempenho, diversas outras características devem ser consideradas, principalmente as relacionadas à estabilidade e manutenção da máquina. Um dos pares refrigerante/absorvente clássicos em ciclos de absorção é o $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$. Seu uso se tornou generalizado após 1945, quando foi introduzido em aplicações de condicionamento de ar (LIAO, 2004). Apesar disso, sob determinadas condições de operação, dois problemas podem afetar severamente o funcionamento do sistema com $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$: cristalização e corrosão. De acordo com Zheng *et al.* (2014), esses inconvenientes permanecem para serem solucionados por meio de pesquisa e desenvolvimento futuros.

Segundo Liao e Radermacher (2007), algumas causas práticas da cristalização são: (1) alta temperatura ambiente; (2) vazamento de ar para dentro da máquina (devido às pressões de operação subatmosféricas) ou presença de gases não-absorvíveis; (3) alta quantidade de energia térmica cedida ao gerador; (4) falha de diluição após a parada da máquina; e (5) temperatura demasiadamente baixa da água refrigerada. Em sistemas reais, a precipitação do LiBr é desencadeada quando uma dessas causas existe isoladamente ou em conjunto com outras. Diversas medidas para evitar a cristalização foram revisadas por Wang *et al.* (2011), que destacaram o uso de inibidores químicos, métodos para melhoria das transferências de calor e massa, modificações termodinâmicas e estratégias de controle de sistemas com $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$.

A corrosão provocada pelo LiBr é acentuada a altas temperaturas e na presença de oxigênio (devida à infiltração de ar atmosférico), o que contribui para aumentar o custo de manutenção. Materiais de construção tradicionalmente usados, tais como o cobre e o aço carbono, sofrem corrosão significativa ao longo da vida útil da máquina. De fato, essa é a principal restrição ao desenvolvimento experimental de ciclos de triplo efeito com $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$, os quais demandam calor a elevadas temperaturas como energia motriz (HEROLD *et al.*, 2016). Para contornar esse problema, aditivos têm sido empregados para regular o *pH* e criar recobrimentos protetores. Ademais, válvulas de purga são instaladas para remover o ar que eventualmente penetra no sistema (HEROLD *et al.*, 2016).

Além das medidas citadas anteriormente, novos pares de trabalho têm sido investigados como substitutos ao $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$. Para um determinado conjunto de condições de projeto e operação, Yokozeki e Shiflett (2010) constataram que a eficiência energética do sistema de refrigeração por absorção de simples efeito é maior com o par $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ em comparação às eficiências proporcionadas por diversos pares do tipo $\text{H}_2\text{O}/\text{LI}$ (água/líquido

iônico). De forma geral, os desempenhos energéticos dos líquidos iônicos ficaram entre 57 e 88 % daqueles do LiBr. Contudo, pares H_2O/LI podem apresentar algumas características interessantes, as quais garantem a ausência de fase sólida e o controle da corrosão, contribuindo para evitar dois problemas que não raramente prejudicam de maneira severa o funcionamento do sistema com $H_2O/LiBr$.

Em face da discussão acima, o presente capítulo apresenta uma análise de ciclos de absorção usando os pares de trabalho $H_2O/LiBr$ e H_2O/LI . A avaliação é realizada por meio da aplicação da metodologia de análise exérgica do Capítulo 2 e do dimensionamento preliminar dos principais equipamentos. Para examinar os sistemas com H_2O/LI , modelos de cálculo de propriedades são implementados. Nos sistemas com $H_2O/LiBr$, avalia-se o risco de cristalização do LiBr. Finalmente, máximos do desempenho são identificados e comparações entre os ciclos são efetuadas.

7.2 Objetivos

- Simular os ciclos de simples e duplo efeitos com $H_2O/LiBr$ visando determinar as fontes e magnitudes das irreversibilidades e computar métricas de desempenho termodinâmico;
- Realizar o dimensionamento preliminar dos equipamentos de troca térmica dos ciclos com $H_2O/LiBr$;
- Monitorar o risco de cristalização do LiBr em função da temperatura e concentração desse sal, empregando a curva de solubilidade do par $H_2O/LiBr$;
- Implementar os modelos de cálculo das propriedades termodinâmicas e de transporte dos líquidos iônicos para, em seguida, efetuar simulações dos ciclos com H_2O/LI , sua análise termodinâmica e dimensionamento preliminar;
- Identificar condições associadas a máximos do desempenho e comparar os desempenhos e dimensões dos diferentes ciclos simulados.

Os objetivos do Capítulo 7 são resumidos na Figura 7.1.

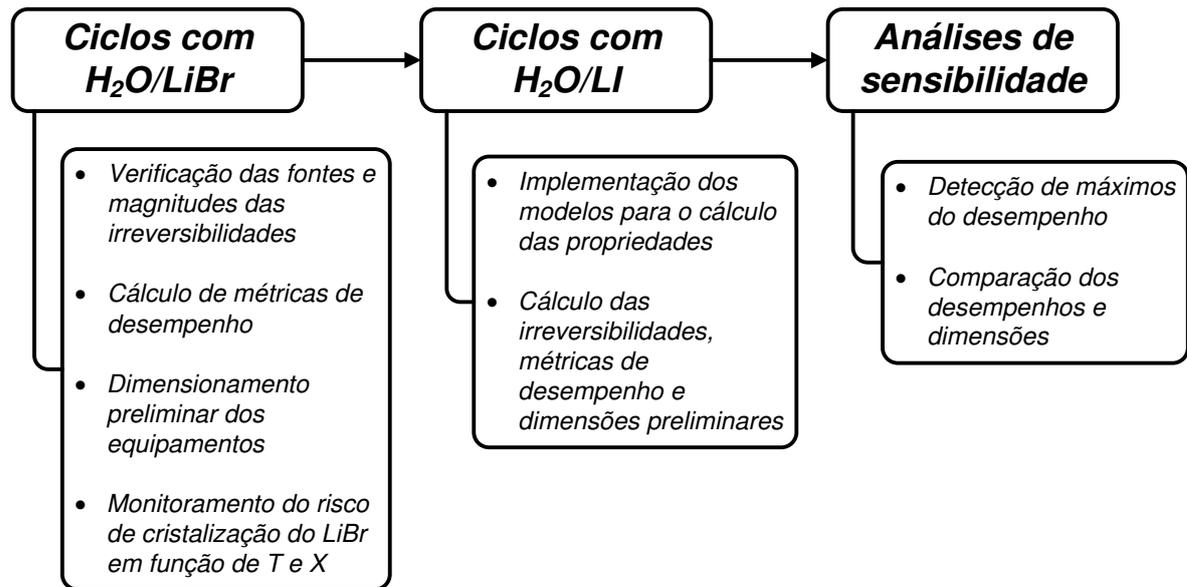


Figura 7.1: Resumo dos objetivos do Capítulo 7.

7.3 Descrição dos ciclos de absorção

7.3.1 Sistema de refrigeração por absorção de simples efeito

Em comparação ao ciclo de compressão de vapor convencional, o ciclo de absorção pode ser considerado mais complexo. No primeiro, a compressão é realizada por meio de um compressor mecânico, o qual demanda energia elétrica para levar uma corrente de vapor da pressão de baixa até a pressão de alta. No ciclo de absorção, por sua vez, a compressão entre os níveis de pressão é executada mediante o consumo majoritário de energia térmica, por meio de equipamentos que compõem um “compressor térmico”. As diferenças entre ambos os tipos de sistemas de refrigeração são ilustradas nos diagramas $P-T$ das Figuras 7.2 (a) e (b). Os sistemas são idênticos fora das áreas limitadas pelos tracejados.

Diversas configurações de ciclo de absorção estão disponíveis comercialmente. Entre muitas, a mais simples é provavelmente a configuração de simples efeito já apresentada na Figura 7.2 (b) e mostrada esquematicamente na Figura 7.3 com a identificação das correntes. Os equipamentos que a compõe são um gerador, um condensador, um evaporador, um absorvedor, um trocador intermediário, duas válvulas de expansão e uma bomba. O funcionamento do sistema pode ser descrito a partir do gerador, onde vapor de refrigerante (corrente [14]) é separado, sob a pressão de alta, da mistura de trabalho líquida constituída por refrigerante e absorvente. Essa separação é promovida por energia térmica cedida por uma fonte externa (correntes [18] e [19]).

Em seguida, a corrente [14] segue para o condensador, sendo condensada por meio da rejeição de calor para um sorvedouro externo (correntes [20] e [21]), resultando na corrente

[1] líquida. Esta última é submetida ao efeito Joule-Thomson na válvula isentálpica VE1, cuja descarga (corrente [2]) é uma mistura de líquido e vapor saturados sob a pressão de baixa. A capacidade de refrigeração é obtida no evaporador, onde o meio a ser refrigerado (correntes [22] e [23]) serve de fonte de calor para o refrigerante, de modo que o líquido da mistura bifásica na corrente [2] é completamente vaporizado, gerando a corrente [3]. Até este ponto, a descrição apresentada é relativa ao circuito do refrigerante, o qual compreende as correntes [1] a [3] e [14].

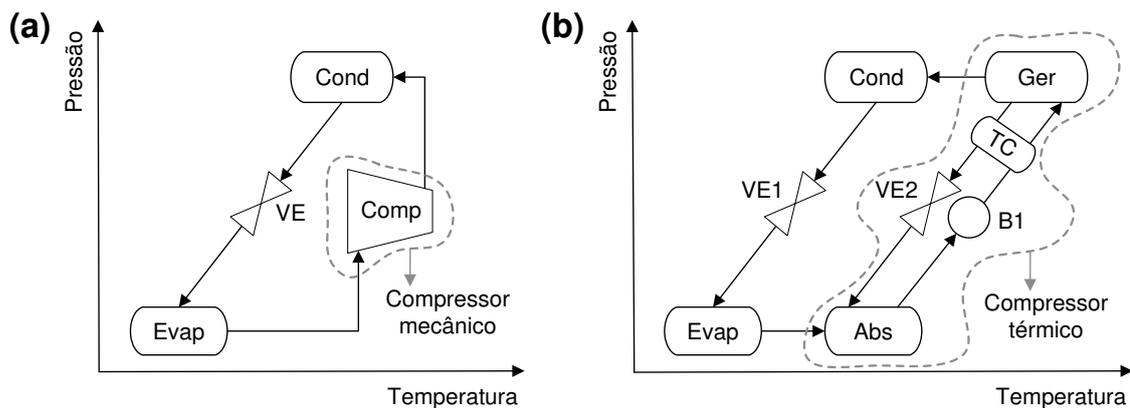


Figura 7.2: Diagramas P - T do (a) ciclo de compressão de vapor e (b) ciclo de absorção.

As correntes [4] a [6] e [15] a [17] formam o circuito da solução. A separação do vapor de refrigerante no gerador é realizada por evaporação parcial (i.e., dessorção do componente mais volátil) da corrente [6], fracamente concentrada no absorvente, produzindo a corrente [15], a qual é fortemente concentrada no absorvente. O trocador intermediário TC é empregado para pré-aquecer a corrente [5] mediante a troca de calor com a corrente [15], evitando, assim, parte da demanda de energia térmica no gerador, o que contribui para aumentar a eficiência do sistema. Posteriormente, a corrente [16] é expandida na válvula isentálpica VE2 até a pressão de baixa, resultando na corrente [17]. No absorvedor, o vapor na corrente [3] é absorvido pela solução na corrente [17] enquanto ocorre a liberação do calor de absorção para um sorvedouro externo (correntes [24] e [25]). Para fechar o ciclo, a corrente [4] é bombeada até a pressão de alta pela bomba B1, à custa do consumo de energia elétrica, gerando a corrente [5].

Para o sistema de simples efeito, os balanços de massa total e por componente sobre o gerador ou absorvedor são expressos nas Eqs. (7.1) e (7.2). O coeficiente de desempenho (COP) e a razão de circulação (RC) são computados por meio das Eqs. (7.3) e (7.4). Em particular, a RC é um parâmetro relacionado à compatibilidade entre refrigerante e absorvente (ARIYADI, 2016), além de ser um indicativo dos tamanhos e, conseqüentemente, dos custos

dos equipamentos pelos quais passam as correntes das soluções forte e fraca (KARAMANGIL *et al.*, 2010; ARAÚJO e D'ANGELO, 2014a).

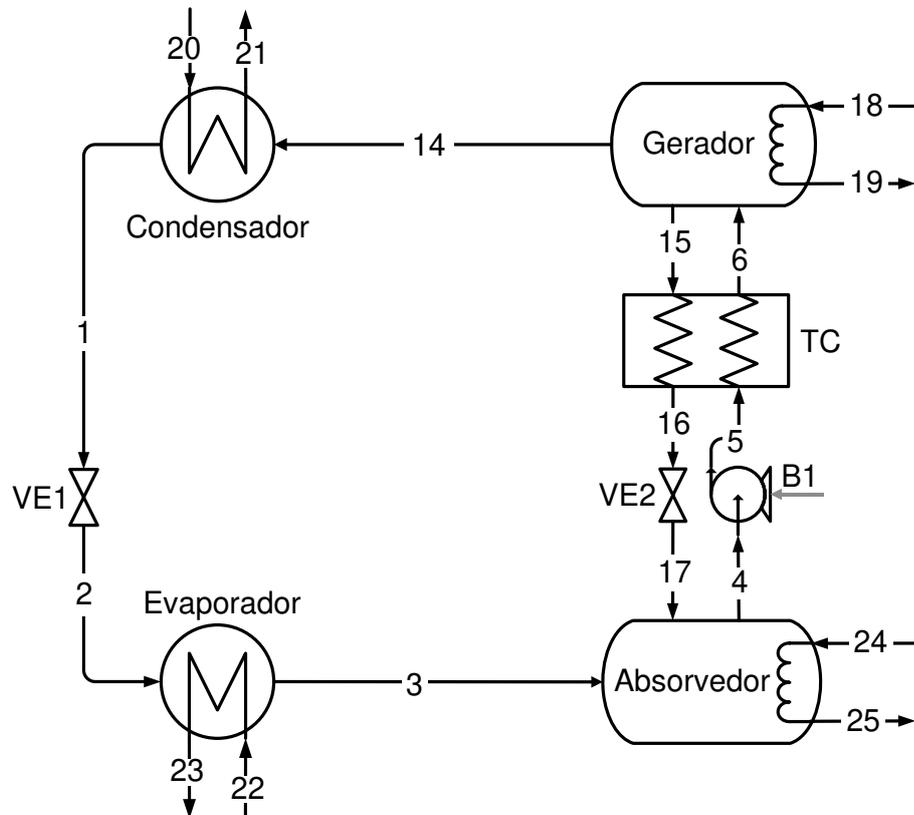


Figura 7.3: Sistema de refrigeração por absorção de simples efeito.

$$\dot{m}_6 = \dot{m}_{14} + \dot{m}_{15} \quad (7.1)$$

$$\dot{m}_6 X_6 = \dot{m}_{15} X_{15} \quad (7.2)$$

$$COP = \frac{\dot{Q}_{Evap}}{\dot{Q}_{Ger} + W_{B1}} \quad (7.3)$$

$$RC = \frac{\dot{m}_6}{\dot{m}_{14}} = \frac{X_{15}}{X_{15} - X_6} \quad (7.4)$$

Inúmeros pares do tipo refrigerante/absorvente podem servir como misturas de trabalho em ciclos de absorção. Apesar das muitas opções, os dois pares mais comumente usados são o $H_2O/LiBr$ (água/brometo de lítio) e o NH_3/H_2O (amônia/água). O $H_2O/LiBr$ é empregado quando o objetivo é gerar frio a temperaturas moderadas, normalmente $\geq 5^\circ C$, haja vista o provável congelamento da água a temperaturas menores. Em contrapartida, o NH_3/H_2O pode prover refrigeração a temperaturas negativas, porém sob riscos de acidente que requerem cuidados específicos, pois a amônia é inflamável e altamente tóxica (HEROLD

et al., 2016), o que restringe o uso de sistemas com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ a locais abertos. Além disso, a volatilidade da água não é desprezível frente à da amônia, de modo que um equipamento adicional (situado após o gerador), denominado retificador, é requerido para remover a água do vapor de refrigerante em sistemas com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (FERNÁNDEZ-SEARA e SIERES, 2006).

Nos sistemas com $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$, um inconveniente operacional sério é a cristalização do LiBr, a qual acontece sob determinadas condições de temperatura e concentração de LiBr, quando o limite de solubilidade do sal em água é excedido. No esquema da Figura 7.3, a corrente [7] é aquela em que a cristalização do LiBr é mais provável de ocorrer, uma vez que sua temperatura é a menor e sua concentração de LiBr é a mais alta em relação às das demais correntes. A curva de solubilidade (equilíbrio sólido-líquido) do par $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$, conforme proposta por Pátek e Klomfar (2006), é fornecida na Figura 7.4. Para além da região de solução líquida homogênea (i.e., a região sem ocorrência de separação de fases), há formação de gelo e hidratos de LiBr associados a diferentes números de mols de água. As circunstâncias que levam à precipitação do LiBr são abordadas por Liao e Radermacher (2007) e Herold *et al.* (2016), que também discutiram meios para contornar o risco de formação de fase sólida antes e após sua concretização.

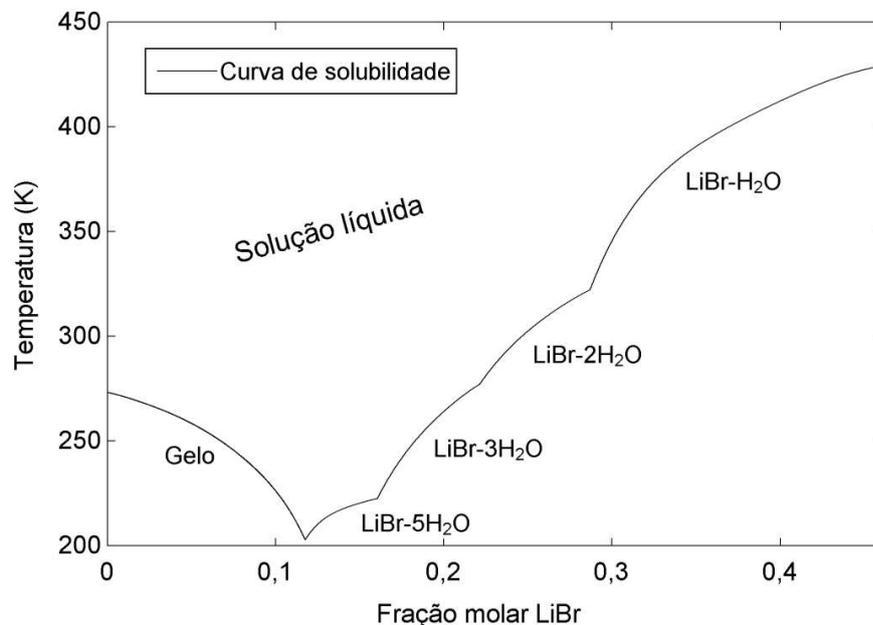


Figura 7.4: Curva de solubilidade (equilíbrio sólido-líquido) do par $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$.

Fonte: construída a partir das equações de Pátek e Klomfar (2006a).

A cristalização do LiBr tem várias consequências indesejáveis. Os depósitos de sal provocam entupimento das tubulações, interrupção dos fluxos e degradação do desempenho

do sistema. Ademais, a possibilidade de precipitação do LiBr pode restringir a temperatura da fonte de calor motriz ou mesmo determinadas condições de projeto (por exemplo, a efetividade do trocador intermediário). Logo, é importante monitorar o risco de cristalização do LiBr a fim de mantê-lo menos iminente, o que pode ser realizado por meio do emprego da curva de solubilidade da Figura 7.4, avaliando a distância do ponto analisado até o limite. Assim o é procedimento empregado no presente trabalho.

7.3.2 Sistema de refrigeração por absorção de duplo efeito

O ciclo de duplo efeito é obtido do acoplamento entre dois ciclos de simples efeito, conforme a Figura 7.5, os quais compartilham o evaporador e o absorvedor. O número de efeitos designa quantas vezes é executada a evaporação parcial para gerar vapor de refrigerante. Para tanto, o ciclo de duplo efeito possui dois geradores: um de primeiro efeito (Ger1) e outro de segundo efeito (Ger2). No Ger1, a separação do vapor de refrigerante é realizada mediante o fornecimento direto de calor da fonte externa à mistura de trabalho. Diferentemente, no Ger2, o meio de aquecimento que provê o calor de separação é o vapor de refrigerante oriundo do Ger1, que é condensado no Cond1. Em vista disso, a Figura 7.5 apresenta a integração energética interna entre Cond1 e Ger2.

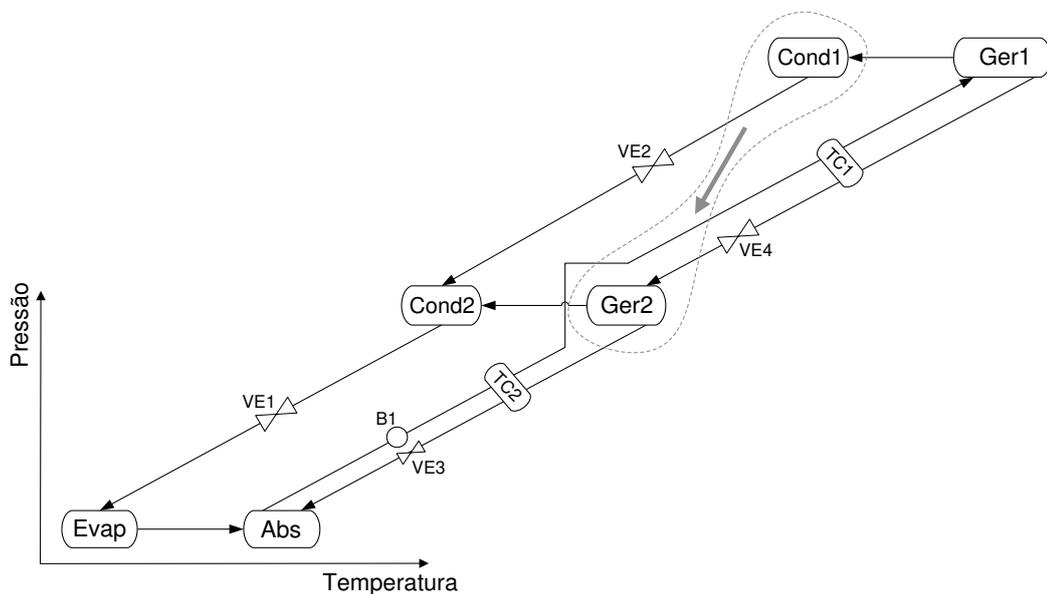


Figura 7.5: Diagrama P - T do ciclo de absorção de duplo efeito.

A Figura 7.6 apresenta a configuração de duplo efeito com fluxo em série, na qual correntes com três concentrações do absorvente estão presentes no circuito da solução: fraca (correntes [4] a [7]), intermediária (correntes [8] a [10]), e forte (correntes [15] a [17]). O fluxo em série é caracterizado pelo envio de toda a vazão da corrente fracamente concentrada

em absorvente, vinda do absorvedor, para o Gerador 1. No Gerador 2, a corrente com concentração intermediária, oriunda do Gerador 1, é submetida a uma nova evaporação parcial, resultando na corrente fortemente concentrada. Outras configurações de sistema de duplo efeito existem e diferem do fluxo em série apenas pelo arranjo das correntes no circuito da solução. Nesse sentido, de acordo com Farshi *et al.* (2011) e Araújo e d'Angelo (2014b), o risco de cristalização do LiBr nos sistemas de duplo efeito com fluxos em paralelo e em reverso paralelo são menos pronunciados.

No que tange ao desempenho termodinâmico, mensurado pelo coeficiente de desempenho e eficiência exergética global, ligeiras vantagens foram verificadas por Farshi *et al.* (2012) e Araújo e d'Angelo (2014b) para as configurações com fluxos em paralelo e em reverso paralelo, notadamente a temperaturas mais elevadas no Gerador 1. Assim, uma vez que as tendências relacionadas à cristalização do LiBr e ao desempenho termodinâmico já são conhecidas para os sistemas de duplo efeito, optou-se por analisar aqui apenas a configuração com fluxo em série.

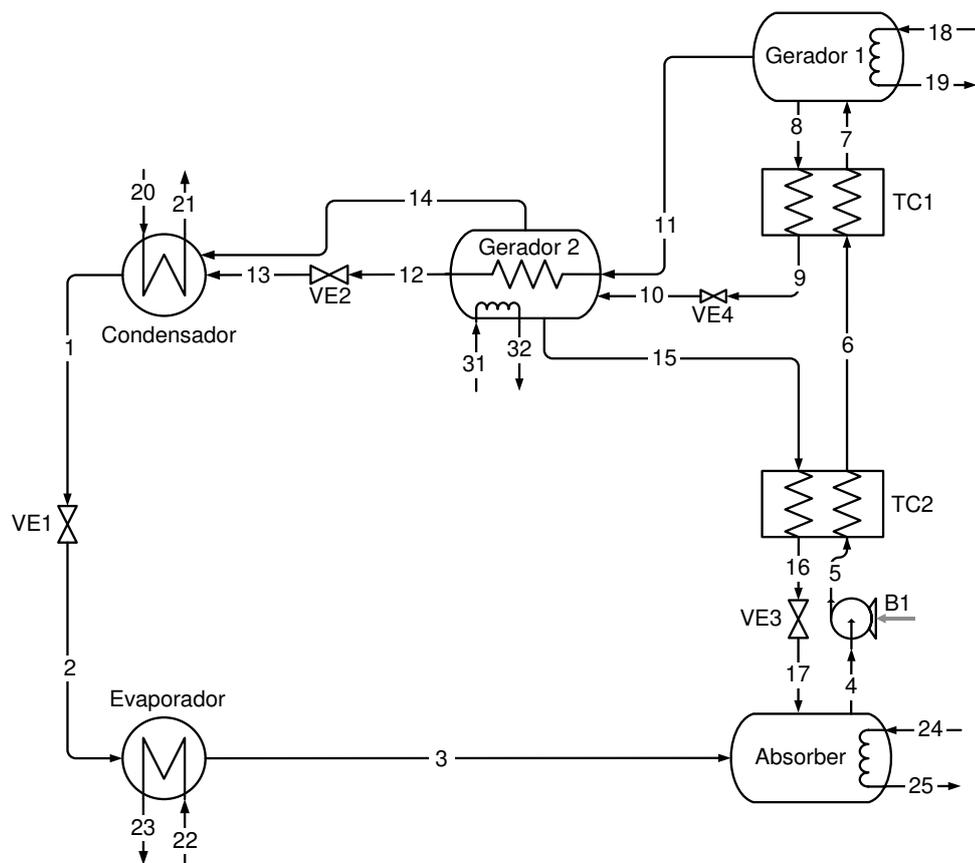


Figura 7.6: Sistema de refrigeração por absorção de duplo efeito com fluxo em série.

O princípio de funcionamento da configuração de duplo efeito é idêntico ao da configuração de simples efeito. No sistema de duplo efeito, dois trocadores intermediários

(TC1 e TC2) são usados com a mesma finalidade que o trocador intermediário do sistema de simples efeito (TC, vide Figura 7.3). Adicionalmente, é possível entregar energia térmica diretamente ao Gerador 2 (correntes [26] e [27]). Para tanto, em geral, usa-se calor residual a um nível de temperatura inferior ao mínimo exigido no Gerador 1. Nessa situação, para uma carga de refrigeração fixa, Araújo e d'Angelo (2014b) demonstraram que o ganho energético pode ser expressivo em razão da maior participação do Gerador 2 na geração do vapor de refrigerante, provocando a redução da demanda de energia térmica externa (e sob temperatura mais elevada) no Gerador 1.

Os balanços de massa total e por componente para alguns equipamentos do sistema de duplo efeito são fornecidos nas Eqs. (7.5) a (7.9). Cabe ressaltar que essas equações são suficientes para determinar todas as vazões e composições das correntes internas, já que os balanços de massa para outros equipamentos (total no condensador e por componente no absorvedor) resultam de combinações das Eqs. (7.5) a (7.9). O *COP* é dado na Eq. (7.10). Uma vez que há dois geradores no sistema de duplo efeito, duas razões de circulação são definidas, conforme as Eqs. (7.11) e (7.12).

$$\dot{m}_7 = \dot{m}_8 + \dot{m}_{11} \quad (7.5)$$

$$\dot{m}_7 X_7 = \dot{m}_8 X_8 \quad \text{Gerador 1} \quad (7.6)$$

$$\dot{m}_{10} = \dot{m}_{14} + \dot{m}_{15} \quad (7.7)$$

$$\dot{m}_{10} X_{10} = \dot{m}_{15} X_{15} \quad \text{Gerador 2} \quad (7.8)$$

$$\dot{m}_3 + \dot{m}_{17} = \dot{m}_4 \quad \text{Absorvedor} \quad (7.9)$$

$$COP = \frac{\dot{Q}_{Evap}}{\dot{Q}_{Ger1} + \dot{W}_{B1}} \quad (7.10)$$

$$RC_{Ger1} = \frac{\dot{m}_7}{\dot{m}_{11}} = \frac{X_8}{X_8 - X_7} \quad (7.11)$$

$$RC_{Ger2} = \frac{\dot{m}_{10}}{\dot{m}_{14}} = \frac{X_{15}}{X_{15} - X_{10}} \quad (7.12)$$

No sistema de simples efeito, na ausência de quedas de pressão nos equipamentos e tubulações, duas pressões são vigentes internamente: de baixa e alta, determinadas pelas temperaturas de evaporação e condensação. Nos sistemas de duplo efeito, diferentemente, há três pressões internas: de baixa, intermediária e alta, em geral determinadas pelas temperaturas no evaporador, condensador e de condensação do vapor de refrigerante no gerador de segundo efeito, respectivamente. Nesse sentido, no gerador de segundo efeito, o

uso de um purgador garante a condensação completa do vapor de refrigerante oriundo do gerador de primeiro efeito (ARUN *et al.*, 2000).

7.4 Descrição da torre de resfriamento

Geralmente, as cargas térmicas no condensador e absorvedor de um ciclo de absorção são rejeitadas para correntes de água geradas em uma torre de resfriamento. Outra possibilidade consiste no uso direto do ar ambiente como sorvedouro de calor; entretanto, optou-se mesmo pelo emprego de uma torre de resfriamento. Na prática, a troca de calor com água é mais eficiente em relação à troca de calor com ar em razão das propriedades de transporte desses fluidos, resultando em coeficientes convectivos mais altos quando se usa água, além de maiores eficiências do ciclo decorrentes de menores temperaturas no condensador e absorvedor.

O funcionamento da torre é baseado no princípio do resfriamento evaporativo, de modo que a temperatura da água diminui devido à evaporação de parte de sua massa, a qual é transferida para o ar, tornando-o mais úmido. Dessa forma, o resfriamento é obtido via transferências simultâneas de calor e massa. A torre considerada aqui é apresentada esquematicamente na Figura 7.7. As vazões de água aquecida vindas do condensador e absorvedor (correntes [21] e [25]) são misturadas e, em seguida, entram na torre de resfriamento. A corrente [29] é distribuída sobre o recheio para promover o contato da água, em contracorrente, com o ar ambiente (corrente [26]) succionado pelo ventilador de topo. Uma vez que parte da massa de água é transferida por evaporação e arraste para o ar ascendente (resultando na corrente [27]), é necessária uma reposição (corrente [28], de *makeup* de água) para compensar a quantidade perdida. Finalmente, a utilidade novamente fria (corrente [30]), com uma vazão igual à de entrada, retorna ao condensador e absorvedor após divisão nas correntes [20] e [24].

Duas variáveis psicrométricas importantes, as quais caracterizam as correntes de ar úmido na entrada e saída da torre de resfriamento, são definidas nas Eqs. (7.13) e (7.14). A razão de umidade, ω , é computada por meio do quociente da massa de vapor d'água no ar, \dot{m}_{vap} , pela massa de ar seco, \dot{m}_{as} . Já a umidade relativa, ϕ , é dada pelo quociente da massa de vapor d'água no ar, \dot{m}_{vap} , pela máxima massa de vapor d'água que pode existir no ar sob mesma temperatura, \dot{m}_{sat} (originalmente, a definição envolve as pressões parcial e de equilíbrio, P^p e P^{Sat}). Essa máxima massa equivale à massa de vapor na saturação, situação em que a umidade do ar atinge seu limite superior. Mais detalhes sobre ω , ϕ e outras variáveis psicrométricas de interesse podem ser consultados em Klein e Nellis (2012a).

$$\omega = \frac{\dot{m}_{vap}}{\dot{m}_{as}} \quad (7.13)$$

$$\phi = \frac{P^p}{P^{sat}} = \frac{\dot{m}_{vap}}{\dot{m}_{sat}} \quad (7.14)$$

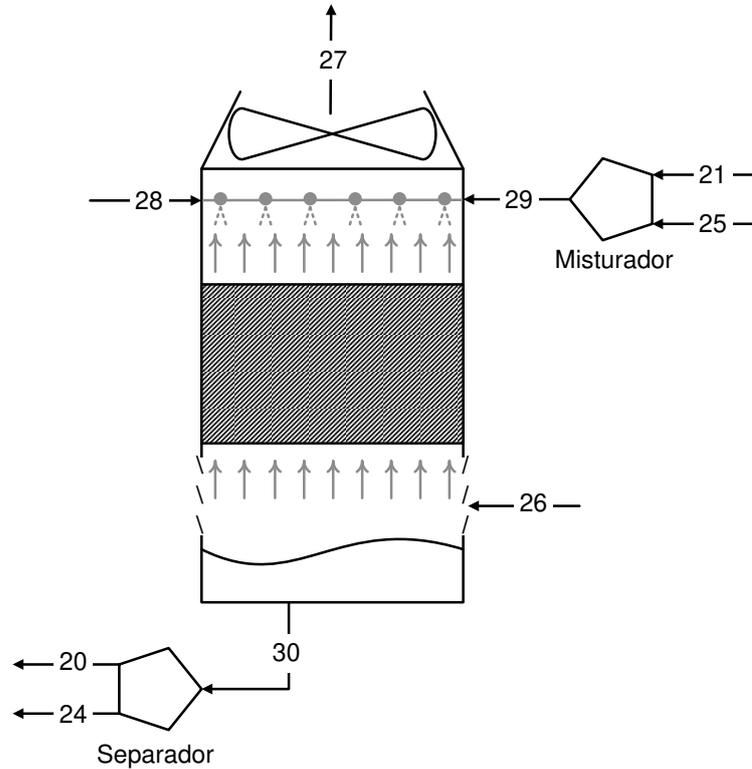


Figura 7.7: Torre de resfriamento.

Uma vez que a vazão de ar seco é a mesma nas correntes [26] e [27], vide Eq. (7.15), a vazão de água de reposição é determinada por meio do balanço de massa expresso na Eq. (7.16). Em estado estacionário, para remover as cargas térmicas no condensador e absorvedor, a torre deve gerar uma vazão de água de resfriamento igual à vazão de água oriunda desses dois equipamentos, vide Eq. (7.17). Por conseguinte, o balanço de energia da Eq. (7.19) é usado para determinar a entalpia e a temperatura da água de resfriamento gerada (h_{30} e T_{30}). Ademais, a potência requerida pelo ventilador, \dot{W}_{vent} , é computada via Eq. (7.19), na qual ΔP_{tr} é a queda de pressão do ar ascendente ao longo da torre.

$$\dot{m}_{as,26} = \dot{m}_{as,27} = \dot{m}_{as} \quad (7.15)$$

$$\dot{m}_{28} = \dot{m}_{as}(\omega_{27} - \omega_{26}) \quad (7.16)$$

$$\dot{m}_{29} = \dot{m}_{30} = \dot{m}_{ag} \quad (7.17)$$

$$\dot{m}_{ag}h_{29} + \dot{m}_{as}h_{26} + \dot{m}_{28}h_{28} + \dot{W}_{vent} = \dot{m}_{ag}h_{30} + \dot{m}_{as}h_{27} \quad (7.18)$$

$$\dot{W}_{vent} = \frac{\dot{m}_{as}(1 + \omega_{27}) \cdot \Delta P_{TR}}{\rho_{27} \cdot \eta_{isen,vent}} \quad (7.19)$$

As Eqs. (7.15) a (7.19) são insuficientes para determinar a temperatura da água de resfriamento e a vazão de reposição requerida. Para obter as demais expressões necessárias, o conceito de *efetividade* pode ser aplicado à torre de resfriamento, conforme sugerido por Klein e Nellis (2012a) e Braun *et al.* (1989). Esse conceito é idêntico ao da efetividade de um trocador de calor convencional, definido matematicamente pela razão da taxa de troca de calor real pela taxa de troca de calor máxima. Contudo, no caso de uma torre de resfriamento, efetividades de trocas de calor e massa podem ser definidas de acordo com as Eqs. (7.20) e (7.21), $\varepsilon_{TR,Q}$ e $\varepsilon_{TR,m}$, já que os dois processos de transporte ocorrem ao mesmo tempo. As taxas máximas de troca de calor e massa são verificadas quando T_{27} alcança T_{29} (temperatura da corrente de água entrando na torre) e $\phi = 1$, i.e., a saturação.

$$\varepsilon_{TR,Q} = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{max}} = \frac{(h_{27} - h_{26})}{(h_{27,T=T_{29},\phi=1} - h_7)} \quad (7.20)$$

$$\varepsilon_{TR,m} = \frac{\dot{m}_{evap}}{\dot{m}_{evap,max}} = \frac{(\omega_{27} - \omega_{26})}{(\omega_{27,T=T_{29},\phi=1} - \omega_{26})} \quad (7.21)$$

Deve-se especificar a vazão de ar a ser usada para remover calor da água aquecida entrando na torre. Tal vazão pode ser tomada como um múltiplo da mínima vazão de ar requerida para realizar o resfriamento da água. Nesse sentido, a mínima vazão de ar é verificada quando a reta de operação da torre tangencia a curva de saturação da mistura ar & água, situação em que a força motriz que induz o resfriamento da água ($h_{Sat} - h_{Gas}$) se aproxima de zero e, portanto, a altura necessária do recheio tende a infinito. A Figura 7.8 apresenta o procedimento gráfico para determinação da vazão de ar (MILLS, 1999).

Com o propósito de facilitar o cálculo da mínima vazão de ar requerida, a curva de saturação é representada em função da entalpia da água (h_{Liq} ou, equivalentemente, T_{Liq}) como uma equação do segundo grau, conforme a Eq. (7.22), cujos coeficientes a_1 , b_1 e c_1 são determinados por regressão quadrática a partir de pontos gerados por meio de correlações para as entalpias da água e da mistura ar & água (KLEIN e NELLIS, 2012b). A reta de operação da torre é dada na Eq. (7.23) (MILLS, 1999), com coeficientes a_2 , b_2 e c_2 definidos, e relaciona a entalpia do ar à entalpia da água por meio de um balanço de energia.

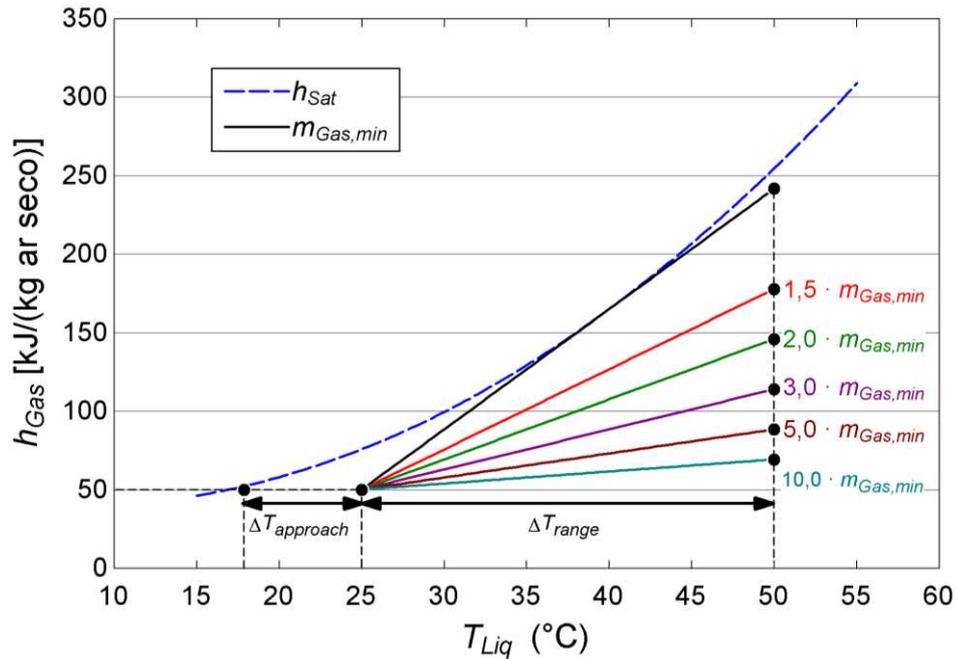


Figura 7.8: Procedimento gráfico para determinação da vazão de ar para a torre – $P = 101,3 \text{ kPa}$, $T_{Liq,ent} = 50 \text{ °C}$, $T_{Liq,sai} = 25 \text{ °C}$, $T_{Gas,ent} = 25 \text{ °C}$ e $T_{bu,Gas,ent} = 17,89 \text{ °C}$.

$$h_{Sat} = a_1 h_{Liq}^2 + b_1 h_{Liq} + c_1 \quad (7.22)$$

$$a_1 = 0,00688, b_1 = -0,45041, c_1 = 45,42152$$

$$h_{Gas} = h_{Gas,ent} + \frac{\dot{m}_{Liq}}{\dot{m}_{Gas}} (h_{Liq} - h_{Liq,sai}) \quad (7.23)$$

$$a_2 = h_{Gas,ent}, b_2 = \dot{m}_{Liq}, c_2 = h_{Liq,sai}$$

Fazendo $h_{Sat} = h_{Gas}$ para encontrar a mínima vazão de ar, obtém-se a Eq. (7.24), que é do segundo grau em h_{Liq} e cujo discriminante é dado na Eq. (7.25). Reconhecendo que a Eq. (7.25) também é do segundo grau, porém em x , seu discriminante é dado na Eq. (7.26) e suas duas raízes são computadas por meio da fórmula de Bhaskara, conforme a Eq. (7.27). Finalmente, a mínima vazão de gás é calculada por meio da Eq. (7.28), correspondendo ao mínimo entre $1/x_1$ e $1/x_2$, haja vista a substituição $x = 1/\dot{m}_{Gas,min}$ considerada na Eq. (7.23).

$$\Rightarrow a_1 h_{Liq}^2 + (b_1 - b_2 x) h_{Liq} + (c_1 - a_2 + b_2 c_2 x) = 0 \quad \underline{h_{Sat} = h_{Gas}} \quad (7.24)$$

$$\Delta_1 = b_2^2 x^2 + (-2b_1 b_2 - 4a_1 b_2 c_2) x + (b_1^2 - 4a_1 c_1 + 4a_1 a_2) \quad (7.25)$$

$$\Delta_2 = (-2b_1 b_2 - 4a_1 b_2 c_2)^2 - 4b_2^2 (b_1^2 - 4a_1 c_1 + 4a_1 a_2) \quad (7.26)$$

$$x_1 = \frac{2b_1 b_2 + 4a_1 b_2 c_2 + \sqrt{\Delta_2}}{2b_2^2}, x_2 = \frac{2b_1 b_2 + 4a_1 b_2 c_2 - \sqrt{\Delta_2}}{2b_2^2} \quad (7.27)$$

$$\Rightarrow \dot{m}_{Gas,min} = \min(1/x_1, 1/x_2) \quad (7.28)$$

A Figura 7.8 também mostra dois parâmetros relevantes na análise de torres de resfriamento: $\Delta T_{approach}$ e ΔT_{range} , cujas definições são dadas nas Eqs. (7.29) e (7.30). Teoricamente, a menor temperatura que a água de resfriamento pode alcançar é a temperatura de bulbo úmido do ar de entrada, o que justifica o emprego da torre em lugar de um dispositivo de troca de calor sem contato direto e usando ar, pois a torre é capaz de prover água a temperaturas inferiores (SERNA-GONZÁLEZ *et al.*, 2010). A diferença entre a temperatura de saída da água e a temperatura de bulbo úmido do ar entrando ($T_{bu,26}$) é o $\Delta T_{approach}$. Já o ΔT_{range} é a diferença entre as temperaturas de entrada e saída da água.

$$\Delta T_{approach} = T_{30} - T_{bu,26} \quad (7.29)$$

$$\Delta T_{range} = T_{29} - T_{30} \quad (7.30)$$

7.5 Aplicação de líquidos iônicos como absorventes alternativos em ciclos de absorção com água como refrigerante

Como alternativas ao par H₂O/LiBr, pares com água como refrigerante e líquidos iônicos como absorventes têm sido bastante estudados. Os fatores que mais têm motivado a busca pelos líquidos iônicos são as características indesejáveis do LiBr, a saber, a cristalização e a corrosão. Além de poderem superar essas desvantagens, os líquidos iônicos apresentam algumas propriedades que os tornam bons candidatos ao emprego como absorventes em ciclos de refrigeração por absorção.

Líquidos iônicos são sais fundidos que se encontram na forma líquida à temperatura ambiente, razão pela qual algumas dessas substâncias são referidas como *líquidos iônicos à temperatura ambiente* (do inglês *room temperature ionic liquids, RTILs*). Em geral, duas partes compõem sua estrutura: um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico. Dessa forma, é possível projetar o líquido iônico para atender às necessidades do processo de interesse, por meio da combinação do cátion e ânion que resultam nas características pretendidas. Contudo, as combinações possíveis totalizam cerca de 10¹⁸ líquidos iônicos (WASSERSCHIED e KEIM, 2000), o que obriga o uso de rigorosos critérios de seleção.

Diversos líquidos iônicos têm sido aplicados como solventes em operações especiais de extração e separação (ZHU *et al.*, 2016), já que esses compostos podem manifestar características de solventes orgânicos e de sais inorgânicos simultaneamente (KIM, 2014). Conforme listado por Kim (2014), outras aplicações ocorrem na catálise (WILKES, 2014),

sistemas reacionais (SCHAEFFER, 2010) e dissolução de biomateriais (SWATLOSKI *et al.*, 2002). No caso de ciclos de absorção, as características desejáveis dos pares de trabalho, os quais incluem refrigerantes e absorventes, são apresentadas na Tabela 7.1. Dado que o refrigerante é a água, os líquidos iônicos devem satisfazer os critérios da Tabela 7.1 para serem considerados atrativos.

De acordo com Zheng *et al.* (2014), em comparação aos solventes orgânicos, algumas vantagens de muitos LIs são as seguintes: (1) líquidos iônicos existem como líquido em uma ampla faixa de temperaturas em torno da temperatura ambiente; (2) os pontos de ebulição dos líquidos iônicos são muito superiores aos dos refrigerantes em razão de suas pressões de vapor desprezíveis, o que viabiliza a obtenção do refrigerante puro na dessorção, já que refrigerante e absorvente podem ser facilmente separados; (3) o calor específico de uma solução com líquido iônico é, em geral, baixo, o que provoca o aumento da eficiência do ciclo; (4) a solubilidade e a afinidade dos líquidos iônicos com refrigerantes são adequadas, favorecendo a transferência de massa durante a dessorção e absorção; e (5) líquidos iônicos apresentam elevadas estabilidades térmica e química, alta temperatura de decomposição térmica (YAN *et al.*, 2012) e são não-inflamáveis.

A maioria dos líquidos iônicos tem ponto de fusão inferior à menor temperatura verificada em ciclos de absorção. Dessa forma, elimina-se a cristalização e problemas de compatibilidade em relação aos metais de construção do sistema, os quais são frequentemente constatados com o par H₂O/LiBr (KIM, 2014). Adicionalmente, testes toxicológicos com alguns líquidos iônicos imidazólicos demonstraram que mesmo o mais tóxico tem toxicidade similar às de solventes orgânicos comuns, tais como metanol, acetona, acetonitrila e éter metil-terc-butílico (WILKES, 2014). Logo, à luz dos critérios da Tabela 7.1, os líquidos iônicos aparecem como alternativas interessantes para uso como absorventes em ciclos de absorção.

Os líquidos iônicos contendo imidazólio como estrutura basilar do cátion são os mais estáveis, mais comuns e mais estudados. De fato, em ciclos de absorção, os líquidos iônicos testados como absorventes alternativos são majoritariamente imidazólicos (ZHENG *et al.*, 2014). Sendo assim, os líquidos iônicos selecionados para estudo no presente trabalho são o 1-etil-3-metil-imidazólio etilsulfato e o 1-etil-3-metil-imidazólio tetrafluoroborato, cujas nomenclaturas abreviadas podem ser [EMIM][EtSO₄] e [EMIM][BF₄], respectivamente. Suas fórmulas estruturais são apresentadas na Figura 7.9. Em ambos, o cátion é o imidazólio ligado a um radical etil e um metil. Os ânions são o etilsulfato e o tetrafluoroborato.

Tabela 7.1: Características desejáveis dos pares de trabalho para ciclos de absorção.

Característica	Comentários
Ausência de fase sólida	Não deve haver formação de sólido nas faixas de temperatura e concentração às quais o par de trabalho é submetido no interior do sistema, pois essa formação pode ocasionar obstrução de fluxo das correntes
Diferença de volatilidade	O refrigerante deve ser mais volátil do que o absorvente, de modo que o primeiro seja facilmente separável do segundo por fornecimento de calor
Afinidade	O absorvente deve apresentar uma forte afinidade com o refrigerante nas condições em que o processo de absorção acontece. Dessa forma, menos absorvente é requerido para produzir o mesmo efeito de refrigeração e menos calor é rejeitado para o sumidouro de calor no absorvedor. Por outro lado, a forte afinidade entre absorvente e refrigerante implica a desvantagem de consumo extra de calor no gerador a fim de separar ambos
Pressão	As pressões vigentes no sistema devem ser moderadas a fim de: (1) evitar a necessidade de uso de equipamentos cujas paredes são feitas de materiais de elevada resistência mecânica, e (2) reduzir a potência elétrica de bombeamento. Pressões muito baixas (operação a vácuo) demandam equipamentos grandes e meios especiais para reduzir a queda de pressão do fluxo de vapor
Estabilidade	Alta estabilidade química do par de trabalho é exigida a fim de prevenir a formação indesejada de gases, sólidos e substâncias corrosivas
Corrosão	As substâncias que constituem o par de trabalho devem ser não-corrosivas. Do contrário, deve-se recorrer ao emprego de inibidores da corrosão, o que pode influenciar o desempenho termodinâmico do sistema
Segurança	O refrigerante e o absorvente devem ser substâncias não-tóxicas e não-inflamáveis
Calor latente	O calor latente de evaporação do refrigerante deve ser alto a fim de manter as vazões do refrigerante e do absorvente em valores mínimos

Fonte: Araújo (2013), adaptada de Florides *et al.* (2003).

Nos cátions dos dois líquidos iônicos da Figura 7.9, as cadeias alquílicas ligadas ao imidazólio são de comprimento curto. Além disso, há uma tendência de formação de pontes de hidrogênio entre os átomos de H do refrigerante (particularmente água, alcoóis e hidrofluorocarbonos) e átomos dos elementos eletronegativos presentes nos ânions. Logo, o [EMIM][EtSO₄] e o [EMIM][BF₄] podem ser considerados hidrofílicos (ZHENG *et al.*, 2014).

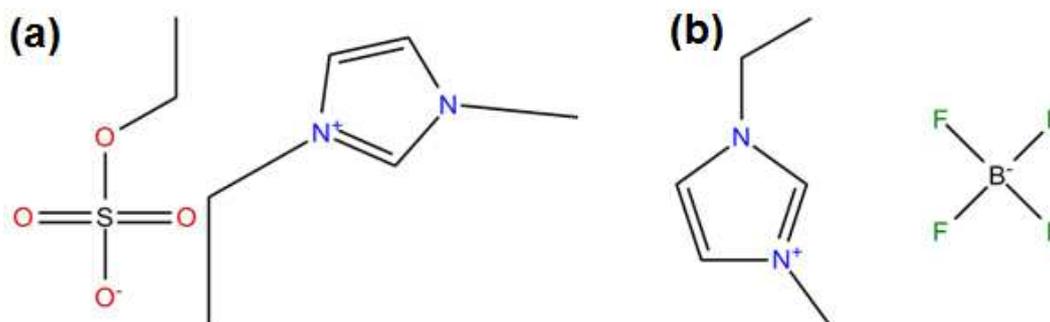


Figura 7.9: Fórmulas estruturais do (a) 1-etil-3-metil-imidazólio etilsulfato [EMIM][EtSO₄] e (b) 1-etil-3-metil-imidazólio tetrafluoroborato [EMIM][BF₄].

Fonte: ILThermo (2017).

Os pares H₂O/[EMIM][EtSO₄], H₂O/[EMIM][BF₄] e diversos outros foram avaliados preliminarmente no ciclo de refrigeração por absorção de simples efeito por Yokozeki e Shiflett (2010), que apresentaram resultados para apenas um conjunto de condições de operação, adotando somente o *COP* e a *RC* como parâmetros de comparação.

Zuo *et al.* (2010) propuseram o H₂O/[EMIM][EtSO₄] como novo par de trabalho para ciclos de absorção. Esses autores mediram experimentalmente várias propriedades de interesse – pressão de vapor, calor específico isobárico e densidade – e ajustaram modelos para correlacioná-las; contudo, simulações de ciclos de absorção com o par sugerido não foram efetuadas. Kim e Gonzalez (2014) analisaram, por simulação, um ciclo de absorção de simples efeito com pares do tipo H₂O/LI e HFC (hidrofluorcarbono)/LI. Entre todas as opções examinadas, o par H₂O/[EMIM][BF₄] apresentou os desempenhos termodinâmicos (energético e exergético) mais altos ao longo das faixas de temperaturas de operação consideradas. Kim *et al.* (2012) obtiveram resultados similares aos de Kim e Gonzalez (2014) quanto ao desempenho energético.

Por conseguinte, para verificar se os pares H₂O/[EMIM][EtSO₄] e H₂O/[EMIM][BF₄] são realmente interessantes ou de alguma forma competitivos frente ao H₂O/LiBr, realizam-se análises mais amplas do que as já divulgadas na literatura técnica. Pode-se afirmar que os dois líquidos iônicos selecionados foram pouco explorados, em especial o [EMIM][EtSO₄], já que não foram encontrados trabalhos que apresentassem resultados de simulação abrangentes do ciclo de absorção de simples efeito com o par H₂O/[EMIM][EtSO₄]. Também não foram encontrados trabalhos relacionados ao uso de pares do tipo H₂O/LI em ciclos de absorção de duplo efeito.

7.6 Cálculo das propriedades termodinâmicas, de transporte e tensão superficial

As propriedades termodinâmicas e de transporte das misturas binárias são essenciais para as simulações dos ciclos de absorção. Para efetuar essas simulações, o *software* EES (do inglês *Engineering Equation Solver*) V10.100 foi usado. As razões para sua escolha são as seguintes: (1) as propriedades de algumas substâncias usadas nas simulações podem ser computadas por meio de sub-rotinas disponíveis na biblioteca original; (2) facilidade para lidar com as equações, as quais podem ser escritas sem necessidade de isolar o termo pretendido no lado esquerdo e na ordem que o usuário preferir; (3) possibilidade de atualização das estimativas iniciais a cada rodada de simulação; (4) fácil identificação de equações redundantes, insuficientes ou com nomenclatura confusa; (5) disponibilidade de recursos para análise de sensibilidade rápida e (6) disponibilidade de algoritmos de busca de máximos e mínimos (KLEIN e NELLIS, 2012b).

7.6.1 Par de trabalho H₂O/LiBr

Diversas correlações estão disponíveis para o cálculo das propriedades termodinâmicas (a saber, T , P , X , c_p , u , ρ , h e s) do par H₂O/LiBr. Algumas delas são apresentadas na Tabela 7.2 juntamente com suas referências e faixas de validade na temperatura e concentração. No EES V10.100, as correlações da ASHRAE (1989), Pátek e Klomfar (2006b) e Yuan e Herold (2005) são encontradas como sub-rotinas da biblioteca original. As correlações da ASHRAE (1989), embora bastante simples, são consideradas obsoletas e caíram em desuso. Já as correlações de Pátek e Klomfar (2006) permitem o cálculo das propriedades somente na condição de saturação da solução aquosa de LiBr (propriedades de equilíbrio), sendo, portanto, funções de apenas duas outras propriedades independentes – temperatura e concentração do LiBr, por exemplo.

As propriedades termodinâmicas do par H₂O/LiBr foram computadas via correlações de Kim e Infante-Ferreira (2006), as quais foram programadas no EES por estarem ausentes em sua biblioteca original de sub-rotinas. Por meio dessas correlações, cuja base é uma equação para a energia livre de Gibbs, uma propriedade é calculada a partir de três outras propriedades independentes – geralmente a temperatura, pressão e fração mássica do LiBr –, à exceção das propriedades de equilíbrio, quando somente duas outras propriedades independentes são requeridas. Essas características também são verificadas para as correlações de Yuan e Herold (2005); contudo, tais correlações foram disponibilizadas como sub-rotinas da biblioteca original apenas nas versões mais recentes do EES, após as correlações de Kim e Infante-Ferreira (2006) já terem sido programadas e testadas com êxito

em uma versão mais antiga (anterior à V10.100), usada inicialmente no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 7.2: Correlações para o cálculo das propriedades termodinâmicas do par H₂O/LiBr.

Referência	Faixas de validade	
	Temperatura (°C)	Fração mássica de LiBr
McNeely (1979)	0–180	0,00–0,70
ASHRAE (1989)	15–165	0,40–0,70
Chua <i>et al.</i> (2000)	0–190	0,00–0,75
Kaita (2001)	40–210	0,40–0,65
Yuan e Herold (2005)	5–250	H ₂ O pura até o limite de cristalização
Pátek e Klomfar (2006b)	0–227	0,00–0,75
Kim e Infante-Ferreira (2006)*	0–210	0,00–0,70

*Correlação usada neste trabalho.

As propriedades de transporte da mistura H₂O/LiBr (viscosidade dinâmica e condutividade térmica) e a tensão superficial foram calculadas por meio das correlações apresentadas na Tabela 7.3. Essas correlações estão disponíveis como sub-rotinas da biblioteca original do EES e, portanto, não houve necessidade de implementá-las. Em relação à viscosidade e à condutividade, cabe mencionar que a faixa de validade na fração mássica foi excedida em algumas simulações dos sistemas com H₂O/LiBr, já que a solução fortemente concentrada em LiBr pode alcançar concentrações superiores a 65 % massa. Entretanto, as extrapolações não ultrapassam em muito o limite superior, de modo que os efeitos sobre os resultados podem ser considerados desprezíveis. Em relação à tensão superficial, ambas as faixas de validade são excedidas, especialmente nas simulações do ciclo de duplo efeito; contudo, a correlação mais abrangente encontrada foi a de Patterson e Perez-Blanco (1988), cujo uso foi mantido.

Tabela 7.3: Correlações para o cálculo das propriedades de transporte do par H₂O/LiBr.

Referência	Propriedade	Faixas de validade	
		Temperatura (°C)	Fração mássica de LiBr
Lee <i>et al.</i> (1990)	Viscosidade dinâmica	25–200	0,45–0,65
DiGuilio <i>et al.</i> (1990)	Condutividade térmica	20–190	0,30–0,65
Patterson e Perez-Blanco (1988)	Tensão superficial	0–90	0,05–0,60

7.6.2 Pares de trabalho H₂O/LI

Não existem sub-rotinas na biblioteca original do EES para o cálculo das propriedades termodinâmicas e de transporte de LIs puros. Dessa forma, todas as correlações de propriedades requeridas para os LIs precisaram ser implementadas. A Tabela 7.4 apresenta as referências das correlações usadas para computar as propriedades termodinâmicas que podem ser medidas diretamente, via experimentos (c_p e v ou ρ), e que aparecem nas Eqs. (2.67) e (2.68) (pág. 53) para h e s de um componente puro. Dados os estados inicial 1 e final 2, essas equações são retomadas nas Eqs. (7.31) e (7.32).

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dP \quad (7.31)$$

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dP \quad (7.32)$$

Tabela 7.4: Correlações para o cálculo das propriedades termodinâmicas dos líquidos iônicos puros.

Propriedade	Referência	
	[EMIM][EtSO ₄]	[EMIM][BF ₄]
Calor específico isobárico	Valderrama <i>et al.</i> (2011)	
Volume específico (densidade)	Gardas e Coutinho (2008)	

O esquema usado para computar as entalpias e entropias dos componentes puros, sugerido por Klein e Nellis (2012a), é apresentado na Figura 7.10. Tendo em conta que h e s são grandezas de estado, qualquer caminho pode ser adotado a fim de calculá-las em um determinado ponto a partir de um ponto de referência. No esquema da Figura 7.10, o caminho entre h e h_{ref} é dividido em três etapas: (i) isotérmica ($h_{ref} \rightarrow h_a$), (ii) isobárica ($h_a \rightarrow h_b$) e (iii) isotérmica ($h_b \rightarrow h$). Dessa forma, a entalpia pode ser computada via Eq. (7.33). Analogamente, pode-se escrever a Eq. (7.34) para a entropia.

$$h - h_{ref} = (h_a - h_{ref}) + (h_b - h_a) + (h - h_b) \quad (7.33)$$

$$s - s_{ref} = (s_a - s_{ref}) + (s_b - s_a) + (s - s_b) \quad (7.34)$$

Ao aplicar as Eqs. (7.31) e (7.32) ao esquema da Figura 7.10, as integrais da temperatura são anuladas nas etapas isotérmicas e as integrais da pressão, na etapa isobárica. Por conseguinte, tendo em conta as Eqs. (7.33) e (7.34), obtêm-se, finalmente, as Eqs. (7.35) e (7.36) para a entalpia e a entropia dos componentes puros. A pressão P^o é arbitrária, particularmente quando a substância em questão é um líquido; quando a substância é vapor, contudo, costuma-se definir P^o baixa o suficiente para que se possa usar a expressão do c_p do gás ideal, a qual é função exclusiva da temperatura (KLEIN e NELLIS, 2012a). Ademais, a temperatura e a pressão que caracterizam o estado de referência são arbitradas em $T_{ref} = 0$ °C e $P_{ref} = 101,3$ kPa, quando h_{ref} e s_{ref} são nulas.

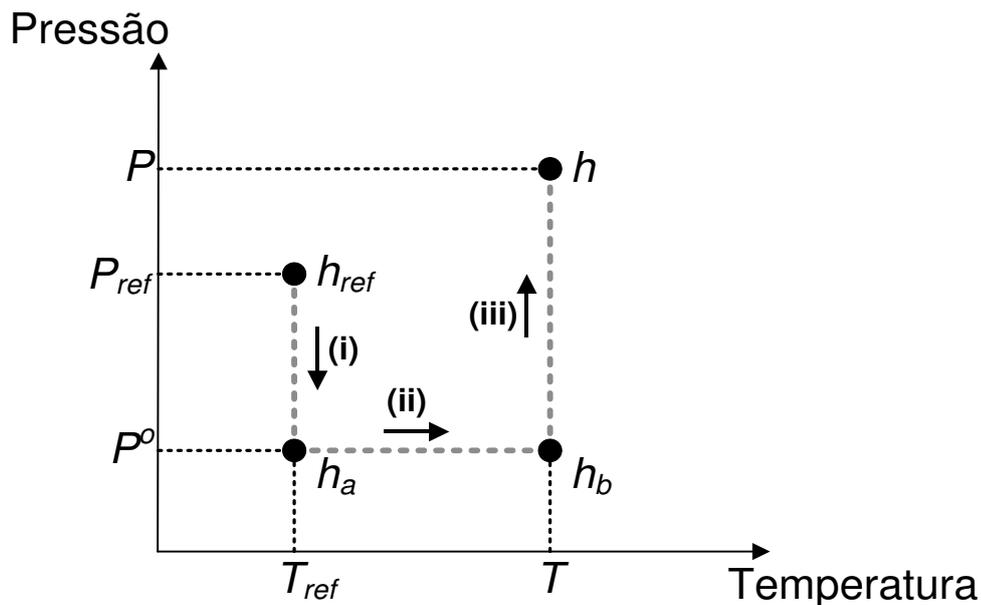


Figura 7.10: Esquema usado para o cálculo de h e s dos componentes puros.

Fonte: adaptada de Klein e Nellis (2012a).

Componentes puros:

$$\Rightarrow h = h_{ref} + \int_{P^0}^P \underbrace{\left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]}_{\text{avaliado a } T} dP + \int_{T_{ref}}^T c_P dT + \int_{P_{ref}}^{P^0} \underbrace{\left[v - T_{ref} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]}_{\text{avaliado a } T_{ref}} dP \quad (7.35)$$

$$\Rightarrow s = s_{ref} - \int_{P^0}^P \underbrace{\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right]}_{\text{avaliado a } T} dP + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_P}{T} dT - \int_{P_{ref}}^P \underbrace{\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right]}_{\text{avaliado a } T_{ref}} dP - R \cdot \ln \left(\frac{P}{P_{ref}} \right) \quad (7.36)$$

As integrais das Eqs. (7.35) e (7.36) são estimadas numericamente no EES com a função *Integral*, cujos detalhes podem ser encontrados em Klein e Nellis (2012b). A derivada $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$, que aparece em ambos os integrandos, é aproximada por intermédio da Eq. (7.37), com $dT = 1 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme sugerido por Klein e Nellis (2012a).

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \approx \frac{v_{T+dT,P} - v_{T-dT,P}}{2 \cdot dT} \quad (7.37)$$

A entalpia e a entropia das misturas $\text{H}_2\text{O}/\text{LI}$ são calculadas por meio das Eqs. (7.38) e (7.39), de acordo com Smith *et al.* (2007) e Gmehling *et al.* (2012). Tais propriedades resultam de duas contribuições: a média ponderada das propriedades dos componentes puros pelas respectivas frações *mais* as propriedades de mistura correspondentes. Conforme a Eq. (2.34), a propriedade de mistura total corresponde à propriedade em excesso acrescida da propriedade de mistura ideal, esta última não-nula no caso da entropia, vide Eq. (2.39), pag. 51.

Mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{LI}$:

$$\Rightarrow h = x_{\text{H}_2\text{O}} h_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{LI}} h_{\text{LI}} + \underbrace{h^{exc}}_{\Delta h^{mis}} \quad (7.38)$$

$$\Rightarrow s = x_{\text{H}_2\text{O}} s_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{LI}} s_{\text{LI}} + \underbrace{s^{exc} - R [x_{\text{H}_2\text{O}} \ln(x_{\text{H}_2\text{O}}) + x_{\text{LI}} \ln(x_{\text{LI}})]}_{\Delta s^{mis}} \quad (7.39)$$

Frequentemente, as grandezas em excesso são expressas como funções da composição via polinômios de Redlich-Kister, os quais são correlacionados aos dados experimentais de interesse. Entretanto, optou-se por calcular tais grandezas por meio de um modelo de coeficiente de atividade, a saber, o *UNIFAC* modificado (também denominado *UNIFAC Dortmund*), cujo status mais atualizado em relação à disponibilidade de parâmetros para

misturas com líquidos iônicos – até a data de elaboração do presente trabalho – é apresentado por Hector e Gmehling (2014).

O *UNIFAC* modificado é um método de *contribuição de grupos*. Por aplicação desse método, portanto, os coeficientes de atividade são computados a partir de parâmetros dos grupos constituintes das moléculas, e não das moléculas inteiras (como o é no caso do *NRTL*, Eqs. [2.46] a [2.49], pág. 50). Essa abordagem permite que a modelagem preditiva de diferentes sistemas seja realizada com os mesmos parâmetros, os quais são relativos aos grupos. Contudo, é provável que, por razões moleculares, um mesmo par de grupos interaja de diferentes formas em sistemas distintos. Tais formas de interação são desconsideradas no *UNIFAC* modificado. Apesar disso, a vantagem do número reduzido de parâmetros para um grande número de sistemas justifica o emprego do *UNIFAC* modificado.

O modelo *UNIFAC* modificado é apresentado nas Eqs. (7.40) a (7.49). Em conformidade com a Eq. (7.40), o coeficiente de atividade resulta da soma das partes combinatorial e residual (sobrescritos *c* e *r*, respectivamente). Do *UNIFAC* original para o modificado, duas alterações são introduzidas: modificação empírica da parte combinatorial e modificação da parte residual por adição de termos à expressão do parâmetro de interação dependente da temperatura. Mais informações sobre ambos os modelos e as alterações citadas podem ser encontradas em Weidlich e Gmehling (1987).

Como consequência dessas alterações, segundo Gmehling *et al.* (2012), em comparação ao *UNIFAC* original, o *UNIFAC* modificado é mais preciso na estimativa de propriedades em excesso (térmicas). Todos os parâmetros usados para computar os coeficientes de atividade dos componentes nas soluções de H₂O/LI são fornecidos no Anexo A.

$$\Rightarrow \ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (7.40)$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_i^c = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (7.41)$$

$$V_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j r_j^{3/4} x_j} \quad (7.42)$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}, F_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (7.43)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k, q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (7.44)$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (7.45)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (7.46)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (7.47)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(i)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(i)} x_j} \quad (7.48)$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left(- \frac{a_{nm} + b_{nm} T + c_{nm} T^2}{T} \right) \quad (7.49)$$

De posse dos coeficientes de atividade para ambos os componentes da solução líquida de H₂O/LI, as grandezas em excesso podem ser calculadas. Primeiramente, a energia de Gibbs em excesso para a mistura binária é computada por meio da Eq. (7.50), a qual deriva da Eq. (2.43), pág. 50. Em seguida, a entalpia em excesso é calculada via expressão de Gibbs-Helmholtz, conforme a Eq. (7.51). Detalhes acerca do cálculo da h^{exc} são fornecidos no Anexo A. Finalmente, a entropia em excesso é determinada por meio da relação fundamental da Eq. (7.52), já apresentada previamente na Eq. (2.42), pág. 50.

$$\Rightarrow g^{exc} = RT(x_{H_2O} \gamma_{H_2O} + x_{LI} \gamma_{LI}) \quad (7.50)$$

$$\Rightarrow h^{exc} = -T^2 \left[\left(\frac{\partial (g^{exc}/T)}{\partial T} \right)_{P,x} \right] \quad (7.51)$$

$$\Rightarrow s^{exc} = (h^{exc} - g^{exc})/T \quad (7.52)$$

As pressões de vapor das soluções líquidas de H₂O/LI foram determinadas por meio da formulação gamma-phi do equilíbrio líquido-vapor, ver Eq. (7.53). Para tanto, assume-se a já discutida premissa de que a fase vapor contém apenas água, pois o líquido iônico é praticamente não-volátil e não há arraste, o que resulta na Eq. (7.54) para a água. Devido às baixas pressões de operação nos sistemas estudados, o vapor d'água puro é tomado como ideal, o que implica Φ_{H_2O} (coeficiente de fugacidade da água) igual a 1. Em particular, dado que as pressões de alta e baixa dos ciclos sejam conhecidas, a Eq. (7.54) é útil para calcular as composições das soluções fraca e fortemente concentradas nos LIs.

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{Sat} \quad (7.53)$$

$$\Rightarrow P = x_{H_2O} \gamma_{H_2O} P_{H_2O}^{Sat} \quad (7.54)$$

As propriedades de transporte e tensão superficial dos líquidos iônicos puros foram calculadas por intermédio de modelos obtidos por regressão a partir de dados experimentais apresentados nas referências da Tabela 7.5. As faixas em que esses dados foram medidos são demasiadamente reduzidas em comparação às faixas em que os sistemas são simulados; contudo, essas referências ainda assim foram adotadas em razão da ausência de trabalhos anteriores que apresentassem dados experimentais nas faixas de temperatura requeridas.

Para os pares do tipo H₂O/LI, a viscosidade dinâmica e a condutividade térmica (η e λ , respectivamente) foram computadas como propriedades ideais, de acordo com as Eqs. (7.55) e (7.56), as quais são regras de mistura sugeridas por Viswanath *et al.* (2007) e Kooijman e Taylor (2006). Adicionalmente, optou-se por calcular a tensão superficial (σ) de maneira similar a λ , aplicando a Eq. (7.57).

$$\Rightarrow \log(\eta) = x_{H_2O} \log(\eta_{H_2O}) + x_{IL} \log(\eta_{IL}) \quad (7.55)$$

$$\Rightarrow \lambda = x_{H_2O} \lambda_{H_2O} + x_{IL} \lambda_{IL} \quad (7.56)$$

$$\Rightarrow \sigma = x_{H_2O} \sigma_{H_2O} + x_{IL} \sigma_{IL} \quad (7.57)$$

Tabela 7.5: Referências cujos dados experimentais serviram de base para as correlações para o cálculo das propriedades de transporte e da tensão superficial dos líquidos iônicos puros.

Propriedade	Referência	
	[EMIM][EtSO ₄]	[EMIM][BF ₄]
Viscosidade dinâmica	Schmidt <i>et al.</i> (2012)	Neves <i>et al.</i> (2013)
Condutividade térmica	Ge <i>et al.</i> (2007)	Valkenburg <i>et al.</i> (2010)
Tensão superficial	De Castro <i>et al.</i> (2010)	Součková <i>et al.</i> (2011)

7.6.3 Água pura

As propriedades termodinâmicas da água pura foram calculadas por meio das correlações da IAPWS-95 (do inglês *International Association for Properties of Pure Water and Steam*), apresentadas primeiramente por Saul e Wagner (1983) e com modificações introduzidas por Wagner e Pruss (1993). Tais correlações fornecem resultados precisos a temperaturas de 0–1000 °C e pressões de até 1000 MPa.

A viscosidade dinâmica, a condutividade térmica e a tensão superficial da água pura foram determinadas via correlações propostas por Kestin *et al.* (1984), cujas faixas de validade na temperatura e pressão são idênticas às das correlações de propriedades termodinâmicas. Todos os métodos de propriedades mencionados estão disponíveis como sub-rotinas da biblioteca original do EES (substância *Steam_IAPWS*).

7.6.4 Mistura ar & água

As propriedades da mistura ar & água foram computadas via sub-rotinas de propriedades psicrométricas da biblioteca original do EES. Por essas sub-rotinas, as propriedades do ar seco e da água pura são determinadas via correlações propostas por Lemmon *et al.* (2000) e Hyland e Wexler (1983), respectivamente. A mistura ar & água é tratada como um gás ideal, o que é uma premissa plenamente aceitável, haja vista as temperaturas e pressões de trabalho das aplicações psicrométricas em geral. Além da entalpia e entropia específicas (ambas medidas *por unidade de massa de ar seco*), diversos parâmetros, tais como a razão de umidade, umidade relativa e temperatura de bulbo úmido (os dois primeiros definidos nas Eqs. [7.13] e [7.14]), são calculados por meio das mesmas sub-rotinas da biblioteca original do EES (substância *AirH2O*).

7.7 Cálculo da parcela química da exergia específica das correntes de H₂O/LiBr, H₂O/LI e ar & água

Em ciclos de absorção, as parcelas químicas das exergias das correntes de solução são relevantes, haja vista que, embora não haja reação química, há equipamentos em que ocorrem mudanças de concentração devido à mistura e separação (geradores e absorvedor). Dessa forma, tendo em vista a Eq. (2.19), o cálculo do termo reacional não é requerido, porém o do termo composicional o é. As soluções líquidas de H₂O/LiBr e H₂O/LI foram consideradas não-ideais, i.e., com coeficientes de atividade das espécies (γ_k) diferentes de 1.

Dado que a inclusão do termo reacional não é obrigatória, exceto para a H₂O/LiBr, as exergias químicas das correntes binárias são determinadas diretamente pelo da Eq. (7.58). Para o par H₂O/LiBr, empregou-se a abordagem proposta por Bereche *et al.* (2010), a qual considera a definição de atividade (a_k), dada pelo produto $x_k \cdot \gamma_k$ na Eq. (7.58) – deduzida para o LiBr por meio da integração da equação de Gibbs-Duhem entre limites específicos –, além da contribuição das exergias químicas padrão das espécies. Já para os pares do tipo H₂O/LI, os coeficientes de atividade das espécies foram computados por meio do modelo *UNIFAC* modificado, vide Eqs. (7.40) a (7.49).

$$ex_i^{qui} = RT_0 \sum_{k=1}^n x_k \ln \left(\frac{x_k \gamma_k}{a_k} \right) \quad (7.58)$$

A Eq. (7.58) também é empregada a fim de computar a exergia química das correntes de ar & água, porém considerando-as como misturas gasosas ideais, com $\gamma_k = 1$ para todas as espécies. Ou, equivalentemente, para contabilizar o termo composicional, aplica-se a Eq. (2.52) sem as parcelas envolvendo grandezas residuais. As frações molares dos gases que compõem o ar seco são apresentadas na Tabela 7.6. A referência adotada é Lemmon *et al.* (2000), a mesma que provê as correlações usadas para computar as propriedades termodinâmicas do ar seco. Uma vez conhecida a razão de umidade (ω) de uma dada corrente de ar & água, sua fração de vapor d'água é calculada por intermédio da Eq. (7.13).

Tabela 7.6: Composição molar do ar seco segundo Lemmon *et al.* (2000).

Espécie	Composição (%mol)
Nitrogênio (N ₂)	78,12
Oxigênio (O ₂)	20,96
Argônio (Ar)	0,92

7.8 Dimensionamento preliminar dos equipamentos

7.8.1 Trocadores de calor

As áreas dos trocadores de calor (A) dos sistemas estudados foram estimadas por meio do método da diferença de temperatura média logarítmica (ΔT_{ML}). Nesse método, a equação de projeto do trocador é a Eq. (7.59) (INCROPERA e DEWITT, 2003). As diferenças de temperatura médias logarítmicas de todos os trocadores são definidas da mesma forma que em Herold *et al.* (2016), conforme a Eq. (7.60), na qual ΔT_1 e ΔT_2 são as diferenças de temperatura terminais. O conceito simples de efetividade de troca térmica (ε) foi usado para dimensionar os trocadores intermediários, de acordo com a Eq. (7.61) (similar à Eq. [7.20]), porém sem aplicar o método ε - NTU completo

$$\dot{Q} = U \cdot A \cdot \Delta T_{ML} \quad (7.59)$$

$$\Delta T_{ML} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} \right)} \quad (7.60)$$

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{max}}, \dot{Q}_{max} = \dot{m}_{min} \Delta h_{max} \quad (7.61)$$

Os equipamentos que promovem trocas de calor com correntes externas (a saber, geradores, condensador, evaporador e absorvedor) foram modelados como do tipo casco e tubos, ao passo que os trocadores intermediários (TC no simples efeito e TC1 e TC2 no duplo efeito) foram modelados com do tipo de tubos concêntricos (i.e., tubo duplo). Por motivo de simplificação, considera-se que os trocadores casco e tubo são de passe único no casco e também nos tubos, o que implica que o fator de correção é igual a 1 (omitido na equação de projeto – Eq. [7.62]). Adicionalmente, assume-se que todos os trocadores de calor operam com os fluidos em contracorrente e na ausência de quedas de pressão.

Os coeficientes globais de troca térmica (U) foram computados por intermédio da Eq. (7.62) (FLORIDES *et al.*, 2003; BAKHTIARI *et al.*, 2011) a qual considera as resistências à transferência de calor por condução, por formação de incrustações (i.e., depósitos) sobre as duas faces da superfície que separa os fluidos e por convecção em ambos os lados (INCROPERA e DEWITT, 2003). Vale ressaltar que as correlações empregadas para determinar os coeficientes convectivos nos lados por onde escoar a mistura em questão ($H_2O/LiBr$ ou H_2O/LI) são muito específicas e escassas na literatura técnica de ciclos de absorção. Ademais, a complexidade dessas correlações deve abarcar as mudanças de fase ocorrentes nos trocadores. A Tabela 7.7 apresenta as referências nas quais são encontradas as correlações empregadas para estimar os coeficientes convectivos.

$$U = \frac{1}{\frac{D_{ext}}{D_{int}} \frac{1}{h_{int}} + \frac{D_{ext}}{D_{int}} F_{int} + \frac{D_{ext}}{2\kappa} \cdot \ln\left(\frac{D_{ext}}{D_{int}}\right) + F_{ext} + \frac{1}{h_{ext}}} \quad (7.62)$$

Nos trocadores onde correntes internas trocam calor com externas, o fluido que muda de fase é alocado no lado do casco, ao passo que o fluido que recebe ou cede calor (sem evaporar ou condensar) é alocado no lado dos tubos. Nos geradores, contudo, a condensação do vapor de refrigerante acontece no interior dos tubos, com liberação da energia térmica usada para evaporar parcialmente a solução no lado do casco. Nos trocadores intermediários, a corrente que cede calor escoar através do tubo interno, de menor diâmetro. Os fluidos externos são vapor d'água condensante (fonte de calor no Gerador 1) ou água líquida (meio a ser refrigerado no evaporador e sorvedouro de calor no condensador e absorvedor). Além das

referências das correlações dos coeficientes convectivos, a alocação dos fluidos nos trocadores também é apresentada na Tabela 7.7.

Tabela 7.7: Alocação dos fluidos e referências das correlações usadas para estimar os coeficientes convectivos nos trocadores de calor.

Equipamento	Lado interno [correlação]	Lado externo [correlação]
Gerador – simples efeito & Gerador 1 – duplo efeito	Condensação vapor d'água [Dobson e Chato (1998)]	Evaporação parcial solução [Lorenz e Yung (1972)]*
Gerador 2 – duplo efeito	Condensação vapor refrigerante [Dobson e Chato (1998)]	Evaporação parcial solução [Lorenz e Young (1972)]*
Condensador	Água de resfriamento [Gnielinski (1976)]	Condensação refrigerante [Marto (1998)]
Evaporador	Água refrigerada [Gnielinski (1976)]	Evaporação refrigerante [Leiner e Gorenflo (1992)]
Absorvedor	Água de resfriamento [Gnielinski (1976)]	Absorção do vapor de refrigerante pela mistura [Patnaik <i>et al.</i> (1993)]
Trocadores intermediários	Solução diluída cedendo calor [Gnielinski (1976)]	Solução concentrada recebendo calor [Gnielinski (1983)]

*Requer o conhecimento da tensão superficial.

Aço carbono, cuja condutividade térmica κ foi calculada por meio de uma correlação baseada em dados de Touloukian *et al.* (1970), é o material de construção considerado para os trocadores. Segundo Herold *et al.* (2016), o aço carbono é, de fato, um dos materiais tradicionalmente empregados para esse fim.

Nos sistemas com H₂O/LiBr, o fator de incrustação no lado da solução de todos os trocadores foi tomado como constante e idêntico ao da mistura H₂O/NaCl [$5,28 \cdot 10^{-7}$ (m² · K)/kW] (KAKAÇ e LIU, 1998), haja vista a similaridade química entre ambos os sais. Já nos sistemas com H₂O/LI, adotou-se o fator de incrustação provocado pela mistura H₂O/EtGli (água/etilenoglicol, este último um solvente orgânico), igual a $3,52 \cdot 10^{-7}$ (m² · K)/kW (KAKAÇ e LIU, 1998) e também tomado como constante. Para o vapor d'água e a água líquida, os fatores de incrustação foram fixados em $8,80 \cdot 10^{-8}$ e $1,75 \cdot 10^{-7}$ (m² · K)/kW (ROHSENOW e HARTNETT, 1998), respectivamente. Tanto a correlação da condutividade térmica do aço carbono quanto os fatores de incrustação estão disponíveis na biblioteca original do EES.

Juntamente com as definições das diferenças de temperatura média logarítmicas, os diâmetros e comprimentos selecionados para os tubos dos trocadores são fornecidos no Anexo B. Dados de Bakhtiari *et al.* (2011) e critérios reportados em Green e Perry (2007) e Towler e Sinnott (2012) foram tomados como base para escolher as dimensões.

É importante ressaltar que as áreas dos trocadores de calor são estimadas por meio de procedimentos simplificados e relativamente rápidos, visando obter as dimensões aproximadas desses equipamentos. Dessa forma, pode-se apenas ter uma noção preliminar dessas áreas e, por conseguinte, dos respectivos custos dos trocadores, visando efetuar comparações (o que também vale para a torre de resfriamento – ver item 7.8.2 a seguir). Por outro lado, o cálculo rigoroso das áreas requer procedimentos mais complicados, os quais devem levar em conta detalhes de projeto que foram negligenciados no presente capítulo.

7.8.2 Torre de resfriamento

A torre de resfriamento considerada é do tipo de tiragem mecânica forçada, com o ventilador situado no topo, ver Figura 7.9 (também usada como referência para a nomenclatura das equações no presente item). Sua altura é computada a partir do número de Merkel requerido (Me_{req}), definido de acordo com a Eq. (7.63) (MILLS, 1999). A estimativa numérica da integral na Eq. (7.63) é obtida mediante a aplicação do método de Chebyshev de quatro pontos, do mesmo modo que em Serna-González *et al.* (2010) e Rao e Patel (2011), resultando na forma algébrica e expressões auxiliares da Eq. (7.64).

$$Me_{req} = \int_{h_{29}}^{h_{30}} \frac{dh_{LiQ}}{h_{Sat} - h_{Gas}} \quad (7.63)$$

$$\Rightarrow Me_{req} = 0,25(h_{29} - h_{30}) \sum_{i=1}^4 \frac{1}{(h_{Sat,i} - h_{Gas,i})} \quad (7.64)$$

$$k_1 = 0,1; k_2 = 0,4; k_3 = 0,6; k_4 = 0,9 \quad \text{Método de Chebyshev 4 pontos}$$

$$T_{LiQ,i} = T_{30} + k_i(T_{29} - T_{30})$$

$$h_{LiQ,i} = \mathcal{F}(Steam_IAPWS, T_{LiQ,i}, P_0)$$

$$h_{Sat,i} = \mathcal{F}(AirH2O, T_{LiQ,i}, P_0, \phi = 1)$$

$$h_{Gas,i} = h_{26} + \frac{\dot{m}_{ag}}{\dot{m}_{as}} (h_{LiQ,i} - h_{30})$$

A altura da torre também é determinada pelo número de Merkel disponível (Me_{disp}), computado por meio da correlação empírica dada na Eq. (7.65), a qual foi proposta por

Kloppers e Kröger (2005) e apresenta ajuste satisfatório a dados experimentais. Os coeficientes c_1 a c_5 variam em função do tipo de escoamento através do recheio (*splash*, *trickle* ou *film* – borrifio, gotejamento ou filme) (SERNA-GONZÁLEZ *et al.*, 2010) e são fornecidos no Anexo C. De acordo com Rao e Patel (2011), o número de Merkel requerido deve ser igual ao número de Merkel disponível para qualquer condição de projeto e recheio da torre – Eq. (7.66). Sendo assim, a altura do recheio, H_{TR} , pode ser estimada.

$$\Rightarrow Me_{disp} = c_1 \left(\frac{\dot{m}_{ag}}{A_{TR}} \right)^{c_2} \left(\frac{\dot{m}_{as}}{A_{TR}} \right)^{c_3} (H_{TR})^{1+c_4} (T_{29})^{c_5} \quad (7.65)$$

$$\Rightarrow Me_{req} = Me_{disp} \quad (7.66)$$

A vazão de água de resfriamento por unidade de área da seção transversal da torre, que aparece na Eq. (7.65) como a razão \dot{m}_{ag}/A_{TR} (e, mais à frente, também na Eq. [7.67]), é fixada em 4,45 kg/(m² · s), ponto médio da faixa recomendada por Serna-González *et al.* (2010) para esse parâmetro. Consequentemente, dado que a vazão de água de resfriamento é conhecida, a área (A_{TR}) e o volume (produto $A_{TR} \cdot H_{TR}$) do recheio podem ser calculados.

Outro parâmetro de interesse para a torre de resfriamento é o coeficiente de perda por unidade de comprimento do recheio (K_{TR}), computado por intermédio da Eq. (7.67), o qual participa do cálculo da queda de pressão do ar ascendente (vide Eq. [7.68]). De maneira análoga à Eq. (7.65), a Eq. (7.67), proposta por Kloppers e Kröger (2005), é uma correlação empírica que se ajusta adequadamente a dados experimentais. Os coeficientes d_1 a d_6 também dependem do tipo de escoamento (SERNA-GONZÁLEZ *et al.*, 2010) e são apresentados no Anexo C.

$$K_{TR} = \left[d_1 \left(\frac{\dot{m}_{ag}}{A_{TR}} \right)^{d_2} \left(\frac{\dot{m}_{as}}{A_{TR}} \right)^{d_3} + d_4 \left(\frac{\dot{m}_{ag}}{A_{TR}} \right)^{d_5} \left(\frac{\dot{m}_{as}}{A_{TR}} \right)^{d_6} \right] H_{TR} \quad (7.67)$$

A queda de pressão a que se submete o ar succionado pelo ventilador ao longo da torre é composta por duas partes: queda de pressão no recheio (ΔP_{rc}) e queda de pressão miscelânea (ΔP_{misc}), as quais são calculadas via Eqs. (7.68) e (7.68) (RUBIO-CASTRO *et al.*, 2011). Na Eq. (7.68), $\dot{m}_{au,ma}$ e $\rho_{au,mh}$ são a média aritmética da vazão de ar úmido e a média harmônica da densidade do ar úmido, ambas entre a entrada e a saída da torre, respectivamente. A queda de pressão miscelânea é devida a eliminadores de gotas, tubulações de distribuição de água, entre outros. A queda de pressão total através da torre (que determina

a potência consumida pelo ventilador, vide Eq. [7.19]) é, por conseguinte, determinada por meio da Eq. (7.70).

$$\Delta P_{rc} = \frac{K_{TR} H_{TR} \dot{m}_{au,ma}}{2\rho_{au,mh} A_{TR}^2} \quad (7.68)$$

$$\Delta P_{misc} = 6,5 \frac{\dot{m}_{au,ma}^2}{2\rho_{au,mh} A_{TR}^2} \quad (7.69)$$

$$\Rightarrow \Delta P_{TR} = 1,667(\Delta P_{rc} + \Delta P_{misc}) \quad (7.70)$$

7.9 Definições para a simulação dos ciclos de absorção acoplados à torre de resfriamento

Conforme já mencionado, as simulações dos sistemas estudados neste capítulo foram realizadas no *software* EES V10.100. Os fluxogramas de simulação dos processos com os ciclos de simples e duplo efeitos acoplados à torre de resfriamento são apresentados nas Figuras 7.11 (a) e (b).

Nas simulações, as seguintes premissas foram assumidas: (1) funcionamento dos sistemas em estado estacionário; (2) ausência de quedas de pressão nas tubulações que ligam os equipamentos; (3) equipamentos adiabáticos; (4) válvulas isentálpicas; (5) bomba de solução fraca e ventilador da torre com eficiência isentrópica de 75 %; (6) a temperatura do vapor d'água puro produzido no gerador corresponde à temperatura mínima de geração (SOMERS *et al.*, 2011; HEROLD *et al.*, 2016); (7) líquido e vapor saturados nas saídas do condensador e evaporador, respectivamente; e (8) condensação completa do vapor d'água que serve de fonte de calor para o gerador de segundo efeito.

Para ambos os sistemas, a Tabela 7.8 contém os valores das variáveis de operação e projeto no caso base e as faixas consideradas para análise de sensibilidade. O principal critério para a definição das faixas é o de que essas sejam suficientemente amplas a fim de ser possível verificar com clareza os efeitos das variáveis. No gerador que recebe energia térmica de fora do sistema, o calor é cedido mediante a condensação completa de vapor d'água inicialmente na condição de saturação. À exceção das temperaturas de entrada das utilidades frias no condensador e absorvedor (T_{20} e T_{24} , respectivamente), que dependem do desempenho da torre de resfriamento, as temperaturas das correntes externas são definidas em função da temperatura no equipamento.

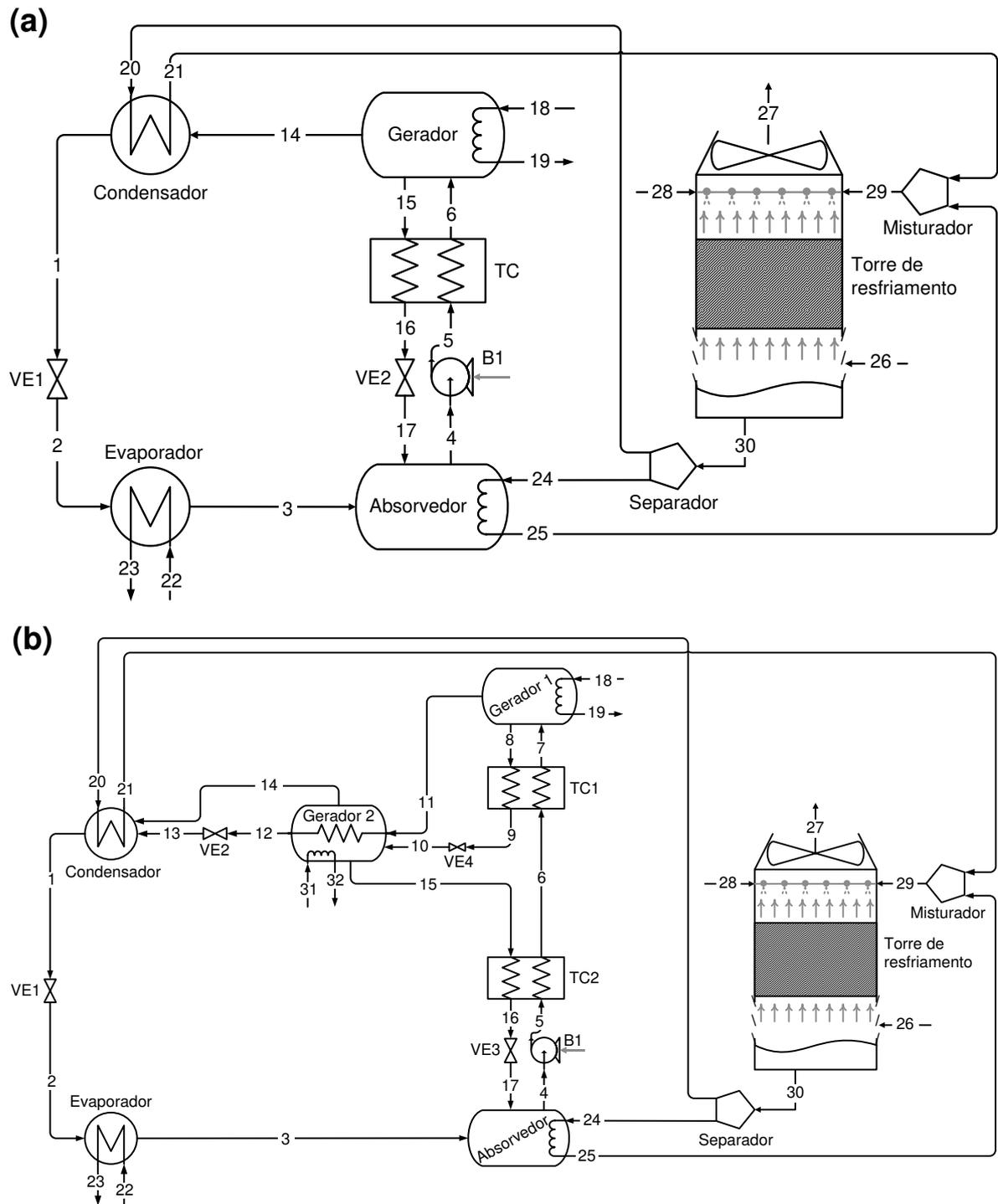


Figura 7.11: Sistema de refrigeração por absorção de (a) simples efeito e (b) duplo efeito acoplados à torre de resfriamento.

Uma carga de refrigeração (\dot{Q}_{Evap}) de 500 kW e uma diferença de temperatura de 5 °C no gerador de segundo efeito foram fixados. No mais, a corrente de ar úmido succionada pela torre ([26] nas Figuras 7.11 [a] e [b]), com $\varepsilon_{TR,Q} = \varepsilon_{TR,m} = 0,70$ e escoamento do tipo *trickle* (gotejamento), está a $T = 25$ °C, $P = 101,3$ kPa e $\phi = 0,50$.

Tabela 7.8: Valores do caso base e faixas das variáveis de operação e projeto dos sistemas de refrigeração por absorção de simples e duplo efeitos.

Sistema	Variável	Caso base	Faixa	Correntes externas
<i>Simple efeito</i>	T_{Ger} (°C)	80	50–150	Vapor condensante $T_{18} = T_{Ger} + 10$ °C $T_{19} = T_{Ger} + 10$ °C
	$T_{Cond} =$ T_{Abs} (°C)	35	30–40	Água de resfriamento $T_{21} = T_{Cond} - 5$ °C $T_{25} = T_{Abs} - 5$ °C
	T_{Evap} (°C)	9	6–12	Água refrigerada $T_{22} = T_{Evap} + 15$ °C $T_{23} = T_{Evap} + 5$ °C
	ε_{TC}	0,70	0,50–0,90	–
<i>Duplo efeito</i>	T_{Ger1} (°C)	140	100–200	Vapor condensante $T_{18} = T_{Ger1} + 10$ °C $T_{19} = T_{Ger1} + 10$ °C
	$T_{Cond} =$ T_{Abs} (°C)	30	30–40	Água de resfriamento $T_{21} = T_{Cond} - 5$ °C $T_{25} = T_{Abs} - 5$ °C
	T_{Evap} (°C)	9	6–12	Água refrigerada $T_{22} = T_{Evap} + 15$ °C $T_{23} = T_{Evap} + 5$ °C
	ε_{TC1}	0,70	0,50 – 0,90	–
	ε_{TC2}	0,70	0,50 – 0,90	–
	$\dot{Q}_{Ger2,ext}$ (kW) $(\dot{m} \cdot \Delta h)_{27 \rightarrow 28}$	0	0–400	Água de aquecimento $T_{31} = T_{Ger2} + 15$ °C $T_{32} = T_{Ger2} + 5$ °C

7.10 Análise termodinâmica

7.10.1 Avaliação dos casos bases

As Figuras 7.12 (a) e 7.13 (a) apresentam as cargas térmicas nos trocadores dos ciclos de simples efeito e duplo efeito. Para ambos, observa-se que, à exceção do condensador e do gerador Ger2 no duplo efeito, as cargas térmicas nos equipamentos são mais expressivas com a mistura H₂O/[EMIM][BF₄], o que pode ser atribuído às maiores vazões das correntes de solução forte e fracamente concentradas no absorvente. Pela mesma razão, as cargas térmicas nos sistemas a mistura H₂O/[EMIM][EtSO₄] são superiores àquelas nos sistemas com a H₂O/LiBr.

Para os ciclos de simples e duplo efeitos, o *COP* e as razões de circulação são mostrados nas Figuras 7.12 (b) e 7.13 (b), as quais evidenciam a seguinte correlação: quanto maior o *COP*, mais baixas as razões de circulação, o que está em concordância com resultados

de Romero *et al.* (2001), Kaushik e Arora (2009) e Karamangil *et al.* (2011). Nas condições do caso base, o *COP* proporcionado pela mistura com [EMIM][BF₄] é notadamente mais baixo no ciclo de simples efeito e também no ciclo de duplo efeito. Já os valores de *COP* da mistura com [EMIM][EtSO₄] podem ser considerados comparáveis àqueles da mistura com LiBr, sendo 10,2 % e 11,4 % menores nos ciclos de simples e duplo efeitos, respectivamente.

As destruições de exergia e as eficiências exergéticas são fornecidas nas Figuras 7.12 (c) e 7.13 (c). As eficiências exergéticas (ε_{SRA}) de ambos os ciclos são computadas por meio das definições das Eq. (7.71) e (7.72), as quais são aplicáveis nas situações em que $T_{30} > T_0$ & $T_{22} < T_0$ e $T_{30} < T_0$ & $T_{22} < T_0$.

A mesma tendência qualitativa verificada para o *COP* também o é para a eficiência exergética. Nesse sentido, as eficiências dos sistemas com H₂O/LiBr são mais altas e mais próximas às eficiências dos sistemas com H₂O/[EMIM][EtSO₄], com diferenças de 12,0 % e 9,3 % nos ciclos de simples e duplo efeitos.

$$\varepsilon_{SRA} = \frac{\dot{E}x_{22 \rightarrow 23}}{\dot{E}x_{18 \rightarrow 19} + \dot{W}_{B1}} = \left[\frac{\dot{m}_{22 \rightarrow 23}(ex_{23} - ex_{22})}{\dot{m}_{18 \rightarrow 19}(ex_{18} - ex_{19}) + \dot{W}_{B1}} \right] \cdot 100 \% \quad \begin{array}{l} T_{30} > T_0 \\ \& \\ T_{22} < T_0 \end{array} \quad (7.71)$$

$$\varepsilon_{SRA} = \frac{\dot{E}x_{22 \rightarrow 23}}{\dot{E}x_{18 \rightarrow 19} + \dot{E}x_{20}^{ter} + \dot{E}x_{24}^{ter} + \dot{W}_{B1}} = \left[\frac{\dot{m}_{22 \rightarrow 23}(ex_{23} - ex_{22})}{\dot{m}_{18 \rightarrow 19}(ex_{18} - ex_{19}) + \dot{m}_{20 \rightarrow 21}ex_{20}^{ter} + \dot{m}_{24 \rightarrow 25}ex_{24}^{ter} + \dot{W}_{B1}} \right] \cdot 100 \% \quad \begin{array}{l} T_{30} < T_0 \\ \& \\ T_{22} < T_0 \end{array} \quad (7.72)$$

No ciclo de simples efeito com H₂O/LiBr e H₂O/[EMIM][EtSO₄], nota-se que as irreversibilidades internas mais pronunciadas acontecem no absorvedor e gerador, os quais são os únicos equipamentos que realizam mudanças de concentração ao mesmo tempo em que trocam energia térmica com correntes externas. No ciclo de simples efeito com H₂O/[EMIM][BF₄], por sua vez, a destruição de exergia no trocador intermediário TC é a mais significativa pela mesma razão que justifica a elevada carga térmica nesse trocador, i.e., as altas vazões das correntes no circuito da solução.

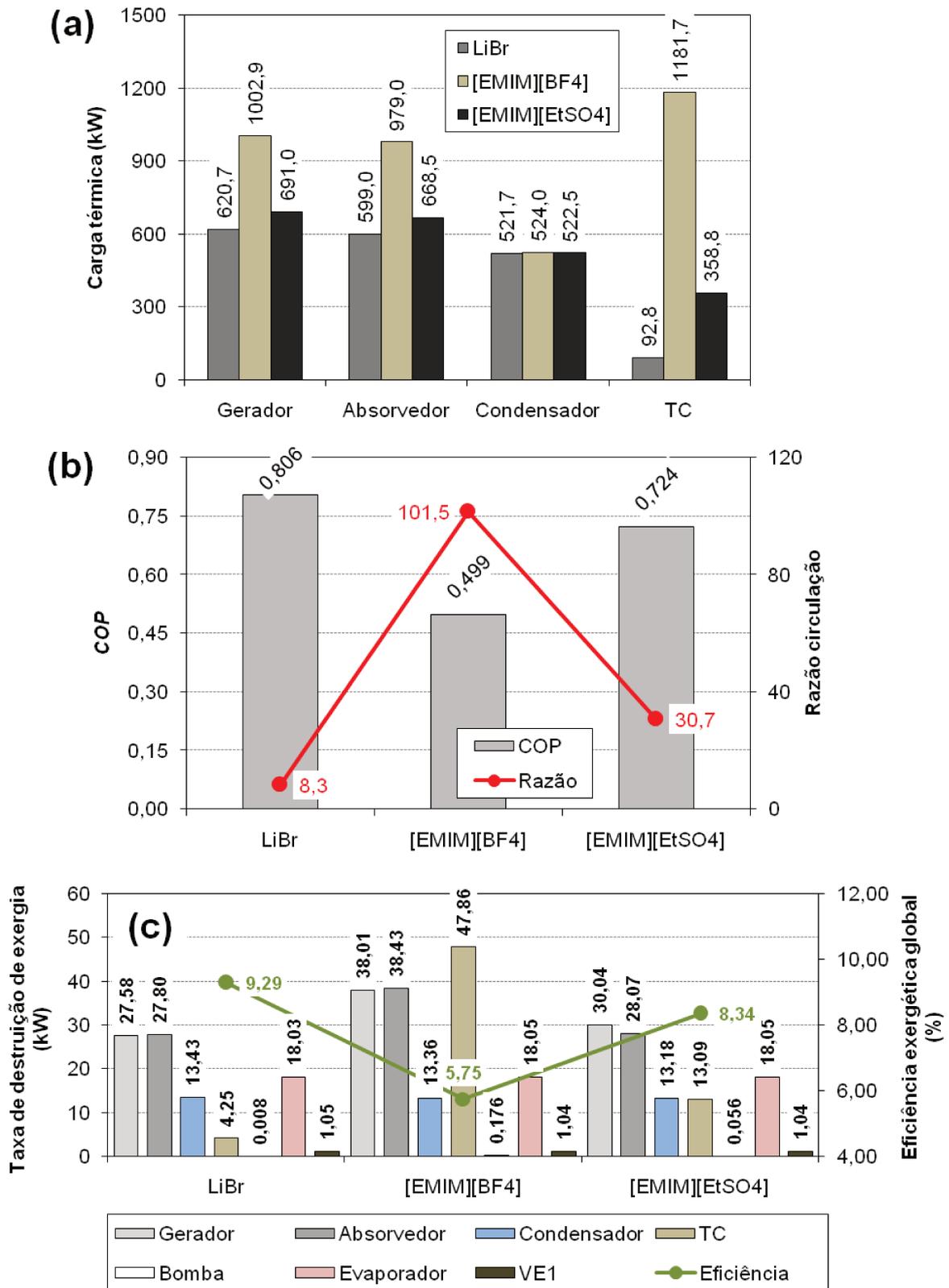


Figura 7.12: (a) Cargas térmicas nos equipamentos, (b) COP e razão de circulação e (c) taxas de destruição de exergia por equipamento e eficiência exergética – ciclo de absorção de simples efeito, caso base

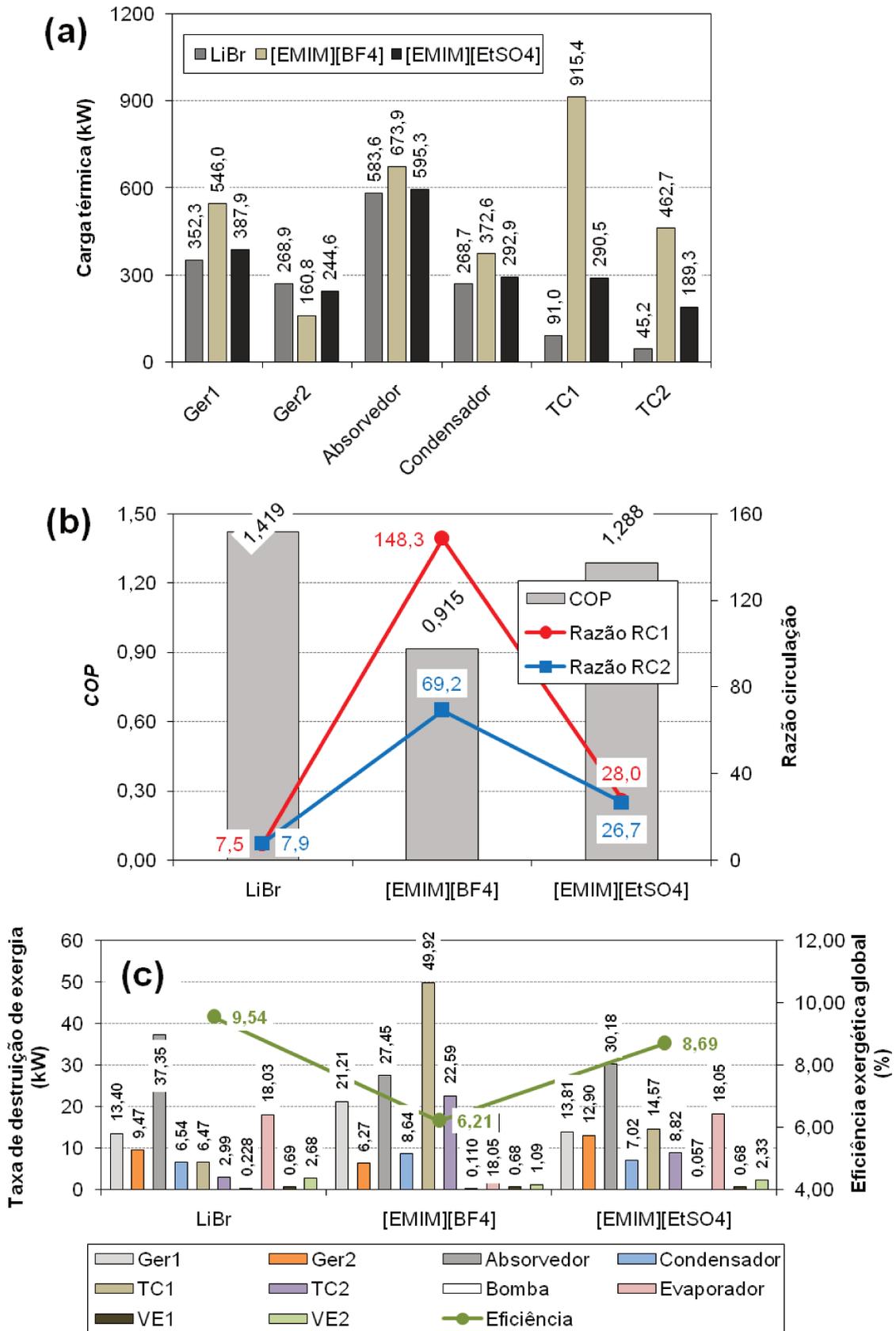


Figura 7.13: (a) Cargas térmicas nos equipamentos, (b) COP e razões de circulação e (c) taxas de destruição de exergia por equipamento e eficiência exergética – ciclo de absorção de duplo efeito, caso base.

Já no ciclo de duplo efeito com $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ e $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$, as irreversibilidades internas são perceptivelmente mais altas no absorvedor e evaporador, com maior destaque para o absorvedor. Entretanto, destruições de exergia relevantes também são constatadas em equipamentos que não o absorvedor e o evaporador, tais como os geradores Ger1 e Ger2. Diferentemente, no ciclo de duplo efeito com $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$, devido às elevadas cargas térmicas nos trocadores intermediários (também resultantes das maiores vazões das correntes nos circuitos da solução), a maior irreversibilidade ocorre no trocador TC1, enquanto a irreversibilidade no trocador TC2 é destacável em comparação àquelas nos demais equipamentos.

Tendo em consideração as diretrizes da metodologia *SPECO* (ver seção 2.3, pág. 54), as definições das taxas de exergias insumo e produto para os equipamentos dos ciclos de simples e duplo efeitos são apresentadas nas Tabelas 7.9 e 7.10.

As equações da Tabela 7.10 são válidas para o ciclo de duplo efeito operando com todos os pares considerados, já que $T_{30} < T_0$ em todos eles. Contudo, vale ressaltar que, nas condições do caso base, as correntes [21] e [25] estão a T_0 e P_0 , o que implica que $\dot{E}x_{21}^{ter}$ e $\dot{E}x_{25}^{ter}$ são nulas. Dessa maneira, o absorvedor e o condensador são dissipativos no mesmo sentido que a válvula VE2, pois, devido às condições do caso base, esses equipamentos não rejeitam exergia e suas exergias insumos são totalmente convertidas em irreversibilidades. Na Figura 7.14, os equipamentos dissipativos similares a VE2 no ciclo de duplo efeito são designados por *Diss*.

Tabela 7.9: Taxas de exergias insumo e produto associadas aos equipamentos do ciclo de absorção de simples efeito.

Equipamento	Insumo	Produto
Gerador	$(\dot{E}x_{18} - \dot{E}x_{19})$	$(\dot{E}x_{15} - \dot{E}x_6)$
Condensador*	$(\dot{E}x_{14} - \dot{E}x_1)$	$(\dot{E}x_{21}^{ter} - \dot{E}x_{20}^{ter})$
Evaporador	$(\dot{E}x_{23} - \dot{E}x_{22})$	$(\dot{E}x_2 - \dot{E}x_3)$
Válvula VE1	$(\dot{E}x_1^{mec} - \dot{E}x_2^{mec}) + \dot{E}x_1^{ter}$	$\dot{E}x_2^{ter}$
Absorvedor*	$(\dot{E}x_{17} - \dot{E}x_4) + \dot{E}x_3$	$(\dot{E}x_{25}^{ter} - \dot{E}x_{24}^{ter})$
Trocador TC	$(\dot{E}x_{15} - \dot{E}x_{16})$	$(\dot{E}x_6 - \dot{E}x_5)$
Bomba	\dot{W}_{B1}	$(\dot{E}x_5 - \dot{E}x_4)$

*Pela metodologia *SPECO*, o condensador e o absorvedor são meramente dissipativos. Sendo assim, $(\dot{E}x_{21}^{ter} - \dot{E}x_{20}^{ter})$ e $(\dot{E}x_{25}^{ter} - \dot{E}x_{24}^{ter})$ são taxas de exergia perdida.

Tabela 7.10: Taxas de exergias insumo e produto associadas aos equipamentos do ciclo de absorção de duplo efeito.

Equipamento	Insumo	Produto
Gerador Ger1	$(\dot{E}x_{18} - \dot{E}x_{19})$	$(\dot{E}x_8 - \dot{E}x_7) + \dot{E}x_{11}$
Gerador Ger2	$(\dot{E}x_{11} - \dot{E}x_{12})$ $+ (\dot{E}x_{31} - \dot{E}x_{32})$	$(\dot{E}x_{15} - \dot{E}x_{10}) + \dot{E}x_{14}$
Condensador*	$[(\dot{E}x_{14} + \dot{E}x_{13}) - \dot{E}x_1] + \dot{E}x_{20}^{ter}$	$\dot{E}x_{21}^{ter}$
Evaporador	$(\dot{E}x_{23} - \dot{E}x_{22})$	$(\dot{E}x_2 - \dot{E}x_3)$
Válvula VE1**	$(\dot{E}x_1^{mec} - \dot{E}x_2^{mec}) + \dot{E}x_1^{ter}$	$\dot{E}x_2^{ter}$
Válvula VE2	$(\dot{E}x_{12} - \dot{E}x_{13})$	Dissipativo
Absorvedor*	$(\dot{E}x_{17} - \dot{E}x_4) + \dot{E}x_3 + \dot{E}x_{24}^{ter}$	$\dot{E}x_{25}^{ter}$
Trocador TC1	$(\dot{E}x_8 - \dot{E}x_9)$	$(\dot{E}x_7 - \dot{E}x_6)$
Trocador TC2	$(\dot{E}x_{15} - \dot{E}x_{16})$	$(\dot{E}x_6 - \dot{E}x_5)$
Bomba	\dot{W}_{B1}	$(\dot{E}x_5 - \dot{E}x_4)$

*Pela metodologia *SPECO*, o condensador e o absorvedor são meramente dissipativos.

Sendo assim, $\dot{E}x_{21}^{ter}$ e $\dot{E}x_{25}^{ter}$ são taxas de exergia perdida.

**Pela *SPECO*, toda a exergia insumo de VE2 é convertida em destruição, pois VE2 é meramente dissipativa.

Os valores das taxas de exergias insumo e produto computados de acordo com as expressões das Tabelas 7.9 e 7.10 são apresentados nas Figuras 7.14 (a), (b), (d) e (e). Nos sistemas com $H_2O/LiBr$, provavelmente por uma imprecisão de cálculo, os valores determinados para as taxas de exergia produto da bomba (i.e., $[\dot{E}x_5 - \dot{E}x_4]$) foram negativos, o que foi constatado tanto com as correlações de Kim e Infante-Ferreira (2006) como com as de Pátek e Klomfar (2006), porém sem negatar as irreversibilidades (equivalentes a $T_0 \dot{S}_{ger,B1}$, vide Figuras 7.12 [c] e 7.13 [c]). Por essa razão, a exergia produto e a eficiência da bomba não são reportadas.

As eficiências exergéticas dos equipamentos, mostradas nas Figuras 7.14 (c) e (f), são relevantes para as análises derivadas da exergética, tal como a análise exergoeconômica via *SPECO*. Entretanto, a eficiência exergética individual não é a métrica apropriada para usar como base para sugerir ações visando reduzir as perdas termodinâmicas, pois os equipamentos que produzem as maiores destruições de exergia não necessariamente são aqueles que têm as menores eficiências. Diferentemente, a eficiência exergética individual é um parâmetro relativo que pode ser adotado para comparar equipamentos que efetuam a mesma operação e cujo propósito de aquisição e uso é o mesmo.

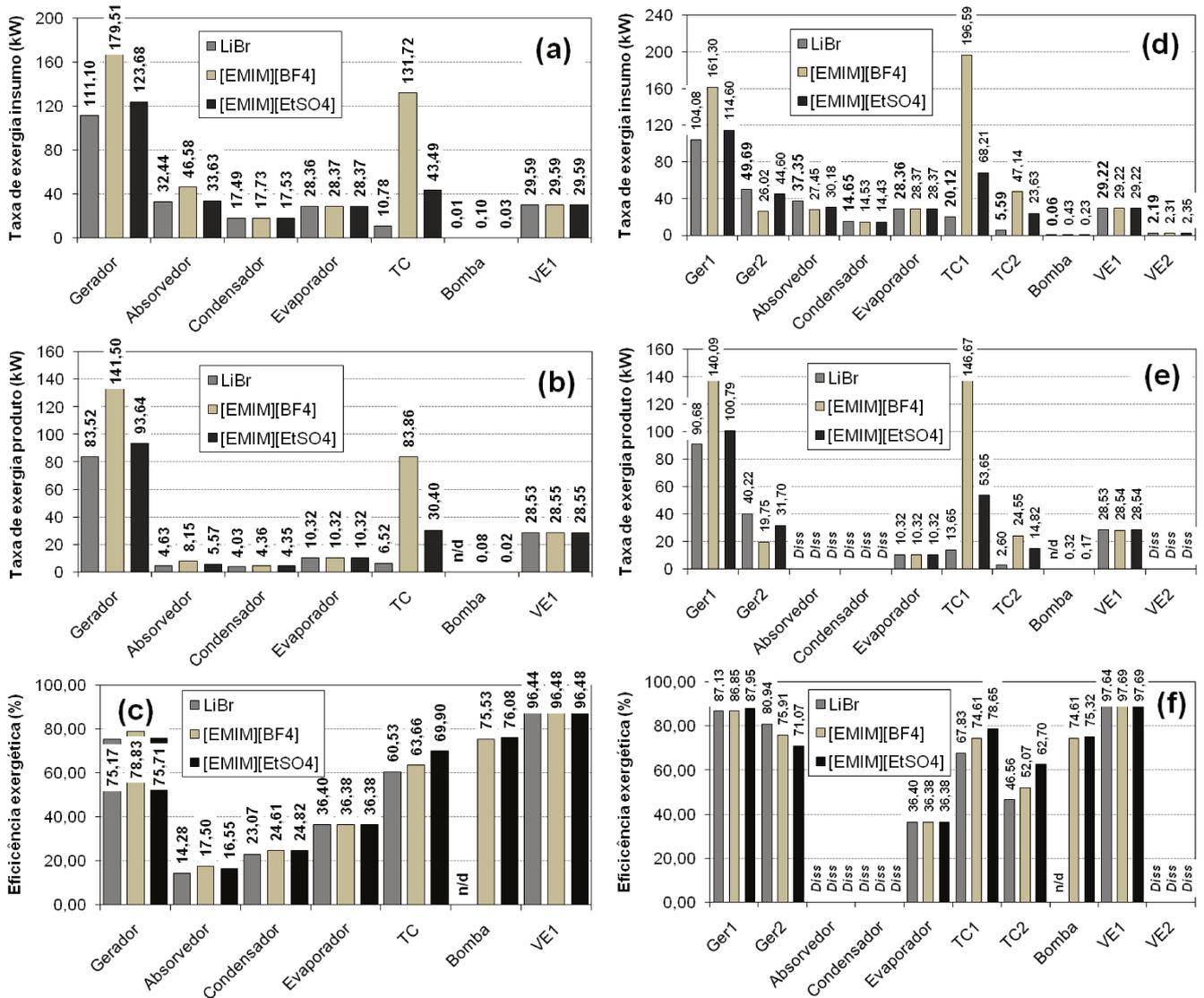


Figura 7.14: Taxas de exergias insumo & produto e eficiências exergéticas dos ciclos de absorção de simples efeito (a, b, c) e duplo efeito (d, e, f) – casos bases.

Nos casos bases, os termos envolvidos nos balanços de exergia globais dos ciclos de simples e duplo efeitos são apresentados nas Tabelas 7.11 e 7.12. Para ambos os ciclos com as três misturas, a taxa de exergia produto é idêntica e corresponde à exergia cedida à corrente de água refrigerada no evaporador, i.e., $(\dot{E}x_2 - \dot{E}x_3)$. Conforme já aludido, uma vez que $T_{30} < T_0$ no ciclo de simples efeito com $H_2O/LiBr$, $\dot{E}x_{20}^{ter}$ e $\dot{E}x_{24}^{ter}$ contribuem para a taxa de exergia insumo nesse sistema, enquanto aparecem precedidas por sinal negativo nas taxas de exergia perdida totais nos ciclos de simples efeito com $H_2O/[EMIM][EtSO_4]$ e $H_2O/[EMIM][BF_4]$.

Tabela 7.11: Termos dos balanços de exergia globais – ciclo de simples efeito, caso base.

<i>Ciclo simples efeito</i>		
H ₂ O/LiBr	H ₂ O/[EMIM][EtSO ₄]	H ₂ O/[EMIM][BF ₄]
Exergia produto (kW):		
$\underbrace{10,32}_{\dot{E}x_{prod,Evap}}$	$\underbrace{10,32}_{\dot{E}x_{prod,Evap}}$	$\underbrace{10,32}_{\dot{E}x_{prod,Evap}}$
Exergia insumo (kW):		
$\underbrace{111,10}_{\dot{E}x_{ins,Ger}} + \underbrace{0,01}_{W_{B1}} + \underbrace{0,02}_{\dot{E}x_{20}^{ter}} + \underbrace{0,02}_{\dot{E}x_{24}^{ter}} = 111,15$	$\underbrace{123,68}_{\dot{E}x_{ins,Ger}} + \underbrace{0,03}_{W_{B1}} = 123,71$	$\underbrace{179,51}_{\dot{E}x_{ins,Ger}} + \underbrace{0,10}_{W_{B1}} = 179,61$
Exergia perdida tot (kW):		
$\underbrace{4,03}_{\dot{E}x_{21}^{ter}} + \underbrace{4,63}_{\dot{E}x_{25}^{ter}} = 8,66$	$\underbrace{4,35}_{\dot{E}x_{21}^{ter} - \dot{E}x_{20}^{ter}} + \underbrace{5,57}_{\dot{E}x_{25}^{ter} - \dot{E}x_{24}^{ter}} = 9,92$	$\underbrace{4,36}_{\dot{E}x_{21}^{ter} - \dot{E}x_{20}^{ter}} + \underbrace{8,15}_{\dot{E}x_{25}^{ter} - \dot{E}x_{24}^{ter}} = 12,51$
Exergia destruída tot (kW):		
92,16	103,52	156,93

Também corroborando o que já foi comentado, em razão de $T_{30} < T_0$ no ciclo de duplo efeito operando com qualquer dos três pares de trabalho considerados, $\dot{E}x_{20}^{ter}$ e $\dot{E}x_{24}^{ter}$ contribuem para a taxa de exergia insumo, ao passo que as taxas de exergia rejeitadas no condensador e absorvedor são nulas porque $T_{21} = T_{25} = T_0$, resultando em taxas de exergia perdida totais também nulas.

Para reduzir as irreversibilidade internas no ciclos de absorção, as principais ações de projeto que podem ser adotadas se resumem a somente três: redução das diferenças de temperatura no trocadores que intercambiam calor com correntes externas, aumento das efetividades dos trocadores intermediários e, quando presentes, redução das quedas de pressão entre os equipamentos do sistema (GONG e BOULAMA, 2014; MOROSUK e TSATSARONIS, 2007).

Nas condições dos casos bases, os diagramas de Dühring P - T para os ciclos de simples e duplo efeitos com H₂O/LiBr são apresentadas na Figura 7.15 (a) e (b). Nesses diagramas estão presentes os principais pontos de estado dos ciclos, os quais são tomados como na condição de saturação (LIAO e RADERMACHER, 2007) e, portanto, têm suas temperaturas estimadas como funções somente da pressão e fração mássica (para pontos fora da saturação, deve-se incluir uma grandeza de estado). Assim, mesmo os pontos de estado que não estão na saturação – tais como as correntes de saída dos trocadores intermediários – são aproximados por essa condição.

Tabela 7.12: Termos dos balanços de exergia globais – ciclo de duplo efeito, caso base.

<i>Ciclo duplo efeito</i>		
H ₂ O/LiBr	H ₂ O/ [EMIM][EtSO ₄]	H ₂ O/ [EMIM][BF ₄]
Exergia produto (kW):		
$\underbrace{10,32}_{\dot{Ex}_{prod,Evap}}$	$\underbrace{10,32}_{\dot{Ex}_{prod,Evap}}$	$\underbrace{10,32}_{\dot{Ex}_{prod,Evap}}$
Exergia insumo (kW):		
$\underbrace{104,08}_{\dot{Ex}_{ins,Ger1}} + \underbrace{0,05}_{\dot{W}_{B1}} + \underbrace{1,27}_{\dot{Ex}_{20}^{ter}} + \underbrace{2,76}_{\dot{Ex}_{24}^{ter}} = 108,16$	$\underbrace{114,60}_{\dot{Ex}_{ins,Ger1}} + \underbrace{0,23}_{\dot{W}_{B1}} + \underbrace{1,28}_{\dot{Ex}_{20}^{ter}} + \underbrace{2,61}_{\dot{Ex}_{24}^{ter}} = 118,72$	$\underbrace{161,30}_{\dot{Ex}_{ins,Ger1}} + \underbrace{0,43}_{\dot{W}_{B1}} + \underbrace{1,63}_{\dot{Ex}_{20}^{ter}} + \underbrace{2,95}_{\dot{Ex}_{24}^{ter}} = 166,31$
Exergia perdida tot (kW):		
$\underbrace{0,00}_{\dot{Ex}_{21}^{ter}} + \underbrace{0,00}_{\dot{Ex}_{25}^{ter}} = 0,00$	$\underbrace{0,00}_{\dot{Ex}_{21}^{ter}} + \underbrace{0,00}_{\dot{Ex}_{25}^{ter}} = 0,00$	$\underbrace{0,00}_{\dot{Ex}_{21}^{ter}} + \underbrace{0,00}_{\dot{Ex}_{25}^{ter}} = 0,00$
Exergia destruída tot (kW):		
97,84	108,40	156,00

Para os ciclos de absorção com H₂O/LiBr, a finalidade dos diagramas de Dühring consiste em prover um meio gráfico para monitorar o risco de cristalização do LiBr. Tendo em vista que a corrente [17] é aquela que apresenta a menor temperatura e a maior concentração nos sistemas, sua distância em relação ao limite de cristalização (ΔT_{crist}) é avaliada por meio da Eq. (7.73), em que T_{crist} é calculada como uma função da pressão e da fração mássica de LiBr na iminência da precipitação, por meio do modelo de Pátek e Klomfar (2006), ver Figura 7.4.

$$\Delta T_{crist} = T_{17} - T_{crist} \quad (7.73)$$

A fim de garantir que o risco de cristalização não seja significativo, é comum estipular uma distância mínima de segurança de $\Delta T_{crist} = 8,0$ °C (MISRA *et al.*, 2005; RUBIO-MAYA *et al.*, 2012). Dessa maneira, nas condições dos casos bases, o risco de cristalização do LiBr no ciclo de simples efeito é tido como pouco expressivo, já que $\Delta T_{crist} = 14,7$ °C. Em contrapartida, no ciclo de duplo efeito, o risco pode ser considerado como estando na urgente iminência de se concretizar, pois $\Delta T_{crist} = 2,2$ °C, de modo que o prejuízo para a operação do sistema é grave.

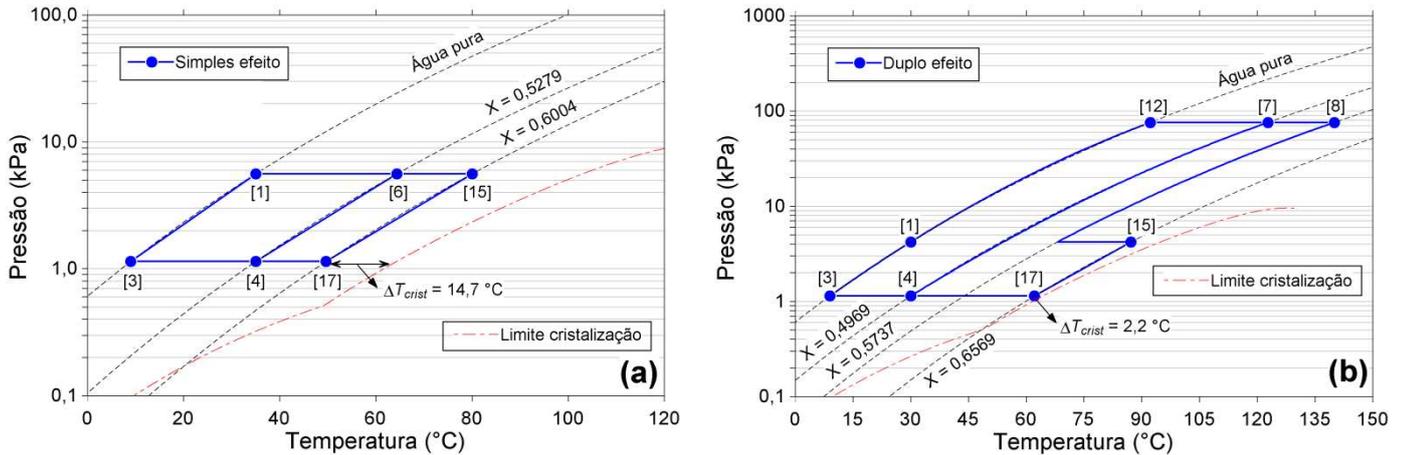


Figura 7.15: Diagramas de Dühring dos ciclos de (a) simples efeito e (b) duplo efeito com $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ – casos bases.

Para ambos os ciclos e todas as misturas nas condições dos casos bases, as áreas estimadas dos trocadores de calor são fornecidas na Tabela 7.13. Como seria de se esperar, as diferenças mais relevantes são verificadas nos trocadores dos circuitos da solução, com destaque para aqueles dos sistemas com $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$. Tendo os sistemas com $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ como base, os sistemas com $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ apresentam menores áreas estimadas totais, enquanto aquelas associadas aos sistemas com $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ são maiores. Assim, sem perder de vista o caráter preliminar dos cálculos das áreas dos trocadores, evidencia-se que, sob o ponto de vista do custo de investimento, os sistemas com $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ são os mais atrativos, o que se contrapõe às maiores demandas de energia térmica motriz desses mesmos sistemas (i.e, maiores custos de operação) em relação àquelas dos sistemas com $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$.

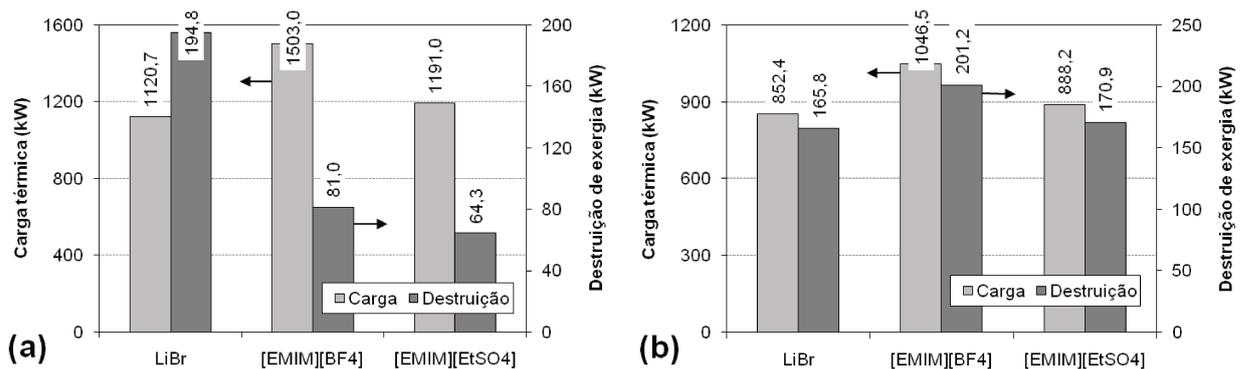
Nas condições dos casos bases, para os ciclos de simples efeito e duplo efeito e todas as misturas, os resultados referentes à torre de resfriamento são apresentados nas Figuras 7.16 (a) e (b) – cargas térmicas ($\dot{Q}_{TR} = \dot{m}_{29 \rightarrow 30} [h_{29} - h_{30}]$) e destruições de exergia – e na Tabela 7.14 – demais variáveis de interesse e dimensões do recheio.

Na Figura 7.16 (a), no sistema com ciclo de simples efeito, vê-se que a maior carga térmica da torre de resfriamento ocorre com o $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$; a segunda maior, com o $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$. Entretanto, provavelmente por alguma causa numérica que não se conseguiu identificar precisamente, as maiores cargas térmicas não estão associadas às destruições de exergia mais altas na torre ligada ao ciclo de simples efeito. Por outro lado, no sistema com ciclo de duplo efeito, a Figura 7.16 (b) mostra que as tendências da carga térmica e da destruição de exergia na torre de resfriamento são concordantes.

Tabela 7.13: Áreas estimadas dos trocadores de calor dos ciclos de simples e duplo efeitos – casos bases.

Área trocador ↓	Ciclo simples efeito			Ciclo duplo efeito		
	LiBr	[EMIM][BF ₄]	[EMIM][EtSO ₄]	LiBr	[EMIM][BF ₄]	[EMIM][EtSO ₄]
A_{Ger} (A_{Ger1})	27,95	38,79	24,83	15,72	24,50	14,48
A_{Ger2}	–	–	–	13,04	4,42	8,39
A_{Cond}	35,53	36,38	36,27	21,31	25,73	20,24
A_{Evap}	29,17	29,17	29,17	20,40	20,40	20,40
A_{Abs}	47,51	44,29	30,38	55,48	33,77	27,58
A_{TC} (A_{TC1})	11,87	78,73	23,91	6,57	34,17	11,02
A_{TC2}	–	–	–	5,78	27,72	8,97
Total (m ²)	152,03	227,36	144,56	138,30	170,71	111,08

Na Tabela 7.14, a razão de umidade e a umidade relativa da corrente de ar úmido na saída da torre (ω e ϕ da corrente [27]) apresentam valores únicos para cada configuração de sistema, haja vista que, em todos os casos, as efetividades de troca de calor e massa da torre (ver Eqs. [7.20] e 7.21)) foram fixadas em $\varepsilon_{Q,TR} = \varepsilon_{m,TR} = 0,70$. Também na Tabela 7.14, os valores similares do ΔT_{range} , $\Delta T_{approach}$, T_{30} e H_{TR} (esta última é a altura do recheio) nos sistemas com [EMIM][EtSO₄] e [EMIM][BF₄] podem ser tomados como resultado de seus valores também similares da razão $\dot{m}_{ag}/\dot{m}_{as}$.

**Figura 7.16:** Carga térmica e taxa de destruição de exergia na torre de resfriamento do (a) ciclo de absorção de simples efeito e (b) ciclo de absorção de duplo efeito – casos bases.

Provavelmente pela mesma causa numérica já citada para explicar as tendências discordantes na Figura 7.16 (a), a despeito da carga térmica mais baixa da torre, a H_{TR} é maior no sistema com ciclo de simples efeito com H₂O/LiBr. No sistema com ciclo de duplo efeito, em oposição, essa discordância não é verificada. Para ambos os ciclos, os sistemas com H₂O/[EMIM][BF₄] requerem maiores volumes do recheio, o que aponta, sob o ponto de vista

do custo de investimento, para uma menor atratividade econômica desses sistemas em comparação aos que operam com as demais misturas avaliadas.

Tabela 7.14: Variáveis e dimensões relacionadas à torre de resfriamento nos ciclos de simples efeito e duplo efeito – casos bases.

Variáveis & dimensões ↓	Ciclo simples efeito			Ciclo duplo efeito		
	LiBr	[EMIM] [BF ₄]	[EMIM] [EtSO ₄]	LiBr	[EMIM] [BF ₄]	[EMIM] [EtSO ₄]
\dot{W}_{vent} (kW)	3,9	4,3	3,5	5,2	6,0	5,2
\dot{m}_{28} (kg/s) (makeup)	0,409	0,547	0,434	0,350	0,430	0,365
ΔT_{range} (°C)	5,4	5,0	5,0	2,8	2,6	2,6
$\Delta T_{approach}$ (°C)	6,7	7,1	7,1	4,3	4,5	4,5
ω_{27}	0,0220	0,0220	0,0220	0,0170	0,0170	0,0170
ϕ_{27}	0,8843	0,8843	0,8843	0,8492	0,8492	0,8492
T_{27} (°C)	28,58	28,58	28,58	25,04	25,04	25,04
T_{30} (°C)	24,64	25,02	25,02	22,20	22,40	22,40
H_{TR} (m)	1,39	1,26	1,26	1,12	2,04	2,04
A_{TR} (m ²)	11,24	16,23	12,86	16,37	21,82	18,37
V_{TR} (m ³)	15,61	20,44	16,20	18,29	44,45	37,41

7.10.2 Análises de sensibilidade

Para o ciclo de simples efeito, as Figuras 7.17 (a) e (b) apresentam os perfis do COP em função da temperatura no gerador (T_{Ger}) para diferentes temperaturas no absorvedor, condensador ($T_{Abs} = T_{Cond}$) e evaporador (T_{Evap}). Os comportamentos esperados são de aumentos do COP como consequência da: (1) redução da temperatura no absorvedor e (2) redução da temperatura no evaporador, os quais são plenamente verificados. Essas tendências estão de acordo com a definição do COP de Carnot do ciclo de simples efeito (COP_C , ver Eq. (7.73), em que T_r é a temperatura de rejeição de calor, que pode ser computada como a média $[T_{Abs} + T_{Cond}]/2$) e são indicativas de que os resultados do sistema com ambas as misturas H₂O/LI estão qualitativamente corretos.

$$COP_C = \left(\frac{T_{Ger} - T_r}{T_{Ger}} \right) \cdot \left(\frac{T_{Evap}}{T_r - T_{Evap}} \right) \quad (7.74)$$

Outro comportamento típico está relacionado ao efeito da temperatura no gerador sobre o COP , que é de um aumento expressivo ao longo dos valores iniciais da faixa de T_{Ger} e

de uma ligeira redução após um valor específico da T_{Ger} . De fato, observa-se que há uma temperatura no gerador em que o COP atinge um máximo, a qual depende das temperaturas nos demais equipamentos.

Pelas Figuras 7.17 (a) e (b), conforme já sugerido em trabalhos anteriores (YOKOZEKI e SHIFLETT, 2010), fica evidente que o par de trabalho $H_2O/LiBr$ é superior em relação a ambos os pares H_2O/LI em todos os casos sob a perspectiva do COP , i.e., da eficiência de Primeira Lei. Contudo, o $H_2O/[EMIM][EtSO_4]$ pode ser considerado competitivo frente ao $H_2O/LiBr$, particularmente a $T_{Abs} = T_{Cond} = 30\text{ }^\circ\text{C}$ e a $T_{Evap} = 12\text{ }^\circ\text{C}$, com desvantagens aceitáveis. Os perfis do COP são próximos nessas temperaturas e as maiores diferenças entre eles são verificadas no intervalo de crescimento do COP , antes que o COP_{max} seja alcançado. Nesse sentido, nota-se que a distância entre os perfis do COP é reduzida à medida que T_{Abs} e T_{Cond} são diminuídas e que T_{Evap} é aumentada.

Em contrapartida, o COP proporcionado pelo $H_2O/[EMIM][BF_4]$ é consideravelmente mais baixo, de maneira que, tendo a eficiência de Primeira Lei como critério de avaliação, esse par de trabalho é claramente desinteressante em relação ao $H_2O/LiBr$ e ao $H_2O/[EMIM][EtSO_4]$.

Os perfis da eficiência exergética global são mostrados nas Figuras 7.18 (a) e (b) em função da temperatura no gerador e para as mesmas temperaturas no absorvedor, condensador e evaporador consideradas nas Figuras 7.17 (a) e (b). Vale enfatizar que, a depender das temperaturas das correntes de utilidade fria e de água refrigerada, a definição da eficiência exergética pode assumir, além das formas das Eqs. (7.71) e (7.72), as formas das Eqs. (7.75) e (7.76).

Dado que tanto a Primeira como a Segunda Lei estão envolvidas na formulação da eficiência exergética, ela é tida como uma métrica de desempenho mais termodinamicamente significativa em comparação ao COP . Curvas da ε_{SRA} com formas típicas (FARSHI *et al.*, 2012; ARAÚJO e D'ANGELO, 2014b) são obtidas e, diferentemente do que se verifica para o COP , o efeito do aumento da T_{Ger} sobre a ε_{SRA} é de rápido crescimento inicial ao longo dos valores mais baixos de sua faixa, o qual é seguido por uma diminuição relevante, porém a uma taxa menor, após um valor específico da T_{Ger} .

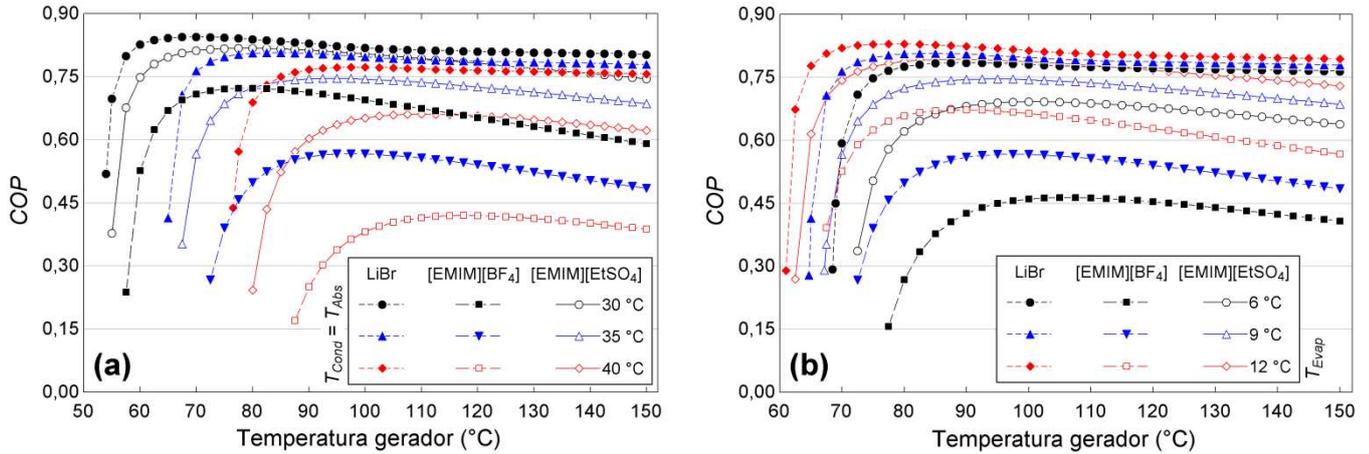


Figura 7.17: Perfis do COP em função da temperatura no gerador para diferentes (a) temperaturas no absorvedor ($T_{Abs} = T_{Cond}$) e (b) temperaturas no evaporador – ciclo de absorção de simples efeito.

$$\varepsilon_{SRA} = \frac{\dot{E}x_{23}^{ter}}{\dot{E}x_{18 \rightarrow 19} + \dot{E}x_{22}^{ter} + \dot{W}_{B1}} \quad \begin{array}{l} T_{30} > T_0 \\ \& \\ T_{22} > T_0 \end{array} \quad (7.75)$$

$$= \left[\frac{\dot{m}_{22 \rightarrow 23} ex_{23}^{ter}}{\dot{m}_{18 \rightarrow 19} (ex_{18} - ex_{19}) + \dot{m}_{22 \rightarrow 23} ex_{22}^{ter} + \dot{W}_{B1}} \right] \cdot 100 \%$$

$$\varepsilon_{SRA} = \frac{\dot{E}x_{23}^{ter}}{\dot{E}x_{18 \rightarrow 19} + \dot{E}x_{20}^{ter} + \dot{E}x_{24}^{ter} + \dot{E}x_{22}^{ter} + \dot{W}_{B1}} \quad \begin{array}{l} T_{30} < T_0 \\ \& \\ T_{22} > T_0 \end{array} \quad (7.76)$$

$$= \left[\frac{\dot{m}_{22 \rightarrow 23} ex_{23}^{ter}}{\dot{m}_{18 \rightarrow 19} (ex_{18} - ex_{19}) + \dot{m}_{20 \rightarrow 21} ex_{20}^{ter} + \dot{m}_{24 \rightarrow 25} ex_{24}^{ter} + \dot{m}_{22 \rightarrow 23} ex_{22}^{ter} + \dot{W}_{B1}} \right] \cdot 100 \%$$

As tendências observadas demonstram que há aumento da ε_{SRA} mediante o aumento das temperaturas no absorvedor & condensador e a diminuição da temperatura no evaporador (ARAÚJO e D'ANGELO, 2014b). A exergia provida para a corrente [15] até a corrente [16] – as quais são a entrada e a saída do meio refrigerado no evaporador, respectivamente – cresce em consequência da redução da T_{Evap} , o que se deve ao comportamento especial da componente térmica da exergia física a temperaturas inferiores a T_0 , de modo que o resultado final é a elevação da eficiência exergética do sistema.

Nas Figuras 7.17 e 7.18, diferentemente do que se constatou para os ciclos de refrigeração por compressão mecânica abordados nos capítulos anteriores – nos quais os máximos da eficiência exergética e do COP ocorrem no ponto de mínimo da potência requerida, a qual é uma exergia pura – os máximos da ε_{SRA} são verificados a valores da T_{Ger} inferiores àqueles associados aos máximos do COP , o que vale para tanto para o ciclo de simples efeito quanto para o de duplo efeito (ver, mais adiante, as Figuras 7.20 e 7.21).

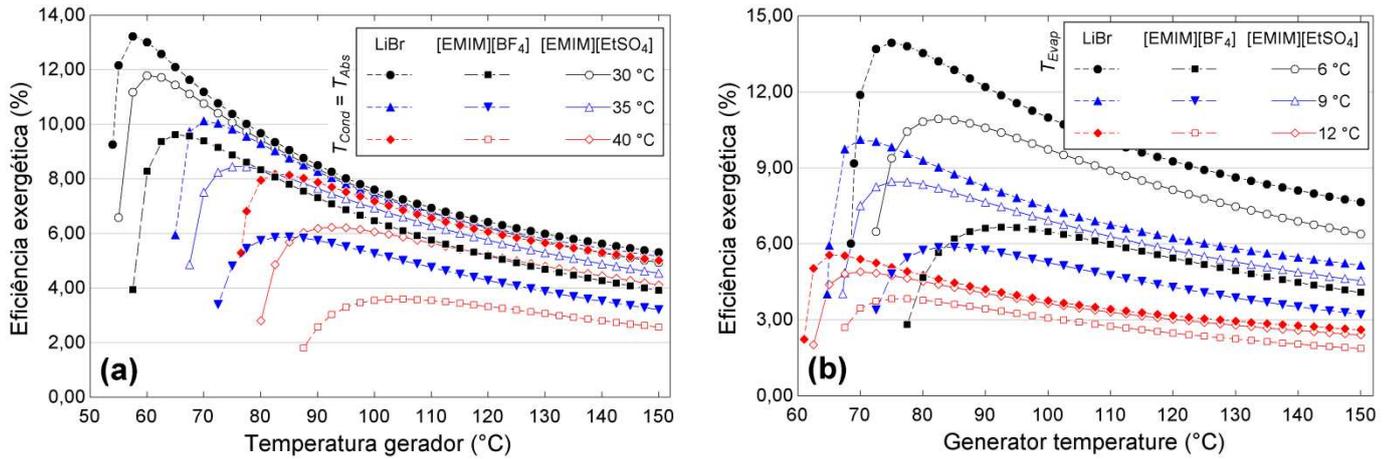


Figura 7.18: Perfis da ε_{SRA} em função da temperatura no gerador para diferentes (a) temperaturas no absorvedor ($T_{Abs} = T_{Cond}$) e (b) temperaturas no evaporador – ciclo de absorção de simples efeito.

Todos os comportamentos ilustrados nas Figuras 7.18 (a) e (b) estão em consonância com o que seria de se esperar e também confirmam a precisão qualitativa dos resultados do sistema operando com ambas as misturas H₂O/LI. Adotando a eficiência exergetica como a métrica de avaliação termodinâmica do ciclo de simples efeito, pode-se afirmar que o [EMIM][EtSO₄] é uma opção atrativa ao LiBr, em particular a $T_{Abs} = T_{Cond} = 30\text{ °C}$, haja vista que os perfis da ε_{SRA} são mais próximos nessa temperatura de operação. As maiores diferenças entre os perfis são observadas nos valores mais baixos da faixa de T_{Gers} , antes do máximo da ε_{SRA} ser atingido. Em contraste, baixas eficiências exergeticas associadas ao [EMIM][BF₄] indicam que se trata de um candidato indesejável para uso como absorvente da água no ciclo de absorção de simples efeito.

Considerando a definição da Eq. (7.71) para a eficiência exergetica, pode-se reescrevê-la na forma da Eq. (7.77) (desprezando o \dot{W}_{B1} , que é inexpressivo frente à quantidade de energia térmica motriz), a qual relaciona a ε_{SRA} ao COP . Nesse caso, o fator θ_S – o quociente dos fatores de Carnot, computado via Eqs. (7.78) e (7.79) – justifica as diferenças entre os perfis da ε_{SRA} e do COP , inclusive em relação aos pontos em que são verificados os máximos desses parâmetros de desempenho, o que é ilustrado na Figura 7.19.

$$\varepsilon_{SRA} = \frac{\dot{Q}_{Evap} \left(1 - \frac{T_0}{T_{S,Evap}}\right)}{\dot{Q}_{Ger} \left(1 - \frac{T_0}{T_{S,Ger}}\right)} = COP \cdot \theta_S \quad (7.77)$$

$$\theta_s = \frac{\left(1 - \frac{T_0}{T_{S,Evap}}\right)}{\left(1 - \frac{T_0}{T_{S,Ger}}\right)} \quad (7.78)$$

$$T_S = \frac{\Delta h}{\Delta s} \quad (7.79)$$

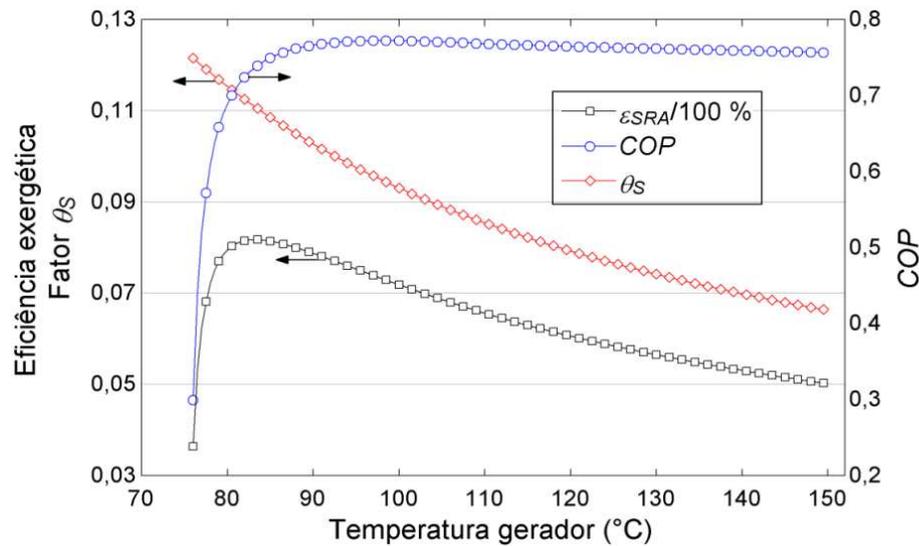


Figura 7.19: *COP*, eficiência exergética e fator θ_s em função da temperatura no gerador – ciclo de absorção de simples efeito, $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$, $T_{Abs} = T_{Cond} = 40\text{ }^\circ\text{C}$ & $T_{Evap} = 9\text{ }^\circ\text{C}$.

Os perfis do *COP* para o ciclo de duplo efeito em função da T_{Ger1} para diferentes T_{Abs} ($= T_{Cond}$) e T_{Evap} são apresentados nas Figuras 7.20 (a) e (b). Esses perfis são qualitativamente similares aos do ciclo de simples efeito – os efeitos provocados pelas diversas temperaturas são os mesmos, vide Figura 7.17 (a) e (b) –, porém o desempenho de Primeira Lei do ciclo de duplo efeito é mais alto, já que, para gerar a mesma carga de refrigeração, a quantidade de energia térmica motriz requerida é menor nele do que no ciclo de simples efeito. É de se destacar que a diferença entre os valores de *COP* providos pelos pares $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ e $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ é mais pronunciada no ciclo de duplo efeito do que no de simples efeito. Sendo assim, no ciclo de duplo efeito, o $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ é menos competitivo em comparação ao $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ sob a perspectiva do *COP*.

Outro fato que também é destacável é o baixo desempenho de Primeira Lei associado ao par $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$, o qual é ainda mais desinteressante no caso do ciclo de duplo efeito. Em particular, a $T_{Abs} = T_{Cond} = 40\text{ }^\circ\text{C}$ & $T_{Evap} = 9\text{ }^\circ\text{C}$, não foi possível executar as simulações do ciclo de duplo efeito com $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ devido à alta concentração computada para a corrente que deixa o absorvedor (X_4 , equivalente a X_7 , ver Figura 7.6), o que resultou em $X_7 > X_8$ – mesmo no valor mais alto da faixa de T_{Ger1} – e, portanto, inviabilidade

do sistema. Dessa maneira, corrobora-se a desvantagem do $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ frente aos outros pares de trabalho testados, especialmente sob valores mais altos da $T_{\text{Abs}} (= T_{\text{Cond}})$ e mais baixos da T_{Evap} .

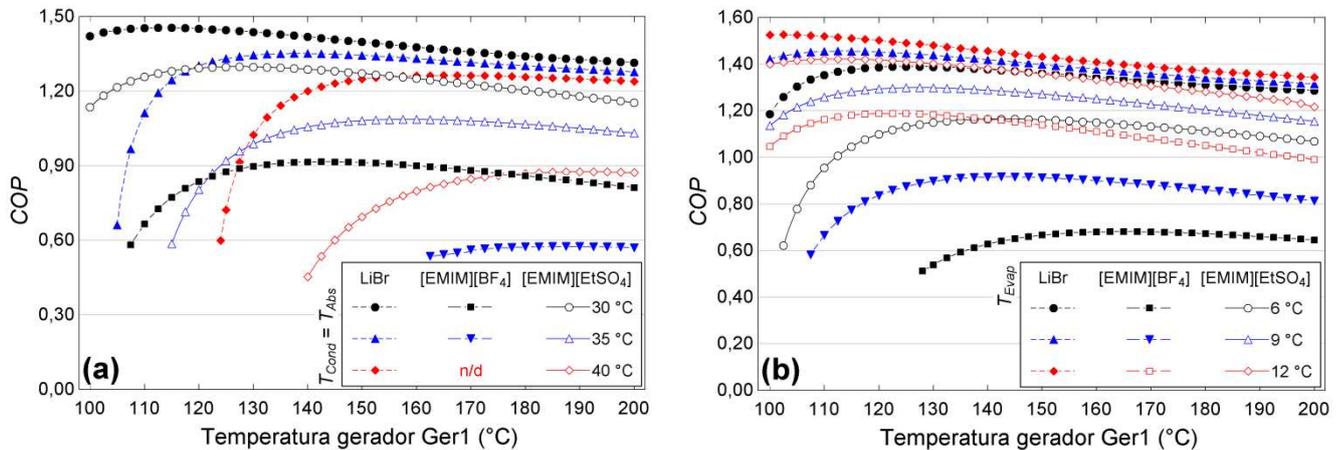


Figura 7.20: Perfis do COP em função da temperatura no gerador Ger1 para diferentes (a) temperaturas no absorvedor ($T_{\text{Abs}} = T_{\text{Cond}}$) e (b) temperaturas no evaporador – ciclo de absorção de duplo efeito.

Os perfis da eficiência exérgica global em função da T_{Ger1} para diferentes $T_{\text{Abs}} (= T_{\text{Cond}})$ e T_{Evap} são fornecidos nas Figuras 7.21 (a) e (b). Comparando as Figuras 7.18 (a) e 7.21 (a) (que estão a condições idênticas), verifica-se que há similaridade qualitativa – inclusive em relação aos efeitos das temperaturas nos equipamentos – e também quantitativa com o ciclo de simples efeito, já que os valores da ε_{SRA} de ambos os sistemas podem ser considerados comparáveis. Nesse sentido, para suprir a mesma \dot{Q}_{Evap} , embora o ciclo de duplo efeito exija menos energia térmica motriz (i.e., menor quantidade) do que o de simples efeito, a temperatura da energia térmica motriz deve ser maior no ciclo de duplo efeito (i.e., maior qualidade). Desse modo, os efeitos se contrabalançam e as eficiências exérgicas de ambos os sistemas são mais próximas do que seus valores de COP .

A diferença entre os perfis da ε_{SRA} é maior no ciclo de duplo efeito em comparação ao de simples efeito. Logo, conforme já havia sido constatado pela análise dos perfis do COP , o $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ é menos competitivo em relação ao LiBr no ciclo de absorção de duplo efeito. Adicionalmente, também sob a perspectiva do desempenho exérgico, o $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ se mostra desvantajoso devido aos baixos valores da ε_{SRA} que ele provê no ciclo de duplo efeito.

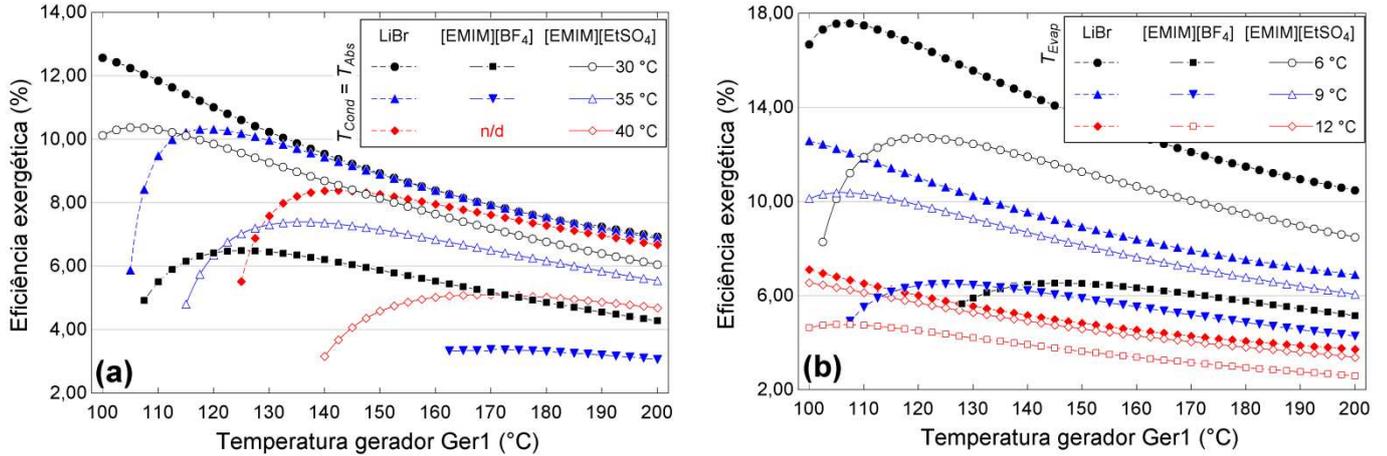


Figura 7.21: Perfis da ε_{SRA} em função da temperatura no gerador Ger1 para diferentes (a) temperaturas no absorvedor ($T_{Abs} = T_{Cond}$) e (b) temperaturas no evaporador – ciclo de absorção de duplo efeito.

Para o ciclo de absorção de simples efeito, a mínima temperatura requerida no gerador ($T_{Ger,min}$) é definida na Eq. (7.83) como uma função da pressão de alta (P_{15}) e da fração mássica da solução fraca (X_6), as quais são computadas por meio das Eqs. (7.80) a (7.82). Uma vez fixadas as temperaturas de operação nos demais equipamentos, a $T_{Ger,min}$ representa a menor temperatura ainda suficiente para produzir o vapor d'água no gerador.

$$P_4 = P_3 = P^{Sat} @ T_{Evap} \quad (7.80)$$

$$X_6 = X_4 = \mathcal{F}(T_{Abs}, P_4) \quad (7.81)$$

$$P_{15} = P_1 = P^{Sat} @ T_{Cond} \quad (7.82)$$

$$X_{15} = X_6 \Rightarrow T_{Ger,min} = \mathcal{F}(P_{15}, X_6) \quad (7.83)$$

Os perfis da temperatura mínima no gerador do ciclo de simples efeito são mostrados na Figura 7.22 (a) em função de T_{Abs} ($= T_{Cond}$) para diferentes T_{Evap} . Os perfis são praticamente lineares para todas as condições operacionais e pares de trabalho considerados. Como tendências gerais, verifica-se que aumentos da $T_{Ger,min}$ resultam de aumentos de T_{Abs} e diminuições de T_{Evap} . O H₂O/LiBr é o par que apresenta as menores temperaturas requeridas no gerador, enquanto o H₂O/[EMIM][BF₄] é aquele que apresenta as maiores, o que conta como mais uma desvantagem para não recomendar o uso do [EMIM][BF₄]. Vale enfatizar que, especialmente a temperaturas mais baixas no absorvedor, a diferença entre os valores de $T_{Ger,min}$ das misturas H₂O/LiBr e H₂O/[EMIM][EtSO₄] é pequena, tornando-se ainda menor quando T_{Evap} aumenta. Assim, também do ponto de vista da $T_{Ger,min}$, os resultados podem ser considerados atrativos para o [EMIM][EtSO₄] no ciclo de simples efeito.

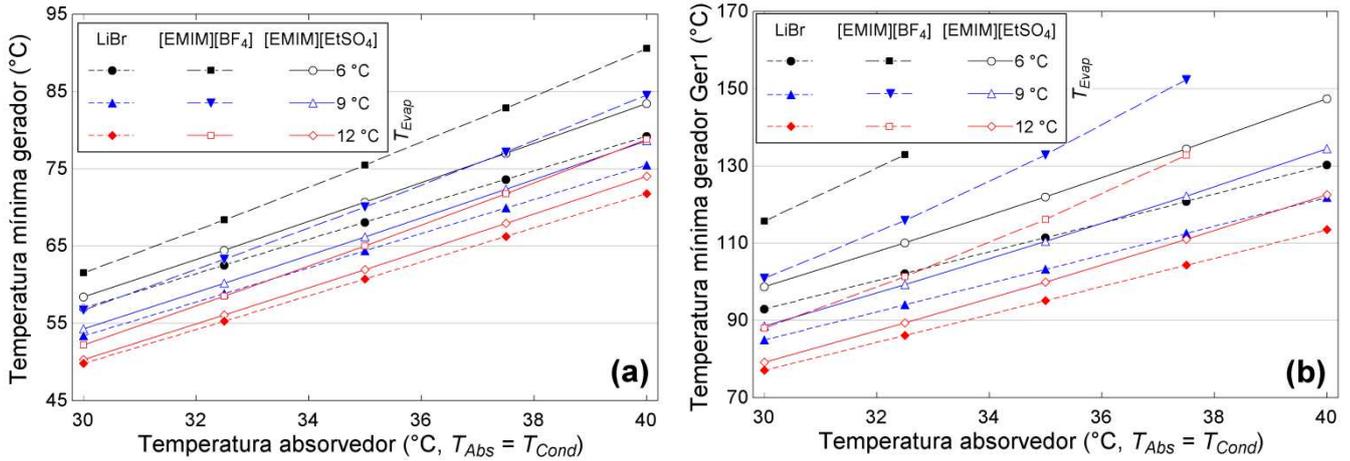


Figura 7.22: Perfis da temperatura mínima no gerador ($T_{Ger,min}$ e $T_{Ger1,min}$) em função da temperatura no absorvedor ($T_{Abs} = T_{Cond}$) para diferentes temperaturas no evaporador: (a) ciclo de simples efeito e (b) ciclo de duplo efeito.

Para o ciclo de absorção de duplo efeito, a mínima temperatura exigida no gerador Ger1 ($T_{Ger1,min}$) é calculada por meio da Eq. (7.87) em conjunto com as Eqs. (7.84) a (7.86), em que P_4 e P_{15} são determinadas por intermédio das Eqs. (7.80) e (7.82). Os perfis da $T_{Ger1,min}$ em função da T_{Abs} ($= T_{Cond}$) para diferentes T_{Evap} são mostrados na Figura 7.22 (b). As tendências gerais são idênticas às aquelas verificadas para o ciclo de simples efeito na Figura 7.22 (a). Os perfis também são praticamente lineares e mais próximos entre si para os pares $H_2O/LiBr$ e $H_2O/[EMIM][EtSO_4]$, porém menos do que o são no ciclo de simples efeito.

$$X_{10} = X_8 \ \& \ X_{15} = X_{10} \Rightarrow T_{Ger2,min} = \mathcal{F}(P_{15}, X_{10}) \quad (7.84)$$

$$P_{Ger1,min} = \mathcal{F}(T_{Ger2,min} + \Delta T_{Ger2}, q_{vap,12}) \quad (7.85)$$

$$X_7 = X_4 = \mathcal{F}(T_{Abs}, P_4) \quad (7.86)$$

$$X_8 = X_7 \Rightarrow T_{Ger1,min} = \mathcal{F}(P_{Ger1,min}, X_7) \quad (7.87)$$

No ciclo de duplo efeito, da mesma maneira que no de simples efeito, a mistura $H_2O/[EMIM][BF_4]$ é aquela que demanda as maiores temperaturas mínimas no gerador Ger1 e, portanto, é a mais desvantajosa sob a perspectiva da $T_{Ger1,min}$. Em adição a isso, a $T_{Ger1,min}$ para o $H_2O/[EMIM][BF_4]$ não pôde ser computada para algumas temperaturas – em particular, as mais altas no absorvedor & condensador e mais baixas no evaporador – em razão da alta concentração calculada para a corrente que sai do absorvedor, o que inviabiliza o sistema, pois $X_7 > X_8$, conforme já havia sido constatado a $T_{Abs} = T_{Cond} = 40 \text{ °C}$ & $T_{Evap} = 9 \text{ °C}$ nas Figuras 7.20 (a) e 7.21 (a).

7.10.2.1 Máximos do desempenho termodinâmico

Para o ciclo de simples efeito com os pares H₂O/LiBr e H₂O/[EMIM][BF₄], a Tabela 7.15 reúne os máximos do *COP* e da ε_{SRA} e os respectivos valores de $T_{Ger,COPmax}$ e $T_{Ger,\varepsilon max}$ – os quais podem ser verificados nas Figuras 7.17 e 7.18. O algoritmo de Busca por Seção Áurea disponível no EES (PRESS *et al.*, 2007; KLEIN e NELLIS, 2012b) foi empregado para calcular diretamente os máximos. Uma vez que, pelos resultados discutidos nos itens anteriores, o H₂O/[EMIM][BF₄] se mostrou fortemente desinteressante sob a perspectiva termodinâmica, os máximos de suas métricas de desempenho não foram determinados.

No ciclo de simples efeito, ao comparar ambas as misturas, verifica-se que as diferenças entre os máximos do *COP* e entre os máximos da ε_{SRA} são reduzidas à medida que T_{Abs} ($= T_{Cond}$) diminui e T_{Evap} aumenta, o que também se aplica à $T_{Ger,COPmax}$ e à $T_{Ger,\varepsilon max}$. Por exemplo, a $T_{Abs} = T_{Cond} = 30$ °C, os máximos do *COP* e da ε_{SRA} associados à mistura H₂O/LiBr são 3,2 % e 10,7 % mais altos do que aqueles providos pela mistura H₂O/[EMIM][EtSO₄]; essas mesmas diferenças, no entanto, são de 14,4 % e 23,7 % a $T_{Abs} = T_{Cond} = 40$ °C.

Tabela 7.15: Máximos do *COP* e da eficiência exergética (e valores de T_{Ger} associados) para diferentes temperaturas no absorvedor & condensador e no evaporador – ciclo de absorção de simples efeito com H₂O/LiBr e H₂O/[EMIM][EtSO₄].

Temperaturas absorvedor, condensador & evaporador ↓			H ₂ O/LiBr				H ₂ O/[EMIM][EtSO ₄]				
			Max. <i>COP</i>	$T_{Ger,COPmax}$ (°C)	Max. ε_{SRA} (%)	$T_{Ger,\varepsilon max}$ (°C)	Max. <i>COP</i>	$T_{Ger,COPmax}$ (°C)	Max. ε_{SRA} (%)	$T_{Ger,\varepsilon max}$ (°C)	
$T_{Abs} = T_{Cond}$ (°C)	T_{Evap} (°C)	30	9	0,845	69,54	12,39	57,73	0,818	78,43	11,16	60,78
		35*	9*	0,807	83,85	10,12	70,34	0,746	94,28	8,47	76,07
		40	9	0,772	98,35	8,17	83,23	0,661	110,58	6,23	92,66
	T_{Evap} (°C)	35	6	0,785	89,34	13,94	74,88	0,692	100,83	10,94	82,73
		35*	9*	0,807	83,85	10,12	70,34	0,746	94,28	8,47	76,07
		35	12	0,830	78,37	5,91	65,85	0,793	87,89	5,19	69,87

*Casos idênticos.

Para o ciclo de duplo efeito, por sua vez, os máximos do *COP* e da ε_{SRA} e os respectivos valores de $T_{Ger1,COPmax}$ e $T_{Ger1,\varepsilon max}$ – já visualizados nas Figuras 7.20 e Figura 7.21, porém sem que fosse possível identificá-los com precisão – são apresentados na Tabela 7.16. Nela, assim como na Tabela 7.15, também se observa que as diferenças entre os máximos do *COP*, os máximos da ε_{SRA} , os valores de $T_{Ger1,COPmax}$ e os valores de $T_{Ger1,\varepsilon max}$ são todas reduzidas em consequência da diminuição da T_{Abs} ($= T_{Cond}$) e do aumento da T_{Evap} .

Há uma tendência típica presente nas Figuras 7.17, 7.18, 7.20 e 7.21 e reforçada nas Tabelas 7.15 e 7.16, a saber, as temperaturas T_{Ger} e T_{Ger1} associadas aos máximos do COP e da $\varepsilon_{SRA,max}$ crescem quando se aumenta a T_{Abs} ($= T_{Cond}$) e a T_{Evap} . Essa tendência também foi verificada em trabalhos anteriores (ARORA e KASHIK, 2009; FARSHI *et al.*, 2012; ARAÚJO e D'ANGELO, 2014b) e, portanto, é indicativa da coerência qualitativa dos resultados obtidos aqui.

Tabela 7.16: Máximos do COP e da eficiência exergética (e valores de T_{Ger1} associados) para diferentes temperaturas no absorvedor & condensador e no evaporador – ciclo de absorção de duplo efeito com $H_2O/LiBr$ e $H_2O/[EMIM][EtSO_4]$.

Temperaturas absorvedor, condensador & evaporador ↓			$H_2O/LiBr$				$H_2O/[EMIM][EtSO_4]$			
			Max. COP	$T_{Ger1,COPmax}$ (°C)	Max. ε_{SRA} (%)	$T_{Ger1,\varepsilon_{max}}$ (°C)	Max. COP	$T_{Ger1,COPmax}$ (°C)	Max. ε_{SRA} (%)	$T_{Ger1,\varepsilon_{max}}$ (°C)
$T_{Abs} = T_{Cond}$ (°C)	30*	9*	1,455	113,42	12,57	100,00	1,298	127,30	10,38	105,78
	35	9	1,351	138,42	10,32	118,87	1,086	158,46	7,36	140,00
	40	9	1,263	166,25	8,38	141,84	0,875	190,58	5,10	168,68
	30	6	1,390	125,37	16,81	106,77	1,165	142,83	12,72	120,61
	30*	9*	1,455	113,42	12,57	100,00	1,298	127,30	10,38	105,78
	30	12	1,526	101,57	7,10	100,00	1,421	112,39	6,55	100,00

*Casos idênticos.

Nos casos de máximos da ε_{SRA} , os termos dos balanços de exergia globais para os ciclos de simples efeito e duplo efeito são apresentados na Tabela 7.17. Para analisar em conjunto com as Tabelas 7.11, 7.12 e 7.17, as Figuras 7.23 (a) e (b) mostram os defeitos de eficiência e razões de perda de exergia nos casos bases e nos casos de máximos da ε_{SRA} . Nas referidas figuras, vê-se que as distribuições das destruições e perdas de exergia não mudam significativamente entre os casos com uma mesma mistura. Além disso, as eficiências exergéticas dos casos são destacadas como sendo a diferença entre os 100 % e o somatório dos defeitos de eficiência e razões de perda de exergia.

Tabela 7.17: Termos dos balanços de exergia globais – ciclos de simples e duplo efeitos, casos de máximo da eficiência exergética.

Ciclo simples efeito		Ciclo duplo efeito	
$(T_{Abs} = T_{Cond} = 35 \text{ °C} \ \& \ T_{Evap} = 6 \text{ °C})$		$(T_{Abs} = T_{Cond} = 30 \text{ °C} \ \& \ T_{Evap} = 6 \text{ °C})$	
H ₂ O/LiBr $(T_{Ger} = 74,88 \text{ °C})$ $\varepsilon_{SRA} = 13,94 \%$	H ₂ O/ [EMIM][EtSO ₄] $(T_{Ger} = 82,73 \text{ °C})$ $\varepsilon_{SRA} = 10,94 \%$	H ₂ O/LiBr $(T_{Ger1} = 106,77 \text{ °C})$ $\varepsilon_{SRA} = 16,81 \%$	H ₂ O/ [EMIM][EtSO ₄] $(T_{Ger1} = 120,61 \text{ °C})$ $\varepsilon_{SRA} = 12,72 \%$
Exergia produto (kW):		Exergia produto (kW):	
$\underbrace{15,62}_{\dot{E}x_{prod,Evap}}$	$\underbrace{15,62}_{\dot{E}x_{prod,Evap}}$	$\underbrace{15,62}_{\dot{E}x_{prod,Evap}}$	$\underbrace{15,62}_{\dot{E}x_{prod,Evap}}$
Exergia insumo (kW):		Exergia insumo (kW):	
$\underbrace{111,97}_{\dot{E}x_{ins,Ger}} + \underbrace{0,01}_{\dot{W}_{B1}} + \underbrace{0,02}_{\dot{E}x_{20}^{ter}} + \underbrace{0,03}_{\dot{E}x_{24}^{ter}} = 112,03$	$\underbrace{142,68}_{\dot{E}x_{ins,Ger}} + \underbrace{0,05}_{\dot{W}_{B1}} = 142,73$	$\underbrace{88,69}_{\dot{E}x_{ins,Ger1}} + \underbrace{0,07}_{\dot{W}_{B1}} + \underbrace{1,31}_{\dot{E}x_{20}^{ter}} + \underbrace{2,83}_{\dot{E}x_{24}^{ter}} = 92,90$	$\underbrace{118,35}_{\dot{E}x_{ins,Ger1}} + \underbrace{0,26}_{\dot{W}_{B1}} + \underbrace{1,36}_{\dot{E}x_{20}^{ter}} + \underbrace{2,82}_{\dot{E}x_{24}^{ter}} = 122,79$
Exergia perdida tot (kW):		Exergia perdida tot (kW):	
$\underbrace{4,99}_{\dot{E}x_{21}^{ter}} + \underbrace{4,05}_{\dot{E}x_{25}^{ter}} = 9,04$	$\underbrace{6,21}_{\dot{E}x_{21}^{ter} - \dot{E}x_{20}^{ter}} + \underbrace{4,38}_{\dot{E}x_{25}^{ter} - \dot{E}x_{24}^{ter}} = 10,59$	$\underbrace{0,00}_{\dot{E}x_{21}^{ter}} + \underbrace{0,00}_{\dot{E}x_{25}^{ter}} = 0,00$	$\underbrace{0,00}_{\dot{E}x_{21}^{ter}} + \underbrace{0,00}_{\dot{E}x_{25}^{ter}} = 0,00$
Exergia destruída tot (kW):		Exergia destruída tot (kW):	
87,38	116,60	77,29	107,16

Os diagramas de Dühring dos ciclos de simples efeito e duplo efeito com H₂O/LiBr nos casos de máximos da eficiência exergética são apresentados nas Figuras 7.26 (a) e (b). Em ambos os ciclos, constata-se que o risco de cristalização é baixo, pois os valores do ΔT_{cris} (computados de acordo com a Eq. [7.73]) garantem que os respectivos pontos de estado da corrente [17] estão seguramente distantes do limite de cristalização (i.e., os valores do ΔT_{cris} são maiores do que a margem mínima de segurança de 8,0 °C sugerida por Misra *et al.* [2005] e Rubio-Maya *et al.* [2012] e adotada aqui).

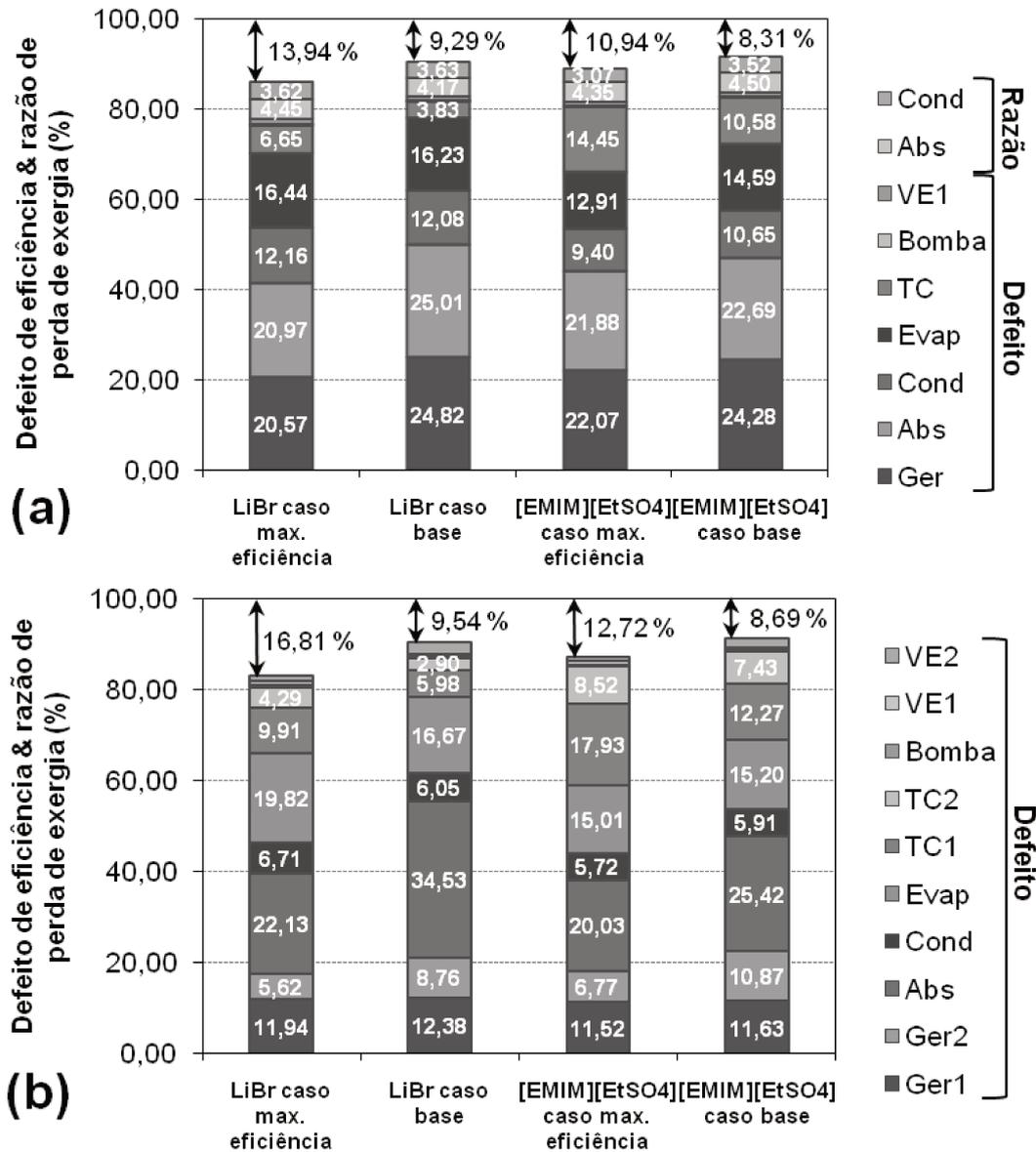


Figura 7.23: Defeitos de eficiência e razões de perda de exergia no (a) ciclo de simples efeito e (b) ciclo de duplo efeito – casos bases e casos de máximos da eficiência exergética.

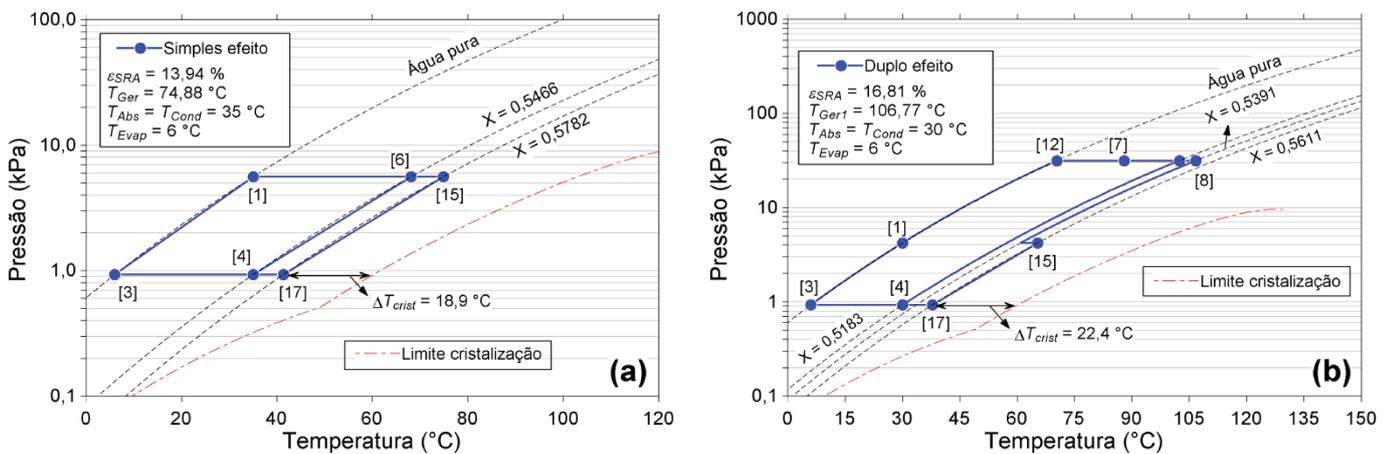


Figura 7.24: Diagramas de Dühring dos ciclos de (a) simples efeito e (b) duplo efeito com H₂O/LiBr – casos de máximos da eficiência exergética.

As áreas dos trocadores nos casos de máximos da ε_{SRA} são mostradas na Tabela 7.28. Em comparação aos casos bases (ver Tabela 7.13), constata-se que as áreas totais são maiores, o que demonstra que os desempenhos exergéticos mais altos são obtidos mediante custos de investimento também mais altos dos trocadores, ainda que determinados de maneira preliminar.

Tabela 7.18: Áreas estimadas dos trocadores de calor dos ciclos de simples e duplo efeitos – casos de máximos da eficiência exergética.

Área trocador ↓	Ciclo simples efeito ($T_{Abs} = T_{Cond} = 35\text{ °C}$ & $T_{Evap} = 6\text{ °C}$)		Ciclo duplo efeito ($T_{Abs} = T_{Cond} = 30\text{ °C}$ & $T_{Evap} = 6\text{ °C}$)	
	LiBr ($T_{Ger} = 74,88\text{ °C}$) $\varepsilon_{SRA} = 13,94\%$	[EMIM] [EtSO₄] ($T_{Ger} = 82,73\text{ °C}$) $\varepsilon_{SRA} = 10,94\%$	LiBr ($T_{Ger1} = 106,77\text{ °C}$) $\varepsilon_{SRA} = 16,81\%$	[EMIM] [EtSO₄] ($T_{Ger1} = 120,61\text{ °C}$) $\varepsilon_{SRA} = 12,72\%$
$A_{Ger} (A_{Ger1})$	38,10	28,94	23,68	26,78
A_{Ger2}	–	–	11,87	9,49
A_{Cond}	35,71	36,48	21,93	21,39
A_{Evap} (m ²)	31,48	31,48	20,43	20,43
A_{Abs}	50,21	33,05	56,35	43,58
$A_{TC} (A_{TC1})$	26,35	33,97	20,94	34,12
A_{TC2}	–	–	19,18	30,09
Total (m ²)	181,85	163,92	174,38	185,88

Nos casos de máximos da ε_{SRA} , as cargas térmicas e taxas de destruição de exergia das torres acopladas a cada ciclo são fornecidas na Figura 7.25. Para complementar, as variáveis e dimensões associadas às torres são dadas na Tabela 7.19. Para o ciclo de simples efeito com H₂O/[EMIM][EtSO₄], observa-se a mesma tendência inesperada do caso base, a saber, maior carga térmica acompanhada de menor destruição de exergia na torre. No mais, por comparação da Tabela 7.19 à Tabela 7.14, diminuições poucos expressivas das potências do ventilador e da vazão de água de *makeup* são verificadas, ao passo que os volumes do recheio aumentam ligeiramente.

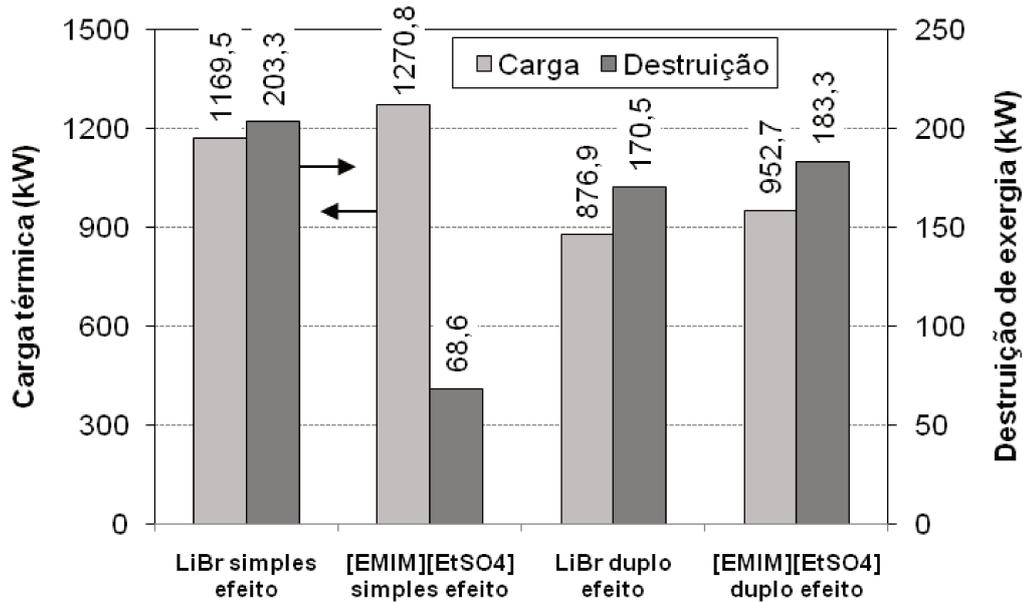


Figura 7.25: Cargas térmicas e taxas de destruição de exergia nas torres de resfriamento dos ciclos de absorção de simples e duplo efeitos – casos de máximos da eficiência exergética.

Tabela 7.19: Áreas estimadas dos trocadores de calor dos ciclos de simples e duplo efeitos – casos de máximos da eficiência exergética.

Variáveis & dimensões ↓	Ciclo simples efeito		Ciclo duplo efeito	
	LiBr ($T_{Ger} = 74,88 \text{ }^\circ\text{C}$) $\varepsilon_{SRA} = 13,94 \%$	[EMIM] [EtSO ₄] ($T_{Ger} = 82,73 \text{ }^\circ\text{C}$) $\varepsilon_{SRA} = 10,94 \%$	LiBr ($T_{Ger1} = 106,77 \text{ }^\circ\text{C}$) $\varepsilon_{SRA} = 16,81 \%$	[EMIM] [EtSO ₄] ($T_{Ger1} = 120,61 \text{ }^\circ\text{C}$) $\varepsilon_{SRA} = 12,72 \%$
\dot{W}_{vent} (kW)	4,0	3,7	5,4	5,5
\dot{m}_{28} (kg/s) (<i>makeup</i>)	0,426	0,463	0,360	0,391
ΔT_{range} ($^\circ\text{C}$)	5,4	5,0	2,8	2,6
$\Delta T_{approach}$ ($^\circ\text{C}$)	6,7	7,1	4,3	4,5
T_{30} ($^\circ\text{C}$)	24,64	25,02	22,20	22,40
H_{TR} (m)	1,39	1,26	1,12	2,04
A_{TR} (m ²)	11,72	13,72	16,84	19,70
V_{TR} (m ³)	16,29	17,28	18,82	40,13

7.10.2.2 Risco de cristalização nos sistemas com H₂O/LiBr

O risco de cristalização do LiBr no ciclo de simples efeito com H₂O/LiBr é monitorado na Figura 7.26 (a) para diferentes T_{Ger} e T_{Abs} ($= T_{Cond}$) e na Figura 7.26 (b) para diferentes T_{Ger} e ε_{TC} (efetividade do trocador intermediário TC). No ciclo de simples efeito, o risco de cristalização não é afetado pela T_{Evap} porque essa temperatura não tem influência sobre a temperatura e a fração mássica de LiBr da corrente [17].

Na Figura 7.26 (a), observa-se que o aumento das temperaturas no absorvedor & condensador amplia a faixa de T_{Ger} na qual o sistema opera dentro da região em que não há cristalização do LiBr. Já na Figura 7.26 (b), o aumento da efetividade do trocador TC reduz a referida faixa, uma vez que a temperatura da corrente [17] diminui à medida que a carga térmica do trocador TC aumenta. Cabe ressaltar que as Figuras 7.26 (a) e (b) estão em consonância com o digrama de Dühring da Figura 7.15 (a) e Figura 7.26 (a), nos quais a temperatura da corrente [17] é assumida como a temperatura de saturação (calculada na pressão de baixa e na concentração da solução forte), embora se considere seu subresfriamento nas Figuras 7.26 (a) e (b).

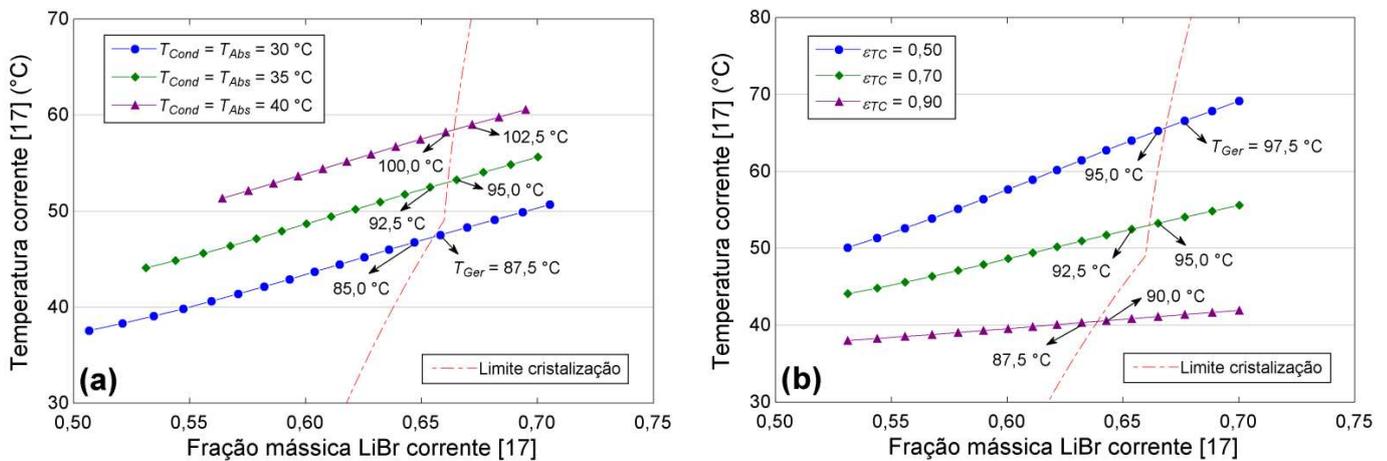


Figura 7.26: Temperatura e fração molar da corrente [17] em função da temperatura no gerador para diferentes (a) temperaturas no absorvedor ($T_{Abs} = T_{Cond}$) e (b) efetividade do trocador TC – ciclo de absorção de simples efeito.

Para o ciclo de duplo efeito, o risco de cristalização do LiBr é apresentado nas Figuras 7.27 (a) a (d) em função das diferentes temperaturas de operação, efetividades dos trocadores de TC1 e TC2 (ϵ_{TC1} e ϵ_{TC2}) e carga térmica externa cedida ao gerador Ger2 ($\dot{Q}_{Ger2,ext}$). Nessas figuras, embora o ponto de estado representativo do caso base tenha ultrapassado ligeiramente o limite de cristalização, pode-se afirmar há plena coerência com o diagrama de Dühring da Figura 7.15 (b) e, sem ultrapassar o limite, com o diagrama da Figura 7.26 (b). Os efeitos das temperaturas no absorvedor & condensador são idênticos àqueles observados no ciclo de simples efeito. Em relação à T_{Evap} , cujo efeito é expressivo no ciclo de duplo efeito, seu aumento resulta em estreitamento da faixa de T_{Ger1} dentro da região em que não há precipitação do LiBr, ver Figura 7.27 (b).

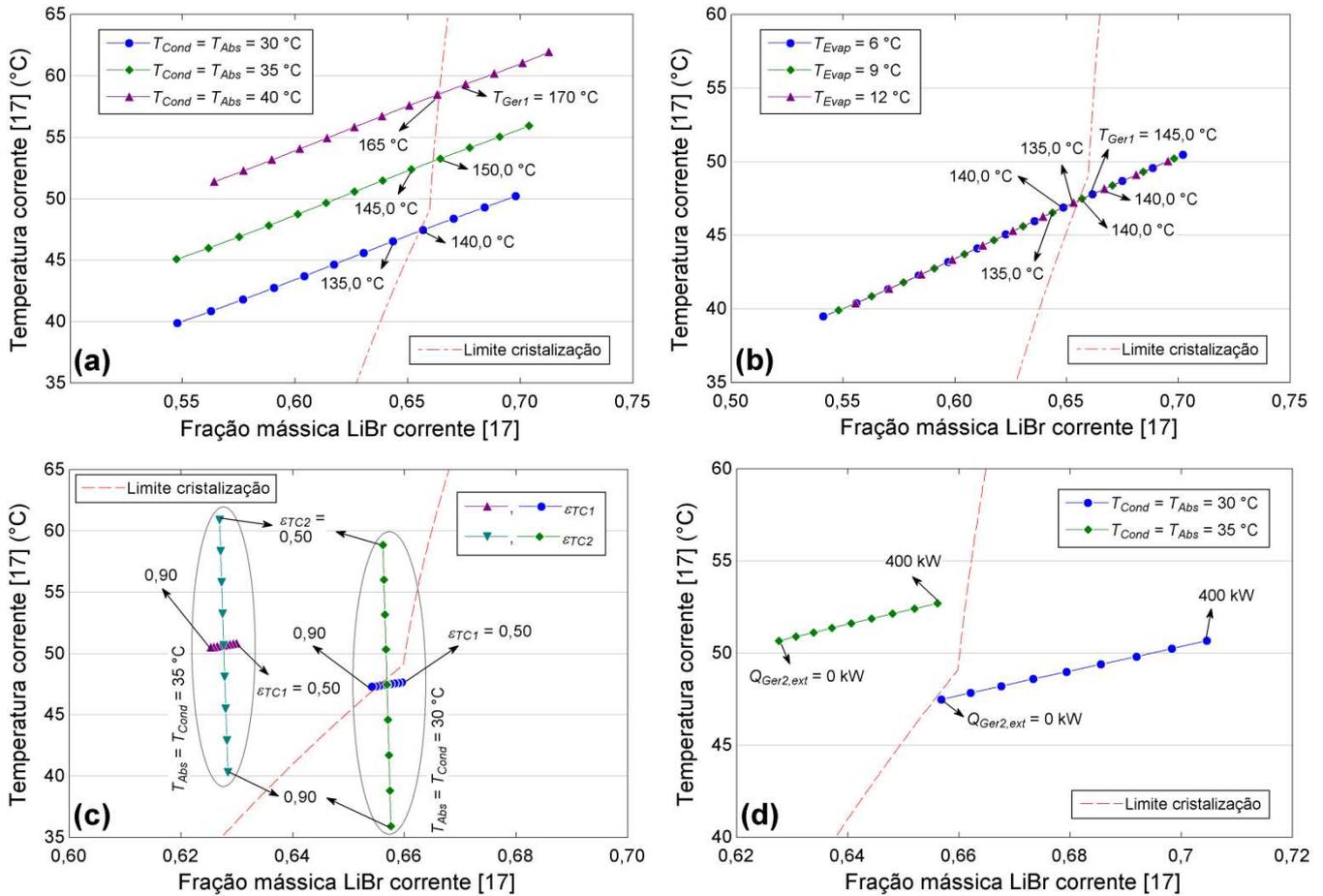


Figura 7.27: Temperatura e fração molar da corrente [17] em função da temperatura no gerador Ger1 para diferentes (a) temperaturas no absorvedor ($T_{Abs} = T_{Cond}$), (b) temperaturas no evaporador, (c) efetividades dos trocador TC1 e TC2 e (d) taxa de calor externa no gerador Ger2 – ciclo de absorção de duplo efeito.

Nas Figuras 7.27 (c) e (d), duas temperaturas no absorvedor & condensador (30 e 35 °C) são consideradas e, por meio delas, confirma-se a tendência da Figura 7.27 (a), uma vez que o risco de cristalização é notadamente mais iminente a $T_{Abs} = T_{Cond} = 30$ °C. Na Figura 7.27 (c), vê-se que o aumento da ϵ_{TC2} traz o ponto de estado da corrente [17] para mais perto do limite de cristalização, ao passo que o aumento da ϵ_{TC1} afasta o ponto do limite, porém a uma taxa expressivamente menor. Ademais, na Figura 7.27 (d), o aumento da $\dot{Q}_{Ger2,ext}$ também traz o ponto de estado da corrente [17] para mais próximo do limite de cristalização.

Quanto às temperaturas no absorvedor & condensador, os efeitos revelados nas Figuras 7.26 (a) e 7.27 (a) parecem ser contraditórios em relação às causas da cristalização do LiBr reportadas em Liao e Radermacher (2007). Entretanto, deve-se ter em vista que Liao e Radermacher se referiram a sistemas já em funcionamento, nos quais a diminuição da T_{Abs} provoca o aumento do potencial de absorção e, conseqüentemente, da vazão (e, provavelmente, também da concentração) da corrente de solução fraca deixando o absorvedor,

ao passo que o consumo de energia térmica motriz no gerador permanece praticamente constante. Como resultado final, a corrente de solução forte entrando no absorvedor apresenta menor concentração e menor temperatura, de modo que o risco de cristalização se torna menos significativo (FARSHI *et al.*, 2011).

Em oposição, os sistemas estudados aqui estão na situação de projeto e neles o consumo de energia térmica motriz varia enquanto a temperatura no gerador é mantida constante. Por conseguinte, a redução da T_{Abs} implica aumento da concentração e diminuição da temperatura da corrente de solução entrando no absorvedor, contribuindo para que o risco de cristalização do LiBr seja mais pronunciado (FLORIDES *et al.*, 2003; FARSHI *et al.*, 2011).

No ciclo de simples efeito com H₂O/LiBr, em vista dos resultados apresentados na Tabela 7.15 e Figura 7.26 (a), os valores de T_{Ger} que implicam os máximos da ε_{SRA} estão seguramente distantes do limite de cristalização do LiBr. Todavia, a $T_{Abs} = T_{Cond} = 40$ °C, o risco de cristalização é significativo na $T_{Ger,COPmax}$ (98,3 °C). No ciclo de duplo efeito com H₂O/LiBr, de maneira semelhante, de acordo com os resultados da Tabela 7.16 e Figura 7.27 (a), os valores de T_{GerI} que resultam nos máximos da ε_{SRA} também estão a uma distância consideravelmente segura do limite de cristalização. Contudo, também a $T_{Abs} = T_{Cond} = 40$ °C, o risco de cristalização pode ser dado como já concretizado na $T_{GerI,COPmax}$ (166,25 °C).

Sendo assim, salienta-se a importância da seleção apropriada das condições operacionais com base no critério do risco de precipitação do LiBr, já que temperaturas excessivamente altas da fonte de energia térmica motriz, além de não favorecerem o desempenho termodinâmico, tornam esse risco mais iminente. Desse ponto de vista, pares de trabalho com absorventes não-precipitáveis, tais como o [EMIM][EtSO₄], têm uma vantagem evidente.

7.11 Comentários sobre aspectos práticos relevantes relacionados ao uso do [EMIM][EtSO₄] e do [EMIM][BF₄]

Há pelo menos dois aspectos práticos relevantes relacionados aos LIs avaliados aqui que merecem ser mencionados. Em relação ao [EMIM][EtSO₄], destaca-se que ele é um dos primeiros líquidos iônicos a terem sido produzidos em grande escala, sendo disponibilizado comercialmente por quase todos os principais fabricantes de produtos químicos (KOZLOV *et al.*, 2011). Além disso, seu método de síntese é relativamente simples e seu custo, baixo (HOLBREY *et al.*, 2002). Todas essas características favorecem o uso do [EMIM][EtSO₄]

como um modelo de *RTIL* (KIEFER *et al.*, 2015), inclusive na aplicação como absorvente em ciclos de absorção.

Já em relação ao [EMIM][BF₄], quando em presença de água, existe a possibilidade de hidrólise do ânion BF₄⁻ com conseqüente geração de ácido fluorídrico (HF), o qual é corrosivo e altamente tóxico. Nesse sentido, em vista da controvérsia a respeito de os líquidos iônicos serem solventes totalmente “verdes”, Freire *et al.* (2010) analisaram LIs cujas estruturas contêm cátions do tipo 1,3-dialquil-imidazólio e os ânions PF₆⁻ e BF₄⁻. Embora o [EMIM][BF₄] faça parte desse grupo de LIs, entre os que possuem o BF₄⁻, apenas o [BMIM][BF₄] e o [OMIM][BF₄] foram submetidos às análises que, de fato, comprovaram que houve decomposição do tetrafluoroborato em todas as condições experimentais testadas. Sendo assim, os LIs contendo o BF₄⁻ foram considerados como instáveis em meio aquoso, o que representa uma clara desvantagem da perspectiva da segurança.

7.12 Conclusões

Neste capítulo, dois líquidos iônicos foram avaliados como absorventes da água em ciclos de absorção, a saber, o [EMIM][EtSO₄] e o [EMIM][BF₄], que são as designações do 1-etil-3-metil-imidazólio etilsulfato e o 1-etil-3-metil-imidazólio tetrafluoroborato, respectivamente. Ambos ainda não foram amplamente investigados para a finalidade mencionada e os desempenhos termodinâmicos de suas misturas com H₂O foram comparados aos providos pela clássica H₂O/LiBr nos ciclos de refrigeração por absorção de simples efeito e de duplo efeito. Uma torre de resfriamento foi acoplada a cada um dos ciclos a fim de servir como sumidouro do calor liberado pelo condensador e absorvedor, rejeitando-o para um corrente de ar úmido. Para se ter uma noção inicial dos custos relacionados aos sistemas, os trocadores de calor e a torre de resfriamento foram dimensionados preliminarmente.

Visando calcular os ciclos, foi mandatório implementar as propriedades termodinâmicas dos líquidos iônicos puros no EES (*Engineering Equation Solver*, usado para fins de simulação). Assim, o calor específico isobárico e o volume específico (ou densidade) dos LIs puros foram determinados via métodos de contribuição de grupos, ideia em que também se baseia o modelo *UNIFAC* modificado aplicado para estimar a entalpia em excesso e o coeficiente de atividade para as misturas H₂O/LI. Também foi mandatório implementar as propriedades de transporte (condutividade térmica e viscosidade) e a tensão superficial dos LIs puros, cujas correlações foram obtidas por regressão a partir de dados experimentais.

Nas condições dos casos bases estipulados para os ciclos de simples e duplo efeitos, os resultados obtidos já indicavam desempenhos termodinâmicos notavelmente mais baixos

providos pela mistura $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$. Por outro lado, a mistura $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$, apesar de também entregar desempenhos menores, se mostrou mais competitiva frente à $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$, com diferenças de 10,2 % e 12,0 % em relação ao COP e à ε_{SRA} do ciclo de simples efeito, ao passo que essas mesmas diferenças foram de 11,4 % e 9,3 % para o ciclo de duplo efeito. Verificou-se que o risco de cristalização é excessivamente pronunciado no ciclo de duplo efeito com $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ sob as condições do caso base, o que representa uma séria restrição nesse sistema. No mais, demonstrou-se que os sistemas com $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ são os mais desinteressantes economicamente. Nesse tocante, do ponto de vista do custo de investimento, o somatório das áreas estimadas dos trocadores de calor apontou para o emprego mais vantajoso do par $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$. A altura e volume do recheio computados para a torre, entretanto, foram menores para os sistemas cujos ciclos operam com $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$.

As análises de sensibilidade em função das temperaturas nos equipamentos produziram perfis do COP e da ε_{SRA} cujas formas são condizentes com aquelas de perfis obtidos em trabalhos prévios, o que assegura a precisão qualitativa dos resultados. Os efeitos das temperaturas sobre o COP e a ε_{SRA} também estão de acordo com os efeitos que seriam de se esperar. De modo geral, da perspectiva do desempenho termodinâmico, constatou-se que o par de trabalho $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ não é atrativo, enquanto o $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ se torna mais competitivo em relação ao $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ à medida que as temperaturas no absorvedor & condensador (a T_{Abs} é tomada como igual à T_{Cond}) diminuem e a temperatura no evaporador aumenta. Adicionalmente, para cada ciclo, as temperaturas mínimas requeridas no gerador são mais baixas e próximas entre si para os pares $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ e $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$, o que endossa a maior competitividade do $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$.

Nas condições dos casos de máximos da ε_{SRA} , o ciclo de simples efeito alcançou eficiências exergéticas de 13,94 % e 10,94 % com o $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ e o $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ a $T_{Abs} = T_{Cond} = 35\text{ °C}$ & $T_{Evap} = 6\text{ °C}$, enquanto as atingidas no ciclo de duplo efeito foram de 16,71 % e 12,72 % a $T_{Abs} = T_{Cond} = 30\text{ °C}$ & $T_{Evap} = 6\text{ °C}$. As menores diferenças entre os valores máximos da η_{ex} providos pelos dois pares de trabalho, contudo, foram de 9,9 % e 17,4 % no ciclo de simples efeito a $T_{Abs} = T_{Cond} = 30\text{ °C}$ & $T_{Evap} = 9\text{ °C}$ e no duplo efeito a $T_{Abs} = T_{Cond} = 30\text{ °C}$ & $T_{Evap} = 9\text{ °C}$, respectivamente. Observa-se que o risco de cristalização não restringe severamente todos os casos de máximos da eficiência exergética dos ciclos com $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$, o que não se aplica, por exemplo, ao caso de máximo do COP a $T_{Abs} = T_{Cond} = 40\text{ °C}$ & $T_{Evap} = 9\text{ °C}$. Todavia, o que merece ser ressaltado é que o risco de cristalização do LiBr pode ser proibitivo das condições de operação dos ciclos de $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$, de modo que ele deve

ser um critério de seleção dessas condições. Nesse sentido, pares de trabalho com absorventes não-precipitáveis, tais como o $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$, são interessantes.

Uma aspecto prático relevante associado ao $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ é que ele foi um dos primeiro líquidos iônicos cuja produção em grande escala foi tornada viável. Além disso, sua síntese é relativamente simples e seu custo, baixo. Em oposição, resultados experimentais da literatura técnica indicaram que o $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ pode ser instável em água, já que, muito provavelmente, há geração do HF – que é altamente corrosivo e tóxico – por hidrólise do ânion BF_4^- , o que representa uma clara desvantagem de segurança. Essas características indicam que, para a aplicação como absorvente da água em ciclos de absorção, o uso do $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ é fortemente recomendável em detrimento do uso do $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$, o que se soma às vantagens de desempenho do $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$.

Finalmente, tendo como base a literatura técnica consultada, pode-se afirmar que ainda não há um consenso bem estabelecido quanto à precisão quantitativa dos resultados da simulação computacional de ciclos de refrigeração por absorção operando com pares $\text{H}_2\text{O}/\text{LI}$. Isso fica aparente quando se comparam os desempenhos energéticos (i.e., os valores do *COP*) medidos sob condições idênticas em Yokozeki e Shiflett (2010) e Preißinger *et al.* (2013), os quais diferem de ~23 % para o ciclo de simples efeito com $\text{H}_2\text{O}/[\text{EMIM}][\text{DMP}]$. Adicionalmente, as comparações efetuadas por Moreno *et al.* (2018) também podem ser consideradas como indícios que apontam nessa direção.

Referências

- ARAÚJO, H. V. 2013. “Simulação e análise do desempenho termodinâmico de sistemas de refrigeração por absorção com diferentes configurações.” Dissertação de mestrado, *Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, Universidade Estadual de Campinas*.
- ARAÚJO, H. V. e D’ANGELO, J. V. H. 2014a. “Estudo teórico do desempenho operacional de um sistema de refrigeração por absorção usando $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ e $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiBr}+\text{LiNO}_3)$.” In *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Florianópolis: Blucher Proceedings.
- ARAÚJO, H. V. e D’ANGELO, J. V. H. 2014b. “Thermodynamic Analysis of Single- and Double-Effect Absorption Refrigeration Systems for Cooling Ethanol Fermentation Process.” *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration* 22(4): 1450020-1–1450020-15.
- ARIYADI, H. M. 2016. “Thermodynamic Study on Absorption Refrigeration Systems Using Ammonia/Ionic Liquid Working Pairs.” Tese de doutorado, *Department of Mechanical Engineering, Rovira i Virgili University*.
- ARUN, M. B.; MAIYA, M. P. e MURTHY, S. S. 2000. “Equilibrium Low Pressure Generator Temperatures for Double-Effect Series Flow Absorption Refrigeration Systems.” *Applied Thermal Engineering* 20(3): 227–242.

- ASHRAE. 1989. *ASHRAE Handbook-Fundamentals*. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc.
- BAKHTIARI, B.; FRADETTE, L.; LEGROS, R. e PARIS, J. “A model for analysis and design of H₂O–LiBr absorption heat pumps.” *Energy Conversion and Management* 52(1): 1439–1448.
- BRAUN, J. E.; KLEIN, S. A. e MITCHELL, J. W. 1989. “Effectiveness Model for Cooling Towers and Cooling Coils.” *ASHRAE Transactions* 95(2).
- CHUA, H. T.; TOH, H. K.; MALEK, A.; NG, K. C. e SRINIVASAN, K. 2000. “Improved Thermodynamic Property Fields of LiBr–H₂O Solution.” *International Journal of Refrigeration* 23(6): 412–429.
- COLONNA, P. e GABRIELLI, S. 2003. “Industrial Trigeneration Using Ammonia–Water Absorption Refrigeration Systems (AAR).” *Applied Thermal Engineering* 23(4): 381–396.
- DIGUILIO, R. M.; LEE, R. J.; JETER, S. M. e TEJA, A. S. 1990. “Properties of Lithium Bromide-Water Solutions at High Temperatures and Concentrations – I Thermal Conductivity.” *ASHRAE Transactions* 527: 702–708.
- DOBSON, M. K. e CHATO, J. C. 1998. “Condensation in Smooth Horizontal Tube.” *Journal of Heat Transfer* 120: 193–213.
- FARSHI, L. G.; MAHMOUDI, S. M. M. e ROSEN, M. A. 2011. “Analysis of Crystallization Risk in Double Effect Absorption Refrigeration Systems.” *Applied Thermal Engineering* 31(10): 1712–1717.
- FARSHI, L. G.; MAHMOUDI, S. M. M. e ROSEN, M. A. e YARI, M. 2012. “A Comparative Study of the Performance Characteristics of Double-Effect Absorption Refrigeration Systems.” *International Journal of Energy Research* 36(2): 182–192.
- FERNÁNDEZ-SEARA, J. e SIERES, J. 2006. “The Importance of the Ammonia Purification Process in Ammonia–water Absorption Systems.” *Energy Conversion and Management* 47(13–14): 1975–1987.
- FLORIDES, G. A.; KALOGIROU, S. A.; TASSOU, S. A. e WROBEL, L. C. 2003. “Design and Construction of a LiBr–water Absorption Machine.” *Energy Conversion and Management* 44(15): 2483–2508.
- FREIRE, M. G.; NEVES, C. M. S. S.; MARRUCHO, I. M.; COUTINHO, J. A. P. e FERNANDES, A. M. 2010. “Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium-Based Ionic Liquids”, *The Journal of Physical Chemistry A* 2, 3744–3749.
- GARDAS, R. L. e COUTINHO, J. A. P. 2008. “Extension of the Ye and Shreeve Group Contribution Method for Density Estimation of Ionic Liquids in a Wide Range of Temperatures and Pressures.” *Fluid Phase Equilibria* 263: 26–32.
- GE, R.; HARDACRE, C.; NANCARROW, P. e ROONEY, D. W. 2007. “Thermal Conductivities of Ionic Liquids over the Temperature Range from 293 K to 353 K.” *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(5): 1819–1823.
- GMEHLING, J.; KOLBE, B.; KLEIBER, M. e RAREY, J. 2012. *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. Wiley-VCH.
- GNIELINSKI, V. 1976. “New Equations for Heat and Mass Transfer in Turbulent Pipe and Channel Flow.” *International Chemical Engineering Journal* 16: 359–368.

- GNIELINSKI, V. 1983. “2.5 Single-Phase Convective Heat Transfer.” In E. U. Schlunder (editor): *Heat Exchanger Design Handbook*. Hemisphere Publications.
- GONG, S. e BOULAMA, K. G. 2014. “Parametric study of an absorption refrigeration machine using advanced exergy analysis.” *Energy* 76: 453–467
- GREEN, D. W. e PERRY, R. H. 2007. *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*. 8ª ed. McGraw-Hill Education.
- HECTOR, T. e GMEHLING, J. 2014. “Present Status of the Modified UNIFAC Model for the Prediction of Phase Equilibria and Excess Enthalpies for Systems with Ionic Liquids.” *Fluid Phase Equilibria* 371: 82–92.
- HEROLD, K. E.; RADERMACHER, R. e KLEIN, S. A. 2016. *Absorption Chillers and Heat Pumps*. 2ª ed. CRC Press.
- HOLBREY, J. D.; REICHERT, W. M.; SWATLOSKI, R. P.; BROKER, G. A.; PITNER, W. R.; SEDDON, R. K. e ROGERS, R. D. 2002. “Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions”. *Green Chemistry* 4: 407–413.
- HYLAND, R. W. e WEXLER, A. 1983. “Formulations for the Thermodynamic Properties of the Saturated Phases of H₂O from 173.15 K to 473.15 K.” *ASHRAE Transactions* 89(2): 500–520.
- IIR. 2015. *The Role of Refrigeration in the Global Economy*. International Institute of Refrigeration.
- ILTHERMO. 2017. “Ionic Liquids Database.” *National Institute of Standards and Technology*. <<http://ilthermo.boulder.nist.gov/>> (Acesso em 20 abril 2017).
- INCROPERA, F. P. e DEWITT, D. P. 2003. *Transferência de Calor e Massa*. 5ª ed. LTC.
- KAITA, Y. 2001. “Thermodynamic Properties of Lithium Bromide–water Solutions at High Temperatures.” *International Journal of Refrigeration* 24(5): 374–390.
- KAKAÇ, S. e LIU, H. 1998. *Heat Exchangers: Selection, Rating, and Thermal Design*. 1ª ed. CRC Press.
- KARAMANGIL, M. I.; COSKUN, S.; KAYNAKLI, O. e YAMANKARADENIZ, N. 2010. “A Simulation Study of Performance Evaluation of Single-Stage Absorption Refrigeration System Using Conventional Working Fluids and Alternatives.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14(7): 1969–1978.
- KIEFER, J.; NAMBOODIRI, M.; KAZEMI, M. M. e MATERNY, A. 2015. “Time-resolved femtosecond CARS of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate.” *Journal of Raman Spectroscopy* 46: 722–726.
- KIM, D. S. e INFANTE-FERREIRA, C. 2006. “A Gibbs Energy Equation for LiBr Aqueous Solutions.” *International Journal of Refrigeration* 29(1): 36–46.
- KIM, D. S. e INFANTE-FERREIRA, C. 2008. “Solar Refrigeration Options – a State-of-the-Art Review.” *International Journal of Refrigeration* 31(1): 3–15.
- KIM, S. S. 2014. “An Absorption Refrigeration System Using Ionic Liquid and Hydrofluorocarbon Working Fluids.” Tese de doutorado, *School of Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology*.

- KIM, Y. J.; KIM, S.; JOSHI, Y. K.; FEDOROV, A. G. e KOHL, P. A. 2012. “Thermodynamic Analysis of an Absorption Refrigeration System with Ionic-Liquid/Refrigerant Mixture as a Working Fluid.” *Energy* 44(1): 1005–1116.
- KIM, Y. J. e GONZALEZ, M. 2014. “Exergy Analysis of an Ionic-Liquid Absorption Refrigeration System Utilizing Waste-Heat from Datacenters.” *International Journal of Refrigeration* 48: 26–37.
- KLEIN, S. e NELLIS, G. 2012a. *Thermodynamics*. Cambridge University Press.
- KLEIN, S. e NELLIS, G. 2012b. *Mastering EES*. F-Chart Software.
- KOZLOV, D. N.; KIEFER, J.; SEEGER, T.; FRÖBA, A. P. e LEIPERTZ, A. 2011. “Determination of Physicochemical Parameters of Ionic Liquids and Their Mixtures with Solvents Using Laser-Induced Gratings.” *The Journal of Physical Chemistry B* 115(26): 8528–8533.
- KLOPPERS, J. C. e KRÖGER, D. G. 2005. “Refinement of the Transfer Characteristic Correlation of Wet-Cooling Tower Fills.” *Heat Transfer Engineering* 26(4): 37–41.
- KOOIJMAN, H. A. e TAYLOR, R. 2006. *The ChemSep Book*. 2^a ed.
- LEE, R. J.; DIGUILIO, R. M.; JETER, S. M. e TEJA, A. S. 1990. “Properties of Lithium Bromide-Water Solutions at High Temperatures and Concentrations – II Density and Viscosity.” *ASHRAE Transactions* 527: 709–714.
- LEINER, W. e GORENFLO, D. 1992. “Methods of Predicting the Boiling Curve and a New Equation Based on Thermodynamic Similarity.” In V. Dhir and A. E. Bergles: *Pool and External Flow Boiling*. ASME.
- LEMMON, E. W.; JACOBSEN, R. T.; PENONCELLO, S. G. e FRIEND, D. G. 2000. “Thermodynamic Properties of Air and Mixtures of Nitrogen, Argon, and Oxygen From 60 to 2000 K at Pressures to 2000 MPa.” *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 29(3): 331–385.
- LIAO, X. 2004. “The Development of an Air-Cooled Absorption Chiller Concept and Its Integration in CHP Systems.” Tese de doutorado, *Department of Mechanical Engineering, University of Maryland*.
- LIAO, X. e RADERMACHER, R. 2007. “Absorption Chiller Crystallization Control Strategies for Integrated Cooling Heating and Power Systems.” *International Journal of Refrigeration* 30(5): 904–911.
- LORENZ, J. J. e YUNG, D. 1979. “A Note on Combined Boiling and Evaporation of Liquid Films on Horizontal Tubes.” *Journal of Heat Transfer* 101: 178–180.
- MARTO, P. J. 1998. “Condensation.” In W. M. Rohsenow; J. P. Harnett e Y. I. Cho: *Handbook of Heat Transfer*. McGraw-Hill
- MCNEELY, L. A. 1979. “Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Lithium Bromide.” *ASHRAE Transactions* 85: 413–434.
- MILLS, A. F. 1999. “Cooling Towers.” In F. Keith (editor): *Heat and Mass Transfer*. CRC Press.
- MISRA, R. D.; SAHOO, P. K. e GUPTA, A. 2005. “Thermoeconomic Optimization of a LiBr/H₂O Absorption Chiller Using Structural Method.” *Journal of Energy Resources Technology* 127(2): 119–124.

- MORENO, D.; FERRO, V. R.; DE RIVA, J.; SANTIAGO, R.; MOYA, C.; LARRIBA, M. e PALOMAR, J. 2018. "Absorption refrigeration cycles based on ionic liquids: Refrigerant/absorbent selection by thermodynamic and process analysis." *Applied Energy* (213): 179–194.
- MOROSUK, T. e TSATSARONIS, G. 2008. "A new approach to the exergy analysis of absorption refrigeration machines." *Energy* 33(6): 890–907.
- NEVES, C. M. S. S.; KURNIA, K. A.; COUTINHO, J. A. P.; MARRUCHO, I. M.; LOPES, J. N. C.; FREIRE, M. G. e REBELO, L. P. N. 2013. "Systematic Study of the Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Cyano-Functionalized Anions." *The Journal of Physical Chemistry B* 117(35): 10271–10283.
- BERECHE, R. P.; GONZALES, R. e NEBRA, S. A. 2010. "Exergy Calculation of Lithium Bromide–Water Solution and Its Application in the Exergetic Evaluation of Absorption Refrigeration Systems LiBr–H₂O." *International Journal of Energy Research* 36(2): 166–181.
- PÁTEK, J. e KLOMFAR, J. 2006a. "Solid–liquid Phase Equilibrium in the Systems of LiBr–H₂O and LiCl–H₂O." *Fluid Phase Equilibria* 250(1–2): 138–149.
- PÁTEK, J. e KLOMFAR, J. 2006b. "A Computationally Effective Formulation of the Thermodynamic Properties of LiBr–H₂O Solutions from 273 to 500 K over Full Composition Range." *International Journal of Refrigeration* 29(4): 566–578.
- PATNAIK, V.; PEREZ-BLANCO, H. e BRYAN, W. A.. 1993. "A Simple Analytical Model for the Design of Vertical Tube Absorbers." *ASHRAE Transactions* 99: 69–80.
- PREIBINGER, M., PÖLLINGER, S. e BRÜGGEMANN, D. 2013. "Ionic liquid based absorption chillers for usage of low grade waste heat in industry". *International Journal of Energy Research*, 37(11): 1382–1388.
- PRESS, W. H.; TEUKOISKY, S. A.; VETTERLING, W. T. e FLANNERY, B. P. 2007. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*. 3^a ed. Cambridge University Press.
- RAO, R. V. e PATEL, V. K. 2011. "Optimization of Mechanical Draft Counter Flow Wet-Cooling Tower Using Artificial Bee Colony Algorithm." *Energy Conversion and Management* 52(7): 2611–2622.
- ROHSENOW, W.; HARTNETT, J. e CHO, Y. 1998. *Handbook of Heat Transfer*. 1^a ed. McGraw-Hill.
- ROMERO, R. J.; RIVERA, W., GRACIA, J. e BEST, R. 2001. "Theoretical comparison of performance of an absorption heat pump system for cooling and heating operating with an aqueous ternary hydroxide and water/lithium bromide." *Applied Thermal Engineering* 21(11): 1137–1147.
- RUBIO-CASTRO, E.; SERNA-GONZÁLEZ, M.; PONCE-ORTEGA, J. M. e MORALES-CABRERA, M. A. 2011. "Optimization of Mechanical Draft Counter Flow Wet-Cooling Towers Using a Rigorous Model." *Applied Thermal Engineering* 31(16): 3615–3628.
- RUBIO-MAYA, C.; PACHECO-IBARRA, J. J.; BELMAN-FLORES, J. M.; GALVÁN-GONZÁLEZ, S. R. e MENDOZA-COVARRUBIAS, C. 2012. "NLP Model of a

- LiBr–H₂O Absorption Refrigeration System for the Minimization of the Annual Operating Cost.” *Applied Thermal Engineering* 37: 10–18.
- SAUL, A. e WAGNER, W. 1987. “International Equations for the Saturation Properties of Ordinary Water Substance.” *Physical and Chemical Reference Data* 16(4): 893–901.
- SCHAEFER, G. W. 2010. “Switchable Solvents: A Combination of Reaction & Separations.” *The Tower, Georgia Institute of Technology*: 71–77.
- SCHMIDT, H.; STEPHANA, M.; SAFAROV, J.; KUL, I.; NOCKE, J.; ABDULAGATOV, I. M. e HASSEL, E. 2012. “Experimental study of the density and viscosity of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate.” *The Journal of Chemical Thermodynamics* 47: 68–75.
- SERNA-GONZÁLEZ, M.; PONCE-ORTEGA, J. M. e JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, A. 2010. “MINLP Optimization of Mechanical Draft Counter Flow Wet-Cooling Towers.” *Chemical Engineering and Design* 88: 614–625.
- SOMERS, C.; MORTAZAVI, A.; HWANG, Y.; RADERMACHER, R.; RODGERS, P. e AL-HASHIMI, S. 2011. “Modeling Water/Lithium Bromide Absorption Chillers in ASPEN Plus.” *Applied Energy* 88(11): 4197–4205.
- SOUČKOVÁ, M.; KLOMFAR, J. e PÁTEK, J. "Surface tension of 1-alkyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with trifluoromethanesulfonate and tetrafluoroborate anion." 2011. *Fluid Phase Equilibria* 303(2): 184-190.
- SWATLOSKI, R. P.; SPEAR, S. K.; HOLBREY, J. D. e ROGERS, R. D. 2002. “Dissolution of Cellose with Ionic Liquids.” *Journal of American Chemical Society* 124: 4974–4975.
- THEKDI, A. C. e NIMBALKAR, S. U. 2014. “Industrial Waste Heat Recovery: Potential Applications, Available Technologies and Crosscutting R&D Opportunities.” *Oak Ridge National Laboratory*.
- TOWLER, G. e SINNOTT, R. K. 2012. *Chemical Engineering Design*. 2^a ed. Butterworth-Heinemann.
- VALDERRAMA, J. O.; TORO, A. e ROJAS, R. E. 2011. “Prediction of the Heat Capacity of Ionic Liquids Using the Mass Connectivity Index and a Group Contribution Method.” *The Journal of Chemical Thermodynamics* 43: 1068–1073.
- VALKENBURG, M. E. V.; VAUGHN, R. L.; WILLIAMS, M. e WILKES, J. S. “Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids.” *Thermochimica Acta* 425(1–2): 181–188.
- VISWANATH, D. S. GHOSH, T. K.; PRASAD, D. H. L.; DUTT, N. V. K. e RANI, K. Y. 2007. *Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data*. Springer.
- WAGNER, W. e PRUSS, A. 1993. “International Equations for the Saturation Properties of Ordinary Water Substance. Revised According to the International Temperature Scale of 1990.” *Physical and Chemical Reference Data* 22(3): 783–787.
- WANG, K.; ABDELAZIZ, O.; KISARI, P. e VENYARD, E. A. 2011. “State-of-the-art Review on Crystallization Control Technologies for Water/LiBr Absorption Heat Pumps.” *International Journal of Refrigeration* 34(6): 1325–1337.

- WASSERSCHIED, P. e KEIM, W. 2000. “Ionic Liquids - New ‘Solutions’ for Transition Metal Catalysis.” *Angewandte Chemie e Angewandte Chemie International Edition* 39: 3772–3789.
- WEIDLICH, U e GMEHLING, J. 1987. “A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞ .” *Industrial & Engineering Chemical Research* 26(7): 1372–1381.
- WILKES, J. S. 2004. “Properties of Ionic Liquid Solvents for Catalysis.” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 214: 11–17.
- TOULOUKIAN, Y. S.; POWELL, R. W.; HO, C. Y. e KLEMENS, P. G. 1970. *Thermal Expansion: Metallic Elements and Alloys*. IFI/Plenum.
- YAN, F.; XIA, S.; WANG, Q. e MA, P. 2012. “Predicting the Decomposition Temperature of Ionic Liquids by the Quantitative Structure – Property Relationship Method Using a New Topological Index.” *Journal of Chemical and Engineering Data* 57(3): 805–810.
- YOKOZEKI, A. e SHIFLETT, M. B. 2010. “Water Solubility in Ionic Liquids and Application to Absorption Cycles.” *Industrial & Engineering Chemical Research* 49: 9496–9503.
- YUAN, Z. e HEROLD, K. E. 2005. “Thermodynamic Properties of Aqueous Lithium Bromide Using a Multiproperty Free Energy.” *HVAC&R Research* 11(3): 337–341.
- ZHENG, D.; DONG, L.; HUANG, W.; WU, X. e NIE, N. 2014. “A Review of Imidazolium Ionic Liquids Research and Development towards Working Pair of Absorption Cycle.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 37: 47–68.
- ZHU, Z.; RI, Y.; LI, M.; JIA, H.; WANG, Y. e YINGLONG, W. W. 2016. “Extractive Distillation for Ethanol Dehydration Using Imidazolium-Based Ionic Liquids as Solvents.” *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* 109: 190–198.
- ZUO, G.; ZHAO, Z.; YAN, S. e ZHANG, X. 2010. “Thermodynamic Properties of a New Working Pair: 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfate and Water.” *Chemical Engineering Journal* 156: 613–617.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No presente trabalho, ferramentas providas pela Termodinâmica foram aplicadas para avaliar diferentes sistemas de refrigeração, a saber, ciclos de liquefação do gás natural (cascata e *APCI C3MR*, que são sistemas formados por ciclos convencionais de compressão mecânica acoplados) e ciclos de refrigeração por absorção. Em especial, recorreu-se amplamente à análise exérgica, a qual se fundamenta na Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica. Adicionalmente, as análises de sensibilidade foram os meios usados para estabelecer relações de causa e consequência entre variáveis de interesse.

A análise do caso base do ciclo cascata comprovou que as destruições de exergia mais pronunciadas estavam concentradas no subciclo superior, a propano (R290) puro. Dessa maneira, as seguintes oportunidades de melhoria do desempenho foram exploradas no subciclo superior: uso de misturas refrigerantes binárias e uso de configurações alternativas de ciclo. Uma redução de 42,5 % da potência requerida original ($4,657 \cdot 10^7$ kJ/h \rightarrow $2,675 \cdot 10^7$ kJ/h) foi obtida por meio do emprego da configuração com compressão em dois estágios por injeção de vapor via tanque *flash* à P_{int} de 367,8 kPa e com a mistura R290/R600a equimolar (pressão e composição determinadas por análise de sensibilidade). Ao aplicar o método *Pattern Search* para minimizar a potência requerida em função da composição da mistura e da pressão intermediária (R290/R600a a 36,51/63,49 % molar e P_{int} de 311,9 kPa), a redução mencionada foi acrescida de 3,9 % ($4,657 \cdot 10^7$ kJ/h \rightarrow $2,493 \cdot 10^7$ kJ/h).

No caso base do ciclo *APCI C3MR*, observou-se que as destruições de exergia mais altas estavam localizadas no subciclo a refrigerante misto; contudo, irreversibilidades de magnitudes também relevantes foram computadas para o subciclo de pré-resfriamento. Sendo assim, as duas principais oportunidades de melhoria avaliadas foram as seguintes: substituição completa do subciclo de pré-resfriamento por um ciclo de absorção com $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ e otimização da composição do refrigerante misto. Na primeira, a potência de compressão por unidade de vazão de GNL gerada foi reduzida de 1681 kJ/kg_{GNL} para 1613 e 1573 kJ/kg_{GNL} em dois casos considerados. Na segunda oportunidade, por aplicação do Algoritmo Genético, conseguiu-se reduzir a potência de compressão específica de 1655 kJ/kg_{GNL} até 1203 e 1122 kJ/kg_{GNL} a valores de 5,0 e 10,0 °C do ΔT_{min} nos trocadores multicorrentes, respectivamente. Embora ambas as oportunidades de melhoria, por razões particulares, tenham resultado em

reduções da eficiência exergética global do processo, tais reduções foram plenamente compensadas pela diminuição da demanda de potência de compressão.

Visando evitar inconvenientes comuns em ciclos de absorção com $H_2O/LiBr$, tais como a cristalização e a corrosão ao longo de vida útil da máquina, dois líquidos iônicos – o $[EMIM][EtSO_4]$ e o $[EMIM][BF_4]$ – foram estudados como absorventes alternativos da água nos ciclos de refrigeração por absorção de simples efeito e duplo efeito com fluxo em série. Das perspectivas de todos os critérios de avaliação, a mistura $H_2O/[EMIM][BF_4]$ foi considerada desinteressante. Por outro lado, embora a mistura $H_2O/[EMIM][EtSO_4]$ também entregue desempenhos mais baixos, ela se mostrou mais competitiva frente à clássica $H_2O/LiBr$, especialmente a temperaturas mais baixas no condensador & absorvedor e mais altas no evaporador, com a vantagem de ausência de risco de cristalização do absorvente. Nesse sentido, em casos de máximos dos desempenhos exergéticos, as diferenças entre as eficiências exergéticas providas pelas misturas $H_2O/[EMIM][EtSO_4]$ e $H_2O/LiBr$ foram de até 9,9 % e 17,4 % nos sistemas de simples efeito e duplo efeito com fluxo em série, respectivamente.

8.1 Contribuições?

Acredita-se que o presente trabalho provê algumas contribuições de maior ou menor grau de originalidade. Nesse sentido, destacam-se as seguintes:

- Extensas análises termodinâmicas do ciclo de liquefação em cascata, com identificação de oportunidades de melhoria, comparações com resultados de trabalhos prévios e investigação de opções como o uso de misturas refrigerantes binárias e configurações alternativas de ciclo no subciclo superior (por análises de sensibilidade e método de otimização);
- Análises termodinâmicas do ciclo de liquefação *APCI C3MR*, emprego de duas metodologias distintas para o cálculo da exergia específica e análise de seus impactos sobre as métricas de desempenho, comparações com o ciclo cascata e investigação de oportunidades como a substituição do subciclo de pré-resfriamento por um ciclo de absorção com NH_3/H_2O e a otimização da mistura refrigerante quaternária do subciclo a refrigerante misto;
- Avaliação dos líquidos iônicos $[EMIM][EtSO_4]$ e $[EMIM][BF_4]$, ambos ainda pouquíssimo explorados para a finalidade em questão, como absorventes da H_2O em ciclos de refrigeração por absorção de simples e duplo efeito ligados a torres de

resfriamento, com dimensionamento preliminar dos equipamentos que efetuam trocas de calor.

8.2 Sugestões para trabalhos futuros

Algumas sugestões para trabalhos futuros são elencadas a seguir. De fato, a maioria delas já foi ou vem sendo desenvolvida, porém ainda assim vale recomendá-las.

- Realizar as análises exergoeconômica e exergoambiental a partir dos resultados disponibilizados da análise exérgica pela metodologia *SPECO*, juntando-os aos das análises econômica e de ciclo de vida não obtidos aqui, mas que também são necessários;
- Realizar a análise exérgica avançada, visando repartir as destruições de exergia por equipamento nas parcelas evitável, inevitável, endógena, exógena e suas combinações, porém exercendo um criticismo rigoroso sobre seus resultados;
- Profissionalizar as sub-rotinas desenvolvidas em Microsoft Excel e VBA para os cálculos relacionados à exergia, objetivando produzir uma ferramenta similar à construída por Querol *et al.* (2011) ou por Abdollahi-Demneh *et al.* (2011);
- Realizar uma análise termodinâmica envolvendo, simultaneamente, os processos de preparação, liquefação, transporte e regaseificação do gás natural, incluindo o aproveitamento da exergia fria (*cold exergy*) do GNL durante a regaseificação;
- Nas plantas de GNL, especialmente nos trocadores de múltiplas correntes, investigar o dilema entre a redução da diferença de temperatura e o conseqüente aumento da queda de pressão, visando compreender os efeitos sobre a geração de entropia;
- Avaliar novas misturas refrigerantes de baixo impacto ambiental, tais como aquelas contendo hidrofluorolefinas e dióxido de carbono (JUNTARACHAT *et al.*, 2014);
- Estimar os parâmetros do modelo *UNIFAC* modificado (*Dortmund*) para misturas de água e líquidos iônicos imidazólicos contendo ânions que não o EtSO_4^- e o BF_4^- , a partir dos dados experimentais apropriados;
- Explorar a simulação molecular como ferramenta para a avaliação computacional de ciclos de absorção operando com misturas de trabalho contendo líquidos iônicos (BECKER *et al.*, 2018), incluindo aqueles formados por íons que ocorrem de maneira espontânea na natureza, denominados líquidos iônicos “naturais”;
- Realizar um estudo termodinâmico do ciclo de Maxwell (LEE, 1999) – um tipo particular de ciclo de absorção que dispensa o emprego do condensador – a fim de buscar um par de trabalho que apresente equilíbrio líquido-líquido adequado e demais

características desejáveis. Nesse sentido, misturas binárias contendo líquidos iônicos podem ser boas candidatas.

- Condução de testes em uma planta experimental de ciclo de absorção (adquirida já pronta para o funcionamento ou construída), visando à investigação de pares de trabalho contendo líquidos iônicos e outros absorventes alternativos da água.

REFERÊNCIAS

- ABDOLLAHI-DEMNEH, F.; MOOSAVIAN, M. A.; OMIDKHAH, M. R. e BAHMANYAR, H. 2011. "Calculating exergy in flowsheeting simulators: A HYSYS implementation." *Energy* 36: 5420–5327.
- BECKER, T. M.; WANG, M.; KABRA, A.; JAMALI, S. H.; RAMDIN, M.; DUBBELDAM, D.; INFANTE-FERREIRA, C. e VLUGT, T. J. H. 2018. "Absorption Refrigeration Cycles with Ammonia–Ionic Liquid Working Pairs Studied by Molecular Simulation." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57(15): 5442–5452.
- BEJAN, A.; TSATSARONIS, G. e MORAN, M. 1996. *Thermal Design and Optimization*. John Wiley & Sons.
- JUNTARACHAT, N.; VALTZ, A.; COQUELET, C.; PRIVAT, R. e JAUBERT, J-N. 2014. "Experimental measurements and correlation of vapor–liquid equilibrium and critical data for the CO₂ + R1234yf and CO₂ + R1234ze(E) binary mixtures." *International Journal of Refrigeration* 47: 141–152.
- LEE, L. 1999. "Refrigeration with electrolytic and immiscible liquid–liquid systems." *Fluid Phase Equilibria* (158–160): 401–409.
- QUEROL, E.; GONZALEZ-REGUERAL, B.; RAMOS, A. e PEREZ-BENEDITO, J. L. 2011. "Novel application for exergy and thermoeconomic analysis of processes simulated with Aspen Plus®". *Energy* 36: 864–974.
- SZARGUT, J.; SAMA, D. 1995. "Practical rules of the reduction of energy losses caused by thermodynamic imperfection of thermal processes." In *Proceedings of the 2nd International Thermal Congress*. Agadir: ITEL95, 782–785.
- TSATSARONIS, G. 1999. "Strengths and Limitations of Exergy Analysis." In C. A. Frangopoulos (editor): *Exergy, Energy System Analysis and Optimization – Volume II: Thermoeconomic Analysis Modeling, Simulation and Optimization in Energy Systems*. Encyclopedia of Life Support Systems.
- TSATSARONIS, G. 2008. "Recent developments in exergy analysis and exergoeconomics." *International Journal of Exergy* 5 (5–6): 489–499.
- TSATSARONIS, G. e CZIESLA, F. 1999. "Exergy and Thermodynamic Analysis." In C. A. Frangopoulos (editor): *Exergy, Energy System Analysis and Optimization – Volume II: Thermoeconomic Analysis Modeling, Simulation and Optimization in Energy Systems*. Encyclopedia of Life Support Systems.

ANEXO A

MODELO *UNIFAC* MODIFICADO: EQUAÇÃO DA ENTALPIA EM EXCESSO E PARÂMETROS DOS GRUPOS

Para o modelo *UNIFAC* modificado (*UNIFAC-Dortmund*), a equação da entalpia em excesso, extraída de Weidlich e Gmehling (1987), é apresentada na Eq. (A.1). A expressão analítica da derivada de $\ln\Gamma_k$ em relação à temperatura pode ser deduzida a partir da Eq. (7.46) (pág. 284), o que resulta nas Eqs. (A.2), também extraída de Weidlich e Gmehling (1987). Uma expressão com formato similar pode ser obtida para $T \left(\frac{\partial \ln \Gamma_k^{(i)}}{\partial T} \right)_{P,x}$.

$$h^{exc} = -RT \sum_i \sum_k x_i v_k^{(i)} \left[T \left(\frac{\partial \ln \Gamma_k}{\partial T} \right)_{P,x} - T \left(\frac{\partial \ln \Gamma_k^{(i)}}{\partial T} \right)_{P,x} \right] \quad (\text{A.1})$$

$$T \left(\frac{\partial \ln \Gamma_k}{\partial T} \right)_{P,x} = Q_k \sum_m \theta_m \left[\frac{(b_{mk} + \ln \psi_{mk} + 2c_{mk}T)\psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \psi_{nk}} + \frac{\psi_{km} \sum_n \theta_n \psi_{nm} [b_{km} - b_{nm} + \ln(\psi_{km}/\psi_{nm}) +]}{(\sum_n \theta_n \psi_{nm})^2 [(c_{km} - c_{nm})2T]} \right] \quad (\text{A.2})$$

Os parâmetros dos grupos, necessários para prever as propriedades termodinâmicas pelo modelo *UNIFAC* modificado, são fornecidos nas Tabelas A.1 e A.2.

Tabela A.1: Volumes de van der Waals (R) e áreas superficiais (Q) dos grupos.

Grupo	Parâmetro	
	R	Q
CH ₃	0,6325	1,0608
CH ₂	0,6325	0,7081
C ₃ H ₃ N ₂	1,8430	1,6997
SO ₄	0,9903	3,5249
BF ₄	3,9628	0,6214
H ₂ O	1,7334	2,4561

Fonte: Hector e Gmehling (2014).

Tabela A.2: Parâmetros de interação entre os grupos.

Grupo 1	Grupo 2	a_{12} (K)	b_{12} (-)	c_{12} (K ⁻¹)
		a_{21} (K)	b_{21} (-)	c_{21} (K ⁻¹)
CH ₃	CH ₂	0,00	0,00	0,00
		0,00	0,00	0,00
	C ₃ H ₃ N ₂	70,38	0,24511	0,00
		77,78	0,83298	0,00
	SO ₄	1859,4	4,0631	0,00
		1131,3	-0,93175	0,00
BF ₄	360,80	2,0530	-0,016699	
	454,56	-1,4738	0,0010454	
H ₂ O	1391,3	-3,6156	0,001144	
	-17,523	0,8389	0,0009021	
CH ₂	C ₃ H ₃ N ₂	70,38	0,24511	0,00
		77,78	0,83298	0,00
	SO ₄	1859,4	4,0631	0,00
		1131,3	-0,93175	0,00
	BF ₄	360,80	2,0530	-0,016699
		454,56	-1,4738	0,0010454
H ₂ O	1391,3	-3,6156	0,001144	
	-17,523	0,8389	0,0009021	
C ₃ H ₃ N ₂	SO ₄	-113,01	-1,4838	0,00
		-35,932	-1,5214	0,00
	BF ₄	-107,37	-3,9086	0,0005537
		1094,9	-4,1098	0,0000263
	H ₂ O	151,31	-3,0090	0,0019814
		659,21	-0,59252	0,045160
SO ₄	H ₂ O	-371,20	0,99046	-0,0008070
		206,26	-2,5726	0,0032526
BF ₄	H ₂ O	-399,19	0,16195	-0,0067585
		2707,2	-2,5112	-0,0022558

Fonte: Hector e Gmehling (2014).

ANEXO B

TROCADORES DE CALOR: DEFINIÇÕES DA ΔT_{ML} , DIÂMETROS E COMPRImentos SELECIONADOS PARA OS TUBOS

As definições das diferenças de temperatura médias logarítmicas (ΔT_{ML}), usadas na equação de projeto (Eq. [7.59], pág. 286) para determinar as áreas preliminares dos trocadores de calor que compõem o sistema de refrigeração por absorção de simples efeito, são apresentadas na Eqs. (B.1) a (B.5). A fonte da qual essas definições foram extraídas é Herold *et al.* (2016).

$$\Delta T_{ML, Ger} = \frac{(T_{18} - T_{15}) - (T_{19} - T_{14})}{\ln \left[\frac{(T_{18} - T_{15})}{(T_{19} - T_{14})} \right]} \quad \underline{\text{Gerador}} \quad (\text{B.1})$$

$$\Delta T_{ML, Cond} = \frac{(T_1 - T_{21}) - (T_1 - T_{20})}{\ln \left[\frac{(T_1 - T_{21})}{(T_1 - T_{20})} \right]} \quad \underline{\text{Condensador}} \quad (\text{B.2})$$

$$\Delta T_{ML, Evap} = \frac{(T_{22} - T_3) - (T_{23} - T_3)}{\ln \left[\frac{(T_{22} - T_3)}{(T_{23} - T_3)} \right]} \quad \underline{\text{Evaporador}} \quad (\text{B.3})$$

$$\Delta T_{ML, Abs} = \frac{(T_{17} - T_{25}) - (T_4 - T_{24})}{\ln \left[\frac{(T_{17} - T_{25})}{(T_4 - T_{24})} \right]} \quad \underline{\text{Absorvedor}} \quad (\text{B.4})$$

$$\Delta T_{ML, TC} = \frac{(T_{15} - T_6) - (T_{16} - T_{15})}{\ln \left[\frac{(T_{15} - T_6)}{(T_{16} - T_{15})} \right]} \quad \underline{\text{Trocador TC}} \quad (\text{B.5})$$

Para o sistema de refrigeração por absorção de duplo efeito, as definições das diferenças de temperatura médias logarítmicas, também extraídas de Herold *et al.* (2016), são fornecidas na Eqs. (B.6) a (B.12)

$$\Delta T_{ML, Ger1} = \frac{(T_{18} - T_8) - (T_{19} - T_{11})}{\ln \left[\frac{(T_{18} - T_8)}{(T_{19} - T_{11})} \right]} \quad \underline{\text{Gerador Ger1}} \quad (\text{B.6})$$

$$\Delta T_{ML, Ger2} = \frac{(T_{11} - T_{15}) - (T_{12} - T_{14})}{\ln \left[\frac{(T_{11} - T_{15})}{(T_{12} - T_{14})} \right]} \quad \underline{\text{Gerador Ger2}} \quad (\text{B.7})$$

$$\Delta T_{ML,Cond} = \frac{(T_1 - T_{21}) - (T_1 - T_{20})}{\ln \left[\frac{(T_1 - T_{21})}{(T_1 - T_{20})} \right]} \quad \text{Condensador} \quad (\text{B.8})$$

$$\Delta T_{ML,Evap} = \frac{(T_{22} - T_3) - (T_{23} - T_3)}{\ln \left[\frac{(T_{22} - T_3)}{(T_{23} - T_3)} \right]} \quad \text{Evaporador} \quad (\text{B.9})$$

$$\Delta T_{ML,Abs} = \frac{(T_{17} - T_{25}) - (T_4 - T_{24})}{\ln \left[\frac{(T_{17} - T_{25})}{(T_4 - T_{24})} \right]} \quad \text{Absorvedor} \quad (\text{B.10})$$

$$\Delta T_{ML,TC1} = \frac{(T_8 - T_7) - (T_9 - T_6)}{\ln \left[\frac{(T_8 - T_7)}{(T_9 - T_6)} \right]} \quad \text{Trocador TC1} \quad (\text{B.11})$$

$$\Delta T_{ML,TC2} = \frac{(T_{15} - T_6) - (T_{16} - T_5)}{\ln \left[\frac{(T_{15} - T_6)}{(T_{16} - T_5)} \right]} \quad \text{Trocador TC2} \quad (\text{B.12})$$

Os diâmetros e comprimentos adotados para os tubos dos trocadores de calor dos ciclos de refrigeração por absorção de simples efeito e duplo efeito são apresentados nas Tabelas B.1 e B.2.

Tabela B.1: Diâmetros e comprimentos selecionados para os tubos dos trocadores no ciclo de simples efeito.

<i>Ciclo simples efeito</i>					
Equipamento →	Casco e tubos				Tubo duplo*
	Ger ($L_{Ger} = 1,829$ m)	Cond	Evap	Abs	TC ($L_{TC} = 1,829$ m)
Tubo	D_{ext} (cm)	1,905		1,588	$D_{int,e} = 3,340$ cm
	D_{int} (cm)	1,224		1,166	$D_{int,i} = 2,431$ cm, $esp_i = 0,909$ cm

*Os subscritos *e* e *i* se referem aos tubos externo e interno, respectivamente, e *esp* é a espessura.

Tabela B.2: Diâmetros e comprimentos selecionados para os tubos dos trocadores no ciclo de duplo efeito.

		<i>Ciclo duplo efeito</i>						
Equipamento	→	Casco e tubos				Tubo duplo*		
		Ger1 ($L_{Ger1} = 1,829$ m)	Ger2 ($L_{Ger2} = 1,829$ m)	Cond	Evap	Abs	TC1 ($L_{TC1} = 1,829$)	TC2 ($L_{TC2} = 1,829$)
Tubo	D_{ext} (cm)	1,905			1,588		$D_{int,e} = 3,340$ cm	
	D_{int} (cm)	1,224			1,166		$D_{int,i} = 2,431$ cm, $esp_i = 0,909$ cm	

*Os subscritos e e i se referem aos tubos externo e interno, respectivamente, e esp é a espessura.

ANEXO C

TORRE DE RESFRIAMENTO: COEFICIENTES DAS CORRELAÇÕES PARA O CÁLCULO DO Me_{disp} E QUEDA DE PRESSÃO

A Tabela C.1 apresenta os coeficientes envolvidos na correlação para o cálculo do número de Merkel disponível (Me_{disp}) para cada tipo de escoamento ao longo do recheio da torre. A Tabela C.2, por sua vez, mostra os coeficientes que aparecem na correlação para o cálculo do coeficiente de perda por unidade de comprimento do recheio (K_{TR}).

Tabela C.1: Coeficientes da correlação do Me_{disp} (Eq. [7.65], pág. 290).

Coeficientes ↓	Escoamento ao longo do recheio		
	“ <i>Splash</i> ” (borrifo)	“ <i>Trickle</i> ” (gotejamento)	“ <i>Film</i> ” (filme)
c_1	0,249013	1,930306	1,019766
c_2	-0,464089	-0,568230	-0,432896
c_3	0,653578	0,641400	0,782744
c_4	0,000000	-0,352377	-0,292870
c_5	0,000000	-0,178670	0,000000

Fonte: Serna-González *et al.* (2010).

Tabela C.2: Coeficientes da correlação do K_{TR} (Eq. [7.67], pág. 290).

Coeficientes ↓	Escoamento ao longo do recheio		
	“ <i>Splash</i> ” (borrifo)	“ <i>Trickle</i> ” (gotejamento)	“ <i>Film</i> ” (filme)
d_1	3,179688	7,047319	3,897830
d_2	1,083916	0,812454	0,777271
d_3	-1,965418	-1,143846	-2,114727
d_4	0,639088	2,677231	15,327472
d_5	0,684936	0,294827	0,215975
d_6	0,642767	1,018498	0,079696

Fonte: Serna-González *et al.* (2010).

ANEXO D

TABELAS DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS SISTEMAS DE CICLO DE ABSORÇÃO & TORRE DE RESFRIAMENTO

Nas condições dos casos bases estipulados no Capítulo 7 (ver Tabela 7.8, pág. 293), as propriedades termodinâmicas e demais variáveis de interesse dos ciclos de absorção de simples efeito e duplo efeito são apresentadas nas Tabelas D.1 a D.6. Vale mencionar que as exergias específicas das correntes de H₂O + LiBr foram computadas por meio da metodologia de Bereche *et al.* (2007), a qual inclui as exergias químicas padrão dos componentes, embora elas não sejam necessárias devido à ausência de reação química. Ademais, as vazões tabeladas das correntes [26] e [27] são as vazões de ar seco.

As correntes [1] e [3], de saída do condensador e de saída do evaporador, são líquido saturado e vapor saturado. A corrente externa que cede energia motriz ao gerador é vapor inicialmente saturado, o qual evapora completamente de [18] para [19]. Ademais, as correntes de solução que deixam os geradores e o absorvedor – [4], [8] e [15] – se encontram na condição de saturação em suas respectivas temperaturas e pressões.

Tabela D.1: Ciclo de absorção de simples efeito com H₂O/LiBr & torre de resfriamento – caso base.

Substância	Corrente	\dot{m} (kg/s)	T (°C)	P (kPa)	X (-)	h (kJ/kg)	s [kJ/(kg · K)]	ex (kJ/kg)
Água pura	1		35,000	5,629		146,635	0,5051	0,590
	2	0,2109	9,000	1,148	0,0000	146,635	0,5219	-4,405
	3		9,000	1,148		2517,399	8,9244	-138,855
Solução H ₂ O + LiBr	4		35,000	1,148		78,787	0,2321	-172,905
	5	1,7465	35,002	5,629	0,5278	78,790	0,2321	-172,905
	6		60,289	5,629		131,949	0,3979	-169,170
	14		64,380	5,629		2620,466	8,5250	83,291
	15	1,5356	80,000	5,629	0,6004	194,373	0,4549	-149,458
	16		48,672	5,629		133,914	0,2757	-156,476
	17		48,672	1,148		133,914	0,2757	-156,476
Água pura	18	0,2719	90,000	$VSat$	0,0000	2659,557	7,4782	434,495
	19		90,000	$LSat$		377,043	1,1929	25,948
	20	23,2762	24,638	101,325	0,0000	103,408	0,3621	0,001
	21		30,000			125,823	0,4367	0,173
	22	11,9472	24,000	101,325	0,0000	100,739	0,3532	0,007
	23		14,000			58,888	0,2099	0,871
	24		24,638			103,408	0,3621	0,001
25	26,7215	30,000	101,325	0,0000	125,823	0,4367	0,173	
Ar & água	26	33,7508	25,000	101,325	–	50,335	5,7876	-54,704
	27		28,581		–	84,926	5,9051	-60,106
Água pura	28	0,4086	25,000	101,325	0,0000	104,920	0,3672	0,000
	29	49,9977	30,000	101,325	0,0000	125,823	0,4367	0,173
	30		24,638			103,408	0,3621	0,001

Tabela D.2: Ciclo de absorção de simples efeito com H₂O/[EMIM][BF₄] & torre de resfriamento – caso base.

Substância	Corrente	\dot{m} (kg/s)	T (°C)	P (kPa)	X (-)	h (kJ/kg)	s [kJ/(kg · K)]	ex (kJ/kg)
Água pura	1		35,000	5,629		146,578	0,5053	0,590
	2	0,2109	9,000	1,148	0,0000	146,578	0,5218	-4,342
	3		9,000	1,148		2517,377	8,9247	-138,857
Solução H ₂ O + [EMIM][BF ₄]	4		35,000	1,148		60,927	0,2380	-8,329
	5	21,4098	35,001	5,629	0,9745	60,931	0,2380	-8,326
	6		65,638	5,629		116,125	0,4087	-4,409
	14		70,084	5,629		2631,255	8,5571	84,663
	15	21,1989	80,000	5,629	0,9842	138,412	0,4641	1,380
	16		48,838	5,629		82,669	0,2989	-4,833
	17		48,838	1,148		82,669	0,2989	-4,833
Água pura	18	0,4394	90,000	$VSat$	0,0000	2659,537	7,4784	434,501
	19		90,000	$LSat$		376,989	1,1930	25,948
	20	25,1751	25,021	101,325	0,0000	104,950	0,3676	0,000
	21		30,000			125,765	0,4369	0,173
	22	11,9470	24,000	101,325	0,0000	100,681	0,3533	0,007
	23		14,000			58,829	0,2100	0,871
	24		25,021			101,325	0,0000	104,950
25	47,0329	30,000	101,325	0,0000	125,765	0,4369	0,173	
Ar & água	26	45,2251	25,000	101,325	–	40,781	0,1198	-54,704
	27		28,581		–	75,379	0,1994	-56,123
Água pura	28	0,5475	25,000	101,325	0,0000	104,862	0,3674	0,000
	29	72,2080	30,000	101,325	0,0000	125,765	0,4369	0,173
	30		25,021			104,950	0,3676	0,000

Tabela D.3: Ciclo de absorção de simples efeito com H₂O/[EMIM][EtSO₄] & torre de resfriamento – caso base.

Substância	Corrente	\dot{m} (kg/s)	T (°C)	P (kPa)	X (-)	h (kJ/kg)	s [kJ/(kg · K)]	ex (kJ/kg)
Água pura	1		35,000	5,629		146,578	0,5053	0,590
	2	0,2109	9,000	1,148	0,0000	146,578	0,5218	-4,342
	3		9,000	1,148		2517,377	8,9247	-138,857
Solução H ₂ O + [EMIM][EtSO ₄]	4		35,000	1,148		59,175	0,2849	-23,569
	5	6,4795	35,001	5,629	0,9323	59,180	0,2849	-23,566
	6		64,569	5,629		114,554	0,4564	-18,874
	14		66,200	5,629		2623,896	8,5355	83,703
	15	6,2686	80,000	5,629	0,9636	140,358	0,5037	-7,388
	16		48,715	5,629		83,122	0,3341	-14,325
	17		48,715	1,148		83,122	0,3341	-14,325
Água pura	18	0,3027	90,000	<i>VSat</i>	0,0000	2659,537	7,4784	434,501
	19		90,000	<i>LSat</i>		376,989	1,1930	25,948
	20	25,1019	25,021	101,325	0,0000	104,951	0,3677	0,000
	21		30,000			125,765	0,4369	0,173
	22	11,9470	24,000	101,325	0,0000	100,681	0,3533	0,007
	23		14,000			58,829	0,2100	0,871
	24	32,1203	25,021	101,325	0,0000	104,951	0,3677	0,000
25	30,000		125,765			0,4369	0,173	
Ar + água	26	35,8392	25,000	101,325	-	40,781	0,1198	-54,704
	27		28,581		-	75,379	0,1994	-56,123
Água pura	28	0,4339	25,000	101,325	0,0000	104,862	0,3674	0,000
	29	57,2222	30,000	101,325	0,0000	125,765	0,4369	0,173
	30		25,021			104,951	0,3677	0,000

Tabela D.4: Ciclo de absorção de duplo efeito com H₂O/LiBr & torre de resfriamento – caso base.

Substância	Corrente	\dot{m} (kg/s)	T (°C)	P (kPa)	X (-)	h (kJ/kg)	s [kJ/(kg · K)]	ex (kJ/kg)
Água pura	1		30,000	4,247		125,735	0,4368	0,076
	2	0,2091	9,000	1,148	0,0000	125,735	0,4478	-3,220
	3		9,000	1,148		2517,399	8,9244	-138,855
Solução H ₂ O + LiBr	4		30,000	1,148		61,994	0,2193	-174,865
	5	0,8582	30,032	76,308	0,4969	62,060	0,2195	-174,884
	6		54,272	76,308		114,743	0,3867	-172,032
	7		101,656	76,308		220,833	0,6892	-156,131
	8		140,000	76,308		307,525	0,7989	-129,407
	9	0,7432	80,389	76,308	0,5737	185,020	0,4788	-156,477
Água pura	10		80,389	4,247		185,020	0,4788	-156,477
	11		122,760	76,308		2724,555	7,6114	459,788
Água pura	12	0,1150	92,219	76,308	0,0000	386,379	1,2185	27,647
	13		30,000	4,247		386,379	1,2965	4,375
Solução H ₂ O + LiBr	14	0,0941	87,219	4,247	0,0000	2663,952	8,7796	50,878
	15		87,219	4,247		239,980	0,4572	-124,564
	16	0,6491	47,478	4,247	0,6569	170,330	0,2524	-133,173
	17		47,478	1,148		170,330	0,2524	-133,173
Água pura	18	0,1667	150,000	$VSat$	0,0000	2745,947	6,8371	712,019
	19		150,000	$LSat$		632,180	1,8418	87,607
	20	22,9643	22,202	101,325	0,0000	93,218	0,3278	0,055
	21		25,000	101,325		104,920	0,3672	0,000
	22	11,9472	24,000	101,325	0,0000	100,739	0,3532	0,007
	23		14,000	101,325		58,888	0,2099	0,871
	24	49,8734	22,202	101,325	0,0000	93,218	0,3278	0,055
Ar + água	25		25,000	101,325		104,920	0,3672	0,000
	26	49,1688	25,000	101,325	-	50,335	5,7876	-54,704
Água pura	27		25,036	101,325	-	68,525	5,8500	-58,051
	28	0,3504	25,000	101,325	0,0000	104,920	0,3672	0,000
	29	72,8377	25,000	101,325	0,0000	104,920	0,3672	0,000
	30		22,202	101,325		93,218	0,3278	0,055
	31	0,0000	102,219	101,325	0,0000	2680,195	7,3669	488,315
	32		92,219	101,325		386,397	1,2185	27,672

Tabela D.5: Ciclo de absorção de duplo efeito com H₂O/[EMIM][BF₄] & torre de resfriamento – caso base.

Substância	Corrente	\dot{m} (kg/s)	T (°C)	P (kPa)	X (-)	h (kJ/kg)	s [kJ/(kg · K)]	ex (kJ/kg)
Água pura	1		30,000	4,247		125,677	0,4369	0,076
	2	0,2091	9,000	1,148	0,0000	125,677	0,4478	-3,157
	3		9,000	1,148		2517,377	8,9247	-138,857
Solução H ₂ O + [EMIM][BF ₄]	4		30,000	1,148		46,013	0,1900	-9,158
	5	9,9071	30,011	50,521	0,9681	46,056	0,1901	-9,125
	6		59,963	50,521		92,759	0,3369	-6,648
	7		115,261	50,521		185,157	0,5933	8,157
	8		140,000	50,521		223,248	0,6817	19,669
	9	9,8403	84,955	50,521	0,9747	130,222	0,4403	-0,309
Água pura	10		84,955	4,247		130,222	0,4403	-0,309
	11		133,078	50,521		2747,184	7,8572	409,233
Água pura	12	0,0668	81,575	50,521	0,0000	341,574	1,0944	19,935
	13		30,000	4,247		341,574	1,1489	3,695
	14	0,1422	76,575	4,247	0,0000	2643,791	8,7231	47,652
Solução H ₂ O + [EMIM][BF ₄]	15		76,575	4,247		109,935	0,3693	1,024
	16	9,6981	44,343	4,247	0,9890	62,226	0,2262	-3,836
	17		44,343	1,148		62,226	0,2262	-3,836
Água pura	18		150,000	<i>VSat</i>	0,0000	2745,929	6,8374	712,029
	19	0,2583	150,000	<i>LSat</i>		632,130	1,8420	87,608
	20		22,402	101,325	0,0000	93,998	0,3308	0,048
	21	34,2929	25,000	101,325		104,862	0,3674	0,000
	22		24,000	101,325	0,0000	100,681	0,3533	0,007
	23	11,9470	14,000	101,325		58,829	0,2100	0,871
	24		22,402	101,325	0,0000	93,998	0,3308	0,048
Ar + água	25	62,0263	25,000	101,325		104,862	0,3674	0,000
	26		25,000	101,325	-	40,781	0,1198	-54,704
Água pura	27	60,9224	25,036	101,325	-	58,975	0,1598	-58,016
	28	0,4299	25,000	101,325	0,0000	104,862	0,3674	0,000
	29		25,000	101,325	0,0000	104,862	0,3674	0,000
	30	96,3192	22,402	101,325		93,998	0,3308	0,048
	31		91,575	101,325	0,0000	2662,489	7,4584	443,051
	32	0,0000	81,575	101,325		341,574	1,0944	19,935

Tabela D.6: Ciclo de absorção de duplo efeito com H₂O/[EMIM][EtSO₄] & torre de resfriamento – caso base.

Substância	Corrente	\dot{m} (kg/s)	T (°C)	P (kPa)	X (-)	h (kJ/kg)	s [kJ/(kg · K)]	ex (kJ/kg)
Água pura	1		30,000	4,247		125,677	0,4369	0,076
	2	0,2091	9,000	1,148	0,0000	125,677	0,4478	-3,157
	3		9,000	1,148		2517,377	8,9247	-138,857
Solução H ₂ O + [EMIM][EtSO ₄]	4		30,000	1,148		50,331	0,2712	-28,340
	5	2,9119	30,016	72,864	0,9084	50,410	0,2713	-28,281
	6		63,798	72,864		115,405	0,4745	-23,192
	7		113,830	72,864		215,155	0,7504	-4,768
	8		140,000	72,864		260,049	0,8368	14,076
	9	2,8078	87,188	72,864	0,9421	156,603	0,5691	-10,218
	10		87,188	4,247		156,603	0,5691	-10,218
Água pura	11		126,355	72,864		2731,987	7,6515	455,358
	12	0,1041	90,990	72,864	0,0000	381,156	1,2045	26,701
	13		30,000	4,247		381,156	1,2795	4,348
	14	0,1050	85,990	4,247	0,0000	2661,607	8,7734	50,480
Solução H ₂ O + [EMIM][EtSO ₄]	15		85,990	4,247		149,789	0,5127	-0,847
	16	2,7028	47,153	4,247	0,9787	79,767	0,3065	-9,591
	17		47,153	1,148		79,767	0,3065	-9,591
Água pura	18	0,1835	150,000	<i>VSat</i>	0,0000	2745,929	6,8374	712,029
	19		150,000	<i>LSat</i>		632,130	1,8420	87,608
	20	26,9591	22,402	101,325	0,0000	93,999	0,3308	0,048
	21		25,000	101,325		104,862	0,3674	0,000
	22	11,9470	24,000	101,325	0,0000	100,681	0,3533	0,007
	23		14,000	101,325		58,829	0,2100	0,871
	24	64,8011	22,402	101,325	0,0000	93,999	0,3308	0,048
	25		25,000	101,325		104,862	0,3674	0,000
Ar + água	26	51,2078	25,000	101,325	-	40,781	0,1198	-54,704
	27		25,036	101,325	-	58,975	0,1598	-58,016
Água pura	28	0,3649	25,000	101,325	0,0000	104,862	0,3674	0,000
	29	81,7602	25,000	101,325	0,0000	104,862	0,3674	0,000
	30		22,402	101,325		93,999	0,3308	0,048
	31	0,0000	100,990	101,325	0,0000	2677,140	7,3426	492,599
	32		90,990	101,325		381,156	1,2045	26,701