



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Química –
CAMPUS DIADEMA



GABRIELA AZEVEDO DE MORAIS
MATHEUS IVAN HUMMEL SILVA

Trabalho de Conclusão de Curso

ANÁLISE DO DESEMPENHO DO CICLO DE
REFRIGERAÇÃO POR ABSORÇÃO UTILIZANDO
ALCANOS

DIADEMA – SP

2018

GABRIELA AZEVEDO DE MORAIS
MATHEUS IVAN HUMMEL SILVA

**ANÁLISE DO DESEMPENHO DO CICLO DE
REFRIGERAÇÃO POR ABSORÇÃO UTILIZANDO ALCANOS**

Relatório da Unidade Curricular Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado como exigência parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, ao Departamento de Engenharia Química na Universidade Federal de São Paulo – *Campus* Diadema.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Luciana Yumi Akisawa
Silva

DIADEMA – SP
2018

GABRIELA AZEVEDO DE MORAIS
MATHEUS IVAN HUMMEL SILVA

**ANÁLISE DO DESEMPENHO DO CICLO DE
REFRIGERAÇÃO POR ABSORÇÃO UTILIZANDO ALCANOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como exigência parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, ao Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema.

Aprovado em: 28/11/2018

BANCA EXAMINADORA

Luciana Yumi Akisawa Silva

Prof^ª. Dr^ª. Luciana Yumi Akisawa Silva
Orientadora

Sania Maria de Lima

Prof^ª. Dr^ª. Sania Maria de Lima

Tiago Dias Martins

Prof. Dr. Tiago Dias Martins

Diadema (SP)
2018

Morais, Gabriela Azevedo de.

**ANÁLISE DO DESEMPENHO DO CICLO DE REFRIGERAÇÃO
POR ABSORÇÃO UTILIZANDO ALCANOS** / Gabriela Azevedo de
Morais, Matheus Ivan Hummel Silva. –

Diadema, 2018.

74 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) -
Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2018.

Orientadora: Prof.^a Dr^a Luciana Yumi Akisawa Silva

1. Chiller. 2. Absorção. 3. Refrigeração. I. Silva, Matheus Ivan Hummel.

Título.

CDD 661.814

AGRADECIMENTOS

Um trabalho muitas vezes não é fruto apenas do esforço diretamente aplicado, mas de forças indiretas, modestas, intangíveis e discretas, mas que quando somadas, exprimem a grandeza do que é atingido no final.

Gostaríamos de agradecer à orientadora Prof^a Dr^a Luciana Silva por aceitar o projeto inicialmente e, pacientemente, carregá-lo até o fim conosco, compartilhando conhecimentos, aprendendo e contribuindo.

Às nossas famílias, por serem fundação, base, inspiração e por oferecerem conforto, torcida e confiança

À Universidade Federal de São Paulo *Campus* Diadema, com seu corpo docente, colegas, funcionários e todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram, tornando o ambiente de aprendizado em um ambiente familiar, confortável.

Aos amigos, pelo suporte, parceria e, principalmente, pelas risadas, o calçado que amaciou nossa caminhada, deu brilho e vida.

Nosso resultado é esforço de todos vocês. O nosso mais sincero obrigado.

“Precisamos ensinar como a dúvida não deve ser temida, mas sim bem-vinda. Está bem dizer ‘eu não sei’ - Richard P. Feynman.

RESUMO

Máquinas de refrigeração por absorção são uma alternativa para ciclos de refrigeração por compressão de vapor e estão atraindo cada vez mais pesquisas, pois apresentam menor impacto ambiental, uma vez que não utilizam fluidos refrigerantes como os CFCs, que causam a destruição da camada de ozônio. Muitos fluidos refrigerantes naturais estão sendo investigados, porém os pares amônia/água e água/brometo de lítio ainda são os mais utilizados. Sabendo que esses pares clássicos de fluidos levam consigo algumas desvantagens, como corrosividade, pressões elevadas e toxicidade, este trabalho simulou um ciclo de refrigeração por absorção no simulador Aspen Plus com o par de fluidos refrigerante/absorvente: n-butano/n-octano, e analisou a influência da temperatura do gerador e da pressão do evaporador no desempenho deste ciclo. A simulação e validação do ciclo proposto foi executada para os fluidos amônia/água e n-butano/n-octano e os testes foram executados para n-butano/n-octano. Para o caso em que a pressão do evaporador é igual a 1,0 bar, a pressão do condensador igual a 4,8 bar e a temperatura do gerador igual a 420 K obteve-se um coeficiente de desempenho (COP) para a mistura proposta de 0,36, que estão de acordo com os resultados obtidos pela literatura. Observou-se que o COP para o ciclo estudado aumentou com a temperatura do gerador, no intervalo de temperatura de 408 - 426 K. Quanto a influência da pressão do evaporador, no intervalo de pressão estudado que foi de 1,0-1,1 bar, o COP diminuiu com o aumento da pressão. O ciclo de refrigeração com n-butano/n-octano apresentou COP menor do que o ciclo que utiliza amônia/água, porém ele apresenta, a vantagem de sua pressão de funcionamento ser menor do que a do ciclo com amônia/água, promovendo uma operação em pressão moderada, não exigindo alta tecnologia e tornando a construção e o processo da máquina mais simples. Isto gera redução de custos, além de impactar positivamente em segurança de processo, operação e meio ambiente, visto que a mistura n-butano/n-octano possui baixo impacto ambiental (ODP nulo e GWP baixo).

Palavras-chave: *Chiller*; Absorção; Refrigeração; Amônia/água; n-butano/n-octano

ABSTRACT

Absorption refrigeration machines constitute an alternative for vapor compression cycles and have been attracting several researches in recent years because they are ecological harmless, CFC free and they do not cause the ozone layer's depletion. Several researches are investigating alternative natural fluids, but the most used pairs of working fluids still are ammonia/water and water/lithium bromide. Regarding that, these two classical mixtures carry some disadvantages, such as corrosivity, high pressure, and toxicity, the present work proposes to simulate, using Aspen Plus[®], an absorption refrigeration cycle working with n-butane/n-octane, and analyze the influence of the generator temperature and evaporator pressure to the performance of the cycle. The simulation and validation of the proposed cycle configuration was successfully executed, and the tests were performed using n-butane/n-octane. For an evaporator pressure of 1.0 bar, condensation pressure of 4.8 bar, and generator temperature of 420 K, the cycle converged to a COP of 0.36, in accordance with the literature. The performance coefficient increased with the generator temperature, when varied within the range 408-426 K. In addition, varying the evaporator pressure in the range 1.0-1.1 bar, the performance decayed with the pressure increase. The refrigeration cycle using the pair n-butane/n-octane presented a lower COP when compared to the classical pair ammonia/water, however it presents some advantages, such as moderate working pressure, affecting process safety, costs in construction and maintenance, and benefits inherent to working mixture itself such as environmental impacts (zero ODP and low GWP).

Keywords: *Chiller*; Absorption; Refrigeration; Ammonia/water; n-butane/n-octane.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Capacidades elétricas cumulativas recém-instaladas devido a unidades de ar condicionado individuais	12
Figura 2: Equipamentos de transformação de vapor de baixa pressão a vapor de alta pressão em sistemas de refrigeração: compressão de vapor, ejeção e absorção.....	15
Figura 3: (a) Ciclo de refrigeração por compressão de vapor. (b) Diagrama temperatura-entropia para o ciclo por compressão de vapor. (c) Diagrama pressão-entalpia para o ciclo de compressão de vapor	16
Figura 4: Esquema de funcionamento de um ciclo de refrigeração por absorção	18
Figura 5: Diagrama de Duhring com o ciclo de refrigeração por absorção.....	20
Figura 6: Árvore de decisão para escolha de modelo termodinâmico. (A) eletrólitos e não polares, e (B) substâncias polares não eletrólitos	35
Figura 7: Diagrama de Duhring - Amônia/água	40
Figura 8: Diagrama de Duhring - n-butano/n-octano	40
Figura 9: Configuração do <i>chiller</i> por absorção simulado no ASPEN.....	41
Figura 10: Representação da bomba (PUMP) no ASPEN.....	42
Figura 11: Representação da válvula (VALVE) no ASPEN.....	42
Figura 12: Representação dos trocadores de calor (HEATER) no ASPEN	43
Figura 13: Representação do condensador (HEATER) no ASPEN	43
Figura 14: Representação do evaporador (HEATER) no ASPEN	44
Figura 15: Representação do absorvedor (HEATER) no ASPEN.....	44
Figura 16: Representação do gerador (HEATER) no ASPEN	45
Figura 17: Abertura do ciclo para variação da pressão de evaporação do ciclo.....	48
Figura 18: Diagrama T-xy para mistura binária n-butano/ n-octano.....	50
Figura 19: Zoom diagrama T-xy para mistura binária n-butano/ n-octano	51
Figura 20: Fluxograma do ciclo de refrigeração por absorção com composição e estado físico explicitados	58
Figura 21: Variação do COP em função da temperatura do gerador.....	59
Figura 22: Comparação COP para várias misturas.....	59
Figura 23: Variação do COP em função da pressão do evaporador	61
Figura 24: Comparação de diferentes fluidos de trabalho quando variados com relação a pressão do evaporador (DARDOUR, 2012).....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetro de interação binária kij para equação de estado cúbica Peng-Robinson com modificação de Boston-Mathias	36
Tabela 2: Valores definidos para a obtenção dos limites de pressão do evaporador....	38
Tabela 3: Valores definidos para a obtenção dos limites de temperatura do gerador ..	39
Tabela 4: Dados para o diagrama de Duhring – Amônia/água.....	39
Tabela 5: Dados para o diagrama de Duhring – n-butano/n-octano	39
Tabela 6: Hipóteses e condições de operação do ciclo de refrigeração para o par n-butano/ n-octano	46
Tabela 7: Parâmetros de interação binária da mistura n-butano/ n-octano.....	49
Tabela 8: Comparação de RMSD T entre os modelos termodinâmicos Peng-Robinson e Redlich-Kwong-Soave	51
Tabela 9: Limites de pressão do evaporador para as simulações iniciais.....	52
Tabela 10: Limites de temperatura do gerador para as simulações iniciais.....	52
Tabela 11: Simulação amônia/água Pressão, Temperatura e Fração de Vapor – Artigo (MANSOURI et al., 2015) vs. Simulação	53
Tabela 12: Simulação amônia/água Vazão e Fração Mássica – Artigo (MANSOURI et al., 2015) vs. Simulação	54
Tabela 13: Simulação amônia/água – Calores e COP – Artigo (MANSOURI et al., 2015) vs. Simulação.....	54
Tabela 14: Simulação n-butano/ n-octano Pressão e Temperatura – Artigo (CHEKIR, 2011) vs. Simulação	55
Tabela 15: Simulação n-butano/ n-octano Vazão e Fração Mássica – Artigo (CHEKIR, 2011) vs. Simulação	56
Tabela 16: Simulação n-butano/ n-octano calores e COP – Artigo (CHEKIR, 2011) vs. Simulação	56
Tabela 17: Limites de temperatura do gerador para a simulação inicial do par n-butano/ n-octano – Iniciais e Recalculados	57
Tabela 18: Dados de influência da temperatura do gerador no COP	70
Tabela 19: Tabela 16: Dados de influência da pressão do evaporador no COP.....	71

SUMÁRIO

1	Introdução	11
2	Objetivos	13
2.1	Objetivo geral.....	13
2.2	Objetivos específicos	13
3	Revisão Bibliográfica.....	14
3.1	Ciclos de Refrigeração	14
3.1.1	Tipos de ciclos de refrigeração	14
3.1.1.1	Compressão de vapor	15
3.1.1.2	Ejeção.....	16
3.1.1.3	Absorção	17
3.1.2	Limites de pressão do evaporador.....	19
3.1.3	Diagrama de Duhring e os limites de temperatura do gerador	19
3.2	Balanco de Massa e Energia	21
3.2.1	Desempenho de ciclos de refrigeração.....	23
3.3	Fluidos de trabalho.....	24
3.3.1	Histórico.....	24
3.3.2	Nomenclatura	25
3.3.3	Características	25
3.3.4	Classificação	27
3.3.5	Pares de fluidos de trabalho utilizados.....	28
3.3.5.1	Amônia/água	28
3.3.5.2	n-Butano/n-octano.....	29
3.4	Aspen Plus®	29
3.5	Equações de Estado.....	30
3.5.1	Peng-Robinson	30
3.5.2	Peng-Robinson com modificação de Boston-Mathias	32

4	Materiais e Métodos.....	34
4.1	Termodinâmica e configuração do ciclo.....	34
4.1.1	Regressão dos parâmetros de interação binária k_{ij}	36
4.1.2	Obtenção de limites de pressão do evaporador.....	38
4.1.3	Obtenção de limites de temperatura do gerador.....	38
4.2	Simulação e hipóteses.....	41
4.2.1	Bomba.....	41
4.2.2	Válvulas.....	42
4.2.3	Trocadores de Calor.....	42
4.2.4	Condensador.....	43
4.2.5	Evaporador.....	44
4.2.6	Absorvedor.....	44
4.2.7	Gerador.....	45
4.3	Validação da configuração.....	45
4.4	Avaliação do ciclo via COP.....	47
4.4.1	Variação da temperatura do gerador.....	47
4.4.2	Variação da pressão do evaporador.....	48
5	Resultados e Discussão.....	49
5.1	Análise de modelos termodinâmicos.....	49
5.2	Análise de limites de pressão e temperatura.....	52
5.3	Validação da configuração do ciclo.....	52
5.4	Avaliação do ciclo via COP.....	58
6	Conclusões.....	63
7	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	64
8	Referências.....	65
9	Apêndices.....	70
9.1	Influência da temperatura do gerador no COP.....	70

9.2	Influência da pressão do evaporador no COP.....	71
-----	---	----

1 INTRODUÇÃO

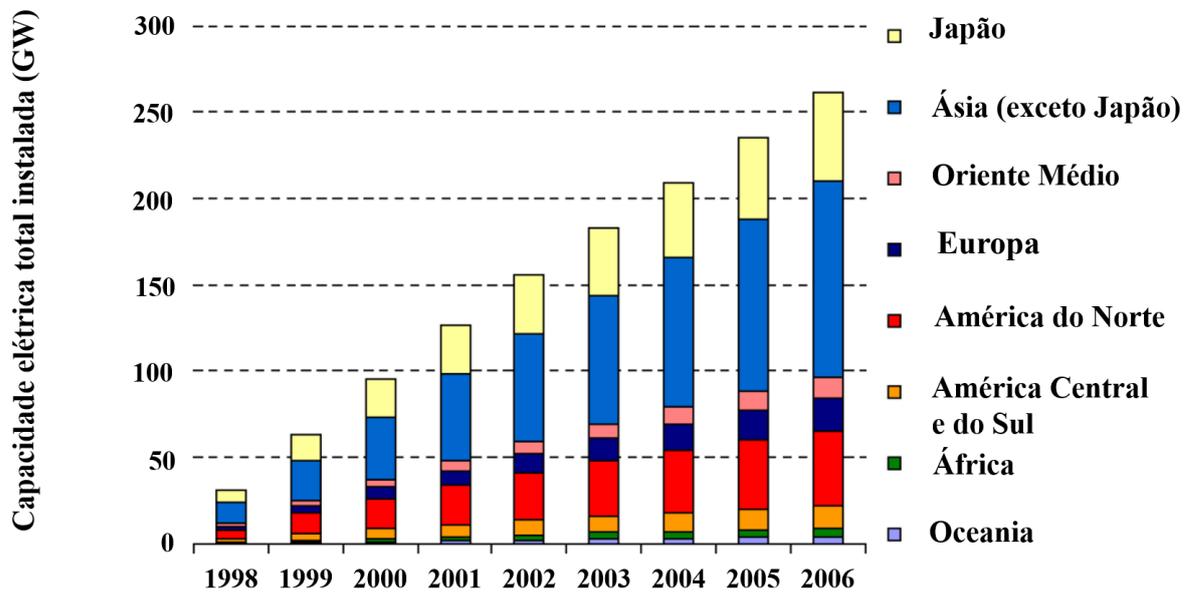
Refrigeração é um processo de troca térmica em que há a transferência de calor de um meio com menor temperatura para um meio com maior temperatura. Sua aplicação pode ser vista em áreas como: refrigeração doméstica, refrigeração comercial, refrigeração industrial, estocagem a frio, condicionamento de ar e bombas de calor (STEPHEN e KRAUSS, 1993). Para realizar este tipo de processo, é necessário que se escolha o tipo de ciclo, bem como as substâncias que serão utilizadas como fluido refrigerante e fluido absorvente, no caso do ciclo de refrigeração por absorção. Fazendo uma escolha baseada nas propriedades destes fluidos, pode-se obter um desempenho adequado, que gaste menos energia e gere menores impactos ambientais.

Os fluidos devem apresentar uma série de características para serem escolhidos para um processo, como, por exemplo, seu comportamento termodinâmico e termofísico, além de não ser inflamável e tóxico (SARBU, 2014). Como parâmetros importantes para a análise do desempenho do ciclo de refrigeração por absorção, pode-se citar o coeficiente de desempenho (COP) (YOKOZEKI, 2005). Além das características voltadas ao desempenho do sistema de refrigeração, as características relacionadas ao impacto ambiental do sistema também são extremamente importantes, sendo estas o potencial para a destruição da camada de ozônio (ODP, *Ozone Depletion Potential*) e o potencial para o aquecimento global (GWP, *Global Warming Potential*) (VENKATARATHNAM e MURTHY, 2012).

Dentre os ciclos de refrigeração, o por compressão de vapor é o mais utilizado, porém sua alta dependência de energia elétrica provinda da queima de combustíveis fósseis (para o funcionamento do compressor) leva este ciclo a ter impactos ambientais negativos, como contribuição para o aquecimento global da atmosfera.

A maioria das unidades de ar condicionado e / ou refrigeração do mercado são máquinas de compressão a vapor e, embora seu desempenho de resfriamento ainda esteja melhorando, elas consomem grandes quantidades de energia elétrica para sua operação devido ao grande número delas. A Figura 1 mostra o aumento contínuo desde 1998 nas sobrecapacidades elétricas instaladas em todo o mundo devido ao ar condicionado individual sozinho. Isso inevitavelmente reflete o efeito deste aumento no consumo de eletricidade sobre o meio ambiente, carvão, turfa e gás natural sendo os principais combustíveis usados para geração de eletricidade no mundo (DARDOUR, 2012).

Figura 1: Capacidades elétricas cumulativas recém-instaladas devido a unidades de ar condicionado individuais



Fonte: Adaptado de Dardour (2012).

Desta forma, têm-se priorizado o estudo de fontes de energia alternativas à energia elétrica, focando em ciclos de refrigeração por absorção, já que estes precisam de menos energia e podem reaproveitar energias rejeitadas por outras partes de uma planta industrial, aumentando a eficiência dos processos e impactando menos o meio ambiente (DASH, 2015; MANSOURI et al., 2015).

A busca por novos fluidos que funcionem em refrigeradores por absorção é um campo antigo de pesquisa, que está voltando ao foco desde a proibição do uso de CFC e HCFC nos refrigeradores por compressão. Apesar do número de combinações de fluidos sob investigação, apenas duas misturas de fluidos são largamente utilizadas: água/ brometo de lítio e amônia/água. Entretanto, algumas desvantagens, como corrosividade, pressões elevadas e toxicidade, limitam essas duas misturas clássicas (CHEKIR e BELLAGI, 2010). Muitas misturas binárias de alcanos foram investigadas como fluidos para *chillers* de absorção (CHEKIR, MEJBRI e BELLAGI, 2006). A combinação mais adequada encontrada, para o caso de uma máquina de refrigeração por absorção clássica, é a mistura n-butano/ n-octano (CHEKIR e BELLAGI, 2010).

2 OBJETIVOS

Nesta seção estão dispostos os objetivos do presente trabalho, tanto gerais, quanto específicos.

2.1 Objetivo geral

Analisar o desempenho de um ciclo de refrigeração por absorção utilizando a mistura de alcanos n-butano/n-octano como refrigerante/absorvente.

2.2 Objetivos específicos

- i. Simular ciclo de refrigeração por absorção com a mistura $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, e utilizá-lo para validar a configuração estabelecida no software de simulação.
- ii. Simular e analisar o desempenho do ciclo de refrigeração por absorção com a mistura n-butano/n-octano.
- iii. Comparar o desempenho do ciclo de refrigeração da mistura de n-butano/n-octano com a mistura $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$.
- iv. Analisar a influência da temperatura do gerador no desempenho do ciclo de refrigeração por absorção.
- v. Analisar a influência da pressão no evaporador no desempenho do ciclo de refrigeração por absorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção são expostos fatos teóricos e práticos relacionados ao presente trabalho. As seções de 3.1 a 3.5 apresentam aspectos sobre os ciclos de refrigeração, conceitos de seu desempenho, equações de estado para predição das propriedades termodinâmicas e aspectos de simulação relacionados ao software Aspen Plus®.

3.1 Ciclos de Refrigeração

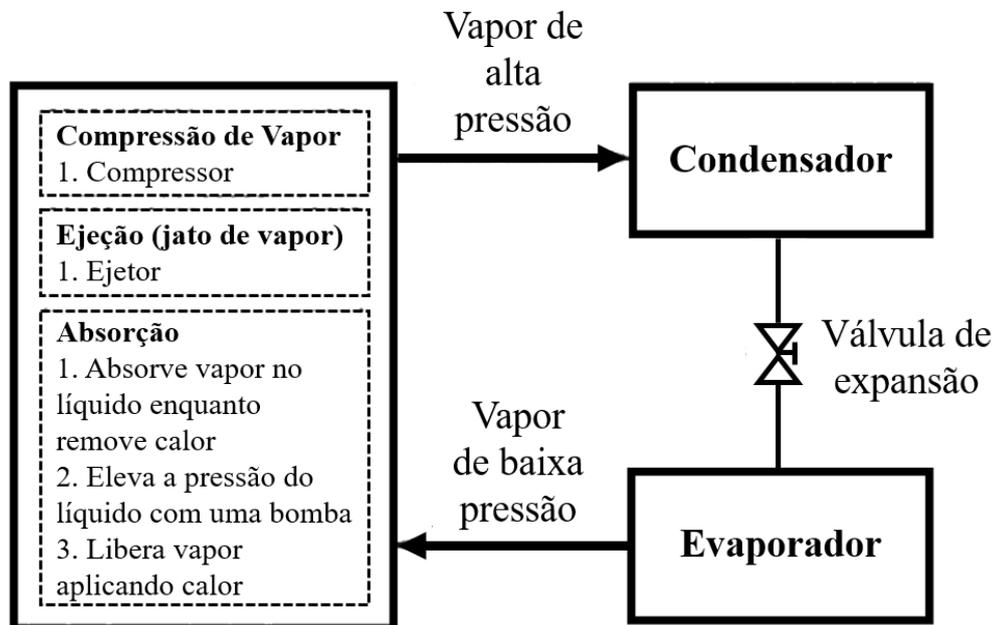
Os refrigeradores são equipamentos cíclicos que têm o objetivo de transferir calor de um meio de menor temperatura para um meio com maior temperatura (princípio de um processo de refrigeração). Sua aplicação pode ser vista em áreas como: refrigeração doméstica, refrigeração comercial, refrigeração industrial, estocagem a frio, condicionamento de ar e bombas de calor (STEPHEN e KRAUSS, 1993), além de manter condições ambientais. Em setores como o alimentício e o químico, a refrigeração representa cerca de 90% do custo total energético (DINÇER e KANOGLU, 2010).

3.1.1 Tipos de ciclos de refrigeração

Existem diversas maneiras de se classificar um sistema de refrigeração, como o intervalo de temperatura (criogênico, baixa temperatura, temperatura média, alta temperatura), fase física do fluido de trabalho (sólida, líquida, gasosa, multifásica), energia de entrada (mecânica, térmica, elétrica, magnética, acústica e luminosa) etc. (BROWN e DOMANSKI, 2014) (VENKATARATHNAM e MURTHY, 2012). Entretanto, há uma forma mais simples de classificação.

Considerando que, em qualquer ciclo de refrigeração é necessário um evaporador, um condensador (em que há a rejeição de calor ao meio externo) e uma válvula de expansão, a diferença entre os ciclos é notada no equipamento de compressão, que pode utilizar três formas básicas: trabalho mecânico (compressor), energia térmica (absorção/dessorção) e diferença de pressão (ejetor) (PERRY e GREEN, 1997). A Figura 2 contém a representação básica do ciclo de refrigeração com as três vertentes.

Figura 2: Equipamentos de transformação de vapor de baixa pressão a vapor de alta pressão em sistemas de refrigeração: compressão de vapor, ejeção e absorção



Fonte: adaptado de Perry e Green (1997).

3.1.1.1 Compressão de vapor

Dentre os ciclos existentes, o mais comumente utilizado é o por compressão de vapor, uma vez que apresenta baixo custo inicial e não é altamente perigoso (BROWN e DOMANSKI, 2014). Numericamente, sabe-se que cerca de 80% dos refrigeradores funcionam por compressão de vapor e operam com entrada de energia mecânica (BHATKAR, KRIPLANI e AWARI, 2013). Estes ciclos apresentam um fluido de trabalho (refrigerante) que o percorre em quatro etapas, que podem ser vistas na Figura 3, que mostra em a, b e c, respectivamente, os diagramas: blocos com os equipamentos, temperatura-entropia e pressão-entalpia (DINÇER e KANOGLU, 2010):

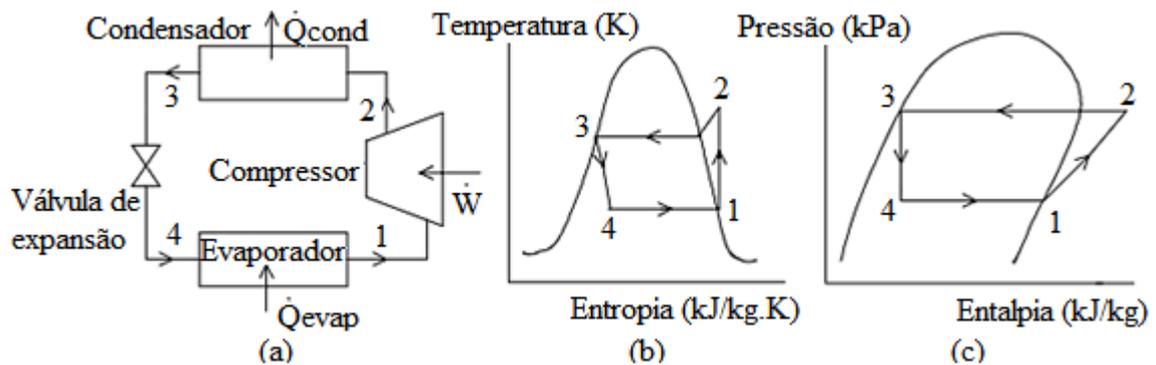
1-2: compressão adiabática reversível. Inicialmente, o fluido sai do evaporador na forma de vapor e entra no compressor, onde é comprimido à pressão do condensador (redução do volume e aumento da temperatura) – tem-se vapor superaquecido;

2-3: rejeição reversível de calor a pressão constante. O fluido em alta temperatura sai do compressor e vai para o condensador, onde é liquefeito a pressão constante, utilizando água ou ar para a troca de calor;

3-4: expansão irreversível a entalpia constante. O fluido refrigerante – líquido saturado a alta pressão – sai do condensador e entra na válvula de expansão, onde sofre quedas de pressão e temperatura. Agora o fluido refrigerante é uma mistura líquido-vapor;

4-1: adição irreversível de calor a pressão constante. Enfim, no evaporador o fluido refrigerante absorve calor reversível da fonte de menor temperatura, evaporando e se direcionando ao compressor. Nesta etapa ocorre a absorção de calor da vizinhança, promovendo o efeito de resfriamento (DINÇER e KANOGLU, 2010).

Figura 3: (a) Ciclo de refrigeração por compressão de vapor. (b) Diagrama temperatura-entropia para o ciclo por compressão de vapor. (c) Diagrama pressão-entalpia para o ciclo de compressão de vapor



Fonte: adaptado de Dinçer e Kanoglu (2010).

O diagrama pressão-entalpia é o mais utilizado em estudos de refrigeração, uma vez que tanto a evaporação quanto a condensação são isobáricas e, portanto, o cálculo do calor trocado pode ser feito com a subtração das entalpias. Caso seja considerada uma eficiência isentrópica de 100%, o trabalho utilizado também pode ser calculado a partir da variação de entalpia. Assim, a análise do desempenho do ciclo é mais simples quando feita com base no diagrama pressão-entalpia (PERRY e GREEN, 1997).

3.1.1.2 Ejeção

Em relação aos sistemas de refrigeração por ejeção, há a substituição do compressor por um ejetor e o princípio de seu funcionamento é evaporar água em temperatura menor que a de ebulição, o que leva à necessidade de se trabalhar em pressão menor que a atmosférica. Estes equipamentos possuem baixo custo, são simples, confiáveis, precisam de pouca manutenção e

não apresentam vibração (por não haver partes móveis), mas ainda assim são pouco utilizados devido às características de seu ciclo (PERRY e GREEN, 1997). Há a carência de uma alta quantidade de vapor, além de haver a necessidade de o condensador remover o dobro de calor que um ciclo de refrigeração por compressão de vapor remove. Há também o fator de o sistema ser utilizável somente em aparelhos de ar-condicionado de conforto, mas não em aplicações abaixo dos 4°C.

3.1.1.3 Absorção

O ciclo de refrigeração por absorção se difere do ciclo por compressão de vapor na maneira com que a compressão é atingida. No ciclo de absorção, o vapor de refrigerante a baixa pressão é absorvido no absorvente, e a solução líquida é bombeada para uma alta pressão, por meio de uma bomba (BORGNAKKE e SONNTAG, 2013).

No ciclo circulam três tipos de solução: solução refrigerante, solução pobre, com alta concentração do componente absorvente, e solução rica, mistura do absorvente e refrigerante após a absorção.

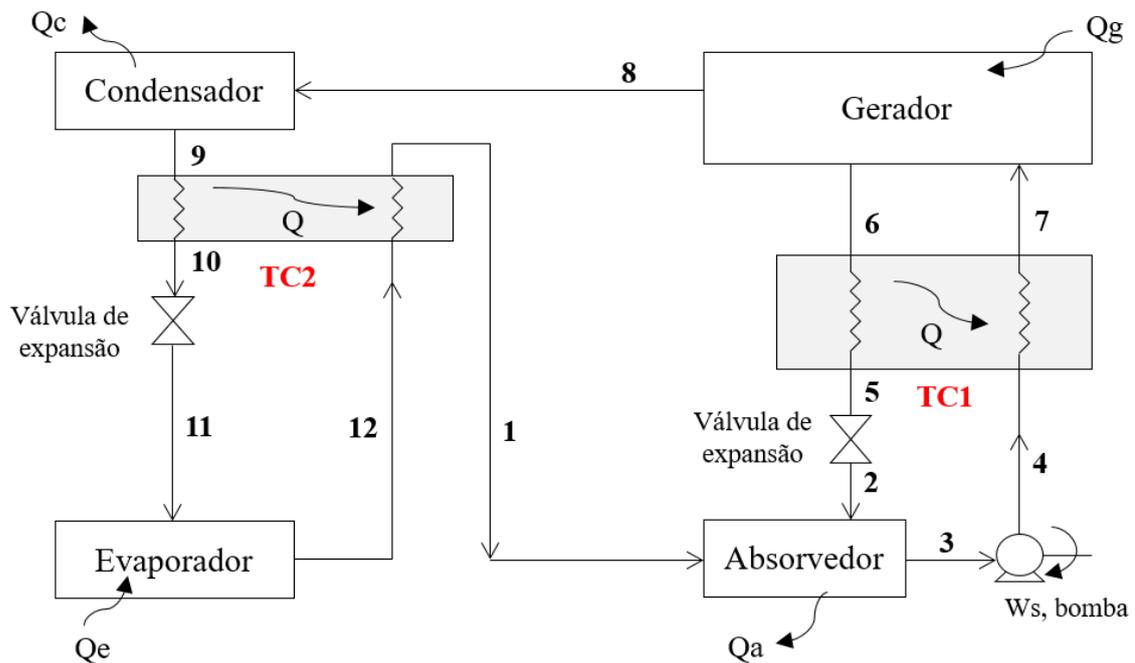
A Figura 4 ilustra os componentes principais de um ciclo de refrigeração por absorção.

O líquido refrigerante a alta pressão (9) do condensador passa para o evaporador, por meio de uma válvula de expansão, que reduz a pressão do refrigerante para a baixa pressão existente no evaporador. O líquido refrigerante (11) é vaporizado no evaporador, absorvendo o calor do material/ ambiente que está sendo resfriado, resultando em vapor a baixa pressão (12). A corrente (1) é então direcionada ao absorvedor, onde é absorvida por uma solução pobre em refrigerante oriunda do gerador (2), passada previamente em uma válvula de expansão (5), dando origem a solução rica (3).

A solução rica (3) é bombeada para atingir a pressão do gerador (7), e o fluido refrigerante presente nesta corrente é separado da solução absorvente dentro do gerador. A solução rica em refrigerante (na fase vapor) (8) flui para o condensador, enquanto que a solução remanescente (rica em absorvente) (6) volta para a unidade do absorvedor, e assim, completa o ciclo (SUN, 1998).

Os trocadores de calor (TC1 e TC2) são incluídos de forma a aumentar o desempenho do sistema, e, se o ciclo operar utilizando $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (amônia/água), uma seção de retificação é necessária para remover o vapor de água da mistura refrigerante saindo o gerador, antes de atingir o condensador.

Figura 4: Esquema de funcionamento de um ciclo de refrigeração por absorção



Fonte: adaptado de Sun (1998).

Ciclos de refrigeração de absorção são considerados quando há vapor de baixa pressão, a baixo custo, ou quando há calor residual disponível em temperaturas altas (PERRY e GREEN, 1997). O processo é baseado na absorção de vapor de fluido refrigerante, presente no evaporador, para um meio líquido. Como opções existem os sistemas que utilizam brometo de lítio para absorver vapor d'água (sistema não tóxico) e água líquida para absorver amônia gasosa. Ao utilizar água como fluido refrigerante, deve-se manter a temperatura acima da sua temperatura de fusão (HUNDY, TROTT e WELCH, 2008).

Após a absorção do vapor de fluido de trabalho, há a pulverização da mistura líquido-gás na câmara, e em seguida ocorre o bombeamento da solução líquida à pressão do condensador (que é maior que a do evaporador) e vapor é formado no gerador por meio de aquecimento direto. O líquido separado do vapor volta para o absorvedor por meio de uma válvula de redução e o vapor é direcionado ao condensador (HUNDY, TROTT e WELCH, 2008).

3.1.2 Limites de pressão do evaporador

Chekir e Bellagi (2010) descreve como as duas pressões do ciclo de refrigeração por absorção são definidas. A **pressão maior** é definida como a pressão do líquido saturado na temperatura de saída do condensador com composição igual à da corrente de topo do gerador, já a **pressão menor** apresenta dois limites de funcionamento. A **pressão máxima do evaporador** é a pressão do líquido saturado na temperatura de saída do evaporador com composição também igual à da corrente de topo do gerador. Por fim, a **pressão mínima do evaporador** é a pressão do líquido saturado na temperatura de saída do absorvedor com a composição da corrente de fundo do gerador.

3.1.3 Diagrama de Duhring e os limites de temperatura do gerador

O diagrama de Duhring trata-se de uma carta que mostra a relação entre temperatura e pressão em várias composições de uma mistura, ou seja, é um diagrama P-T-x (DARDOUR, 2012).

Na Figura 5, para cada concentração da mistura refrigerante/ absorvente, há um valor de pressão e um valor de temperatura. Ressalta-se que o eixo das ordenadas, que representa a pressão, deve ser representado em escala logarítmica.

É comum a utilização deste diagrama no estudo de ciclos de refrigeração por absorção já que conseguem mostrar as mudanças de composição, pressão e temperatura ao longo do ciclo (DARDOUR et al., 2015; KANG e KASHIWAGI, 2000; YOON e KWON, 1999). Na Figura 5 é apresentado um diagrama de Duhring genérico com a representação de um ciclo de refrigeração por absorção.

Conhecendo a pressão do **gerador**, para definir a temperatura deste equipamento, deve-se conhecer a composição da solução que entra nele, ou seja, a composição da corrente que sai do absorvedor. Esta composição deve ser no mínimo igual à composição de entrada do absorvedor, ou seja, exclui-se a possibilidade de haver uma dessorção, que seria a corrente pobre em fluido refrigerante ficar com uma composição ainda menor. Isto faz com que exista uma **temperatura mínima** para o funcionamento do gerador (ponto definido com a pressão alta e a composição da solução pobre que entra no absorvedor).

Já a **temperatura máxima** de funcionamento do equipamento é encontrada na intersecção da pressão alta com a composição nula de refrigerante, pois não há necessidade de aquecer mais, uma vez que se alcança a composição desejada numa temperatura menor.

3.2 Balanço de Massa e Energia

Afim de entender o comportamento, e melhor analisar o sistema, um balanço de massa e energia deve ser executado em cada componente. A numeração das correntes é apresentada de acordo com o disposto na Figura 4.

Nas válvulas de expansão, tem-se o desenvolvimento nas Equações (1) e (2).

$$\dot{m}_{10} = \dot{m}_{11} = \dot{m}_{ref} \text{ (Balanço de massa total)} \quad (1)$$

$$h_{10} = h_{11} = C_{p_{ref\ 10}} T_{10} = C_{p_{ref\ 11}} T_{11} \text{ (Balanço de energia)} \quad (2)$$

Por similaridade, aplica-se a ambas as válvulas de expansão.

Com \dot{m} representando a vazão mássica, e h sendo a entalpia da corrente.

No evaporador, tem-se as Equações (3) e (4).

$$\dot{m}_{12} = \dot{m}_{11} = \dot{m}_{ref} \text{ (Balanço de massa total)} \quad (3)$$

$$\dot{Q}_e = \dot{m}_{ref}(h_{12} - h_{11}) = \dot{m}_{ref}(h_{12vref} - C_{p_{ref}} T_{11}) \text{ (Balanço de energia)} \quad (4)$$

No absorvedor, tem-se as Equações (5) e (6).

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}_3 \text{ (Balanço de massa total)} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_a &= \dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 - \dot{m}_3 h_3 \\ \dot{Q}_a &= \dot{m}_1 h_{1vref} + \dot{m}_2 C p_2 T_2 - \dot{m}_3 C p_3 T_3 \text{ (Balanço de energia)} \end{aligned} \quad (6)$$

Na bomba, tem-se as Equações (7) e (8).

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_4 \text{ (Balanço de massa total)} \quad (7)$$

$$\dot{W}_b = \dot{m}_3 (h_4 - h_3) \text{ (Balanço de energia)} \quad (8)$$

Nos trocadores de calor (TC1 e TC2), tem-se as Equações (9) e (10).

$$\dot{m}_4 + \dot{m}_6 = \dot{m}_5 + \dot{m}_7 \text{ (Balanço de massa total)} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} h_4 + h_6 &= h_5 + h_7 \\ \dot{m}_4 C p_4 T_4 + \dot{m}_6 C p_6 T_6 &= \dot{m}_5 C p_5 T_5 + \dot{m}_7 C p_7 T_7 \text{ (Balanço de energia)} \end{aligned} \quad (10)$$

Por similaridade, aplica-se a ambas os trocadores de calor.

No gerador, tem-se as Equações (11) e (12).

$$\dot{m}_7 = \dot{m}_6 + \dot{m}_8 \text{ (Balanço de massa total)} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_g &= \dot{m}_6 h_6 + \dot{m}_8 h_8 - \dot{m}_7 h_7 = \dot{m}_6 C p_6 T_6 + \dot{m}_8 h_{7vref} - \dot{m}_7 C p_7 T_7 \\ &\text{(Balanço de energia)} \end{aligned} \quad (12)$$

No condensador, tem-se as Equações (13) e (14).

$$\dot{m}_8 = \dot{m}_{11} \text{ (Balanço de massa total)} \quad (13)$$

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_{ref} (h_8 - h_{11}) = \dot{m}_{ref} (h_{8vref} - C p_{ref\ 11} T_{11}) \text{ (Balanço de energia)} \quad (14)$$

3.2.1 Desempenho de ciclos de refrigeração

Existem dois parâmetros que podem ser calculados para analisar o desempenho de um ciclo de refrigeração por absorção. O primeiro e mais utilizado é o **coeficiente de desempenho**, COP (*coefficient of performance*), que vem da razão entre a capacidade de refrigeração (calor retirado do meio que se deseja refrigerar – meio de baixa temperatura) e o trabalho exigido pelo compressor (PERRY e GREEN, 1997). Desta forma, percebe-se que o coeficiente de desempenho de um ciclo de refrigeração trata-se da razão entre a energia de interesse, isto é, a que se deseja retirar de um meio, e a energia empregada no sistema. Assim, quanto maior o COP, mais eficiente é o sistema.

No caso de um ciclo de refrigeração por absorção, a energia empregada não se trata do trabalho de um compressor, mas sim da soma da energia do gerador com o trabalho da bomba (MANSOURI et al., 2015). Então, o cálculo do COP pode ser observado na Equação (15).

$$COP_{\text{absorção}} = \frac{\dot{Q}_e}{\dot{Q}_g + \dot{W}_b} \quad (15)$$

Sabendo que o trabalho que a bomba necessita é muito menor que a energia adicionada ao gerador, o cálculo do COP pode ser simplificado para a Equação (16) (DASH, 2015).

$$COP_{\text{absorção}} \approx \frac{\dot{Q}_e}{\dot{Q}_g} \quad (16)$$

Um fluido de trabalho desejável pode ser considerado como uma solução de pares refrigerante/absorvente com o maior COP, a menor temperatura requerida no gerador e a menor razão de circulação (razão entre a corrente de fundo e de alimentação do gerador) (JELINEK, LEVY e BORDE, 2008).

Neste estudo a análise do ciclo de refrigeração por absorção será feita somente para o coeficiente de desempenho (COP).

3.3 Fluidos de trabalho

O refrigerante é o principal fluido de trabalho usado para absorver ou transferir calor no sistema de refrigeração. O refrigerante absorve calor a baixa temperatura e pressão, e libera calor a alta temperatura e pressão. A maioria dos refrigerantes sofrem transição de fases durante a absorção de calor (evaporação) e na liberação de calor (condensação) (WANG, 2011). Além destes compostos, no caso do ciclo de refrigeração por absorção, há também o fluido absorvente, que, segundo Ameel, G. e D.Wood (1995), deve possuir baixos calores de absorção, rápida absorção e alta facilidade de atingir o equilíbrio.

3.3.1 Histórico

Os primeiros desenvolvimentos de um ciclo de refrigeração por absorção datam dos anos 1700s, quando era conhecido que gelo poderia ser produzido por evaporação de água pura de um vaso, dentro de um container a baixa pressão, na presença de ácido sulfúrico (HEROLD e RADERMACHER, 1989). Em 1810, gelo poderia ser feito de água em um vaso, conectado a outro vaso contendo ácido sulfúrico. Conforme o ácido absorvia o vapor de água, causava a redução da temperatura, e camadas de gelo eram formadas na superfície do líquido.

Em 1859/1860, Ferdinand Carré introduziu e patenteou uma máquina de absorção de funcionamento contínuo, usando amônia/água como fluido de funcionamento, sendo que, posteriormente, máquinas baseadas na patente foram utilizadas para produção de gelo e condicionamento de alimentos.

O ciclo de refrigeração por absorção é largamente utilizado na indústria e em aplicações de resfriamento de água, utilizando principalmente os pares de fluidos de trabalho amônia/água e água/brometo de lítio, sendo este último utilizado desde 1930. Recentemente foi dada mais atenção a este tipo de ciclo de refrigeração por sua capacidade de recuperação de energia perdida ao longo de processos, melhorando a eficiência destes (SENEPATI, 2015; SRIKHIRIN, APHORNRATANA e CHUNGPAIBULPATANA, 2001; SUN, FU e ZHANG, 2012).

Diante das desvantagens dos fluidos pioneiros neste tipo de ciclo, como por exemplo sua alta volatilidade, entrando facilmente em contato com o ar ambiente, têm-se procurado cada vez mais por pares alternativos que possuam melhor temperatura de trabalho, assim sendo competitivos aos pares mencionados. Na literatura há a pesquisa por pares binários utilizando

líquidos iônicos como componentes do par refrigerante/absorvente (DASH, 2015; SENAPATI, 2015; ZHANG e HU, 2011; KIM, et al., 2012). Há também a pesquisa pela utilização de fluoroalcanos como fluido refrigerante e compostos orgânicos como fluido absorvente (SENAPATI, 2015; MASTRANGELO, 1959; EISEMAN a, 1959). Os fluidos refrigerantes R21 (HCFC-diclorodifluorometano) e R22 (HCFC-clorodifluorometano) têm sido amplamente utilizados devido à solubilidade apresentada por eles em misturas com uma série de solventes orgânicos (SRIKHIRIN, APHORNRATANA e CHUNGPAIBULPATANA, 2001).

3.3.2 Nomenclatura

Em relação ao par de fluidos de trabalho, grande parte das literaturas o representam na ordem refrigerante/absorvente (CHEKIR e BELLAGI, 2010; DARDOUR et al. 2015; MANSOURI et al., 2015; MANSOURI et al., 2016), mas também há algumas que o representam como absorvente/refrigerante, como Dash (2015). Desta forma, o presente trabalho optou por representar na ordem refrigerante/absorvente.

3.3.3 Características

Existem algumas características necessárias quando se deseja escolher bons refrigerantes para uso comercial. São elas: baixo custo, baixo ponto de ebulição, facilidade de liquefação a pressão e temperatura moderadas, pressões de evaporação e condensação não elevadas, alto calor latente de vaporização, temperatura crítica e ponto triplo fora do intervalo do dispositivo de refrigeração, não ser afetado por umidade, não ser inflamável, baixa tendência de vazamento, ser inodoro, não ser tóxico para o ser humano e animais, ter boa mistura com óleo e não corroer metais, ou seja, não reagir com o material do equipamento de refrigeração (MILLER e MILLER, 2006; HUNDY, TROTT e WELCH, 2008). Assim, os critérios de escolha de fluidos refrigerantes são as propriedades termodinâmicas e termofísicas, a compatibilidade entre o fluido refrigerante e o equipamento, além de não inflamabilidade e baixa toxicidade (SARBU, 2014; VENKATARATHNAM e MURTHY, 2012). Além dos

critérios relacionados com o desempenho e segurança do ciclo de refrigeração, há também o critério ambiental, cada vez mais importante diante dos protocolos e estudos.

A pressão do sistema de refrigeração é um dos fatores principais que determinam a resistência do equipamento, visto que o fluido refrigerante é comprimido em algumas etapas do processo. O interesse é que a pressão seja tão baixa quanto for possível, tendo o refrigerante a pressão de ebulição próxima da pressão atmosférica local. Outra característica termodinâmica é a entalpia, que definirá a capacidade de refrigeração do fluido, uma vez que o calor total é a soma dos calores sensível e latente, sendo que este último representa a energia necessária para que o fluido sofra mudança de fase física, processo que ocorre nos sistemas de refrigeração (MILLER e MILLER, 2006).

Além das características termodinâmicas, as termofísicas também são importantes, como a inflamabilidade, mistura com óleo, reação com umidade etc. A inflamabilidade deve ser cuidadosamente analisada, principalmente quando o sistema de refrigeração ficará próximo ao fogo. A mistura do refrigerante com óleos de lubrificação tem vantagens e desvantagens: caso o fluido misture-se facilmente com o óleo, ele facilita a lubrificação dos equipamentos do processo, porém, em sistema aberto, assim que o fluido for para um próximo equipamento, ele acaba carregando o óleo de lubrificação do refrigerador, o que pode levar a problemas no compressor, por exemplo. Além disso, o contato do sistema com umidade pode levar a corrosão de partes do dispositivo, além da umidade possibilitar a formação de gelo em algumas partes do processo. Há também a oportunidade de ocorrer reações de hidrólise entre a umidade e o fluido. Ademais, o odor moderado tem sua importância relacionada à capacidade de detecção de vazamentos do fluido refrigerante, que é extremamente necessária para evitar explosões. Alguns fluidos podem ser tóxicos, assim, há uma série de normas a serem seguidas. Por fim, há também a tendência de vazamento (que deve ser evitado), relacionada principalmente com o tamanho das moléculas do fluido de refrigeração. Vazamentos podem ser percebidos pelo odor, como já citado, além da utilização de água ou espuma de sabão, cujas bolhas indicam que há vazamento, ou procedimentos específicos para cada fluido de trabalho (MILLER e MILLER, 2006).

Quando fala-se de fluido de refrigerante em ciclos de refrigeração por absorção, entende-se por refrigerante/absorvente, e nesses casos, como características desejadas, Dash (2015) diz que, em uma mesma pressão, os fluidos devem ter suas temperaturas de ebulição o mais distantes possível, para facilitar sua separação; o fluido refrigerante deve ter alto calor latente de vaporização e alta concentração juntamente do fluido absorvente para que haja baixa taxa de circulação entre o gerador e o absorvedor por unidade de capacidade de refrigeração.

Além disso, os fluidos devem: não ser corrosivos, tóxicos e explosivos; não agressivos ao meio ambiente, altamente miscíveis no intervalo de temperatura de trabalho, quimicamente estáveis e ser de baixo custo (DASH, 2015; SRIKHIRIN, APHORNRATANA e CHUNGPAIBULPATANA, 2001).

3.3.4 Classificação

Segundo Sun, Fu e Zhang (2012), pode-se subdividir os pares de fluidos de trabalho utilizados em um ciclo de refrigeração por absorção em 5 classes, de acordo com o fluido refrigerante selecionado: amônia, água, álcoois, hidrocarbonetos halogenados e outros. Aborda-se nesta revisão as classes da amônia, água e hidrocarbonetos halogenados.

No caso da amônia, os principais pares de fluidos de trabalho apresentados pela literatura são: amônia/água; (amônia + brometo de lítio)/água, que apresenta COP menor, porém muito próximo do apresentado pelo par anterior, tendo como vantagem a presença de menor quantidade de água na coluna retificadora, o que facilita a separação dos compostos; amônia/nitrato de lítio, que apresenta COP maior que o do par amônia/água; a adição de hidróxido de sódio à mistura binária inicial aumenta a eficiência da separação dos compostos no gerador e diminui tanto a temperatura quanto as perdas na coluna retificadora, procedimento que aumenta o COP do refrigerador em 20% e eleva a eficiência de separação até 99% (KAUSHIK e KUMAR, 1985; MCLINDEN e RADERMACHER, 1985; STEIU, et al., 2009; SUN, FU e ZHANG, 2012).

Os principais pares que utilizam água como fluido refrigerante presentes na literatura são: água/brometo de lítio, cuja mistura não precisa de coluna de retificação; água/iodeto de lítio, que apresenta comportamento similar ao par anterior; água/dicloreto de cálcio; água/cloreto de lítio; além de uma série de misturas ternárias, como água + brometo de lítio + acetato de potássio, água + brometo de lítio + lactato de sódio e água + formato de sódio + brometo de lítio (LUCAS, DONATE e RODRIGUEZ, 2007; LUCAS, DONATE e RODRIGUEZ, 2006; BERESTNEFF, 1949; REYES, GÓMEZ e GARCIA-GUTIÉRREZ, 2010; EISA, RASHED e DEVOTTA, 1986; PATIL, CHAUDHARI e KATTI, 1991; SUN, FU e ZHANG, 2012).

Por fim, sobre os fluidos de trabalho que utilizam como fluido refrigerante hidrocarbonetos halogenados, estudos têm sido realizados com fluidos refrigerantes como R21, R22, R30, R31, R133a, R124a, R134a, R125, entre outros. Entre os absorventes que são

utilizados juntos com os com os hidrocarbonetos halogenados tem-se, a dimetiletiluréia, o éter dimetílico de dietilenoglicol e o pentaeritritol tetrapentanoato. (BORDE, JELINEK e DALTROPHE, 1995; EISEMAN b, 1959; JELINEK e BORDE, 1998; JELINEK e BORDE, 1999; JELINEK, LEVY e BORDE, 2002; SUN, FU e ZHANG, 2012).

3.3.5 Pares de fluidos de trabalho utilizados

Macriss, Gutraj e Zawacki (1988) sugerem pelo menos 40 compostos refrigerantes com 200 absorventes disponíveis para estudo, e em um estudo mais recente Sun, Fu e Zhang (2012) realizaram uma revisão completa de fluidos de trabalho para ciclos de absorção.

O desempenho dos ciclos de refrigeração depende do tipo de ciclo selecionado e dos fluidos de trabalho utilizados. Ao longo dos anos, tem sido utilizado como principais pares de fluidos refrigerante/absorvente as soluções aquosas amônia/água e água/ brometo de lítio, pois apresentam excelente desempenho termodinâmico. Entretanto, estes fluidos apresentam características como corrosividade, pressões elevadas e toxicidade, gerando a necessidade de se estudar novas opções de fluidos de trabalho como líquidos iônicos (DASH, 2015) e alcanos (CHEKIR e BELLAGI, 2010).

3.3.5.1 Amônia/água

O par de fluidos amônia/água é amplamente utilizado, uma vez que contém fluidos altamente estáveis em um amplo intervalo de temperatura e pressão de trabalho, além de ter baixo custo e ser ambientalmente seguros. Além disso, a amônia tem alto calor latente de vaporização e baixo ponto de congelamento (-77 °C). Tais características proporcionam um excelente desempenho para o ciclo de refrigeração (SRIKHIRIN, APHORNRATANA e CHUNGPAIBULPATANA, 2001). Como desvantagens, há a necessidade de altas temperaturas no gerador, pressões de trabalho altas, bem como a toxicidade da amônia e sua corrosividade em contato com cobre e suas ligas (material que compõe os refrigeradores). Por fim, há a dificuldade de separação dos dois compostos, fazendo necessário o uso de um equipamento de retificação (DARDOUR et al., 2015).

3.3.5.2 n-Butano/n-octano

Misturas binárias de alcanos leves são quimicamente estáveis em um amplo intervalo de temperatura, apresentam grande disponibilidade, além de não serem tóxicas e ambientalmente seguras, com potenciais de destruição da camada de ozônio (ODP) nulos e potenciais de aquecimento global (GWP) baixos. Além disso, possuem boas propriedades termodinâmicas e hidrodinâmicas (baixa viscosidade) e alta condutividade térmica - característica essencial para o bom desempenho do condensador e do evaporador. Por fim, contrariamente ao problema apresentado pelo par amônia/água, os pares de alcanos leves são compatíveis com cobre e suas ligas (MANSOURI, et al., 2016). O problema da utilização de hidrocarbonetos é a inflamabilidade, mas isto pode ser evitado com precauções nos momentos de instalação e manuseamento (DARDOUR et al., 2015).

3.4 Aspen Plus®

O Aspen Plus® é um pacote comercial que permite a modelagem, simulação e otimização de processos químicos, utilizando as relações básicas da engenharia, como os balanços de massa e energia, as relações de equilíbrio de fases e químico, as correlações de transferência de movimento, calor e massa, além dos conceitos de cinética de reações. Tal programa apresenta bancos de dados para simulações de componentes puros, equilíbrio de fases para compostos convencionais, eletrólitos, sólidos e polímeros. Há também os mais variados equipamentos utilizados nos processos químicos, apresentando diversos tipos de trocadores de calor, modificadores de pressão, misturadores, divisores, tanques e reatores químicos, dentre outros.

Uma das vantagens principais da utilização deste simulador é que, uma vez que se tenha uma simulação estabelecida com um fluxograma e todas as definições das variáveis necessárias, é relativamente simples modificar essas variáveis. Desta forma, é possível analisar os impactos dessas mudanças, observando o comportamento do sistema estudado, permitindo até mesmo otimizar o processo (SANDLER, 2015).

3.5 Equações de Estado

Sabendo que o estudo realizado contém duas misturas distintas, amônia/água e n-butano/n-octano, selecionou-se os melhores modelos termodinâmicos para trabalhar com cada uma delas. Para a mistura n-butano/n-octano selecionou-se a equação de estado de Peng-Robinson e para a mistura amônia/água selecionou-se a equação de estado de Peng-Robinson com a modificação de Boston-Mathias. Nesta seção aborda-se sobre cada um dos modelos de cálculo das propriedades termodinâmicas, que são necessários para o balanço de energia, como visto na seção 3.2.

3.5.1 Peng-Robinson

A equação de estado de Peng-Robinson (Equação (18)) é uma modificação da equação de estado de van der Waals (modelo semiempírico de duas constantes). A alteração é feita no termo referente às forças de atração dos compostos (forças interatômicas). A equação modificada pode ser utilizada para prever com precisão pressões de vapor de compostos puros e misturas. O desempenho desta equação é tão bom quanto ou até melhor que a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, apresentando boas previsões para a densidade de líquidos e vapores. Seu emprego é validado também pela simplicidade da equação (PENG e ROBINSON, 1976).

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a}{\underline{V}(\underline{V} - b) + b(\underline{V} - b)} \quad (18)$$

Na Equação (18), P é pressão, \underline{V} é volume molar de mistura, b é o covolume de van der Waals, a é o parâmetro de atração e R é a constante universal dos gases.

O cálculo dos parâmetros a e b é feito a partir da regra de mistura de Van der Waals, que considera os parâmetros dos componentes puros (a_i , a_j , b_i e b_j), presentes nas Equações (19) e (20) (PENG e ROBINSON, 1976):

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (19)$$

Em que: b é o covolume de van der Waals, x_i é a fração molar do componente. i e b_i é o co-volume de cada componente.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (20)$$

Em que: a é o parâmetro de atração, a_i e a_j são os parâmetros de atração dos componentes puros, x é a fração molar, sendo que estes dois parâmetros possuem sub índices relacionados ao componente em questão e k_{ij} é o coeficiente de interação entre os componentes i e j .

Geralmente considera-se $k_{ij} = k_{ji}$. Seu cálculo é feito com base na regressão de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas. Para simplificação de seu cálculo, utiliza-se a Equação (21), que considera variação com a temperatura (MANSOURI, et al., 2015):

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)} \cdot T + \frac{k_{ij}^{(3)}}{T} \quad (21)$$

Em que: k_{ij} é o coeficiente de interação entre os componentes i e j e $k_{ij}^{(1)}$, $k_{ij}^{(2)}$ e $k_{ij}^{(3)}$ são os parâmetros obtidos a partir da regressão dos dados de equilíbrio líquido-vapor.

A Equação (21) é a modelagem utilizada pelo simulador Aspen Plus® para o cálculo do coeficiente de interação entre os componentes da mistura.

O cálculo das constantes a_i e b_i para cada componente são feitos com base nas propriedades críticas dos compostos (pressão e temperatura críticas), o que está presente nas Equações (22) e (23), respectivamente (MANSOURI et al., 2015):

$$a_i = \alpha_i(T) \left[0,45724 \cdot \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \right] \quad (22)$$

Em que: a_i é o parâmetro de atração para cada componente puro, $\alpha_i(T)$ é uma função da temperatura, R é a constante universal dos gases e T_{ci} e P_{ci} são temperatura e pressão críticas, respectivamente, para cada componente.

$$b_i = 0,07780 \cdot \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (23)$$

Em que: b_i é o covolume de cada componente puro, R é a constante universal dos gases e T_{ci} e P_{ci} são temperatura e pressão críticas, respectivamente, para cada componente.

Para o cálculo da função $\alpha_i(T)$ utiliza-se a Equação (24) (MANSOURI, et al., 2015):

$$\alpha_i(T) = [1 + m_i(1 - \sqrt{T_{ri}})]^2 \quad (24)$$

Em que: $\alpha_i(T)$ é uma função da temperatura, m_i é um parâmetro específico de cada componente e T_{ri} é a temperatura reduzida, $\frac{T}{T_{ci}}$.

Por fim, para o cálculo do parâmetro m_i utiliza-se a Equação (25), baseada no fator acêntrico (ω_i) de cada componente (MANSOURI, et al., 2015):

$$m_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992 \cdot \omega_i^2 \quad (25)$$

Em que, ω_i é o fator acêntrico do componente i .

3.5.2 Peng-Robinson com modificação de Boston-Mathias

Mansouri et al. (2015) analisou, dentre nove modelos termodinâmicos, aquele que melhor calculasse as propriedades termodinâmicas da mistura amônia/água. A tentativa inicial de utilizar os modelos com os parâmetros binários calculados pelo simulador Aspen Plus® não foi adequada, pois nenhum dos modelos predizia os parâmetros com precisão. Assim, os autores deste trabalho realizaram a regressão de dados de equilíbrio líquido-vapor da mistura presentes na literatura para cada um dos modelos. Desta forma, os autores concluíram que a equação de estado de Peng-Robinson com a modificação de Boston-Mathias era o melhor termodinâmico para o estudo – utilizando os parâmetros binários resultantes da regressão, pois foi o que mostrou precisão nos intervalos de pressão e temperatura dos refrigeradores comerciais.

A modificação feita por Boston-Mathias é encontrada no cálculo de $\alpha_i(T)$, resultando na Equação (26) (MANSOURI, et al., 2015).

$$\alpha_i(T) = \left[\exp\left[c_i \left(1 - T_{ri}^{d_i} \right) \right] \right]^2 \quad (26)$$

Em que: $\alpha_i(T)$ é uma função da temperatura, T_{ri} é a temperatura reduzida do componente, $\frac{T}{T_{ci}}$, d_i e c_i são funções de m_i - obtido pela Equação (26) - e podem ser calculadas a partir das Equações (27) e (28) (MANSOURI, et al., 2015).

$$d_i = 1 + \frac{m_i}{2} \quad (27)$$

$$c_i = 1 - \frac{1}{d_i} \quad (28)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são expostos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do presente estudo. Apresentam-se as metodologias empregadas para a escolha do modelo termodinâmico e análise termodinâmica do ciclo, definição e disposição dos equipamentos do *chiller*, validação do ciclo adotado e análise do comportamento final do ciclo a partir do uso da mistura de alcanos.

4.1 Termodinâmica e configuração do ciclo

O presente trabalho utilizou o software Aspen Plus® para realizar a análise do processo de absorção e um ciclo de refrigeração. Este software apresenta uma extensa biblioteca de modelos termodinâmicos, e a escolha do modelo apropriado é de importância crucial para se atingir resultados sólidos e confiáveis.

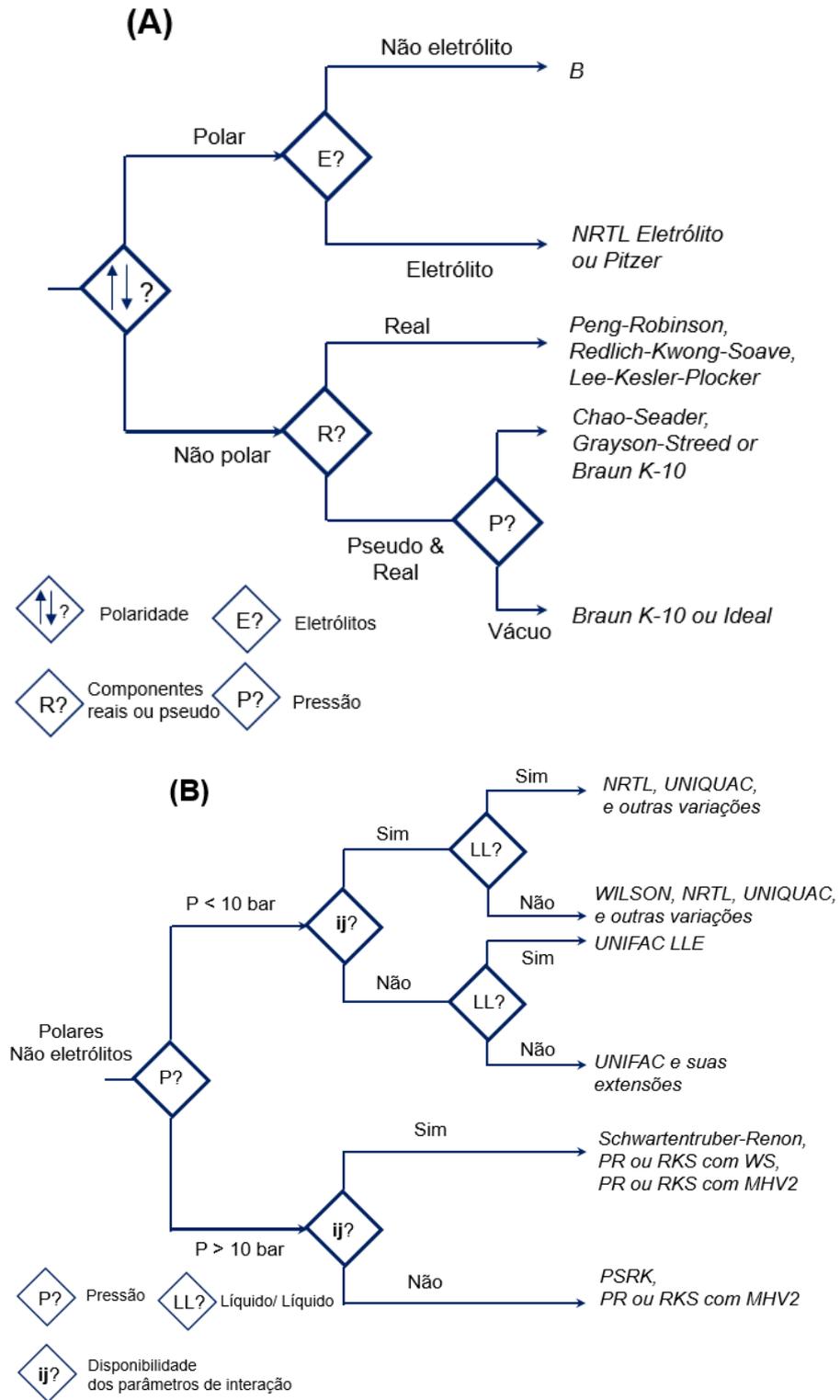
A escolha do modelo para predição das propriedades físicas para a simulação é uma das etapas mais importantes, sabendo que muitos aspectos precisam ser considerados e nenhum método irá abranger todos os sistemas (CARLSON, 1996).

Carlson (1996) cita os quatro fatores que necessitam ser considerados ao escolher um modelo:

1. Natureza da propriedade física de interesse;
2. Composição da mistura;
3. O intervalo de pressão e temperatura; e
4. A disponibilidade dos parâmetros.

A Figura 6 apresenta uma árvore de decisão baseada nos fatores apresentados, e foi utilizada para auxiliar na decisão do modelo termodinâmico.

Figura 6: Árvore de decisão para escolha de modelo termodinâmico. (A) eletrólitos e não polares, e (B) substâncias polares não eletrólitos



Fonte: adaptado de Aspen Technology, Inc. (1995).

Como citado anteriormente, Mansouri et al. (2015) realizaram a regressão para dados experimentais e os autores concluíram que a equação de estado de Peng-Robinson com a modificação de Boston-Mathias era o melhor modelo termodinâmico para o estudo, desta maneira, o presente trabalho utilizou os parâmetros para simulações utilizando amônia-água com a regressão de Peng-Robinson com alteração de Boston-Mathias, como evidenciado na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetro de interação binária k_{ij} para equação de estado cúbica Peng-Robinson com modificação de Boston-Mathias

Modelo	$k_{ij}^{(1)}$	$k_{ij}^{(2)}$	$k_{ij}^{(3)}$
PR-BM	-1,0017	$1,1 \times 10^{-3}$	119,82

Fonte: Mansouri et al. (2015).

Considerando a árvore de escolhas representada pela Figura 6, percebe-se que os modelos mais adequados para a mistura n-butano/ n-octano, uma mistura apolar, são Peng-Robinson e Redlich-Kwong-Soave.

Afim de selecionar o modelo a ser utilizado nas simulações, ambos os modelos tiveram o parâmetro de interação binária $k_{ij}^{(1)}$, regredidos a partir de dados experimentais de equilíbrio entre n-butano e n-octano elaborados por Kay, Genco e Fichtner (1974), utilizando o software Aspen Plus®, de acordo com a seção 4.1.1.

4.1.1 Regressão dos parâmetros de interação binária k_{ij}

Para definição dos parâmetros de interação binária da mistura, a partir da regressão de dados apresentados por Kay, Genco e Fichtner (1974), utilizou o software Aspen Plus®. Na seção *Setup > Specifications* foi selecionado o tipo *Data Regression* para a simulação, e definiu-se os compostos da mistura na seção *Components > Selection*. Após isso, em *Properties > Specifications* selecionou-se a equação de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, a serem comparadas. Tendo feito as definições básicas, em *Data* foi gerado um conjunto de dados para regressão "D-1", que foi definido da seguinte forma: na aba *Setup* foram selecionados os dois compostos e o tipo de dados "TPXY" (temperatura, pressão e composição);

na aba *Data* preencheu-se a tabela com os dados da literatura; por fim, na aba *Constraints* definiu-se que deveria haver equilíbrio líquido-vapor com os dois compostos. Em seguida, na seção *Regression* foi criada a regressão "R-1" e na aba *Input > Setup* foram selecionados a equação de estado estudada e o tipo de cálculo: uma regressão de dados com a realização de um teste de consistência (avaliação dos dados em relação às leis termodinâmicas). Por fim, na seção *Regression > R-1 > Input > Parameters* selecionou-se o parâmetro binários buscado (PRKBV/1 e SRKKIJ-1, para Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, respectivamente), terminando assim as definições necessárias para o cálculo de seus valores (presentes em *Regression > R-1 > Results > Parameters*). Desta forma, em *Properties > Parameters > Binary Interaction > PRKBV-1/ SRKKIJ-1* informaram-se os valores dos parâmetros binários referentes ao modelo escolhido e a regressão dos dados da literatura.

A partir dos valores de regressão, simulou-se o equilíbrio líquido-vapor entre a mistura n-butano/ n-octano, utilizando ambas as equações de estado avaliadas, e o resultado da simulação foi comparado ao valor experimental de equilíbrio, com o erro determinado pela Equação (29) de RMSD (raiz da média do desvio padrão) para a propriedade da temperatura das fases em equilíbrio.

$$RMSD T = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_i^{exp} - T_i^{calc})^2}{n}} \quad (29)$$

Onde:

T^{exp} : temperatura experimental;

T^{calc} : temperatura calculada pelo Aspen Plus®, utilizando os modelos de equação de estado;

n: número de pontos experimentais.

A seleção do modelo termodinâmico que melhor representa os dados experimentais será feita a partir do menor valor de RMSD T.

4.1.2 Obtenção de limites de pressão do evaporador

Com base na análise da seção 3.1.2, utilizando o simulador comercial, foram obtidos dados para definir os limites de pressão do evaporador. Inicialmente, indo na opção *Tools > Analysis > Property > Binary* chega-se na tela em que é possível definir a análise desejada: Pxy (temperatura constante), Txy (pressão constante) ou energia livre de Gibbs de mistura. Em seguida, selecionou-se a análise Pxy, a composição do fluido refrigerante na base mássica e, por fim, a temperatura desejada. Portanto, as variáveis definidas foram temperatura e composição. Os valores definidos estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2: Valores definidos para a obtenção dos limites de pressão do evaporador

	Pressão mínima		Pressão máxima	
	Temperatura (K)	Fração mássica	Temperatura (K)	Fração mássica
Amônia/água	318,35	0,09	282,65	0,97
Butano/octano	318,15	0,12	275,15	0,99

4.1.3 Obtenção de limites de temperatura do gerador

Nesta seção é descrita a forma como foram obtidos os dados para a representação do diagrama de Duhring para os dois pares de fluidos e a análise de intervalo de temperatura do gerador feita com auxílio do diagrama.

Baseando-se no que foi exposto na seção 3.1.3, utilizando o simulador comercial, foram obtidos dados para definir os limites de temperatura do gerador. Indo na mesma análise que a exposta na seção 4.1.2, definiu-se a análise Txy, a lista de pressões desejadas para cada par de fluidos e os pontos de composição (de 0 a 1, com incrementos de 0,1). Para o par amônia/água os limites de pressão foram 4,9 bar e 22,4 bar com incrementos de 0,1 bar; já para o par n-butano/ n-octano, os limites de pressão foram 0,5 bar e 5,0 bar com incrementos de 0,5 bar.

Na Tabela 3 encontram-se os valores dos pontos observados no diagrama de Duhring de cada simulação para a obtenção dos limites de temperatura, presentes na literatura (CHEKIR, 2011).

Tabela 3: Valores definidos para a obtenção dos limites de temperatura do gerador

	Temperatura mínima		Temperatura máxima
	Pressão	Composição de fluido refrigerante	
Amônia/água	22,38	0,09 (em massa)	0,00
n-butano/n-octano	4,80	0,12 (em mol)	0,00

Fonte: Chekir (2011).

Além dos limites de temperatura do gerador, foram observados 6 pontos para que se obtivesse o diagrama de Duhring para cada simulação. Os dados estão presentes nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4: Dados para o diagrama de Duhring – Amônia/água

Pontos	Pressão (bar)	Composição (em massa)	Temperatura (K)
1	22,38	0,981	328
2	22,38	0,427	384
3	22,38	0,069	469
4	4,9	0,981	278
5	4,9	0,427	320
6	4,9	0,069	404

Tabela 5: Dados para o diagrama de Duhring – n-butano/n-octano

Pontos	Pressão (bar)	Composição (em mol)	Temperatura (K)
1	4,8	0,991	324
2	4,8	0,228	423
3	4,8	0,135	427
4	1,0	0,991	256
5	1,0	0,228	315
6	1,0	0,135	319

Nas Figuras 7 e 8 encontram-se os diagramas de Duhring resultantes das análises.

Figura 7: Diagrama de Duhring - Amônia/água

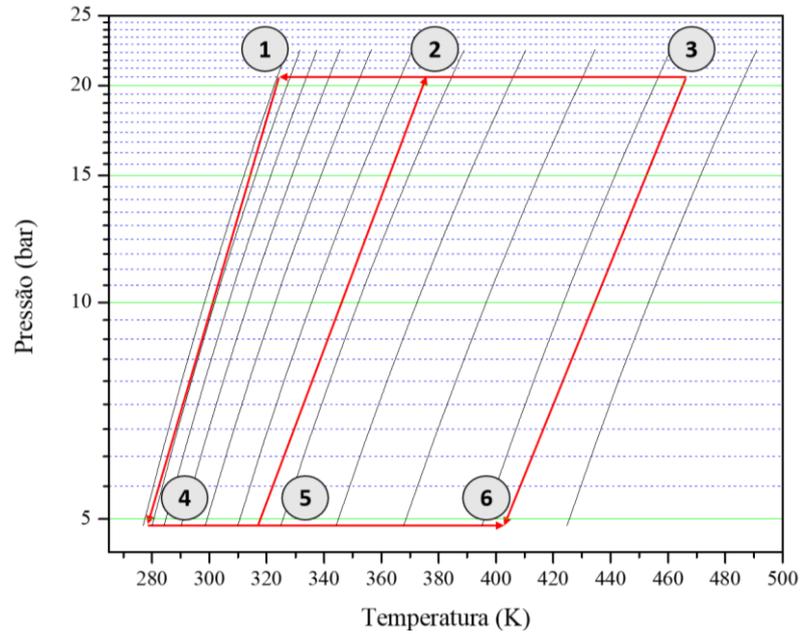
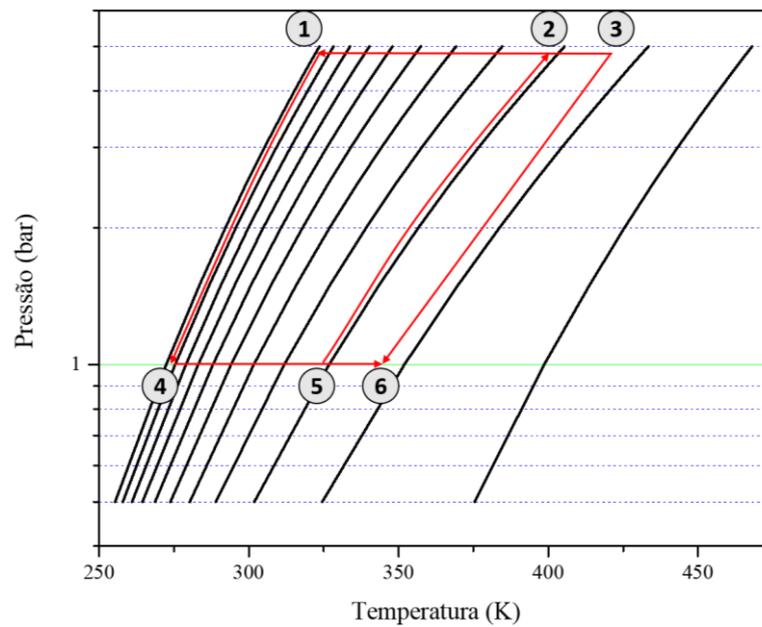


Figura 8: Diagrama de Duhring - n-butano/n-octano

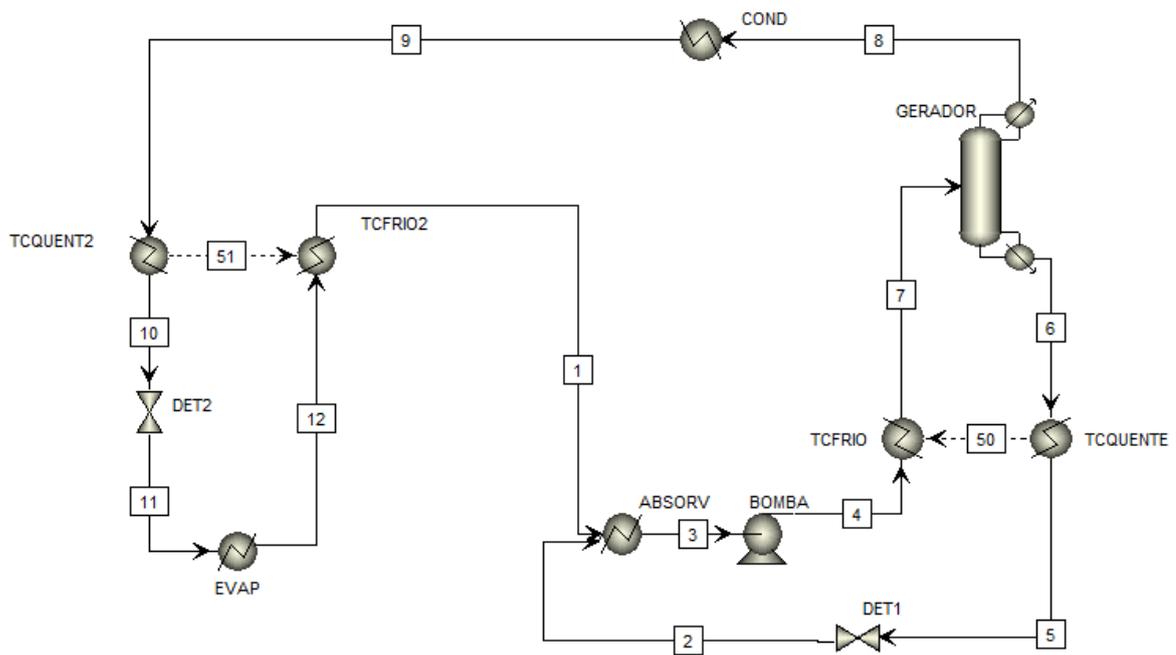


Para garantir precisão na análise, além da observação visual dos valores no diagrama de Duhring, foi feita a análise no simulador comercial utilizando metodologia semelhante à da seção 4.1.2.

4.2 Simulação e hipóteses

O ciclo foi configurado no Aspen Plus® utilizando as operações unitárias disponíveis e que melhor se enquadrassem nas necessidades. A Figura 9 representa a configuração final utilizada nas simulações, utilizada com base em Dardour et al. 2015.

Figura 9: Configuração do *chiller* por absorção simulado no ASPEN



O software Aspen possui uma metodologia que calcula os resultados bloco a bloco. Assim, para que o ciclo convergisse, o mesmo teve seus componentes simulados por partes, até que o ciclo se completasse e fosse fechado. Desta maneira, os valores encontrados nas simulações dos trabalhos citados foram utilizados como entrada, para que a convergência fosse atingida.

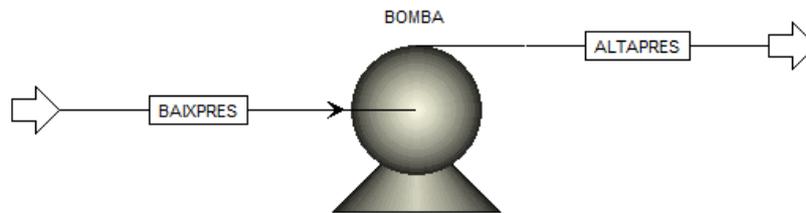
Os itens de 4.2.1 a 4.2.7 descrevem os componentes utilizados, suas especificações, bem como as hipóteses adotadas em cada operação unitária.

4.2.1 Bomba

A bomba é utilizada para a circulação das soluções líquidas entre o absorvedor e o gerador e foi representada em Aspen pelo seu modelo equivalente (PUMP), presente na lista de equipamentos de mudança de pressão do software de simulação, sendo mostrado na Figura 10.

A pressão de saída da bomba é a única variável que foi especificada e o ganho de carga ocorre de maneira isentrópica ($S_{\text{entrada}} = S_{\text{saída}}$).

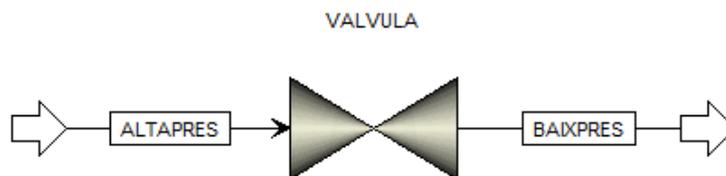
Figura 10: Representação da bomba (PUMP) no ASPEN



4.2.2 Válvulas

Foram utilizadas duas válvulas de alívio de pressão na configuração, sendo representadas pelo modelo VALVE (Figura 11) na lista de equipamentos de mudança de pressão do software de simulação. A etapa é assumida como adiabática, e apenas a pressão da saída da válvula foi especificada.

Figura 11: Representação da válvula (VALVE) no ASPEN



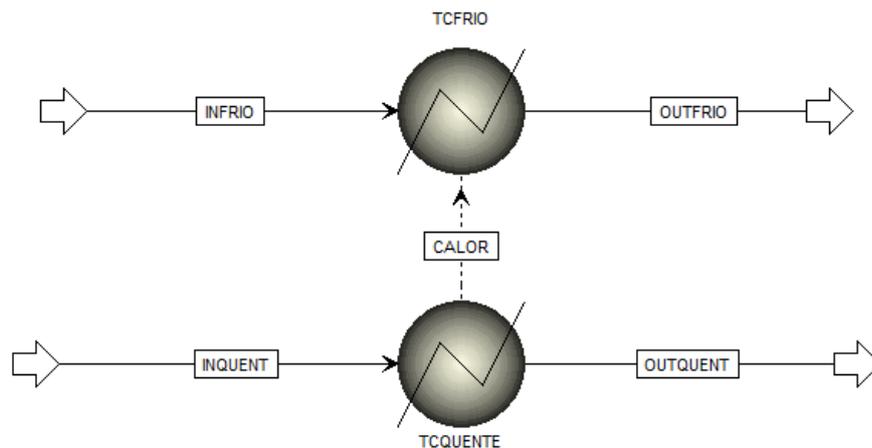
4.2.3 Trocadores de Calor

Os dois trocadores de calor da máquina de refrigeração (TC1) e (TC2) foram representados no Aspen pela transferência de um fluxo de calor entre dois blocos do tipo HEATER (Figura 12). O valor do fluxo de calor que liga os dois blocos indica que o calor

liberado pelo lado quente é absorvido pelo lado frio. Um bloco CALCULATOR escrito em FORTRAN foi usado para especificar o cálculo de temperatura em cada um dos dois trocadores.

No trocador TCFRIO foi especificada a pressão de saída e seu funcionamento isobárico, já no TCQUENTE a especificação é a pressão de saída, o funcionamento isobárico e a temperatura de saída, calculada pelo FORTRAN.

Figura 12: Representação dos trocadores de calor (HEATER) no ASPEN

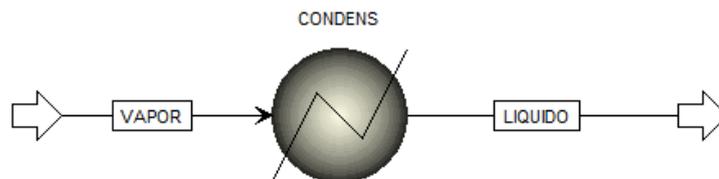


4.2.4 Condensador

O condensador é modelado como um trocador de calor, representado no ASPEN pelo bloco HEATER (Figura 13). De acordo com as condições operacionais, o subresfriamento de 4 °C do líquido refrigerante e a variação de pressão nula são especificados.

No lugar do subresfriamento também pode ser informada uma fração de vapor nula.

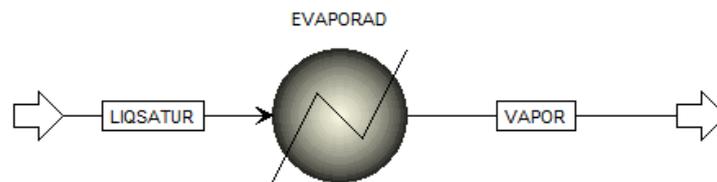
Figura 13: Representação do condensador (HEATER) no ASPEN



4.2.5 Evaporador

O evaporador também é modelado como um trocador de calor pelo bloco HEATER (Figura 14). A temperatura na saída do evaporador e uma queda de pressão zero são especificadas.

Figura 14: Representação do evaporador (HEATER) no ASPEN



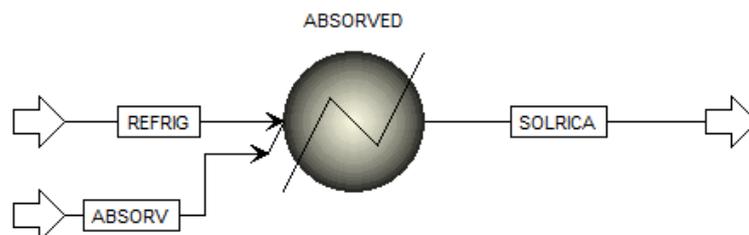
4.2.6 Absorvedor

O absorvedor é assimilado em uma primeira abordagem a um trocador de calor e modelado por um bloco HEATER (Figura 15). As entradas mássicas são as de vapor refrigerante do evaporador e a solução líquida vinda da válvula de expansão. O fluxo de saída de massa é a solução líquida enriquecida com refrigerante. Um subresfriamento de 4 °C da solução líquida deixando o absorvedor e uma queda de pressão nula no equipamento são especificados.

No lugar do subresfriamento também pode ser informada uma fração de vapor nula.

É possível utilizar o bloco HEATER como absorvedor porque ele permite que se misture uma corrente líquida com uma corrente de vapor, produzindo uma corrente líquida, além de possibilitar que se defina a carga de calor do equipamento.

Figura 15: Representação do absorvedor (HEATER) no ASPEN

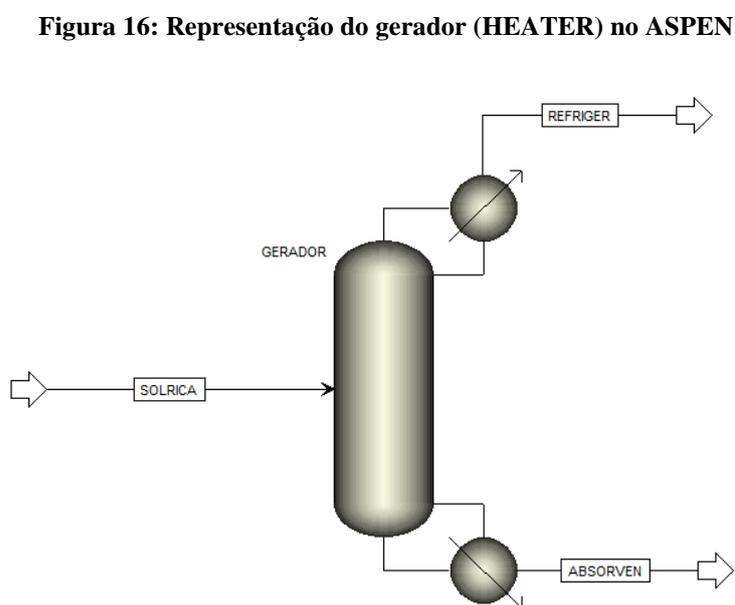


4.2.7 Gerador

O gerador é representado no Aspen pelo modelo RADFRAC, que permite modelar colunas de destilação de forma rigorosa. Este é alimentado pela solução pré-aquecida do absorvedor e tem duas saídas: o vapor de refrigerante concentrado no topo e a solução rica em solução absorvente no esgotamento, como evidenciado na Figura 16.

As variáveis manipuladas e ajustadas são, respectivamente, a razão de refluxo e a vazão de vapor refrigerante. O número de estágios teóricos especificados no modelo RADFRAC do gerador foi escolhido no caso do uso de cada mistura utilizada, e de acordo com regras heurísticas de otimização (razão de refluxo igual a 1,5 vezes a razão de refluxo mínima, por exemplo).

A coluna foi simulada e otimizada, de forma a obter o número ideal de estágios, alimentação, razão de refluxo, dentre outras variáveis, para atingir uma pureza de refrigerante para as duas misturas estudadas na seção de retificação entre 95 % e 99 %, valor recomendado pela literatura (CHEKIR e BELLAGI, 2010).



4.3 Validação da configuração

Como mencionado, a configuração adotada no presente estudo baseou-se na configuração utilizada por Dardour et al. 2015, porém, em vias de confirmar e validar se o

modelo replicado estaria operando corretamente, utilizou-se os dados de simulação para um ciclo utilizando amônia/água, a partir dos dados de Mansouri et al. 2015, e seus resultados foram comparados em termos de vazões, composições, temperaturas, pressões frações de vapor e cargas térmicas dos equipamentos, além do coeficiente de desempenho. O procedimento foi repetido para a mistura n-butano/ n-octano a partir dos dados de simulação obtidos de Chekir (2011), porém com a diferença de que neste ciclo as avaliações de desempenho foram realizadas. Assim, a Tabela 6 apresenta as hipóteses e condições de operação do ciclo de n-butano/ n-octano.

Tabela 6: Hipóteses e condições de operação do ciclo de refrigeração para o par n-butano/ n-octano

	Corrente (#)
Gerador	
Razão de refluxo: 1,5	
Estágios: 11 (alimentação no 6º estágio)	
Razão destilado/alimentação (molar): 0,10795	
Pureza de refrigerante no topo: $\geq 99\%$	
Temperatura do gerador: $\leq 150\text{ °C}$	
Líquido saturado na saída do gerador	6
Vapor saturado na saída da retificação	8
Condensador e Absorvedor	
Isobárico	
Líquido subrefriado na saída, 4 °C	
TC1 e TC2	
<i>Pinch</i> de temperatura, 5 e 10 °C	-
Evaporador	
Capacidade de refrigeração: 17,5 kW	
Isobárico	
Temperatura da saída: 2 °C	12

Optou-se por iniciar a simulação pelo bloco do absorvedor, pois, como pode ser observado na Figura 9, esta operação unitária intersecta dois ciclos com diferentes composições: refrigerante praticamente puro nas correntes #8, #9, #10, #11, #12 e #1 (refrigerante) e mistura de fluidos refrigerante/absorvente nas correntes #2, #5 e #6 (solução

pobre em refrigerante) e nas correntes #3, #4 e #7 (solução rica em refrigerante). As três últimas correntes citadas fazem a intersecção dos dois ciclos.

Como critério de validação do ciclo, todas as correntes tiveram seu resultado comparado com a literatura utilizada como base. Em segunda instância, o valor dos calores absorvidos e rejeitados pelas operações unitárias também teve seu valor comparado aos artigos de referência.

Por último, foi calculado o COP, a fim de avaliar se o modelo proposto por este trabalho para a configuração e especificação do ciclo de refrigeração por absorção, reflete o esperado, e gera resultados confiáveis e verossímeis aos obtidos por outras metodologias.

4.4 Avaliação do ciclo via COP

Uma vez que o ciclo foi validado, de acordo com o item 4.3, a configuração de n-butano/n-octano convergida foi avaliada com relação a variação de pressão do evaporador e temperatura do gerador, e sua metodologia é apresentada nas seções 4.4.1 e 4.4.2.

4.4.1 Variação da temperatura do gerador

A avaliação do comportamento do ciclo frente à variação de temperatura do gerador foi realizada variando a propriedade *Heat Duty* da coluna de destilação, uma vez que este valor está intimamente ligado à temperatura de funcionamento do bloco.

Neste primeiro caso, o calor do evaporador, relacionado a eficiência de troca do *chiller*, não foi fixado, visto que, o coeficiente de desempenho (Equação (16)) é dado pela razão entre calor do gerador e evaporador, assim, quando um é especificado, o outro precisa ser convergido em um valor para que o COP analisado não seja uma especificação.

O calor do *reboiler* representa o calor do gerador por ser a energia fornecida ao sistema e foi variado em valores maiores e menores que os valores da literatura e a temperatura do reboiler é igual a temperatura do gerador. Para cada variação, uma avaliação do desempenho do ciclo foi realizada após a convergência.

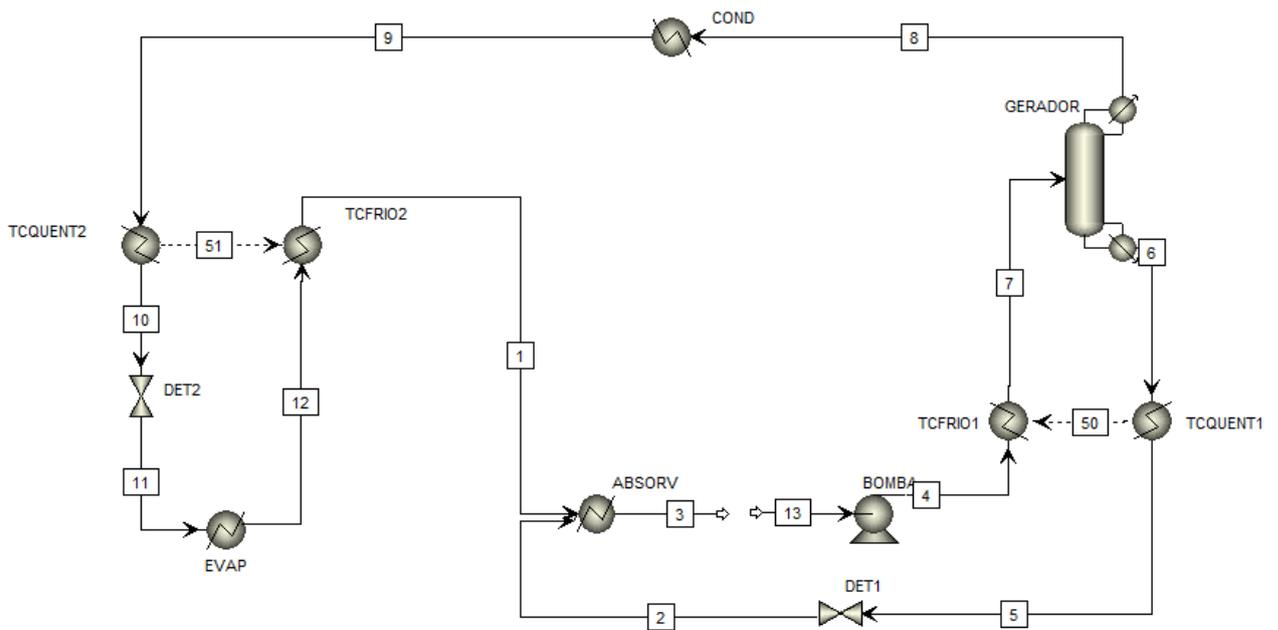
4.4.2 Variação da pressão do evaporador

Na avaliação da pressão do evaporador, toda a pressão baixa do sistema foi variada. O ciclo de refrigeração por absorção é caracterizado por duas pressões, uma alta e uma baixa. O evaporador é localizado na zona de baixa pressão, pois precisa absorver calor e evaporar sem precisar atingir altas temperaturas.

Neste caso, o ciclo foi aberto após a saída do bloco de absorção, como representado na Figura 17. Para cada variação na pressão, ajustou-se a vazão total do sistema, na corrente #13, de forma a atingir novamente o calor proposto de refrigeração de 17,5 kW no evaporador.

As pressões simuladas respeitaram os limites de pressão encontrados para o sistema.

Figura 17: Abertura do ciclo para variação da pressão de evaporação do ciclo



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos nas simulações realizadas, bem como a discussão dos comportamentos observados. Inicialmente se apresenta e discute os resultados das análises termodinâmicas, simulação, validação e análises de comportamento do ciclo frente a mudanças e variações em pressão e temperatura.

5.1 Análise de modelos termodinâmicos

A escolha do modelo termodinâmico a ser utilizado nas simulações da mistura n-butano/ n-octano foi realizada a partir da regressão de dois modelos com os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor presentes na literatura (KAY, GENCO e FICHTNER, 1974).

A partir das regressões encontrou-se os valores de parâmetro de interação binária presente na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros de interação binária da mistura n-butano/ n-octano

Equação de estado	Parâmetro $k_{ij}^{(1)}$
Peng-Robinson	$PRKBV-1 = -8,0077181 \times 10^{-3}$
Redlich-Kwong-Soave	$RKSBV-1 = -0,1071540$

Os parâmetros PRKBV-1 e RKSBV-1 são os parâmetros de interação binária $k_{ij}^{(1)}$ para da Equação (21) para Peng-Robinson e Redlich-Kwong-Soave, respectivamente.

A partir dos valores de regressão, foi realizada uma simulação do tipo *Analysis* no Aspen para previsão do equilíbrio líquido-vapor entre a mistura binária n-butano/ n-octano, utilizando ambas as equações de estado, e o valor foi plotado com o valor experimental de equilíbrio de Kay, Genco e Fichtner (1974). A Figura 18 apresenta uma comparação dos dados de equilíbrio líquido-vapor previsto por cada um dos dois métodos e os valores experimentais disponíveis na literatura citada e a Figura 19, apresenta um aumento na escala, dando *zoom* na curva da Figura 18.

Figura 18: Diagrama T-xy para mistura binária n-butano/ n-octano

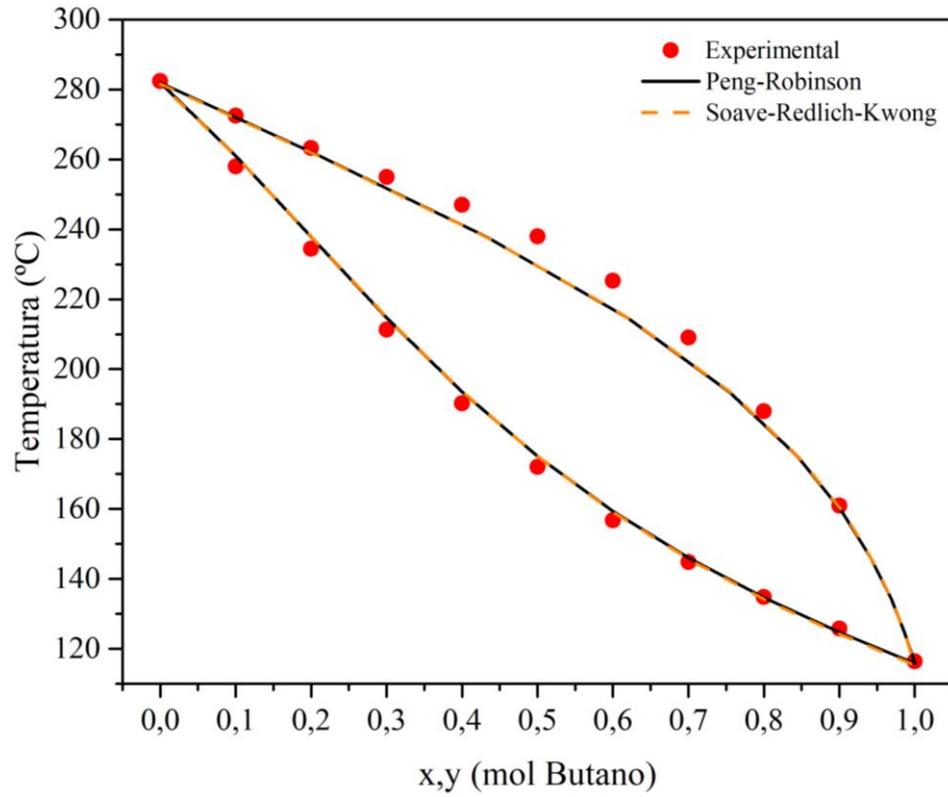
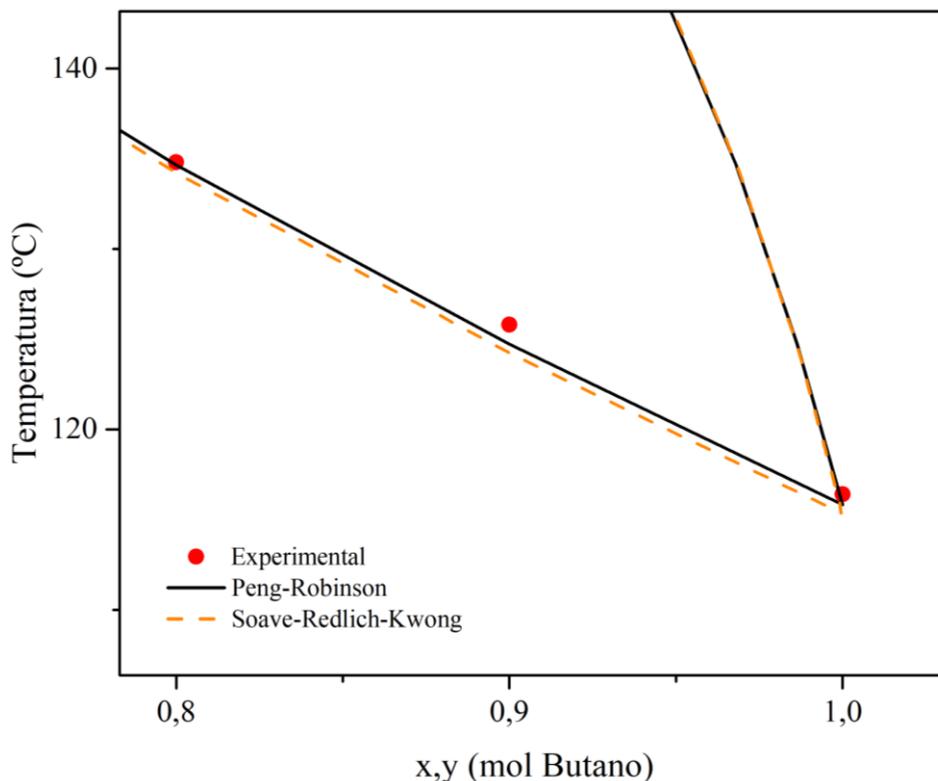


Figura 19: Zoom diagrama T-xy para mistura binária n-butano/ n-octano



Em uma primeira análise da Figura 18, percebe-se pouca diferença de correspondência entre os modelos, porém, com a Figura 19 percebe-se que o modelo de Peng-Robinson apresenta uma proximidade um pouco maior aos dados de equilíbrio experimentais. Para o embasamento de tal conclusão, foi calculado o valor de RMSD T (Equação (30)), cujo resultado é apresentado na Tabela 8:

Tabela 8: Comparação de RMSD T entre os modelos termodinâmicos Peng-Robinson e Redlich-Kwong-Soave

Equação de estado	Peng-Robinson	Redlich-Kwong-Soave
RMSD T	2,3650	2,4606

Conclui-se que, apesar da pouca diferença, o modelo de Peng-Robinson apresentou melhores resultados na predição dos dados de equilíbrio para a mistura binária n-butano/ n-octano, como esperado, visto que o modelo se aplica bem a hidrocarbonetos.

Assim, todas as simulações utilizando a mistura n-butano/ n-octano utilizaram como modelo a equação de estado de Peng-Robinson, apesar de que a diferença entre os modelos apresentou-se desprezível, ambos poderiam ser utilizados no sistema proposto.

5.2 Análise de limites de pressão e temperatura

Com o intuito de confirmar a configuração proposta na seção 4.2, simulou-se o ciclo de refrigeração por absorção com os dados da literatura (CHEKIR, 2011)(MANSOURI et al., 2015). Para corroborar os dados da literatura, fez-se inicialmente a análise do intervalo de pressão em que o evaporador poderia trabalhar para cada par de fluidos.

A partir do que foi abordado nas seções 3.1.2 e 4.1.2, obteve-se os limites aproximados de pressão de funcionamento do evaporador para cada uma das simulações, que estão presentes na Tabela 9.

Tabela 9: Limites de pressão do evaporador para as simulações iniciais

	Pressão do evaporador (bar)	
	Mínima	Máxima
Amônia/água	0,33	5,82
n-butano/n-octano	0,49	1,10

A partir do que foi abordado nas seções 3.1.3 e 4.1.3 obteve-se os limites aproximados de temperatura de funcionamento do gerador para cada uma das simulações, que estão presentes na Tabela 10.

Tabela 10: Limites de temperatura do gerador para as simulações iniciais

	Temperatura do gerador (K)	
	Mínima	Máxima
Amônia/água	463,69	490,94
n-butano/n-octano	424,76	465,91

5.3 Validação da configuração do ciclo

O modelo adotado de configuração do ciclo por este trabalho é representado na Figura 9. Inicialmente, o ciclo foi validado utilizando os dados simulados por Mansouri, et al. (2015),

e sua comparação em termos de simulação vs. literatura estão dispostos na Tabela 11 e na Tabela 12.

Tabela 11: Simulação amônia/água Pressão, Temperatura e Fração de Vapor – Artigo (MANSOURI et al., 2015) vs. Simulação

Correntes	Pressão (bar)		Temperatura				Fração de Vapor	
	Artigo	Simulação	Artigo (°C)	Artigo (K)	Simulação (°C)	Simulação (K)	Artigo	Simulação
1	4,936	4,936	16,7	289,850	31,980	305,130	0,901	0,964
2	4,936	4,936	115,3	388,450	54,797	327,947	0,000	0,000
3	4,936	4,936	45,2	318,350	47,492	320,642	0,000	0,000
4	22,380	22,380	46,6	319,750	49,416	322,566	0,000	0,000
5	22,380	22,380	115,0	388,150	54,416	327,566	0,000	0,000
6	22,380	22,380	192,6	465,750	196,594	469,744	0,000	0,000
7	22,380	22,380	108,1	381,250	120,068	393,218	0,006	0,089
8	22,380	22,380	105,6	378,750	98,314	371,464	1,000	1,000
9	22,380	22,380	48,5	321,650	50,754	323,904	0,000	0,000
10	22,380	22,380	24,0	297,150	19,500	292,650	0,000	0,000
11	4,936	4,936	4,9	278,050	4,547	277,697	0,073	0,055
12	4,936	4,936	9,5	282,650	9,500	282,650	0,819	0,884

Tabela 12: Simulação amônia/água Vazão e Fração Mássica – Artigo (MANSOURI et al., 2015) vs. Simulação

Correntes	Vazão molar (kg/h)		Fração mássica	
	Artigo	Simulação	Artigo	Simulação
1	35,658	35,661	0,970	0,981
2	55,060	55,057	0,090	0,069
3	90,718	90,718	0,437	0,427
4	90,718	90,718	0,437	0,427
5	55,060	55,057	0,090	0,069
6	55,060	55,057	0,090	0,069
7	90,718	90,718	0,437	0,427
8	35,658	35,661	0,970	0,981
9	35,658	35,661	0,970	0,981
10	35,658	35,661	0,970	0,981
11	35,658	35,661	0,970	0,981
12	35,658	35,661	0,970	0,981

Na Tabela 13 estão presentes os resultados apresentados por Mansouri et al. (2015), bem como os dados experimentais com os quais a literatura comparou e os dados obtidos no presente trabalho.

Tabela 13: Simulação amônia/água – Calores e COP – Artigo (MANSOURI et al., 2015) vs. Simulação

	Dados		
	Experimentais*	Artigo	Simulação
Q gerador (kW)	17,00	15,91	20,28
Q evaporador (kW)	9,59	9,51	10,62
Q condensador (kW)	-	12,84	12,32
Q absorvedor (kW)	-	12,85	14,78
COP	0,56	0,59	0,52

* Dados experimentais retirados de Mansouri et al (2015).

Igualmente, nas Tabelas 14, 15 e 16 são apresentados os dados referentes à simulação feita com a mistura n-butano/ n-octano e os dados da literatura que a basearam (CHEKIR, 2011).

Tabela 14: Simulação n-butano/ n-octano Pressão e Temperatura – Artigo (CHEKIR, 2011) vs. Simulação

Correntes	Pressão (bar)		Temperatura			
	Artigo	Simulação	Artigo		Simulação	
			(°C)	(K)	(°C)	(K)
1	1,00	1,00	21,45	294,60	26,64	299,79
2	1,00	1,00	50,15	323,30	50,63	323,78
3	1,00	1,00	45,00	318,15	44,79	317,94
4	4,80	4,80	45,00	318,15	45,46	318,61
5	4,80	4,80	50,00	323,15	50,46	323,61
6	4,80	4,80	150,00	423,15	147,03	420,18
7	4,80	4,80	134,45	407,60	132,06	405,21
8	4,80	4,80	64,07	337,22	63,73	336,88
9	4,80	4,80	45,00	318,15	45,29	318,44
10	4,80	4,80	12,00	285,15	12,00	285,15
11	1,00	1,00	-0,67	272,48	-0,48	272,67
12	1,00	1,00	2,00	275,15	2,00	275,15

Tabela 15: Simulação n-butano/ n-octano Vazão e Fração Mássica – Artigo (CHEKIR, 2011) vs. Simulação

Correntes	Vazão molar (mol/s)		Fração molar	
	Artigo	Simulação	Artigo	Simulação
1	0,95	0,95	0,990	0,991
2	7,85	7,85	0,120	0,135
3	8,80	8,80	0,220	0,228
4	8,80	8,80	0,220	0,228
5	7,85	7,85	0,120	0,135
6	7,85	7,85	0,120	0,135
7	8,80	8,80	0,220	0,228
8	0,95	0,95	0,990	0,991
9	0,95	0,95	0,990	0,991
10	0,95	0,95	0,990	0,991
11	0,95	0,95	0,990	0,991
12	0,95	0,95	0,990	0,991

Na Tabela 16 estão presentes os resultados apresentados por Chekir (2011) e os dados obtidos no presente trabalho.

Tabela 16: Simulação n-butano/ n-octano calores e COP – Artigo (CHEKIR, 2011) vs. Simulação

	Artigo	Simulação
Q gerador (kW)	48,13	49,92
Q evaporador (kW)	17,5	17,89
Q condensador (kW)	21,09	20,97
Q absorvedor (kW)	27,48	29,37
COP	0,36	0,36

Ambas simulações apresentaram resultados satisfatórios, permitindo a conclusão de que a configuração proposta é adequada para simular o ciclo de refrigeração por absorção. As diferenças entre os valores encontrados estão relacionadas a fatores intrínsecos das simulações originais, desempenhadas pelos artigos. Pode-se citar como prováveis fatores geradores de diferenças as especificações do gerador, uma vez que não havia a descrição completa da

definição deste equipamento no caso de Mansouri et al. (2015) e por Chekir (2011) ter realizado uma simulação numérica não explicitada a ponto de saberem-se as informações exatas. Além disso, justamente por haver uma simulação com metodologia diferente no caso desta última literatura, acredita-se que as considerações para a simulação também apresentam diferenças em relação ao simulador comercial. Em relação às informações fornecidas ao Aspen para as simulações, escolhas de definição como temperatura e fração de vapor e não temperatura e pressão, por exemplo, também podem ter gerado desvios em relação aos dados da literatura.

Sabendo que as pressões baixas dos sistemas estudados eram 4,936 bar para o par amônia/água e 1 bar para o par n-butano/ n-octano (valores presentes nas Tabela 11 e Tabela 14, respectivamente), conclui-se que as pressões de funcionamento do evaporador foram adequadas.

Além disso, sabendo que as temperaturas do *reboiler*, ou seja, do gerador nos sistemas estudados eram 196,59 °C ou 469,74 K para o par amônia/água e 420,18 K para o par n-butano/ n-octano, percebe-se que a temperatura de funcionamento do gerador foi adequada para o primeiro par, mas inadequadas para o segundo par (temperatura menor que a mínima).

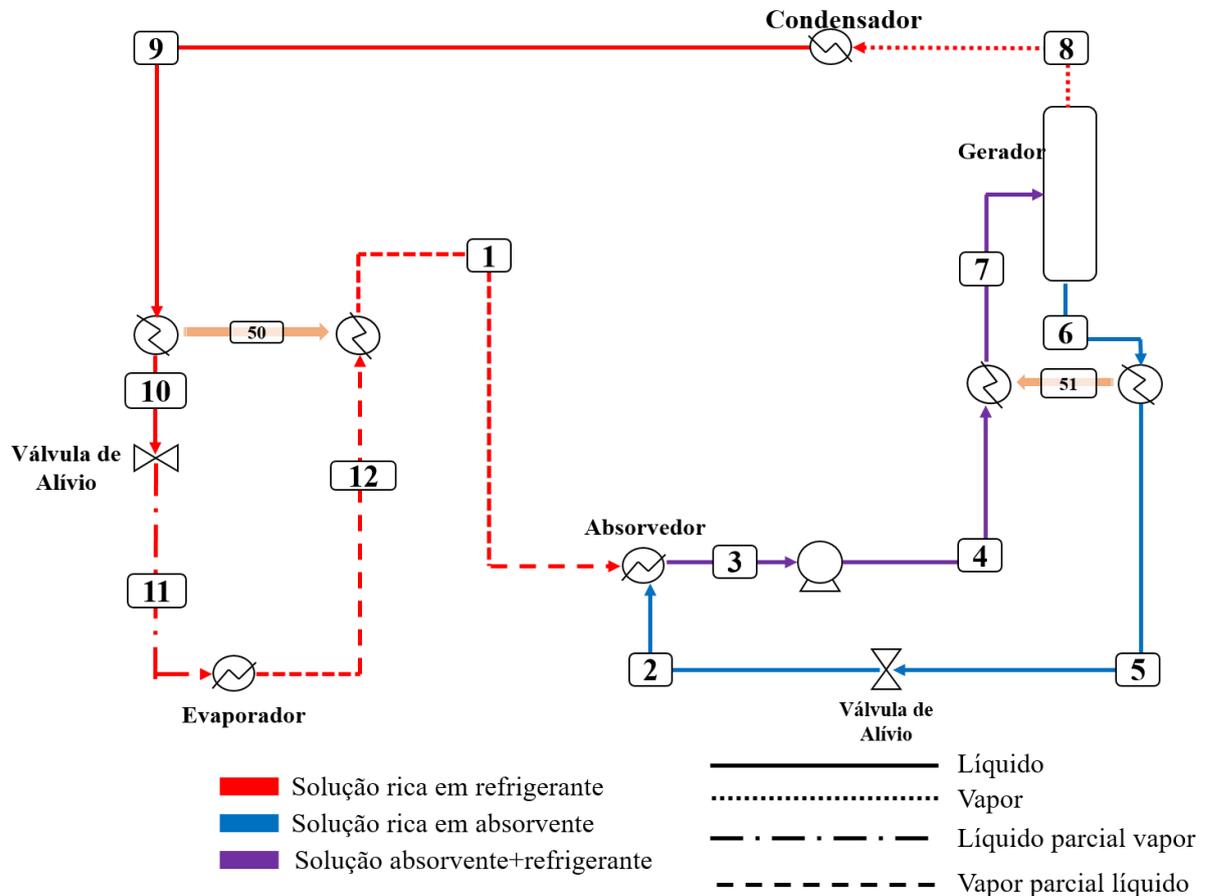
Uma vez que a obtenção dos limites de temperatura foi feita inicialmente com os valores fornecidos pela literatura, realizando o cálculo com os resultados da simulação para o sistema com n-butano/ n-octano (composição das correntes #6 para o limite mínimo, ou seja, 0,135), obteve-se novos limites aproximados de temperatura, apresentados na Tabela 17 em comparação com os valores iniciais da Tabela 10 e com os valores da simulação:

Tabela 17: Limites de temperatura do gerador para a simulação inicial do par n-butano/ n-octano – Iniciais e Recalculados

	Temperatura do gerador (K)	
	Mínima	Simulação
Iniciais	424	420
Recalculados	420	

Na Figura 20 encontra-se o fluxograma do processo de refrigeração por absorção de vapor com as composições e estados físicos explicitados em cada corrente do ciclo:

Figura 20: Fluxograma do ciclo de refrigeração por absorção com composição e estado físico explicitados



Percebe-se, portanto, que o ciclo de refrigeração estudado apresenta dois trechos em que há praticamente correntes puras: para o fluido refrigerante do topo do gerador até a entrada do absorvedor e para o fluido absorvente do fundo do gerador até a entrada do absorvedor, estando a mistura dos dois fluidos presente da saída do absorvedor até a entrada do gerador.

5.4 Avaliação do ciclo via COP

A Figura 21 mostra as variações na temperatura do gerador para alcançar o melhor COP para o par n-butano/ n-octano. A análise gerou uma curva com comportamento praticamente parabólico. Para uma determinada pressão de operação do ciclo de refrigeração, espera-se um

aumento do COP quando a temperatura do gerador está dentro dos intervalos de temperatura que podem ser definidos pelos diagramas de P-T, e pela análise feita no item 5.2.

Os limites de temperatura para o funcionamento do gerador são de aproximadamente 420 K (mínimo) até 465 K (máximo), e a partir da Figura 21, percebe-se que o valor do COP atinge um platô quando a temperatura do gerador adentra os limites de funcionamento, sendo que, até 420 K, uma pequena variação de temperatura no gerador, implicava em grande impacto no COP, e qualquer variação acima deste valor, pouco alterou o desempenho.

O comportamento foi identificado também no trabalho de Dardour (2012), presente na Figura 22 (curva azul claro). A diferença entre os valores ocorre devido ao desconhecimento das especificações da coluna no artigo e ao fato de o calor no evaporador não ter sido fixado em 17,5 kW como o artigo fez.

Figura 21: Variação do COP em função da temperatura do gerador

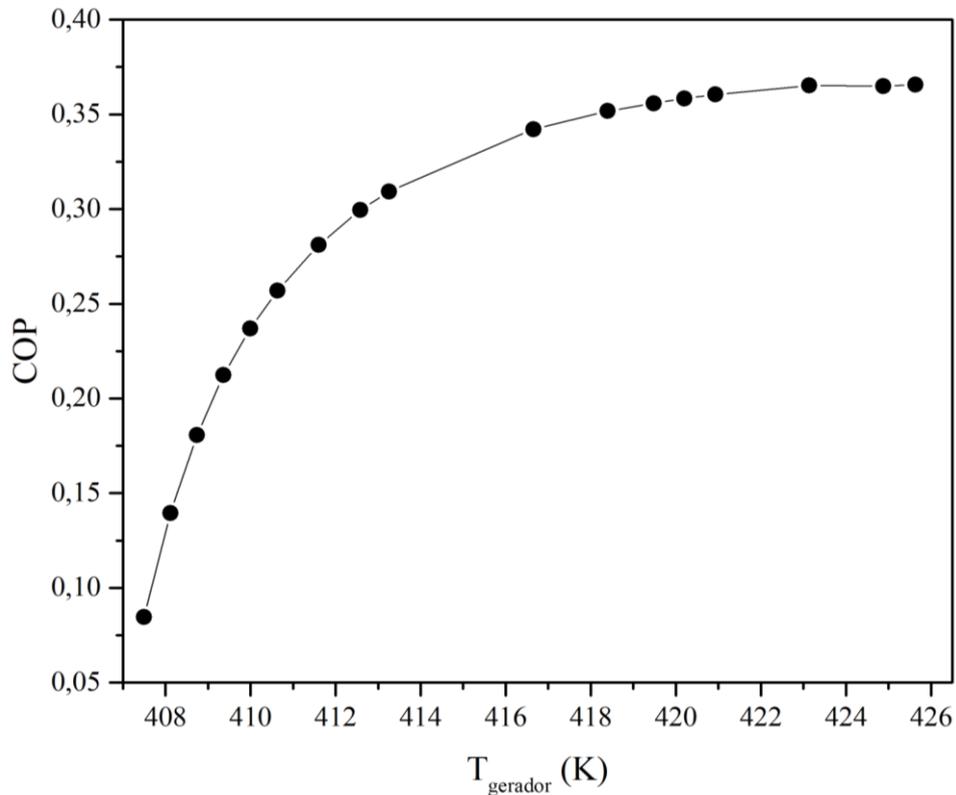
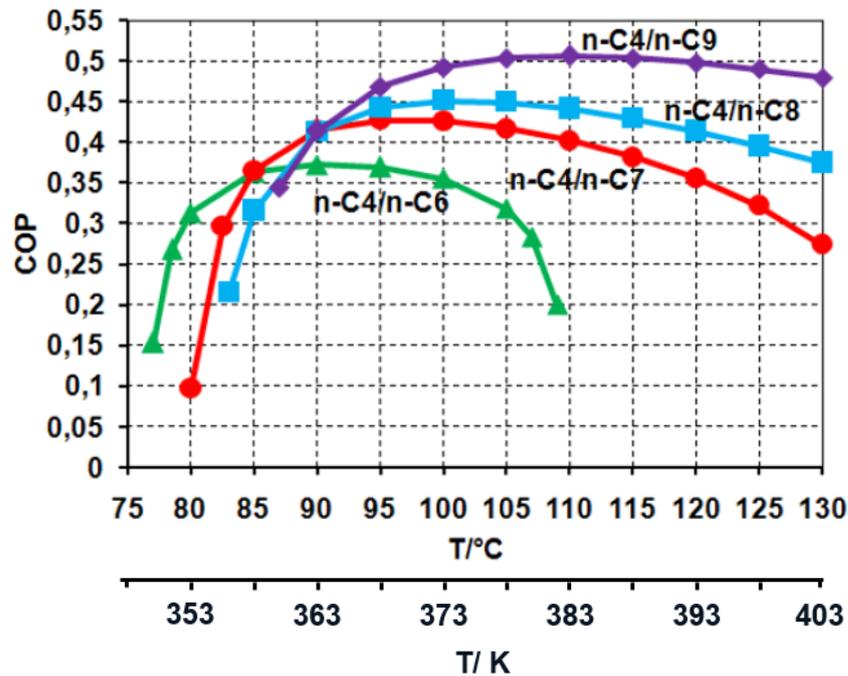


Figura 22: Comparação COP para várias misturas



Fonte: Adaptado de Dardour (2012).

Os resultados para a variação de pressão no evaporador presentes na Figura 23 seguem uma tendência esperada, uma vez que, conforme aproxima-se a pressão do evaporador da pressão limite superior de 1,1 bar, o desempenho do ciclo começa a diminuir, uma vez que, torna-se cada vez mais difícil para a solução refrigerante evaporar na temperatura do evaporador.

Chekir e Bellagi (2010) descreve que o evaporador funciona com duas pressões limites, uma superior e uma inferior. A pressão máxima do evaporador é a pressão do líquido saturado na temperatura de saída do evaporador com composição também igual à da corrente de topo do gerador, acima desse limite, o refrigerante não é mais evaporado. A pressão mínima do evaporador é a pressão do líquido saturado na temperatura de saída do absorvedor com a composição da corrente de fundo do gerador, abaixo desse limite, o vapor refrigerante não consegue mais ser absorvido pela solução pobre.

O ciclo apresentou uma pressão ótima de evaporação em torno de 1 bar, com um valor de coeficiente de desempenho COP de aproximadamente 0,36. Seu comportamento apresentou-se similar ao estudo realizado por Dardour (2012), Figura 24, como pode ser evidenciado na Figura 23, com o estudo para diferentes fluidos de trabalho.

Figura 23: Variação do COP em função da pressão do evaporador

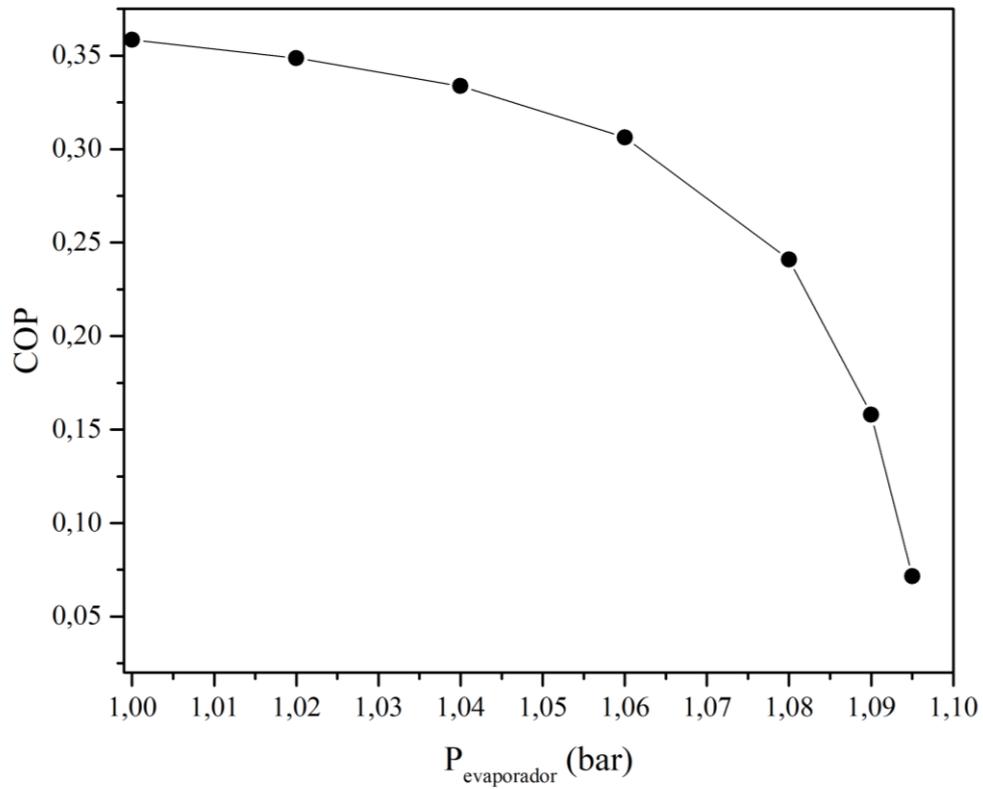
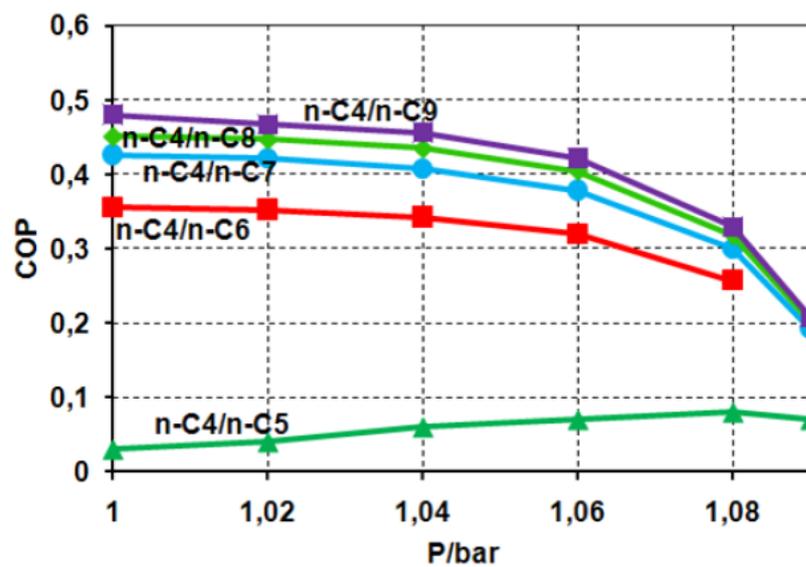


Figura 24: Comparação de diferentes fluidos de trabalho quando variados com relação a pressão do evaporador (DARDOUR, 2012)



Fonte: Dardour (2012).

O limite inferior de pressão quando se utiliza n-butano como refrigerante é menor que 1 bar, como evidenciado no item 5.1, porém as simulações não foram feitas nesses valores. Segundo Chekir (2011) um ciclo amônia/água é testado com relação a seu comportamento com relação a pressão de evaporação, e um coeficiente de desempenho ótimo é encontrado, com um COP de aproximadamente 0,62-0,67, a uma pressão de 3,4 bar. Enquanto que, no presente trabalho, um COP ótimo de 0,36 é encontrado para a mistura n-butano/ n-octano, a uma pressão de aproximadamente 1 bar.

Apesar do COP para a mistura de refrigerantes proposta (n-butano/ n-octano) apresentar um COP menor que o da mistura clássica amônia/água, ele oferece algumas vantagens, como trabalhar em condições de pressão moderada, próxima à atmosférica. No caso do condensador, pressão alta do sistema, a mistura n-butano/ n-octano apresenta uma pressão de 4,8 bar, enquanto que a mistura amônia/água possui uma pressão na condensação de 19,8 bar.

Sabendo que os fluidos mais utilizados em refrigeradores por absorção são: amônia/água e água/brometo de lítio, e que, no primeiro caso utilizam-se pressões acima da atmosférica, exigindo maiores tecnologias e materiais mais resistentes, e no segundo caso, utiliza-se uma pressão abaixo da atmosférica, fazendo com que ar possa entrar no ciclo, a mistura n-butano/ n-octano apresenta-se como uma solução razoável entre ambas as tecnologias existentes.

Uma operação a pressão moderada não exige alta tecnologia, tornando a construção e o processo da máquina mais simplificado, assim, reduzindo seu custo, além de impactar em segurança de processo e operação.

A combinação n-butano/ n-octano é inofensiva ao ambiente, e é uma alternativa interessante, uma vez que, o ciclo utilizando esta mistura pode usar calor de fontes a temperatura moderada, como águas de reciclo, ou painel a vácuo (KIM, FERREIRA, et al., 2005).

Alcanos também não são tão corrosivos quanto a amônia, tornando possível a construção da máquina de refrigeração com cobre, tendo uma condutividade térmica melhor comparado ao aço (CHEKIR e BELLAGI, 2010).

6 CONCLUSÕES

Em suma, como conclusão inicial do presente estudo, tem-se que a simulação proposta com os equipamentos e configuração descritos na seção 4.2 é adequado para as duas misturas estudadas.

Para a simulação com a mistura amônia/água, encontrou-se coeficientes de desempenho do ciclo (COP) maiores que os encontrados por este trabalho para a mistura proposta n-butano/n-octano, sendo o último em torno de 0,36 na pressão de 1,0 bar e 4,8 bar, para o evaporador e condensador, respectivamente, com temperatura do gerador de 420 K. Porém, mesmo com desempenhos menores, a mistura n-butano/ n-octano possui uma pressão de operação muito abaixo da apresentada pela clássica mistura amônia/água, em torno de 5 bar (evaporador) e 22 bar (condensador), fato que também pode interferir positivamente em operação e custo do equipamento.

Uma das dificuldades encontradas foi com relação à definição do funcionamento do gerador, visto que este é influenciado pela configuração da coluna (razão de refluxo, número de estágios, estágio de alimentação, dentro outros), e estes dados não são especificados pela literatura, apresentando grande impacto nos resultados da simulação e nos estudos de sensibilidade do ciclo com as variações propostas (COP vs. temperatura do gerador e vs. pressão do evaporador).

Apesar das dificuldades, o objetivo foi concluído com êxito, demonstrando uma operação com bom desempenho para a mistura n-butano/n-octano em condições de pressão 1,0 bar (evaporador) e 4,8 bar (condensador), com temperaturas no gerador variando de 418 K a aproximadamente 460 K.

O ciclo de refrigeração por absorção apresenta diversas vantagens, sendo uma delas a utilização de energia térmica como fonte principal, que pode ser oriunda de fontes bem menos nobres, quando comparadas à energia elétrica.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em trabalhos futuros sugere-se a adaptação do ciclo para uma simulação abrangendo mais parâmetros e uma maior avaliação do desempenho do ciclo. Assim, sugere-se:

- Operação unitária do absorvedor representada por duas saídas, permitindo com que o refrigerante não absorvido seja contabilizado na perda de eficiência do ciclo;
- Considerar as trocas térmicas das operações do condensador e absorvedor, utilizando uma corrente de utilidades na simulação, permitindo avaliar a influência da utilidade promovendo a troca térmica nestas operações unitárias;
- Utilizar para o cálculo do desempenho do ciclo, em contraponto ao COP, a razão de circulação, que relaciona a quantidade de solução pobre e refrigerante em circulação no ciclo;
- Otimizar funcionamento do gerador, de forma com que menos variáveis precisem ser expressas, utilizando flashes em série, por exemplo.

8 REFERÊNCIAS

AMEEL, T. A.; G., G. K.; D.WOOD, B. Performance predictions of alternative, low cost absorbents for open-cycle absorption solar cooling. **Pergamon**, Arizona, 1995. 65-73.

ASPEN TECHNOLOGY, INC. ASPEN PLUS User Guide, Cambridge, v. 1, n. Release 9, 1995.

BERESTNEFF, A. A. Absorption refrigeration. **Mechanical Engineering**, v. 72, p. 216–235, 1949.

BHATKAR, V. W.; KRIPLANI, V. M.; AWARI, G. K. Alternative refrigerants in vapour compression refrigeration cycle for sustainable environment: a review of recent research. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 10, p. 871-880, 2013.

BORDE, I.; JELINEK, M.; DALTROPHE, N. C. Absorption systems based on the refrigerant R134a. **International Journal of Refrigeration**, v. 18, p. 387-394, 1995.

BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R. E. **Fundamentals of Thermodynamics**. 3^a. ed. University of Michigan: Wiley, 2013.

BROWN, J. S.; DOMANSKI, P. A. Review of alternative cooling technologies. **Applied Thermal Engineering**, v. 64, p. 252-262, 2014.

CARLSON, E. Don't Gamble With Physical Properties For Simulations. **Aspen**, p. 35-46, Outubro 1996.

CHEKIR, N.; BELLAGI, A. Comparison of a Butane/Octane Absorption Machine with an Ammonia/Water One. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, Monastir, v. 5, p. 45-49, Janeiro 2010.

CHEKIR, N.; MEJBRI, K.; BELLAGI, A. Simulation d'une machine frigorifique à absorption fonctionnant avec les mélanges alcanes/ Simulation of an absorption chiller operating with alkane mixtures. **International Journal of Refrigeration**, v. 29, p. 469-475, 2006.

CHEKIR, N. Performance improvement of a butane/octane absorption chiller. **Energy**, v. 36, n. 10, p. 6278-6284, 2011. ISSN 03605442.

DARDOUR, H. Etude des machines frigorifiques à absorption et à absorption-diffusion utilisant un mélange d'alcanes : étude systématique et modélisation rigoureuse de l'absorbeur. **Dissertação (Doutorado em Engenharia de Energia)**, Ecole Doctorale Des Sciences Exactes et Leurs Application. Université de Pau et Des Pays de L'Adour, 2012.

DARDOUR, H.; MAZOUZ, S.; RENAUME, J.M.; CÉZAC, P.; BOUROUIS, M.; BELLAGI, A. Feasibility limits and performance of an absorption cooling machine using light alkane mixtures. **Applied Thermal Engineering**, v. 78, p. 24-29, 2015.

DASH, S. **Design and analysis of absorption refrigeration system using [EMIM [OTF] + H₂O]**. Rourkela: Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, 2015.

DINÇER, I.; KANOGLU, M. **Refrigeration systems and applications**. 2. ed. United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd., 2010.

EISA, M. A. R.; RASHED, G. A.; DEVOTTA, S. Thermodynamic design data for absorption heat pump systems operating on H₂O–LiBr. Part 1. Heating. **Journal of Applied Energy**, v. 5, p. 71-82, 1986.

EISEMAN, B. J. Comparison of fluoroalkane absorption refrigerants. **ASHRAE Transactions**, v. 65, 1959.

EISEMAN, B. J. Why refrigerant 22 should be favored for absorption refrigeration. **ASHRAE Journal**, v. 12, p. 45–50, 1959.

HEROLD, K. E.; RADERMACHER, L. Absorption heat pump. **Mech Eng.**, p. 68-73, August 1989.

HUNDY, G. F.; TROTT, A. R.; WELCH, T. C. **Refrigeration and air conditioning**. 4. ed. 2008. 4. ed. Oxford: Elsevier Ltd., 2008.

JELINEK, M.; BORDE, I. Single and double stage absorption cycles based on fluorocarbon refrigerants and organic absorbents. **Applied Thermal Engineering**, v. 18, p. 765–771, 1998.

JELINEK, M.; BORDE, I. Working fluids for absorption heat pumps based on R125 (pentafluoroethane) and organic absorbents. **International Sorption Heat Pumps Conference**, p. 205-208, 1999.

JELINEK, M.; LEVY, A.; BORDE, I. Performance of a triple-pressure-level absorption cycle with R125-. **Applied Energy**, Beer-Sheva, v. 71, p. 171-189, 2002.

JELINEK, M.; LEVY, A.; BORDE, I. The performance of a triple pressure level absorption cycle (TPLAC) with working fluids based on the absorbent DMEU and the refrigerants R22, R32, R124, R125, R134a and R152a. **Applied Thermal Engineering**, Beer-Sheva, v. 28, 2008.

KANG, Y. T.; KASHIWAGI, T. An environmentally friendly GAX cycle for panel heating: PGAX cycle. **International Journal of Refrigeration**, v. 23, n. 5, p. 378-387, 2000.

KAUSHIK, S. C.; KUMAR, R. Thermodynamic study of a two-stage vapor absorption refrigeration system using NH₃ refrigerant with liquid–solid absorbent. **Energy Conversion & Management**, v. 25, p. 427–431, 1985.

KAY, W. B.; GENCO, J.; FICHTNER, D. A. Vapor-liquid equilibrium relations of binary systems propane-n-octane and butane-n-octane. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 19, n. 3, p. 275-280, 1974. ISSN 0021-9568.

KAYNAKLI, O.; KILIC, M. Theoretical study on the effect of operating conditions on performance of absorption refrigeration system. **Energy Conversion and Management**, Bursa, v. 48, p. 599-607, 2007.

KIM, D. et al. Optimization of a solar ammonia-water absorption chiller. **Proceeding of the IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants**, Vicenza, Italy, 2005.

KIM, Y.J.; KIM, S.; JOSHI, Y.K.; FEDOROV, A.G.; KOHL, P.A. Thermodynamic analysis. **Energy**, v. 44, n. 1, p. 1005–1016, 2012.

LUCAS, A. D.; DONATE, M.; RODRIGUEZ, J. F. Vapour pressure, densities, and viscosities of the (H₂O+LiBr+potassium acetate) system and (H₂O+LiBr+sodium lactate) system. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 38, p. 123–129, 2006.

LUCAS, A. D.; DONATE, M.; RODRIGUEZ, J. F. Absorption of H₂O vapor into new working fluids for absorption refrigeration systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 345–350, 2007.

MACRISS, R. A.; GUTRAJ, J. M.; ZAWACKI, T. S. Absorption fluid data survey: final report on worldwide data. **Institute of Gas Technology**, Chicago, 1988.

MANSOURI, R.; BOUKHOLDA, I.; BOUROUIS, M.; BELLAGI, A. Modelling and testing the performance of a commercial ammonia/water absorption chiller using Aspen-Plus platform. **Energy**, v. 93, p. 2374-2383, 2015.

MANSOURI, R.; JAMAA, R.B.; BOUKHOULDA, I.; BOUROUIS, M.; BELLAGI, A. Simulation of an absorption refrigeration machine operating alkane mixtures. **3^{ème} conférence Internationale des énergies renouvelables CIER-2015 Proceedings of Engineering and Technology - PET**, Sousse, v. 11, 2016.

MASTRANGELO, S. V. Solubility of some chlorofluorohydrocarbons in tetraethylene glycol ether. **ASHRAE Journal**, v. 1, n. 10, 1959.

MCLINDEN, M. O.; RADERMACHER, R. An experimental comparison of NH₃-H₂O and NH₃-H₂O-LiBr mixtures in an absorption heat pump. **ASHRAE Transactions**, v. 191, p. 1837-1846, 1985.

MILLER, R.; MILLER, M. R. **Air conditioning and refrigeration**. 1. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Companies, Inc., 2006.

PATIL, H. R.; CHAUDHARI, S. K.; KATTI, S. S. Thermodynamic design data for absorption heat pump systems operating on H₂O–lithium iodide. Part 2. Heating. **Heat Recovery & CHP**, v. 11, p. 351–360, 1991.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, p. 59-64, 1976.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7. ed. New York: McGraw-Hill Book Co., 1997.

REYES, R. M. B.; GÓMEZ, V. M. A.; GARCIA-GUTIÉRREZ, A. Performance modeling of single and double absorption heat transformers. **Current Applied Physics**, v. 10, p. 244–248, 2010.

SANDLER, S. T. **Using Aspen Plus® in thermodynamics instruction: a step-by-step guide**. Newark: American Institute of Chemical Engineers, Inc. e John Wiley & Sons, Inc., 2015.

SARBU, I. A review on substitution strategy of non-ecological refrigerants from vapour compression-based refrigeration, air-conditioning and heat pump systems. **International Journal of Refrigeration**, v. 46, p. 123-141, 2014.

SENEPATI, R. K. **Design and analysis of absorption refrigeration system using H₂O + [EMIM] [TFA]**. Rourkela: Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, 2015.

SRIKHIRIN, P.; APHORNRATANA, S.; CHUNGPABULPATANA, S. A review of absorption refrigeration technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 5, p. 343-372, 2001.

STEIU, S.; SALAVERA, D.; BRUNO, J.C.; CORONAS, A. A basis for the development of new NH₃–H₂O–sodium hydroxide absorption chillers. **International Journal of Refrigeration**, v. 32, p. 577–587, 2009.

STEPHEN, K.; KRAUSS, R. Regulated CFCs and their alternatives. **Heat Recovery Systems & CHP**, v. 13, p. 373-381, 1993.

STOECKER, W. F. **Industrial Refrigeration Handbook**. [S.l.]: McGraw Hill, 1998.

SUN, D.-W. Comparison of the Performances of NH₃+H₂O, NH₃-LiNO₃ and NH₃-NaSCN Absorption Refrigeration Systems, Great Britain, v. 39, p. 357-368, 1998. ISSN 0196-8904/98.

SUN, J.; FU, L.; ZHANG, S. A review of working fluids of absorption cycles. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Tsinghua, v. 16, n. 4, p. 1899-1906, 2012.

VENKATARATHNAM, G.; MURTHY, S. S. Refrigerants for vapour compression refrigeration systems. **Resonance**, p. 139-162, 2012.

WANG, S. K. **Handbook of air conditioning and refrigeration**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

YOKOZEKI, A. Theoretical performances of various refrigerant–absorbent pairs in a vapor-absorption refrigeration cycle by the use of equations of state. **Applied Energy**, Wilginton, v. 80, p. 383-399, 2005.

YOON, J. I.; KWON, O. K. Cycle analysis of air-cooled absorption chiller using a new working solution. **Energy**, v. 24, n. 9, p. 795-809, 1999.

ZHANG, X. D.; HU, D. P. Performance simulation of the absorption chiller using water and ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate as the working pair. **Applied Thermal Engineering**, v. 31, n. 16, p. 3316–3321, 2011.

9 APÊNDICES

9.1 Influência da temperatura do gerador no COP

Tabela 18: Dados de influência da temperatura do gerador no COP

Temperatura (K) Gerador	Calor (W) Reboiler	Calor (W) Evaporador	COP
407,497	12000	1014,7	0,085
408,115	14000	1953,6	0,139
408,737	16000	2890,0	0,181
409,365	18000	3820,9	0,212
409,993	20000	4737,8	0,237
410,634	22000	5653,6	0,257
411,603	25000	7030,0	0,281
412,586	28000	8385,4	0,299
413,255	30000	9277,8	0,309
416,652	40000	13688,2	0,342
418,398	45000	15830,5	0,352
419,486	48000	17081,8	0,3559
420,203	50000	17919,3	0,358
420,927	52000	18743,5	0,360
423,134	58000	21186,3	0,365
424,876	62000	22620,2	0,364
425,639	64000	23397,5	0,366

9.2 Influência da pressão do evaporador no COP

Tabela 19: Tabela 16: Dados de influência da pressão do evaporador no COP

Pressão (bar) Evaporador	Calor (W) Reboiler	Calor (W) Evaporador	COP
1,00	48776,6	17482,2	0,358
1,02	50470,8	17597,7	0,349
1,04	52426,5	17496,4	0,334
1,06	57103,5	17491,1	0,306
1,08	17482,2	72540,6	0,241
1,09	110331	17438,7	0,158
1,095	245913	17582,9	0,072