



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

ESTUDO DA APLICAÇÃO DO CICLO DE KALINA A SISTEMAS DE MICRO CO-GERAÇÃO UTILIZANDO FONTES TÉRMICAS DE BAIXA TEMPERATURA

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica na Especialidade de Energia e Ambiente

Autor

Rafael José Gaspar Figueiras

Orientadores

Professor Doutor Ricardo António Lopes Mendes

**Professor Doutor José Manuel Baranda Moreira da Silva
Ribeiro**

Júri

Presidente **Professor Doutor Pedro de Figueiredo Vieira Carvalheira**
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Vogal **Professor Doutor José Carlos Miranda Góis**
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Coimbra, Setembro de 2011

Agradecimentos

A constante pressa que diariamente é imposta sobre as pessoas e a velocidade com que os minutos passam por elas, não lhes permite pensar sobre o que realmente importa. De facto, não importa a pressa, a velocidade do tempo, o trabalho, o suor ou o sono se não se tiver alguém a quem não é preciso agradecer para se lembrar. O verdadeiro agradecimento é aquele que não é escrito nem expresso, é simplesmente aquele que é sentido. Assim, espero que as palavras seguintes possam fazer sentir a quem as ler a minha gratidão e apreço.

À minha família, porque sem ela nada faz sentido...

Aos amigos, pelas horas bem passadas, pelas horas mal passadas, pelas horas sem dormir, pelas horas de estudo, pelos copos, pela amizade...

Aos orientadores Professor Ricardo Mendes e Professor José Manuel Baranda Ribeiro por não me terem deixado desistir...

Ao Professor Luís Adriano Oliveira e ao Professor Rogério Leal que, mesmo sem o saberem, marcaram a minha passagem pela Universidade, pela sua filosofia e atitude...

A Coimbra e à réstia de simbolismo e valores académicos que nela ainda existem e que, felizmente, a mim ainda me fizeram sentir *amigo* e estudante...

Ao lobito...

Resumo

O presente trabalho estuda a possibilidade de se adaptar o ciclo termodinâmico de Kalina a sistemas de micro co-geração, utilizando fontes térmicas de baixa temperatura. Os ciclos estudados têm configurações tecnológicas iguais às do ciclo termodinâmico de Rankine, tendo sido considerado um ciclo com regenerador e outro sem regenerador. Foi também estudado o comportamento do ciclo de Rankine, nas mesmas condições, para fins comparativos com o ciclo de Kalina. Os fluidos usados nos ciclos foram água e R123 para os casos de Rankine, e uma mistura amónia-água para o caso de Kalina sendo que neste foram tidas em conta diferentes concentrações de amónia na mistura. Os ciclos referidos foram analisadas usando uma fonte quente à temperatura de 150 °C e outra à temperatura 200 °C, ambas modelam gases de escape de uma caldeira. Qualquer uma das aplicações rejeita calor para uma fonte fria modelada como água a 10 °C. A metodologia de cálculo está dividida em dois passos principais: o primeiro analisa o comportamento do ciclo em termos de rendimento térmico e de potência produzida na turbina, o segundo estuda o modo como os diferentes ciclos aproveitam a energia das fontes quentes e da fonte fria. As principais conclusões mostram que os ciclos de Kalina podem produzir mais potência que os ciclos de Rankine, pelo facto de aproveitarem melhor as características da fonte quente, arrefecendo-a até temperaturas mais baixas. Mostra-se que o ciclo de Kalina é também o melhor no que respeita ao aquecimento da fonte fria e apresenta, na maioria dos casos, um rendimento térmico melhor.

Faz ainda parte deste trabalho um estudo de primeira aproximação ao modo como se devem estudar as propriedades termodinâmicas de uma mistura, desde o modo como se manipulam as equações de estado, passando pelo cálculo de temperaturas de início e fim de mudança de fase (temperaturas de bolha e orvalho), até à definição de propriedades termodinâmicas como entalpia e entropia.

Palavras-chave: Ciclo de Kalina, Ciclo de Rankine, Micro co-geração, Equação de estado, mistura de fluidos.

Abstract

This work studies the possibility to adapt the Kalina thermodynamic cycle to a MCHP system by using a heat source at low temperature. The technological configuration of the cycles is equal to that of the Rankine thermodynamic cycle, one with regenerator and another without regenerator. The Rankine cycle was also studied in order to compare his behaviour with the Kalina cycle in the same conditions. The working fluids that were used were water and R123 for Rankine applications and an ammonia-water mixture for Kalina's, in which different percentages of ammonia in the mixture were studied. The cycles were applied to two different heat sources, one at 150 °C and another at 200 °C, either one is representative of exhaust gases from a boiler. The sink, to where the cycles reject heat, was modelled as water at 10 °C. The methodology of analysis was divided in two principal steps: the first concerns about the behaviour of the cycles in terms of thermal efficiency and power generated in the turbine and the second one analyses how the cycles manage to use the sources of heat and the sink. The main conclusions show that the Kalina cycle can generate more power due to the fact that it can cool down the temperature of the heat source more than the Rankine cycle. It's also shown that the Kalina cycle performed better in what concern to warm up the sink as well as for the majority of the tests that took care about the thermal efficiency.

In this work, a study on how a mixture of components should be studied, also took place. The way to adapt Equations of State, how to calculate bubble and dew temperatures and how to calculate thermodynamic properties like enthalpy or entropy is also shown.

Keywords Kalina Cycle, Rankine Cycle, MCHP (micro combined heat and power), Equation of state, fluid mixtures.

Índice

Índice de Figuras.....	v
Índice de Tabelas	vii
Abreviaturas e Siglas	viii
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Objectivos e definições principais.....	3
2. Descrição das tecnologias.....	5
2.1. A tecnologia de Kalina.....	5
2.2. Resumo sobre o estado da arte de micro geração/co-geração.....	9
3. Caracterização termodinâmica de substâncias puras e de misturas de substâncias.....	15
3.1. As equações de estado.....	15
3.1.1. Equações cúbicas.....	16
3.1.2. Equação de virial.....	19
3.2. Definição das temperaturas de início e fim de mudança fase.....	21
3.2.1. Substâncias puras.....	21
3.2.2. Misturas de substâncias.....	25
3.2.3. Manipulação das equações de estado para o cálculo das propriedades termodinâmicas de misturas.....	28
3.3. Definição de propriedades termodinâmicas.....	32
4. Definição do modelo estudado.....	36
4.1. Caracterização dos ciclos.....	36
4.2. Caracterização das fontes térmicas.....	38
4.3. Caracterização do modelo matemático aplicado.....	40
4.3.1. Definição das condições inferiores dos ciclos.....	41
4.3.2. Definição das condições superiores dos ciclos.....	45
4.3.3. Metodologia de cálculo.....	47
5. Resultados.....	55
5.1. Sobre rendimento térmico e potência da turbina.....	55
5.1.1. Análise para os melhores rendimentos.....	55
5.1.2. Análise das melhores potências extraídas na turbina.....	60
5.2. Sobre o arrefecimento da fonte quente.....	63
5.3. Sobre o aquecimento da fonte fria.....	64
6. Conclusões.....	68
7. Bibliografia.....	70
8. Anexo A.....	72
9. Anexo B.....	73
10. Anexo C.....	74
11. Anexo D.....	76
12. Anexo E.....	77
13. Anexo F.....	77
14. Anexo G.....	78
15. Anexo H.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução da percentagem de energia eléctrica produzida a partir de FER, relativamente ao global de energia eléctrica produzida em Portugal, segundo [2] Quadro B.1 adaptado.	2
Figura 2 - Distribuição do consumo de energia final pelos diferentes sectores em 2009, [1] em “ <i>Energy Statistics – quantities</i> ” adaptado.	3
Figura 3 – Resumo das aplicações do ciclo de Kalina segundo [3].	4
Figura 4 - Esquema tecnológico básico de um ciclo de Rankine, modificado de [6].	5
Figura 5 - Diagrama T-s de um ciclo de Rankine Orgânico obtido no programa EES; fluido de trabalho - R123, a linha vermelha representa o arrefecimento da fonte quente.	6
Figura 6 – Diagrama T-s de um ciclo de Kalina obtido no EES e tratado em Excel; fluido de trabalho - mistura amónia-água com 50 % de amónia, a linha vermelha representa o arrefecimento da fonte quente.	7
Figura 7 – Esquema de um ciclo de Kalina com separador e regenerador, [3].	8
Figura 8 – Esquema de uma instalação de micro co-geração usando uma micro turbina a gás, (ref. [8]).	11
Figura 9 – Aspecto de um motor de Stirling tipo alpha, a fonte quente está junto do cilindro horizontal, adaptado de [10].	13
Figura 10 – Esquema de funcionamento de uma célula de combustível, imagem original sita em http://www.fuelcells.org/	14
Figura 11 – Espectro de VdW, curvas isotérmicas [14].	17
Figura 12 – Obtenção do gráfico P-v a partir do espectro de VdW, [14] adaptado.	17
Figura 13 - Estrutura molecular da molécula de água e da molécula de nitrogénio, [16]. ..	20
Figura 14 - Ilustração da gama de pressões em que é possível obter raízes reais no volume a uma dada temperatura, usando equações cúbicas de estado.	21
Figura 15 - Ilustração da regra de Maxwell.	22
Figura 16 – Fluxograma para determinação da temperatura e pressão de saturação para substâncias puras.	24
Figura 17 – Ilustração da variação da concentração dos componentes das fases saturadas na mudança de fase da mistura amónia-água a P=6 [bar]; segundo [18] programado em VB e tratado em Excel.	27
Figura 18 – Esquema do modelo de cálculo de uma propriedade termodinâmica.	33
Figura 19 - Configuração dos ciclos estudados. Sem regenerador, imagem a); com regenerador, imagem b). (A) – Turbina; (B) – Condensador; (C) – Bomba; (D) – Evaporador; (E) – Regenerador.	36
Figura 20 - Diagramas T-s do ciclo de Rankine orgânico, sem regenerador e com regenerador, respectivamente, imagem a) e b).	36
Figura 21 – (a) - Esquema de um ciclo de potência combinado Mercúrio-Água; (b) - Diagrama T-s do ciclo de (a). Referência [23], pág. 452.	38
Figura 22 - Evoluções de arrefecimento do ciclo e de aquecimento da fonte fria para ciclo de Rankine; a) – Expansão ocorre totalmente na fase de vapor; b) – Expansão termina na fase de equilíbrio.	42

Figura 23 – Evoluções da mistura na fase de equilíbrio a 6 [bar] para diferentes concentrações de amónia na mistura, obtidas no EES; x_{NH3} refere a fracção de amónia na mistura.	43
Figura 24 - Evoluções do arrefecimento do ciclo e do aquecimento da fonte fria para o ciclo de Kalina. a) – Expansão ocorre totalmente na fase de vapor; b) – A expansão termina na fase de equilíbrio.	45
Figura 25– Evoluções de aquecimento do ciclo e de arrefecimento da fonte quente. a) – ciclo de Rankine; b) – ciclo de Kalina.	46
Figura 26 – Esquema do regenerador intermédio.	49
Figura 27 - Discretização do arrefecimento da fonte quente; PQ1: $Tacpc \rightarrow Tffq$, PQ2: $Tmfq \rightarrow Tacpc$, PQ3: $Tfq \rightarrow Tmfq$	51
Figura 28 - Discretização do aquecimento da fonte fria. $Tmff$ – temperatura média da fonte fria; a) expansão ocorre totalmente na fase de vapor; b) – expansão termina na fase de equilíbrio.	53
Figura 29 – Influência da pressão superior nos ciclos termodinâmicos.	56
Figura 30 – Gráfico da evolução do rendimento com a pressão superior, para os diferentes ciclos estudados, aplicados à fonte quente a 200 °C.	56
Figura 31 - Gráfico da evolução da potência com a pressão superior para os diferentes ciclos estudados aplicados à fonte quente a 200 °C.	60
Figura 32– Evolução do arrefecimento da fonte quente a 200 °C, para os diferentes ciclos estudados.	63
Figura 33– Evolução do aquecimento da fonte fria a 10 °C, em ciclos aplicados à fonte quente de 200 °C sem regenerador.	65
Figura 34 – Esquema Ilustrativo da vantagem do uso de R123 no que respeita ao aquecimento da fonte fria.	66
Figura 35 – Esquema de funcionamento do Motor de Stirling, [10].	72
Figura 36 - Gráfico da evolução do rendimento com a pressão superior para os diferentes ciclos estudados aplicados à fonte quente a 200 °C.	77
Figura 37- Gráfico da evolução da potência com a pressão superior para os diferentes ciclos estudados aplicados à fonte quente a 150 °C.	77
Figura 38 – Evolução do arrefecimento da fonte quente a 150 °C, para os diferentes ciclos estudados.	78
Figura 39 – Evolução do aquecimento da fonte fria a 10 °C, em ciclos aplicados à fonte quente de 150 °C sem regenerador.	79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de interações moleculares numa mistura amónia-água.	26
Tabela 2 - Evolução das propriedades de uma mistura alterando exclusivamente a concentração dos componentes, simulação obtida pelo EES.	26
Tabela 3 – Definição dos modelos de ciclo termodinâmico estudados.	37
Tabela 4 – Definição das características das fontes quentes utilizadas.	39
Tabela 5 - Definição das características da fonte fria modelada.	40
Tabela 6 – Definição das temperatura e pressão mínimas dos ciclos de Rankine; <i>T_{mc}</i> , define temperatura mínima do ciclo.	42
Tabela 7 - Definição das temperatura e pressão mínimas dos ciclos de Kalina. A negrito – valores que satisfazem as condições impostas; a negrito e sublinhado – valor que foram estudados.	44
Tabela 8 – Exemplo da definição da gama de variação da temperatura de orvalho superior, para uma mistura amónia-água com 0,5 de fracção de amónia.	46
Tabela 9 - Principais características dos ciclos termodinâmicos sem regenerador estudados, nas situações de máximos rendimentos térmicos para as duas fontes térmicas avaliadas. ..	57
Tabela 10– Principais características dos ciclos termodinâmicos, com regenerador, nas situações de máximos rendimentos térmicos para as duas fontes térmicas avaliadas.	58
Tabela 11 – Tabela exemplo da limitação do uso do regenerador intermédio quando o fluido operante é água.	59
Tabela 12 - Principais características dos ciclos termodinâmicos sem regenerador estudados, nas situações de máxima potência para as duas fontes térmicas avaliadas.	61
Tabela 13 - Principais características dos ciclos termodinâmicos com regenerador estudados, nas situações de máxima potência para as duas fontes térmicas avaliadas.	62
Tabela 14 – Definição dos parâmetros intervenientes na equação cúbica de estado genérica, para diferentes equações cúbicas de estado, [15].	74
Tabela 15 – Definição da função $\alpha(T)$ para diferentes equações cúbicas de estado, [15]. ..	74
Tabela 16 – Definição dos parâmetros A e B para algumas equações cúbicas de estado, [15].	75

ABREVIATURAS E SIGLAS

Lista de Abreviaturas

A', A, a – Coeficientes de atracção intermolecular.

B', B, b – Coeficientes de repulsão intermolecular.

a_{ij} - Matriz de coeficientes de atracção intermolecular.

b_i - Vectro de coeficientes de repulsão intermolecular.

$c_i, c_{i,0}, c_{i,1}$ – Coeficientes para definição da função $F_\omega(T)$.

c_p - Calor específico a pressão constante; $[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}]$.

$c_{p,q}$ - Calor específico a pressão constante da fonte quente; $[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}]$.

$c_{p,f}$ - Calor específico a pressão constante da fonte fria; $[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}]$.

G^E - Energia de Gibbs em excesso; [kJ].

$F_\omega(T)$ - Função para definição do segundo coeficiente de virial.

f^{liquido} - Fugacidade do líquido; [bar], [kPa] ou [Pa].

f^{vapor} - Fugacidade do vapor; [bar], [kPa] ou [Pa].

$f r_{\text{liquido}}$ - Fracção de líquido.

$f r_{\text{vapor}}$ – Fracção de vapor.

h_0^0 ou h_0 – Entalpia de referência; [kJ/kg].

k_{ij} - Coeficiente de interacção binária.

\dot{m}_c - Caudal do ciclo; [kg/s].

\dot{m}_f - Caudal da fonte fria; [kg/s].

\dot{m}_q - Caudal da fonte quente; [kg/s].

M – Propriedade termodinâmica genérica.

M^i - Propriedade termodinâmica genérica ideal.

M^p – Função de partição para a propriedade termodinâmica genérica.

M^r - Função residual para a propriedade termodinâmica genérica.

M_{ref} - Propriedade termodinâmica genérica de referência.

n - Número de moles; [mol].

$Q_{\text{condensador}}$ - Calor cedido ao condensador; [kJ/kg].

-
- $Q_{evaporador}$ - Calor cedido pelo evaporador; [kJ/kg].
- $Q_{possivel}^{m\acute{a}x}$ - Calor máximo possível de ser extraído de uma fonte térmica; [kJ/kg].
- P ou p – Pressão; [bar], [kPa] ou [Pa].
- p^θ – Pressão padrão, considerada igual a 1 bar.
- PC - Ponto crítico de uma substância, acima do qual não existe mudança de fase.
- P_c - Pressão no ponto crítico; [bar], [kPa] ou [Pa].
- PP – Ponto crítico da evoluo de um ciclo, *Pinch Point*.
- $P_{possivel}^{m\acute{a}x}$ - Potência máxima possível de ser extraído de uma fonte térmica; [kW].
- P^{sat} - Pressão de Saturao; [bar], [kPa] ou [Pa].
- P^{vap} - Pressão de vapor; [bar], [kPa] ou [Pa].
- $PQ1$ – Deve ler-se “parte quente 1” e será a parte 1 da discretizao da evoluo do arrefecimento da fonte quente.
- $PQ2$ - Deve ler-se “parte quente 2” e será a parte 2 da discretizao da evoluo do arrefecimento da fonte quente.
- $PQ3$ - deve ler-se “parte quente 3” e será a parte 3 da discretizao da evoluo do arrefecimento da fonte quente.
- $PF1$ – Deve ler-se “parte fria 1” e será a parte 1 da discretizao da evoluo do aquecimento da fonte fria.
- $PF2$ - Deve ler-se “parte fria 2” e será a parte 2 da discretizao da evoluo do aquecimento da fonte fria.
- P_r – Pressão reduzida.
- $P-v$ – Deve ler-se “Pressão-volume”.
- R – Constante de gás perfeito; [J/(mol. C)] .
- T – Temperatura; [C].
- T_{abpc} - Temperatura abaixo do ponto crítico (PP) frio; [C].
- T_{acpc} - Temperatura acima do ponto crítico (PP) quente; [C].
- T_c - Temperatura do ponto crítico (PC); [C].
- T_{mc} – Temperatura mínima do ciclo.
- T_{ff} - Temperatura da fonte fria; [C].
- T_{fff} – Temperatura final da fonte fria; [C].
- T_{mff} – Temperatura média da fonte fria; [C].
- T_{fq} - Temperatura da fonte quente; [C].
- T_r – Temperatura reduzida.
- T_{real} - Temperatura real; [C].
-

T-s – Deve ler-se “Temperatura-Entropia”.

v - Volume específico; [dm³/kg].

v_c - Volume específico no ponto crítico (PC); [dm³/kg].

V_M - Volume molar; [dm³/kg].

W - Trabalho; [kJ/kg].

W_{bomba} – Trabalho da bomba; [kJ/kg].

$W_{líquido}$ - Trabalho líquido; [kJ/kg].

$W_{turbina}$ - Trabalho da turbina; [kJ/kg].

x_i - Fracção do componente i na fase líquida.

x_{NH_3} , x_{nh3} ou X_{NH3} – Fracção de amónia na mistura amónia-água.

y_i e y_j – Fracção do componente i ou j na fase de vapor.

Z - Factor de compressibilidade.

Z_c - Factor de compressibilidade no ponto crítico (PC).

$\alpha(T)$ – Função para definição do coeficiente ' α ' de algumas funções de estado.

δ ; δ' - Parametro para definição de equações de estado.

ΔT – Variação de temperatura.

Δh – Variação de entalpia.

ε ; ε' - Parâmetro para definição de equações de estado.

ϕ - Coeficiente de fugacidade.

$\phi^{líquido}$ - Coeficiente de fugacidade da fase líquida.

ϕ^{vapor} - Coeficiente de fugacidade da fase de vapor.

η ; η' – Parâmetro para definição de equações de estado.

η_{Bomba} – Rendimento da bomba.

$\eta_{Térmico}$ - Rendimento térmico.

$\eta_{Turbina}$ – Rendimento da turbina.

$\eta_{Regenerador}$ – Rendimento do regenerador.

γ_i – Coeficiente de actividade do componente i .

μ - Potencial químico.

μ^θ – Potencial químico do gás à pressão padrão.

ω –Factor acêntrico.

Θ ; Θ' - Parâmetro para definição de equações de estado.

Lista de Siglas

- AQS – Águas Quentes Sanitária
- CEEETA – Centro de Estudos em Economia da Energia, dos Transportes e do Ambiente
- DEM-UC – Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra
- DGEG – Direção Geral de Energia e Geologia
- EES – *Engineering Equation Solver*
- FER – Fontes Energéticas Renováveis
- HTR – *High Temperature Regenerator*
- KC – *Kalina Cycle*
- KCS11 – *Kalina Cycle System 11*
- LTR – *Low Temperature Regenerator*
- MCHP – *Micro Combined Heat and Power*
- NRTL – *Non Random Two Liquid*
- ORC – *Organic Rankine Cycle*
- PC – Ponto crítico
- PEC – Princípio dos Estados Correspondentes
- PP – *Pinch Point*
- PR – Peng Robinson
- UE27 – União Europeia dos 27
- UNIFAC – *UNIversal Functional Activity Coefficient*
- UNIQUAC – *Universal Quasi Chemical*
- VB – *Visual Basic*
- VdW – Van der Waals
- VLE – *Vapor Liquid Equilibrium*

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

A forma como o nível de vida das sociedades desenvolvidas cresceu, fez com que os requisitos energéticos destas atingissem patamares muito elevados. Grande parte da produção energética mundial é feita com recurso a combustíveis fósseis e estes estão na iminência de se esgotarem. A produção de energia através desses combustíveis constitui, assim, um dos maiores paradigmas da Humanidade. Recursos fósseis como o petróleo ou o carvão estão, actualmente, a ser consumidos a um ritmo muito mais elevado do que aquele que a Terra necessita para os produzir (na ordem dos milhões de anos). De facto, esses recursos são inesgotáveis, já que o planeta os consegue produzir; contudo, se considerados numa escala de tempo muito maior que a da vida humana na Terra, pelo que, para nós (humanos), tais recursos se consideram esgotáveis. Numa visão mais pragmática, o Homem está a destruir-se a si mesmo, ao planeta Terra e aos restantes habitantes, animais e plantas. Essa destruição pode ser comprovada por colapsos sociais, tais como: crise económica (escala global), stress, depressão e suicídio (escala individual sociedades desenvolvidas), fome e doença (escala individual sociedades subdesenvolvidas) ou problemas ambientais (escala global).

Contrabalançando com o que se acaba de expor, novas técnicas e formas de produção de energia eléctrica têm vindo a ser desenvolvidas/aplicadas e a utilização de recursos energéticos renováveis concretizada. A instalação de sistemas de co e trigeração¹, de unidades de micro geração e micro co-geração² (dando significado à descentralização energética) e o uso de fontes energéticas renováveis como o Sol, o vento ou a energia das ondas, são exemplos do esforço que se tem feito no sentido de minimizar o consumo de combustíveis fósseis. Em Portugal, a energia produzida por sistemas de produção múltipla (co e tri) apresenta valores interessantes relativamente à média da União Europeia (UE27).

¹ Cogeração – Produção simultânea de energia eléctrica e térmica, não necessariamente proveniente de recursos fósseis.

Trigeração – Produção simultânea de energia eléctrica e térmica (calor e frio), não necessariamente proveniente de recursos fósseis.

² Unidade de micro co-geração deve significar a produção de energia eléctrica até 50kWe (directiva europeia 2004/8/EC).

Segundo [1] em “*Energy Statistics – quantities*”, a produção combinada de energia eléctrica e térmica em Portugal, em 2009, relativamente ao global de energia produzida, foi de 11 %, o que está bastante próximo da média dos países da UE27 que é 11,4 %. No que respeita à produção de electricidade com recurso a fontes de energia renovável (FER), Portugal apresenta valores bastante aceitáveis, relativamente às directivas governamentais portuguesas. Segundo [2], em 2010 a percentagem de energia eléctrica produzida através de FER foi de 52,1 %, ultrapassando a directiva imposta para esse ano que foi de 50,2 %. O gráfico da figura 1 mostra essa evolução desde 2003 até Maio de 2011, segundo a mesma bibliografia:

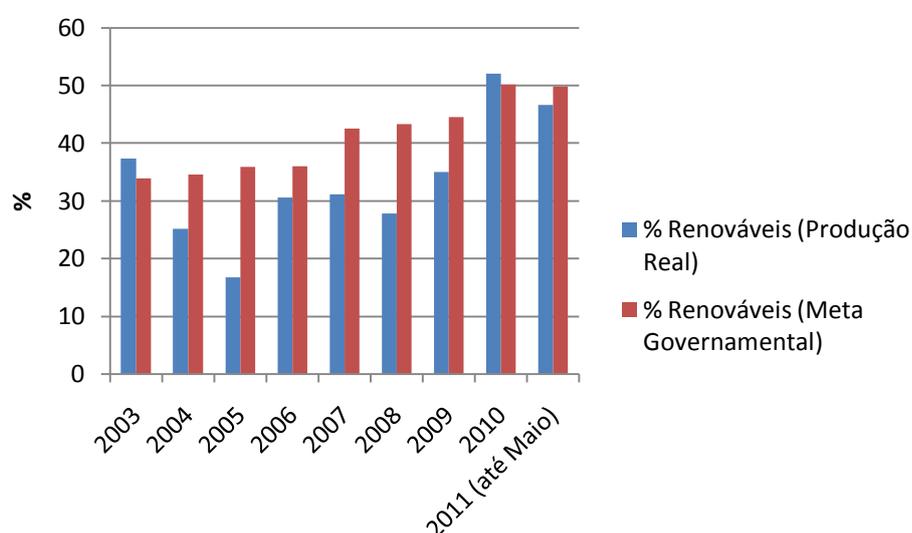


Figura 1 - Evolução da percentagem de energia eléctrica produzida a partir de FER, relativamente ao global de energia eléctrica produzida em Portugal, segundo [2] Quadro B.1 adaptado.

Por outro lado, a dependência energética de Portugal é muito elevada, nesse campo a escassez de matérias-primas para produção de energia, tais como carvão, petróleo ou gás natural, faz de Portugal um país fortemente importador. Essa dependência situa-se entre 80 e 85 % desde 1998 o que é sensivelmente o dobro da dependência média da UE27, que se situa entre 45 e 55 % no mesmo período. Portugal, Irlanda, Itália, Chipre, Espanha, Luxemburgo e Malta são os países da UE27 energeticamente mais dependentes, com cerca 80 % ou mais de necessidade de importação, segundo [1] em “*Energy Statistics – quantities*”.

É no seio da problemática da produção de energia eléctrica que se enquadra o presente trabalho. Este visa compreender e analisar um modelo de produção de energia eléctrica e térmica, aplicada a uma fonte térmica de baixa temperatura recorrendo a um

ciclo de Kalina. Este tipo de produção múltipla de energia denomina-se micro co-geração ou, pela terminologia anglo-saxónica, *Micro Combined Heat and Power* (MCHP). Estas tecnologias são, geralmente, direccionadas para edifícios habitacionais e de serviços, representando estes cerca de 29 % da energia final consumida em Portugal, 18+11 %, como se mostra na figura 2:

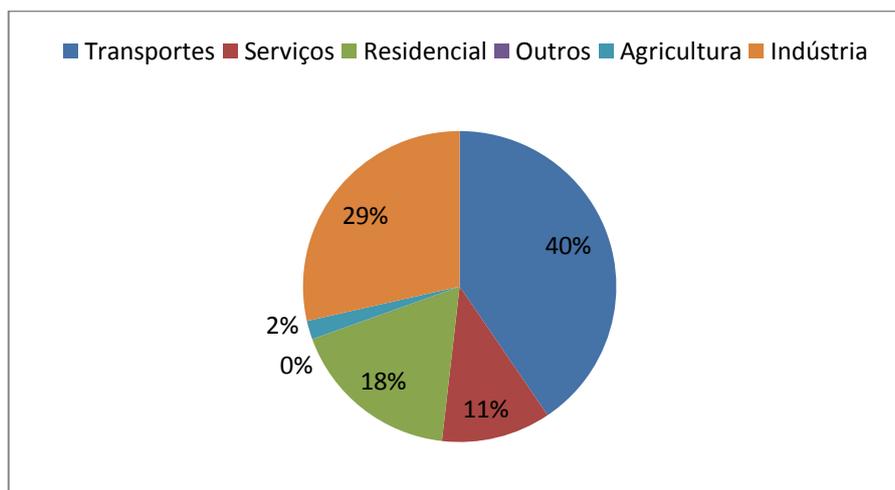


Figura 2 - Distribuição do consumo de energia final pelos diferentes sectores em 2009, [1] em “*Energy Statistics – quantities*” adaptado.

Uma percentagem desta ordem de grandeza não merece ser desprezada. Nesse sentido, há que reunir esforços a fim de produzir tecnologias e concretizar instalações para maximizar o aproveitamento energético, e diminuir a dependência energética exterior. As áreas da micro geração e micro co-geração são privilegiadas nesse sentido, e constituem uma aposta de futuro e de progresso a nível energético.

1.2. Objectivos e definições principais

Os ciclos termodinâmicos são um tema que, apesar de não ser novo, nunca deixará de poder ser melhorado e constituir uma área de investigação por excelência, combinando conhecimentos termodinâmicos com aplicações mecânicas. O ciclo de Kalina, primeiramente introduzido nos anos 80 por Alexander Kalina, foi idealizado para recuperação energética de fontes térmicas de baixa temperatura. Esse ciclo usa uma mistura de fluidos como fluido de trabalho, ao contrário do ciclo de Rankine convencional que usa fluidos puros. Existem algumas aplicações que usam o ciclo de Kalina, sendo que, segundo [3], a primeira central energética a utilizá-lo foi uma central de teste situada em

Canoga, na Califórnia em 1992-96. Nos anos seguintes, o mesmo ciclo foi aplicado a um sistema de co-geração em Kashima, Japão, e a fontes de energia geotérmica em Husavik, Islândia; Reno, Nevada e Munique, Alemanha entre algumas outras aplicações, [4]. A figura seguinte resume o que se acaba de expor:

Project name/location	Country	Heat source	Electrical output	Start up
Canoga park (Demo)	USA	515 °C exhaust gas of gas turbine, later solar centaur gas turbine	3 MW, later 6.5 MW	1992-1996
Fukuoka city	Japan	Waste heat from incineration plant	5 MW	1999
Kashima steel works	Japan	98 °C water, waste heat of production	3.1 MW	1999
Husavik	Iceland	Geothermal brine at 124 °C	2 MW	2000
Unterhaching	Germany	Geothermal	3.4 MW	2007

Figura 3 – Resumo das aplicações do ciclo de Kalina segundo [3].

Ainda assim, não foram encontrados na literatura estudos ou relatórios sobre aplicações do referido ciclo em micro geração ou micro co-geração. Uma vez que este assunto, à data do início deste trabalho, era completamente novo para o autor, os objectivos foram sendo moldados com evolução do mesmo³. Foram assim adquiridos conhecimentos, inclusivamente fora da área da Engenharia Mecânica, que, à partida, não se pensou serem necessários.

³ Mantendo sempre a ideia inicial de teste para sistemas de micro co-geração.

2. DESCRIÇÃO DAS TECNOLOGIAS

2.1. A tecnologia de Kalina

O ciclo de Kalina é “... uma modificação do ciclo de Rankine que usa uma mistura como fluido operante”, [5]. Essa mistura, na grande maioria das aplicações, é uma mistura binária de amónia-água. Numa mistura de fluidos, a mudança de fase não ocorre a temperatura constante; uma vez que a amónia é mais volátil que a água irá começar a vaporizar a temperaturas mais baixas. Este facto faz com que as fracções de amónia e água nas fases saturadas (líquida e vapor) ao longo da mudança de fase, variem relativamente às fracções que caracterizam a mistura nas fases homogéneas (líquido comprimido ou vapor sobreaquecido). Neste último caso, as fracções dos componentes da mistura serão iguais, quer se esteja no domínio do líquido comprimido ou do vapor sobreaquecido. Tendo isso em conta, percebe-se que é possível alterar o estado termodinâmico da mistura alterando apenas a composição de um dos seus componentes⁴. A compreensão do funcionamento do ciclo de Kalina é facilitada se se conhecer o ciclo de Rankine, mostrado na figura seguinte:

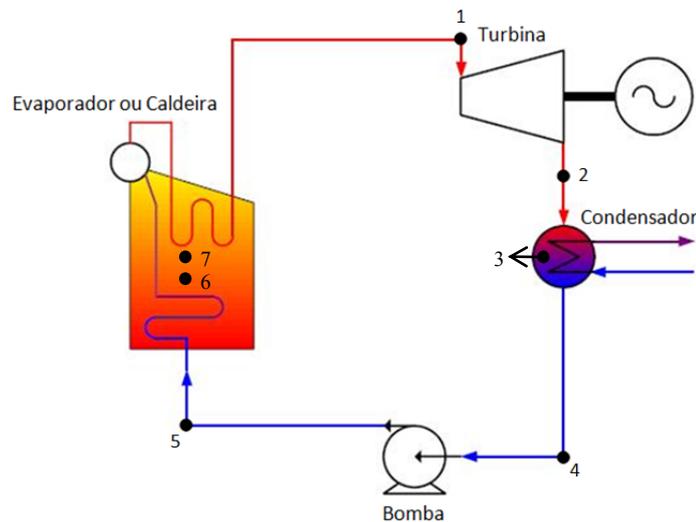


Figura 4 - Esquema tecnológico básico de um ciclo de Rankine, modificado de [6].

Que se traduz num diagrama T-s como se mostra:

⁴ Para a compreensão do presente capítulo estas definições são suficientes, ainda assim mais adiante será retomado o tema explicando-o mais pormenorizadamente.

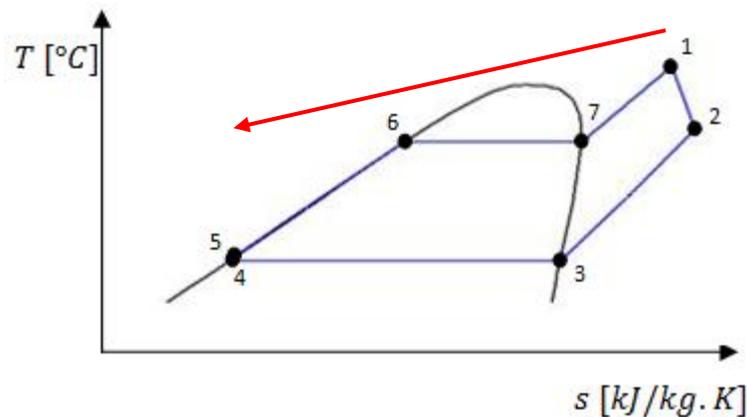


Figura 5 - Diagrama T-s de um ciclo de Rankine Orgânico obtido no programa EES; fluido de trabalho - R123, a linha vermelha representa o arrefecimento da fonte quente.

A figura 4 mostra uma configuração básica do ciclo de Rankine, a este podem ser aplicados regeneradores intermédios, no sentido de aumentar a sua eficiência. Esses componentes são basicamente permutadores de calor, que transferem energia de zonas mais quentes do ciclo para zonas mais frias do ciclo. Denominam-se regeneradores já que não requerem a adição de mais calor exterior para o seu funcionamento, podendo dizer-se que o ciclo se aquece a si próprio com o uso do regenerador. Não foi introduzida uma figura com esta configuração, já que a base do funcionamento do regenerador é independente do ciclo em que este é aplicado. Na figura 7, mais adiante, estará um ciclo de Kalina com dois regeneradores, pelo que se achou desnecessário mostrar uma figura de um ciclo de Rankine regenerativo nesta secção.

Os pontos 3, 6 e 7 da figura 5, representam processos de mudança de fase que ocorrem no interior do condensador e do(a) evaporador/caldeira. Esses pontos são necessários no programa EES para se obter um gráfico ilustrativo conforme o que foi apresentado na figura 5 (T-s, no caso dessa figura). Os quatro processos fundamentais do ciclo de Rankine, relacionados com a passagem do fluido de trabalho pelos diferentes componentes, são:

- Expansão do vapor na turbina, 1-2
- Rejeição de calor do fluido no condensador (processo isobárico), 2-4
- Compressão do vapor na bomba, 4-5
- Adição de calor ao fluido no evaporador ou caldeira (processo isobárico), 5-

Havendo dois processos isobáricos a pressões diferentes, sempre que no texto se referir “parte superior do ciclo” ou “pressão superior do ciclo”, tal deve ser entendido como a evolução isobárica à pressão mais elevada, o que na figura 5 refere a evolução 5-6-7-1; por outro lado se no texto se referir “parte inferior do ciclo” ou “pressão inferior do ciclo”, tal deverá significar a evolução isobárica à pressão mais baixa, o que na figura 5 diz respeito à evolução 2-3-4. A linha horizontal superior do diagrama T-s, faz com que o ponto 6 seja um ponto crítico do ciclo, condicionando o arrefecimento da fonte quente até temperaturas mais baixas. O ponto crítico aqui referido, e que será de novo usado mais adiante no texto, não deve ser confundido com o ponto acima do qual não há região bifásica (ponto de intersecção da linha de líquido saturado com a linha de vapor saturado), geralmente definido na literatura de igual modo. Quando/Se for necessário fazer referência a este último usar-se-á a sigla PC, para fazer referência ao primeiro usar-se-á a sigla PP, da definição anglo-saxónica *pinch point*. É compreensível que a temperatura da fonte quente não possa cruzar o gráfico do ciclo, já que se tal acontecesse a transferência de calor seria no sentido do ciclo para a fonte quente. Esse ponto crítico é atenuado quando se usa uma mistura de fluidos como fluido operante, baixando-lhe a temperatura relativamente à temperatura de orvalho (ponto 7), conforme é apresentado na figura 6:

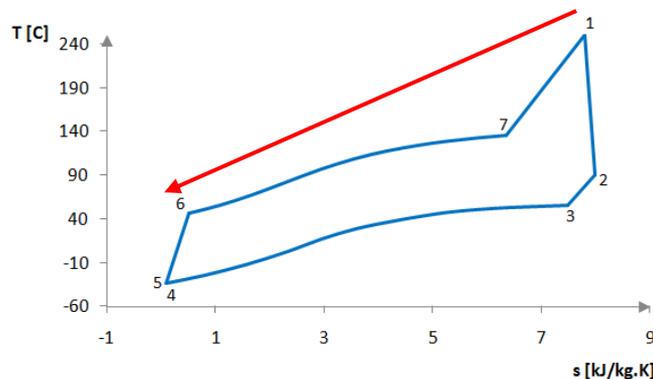


Figura 6 – Diagrama T-s de um ciclo de Kalina obtido no EES e tratado em Excel; fluido de trabalho - mistura amónia-água com 50 % de amónia, a linha vermelha representa o arrefecimento da fonte quente.

O EES não disponibiliza as curvas de saturação para a mistura, pelo que não é possível apresentá-las, ainda assim, pode referir-se que essas terão um aspecto intermédio entre as de amónia pura e água pura, cuja forma é semelhante à de um sino. O ponto crítico (PP) não é totalmente inibido pelo uso da mistura, mas a área entre a curva da fonte quente e a linha superior do ciclo é menor. Para além disso, a fonte quente pode ser arrefecida até temperaturas mais baixas, partindo da mesma temperatura inicial, o que melhora o

aproveitamento energético. A área referida quantifica as irreversibilidades geradas no processo de transferência de energia, que são tanto maiores quanto maior for essa área. Estas definições podem ser estudadas através de uma análise exérgica, o que, para o efeito deste trabalho, não foi tido em conta. Por outro lado, a mistura comporta-se de modo idêntico quer na mudança de fase quando recebe calor (parte superior do ciclo) quer na mudança de fase quando rejeita calor (parte inferior do ciclo). Tendo isso em conta, é razoável admitir-se que a eficiência energética do ciclo de Kalina (primeira lei) não apresentará ganhos muito significativos relativamente ao ciclo de Rankine. Contudo, o melhor aproveitamento de energia sob a forma de calor da fonte quente, é razão suficiente para que se considere ser possível gerar potências mais elevadas do que no ciclo de Rankine, note-se que a potência é função da variação de temperatura da fonte quente⁵.

No sentido de melhorar essa eficiência de primeira lei, em muitos sistemas de Kalina existe um separador. Este componente divide a mistura numa solução forte em amónia e numa solução fraca em amónia. O separador não tem que ser instalado num ponto específico do ciclo, de facto a configuração final do ciclo com uso de separador depende da aplicação, nomeadamente tendo em conta o tipo de fonte térmica. O exemplo mostrado na figura 7, usa uma mistura de 82 % de amónia nas fases homogéneas:

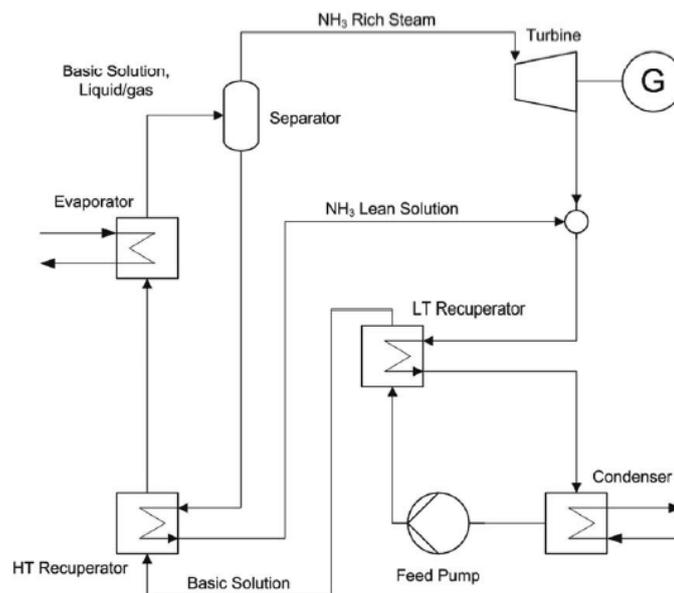


Figura 7 – Esquema de um ciclo de Kalina com separador e regenerador, [3].

⁵ Definições avançadas de transferência de energia foram inibidas neste capítulo, pois serão expostas pormenorizadamente no capítulo 4, nomeadamente, referindo a sua acção sobre os caudais de fluido intervenientes.

Neste caso o separador está instalado antes da turbina. Nele entra a mistura amónia-água na fase de equilíbrio (68 % de vapor), saindo uma mistura de vapor (SV) rica em amónia (97 % NH_3) e uma solução líquida (SL) pobre em amónia (50 % NH_3). A SV é expandida na turbina gerando energia eléctrica através de um gerador (G), a SL é usada para pré-aquecer a mistura base, no recuperador de alta temperatura (HTR), antes desta entrar no evaporador. Existe ainda um recuperador de baixa temperatura (LTR) que está instalado depois do misturador; o LTR funciona da mesma forma que o recuperador de calor num ciclo orgânico de Rankine, pré-aquecendo a solução base antes desta entrar no HTR. Existem várias configurações do ciclo de Kalina pré-definidas que têm em conta o tipo de fonte de calor, por exemplo, a configuração KCS11, *Kalina Cycle System 11*, é apropriado para fontes geotérmicas de baixa temperatura. Por serem relativamente complexas e não terem sido estudadas ao pormenor, sugere-se a consulta da referência [7] para definições avançadas.

A tecnologia de Kalina é, de facto, fascinante e conjuga conhecimentos de engenharia mecânica e química de forma brilhante. Apesar disso, a sua configuração com componentes como separador, encarece de forma não desprezável as suas aplicações. Note-se que a separação propriamente dita é o último passo de um processo de destilação que ocorre no separador, que é um componente de fabricação relativamente complexa e dispendiosa. Esses custos são difíceis de quantificar com rigor, mas variam entre 2000 e 3000 EUR/kW para centrais com potência eléctrica produzida de cerca de 400 kWe e têm um período de retorno do investimento inicial, respectivamente de 7,9 a 18,5 anos, segundo [3].

Os ciclos de Kalina modelados neste trabalho irão ser expostos aquando da definição do modelo de análise a eles aplicado, capítulo 4, a fim de facilitar a consulta.

2.2. Resumo sobre o estado da arte de micro geração/co-geração

O presente capítulo não pretende caracterizar minuciosamente as tecnologias existentes mais usadas em aplicações de micro geração ou micro co-geração. A sua finalidade é apenas de as enumerar e descrever brevemente, no sentido de contextualizar o

leitor no panorama global do tema, sugerindo-se a leitura das referências que irão ser introduzidas. As tecnologias que mais interessa realçar são:

- Painéis solares fotovoltaicos e térmicos
- Micro turbinas eólicas
- Micro turbinas a gás
- Motores de combustão interna (ciclo Otto ou Diesel)
- Motores de combustão externa (motor de Stirling)
- Máquinas térmicas de recuperação⁶ (ciclo de Rankine)
- Células/Pilhas de combustível

Painéis solares

Os painéis fotovoltaicos recuperam energia solar para produção de electricidade através do efeito fotoeléctrico conseguido por materiais semicondutores. Segundo [8], *“a conversão directa da radiação solar em electricidade consegue-se em materiais semicondutores, com campos eléctricos internos capazes de acelerar os pares electrão-lacuna criados por incidência dos fótons solares por forma a gerar uma corrente eléctrica que alimenta um circuito eléctrico exterior”*. Esta solução aplica-se somente para produção de energia eléctrica, já que não existe rejeição de calor. Os painéis solares térmicos, por sua vez, captam a energia transportada na radiação solar e transferem-na para a água, ou fluido que neles opere. Ocorre assim um aquecimento directo da água através da radiação solar. As desvantagens destas tecnologias residem no facto de estarem dependentes da existência de sol, nos baixos rendimentos, elevados custos e necessidade de armazenamento de energia, [8].

Micro turbinas eólicas

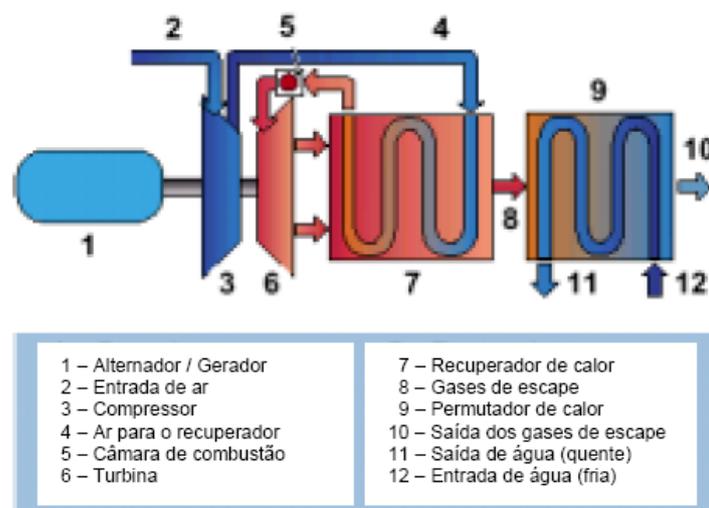
As micro turbinas eólicas ou aerogeradores captam a energia cinética do vento através de um conjunto de pás ligadas a um veio que, por sua vez, está montado na nave. Esta é o componente que está assente na torre da instalação e que assegura que o movimento do veio active a produção de energia eléctrica através de um gerador. Existem turbinas eólicas de eixo horizontal e vertical, sendo que as mais usadas são as de eixo

⁶ Esta tecnologia já foi referida na secção anterior pelo que não será neste repetida a sua descrição.

horizontal e 3 pás. As potências por elas produzidas podem variar entre poucos watts e cerca de 5 kW, têm a vantagem de, tal como os painéis solares, a energia que recuperam ser renovável e, com isso, não representar custos e impactos ambientais associados aos combustíveis fósseis. Como desvantagem, esta tecnologia está dependente da existência de vento bem como da suficiência ou insuficiência de velocidade desse fluxo de ar [9].

Micro turbinas a gás

Segundo [8], “O termo “micro-turbina” refere-se em geral a um sistema de dimensões relativamente reduzidas composto por compressor, câmara de combustão, turbina e gerador eléctrico com uma potência total disponível não superior a 250 kW”. O funcionamento de uma micro turbina a gás é similar a uma turbina a gás de maiores dimensões: ar é admitido num compressor, é comprimido e enviado para a câmara de combustão onde se mistura com o gás. Nessa altura ocorre a combustão, que aumentará quer a temperatura quer a pressão da mistura (gases de combustão) que, por sua vez, é expandida numa turbina que faz rodar um veio que fará funcionar um gerador e ao qual também está acoplado o compressor. A fim de promover uma maior eficiência, é usual haver recuperação de calor dos gases de escape da combustão, que aquecerão o ar antes deste entrar na câmara de combustão. Se a temperatura dos gases de escape após essa regeneração ainda for suficiente para aquecimento de água, a micro turbina a gás diz-se aplicada a um sistema de micro co-geração como o que se mostra:



Fonte: Turbec AB – Brochura comercial

Figura 8 – Esquema de uma instalação de micro co-geração usando uma micro turbina a gás, (ref. [8]).

Motores de combustão interna (ciclo Otto ou Diesel)

Os motores de combustão interna, bem conhecidos pela sua massiva aplicação a automóveis, são também uma das tecnologias aplicadas em micro geração. Nestes, ocorre a transformação da energia química contida no combustível em energia mecânica. Essa energia mecânica é traduzida pela rotação de um veio ligado à cambota do motor que, ao activar um gerador, produz energia eléctrica. Os gases de escape podem ser aproveitados para aquecimento de água, caso a sua temperatura seja suficiente. Segundo [8], os motores de êmbolo para produção de electricidade têm as seguintes características gerais:

- Ignição por compressão ou por faísca
- Ciclos de dois ou quatro tempos
- Arrefecimento a água
- Possibilidade de micro co-geração
- Gama de potência entre 5 kW e 60 MW

Nota: a definição destas características não tem em linha de conta o motor de Stirling que, sendo um motor de êmbolos, não respeita algumas das características anteriores. Deste modo, julga-se que atribuir a definição de “motores de êmbolos” aos motores de combustão interna de ciclo Otto ou Diesel, como sugere a referência indicada, não será o mais correcto.

Motores de combustão externa (motor de Stirling)

Os motores de Stirling são motores de combustão externa que usam um fluido de trabalho que não se consome; o movimento dos êmbolos é induzido pela expansão e compressão consecutiva desse fluido, sem que este se queime ou gaste. No entanto, é necessária uma fonte de calor para o fazer expandir e uma fonte fria para o fazer comprimir. O facto de a fonte de calor ser externa ao ciclo justifica a designação de motores de combustão externa. Nos motores de Stirling existem dois pistões, um associado ao cilindro junto da fonte quente e outro associado ao cilindro junto da fonte fria. Os cilindros estão ligados entre si promovendo trocas consecutivas de fluido arrefecido para o cilindro quente ou fluido aquecido para o cilindro frio. As bielas dos pistões estão ligadas a uma manivela que faz rodar um veio que, quando ligado a um gerador produz electricidade. Segundo [10], para aplicações mais simples o fluido de trabalho é o ar, para aplicações de maior rendimento usa-se hélio ou hidrogénio pressurizado. Do ponto de vista

teórico, e segundo a mesma referência, o motor de Stirling é a máquina térmica mais eficiente.

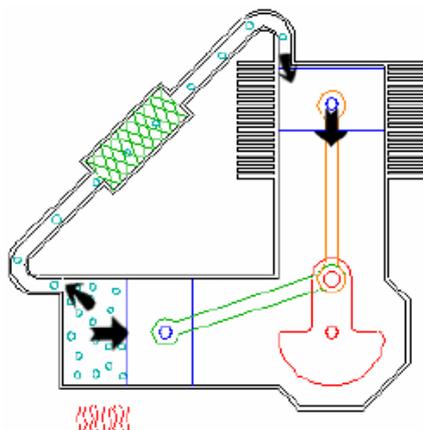


Figura 9 – Aspecto de um motor de Stirling tipo alpha, a fonte quente está junto do cilindro horizontal, adaptado de [10].

No anexo A está mostrado um esquema de funcionamento deste tipo de motor, com a explicação de todos os tempos do ciclo.

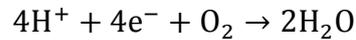
Células/Pilhas de combustível

As células de combustível são actualmente consideradas uma tecnologia de futuro, apesar de já existirem aplicações efectivas⁷, esta é uma área com uma margem de progressão e desenvolvimento enorme. Segundo [11], “Uma célula de combustível pode ser definida como um dispositivo electroquímico que transforma continuamente a energia química em energia eléctrica (e algum calor), desde que lhe seja fornecido o combustível e o oxidante.” O combustível pode ser hidrogénio molecular ou um composto que o contenha na sua composição e o oxidante é o oxigénio. Grosso modo, uma célula de combustível é dividida em duas partes, uma por onde entra o combustível, composta pelo ânodo, e outra onde entra o oxidante, composta pelo cátodo, [8]. Admita-se como combustível o hidrogénio molecular; este, ao entrar em contacto com o ânodo, dissocia-se em dois prótons de hidrogénio e dois electrões livres:



⁷ Exemplo do Toyota File-N (http://www.toyota.pt/innovation/technology/engines/fuel_cell.aspx), ou do autocarro Mercedes-Benz Citaro FuelCELL Hybrid (http://www2.mercedes-benz.co.uk/content/unitedkingdom/mpc/mpc_unitedkingdom_website/en/home_mpc/bus/home/buses_world/update/news_2009/Citaro_FuelCELL-Hybrid.html)

Estes protões e electrões são conduzidos até ao cátodo por caminhos diferentes, o caminho por onde passam os electrões gera uma corrente de electrões isto, é gera-se electricidade. Quando os protões e os electrões se juntam no cátodo, onde existe o oxidante, O_2 , forma-se água:



Entre o ânodo e o cátodo existe uma membrana de separação que é impermeável aos electrões, obrigando-os a passar pela ligação de produção de electricidade. Essa membrana designa-se por electrólito, como mostra o esquema seguinte:

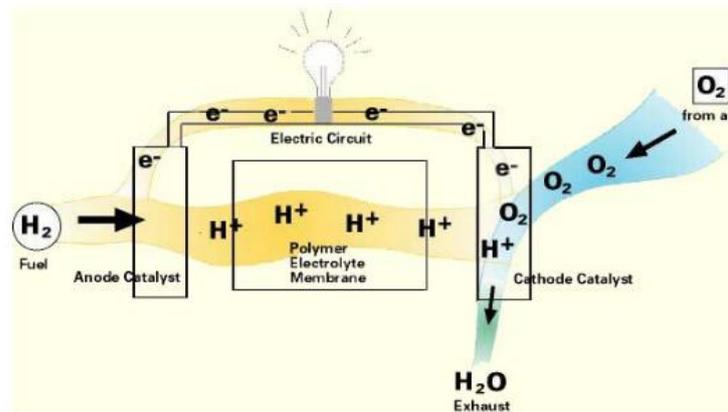


Figura 10 – Esquema de funcionamento de uma célula de combustível, imagem original sita em <http://www.fuelcells.org/>.

A reacção de formação de água liberta calor, que pode ser usado para aplicações de aquecimento. Um conjunto de células de combustível ligadas em série ou paralelo (função do objectivo final) designa-se por pilha de combustível. Esta associação é necessária para a produção de maiores quantidades de electricidade. As pilhas de combustíveis apresentam melhores rendimentos que os motores convencionais, não são poluidoras (já que rejeitam água e o hidrogénio puro pode ser obtido através de electrólise, a partir de fontes de energia renovável) e produzem energia de elevada qualidade. Ainda assim, o elevado custo é uma das principais barreiras à sua proliferação. Por outro lado, o uso de pilhas de combustível em massa implica um desenvolvimento de infra-estruturas de abastecimento de hidrogénio que se traduz em custos de construção consideráveis. Apesar disso, esta é considerada a tecnologia do futuro e, com o consumo de energias fósseis ao ritmo que actualmente se nota, o hidrogénio será o combustível mais usado pelas gerações vindouras.

3. CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA DE SUBSTÂNCIAS PURAS E DE MISTURAS DE SUBSTÂNCIAS

Antes de desenvolver este capítulo, deve referir-se que as principais conclusões do trabalho objecto desta dissertação, foram obtidas sem utilizarem os conhecimentos expostos no capítulo 3. No início deste trabalho, este capítulo afigurava-se como essencial na prossecução dos objectivos desta tese, no entanto, passado algum tempo, esse estudo foi encerrado, pelo facto de se ter verificado que o programa EES seria capaz de modelar as propriedades termodinâmicas pretendidas (para uma mistura amónia-água, através de uma rotina externa não conhecida inicialmente⁸), com maior precisão. Durante o período em que este tema foi estudado, foram implementados um programas em *Visual-Basic* (VB) que permitem modelar os ciclos objecto de estudo desta tese, tendo como variáveis de entrada a pressão superior e a pressão inferior dos ciclos, a temperatura de entrada na turbina e a fracção de amónia na mistura. Contudo, por serem pouco versáteis e não terem sido obtidos resultados tão precisos como os obtidos no EES, estes foram omitidos do trabalho final. A informação decorrente da investigação levada a cabo, julga-se, ainda assim, importante para futuras leituras ou futuros trabalhos na mesma área e constitui algo que não existia, até à data, no Departamento de Engenharia Mecânica (DEM-UC), podendo ser útil como primeira aproximação e/ou orientação de futuros estudos ou teses. A acrescentar a isso, representa um esforço de procura de saber e aquisição de conhecimento de dimensão suficiente para merecer figurar na dissertação presente.

3.1. As equações de estado

Quando se pretende caracterizar uma substância em termos das suas propriedades termodinâmicas é necessário saber-se o estado dessa substância em função da pressão e da temperatura, já que são geralmente estas propriedades as que mais facilmente se conhecem em processos reais. Por outras palavras, é necessário saber-se em que par de características (T,P) se inicia a mudança de fase e em que par (T,P) essa mudança de fase

⁸ No anexo B está transcrito o modo como o programa EES define a rotina e como esta pode ser usada.

termina⁹. Essa aproximação ao problema é diferente quando a substância em estudo é pura ou se trata de uma mistura de substâncias (relembre-se que a mudança de fase numa mistura ocorre num intervalo de temperaturas). É necessário saber-se um pouco de termodinâmica para conseguir definir a temperatura de bolha e a temperatura de orvalho. Tal, deve-se ao facto de o equilíbrio de fases se definir em termos de equilíbrio químico, sendo os conhecimentos mais simples sobre entalpia, entropia, temperatura e pressão insuficientes. Por outro lado, é necessário saber-se que modelo pode descrever o fenómeno, já que a equação de gás perfeito $Pv = nRT$ é claramente diminuta e não aplicável.

3.1.1. Equações cúbicas

A equação de estado de gás perfeito $Pv = nRT$ é uma equação muito útil, mas claramente diminuta quando a análise se pretende mais precisa. Esta equação não tem em conta nem a atracção entre as moléculas, nem o volume que elas ocupam (note-se que v se refere ao volume específico da substância, sem ter em conta o volume da molécula em si). Em 1873 *Van de Waals* (*VdW*) propôs uma equação que tem em conta esses dois parâmetros, segundo [12] pág. 489:

$$P = \frac{R * T}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (1)$$

onde P define a pressão, R a constante de gás perfeito e T a temperatura. Os coeficientes a e b caracterizam respectivamente as forças de atracção e repulsão entre moléculas. Assim sendo, segundo[13] a equação de *VdW* pode se vista como a soma de duas pressões:

$$P = P(\text{repulsiva}) + P(\text{atractiva}). \quad (2)$$

O espectro de *VdW* tem o seguinte aspecto:

⁹ No caso vertente só importa referir mudanças de fase entre a fase líquida e fase de vapor; início da mudança de fase – ponto de bolha ou *bubble point*; fim da mudança de fase – ponto de orvalho ou *dew point*.

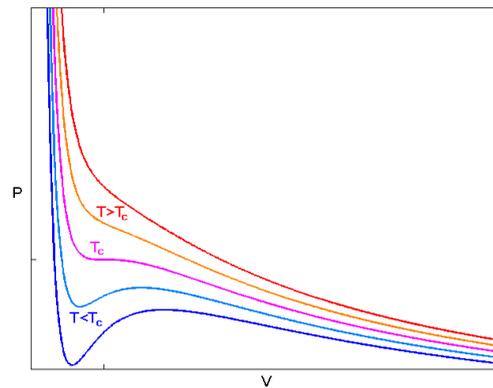


Figura 11 – Espectro de VdW, curvas isotérmicas [14].

Uma sugestão interessante é juntar as menores e as maiores raízes de cada isotérmica¹⁰ para diferentes pressões e temperaturas.

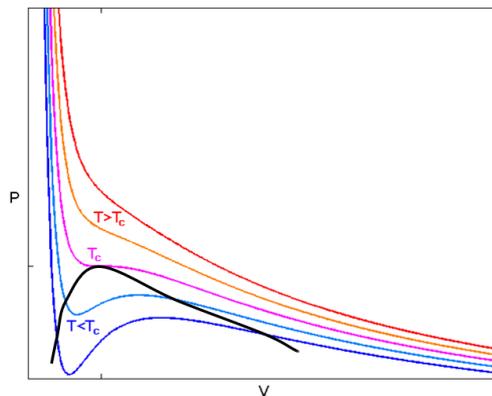


Figura 12 – Obtenção do gráfico P-v a partir do espectro de VdW, [14] adaptado.

O que se obtém é uma curva característica $P - v$ ¹¹. Este tipo de cálculos implica a resolução numérica da equação de VdW o que, sendo esta cúbica, pode conduzir a raízes complexas que inibiriam a análise¹². Ainda assim, mesmo que existam três raízes reais, tal não é suficiente para garantir que haja equilíbrio, facto que mais adiante se explicará. Antes dessa análise, é necessário definir os parâmetros a e b ; esse cálculo suporta-se pelas particularidades da isotérmica no ponto crítico (PC) que, segundo [12] pág. 489, são dadas como de seguida se mostra:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0; \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (3)$$

¹⁰ Assim que haja 3 raízes reais, o que na figura 12 só é possível nas isotérmicas azul escura, azul clara e lilás.

¹¹ A figura 12 não tem qualquer método de cálculo a suportá-la, é por isso uma aproximação gráfica que apenas deve ser tomada como auxílio à compreensão.

¹² Caso das isotérmicas laranja e vermelha, acima do ponto crítico PC.

o que, manipulando, resulta em:

$$a = \frac{27 * R^2 * T_c^2}{64 * P_c}, \quad (4)$$

$$b = \frac{R * T_c}{8 * P_c} e \quad (5)$$

$$v_c = \frac{3 * R * T_c}{8 * P_c}, \quad (6)$$

onde o índice c define a propriedade no ponto crítico, PC.

A pressão e temperatura críticas (PC) estão tabeladas para as diferentes substâncias puras, e podem ser facilmente consultadas. A equação de *VdW* foi a primeira equação cúbica de estado, contudo, outras do mesmo género foram desenvolvidas. Existe por isso, uma equação cúbica geral que engloba todas as equações cúbicas que, segundo [15] 4.18, vem:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{\Theta * (v - \eta)}{(v - b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)}. \quad (7)$$

Os parâmetros Θ , η , δ e ε são funções de a e/ou b e estes são definidos de maneira diferente para as diferentes equações cúbicas bem como as referidas funções, essas definições são fornecidas no anexo C. Para facilitar a manipulação destas equações estas podem ser adimensionalizadas. Tal não é completamente estranho em termodinâmica, o mesmo é usado para definir o factor de compressibilidade Z , partindo da equação de gás perfeito:

$$PV = RT \rightarrow Z = \frac{PV}{RT}. \quad (8)$$

A definição do coeficiente de compressibilidade, tendo em conta a equação cúbica geral anterior vem:

$$Z = \frac{v}{v - b} - \frac{(\Theta/RT)v(v - \eta)}{(v - b)(v^2 + \delta v + \varepsilon)}, \quad (9)$$

em que os parâmetros intervenientes, são os mesmos que os utilizados na equação resolvida para a pressão. Esta equação, que continua a ser cúbica no volume, pode ser manipulada matematicamente a fim de a tornar cúbica no factor de compressibilidade, facilitando análises computacionais.

$$Z^3 + (\delta' - B' - 1)Z^2 + [\Theta' + \varepsilon' - \delta'(B' + 1)]Z - [\varepsilon'(B' + 1) + \Theta'\eta'] = 0 \quad (10)$$

em que:

$$B' = \frac{bP}{RT} ; \delta' = \frac{\delta P}{RT} ; \Theta' = \frac{\Theta P}{(RT)^2} ; \varepsilon' = \varepsilon \left(\frac{P}{RT} \right)^2 ; \eta' = \frac{\eta P}{RT}, \quad (11)$$

ou ainda, numa forma mais simples:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0, \quad (12)$$

onde:

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} ; B = \frac{bP}{RT} ; Z = \frac{Pv}{RT}. \quad (13)$$

Já que a e b são definidos de modo diferentes dependendo da equação cúbica utilizada, A e B também o serão. A tabela 16 do anexo C mostra algumas definições de A e B tendo em conta diferentes equações cúbicas de estado.

3.1.2. Equação de virial

Para além de equações cúbicas, existem as equações de virial; de novo pode partir-se da equação de gás perfeito resolvida para Z , já introduzida pela equação 8, para a sua definição. Para pressões moderadas os gases apresentam-se como ideais, $Z = 1$, contudo, a pressões mais altas tal não acontece; a fim de ajustar esse desvio à idealidade, a equação 8 toma a forma da equação de virial:

$$Z = 1 + B \left(\frac{P}{RT} \right) + (C - B^2) \left(\frac{P}{RT} \right)^2 + \dots = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots, \quad (14)$$

respectivamente, na forma de *Berlim e Leiden*, definida para a pressão e para o volume, [17]. Os coeficientes de virial ($B, C \dots$) têm um significado físico-químico característico¹³ e são função exclusivamente da temperatura. Estas equações podem ser derivadas aplicando desenvolvimentos da termodinâmica estatística, que não se estudou nem é apresentado neste texto. A determinação dos coeficientes de virial pode ser feita tendo em conta o princípio dos estados correspondentes (PEC) e a definição de coeficiente acêntrico, ω . Definindo a propriedade reduzida como o quociente entre a propriedade real e a propriedade crítica (no ponto PC) para um dado estado, a temperatura e pressão reduzidas vêm:

¹³ B – dá conta das interações entre pares de moléculas; C – dá conta das interações entre trios de moléculas

$$T_r = \frac{T_{real}}{T_c}, \quad (15)$$

$$P_r = \frac{P_{real}}{P_c}. \quad (16)$$

Com estas definições, a equação de virial até ao segundo coeficiente (B) pode ser expressa do seguinte modo:

$$Z = 1 + \frac{B * P}{R * T_{real}} = 1 + \frac{B * P}{R * T_{real}} * \frac{P_c * T_c}{P_c * T_c} = 1 + \frac{B * P_c}{R * T_c} * \frac{P_r}{T_r}, \quad (17)$$

onde,

$$\frac{B * P_c}{R * T_c} = F_\omega(T_r). \quad (18)$$

F_ω é uma função generalizada¹⁴ que depende do factor acêntrico. Esse factor quantifica o desvio de forma de uma molécula relativamente à esfericidade. Isto é, uma molécula fortemente polar terá um factor acêntrico afastado de 0; por exemplo, o factor acêntrico da água é 0,344, sendo que o do nitrogénio é 0,04. As imagens seguintes mostram o aspecto de cada uma dessas moléculas, sendo perfeitamente visível que a molécula de água é mais polar que a de nitrogénio.



Figura 13 - Estrutura molecular da molécula de água e da molécula de nitrogénio, [16].

Segundo [17] pág. 120, Pitzer propôs a caracterização da função $F_\omega(T_r)$ como:

$$F_\omega(T_r) = z_c (c_1 + c_2 * T_r^{-1} + c_3 * T_r^{-2} + c_4 * T_r^{-6}), \quad (19)$$

onde,

$$z_c = 0,291 - 0,08 * \omega \quad (20)$$

$$c_i = c_{i,0} + \omega * c_{i,1}, \quad (21)$$

¹⁴ Ou seja, de coeficientes constantes definidos para uma larga gama de substâncias.

em que $c_{i,0}$ e $c_{i,1}$ são coeficientes definidos e tabelados. A definição do factor acêntrico também proposta por Pitzer é:

$$\omega = -\log_{10}\left[\lim_{T_r=0,7} \frac{P_{vap}}{P_c}\right] - 1 \quad (22)$$

Nota: Os coeficientes de virial também podem ser obtidos através de modelos de termodinâmica estatística.

3.2. Definição das temperaturas de início e fim de mudança fase

É importante notar, antes de começar o desenvolvimento desta secção, que a mesma só tem em conta a análise das temperaturas em causa, recorrendo a equações cúbicas de estado e não às de virial. Do mesmo modo, as mudanças de fase que ao longo desta secção se expõem, a menos que algo seja expressamente dito, referem-se à mudança de fase líquido-vapor¹⁵.

3.2.1. Substâncias puras

A definição de curvas isotérmicas e suas raízes reais, através de uma das equações cúbicas anteriores, não é suficiente para se definir as temperaturas de bolha e de orvalho, como já se referiu na secção 3.1.1. Facilmente se percebe que a condição de existirem 3 raízes é necessária, mas não suficiente, já que essas raízes podem existir numa gama de pressões para uma dada temperatura, como se mostra na figura seguinte:

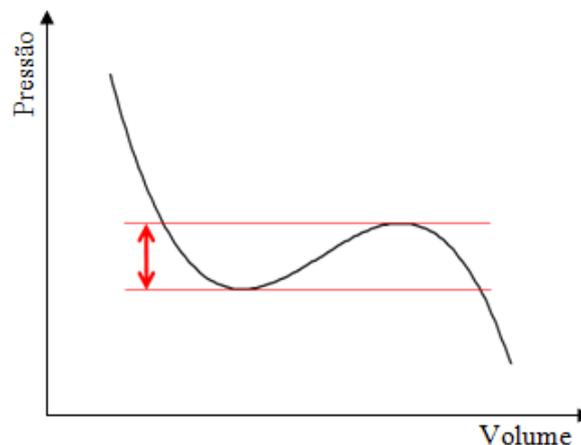


Figura 14 - Ilustração da gama de pressões em que é possível obter raízes reais no volume a uma dada temperatura, usando equações cúbicas de estado.

¹⁵ Corrente na literatura como VLE – *Vapour Liquid Equilibrium*

Para haver equilíbrio termodinâmico é então necessário que haja igualdade de fugacidades. A fugacidade é a tendência que uma substância num determinado estado tem para mudar para outro estado, [17]. Isto é, para um líquido, a fugacidade a uma determinada pressão e temperatura quantifica a tendência que esse líquido tem para se transformar em vapor ou solidificar. À pressão atmosférica e a 100 °C a tendência para a água vaporizar é igual à tendência para o vapor de água liquidificar, ou seja, na mudança de fase as fugacidades das fases igualam-se. Essa condição define o critério que falta às equações cúbicas de estado para se poder definir a temperatura e a pressão de saturação:

$$f_{\text{liquido}} = f_{\text{vapor}} \quad (23)$$

Esta igualdade é equivalente à regra de Maxwell, que estabelece, que usando uma equação de estado cúbica para uma dada substância a uma temperatura constante, a pressão de saturação é aquela que faz com que as áreas do gráfico entre a curva da equação cúbica e a isobárica entre a raiz real intermédia e as extremas se igualem. Em termos gráficos, é relativamente mais fácil compreender o que a regra de Maxwell significa, pelo que se introduz a figura 15:

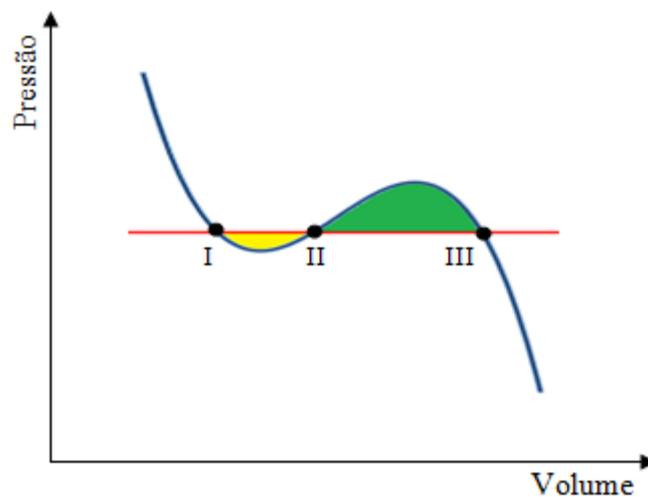


Figura 15 - Ilustração da regra de Maxwell.

A linha vermelha define a isobárica, a linha azul define a curva da equação cúbica e I, II e III definem, respectivamente, as três raízes reais (a raiz intermédia não tem significado físico-químico). Pela regra de Maxwell só haverá equilíbrio quando as áreas amarela e verde forem iguais, o que é equivalente à igualdade das fugacidades entre as fases líquida e de vapor.

Nota: Na realidade, a igualdade das fugacidades para definir o estado de equilíbrio foi introduzida por Lewis, antes dele, Gibbs definiu o equilíbrio de fases pela igualdade dos potenciais químicos destas. O desenvolvimento de Gibbs não será desenvolvido a menos de num apontamento sobre potencial químico que se introduzirá já na secção 3.2.1.1.

3.2.1.1. Definir fugacidade

Definir fugacidade não é fácil, essa definição está associada à análise dos potenciais químicos de gases imperfeitos. Esse assunto não se desenvolverá, contudo, pode introduzir-se, segundo [17] pág. 101 e 121, o seguinte:

- *Gases Perfeitos* – o potencial químico é uma função linear do logaritmo da pressão.

$$\mu(g) = \mu^\theta(g) + RT \ln\left(\frac{p}{p^\theta}\right) \quad (24)$$

- *Gases Imperfeitos* – o potencial químico não é uma função linear do logaritmo da pressão, o que introduz a definição de fugacidade.

$$\mu(g) = \mu^\theta(g) + RT \ln\left(\frac{f}{p^\theta}\right) \quad (25)$$

Pode então concluir-se que a fugacidade é um parâmetro que define a não idealidade de um gás e tem as mesmas unidades que a pressão. A manipulação desta expressão permite obter equações que definam fugacidade, uma delas, segundo [17] pág. 121, vem:

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p \left(V_m - \frac{R * T}{p}\right) dp, \quad (26)$$

em que V_m é equivalente ao volume específico. O argumento do logaritmo é o coeficiente de fugacidade e a incorporação do factor de compressibilidade Z na equação 26, segundo a mesma fonte, conduz a:

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi = f/p \\ Z = \frac{V_m * p}{R * T} \\ \ln \phi = \int_0^p \left(\frac{Z - 1}{p}\right) dp \end{array} \right. \quad (27)$$

O coeficiente de fugacidade pode ser calculado através das equações estado, uma vez que $\ln \phi$ é função de Z e P . Se se considerar o coeficiente de fugacidade igual à unidade estará a considerar-se o gás como ideal, já que se obterá $f = P$, que incorporado na equação 25

traduz a equação 24. Segundo [15] pág. 6.9 tabela 6.3, o coeficiente de fugacidade pode ser obtido pela equação cúbica de Peng-Robinson (PR) como se mostra:

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2} * B} \ln\left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) * B}{Z + (1 - \sqrt{2}) * B}\right) \quad (28)$$

A , B e Z já foram definidos anteriormente.

Como se percebe, a determinação de ϕ ou f requer uma certa perícia de programação, para além de a equação 28 ser complexa terá que ser resolvida a equação cúbica de estado para se obterem os Z 's¹⁶. Para planificar um método de definição das temperaturas de bolha e orvalho, de uma substância pura, pode ser seguido o fluxograma seguinte:

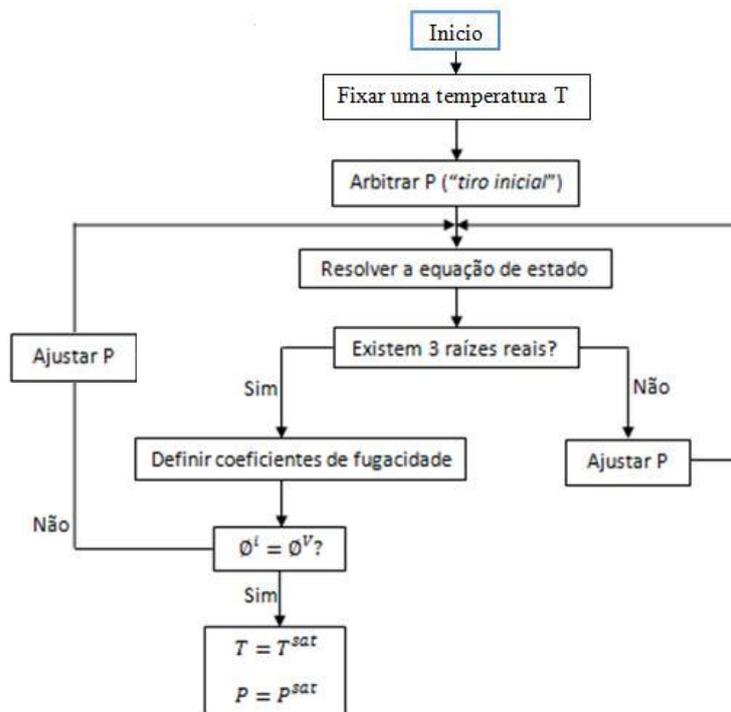


Figura 16 – Fluxograma para determinação da temperatura e pressão de saturação para substâncias puras.

Note-se que a igualdade das fugacidades tem o mesmo significado que a igualdade dos coeficientes de fugacidade das fases enquanto na fase de equilíbrio, como se mostra aplicando a primeira equação do sistema 27 à fase líquida e à fase de vapor na região de saturação:

¹⁶ Z^l para definir a fugacidade ou o coeficiente de fugacidade líquidos e Z^{III} para definir a fugacidade ou o coeficiente de fugacidade do vapor (relembrar figura15).

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi^l = f^l/p \\ \phi^v = f^v/p \\ p = p^{sat} \end{array} \right\} \leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \phi^l = f^l/p^{sat} \\ \phi^v = f^v/p^{sat} \\ \phi^l = \phi^v \leftrightarrow f^l = f^v \end{array} \right. \quad (29)$$

Fica assim explicado como se obtêm as características do estado de saturação de uma substância pura através de uma equação de estado cúbica, fixando a temperatura e iterando a pressão¹⁷. Este modelo é designado por $\phi - \phi$ ou homogéneo, por definir para a fase líquida e de vapor o mesmo parâmetro, ϕ . Há que notar contudo, que a fugacidade na fase líquida tal como foi exposta, não tem em conta compressões do líquido que possam existir em condições muito afastadas das de saturação. De facto, um líquido pode ser considerado incompressível se a pressão for próxima da de saturação, até um certo limite¹⁸. Quando a variação da pressão entre a pressão real e a pressão de saturação de um líquido for significativa, existe uma compressão da fase líquida que merece ser assinalada. Esse facto é tido em conta pela correcção de Poynting (termo exponencial) na definição de fugacidade líquida que, segundo [17] pág. 124 vem:

$$f^C = p^{sat} \phi^{sat} e^{\int_{p^{sat}}^P \frac{V_m}{RT} dp}, \quad (30)$$

em que f^C designa a fugacidade da fase condensada. Não subestimando esta informação, para o propósito deste texto, a correcção de Poynting irá ser desprezada, pelo que se ignorou a sua dedução, que pode ser vista na mesma referência.

3.2.2. Misturas de substâncias

Quando se pretende definir as características de saturação de uma mistura a análise do problema torna-se mais complicada. Antes de definir o processo de análise, tem que se compreender de que modo é que a mudança de fase numa mistura é diferente relativamente à de uma substância pura. A principal diferença é que para uma mistura, a mudança de fase ocorre a uma temperatura variável; uma mistura de substâncias muda de fase num intervalo de temperaturas e não a temperatura constante conforme é característico para substâncias puras, como já se introduziu na secção 2.1. A explicação para este facto é bastante compreensível e reside no facto de as substâncias presentes numa mistura não

¹⁷ Fixar a pressão e iterar a temperatura através da equação cúbica de estado resolvida para o factor de compressibilidade, é também possível.

¹⁸ O que no âmbito da Engenharia Mecânica ocorre praticamente sempre, daí se considerarem os líquidos como incompressíveis.

terem as mesmas características de ebulição, sendo a concentração de cada delas nas fases saturadas, variável ao longo mudança de fase. É fundamental compreender que numa mistura há dois tipos de interacção molecular: entre moléculas da mesma espécie e entre moléculas de espécies diferentes. Assim, numa mistura binária existem 3 tipos de ligações, tendo como exemplo a mistura amónia-água ($\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$):

Tabela 1 – Tipos de interacções moleculares numa mistura amónia-água.

Ligações entre moléculas da mesma espécie	$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3 - \text{NH}_3$
Ligações entre moléculas de espécies diferentes	$\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$	

Na realidade, não é possível definir correctamente o estado termodinâmico de uma mistura com apenas duas propriedades, tal como acontece numa substância pura, mas sim com três. Se se pretender definir uma propriedade de uma mistura com um par de propriedades (T, P), por exemplo, tal não será possível. Veja-se tabela 2:

Tabela 2 - Evolução das propriedades de uma mistura alterando exclusivamente a concentração dos componentes, simulação obtida pelo EES.

Concentração de amónia	P [bar]	T [°C]	Fase
0,9	5,50	100	Vapor sobreaquecido
0,6	5,50	100	Equilíbrio
0,2	5,50	100	Líquido Comprimido

Como se mostra, para o mesmo par (T, P), variando apenas a composição, o estado termodinâmico altera-se, o que confirma serem necessárias 3 propriedades para definir um estado, mais que isso, uma delas terá que ser a fracção dos componentes na mistura¹⁹. Seguindo a mesma lógica, e sabendo que na mudança de fase líquido-vapor a pressão se mantém constante, a menos que haja uma intervenção externa sobre o sistema, a temperatura e a fracção dos componentes irá variar. Não obstante, essas mesmas fracções têm que ser iguais quer na fase de líquido comprimido, quer na fase de vapor sobreaquecido para uma mistura definida inicialmente. A figura 17, mostra a evolução de fase da mistura amónia-água com 60 % de amónia nas fases homogéneas:

¹⁹ A fracção de N componentes numa mistura pode ser definida sabendo a fracção de N-1 componentes, já que a soma das fracções terá que ser igual à unidade.

Compreende-se com isto, que a igualdade de fugacidades entre fases da mesma substância não será suficiente para caracterizar a mudança de fase numa mistura, terá que se analisar a igualdade de fugacidade entre as fases de cada substância interveniente. Esse ponto será retomado mais adiante no texto, já que o ajustamento das equações de estado para caracterização de misturas que será de seguida introduzido, é necessário para a sua compreensão.

3.2.3. Manipulação das equações de estado para o cálculo das propriedades termodinâmicas de misturas.

Qualquer uma das equações de estado anteriores que se escolha para analisar uma mistura terá que ter em conta ‘regras de mistura’, com informação sobre a fracção de cada uma das espécies intervenientes (seja C o número de espécies). Essas regras são as regras de mistura de VdW e ajustam os coeficientes a e b das equações de estado, fazendo, segundo [15]:

$$\left\{ \begin{array}{l} a = \sum_i^c \sum_j^c y_i y_j a_{ij} \\ b = \sum_i^c y_i b_i \end{array} \right. , \quad (33)$$

onde y_i e y_j definem a fracção de cada componente numa fase homogénea, a_{ij} é a matriz de coeficientes a e b_i o vector de coeficientes b . A matriz a_{ij} é uma matriz diagonal, em que os valores da diagonal principal são os coeficientes a dos componentes puros e os restantes caracterizam as atracções inter-moleculares entre as moléculas das diferentes substâncias intervenientes. As misturas binárias têm apenas um tipo de ligação heterogénea binária, ao passo que ternárias têm 3, e quaternárias tem 6²⁰. Para definir os elementos fora da diagonal principal da matriz em misturas binárias, é usual ter-se em conta o coeficiente de interacção binária k_{ij} . Este coeficiente depende das espécies presentes na mistura; na mistura amónia-água pode ser considerado -0,27, segundo [19]. Existem equações função

²⁰ O número de ligações heterogéneas binárias pode ser dado pelas combinações do número de componentes diferentes, N , dois a dois ${}^N C_2$. 3 Componentes ${}^3 C_2=3$; 4 componentes ${}^4 C_2=6$; esse é também o número de coeficientes acima ou abaixo da diagonal da matriz a_{ij} .

da temperatura que permitem o cálculo de k_{ij} , mas não foram estudadas no âmbito deste trabalho. A definição da matriz é mostrada no sistema de equações seguinte:

$$a_{ij} = \begin{cases} \sqrt[2]{a_{ii} * a_{jj} * (1 - k_{ij})} \leftarrow i \neq j \\ a_{ij} \leftarrow i = j \\ k_{ij} = k_{ji} \end{cases} . \quad (34)$$

Os primeiros métodos ajustavam os valores de a_{ij} , com $i \neq j$, por média aritmética ou harmónica, contudo, com piores resultados.

Para equações cúbicas de estado mais complexas, o parâmetro de atracção inter-molecular e consequentemente a matriz a_{ij} não são definidos exclusivamente através das particularidades do ponto crítico (PC). Na equação de Peng-Robinson, por exemplo, esse parâmetro é definido como função da temperatura passando a $a(T)$. Nesse caso, usa-se a função $\alpha(T)$, pela qual o coeficiente a terá que ser multiplicado para efectivar essa dependência.

$$a(T) = a * \alpha(T) \quad (35)$$

onde:

$$\sqrt{\alpha(T)} = 1 + (0,37465 + 1,54266\omega - 0,26992\omega^2)(1 - \sqrt{T_r}) \quad (36)$$

e:

$$a = \frac{0,45724 * R^2 T_c^2}{P_c} . \quad (37)$$

Na análise de misturas, a equação 35 terá que ser expandida para um cálculo matricial, usando as definições introduzidas pelo sistema 34 e o cálculo da função $\alpha(T)$ para cada um dos componentes:

$$a_{ij}(T) = a_{ij} * \alpha_j(T) \quad (38)$$

Para completar a informação referente à equação de PR, o coeficiente b é dado por:

$$b = \frac{0,07780 * R T_c}{P_c} . \quad (39)$$

Apesar do que se acaba de expor, as regras de mistura mantêm-se, podendo ser alteradas (usando médias ou outras propostas) dependendo da aplicação. Para o exemplo

apresentado, a única diferença que ocorreria no sistema 34 seria a alteração da matriz a_{ij} pela $a_{ij}(T)$.

Em substâncias puras o estado de equilíbrio é definido pela igualdade das fugacidades; no caso de misturas, esse facto terá de ser alargado para todas as substâncias em equilíbrio²¹. Seja C o número de substâncias e admita-se uma mudança da fase líquido-vapor; o equilíbrio da mistura é atingido quando:

$$\begin{cases} f_i^{\text{líquido}} = f_i^{\text{vapor}} \\ i = 1, 2, \dots, C \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} \phi_i^{\text{líquido}} = \phi_i^{\text{vapor}} \\ i = 1, 2, \dots, C \end{cases} \quad (40)$$

Existe outro modelo que considera um novo coeficiente para a caracterização da fase líquida, o coeficiente de actividade γ , esse modelo é denominado $\gamma - \phi$ ou heterogéneo. O coeficiente de actividade quantifica o desvio de uma solução líquida real em relação a uma solução líquida ideal. Um líquido é aproximado como ideal quando as interacções entre as moléculas que o constituem se consideram iguais, de facto, não é isso que na realidade acontece. Esse desvio à idealidade ganha importância quando nos referimos a uma mistura de substâncias²². O coeficiente de actividade é um parâmetro difícil de calcular, já que está relacionado com a energia de Gibbs em excesso na solução, segundo [17] pág 197:

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial \left(\frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (41)$$

Este coeficiente é calculado por modelos que analisam a energia de Gibbs molar em excesso como função da composição, tais como: Margules (2, 3 e 4 sufixos); Van Larr; Wilson; NRTL; UNIQUAC ou UNIFAC que podem ser consultados em [15] pág. 8.16. Estes modelos, apesar de complexos, são bem definidos, pelo que a sua compreensão e descrição para o propósito deste texto seria redutora e não foi efectuada, sugere-se, para conhecimentos avançados, a leitura da referência anterior. Contudo, convém referir, que usando o método $\gamma - \phi$ não se iguala γ a ϕ , tal como se igualaram os coeficientes de fugacidade no modelo homogéneo. De facto, o coeficiente de actividade é um ajuste à

²¹ Relembrar fim da secção 3.2.2.

²² Recorde-se que em substâncias puras também foi apresentada uma correcção à fugacidade líquida, introduzida pela correcção de Poynting.

própria fugacidade da fase líquida, que é definida como se mostrou pela equação 30 e se transcreve para aqui, a fim de facilitar a compressão:

$$f^C = P^{sat} \phi^{sat} e^{\int_{P^{sat}}^P \frac{V_M}{RT} dp} \quad (30)$$

Introduzindo o coeficiente de actividade e a fracção do componente i na fase líquida da mistura a analisar, γ_i e x_i , virá:

$$f_i^{liquido} = x_i \gamma_i f^C \quad ; \quad (i = 1, 2, \dots, c), \quad (42)$$

igualando agora as fugacidades de líquido e vapor, lembre-se dos sistema 27 e 40, obtém-se:

$$\begin{cases} f_i^{liquido} = f_i^{vapor} \\ i = 1, 2, \dots, C \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x_i * \gamma_i * f_i^C = y_i * \phi_i^{vapor} * P \\ i = 1, 2, \dots, C \end{cases}, \quad (43)$$

y_i representa a concentração do componente i na fase de vapor²³. Os modelos que usam o coeficiente de actividade conduzem a melhores resultados que os modelos homogéneos.

É de suma importância, neste ponto, dizer que a definição de análise da fase equilíbrio de misturas, até agora exposta, não é suficiente para definir a evolução de equilíbrio com veracidade. Na realidade, um único cálculo que iguale as fugacidades líquidas e de vapor de cada componente conduz a uma única temperatura ou pressão de saturação, o que é válido para substâncias puras mas não para misturas. Em misturas são necessários três cálculos fundamentais para definir a mudança de fase:

1. Definição do ponto de bolha (*BubbleT* ou *BubbleP*)
2. Definições da evolução da fase de equilíbrio (flash)
3. Definição do ponto de orvalho (*DewT* ou *DewP*)

Segundo [20] pág 381, os cálculos 1 e 3 são caracterizados por:

BUBBLE P: Calcular y_i e P ; tendo x_i e T .

BUBBLE T: Calcular y_i e T ; tendo x_i e P .

DEW P: Calcular x_i e P ; tendo y_i e T .

DEW T: Calcular x_i e T ; tendo x_i e P .

²³ Note-se que se o coeficiente de actividade for igual á unidade o modelo fica um modelo homogéneo.

Os cálculos *flash* são cálculos da fracção de cada uma das espécies ao longo da mudança de fase²⁴ a uma dada pressão e temperatura.

A análise completa da mudança de fase de uma mistura terá, então, que consistir em: definir o ponto de bolha, definir o ponto de orvalho e ir caracterizando a concentração dos componentes nas fases de líquido e vapor saturado, bem como a qualidade de vapor da mistura, desde a temperatura de bolha até à temperatura de orvalho. Esse cálculo é feito mantendo a pressão constante (já que a mudança de fase é isobárica) e incrementando valores de temperatura entre as temperaturas referidas. A definição pormenorizada de cada um desses cálculos não vai ser introduzida já que requeria definições de termodinâmica que não enriqueceriam em grande medida o trabalho. Sugere-se a leitura do capítulo 12 da referência [20] para uma leitura mais incisiva sobre o tema e/ou a consulta do site da referência [13], como primeira aproximação.

3.3. Definição de propriedades termodinâmicas

Para definir uma propriedade termodinâmica terá que se ter em consideração três aspectos:

1. Um estado de referência
2. Uma evolução ideal
3. Um estado final

O estado de referência existe para todas as propriedades apesar de, na maior parte das vezes, não darmos conta disso. É sabido que água, à pressão atmosférica, entra em ebulição a 100 °C; estes 100 °C dizem respeito à referência da escala de Celsius, já que na escala de Kelvin serão 373,15 K. A diferença entre as escalas reside apenas na referência de temperatura que usam, a escala de Celsius usa como referência o ponto de gelo da água²⁵, a de Kelvin o zero absoluto de temperatura. É então compreensível, que se defina uma propriedade termodinâmica tendo como estado de referência um estado em que essa propriedade seja facilmente conhecida. A partir do estado de referência define-se uma evolução ideal até ao estado em que se pretenda saber a propriedade em causa, estado final.

²⁴ Recorde-se que a mudança de fase em misturas ocorre com variação da fracção das substâncias nas fases saturadas.

²⁵ O ponto de gelo é definido como uma mistura de gelo e água em equilíbrio, com ar saturado de vapor à pressão de 1 atm.

Finalmente, define-se para esse estado, a função de partição ou residual, o que introduzirá o ajuste da propriedade ideal à propriedade real, como ilustra a figura 18.

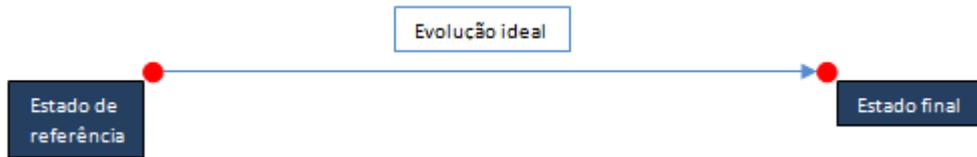


Figura 18 – Esquema do modelo de cálculo de uma propriedade termodinâmica.

Uma função residual M^r é definida como a diferença entre a propriedade real e a propriedade ideal e uma função de partição M^p é a diferença entre a propriedade ideal e a propriedade real.

$$\begin{cases} M^r = M - M^i \\ M^p = M^i - M \end{cases} \quad (44)$$

Qualquer uma destas funções está bem definida na literatura, apenas é necessário definir a equação de estado a usar e a propriedade a definir, [15] capítulo 6.4. A propriedade genérica, M , será então, definida como se mostra:

$$M = M_{referência} + \int_{referência}^{final} M^i - M^p_{final} , \quad (45)$$

ou

$$M = M_{referência} + \int_{referência}^{final} M^i + M^r_{final} . \quad (46)$$

Nestes casos, as funções de partição e residuais inferiores não são tidas em conta; de facto, o ponto inferior coincidente com o ponto de referência, que deve ser um ponto bem definido para a(s) substância(s) a estudar, não sendo necessário ajustá-lo ao comportamento real²⁶.

Há, contudo, uma certa mistura de conceitos na literatura que não abona a favor da compreensão no que respeita ao uso de funções de partição ou residuais. Não raras vezes se encontram artigos a classificá-las como uma e a mesma coisa ou artigos que trocam as suas definições. Um exemplo disso pode ser visto pela comparação do artigo da referência [21] e a referência [15] pág. 6.9; respectivamente, definem:

²⁶ Em misturas, geralmente atribui-se uma ponderação molar às propriedades de referência de cada espécie/componente no ponto de referência, definindo um ponto de referência ponderado.

$$h^r = -\frac{a - T\beta}{2\sqrt{2} * b} \ln\left(\frac{v - 0,414 * b}{v + 2,414 * b}\right) + RT - pv \quad (47)$$

e

$$\frac{h^i - h}{RT} = -\frac{\Theta + T \frac{d\Theta}{dT}}{RT(\delta^2 - 4\varepsilon)^{0,5}} \ln\left(\frac{2v + \delta - (\delta^2 - 4\varepsilon)^{0,5}}{2v + \delta + (\delta^2 - 4\varepsilon)^{0,5}}\right) + 1 - Z \quad (48)$$

Sabendo que $h^i - h$ define a função de partição, multiplicando a equação 48 por RT e substituindo os parâmetros referentes à equação de PR (visto ser essa a equação de estado a usada em [21]) obtêm-se expressões iguais. Sendo que a primeira é apresentada como residual e a segunda apresentada como de partição existe um conflito entre definições. No mesmo artigo, [21], a definição de entalpia vem:

$$h = h_0^0 + \int_{T_0}^T c_p dT - h^r, \quad (49)$$

o que condiz com a definição de sinais para funções de partição (equação 45), contudo, é apresentada uma função residual. Conclui-se que o cálculo proposto no artigo poderá estar correcto, mas a definição de função residual sugere que haja um erro, comparando com as definições da referência [15].

O cálculo da entalpia deverá ser efectuado segundo uma equação com o aspecto seguinte:

$$h = h_0 + \int_{T_0}^T c_p dT + h^r, \quad (50)$$

ou

$$h = h_0 + \int_{T_0}^T c_p dT - h^p, \quad (51)$$

onde o estado 0 define o estado de referência. O cálculo da entropia é idêntico:

$$s = s_0 + \int_{T_0}^T c_p dT - R \ln \frac{P}{P_0} + s^r, \quad (52)$$

ou

$$s = s_0 + \int_{T_0}^T c_p dT - R \ln \frac{P}{P_0} - s^p. \quad (53)$$

A evolução ideal afecta cada uma das propriedades, e deriva de formulações da termodinâmica que são mostradas no anexo D. A definição do volume específico deriva da resolução da equação de estado, como já foi explicado na secção 3.1. e a energia interna é definida do mesmo modo que a entalpia. As únicas diferenças no cálculo desta última, estão na definição da função de partição ou residual e na caracterização da evolução ideal, que integra o calor específico a volume constante e não a pressão constante. Optou por não se mostrar as definições para energia interna, uma vez que essa propriedade não foi tida em conta neste trabalho.

4. DEFINIÇÃO DO MODELO ESTUDADO

4.1. Caracterização dos ciclos

Os ciclos termodinâmicos estudados respeitaram duas configurações bem conhecidas para do ciclo de Rankine, uma com os quatro componentes principais e outra com um regenerador intermédio, figuras 19 e 20. A instalação do regenerador só deverá ser feita quando a temperatura de saída da turbina for tal que se possa pré-aquecer o fluido operante antes deste entrar no evaporador.

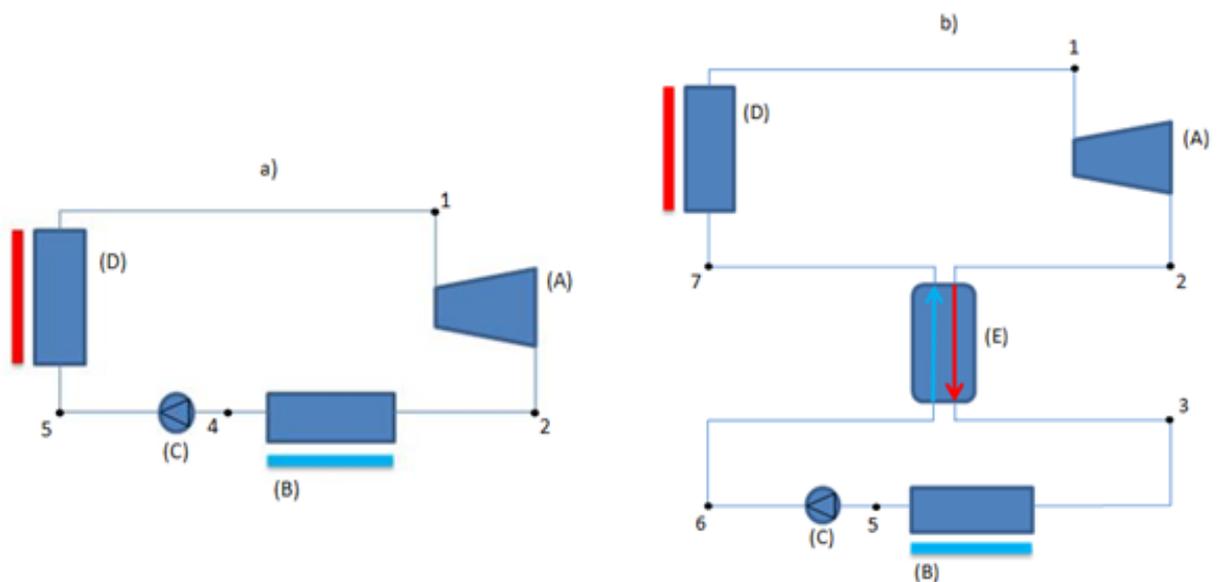


Figura 19 - Configuração dos ciclos estudados. Sem regenerador, imagem a); com regenerador, imagem b). (A) – Turbina; (B) – Condensador; (C) – Bomba; (D) – Evaporador; (E) – Regenerador.

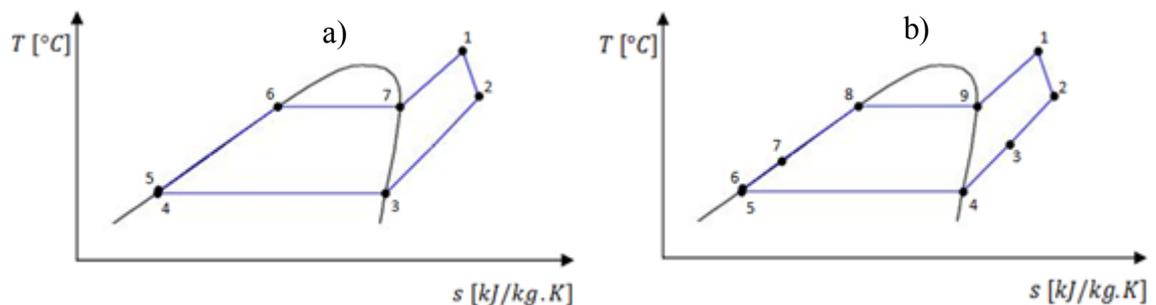


Figura 20 - Diagramas T-s do ciclo de Rankine orgânico, sem regenerador e com regenerador, respectivamente, imagem a) e b).

No presente trabalho foram modelados, no EES, os dois ciclos anteriores entre as fontes térmicas que se definem na secção 4.2. Apesar de haver autores que só consideram um ciclo como sendo de Kalina se existir nele um separador, para a finalidade deste trabalho vai admitir-se a definição introduzida no capítulo 2.1. segundo [5]. Tal facilitará a diferenciação dos ciclos e porque se julga ser a definição mais correcta, já que pela existência de uma mistura como fluido operante o aspecto gráfico T-s do ciclo fica desde logo alterado, relativamente a um ciclo de fluido puro (vd. figura 5 e 6). As evoluções reais na turbina e na bomba, respectivamente expansão e compressão, terão que ter em conta o rendimento destes componentes no sentido de ajustar a evolução ideal, isentrópica, à evolução real, que ocorre com aumento de entropia (vd. figura 5 e 6, evolução real 1-2). Como este trabalho não se refere a uma instalação concreta, esses valores tiveram que ser arbitrados inicialmente. O estudo levado a cabo na referência [22] admite o uso de uma turbina tipo *scroll* para uma instalação de micro geração; como se sabe, o rendimento dessas turbinas é relativamente baixo, pelo que se admitiu igual a 60 %. Considerou-se o mesmo valor de rendimento para a bomba, uma vez que a tecnologia *scroll* pode ser adaptada para ser usada como turbina ou como bomba/compressor. Estas imposições acharam-se suficientemente restritas tendo em conta a maioria das tecnologias existentes no mercado. A tabela seguinte resume os ciclos e tecnologias que foram estudados:

Tabela 3 – Definição dos modelos de ciclo termodinâmico estudados.

Nome do ciclo	Configuração	Fluido operante	$\eta_{turbina}$ [%]	η_{bomba} [%]
Rankine	Sem Regenerador	Água	60	60
Rankine	Com Regenerador	Água	60	60
Rankine Orgânico	Sem Regenerador	R123	60	60
Rankine Orgânico	Com Regenerador	R123	60	60
Kalina	Sem Regenerador	Amónia-água	60	60
Kalina	Com Regenerador	Amónia-água	60	60

Todos os ciclos foram modelados recorrendo ao EES, usando funções internas (para água e R123) e externas (para a mistura).

Nota: em qualquer um dos ciclos de Kalina foram testadas 5 composições de mistura diferentes (% de amónia variável), a justificação para tal encontra-se adiante no texto.

4.2. Caracterização das fontes térmicas

A definição das fontes de energia é fundamental para qualquer tipo de análise de ciclos termodinâmicos. Uma máquina térmica só funciona se estiver colocada entre uma fonte de quente e uma fonte fria receptora de calor. As fontes de calor podem ser de vários tipos: solares, geotérmicas, de gases de escape, entre outras, e são responsáveis pelo fornecimento de energia, sob a forma de calor, ao ciclo. Por outro lado, a fonte fria pode ser um rio, um lago ou uma corrente de água para aquecimento e têm a função de captar a energia que é perdida pela máquina térmica. Há modelos de instalações em que o calor rejeitado por uma máquina é suficiente para servir de fonte quente a outra instalação adjacente à primeira. Esses modelos denominam-se modelos de ciclo combinado e aumentando a eficiência energética e exergética, comparativamente àqueles onde só existe uma máquina térmica. A figura 21 mostra uma aplicação, deste tipo, onde co-existem dois ciclos termodinâmicos, um que usa mercúrio como fluido operante, ciclo superior, e outro que usa água, ciclo inferior. O calor rejeitado pelo ciclo superior (evolução 4-1), é usado para pré-aquecer a água do ciclo inferior (evolução 6-7), como se mostra:

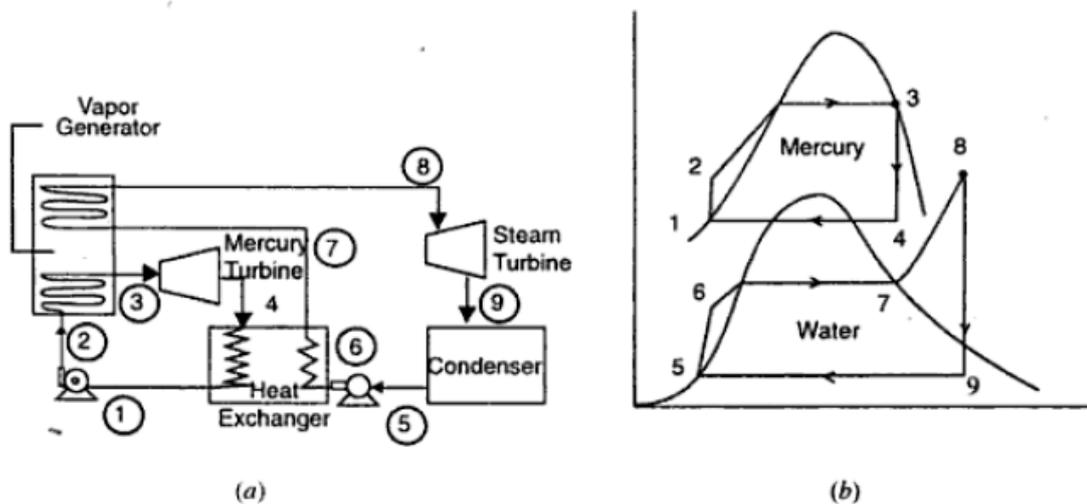


Figura 21 – (a) - Esquema de um ciclo de potência combinado Mercúrio-Água; (b) - Diagrama T-s do ciclo de (a). Referência [23], pág. 452.

Para definir uma fonte quente é necessário conhecer três características: o calor específico a pressão constante, a variação de temperatura da fonte quente e o caudal mássico da fonte, respectivamente $c_{p,q}$, ΔT e \dot{m}_q . O potencial energético de uma fonte quente é o calor que ela conseguirá fornecer quando arrefecida até à temperatura ambiente local. Uma fonte quente de temperatura T_{fq} e calor específico $c_{p,q}$, num local onde a

temperatura ambiente é de 20 °C consegue, no limite máximo e admitindo que não há mudança de fase, fornecer uma energia quantificada por:

$$Q_{possível}^{máx} = c_{p;q} * (T_{fq} - 20), \quad (54)$$

ou, em termos de potência, por:

$$Pot_{possível}^{máx} = \dot{m}_q * c_{p;q} * (T_{fq} - 20) \quad (55)$$

Esta quantidade de calor é limitada pelo grau de arrefecimento que se consegue impor à referida fonte. Nesse aspecto, as máquinas térmicas impõem algumas limitações, especialmente se o fluido que nelas opera for puro, como se mostrou na secção 2.1.

Para o propósito desta dissertação não foi possível caracterizar fontes térmicas reais, onde se pudessem efectuar medições no sentido de obter o $c_{p;q}$, a temperatura e o caudal. Foi apenas imposto, inicialmente, que a fonte quente teria que ser de baixa temperatura, o que segundo [24], compreende um intervalo de temperatura entre 80 e 300°C. Assim, tiveram que se definir/admitir valores que pudessem, de alguma forma, ajustar essa falta de informação. Nesse sentido consultou-se a referência [22], onde foi feito um estudo sobre as características dos gases de escape das caldeiras do DEM-UC. Desse trabalho, concluiu-se que esses gases têm um $c_{p;q}$ de $1,2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$, e uma temperatura à saída da chaminé de 130 °C. A mesma referência, refere que considerou uma temperatura para dimensionamento do evaporador de 150 °C, prevendo uma perda de 20 °C entre os colectores das caldeiras e a saída da chaminé. Com base nestes valores definiram-se duas fontes quentes que se resumem na tabela seguinte²⁷:

Tabela 4 – Definição das características das fontes quentes utilizadas.

	T_{fq} [°C]	$c_{p;q}$ [kJ/kg.K]	\dot{m}_q [kg/s]
Fonte QA	150	1,2	1
Fonte QB	200	1,2	1

A fonte QA²⁸ tem as mesmas características que os gases de escape do DEM-UC excepto no valor de caudal. A fonte QB²⁹ é hipotética e modela uma fonte de gases de escape iguais

²⁷ A temperatura final da fonte quente, T_{ffq} , que caracterizaria completamente o ΔT da referida fonte, não é introduzida na tabela 4, já que é uma variável de saída do processo de cálculo (*output*). O modo como essa temperatura se determina é apresentado na secção 4.3.3.

²⁸ Fonte QA – Fonte Quente A

²⁹ Fonte QB – Fonte Quente B

aos da instalação referida com um aumento de temperatura de 50 °C. Pretendeu-se com isso, simular uma fonte um pouco mais energética e passível de existir em edifícios de maiores dimensões. O caudal das fontes foi considerado 1 kg/s no sentido de uma interpretação dos resultados mais perceptível. Este caudal irá influenciar a determinação do caudal do fluido de trabalho do ciclo, \dot{m}_c e do caudal da fonte fria, \dot{m}_f . Esta aproximação facilita a compreensão dos resultados e permite extrapolar os caudais decorrentes desta análise para aplicações onde o caudal quente possa ser bem caracterizado³⁰.

A caracterização da fonte fria foi feita tendo em conta a referência [24], que a considera como água à temperatura inicial de 10 °C. Admitiu-se que o aquecimento dessa água nunca seria suficiente para que houvesse início de evaporação, pelo que o calor específico considerado, $c_{p,f}$, foi de $4,17 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$. O caudal da fonte fria foi deixado como variável e será calculado no decorrer do processo de simulação, 5 resume o que se acaba de expor.

Tabela 5 - Definição das características da fonte fria modelada.

	T_{ff} [°C]	$C_{p,f}$ [kJ/kg.K]	\dot{m}_f [kg/s]
Fonte F ³¹	10	4,17	Variável

Nota: Analogamente ao que foi exposto para a fonte quente, a temperatura final da fonte fria que caracteriza completamente o ΔT desta fonte, T_{fff} , é também uma variável de saída do processo de cálculo. O modo como essa temperatura é calculada, bem como o modo como é determinado o caudal da fonte fria, \dot{m}_f , pode ser visto na secção 4.3.3.

4.3. Caracterização do modelo matemático aplicado

Tendo definido as configurações tecnológicas dos ciclos, a fonte quente e a fonte fria, pode passar-se à caracterização de temperaturas mínima e máxima dos ciclos, bem como à caracterização dos modelos matemáticos usados. As temperaturas mínima e máxima dos ciclos são função da finalidade para a qual estes se projectaram. Assim sendo, teve que se impor uma temperatura mínima final da água da fonte fria, já que essa água aquecida poderá ser usada para aquecimento doméstico ou em AQS (águas quentes

³⁰ Essa extrapolação deve ser vista como uma aproximação inicial, que deverá ser comprovada por medições experimentais ou simulações numéricas específicas.

³¹ Fonte F – Fonte Fria

sanitárias). Essa temperatura será, então, a temperatura mínima admissível a que a fonte fria terá que ser aquecido para que se justifique uma recuperação de calor e admitiu-se igual a 80 °C. A mesma lógica não se aplica para a fonte quente, já que esta só existe com o propósito de fornecer energia ao ciclo, não se terá que ter a preocupação de garantir a existência de um certo limite de temperatura que justifique uma aplicação exterior a este.

4.3.1. Definição das condições inferiores dos ciclos

A definição de temperatura mínima do fluido de trabalho do ciclo assenta em pressupostos diferentes assim se trate dos ciclos de Rankine ou do de Kalina. Por isso, irão desenvolver-se nas secções seguintes as definições para cada um desses ciclos. Ainda assim, uma condição global diz respeito à qualidade de vapor à saída da turbina; esta, por motivos de manutenção e prevenção, terá que ser superior a 95 % à saída do referido componente, [24].

4.3.1.1. Ciclos de Rankine

A temperatura mínima de um ciclo de Rankine é a temperatura da mudança de fase à pressão inferior (vd. Figura 20). Assim sendo, essa temperatura nunca poderá ser inferior a 80 °C, a fim de se fazer cumprir os requisitos para aquecimento da fonte fria já anteriormente definidos. À altura da imposição da temperatura mínima dos ciclos de Rankine pensou-se que não seria suficiente admiti-la a 80 °C, já que no caso de fluidos como água, que no fim da expansão na turbina pode entrar um pouco na fase de equilíbrio, poderia conduzir a um aquecimento insuficiente. Isso é de facto uma realidade, mas, por outro lado, diversos estudos assumem a água como um fluido não apropriado para recuperação de energia de baixa qualidade. Tendo isso em conta, e sabendo que outra bateria de estudos, incluindo o que se teve em conta na definição do $c_{p,q}$, [22], admitem o R123 como mais apropriado para o mesmo tipo de recuperação, optou por se fixar a temperatura mínima dos ciclos de Rankine a 80 °C. Note-se que a imposição de uma temperatura de mudança de fase define, desde logo, a pressão inferior do ciclo, o que caracteriza todo o processo desde a saída da turbina até à entrada do evaporador. Nos casos vertente deste trabalho, essa informação resume-se na tabela 6:

Tabela 6 – Definição das temperatura e pressão mínimas dos ciclos de Rankine; T_{mc} , define temperatura mínima do ciclo.

Ciclo	Fluido	T_{mc} [°C]	$P_{inferior}$ do ciclo [bar]
Rankine	Água	80	0,47
	R123	80	4,9

Há que notar que se teve a consciência de que, com a imposição desta temperatura, irão existir valores de temperatura final da fonte fria, T_{fff} que serão inferiores a 80 °C. De facto, esse aquecimento só resultará em temperaturas superiores a 80 °C se a expansão na turbina ocorrer completamente na fase de vapor, proporcionando assim, uma transferência de calor fora da fase de equilíbrio inferior do ciclo. Tal acontece sempre para qualquer expansão usando o fluido R123³². Por outro lado, se a expansão ocorrer só na fase de vapor existe um ponto crítico (PP) à pressão inferior do ciclo, no ponto de orvalho inferior. Nesse caso, o aquecimento da fonte fria fica desde logo condicionado, a fim de garantir que não haja cruzamento entre as curvas do ciclo e de aquecimento da fonte, como se mostra:

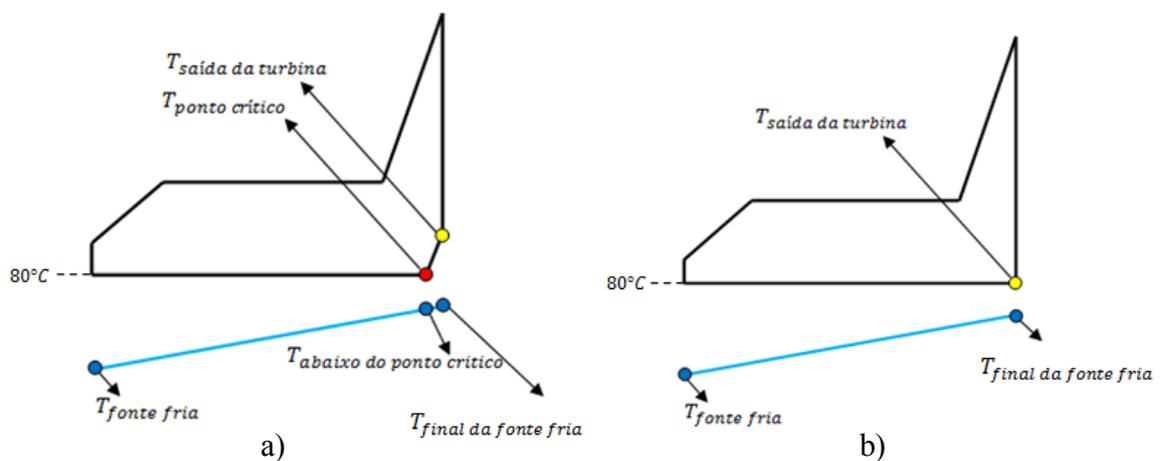


Figura 22 - Evoluções de arrefecimento do ciclo e de aquecimento da fonte fria para ciclo de Rankine; a) – Expansão ocorre totalmente na fase de vapor; b) – Expansão termina na fase de equilíbrio.

Para contemplar esse facto, considerou-se uma diferença de 10 °C entre o ponto crítico referido e a temperatura da fonte fria na sua vertical:

$$T_{abpc} = T_{orvalho inferior} - 10 \text{ °C}, \quad (56)$$

³² O fluido R123, pelo seu comportamento quando no estado de vapor saturado, faz com que a sua expansão na turbina ocorra sempre na fase de vapor, podendo designar-se como isentrópico.

onde T_{abpc} designa a temperatura abaixo do ponto crítico.

A temperatura final da fonte fria, T_{fff} , é calculada através das definições de transferência de energia que se explicará mais adiante no texto, secção 4.3.3.

Nota: Considerou-se preferível não prejudicar o desempenho do ciclo usando R123, mais aconselhado para aplicações deste tipo, do que beneficiar o desempenho do ciclo usando água. Recorde-se que, quanto maior for a temperatura mínima do ciclo (o que seria iminente se usando água), mantendo as temperaturas máximas, menor será a área do gráfico T-s o que traduz uma menor quantidade de energia mecânica produzida. Ainda assim, os programas desenvolvidos oferecem a possibilidade de variar tal temperatura.

4.3.1.2. Ciclo de Kalina

Uma vez que as mudanças de fase no ciclo de Kalina acontecem num intervalo de temperaturas, não se pode definir uma temperatura mínima do ciclo como a temperatura mínima da mudança de fase inferior. Neste caso, a temperatura mínima do ciclo será a temperatura à saída do condensador, o que coincide com a temperatura de bolha à pressão inferior. Para fixar uma temperatura mínima, tem ainda que se ter em conta a quantidade de amónia presente na mistura, já que esta afecta a evolução da fase de equilíbrio, como mostra a figura 23:

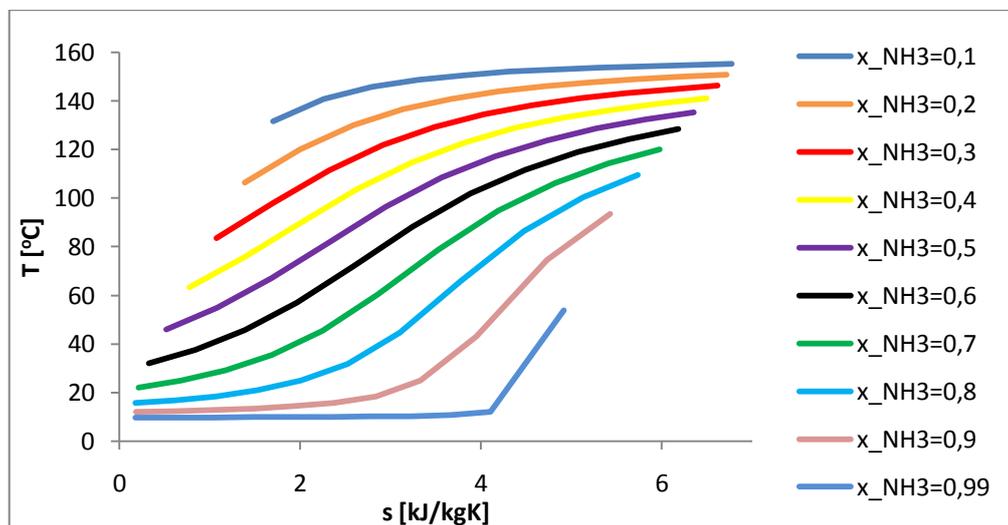


Figura 23 – Evoluções da mistura na fase de equilíbrio a 6 [bar] para diferentes concentrações de amónia na mistura, obtidas no EES; x_{NH3} refere a fracção de amónia na mistura.

De modo a considerar esses dois parâmetros fixou-se a temperatura mínima do ciclo 5 °C acima da temperatura da fonte fria e seleccionaram-se as concentrações de amónia que definissem temperaturas de orvalho à pressão inferior de, no mínimo, 80 °C.

$$T_{mc} = T_{ff} + 5 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (57)$$

$$T_{\text{orvalho mínima à pressão inferior}} = 80 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (58)$$

onde T_{mc} deve ler-se, temperatura mínima do ciclo.

De novo, a imposição desta temperatura mínima define automaticamente a pressão inferior. Neste caso, sabendo que essa temperatura ocorre à saída do condensador sabe-se que a qualidade de vapor nesse ponto é nula e com isso define-se a pressão inferior (admite-se um condensador que condense todo o vapor proveniente da expansão). A tabela 7 resume as condições inferiores do ciclo que foram usadas para teste:

Tabela 7 - Definição das temperatura e pressão mínimas dos ciclos de Kalina. A negrito – valores que satisfazem as condições impostas; a negrito e sublinhado – valor que foram estudados.

Ciclo	x_{NH_3}	T_{mc} [°C]	$T_{\text{orvalho, inferior}}$ [°C]	P_{inferior} [bar]
Kalina	0,10	15	42,5	0,09
	0,20	15	59,2	0,24
	0,30	15	75,2	0,55
	<u>0,40</u>	<u>15</u>	<u>90,1</u>	<u>1,15</u>
	<u>0,50</u>	<u>15</u>	<u>102,4</u>	<u>2,12</u>
	<u>0,60</u>	<u>15</u>	<u>110,4</u>	<u>3,40</u>
	<u>0,70</u>	<u>15</u>	<u>112,8</u>	<u>4,75</u>
	<u>0,80</u>	<u>15</u>	<u>108,7</u>	<u>5,85</u>
	<u>0,90</u>	<u>15</u>	<u>96,1</u>	<u>6,61</u>
	<u>0,95</u>	<u>15</u>	<u>83,2</u>	<u>6,92</u>
0,99	15	58,0	7,18	

Apesar das concentrações de amónia passíveis de serem estudadas se situarem entre 0,4 e 0,95 de fracção amónia, só foram feitos testes para fracções de 0,4; 0,5; 0,7; 0,9 e 0,95. Tal foi feito no sentido de otimizar o tempo disponível para desenvolver a análise (não analisando percentagens intermédias) e a fim de ter em conta ponderações de mistura em que a influência dos fluidos puros pode-se ser mais vincada (apertando os intervalos extremos).

Do mesmo modo que no ciclo de Rankine se teve que definir a temperatura abaixo do ponto crítico (PP) caso este exista, no ciclo de Kalina, essa definição também terá que ser tida em linha de conta. Nesses casos, a temperatura abaixo do ponto crítico imposto pelo ciclo foi calculada pela equação 55. A figura que se segue facilitará a compreensão, uma vez que é análoga à figura 22.

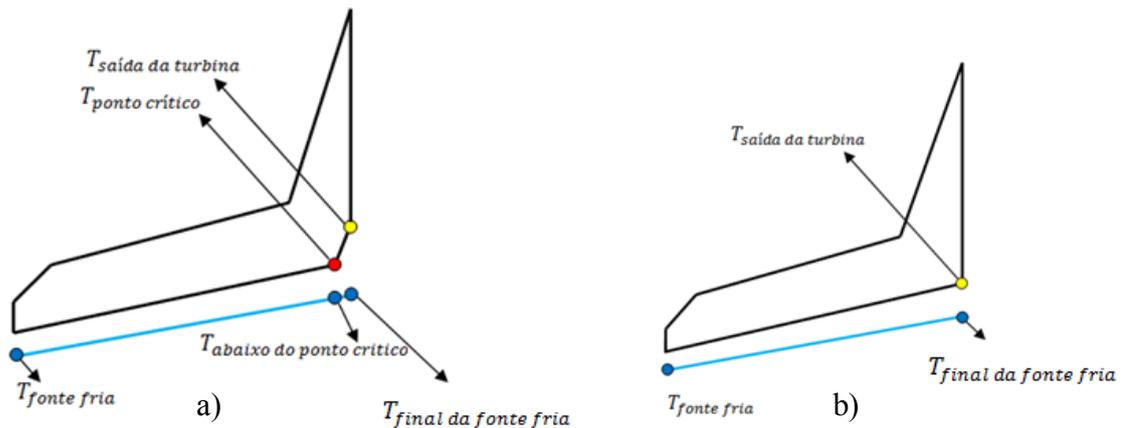


Figura 24 - Evoluções do arrefecimento do ciclo e do aquecimento da fonte fria para o ciclo de Kalina. a) – Expansão ocorre totalmente na fase de vapor; b) – A expansão termina na fase de equilíbrio.

A temperatura final da fonte fria é calculada por definições de transferência de potência térmica que se explicará mais adiante no texto.

4.3.2. Definição das condições superiores dos ciclos

A temperatura máxima de qualquer um dos ciclos ocorre à entrada da turbina e terá que respeitar o limite das fontes quentes. A fim de garantir que a temperatura máxima dos ciclos fosse inferior à temperatura da fonte quente a estudar, definiu-se que a temperatura de entrada na turbina seria fixada 5 °C abaixo da temperatura da fonte:

$$T_{entrada;turbina} = T_{f;q} - 5 \text{ °C} \quad (59)$$

Existem assim, duas temperaturas máximas dos ciclos, 145 °C caso a fonte quente seja a fonte QA e 195 °C, caso a fonte quente seja a fonte QB. Contudo, apenas esta definição não será suficiente para garantir um arrefecimento fidedigno da fonte quente, tem ainda que se fixar uma temperatura que garanta que a fonte não cruze o ponto crítico (PP) introduzido em 2.1. Esse ponto crítico ocorre no ponto de bolha à pressão superior, pelo que se definiu uma temperatura da fonte quente acima desse ponto, tal que:

$$T_{acpc} = T_{bolha\ superior} + 10 \text{ °C}, \quad (60)$$

onde T_{acpc} deve ler-se, temperatura acima do ponto crítico.

Tendo em conta estas especificações, garante-se que o arrefecimento das fontes quentes nunca cruzará o gráfico dos ciclos, como se mostra:

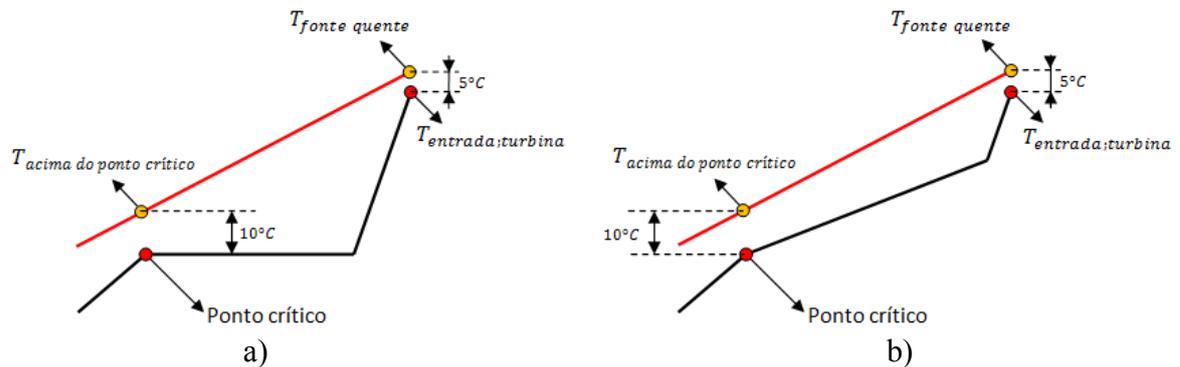


Figura 25– Evoluções de aquecimento do ciclo e de arrefecimento da fonte quente. a) – ciclo de Rankine; b) – ciclo de Kalina.

Apesar da equação 60 estar bem definida, é necessário saber-se a temperatura do ponto de bolha superior para calcular T_{acpc} , já que sabendo apenas a temperatura de entrada na turbina não se consegue caracterizar o ponto de bolha superior. Essa temperatura é função quer do fluido em causa quer da pressão superior. Sobre o fluido operante nada há a acrescentar para além do que foi exposto na secção 4.1, no que respeita à definição da pressão superior essa será uma variável da análise paramétrica desenvolvida. Poder-se-ia admitir um rácio de pressões entre o ciclo superior e o inferior e desenvolver a análise partindo daí, ainda assim, achou-se melhor analisar a temperatura de orvalho superior numa gama de valores de temperatura. Definindo a temperatura de orvalho superior, a pressão superior fica automaticamente definida, já que se sabe que nesse ponto a qualidade de vapor é igual à unidade e, conseqüentemente, fica definida a temperatura de bolha superior. Resta então definir a referida gama de temperaturas; uma vez que as temperaturas “frias” do ciclo estão bem definidas tendo em conta o aquecimento da fonte fria admitiu-se:

$$T_{\text{Mínima da gama}} = T_{\text{Orvalho inferior arredondada ao múltiplo de 5 superior mais próximo}} \quad (61)$$

$$T_{\text{Máxima da gama}} = T_{\text{Entra da na turbina}} - 5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

A tabela 8 mostra um exemplo da definição da referida gama de temperaturas para uma mistura amónia-água com 0,5 de fracção de amónia e para a fonte quente de 200 °C:

Tabela 8 – Exemplo da definição da gama de variação da temperatura de orvalho superior, para uma mistura amónia-água com 0,5 de fracção de amónia.

	$T_{f;q}$ [°C]	$T_{\text{entrada na turbina}}$ [°C]	$T_{\text{orvalho inferior}}$ [°C]	Gama de variação da $T_{\text{orvalho superior}}$ [°C]
Ciclo Kalina 50% amónia	200	195	102,4	[105; 190]

Compreende-se, que para valores muito próximos do limite inferior da gama, a expansão do fluido irá ser insignificante já que a pressão superior será muito próxima da inferior. Para contemplar esse facto, só foram tidos em conta rácios de pressão superiores a 2, sendo o rácio de pressão o quociente entre a pressão superior do ciclo e a inferior. Assim sendo, foi feita uma análise quer sobre as temperaturas de orvalho superior, quer sobre os rácios de pressão.

A temperatura final da fonte é calculada por definições de transferência de potência térmica, que se explicará mais adiante no texto.

4.3.3. Metodologia de cálculo

A análise paramétrica dos ciclos teve como objectivo comparar o seu desempenho em termos de rendimento térmico e potência produzida e no que respeita à capacidade de arrefecimento da fonte quente e de aquecimento da fonte fria. A descrição da metodologia de cálculo segue a mesma ordem que a dos objectivos indicados.

Sobre rendimento térmico e análise do regenerador

O rendimento térmico de um ciclo quantifica a energia líquida que este produz relativamente à que ele consome. A energia líquida é definida pelo trabalho líquido, que, por sua vez, é a diferença entre o trabalho produzido pela turbina e o consumido pela bomba, se desprezarmos a variação de energia cinética e potencial na equação de conservação de energia para sistemas abertos, esse trabalho (W) pode ser expresso por uma variação de entalpias:

$$\left\{ \begin{array}{l} W_{turbina} = h_{entrada\ turbina} - h_{saída\ da\ turbina} \\ W_{Bomba} = h_{entrada\ bomba} - h_{saída\ da\ bomba} \\ W_{líquido} = W_{turbina} - W_{Bomba} \\ \eta_{térmico} = \frac{W_{líquido}}{Q_{recebido\ da\ fonte\ quente}} \end{array} \right. \quad (62)$$

O rendimento térmico também pode ser expresso pelo quociente entre a energia rejeitada e a energia recebida pelo ciclo subtraído à unidade, [12]:

$$\eta_{t\acute{e}rmico} = 1 - \frac{Q_{cedido \grave{a} fonte fria}}{Q_{recebido da fonte quente}} = 1 - \frac{Q_{condensador}}{Q_{evaporador}} \quad (63)$$

Relembrando a figura 20, as quantidades anteriores podem ser calculadas pelas seguintes equações:

$$\left\{ \begin{array}{l} W_{turbina} = h_1 - h_2 \\ W_{Bomba \text{ sem regenerador}} = h_5 - h_4 \\ W_{Bomba \text{ com regenerador}} = h_6 - h_5 \\ Q_{evaporador \text{ sem regenerador}} = h_1 - h_5 \\ Q_{evaporador \text{ com regenerador}} = h_1 - h_7 \\ Q_{condensador \text{ sem regenerador}} = h_2 - h_4 \\ Q_{condensador \text{ com regenerador}} = h_3 - h_5 \end{array} \right. \quad (64)$$

Há que notar que as entalpias de saída da turbina e da bomba tiveram em conta os rendimentos destas, e foram calculadas da seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} h_{real}^{s.turbina} = h_2 = h^{e.turbina} - \eta_{turbina} * (h^{e.turbina} - h_{isentr\acute{o}pica}^{s.turbina}) \\ h_{real}^{s.bomba} = h_5 \text{ ou } h_6 = h^{e.bomba} + \frac{(h_{isentr\acute{o}pica}^{s.bomba} - h^{e.bomba})}{\eta_{bomba}} \end{array} \right. , \quad (65)$$

onde os indicies *s.* e *e.* devem ler-se ‘saída da’ e ‘entrada na’.

Uma evolução isentrópica³³ é aquela que ocorre a entropia constante, ou seja, é uma evolução ideal, já que não gera desordem molecular. Para caracterizar uma evolução isentrópica num componente, terá que se saber a entropia à entrada do componente e as pressões iniciais e finais da evolução. As entalpias isentrópicas à saída dos componentes serão caracterizadas pelo valor da entropia final (igual à entropia na entrada) e pela pressão à saída destes.

A análise ao regenerador, foi desenvolvida conforme é sugerido pela referência [24]. Essa referência define a eficiência do regenerador em termos de um quociente de

³³ Que é a evolução ideal e tem de ser definida antes de efectuar a análise real, tendo em conta o rendimento dos componentes.

temperaturas; sabe-se, contudo, que a eficiência do regenerador é geralmente definida por um quociente de entalpias. Tendo isso em conta, em casos em que não sejam conhecidas as temperaturas de entrada e saída do regenerador, as entalpias intervenientes no cálculo da eficiência não são conhecidas à partida. Tal facto, faz com que a definição de eficiência mais comum não possa ser usada, tendo que se usar a aproximação sugerida na referência indicada. A figura e equação seguintes mostram quais as temperaturas em causa e o modo como elas foram tidas em conta para definir a eficiência do regenerador:

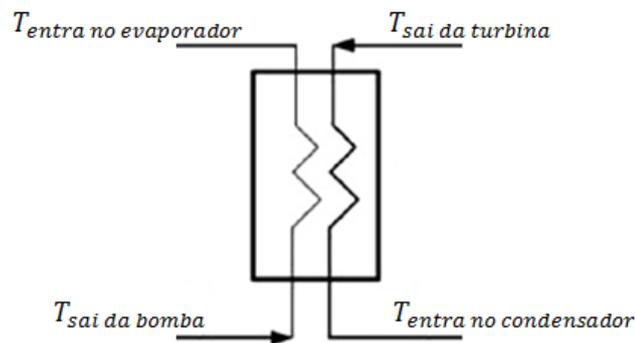


Figura 26 – Esquema do regenerador intermédio.

$$\eta_{regenerador} = \frac{T_{sai da turbina} - T_{entra no condensador}}{T_{sai da turbina} - T_{sai da bomba}}. \quad (66)$$

Com esta análise é possível saber-se a temperatura que entra no condensador, consequentemente, sabe-se a variação de entalpia do lado quente do regenerador³⁴ e, por último, a temperatura do fluido que entra no evaporador, já que as restantes temperaturas intervenientes na equação 66 são conhecidas, e a eficiência do regenerador é admitida inicialmente. Respeitando a análise da referência mencionada, não foram admitidos rendimentos do regenerador maiores que 50 % nem menores que 20 %. A definição de um rendimento mínimo admissível foi usada para conseguir modelar ciclos até mais altas temperaturas, o aumento da temperatura superior dos ciclos (ou pressão) faz com que estes se aproximem da configuração T-s do ciclo de Carnot. Esse facto, faz com que a temperatura que sai da turbina vá baixando, havendo menos possibilidade de recuperar calor. Para permitir uma recuperação até pressões superiores mais elevadas a eficiência do regenerador foi ajustada até ao limite inferior admissível já referido. Caso este ajuste não

³⁴ Lado quente do regenerador deve ser entendido como o lado cujo caudal provém da turbina.

fosse feito, a temperatura de saída do lado frio³⁵ poderia ser maior que a de entrada no lado quente, mudando o sentido de transferência de calor e desenvolvendo uma simulação irreal. Uma vez que esta análise ao regenerador foi feita pela primeira vez pelo autor neste trabalho, achou-se justificável introduzir uma restrição adicional. Assim, foi imposto um intervalo mínimo de temperatura de segurança entre o lado frio e o lado quente, que se define como se mostra:

$$T_{sai\ da\ turbina} - T_{entra\ no\ evaporador} > 10\ ^\circ C \quad (67)$$

Nota: Em ciclos que usem fluidos puros o uso de regenerador só é aplicável em duas condições: se o fluido for isentrópico, caso do R123, ou se a expansão ocorrer completamente na fase de vapor, já que a temperatura mínima do ciclo é a de mudança de fase inferior. Quando usando misturas de fluidos, o uso do regenerador pode ser aplicado quando a saída do lado quente ocorrer na fase de equilíbrio, o que se deve ao facto de a mudança de fase não ocorrer a temperatura constante.

Sobre potência e o arrefecimento da fonte quente

É sabido que potência define uma quantidade de energia produzida num intervalo de tempo. Deste modo, e uma vez que os valores de energia do ciclo são valores específicos referidos ao fluido operante, é necessário saber-se o caudal desse fluido para se conseguir definir valores de potência. A equação 68 mostra como se calculou a potência na turbina ou bomba e a potência térmica no evaporador ou condensador, respectivamente:

$$Pot = \dot{m}_c * W \quad ; \quad Pot = \dot{m}_c * Q . \quad (68)$$

O caudal do ciclo é um parâmetro que não é conhecido inicialmente, pelo que se terá de determinar. Esse caudal é calculado tendo em conta a definição de fonte quente, de pressão superior do ciclo e de potência térmica. Esta última é dada por:

$$Pot_{térmica} = \dot{m} * c_p * \Delta T, \quad (69)$$

que é análoga à equação 55, ou simplesmente por:

$$Pot_{térmica} = \dot{m} * \Delta h. \quad (70)$$

Percebe-se que a primeira é mais favorável para aplicar às fontes quentes e à fonte fria e a segunda às evoluções do ciclo. Ainda assim há um problema que tem que ser resolvido, a variação de temperatura da fonte quente não é conhecida inicialmente. Para evoluir na análise, dividiu-se o arrefecimento da fonte quente em partes. De acordo com os gráficos da figura 25 é razoável dividi-lo em três partes: na evolução correspondente ao fluido de

³⁵ Lado frio do regenerador deve ser entendido como o lado cujo caudal provém da bomba.

trabalho correspondente ao líquido comprimido (PQ1), na evolução correspondente à fase de equilíbrio (PQ2) e na evolução correspondente à fase de vapor sobreaquecido³⁶ (PQ3).

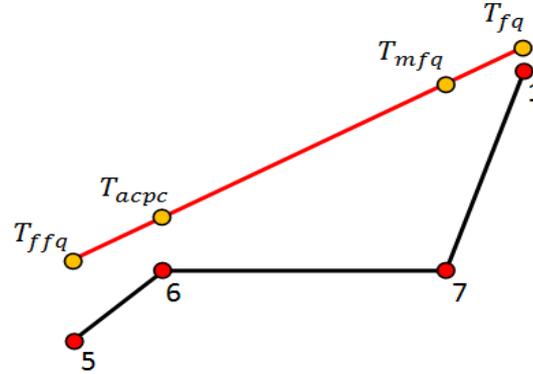


Figura 27 - Discretização do arrefecimento da fonte quente; PQ1: $T_{acpc} \rightarrow T_{ffq}$, PQ2: $T_{mfq} \rightarrow T_{acpc}$, PQ3: $T_{fq} \rightarrow T_{mfq}$.

Onde T_{ffq} e T_{mfq} devem ler-se, temperatura final da fonte quente e temperatura média da fonte quente, respectivamente. Uma vez conhecidas todas as temperaturas e entalpias referentes ao ciclo, as temperaturas T_{fq} e T_{acpc} , o caudal da fonte quente e o $c_{p,q}$ podem usar-se as partes PQ2 e PQ3 para definir T_{mfq} e \dot{m}_c como se mostra de seguida.

$$\left\{ \begin{array}{l} Pot_{PQ3} = \dot{m}_q * c_{p,q} * (T_{fq} - T_{mfq}) \\ Pot_{PQ3} = \dot{m}_{ciclo} * (h_1 - h_7) \\ Pot_{PQ2} = \dot{m}_q * c_{p,q} * (T_{mfq} - T_{acpc}) \\ Pot_{PQ2} = \dot{m}_{ciclo} * (h_7 - h_6) \end{array} \right. , \quad (71)$$

igualando as potências das diferentes partes, obtêm-se duas equações a duas incógnitas donde resultam as definições usadas para T_{mfq} e \dot{m}_{ciclo} :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{mfq} = \frac{\frac{T_{acpc}}{h_7 - h_6} + \frac{T_{fq}}{h_1 - h_7}}{\frac{1}{h_7 - h_6} + \frac{1}{h_1 - h_7}} \\ \dot{m}_c = \dot{m}_q * c_{p,q} * \left(\frac{T_{fq} - T_{mfq}}{h_1 - h_7} \right) \end{array} \right. . \quad (72)$$

³⁶ Poderia dividir-se o arrefecimento da fonte em apenas duas partes, fase de líquido comprimido e fase de equilíbrio+vapor sobreaquecido, contudo preferiu-se dividi-la em 3 para avaliar a temperatura da fonte no fim da evolução de fase do ciclo.

Com estas definições é fácil de calcular a temperatura final da fonte quente, basta fazer outra análise de potências para a parte PQ1 de modo similar:

$$\begin{cases} Pot_{PQ1} = \dot{m}_q * c_{p,q} * (T_{acpc} - T_{ffq}) \\ Pot_{PQ1} = \dot{m}_{ciclo} * (h_6 - h_5) \end{cases}, \quad (73)$$

substituindo a segunda equação do sistema na primeira obtêm-se T_{ffq} .

Há que ressaltar que as transferências de potência térmica foram consideradas ideais, contudo tem-se a consciência que, aquando de um dimensionamento real de um evaporador, tal não acontecerá. Uma vez que esse dimensionamento não faz parte deste trabalho, a sua eficiência foi considerada igual à unidade.

Só agora se está em condições para definir a potência que o ciclo produz na turbina, conjugando a definição de \dot{m}_c com a equação 70, em que a variação de entalpia que nela figura é o trabalho da turbina mostrado na primeira equação do sistema 64. De referir apenas, que na equação 70 a potência mostrada refere-se a potência térmica, e a potência da turbina deveria referir apenas potência, tendo isso em conta, optou por não se escrever outra equação com essa particularidade, já que isso tornaria o texto mais denso e não melhoraria significativamente o entendimento do leitor.

Sobre o aquecimento da fonte fria

Para completar a análise, resta apenas estudar como evolui o aquecimento da fonte fria; essas definições são bastante análogas às da fonte quente, em termos matemáticos e termodinâmicos. Como já foi descrito na secção 4.3.1. o aquecimento da fonte fria, pode ter que respeitar a existência de um ponto crítico, (PP), no ciclo termodinâmico, que não possa ter temperatura inferior à da fonte fria durante o seu aquecimento. Na mesma secção foi dito que esse ponto crítico só existirá se a expansão da turbina (ponto 2, figura 20) ocorrer completamente na fase de vapor. No entanto, a não existência desse ponto inibe a discretização do domínio de aquecimento da fonte fria, já que não são conhecidos nem o caudal nem a temperatura final desta. A figura seguinte ilustra a referida evolução quer haja o referido ponto crítico (PP), quer não haja:

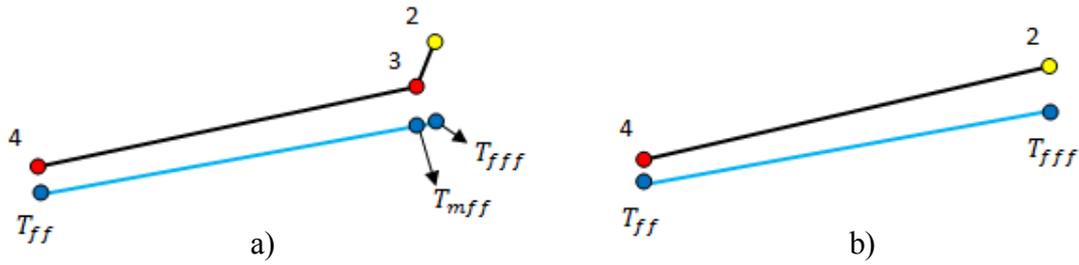


Figura 28 - Discretização do aquecimento da fonte fria. T_{mff} – temperatura média da fonte fria; a) expansão ocorre totalmente na fase de vapor; b) – expansão termina na fase de equilíbrio.

A ausência do ponto 3 só permite escrever 2 equações:

$$\left\{ \begin{array}{l} Pot_{24} = \dot{m}_c * (h_2 - h_4) \\ Pot_{T_{ff} \rightarrow T_{fff}} = \dot{m}_f * c_{p,f} * (T_{fff} - T_{ff}) \end{array} \right. , \quad (74)$$

Contudo, já que a potência térmica transferida é igual, apenas se consegue definir uma equação para cálculo, onde existiram duas incógnitas T_{fff} e \dot{m}_f . Restam, então, duas soluções para neste caso: ou se impõe um rácio de caudal entre o do ciclo e o da fonte fria e com isso se define o caudal da fonte fria, ou se define a temperatura final da fonte fria tendo em conta a temperatura do ponto 2 (temperatura de saída da turbina). A primeira hipótese considerou-se a mais desfavorável, já dela poderiam resultar temperaturas finais da fonte fria mais elevadas que a temperatura no ponto 2, o que implicaria uma maior probabilidade de ignorar erros daí provenientes, aquando das modelações³⁷. Assim, optou por se definir uma temperatura máxima de aquecimento da fonte fria inferior à temperatura de saída da turbina em 10°C, deixando o caudal da referida fonte variável:

$$T_{fff}^{máxima} = T_2 - 10 \text{ °C} \quad (75)$$

Esta hipótese resolve o problema do número de incógnitas do sistema 74. A inexistência do referido ponto crítico só poderá acontecer nos ciclos de Rankine (água) ou Kalina (mistura); em ambos a restrição da qualidade de vapor à saída da turbina ter que ser superior a 95 % mantêm-se.

Nas situações em que a expansão ocorre totalmente na fase de vapor (possível para todos os fluidos considerados), a discretização do aquecimento da fonte fria torna-se possível. Essa discretização foi feita em duas partes PF1 e PF2, respectivamente referentes

³⁷ Um rácio \dot{m}_c/\dot{m}_f mais elevado traduziria caudais da fonte fria mais baixos, o que conduz a uma maior temperatura final de aquecimento dessa fonte, no sentido de ajustar a quantidade de potência transferida pelo ciclo.

à evolução correspondente à fase de equilíbrio e à correspondente à fase de vapor. Nestas situações a análise é similar à efectuada para a fonte quente sendo traduzida pelo sistema seguinte (vd. Figura 28).

$$\left\{ \begin{array}{l} Pot_{PF1} = \dot{m}_f * c_{p,f} * (T_{mff} - T_{fff}) \\ \\ Pot_{PF1} = \dot{m}_c * (h_3 - h_4) \\ \\ Pot_{PF2} = \dot{m}_f * c_{p,f} * (T_{fff} - T_{mff}) \\ \\ Pot_{PF2} = \dot{m}_c * (h_2 - h_3) \end{array} \right. \quad (76)$$

Admitindo T_{mff} inferior a T_3 em 10 °C (relembrar equação 56) e igualando as potências das diferentes partes, é possível definir a temperatura final da fonte fria e o seu caudal, respectivamente T_{fff} e \dot{m}_f . Essas deduções foram suprimidas do texto já que seguem a mesma lógica que as mostradas nos sistemas 71 e 72. Podem, contudo, ser vistas em anexo digital na secção *Formatted Equations* dos programas desenvolvidos no EES.

Note-se que, neste caso, a potência térmica transferida pode ser inicialmente calculada através da sua definição usando os parâmetros do ciclo, equação 70. Foi por esta razão que no decorrer da presente secção se alterou a ordem de apresentação das fontes térmicas externas, relativamente ao que acontece no desenvolvimento do capítulo 4.

Para concluir, poder-se-iam definir as evoluções do aquecimento da fonte fria quando está instalado um regenerador. Contudo, isso só iria alterar o aspecto das equações já mostradas, pelo facto de se alterarem os números dos pontos nos ciclos, como mostra a figura 20. No sentido de não repetir informação, esse desenvolvimento foi omitido, ainda assim pode ser visto nos códigos EES na secção *Formatted Equations* em anexo digital. A instalação de um regenerador pode, de facto, aumentar o rendimento térmico do ciclo, mas condiciona o aquecimento da fonte fria, já que esse componente usa energia que está contida no fluido de trabalho à saída da turbina. Há então um conflito de “interesses” no que à sua instalação diz respeito; se a finalidade da instalação for exclusivamente de produção de energia mecânica/eléctrica, a instalação do regenerador pode ser uma mais-valia, caso se pretenda a aplicação para produção de energia mecânica/eléctrica e recuperação de calor, pode não fazer sentido pensar no uso de um regenerador, sobretudo quando a fonte quente existe a baixas temperaturas.

5. RESULTADOS

Todos os resultados foram obtidos por simulação numérica, através de programas desenvolvidos pelo autor no programa EES. Este programa é uma ferramenta útil, com funções internas e externas para análises termodinâmicas e não só. Contudo, para o tratamento de resultados finais, nomeadamente referentes a diferentes simulações, não é ágil o suficiente. Assim nos programas desenvolvidos há a possibilidade de escrever os resultados gerados num ficheiro CSV (*comma separated values*), que contenha todos os resultados passíveis de serem tratados. Para obter as tabelas e gráficos que neste capítulo irão ser mostrados, esse ficheiro foi lido e adaptado a um ficheiro XLSX (ficheiro do Excel), onde os referidos resultados foram analisados e tratados.

5.1. Sobre rendimento térmico e potência da turbina

A inclusão de todos os gráficos obtidos durante o estudo é claramente inviável, já que tornaria o limite de páginas impossível de cumprir sem prejudicar o desenvolvimento de outros capítulos. Para além disso, obtiveram-se gráficos complexos, especialmente no estudo dos ciclos com regenerador, que não seriam uma mais-valia se fossem apresentados. Assim sendo, irão ser mostrados os gráficos que mais ilustrativos e perceptíveis se obtiveram, sem pôr em causa a credibilidade dos resultados não mostrados. A eles, seguir-se-ão tabelas dos melhores valores obtidos relativamente aos gráficos apresentados. Tudo será contextualizado e interpretado.

5.1.1. Análise para os melhores rendimentos

É esperado que quanto maior for a pressão superior dos ciclos, maior será o rendimento térmico, já que haverá menos sobreaquecimento na fase de vapor e, conseqüentemente, o gráfico do ciclo se aproximará da configuração ‘quadrada’ do ciclo de Carnot, num diagrama T-s. Por outro lado, a qualidade de vapor à saída da turbina baixará com o aumento dessa pressão, inibindo aplicações onde a pressão superior seja mais elevada, como mostra a curva azul da figura 29 relativamente à curva vermelha da mesma figura:

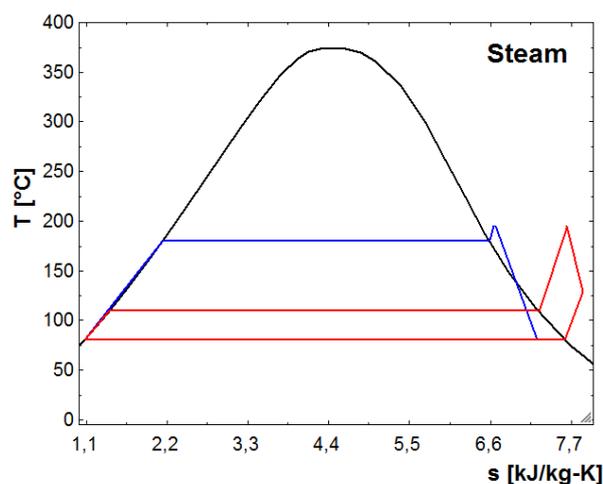


Figura 29 – Influência da pressão superior nos ciclos termodinâmicos.

Tendo isso em conta, percebe-se que para temperaturas de orvalho superior muito próximas da temperatura de entrada na turbina, apesar de ser maior o rendimento do ciclo, a restrição da qualidade de vapor à saída da turbina ter que ser maior que 95 %, poderá ser violada. Os resultados analisados e mostrados no presente capítulo são apenas aqueles que, para além destas, fizeram cumprir todas as restrições e imposições definidas no capítulo 4.

Na figura 30 mostra-se a evolução do rendimento térmico do ciclo sem regenerador, aplicado à fonte quente de 200 °C, variando a pressão superior³⁸:

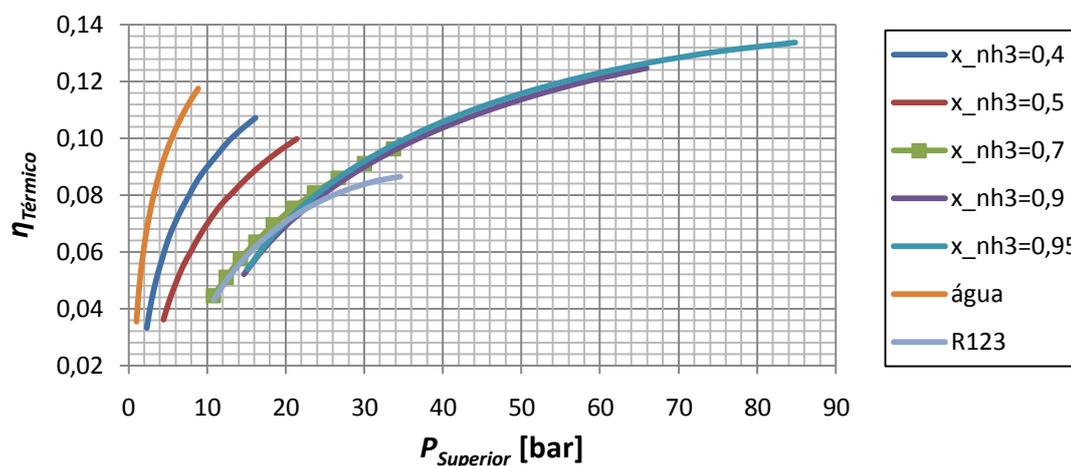


Figura 30 – Gráfico da evolução do rendimento com a pressão superior, para os diferentes ciclos estudados, aplicados à fonte quente a 200 °C.

Como se mostra, o rendimento aumenta com o aumento da pressão superior do ciclo. Para a mistura, os melhores valores de rendimento estão a pressões muito elevadas, o

³⁸ Como visto anteriormente, através da variação da temperatura de orvalho superior.

que para as aplicações de micro-cogeração ou micro-geração pode ser uma limitação. O mesmo gráfico para a fonte quente de 150 °C é mostrado no anexo E e a tabela seguinte resume os pontos de rendimento máximo para ambas as fontes:

Tabela 9 - Principais características dos ciclos termodinâmicos sem regenerador estudados, nas situações de máximos rendimentos térmicos para as duas fontes térmicas avaliadas.

Ciclo	Fluido	T _{fq} = 150 [°C]			T _{fq} = 200 [°C]			Rendimento Máximo
		$\eta_{\text{térmico}}^{\text{Máx}}$	Pot [kW]	P _{sup} [bar]	$\eta_{\text{térmico}}^{\text{Máx}}$	Pot [kW]	P _{sup} [bar]	
Kalina	X _{NH3} =0,4	0,07	7,4	5,8	0,11	13,4	16,2	
	X _{NH3} =0,5	0,05	6,1	6,9	0,10	13,4	21,4	
	X _{NH3} =0,7	0,04	5,4	10,8	0,10	14,3	33,7	
	X _{NH3} =0,9	0,08	8,9	26,6	0,12	17,9	66,0	
	X _{NH3} =0,95	0,11	9,5	44,4	0,13	18,8	84,8	
Rankine	R123	0,06	0,7	16,1	0,09	3,6	34,6	
	Água	0,08	0,5	3,1	0,12	2,5	8,9	

Antes da interpretação da tabela, é importante referir que a potência que se consegue extrair no ponto de máximo rendimento, não é necessariamente a potência máxima que os ciclos conseguem produzir. Na verdade, o rendimento máximo ocorre no limite máximo possível admissível para temperatura de orvalho superior, como já referido. Tal, faz com que a fonte quente arrefeça menos (relembrar definições do ponto crítico, PP, superior) e, conseqüentemente, o caudal do ciclo diminua (2ª equação do sistema 72), o que traduz uma menor potência extraída (equação 68). A análise das melhores potências é feita na secção 5.1.2.

Ainda assim, pela análise da tabela 9, é notório, que para qualquer uma das concentrações de amónia em qualquer uma das fontes, a potência produzida é bastante superior à conseguida quando usados fluidos puros. O ganho mínimo, entre a mistura mais desfavorável e o fluido puro mais favorável, regista-se entre o R123 e uma mistura com 0,7 de fracção de amónia para a fonte a 150 °C, sendo de 4,7 kW o que é um valor considerável. A produção de um valor de potência através do uso de um fluido puro, similar a essa diferença, só é conseguida para a fonte de 200 °C para o R123 e, ainda assim, será de 3,6 kW, o que é inferior ao ganho mínimo referido.

No que respeita aos rendimentos máximos, estes são bastante equiparáveis. A mistura apresenta ligeiros benefícios quando a fracção de amónia é mais elevada (0,9 e 0,95); contudo, as altas pressões a que ocorrem fazem duvidar da sua aplicabilidade. O

maior rendimento conseguido acontece para uma fracção de amónia de 0,95 e para a fonte quente de 200 °C, sendo esse valor de 13 %. Para a mesma fonte, o ciclo de Rankine a água apresenta um rendimento muito próximo, 12 %, o que prova que o ganho de rendimento entre ciclos não é significativo. Mais que isso, se o parâmetro a ter em conta for o rendimento será justificável a escolha de um ciclo de Rankine, já que as pressões a que os ciclos de Kalina apresentam melhores rendimentos são consideravelmente elevadas. É visível, que para fracções de amónia intermédias (entre 0,5 e 0,7), os rendimentos são piores, o que se prova de forma mais vincada para a fonte de 150 °C.

Assim sendo, conclui-se, que em termos de potência produzida na turbina, o uso do ciclo de Kalina é muito favorável, comparativamente com os de Rankine; já no que ao rendimento diz respeito não há vantagens significativas, havendo até em alguns casos desvantagens.

Nota: O gráfico (rendimento;pressão superior) para a fonte térmica a 150 °C tem essencialmente o mesmo aspecto que o da figura 30 e como se descreveu, apresenta piores rendimentos e gamas de pressão superior menores, como é aliás compreensível pela tabela 9.

A incorporação do regenerador é referida em diversos estudos (vd. referência [24], por exemplo), como não sendo uma mais-valia efectiva. Podem conseguir-se algumas melhorias ligeiras de rendimento, mas, na maioria dos casos, não é justificável o seu uso. Apesar disso, o estudo da incorporação de um regenerador foi tido em conta, tendo sido inclusivamente variada a eficiência do regenerador, no sentido de aumentar a pressão superior dos ciclos tanto quanto possível. Os resultados não provaram o contrário do que o que se esperava, a aplicação do regenerador apenas oferece ligeiras melhorias de rendimento, o que põe em causa a sua instalação.

Tabela 10– Principais características dos ciclos termodinâmicos, com regenerador, nas situações de máximos rendimentos térmicos para as duas fontes térmicas avaliadas.

Ciclo	Fluido	$T_{fq} = 150 \text{ [}^\circ\text{C]}$			$T_{fq} = 200 \text{ [}^\circ\text{C]}$			Rendimento Máximo
		$\eta_{\text{térmico}}^{\text{Máx}}$	Pot [kW]	P_{sup} [bar]	$\eta_{\text{térmico}}^{\text{Máx}}$	Pot [kW]	P_{sup} [bar]	
Kalina	$X_{\text{NH}_3}=0,4$	0,07	3,6	2,3	0,11	10,9	3,8	
	$X_{\text{NH}_3}=0,5$	0,07	4,0	5,2	0,10	9,7	6,0	
	$X_{\text{NH}_3}=0,7$	0,08	5,3	10,8	0,14	15,2	30,0	
	$X_{\text{NH}_3}=0,9$	0,11	9,7	26,6	0,14	17,9	66,0	
	$X_{\text{NH}_3}=0,95$	0,12	9,5	44,4	0,15	18,8	84,8	
Rankine	R123	0,07	0,7	17,6	0,10	3,6	34,6	
	Água	0,04	1,7	1,2	0,07	5,8	2,7	

Os ganhos de rendimento mais significativos usando regenerador, acontecem para as misturas com fracção de amónia de 0,7 e 0,9. Na primeira, o rendimento sobe de 4 para 8 % e 10 para 14 % e na segunda de 8 para 11 % e 12 para 14 %, respectivamente para a fonte quente de 150 °C e 200 °C. Tal não é de estranhar, já que a inclinação das curvas de mudança de fase para essas misturas, são as mais propícias a uma transferência de calor no regenerador mais eficaz, mantendo a temperatura de bolha baixa (vd. figura 23). Nesses casos, os resultados indicam que a instalação do regenerador seria justificada. Para os restantes fluidos registam-se ganhos pouco significativos, entre 1 a 2 pontos percentuais, o que poderá não ser suficiente para justificar o investimento num regenerador.

Em termos de ganho de potência, a inclusão do regenerador não acarreta uma melhoria notória, sendo que, em alguns casos, representa um prejuízo. Excluindo a água, os maiores ganhos de potência comparativamente à não instalação de regenerador são de 0,8 e 0,9 kW, para uma mistura com 0,9 e 0,7 de fracção de amónia, quando aplicadas às fontes quentes a 150 °C e 200 °C, respectivamente. Contudo, com uma mistura com 0,4 de fracção de amónia e para a fonte térmica de 150 °C ocorre uma perda de potência de 3,8kW, o que significa uma perda mais significativa que qualquer ganho de potência.

A água apresenta melhores rendimentos sem regenerador o que se achou estranho no início, contudo esse facto tem lógica e é compreensível. Na realidade, em ciclos que usem água e regenerador o ciclo fica condicionado a pressões superiores baixas, a fim de evitar que a expansão da turbina acabe na fase de equilíbrio (vd. figura 29), o que afecta o rendimento. A tabela 11 exemplo seguinte ilustra o que acaba de se expor:

Tabela 11 – Tabela exemplo da limitação do uso do regenerador intermédio quando o fluido operante é água.

	Configuração	$P_{sup\ máxima\ conseguida}$ [bar]	$\eta_{Térmico}$ [%]
Fonte térmica a 150°C	Com Regenerador	2,7	0,074
	Sem Regenerador	11,2	0,126

Apesar disso, verifica-se um aumento da potência produzida, contudo isso não terá que ver com o desempenho do regenerador, mas sim com a possibilidade de arrefecer

a fonte quente até temperaturas mais baixas. Facto esse, que decorre da limitação imposta pelo próprio regenerador, no que respeita à pressão superior do ciclo.

Para concluir esta secção cumpre dizer que o uso de regenerador só é justificável, tendo em conta as simulações efectuadas, quando se usar uma mistura com fracção de amónia de 0,7; mesmo nesse caso terá que se ter a consciência que a potência produzida diminuirá. De um modo geral, a instalação de um regenerador não traduz uma mais-valia para o desempenho dos ciclos e a sua aplicação deve ser estudada para cada caso, ponderando quer o fluido de trabalho quer as condições exteriores ao ciclo.

Nota: Os gráficos (rendimento; pressão superior) referentes ao uso do regenerador não são monótonos e são pouco perceptíveis, pelo que não foram incluídos no corpo principal desta tese apenas serão mostrados em anexo digital.

5.1.2. Análise das melhores potências extraídas na turbina

Os valores de maior potência que um ciclo poderá produzir serão aqueles que melhor equilibrarem o trabalho da turbina e o caudal do ciclo. O trabalho é função das características do ciclo à entrada e à saída da turbina, o caudal do ciclo é função da qualidade do arrefecimento da fonte quente (vd. capítulo 4). É então de esperar, que haja um ponto óptimo na evolução da potência com a pressão superior, onde esta será máxima. A figura seguinte mostra a evolução da potência da turbina num ciclo sem regenerador, aplicado à fonte quente de 200 °C, com a pressão superior. O mesmo gráfico para a fonte de 150 °C será mostrado no anexo F.

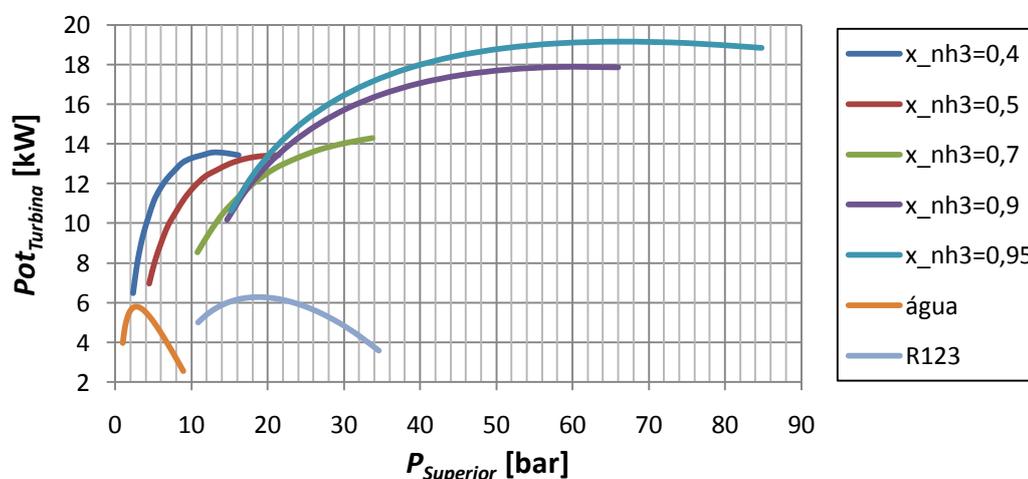


Figura 31 - Gráfico da evolução da potência com a pressão superior para os diferentes ciclos estudados aplicados à fonte quente a 200 °C.

Claramente se prova, que em termos de potência produzida, o desempenho dos ciclos de Kalina é muito superior ao dos ciclos de Rankine. Praticamente todos os valores de potência registados pelo ciclo de Kalina são superiores, com excepção de uma igualdade entre a máxima potência conseguida com fluido R123 e a mínima com uma mistura de 40% de amónia. Tal já teria ficado indiciado na secção anterior, quando se compararam rendimentos máximos. A tabela seguinte mostra os pontos óptimos para produção de potência, sem regenerador:

Tabela 12 - Principais características dos ciclos termodinâmicos sem regenerador estudados, nas situações de máxima potência para as duas fontes térmicas avaliadas.

Ciclo	Fluido	$T_{fq} = 150 [^{\circ}C]$			$T_{fq} = 200 [^{\circ}C]$			Potência Máxima
		Pot _{max} [kW]	$\eta_{térmico}$	P _{sup} [bar]	Pot _{max} [kW]	$\eta_{térmico}$	P _{sup} [bar]	
Kalina	$X_{NH_3}=0,4$	7,4	0,07	5,8	13,6	0,10	12,8	
	$X_{NH_3}=0,5$	6,1	0,05	6,9	13,4	0,10	21,4	
	$X_{NH_3}=0,7$	5,4	0,04	10,8	14,3	0,10	33,7	
	$X_{NH_3}=0,9$	8,9	0,08	26,6	17,9	0,12	58,4	
	$X_{NH_3}=0,95$	9,7	0,10	38,6	19,1	0,13	66,3	
Rankine	R123	1,8	0,04	10,9	6,3	0,07	19,3	
	Água	1,8	0,05	1,4	5,8	0,07	2,7	

Como se mostra e comprova o gráfico da figura 31, os pontos de máxima potência produzida são mais favoráveis quando usado o ciclo de Kalina. As diferenças mínimas de potência são de 3,6 kW, entre uma mistura com fracção de amónia igual a 0,7 e o R123 ou a água para a fonte de 150 °C e 7,1 kW entre uma mistura com 0,5 de fracção de amónia e o R123 para a fonte de 200 °C. Em ambos os casos, a aplicação de um ciclo de Kalina é favorável, quer a nível de potência quer a nível de rendimento³⁹.

No que respeita ao rendimento, há apenas duas situações em que o uso da mistura é equivalente ao uso de fluidos puros, caso de fracção de amónia a 0,5 e 0,7 comparando, respectivamente, com água e R123 para a fonte de 150 °C. Em todo o caso, não se acha justificável a escolha de qualquer um dos fluidos puros como fluido de trabalho, já que a perda de potência é significativa.

³⁹ Com excepção para a comparação entre a mistura com 0,7 de amónia e a água para a fonte de 150 °C relativamente ao rendimento, em que o rendimento usando água é de 0,05 e usando a mistura de 0,04. Ainda assim o ganho de potência justificaria o desperdício de 1 % de rendimento.

A tabela seguinte mostra os pontos de potência máxima quando está aplicado um regenerador intermédio.

Tabela 13 - Principais características dos ciclos termodinâmicos com regenerador estudados, nas situações de máxima potência para as duas fontes térmicas avaliadas.

Ciclo	Fluido	$T_{fq} = 150 [^{\circ}C]$			$T_{fq} = 200 [^{\circ}C]$			Potência Máximo
		Pot _{max} [kW]	η térmico	P _{sup} [bar]	Pot _{max} [kW]	η térmico	P _{sup} [bar]	
Kalina	X _{NH3} =0,4	4,0	0,06	2,7	11,4	0,09	5,8	
	X _{NH3} =0,5	4,0	0,07	5,2	11,1	0,10	9,1	
	X _{NH3} =0,7	5,3	0,08	10,8	15,2	0,14	30,0	
	X _{NH3} =0,9	9,7	0,11	26,6	18,1	0,14	39,9	
	X _{NH3} =0,95	9,7	0,11	38,6	19,1	0,15	66,3	
Rankine	R123	1,8	0,05	10,9	6,3	0,08	19,3	
	Água	1,7	0,04	1,2	5,8	0,07	2,7	

Comparando a tabela 13 com a tabela 12, é possível notar que para praticamente todos os casos, relativamente à potência produzida, o uso do regenerador não providencia melhores resultados. As exceções acontecem para a mistura com 0,9 de fracção de amónia para ambas as fontes quentes e com 0,7 de fracção de amónia para a fonte de 200 °C. No primeiro caso, o ganho mais significativo acontece para a fonte de 150 °C, onde se ganham 0,8 kW de potência e 3 % de rendimento, no segundo, esse ganho situa-se em 0,9 kW de potência e 4 % de rendimento. Estes resultados vão ao encontro daqueles que já haviam sido deduzidos pela tabela 10. Nos restantes casos em que haja aumento de rendimento, este situar-se-á entre 1 a 2 % pontos percentuais, com perda de potência, o que poderá não justificar o investimento no regenerador. Há ainda que referir, que na mistura com fracção de amónia de 0,7, para a fonte de 150 °C, consegue aumentar-se 4 % o rendimento com uma perda de potência de 0,1 kW. Neste caso, mesmo perdendo potência, o ganho de rendimento poderá justificar a instalação do regenerador, dependendo da aplicação.

Conclui-se assim, que o uso do regenerador (analisando os pontos de máxima potência produzida) é por vezes justificável, especialmente quando se usam misturas com fracção de amónia de 0,7 e 0,9. Nos restantes fluidos analisados, a perda de potência não justifica o ganho, pouco significativo, de rendimento que advêm da instalação desse componente.

Em termos globais pode concluir-se que os ciclos de Kalina são melhores produtores de potência que os de Rankine com ganhos mínimos bastante consideráveis. No que respeita à inclusão do regenerador nos ciclos, esse aspecto deve ser ponderado tendo em conta o fluido operante e a fonte quente externa.

5.2. Sobre o arrefecimento da fonte quente

No início desta secção espera-se um arrefecimento da fonte quente mais efectivo quando usado o ciclo de Kalina, já que se provou que este produz maiores potências que o ciclo de Rankine, quando aplicado às mesmas condições. A figura seguinte mostra como se consegue arrefecer a fonte de 200 °C, tendo em conta os diferentes ciclos:

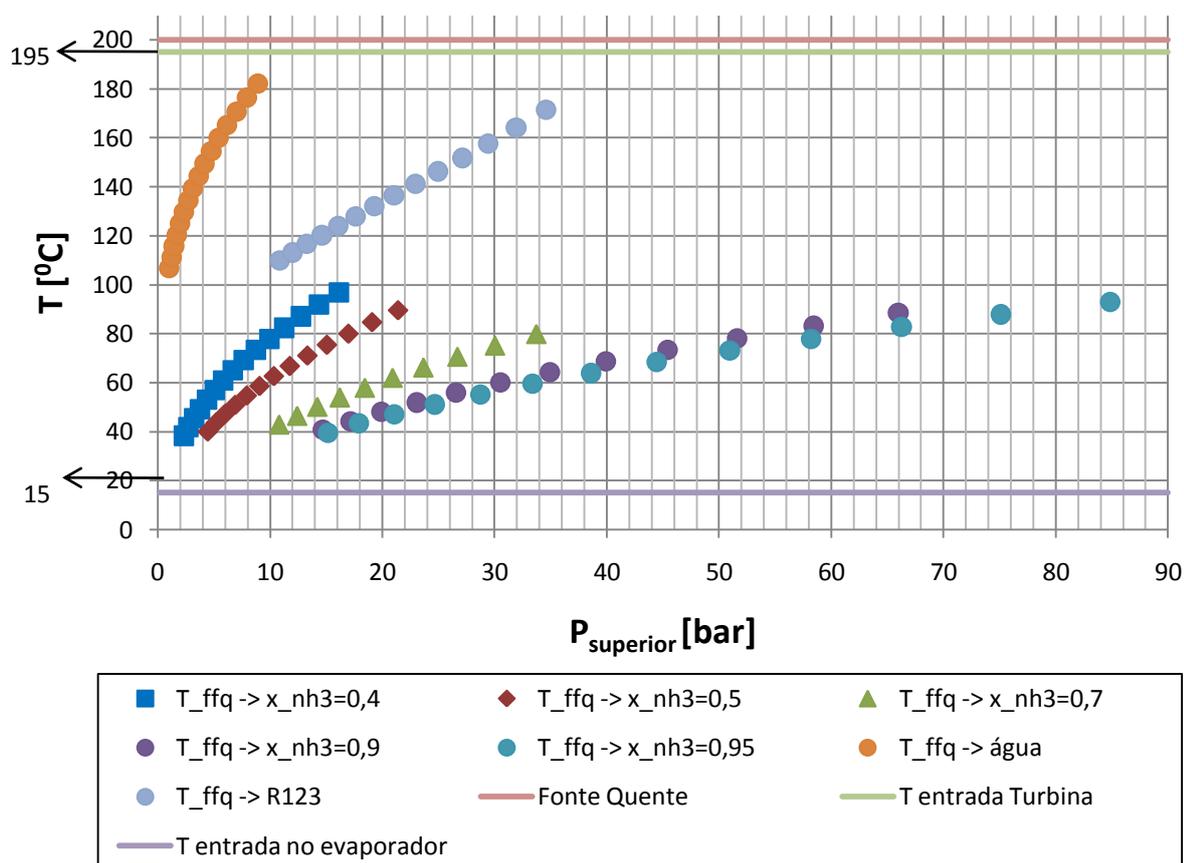


Figura 32– Evolução do arrefecimento da fonte quente a 200 °C, para os diferentes ciclos estudados.

Nota: “ $T_{\text{ffq}} \rightarrow x_{\text{nh}3}=0,4$ ” deve ler-se: Temperatura final da fonte quente conseguida com um ciclo de Kalina com 0,4 fracção de amónia na mistura. Analogamente “ $T_{\text{ffq}} \rightarrow \text{água}$ ” deve ler-se: Temperatura final da fonte quente conseguida com um ciclo de Rankine com água como fluido de trabalho.

Neste gráfico mostram-se duas evoluções de temperatura, uma entre os limites de temperatura da fonte quente ($T_{fq} \rightarrow T_{ffq}$) e outra entre os limites de temperatura à pressão superior do ciclo ($T_5 \rightarrow T_1$), respectivamente, entre 200 °C e as curvas para cada ciclo e entre 195 e 15 °C⁴⁰.

Nota-se claramente, um melhor desempenho das misturas de fluidos no que respeita ao arrefecimento da fonte. Para qualquer um dos casos, a mistura apresenta valores máximos de temperatura final da fonte quente entre 80 e 100 °C ao passo que os valores mínimos da mesma temperatura para fluidos puros, são variáveis entre 100 e 110 °C. Sendo o melhor desempenho aquele em que mais se conseguir arrefecer a fonte quente, fica provado que a melhor performance dos fluidos puros é, ainda assim, pior que as performances menos favoráveis das misturas. Este gráfico mostra claramente, o porquê dos maiores valores de potência produzidos pelo ciclo de Kalina.

Optou por não se mostrar uma tabela com os maiores gradientes de temperatura da fonte quente porque isso não teria significado em termos de *outputs* do ciclo. Teria, por outro lado, um interesse significado uma análise exérgica dos ciclos o que não foi feito para o propósito deste trabalho. O gráfico que mostra a evolução do arrefecimento da fonte quente de 150 °C é mostrado no anexo G. O uso do regenerador fez piorar, em todos os casos estudados, as condições de arrefecimento da fonte quente, ou seja aumentou a T_{ffq} . O que está de acordo com a diminuição de potência produzida quando o regenerador é introduzido no ciclo, pelo que não se irão apresentar resultados a ele referentes.

5.3. Sobre o aquecimento da fonte fria

Seria razoável admitir-se que, do mesmo modo que os ciclos de Kalina podem melhorar o arrefecimento da fonte quente, também possam melhorar o aquecimento da fonte fria. Contudo, os resultados obtidos geraram alguma dificuldade de compreensão. Vejamos a figura seguinte:

⁴⁰ Na realidade, a temperatura à entrada do evaporador não é constante a 15 °C, já que provém de uma compressão na bomba e aquece; contudo, esse aquecimento é tal que não é perceptível no gráfico.

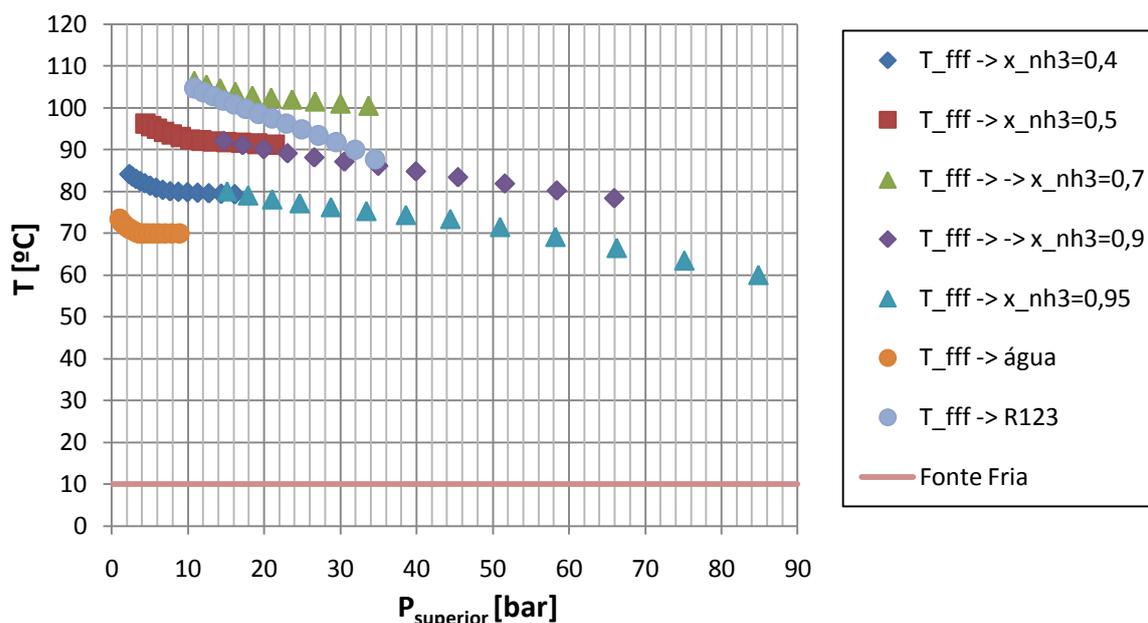


Figura 33– Evolução do aquecimento da fonte fria a 10 °C, em ciclos aplicados à fonte quente de 200 °C sem regenerador.

Nota: “ $T_{fff} \rightarrow x_{nh3}=0,4$ ” deve ler-se: Temperatura final da fonte fria conseguida com um ciclo de Kalina com 0,4 fracção de amónia na mistura. Analogamente “ $T_{fff} \rightarrow \text{água}$ ” deve ler-se: Temperatura final da fonte fria conseguida com um ciclo de Rankine com água como fluido de trabalho.

Neste gráfico só se mostra a evolução de temperatura entre a temperatura da fonte fria, T_{ff} , e a temperatura final da fonte fria, T_{fff} , com a evolução da pressão superior dos ciclos. Tal deve-se ao facto de a temperatura de saída da turbina (máxima à pressão inferior do ciclo) não ser constante, e se fosse apresentada no gráfico, este ficaria praticamente imperceptível. Ainda assim, essa evolução foi estudada e apesar de não ser mostrada, comprova-se que as irreversibilidades geradas pelos ciclos de Rankine continuam a ser superiores que as geradas pelos de Kalina. Essas irreversibilidades não foram calculadas, mas sim observadas por evoluções no diagrama T-s, pelo facto de não se ter desenvolvido uma análise exérgica.

Retomando a análise do gráfico, nota-se que no caso do aquecimento da fonte fria, o ciclo de Kalina não apresenta uma vantagem tão esmagadora relativamente ao ciclo de Rankine, especialmente quando o fluido operante é o R123. Inicialmente este resultado não foi compreendido, já que se esperava uma evolução idêntica à da fonte quente e, consecutivamente, uma vantagem clara para o ciclo de Kalina. Contudo, é razoável justificar esse facto tendo em conta que o R123 é um fluido que proporciona expansões na

turbina totalmente na fase de vapor, e que por isso existe, na parte inferior do ciclo, uma evolução na fase de vapor sobreaquecido maior que em qualquer um dos ciclos de Kalina. Isto é, à entrada do condensador há uma transferência de calor para a fonte fria, em que o R123 está durante mais tempo na fase de vapor, o que melhora o seu desempenho em termos de aquecimento dessa fonte. A figura seguinte espelha esse facto:

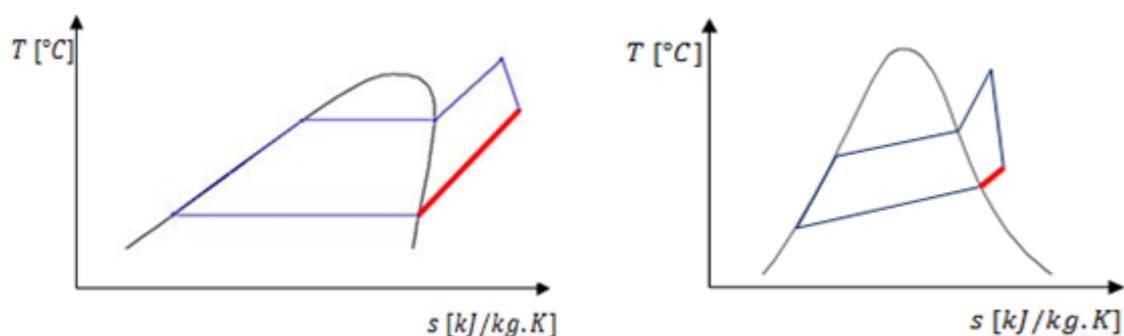


Figura 34 – Esquema ilustrativo da vantagem do uso de R123 no que respeita ao aquecimento da fonte fria.

Ainda assim, com uma fracção de amónia de 0,7 o comportamento da mistura para aquecimento da fonte fria consegue ser ligeiramente superior ao conseguido pelo R123, contudo, essa melhoria é marginal. Quando os fluidos operantes são os anteriores, consegue aquecer-se a fonte fria de forma bastante efectiva, com temperaturas finais de aquecimento praticamente sempre superiores a 90 °C. Os piores fluidos para esse propósito são a água e as misturas com fracção de amónia ou muito elevada ou relativamente baixa. Para fracções de amónia muito elevadas (comportamento do fluido muito junto ao da amónia pura) os resultados, especialmente a mais alta pressão, são mesmo os menos favoráveis. Tal, deve-se ao facto de a amónia ter um ponto crítico (PC) baixo, a 132,3 °C, o que restringe a sua aplicação para aquecimento da fonte fria.

Conclui-se assim que o fluido R123 e uma mistura com fracção de amónia intermédia entre 0,5 a 0,9 possam ser as melhores escolhas para aquecer a fonte fria referida, especialmente a pressões superiores dos ciclos até cerca de 35 bar.

Quando a fonte quente é de 150 °C, o desempenho para aquecimento é um pouco pior, já que há menos energia à saída da turbina que possa ser recuperada. Ainda assim, e sendo o aspecto do gráfico nesse caso idêntico ao mostrado na figura 33, esse será mostrado apenas no anexo H.

Tal como na secção anterior, a incorporação do regenerador piorou todos os resultados obtidos, comparativamente com aplicações sem esse componente, no que

respeita à recuperação de calor. Não se achou por isso justificável a incorporação desses valores no trabalho.

6. CONCLUSÕES

As principais conclusões que se podem tirar deste trabalho ou já foram expostas no corpo de texto anterior ou são facilmente deduzíveis. Ainda assim, achou-se importante resumi-las no sentido de facilitar uma consulta futura mais expedita.

A principal conclusão deste trabalho é que o ciclo de Kalina mostra um grande potencial para aplicação em sistemas de micro co-geração, com ganhos significativos de potência, quando comparado com o ciclo de Rankine. Mesmo sem o uso do separador, componente que é na maior parte das vezes incorporado no ciclo de Kalina, os resultados obtidos mostram uma melhor performance deste ciclo. A potência máxima que um ciclo de Kalina, dos analisados neste trabalho, produziu, foi de 19,1 kW, ao passo que as maiores potências conseguidas com o ciclo de Rankine foram de 5,8 kW usando água e 6,3 kW usando R123, ambas para a fonte quente de 200 °C. A aplicação do ciclo de Kalina, fica no entanto pendente de um estudo sobre a existência de tecnologias aplicáveis às condições de funcionamento dos ciclos de Kalina, nomeadamente no que respeita às elevadas pressões que em alguns casos terão que suportar.

Conclui-se também, que é possível aumentar a qualidade de energia recuperada, pela possibilidade de arrefecimento das fontes quentes até temperaturas mais baixas. O ciclo de Kalina consegue, em determinadas condições, arrefecer a fonte quente de 200 °C até cerca de 40 °C, ao passo que o ciclo de Rankine não consegue baixar dos 110°C. Por outro lado, é possível aumentar a temperatura final da fonte fria quando é usado o ciclo de Kalina. Não há, contudo, que descurar, que neste último ponto, o ciclo de Rankine orgânico a funcionar com fluido R123, mostrou desempenhos também bastante bons; casos há em que esse desempenho foi, inclusivamente, melhorado. Ambos os ciclos de Kalina e de Rankine usando R123, nas suas melhores performances, conseguem aquecer a fonte fria de 10 °C até cerca de 105 °C. Estes factos são um incentivo à aplicação de sistemas de recuperação de calor usando uma fonte quente de baixa temperatura.

Em termos de rendimento térmico, o ciclo de Kalina não apresenta uma vantagem muito significativa relativamente aos ciclos de Rankine. Casos há em que esse parâmetro resulta pior que nestes últimos, o que limita, em termos de rendimento, a sua

aplicação. Ainda assim, julga-se que a aplicação do ciclo de Kalina será preferível, pelo ganho de potência que traduz.

Para finalizar, fica-se com a ideia de que a aplicação do ciclo de Kalina poderá conduzir a melhores resultados quando estudado para situações de aplicação real concreta. Nesse sentido, como no que respeita ao aquecimento da fonte fria, o ciclo de Kalina não apresentou grandes benefícios relativamente ao ciclo de Rankine usando R123, conclui-se que o ciclo de Kalina poderá conduzir a melhores desempenhos quando aplicado a sistemas de micro geração ao invés de micro co-geração. Tal, conclui-se pelo facto do ciclo de Kalina ser muito melhor produtor de potência na turbina mas praticamente igual, em determinadas situações, em termos de aquecimento da fonte fria relativamente ao ciclo de Rankine. Tendo isso em conta, prevê-se que inibindo as limitações necessárias para uma instalação de micro co-geração e focando atenções apenas na produção de energia eléctrica, o ciclo de Kalina poderá representar uma alternativa de excelência ao ciclo de Rankine, nomeadamente quando a fonte quente for uma fonte de baixa temperatura. Ainda assim, um estudo concreto sobre este facto poderá/deverá ser feito para concretizar esta conclusão.

Termina-se, deixando claro que este não é um tema encerrado, desprovido de erros ou de possibilidades de melhoria.

7. BIBLIOGRAFIA

1. ---, "Eurostat - Your key to european statistics", [cited 2011; 07-2011]; Available from: <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/eurostat/home/>.
2. DGEG, "Renováveis - Estatísticas rápidas N°75", Maio 2011.
3. Ogriseck, S., "Integration of Kalina cycle in a combined heat and power plant, a case study", Applied Thermal Engineering, 2009. **29**(14-15): p. 2843-2848.
4. Moraes, N.P.d., Coelho, P.E., "Geração de energia geotermelétrica a partir de plantas do tipo Kalina", in Engenharia, vol. n° 597, 2010, 23-08-2011.
5. Bliem, C.J., "The Kalina cycle and similar cycles for geothermal power production", ed. I. EG&G Idaho, 1988: U.S. Department of Energy Idaho Operations Office.
6. Mlcak, H.A., "An introduction to the Kalina cycle", ASME International, 1996. **30**.
7. Kalina, A., "Method and apparatus for implementing a thermodynamic cycle with intercooling", 1986 [cited 2011; 05-2011]; Available from: <http://www.rexresearch.com/kalina/kalina2.htm#4732>.
8. CEEETA, "Tecnologias de micro-geração e sistemas periféricos", 2001.
9. Penedo, R.J.M., "Optimização aeroelástica de uma turbina eólica urbana", Instituto Superior Técnico; Universidade Técnica de Lisboa; 2009
10. Oliveira, F., "Relatório de resultados de contactos efectuados com entidades Holandesas sobre microgeração baseada na tecnologia de "Motores Stirling"", 2008, ADENE - Agencia para a Energia.
11. Santos, F.A.C.M.d., Santos, F.M.S.M.d., "Células de combustivel", in Millenium, vol. n° 29, 2004,
12. Morgan, M.J., Shapiro, H.N., "Fundamentals of engineering thermodynamics: Si version", 5th ed, 2006.
13. ---, "Portal laboratórios virtuais de processos químicos ", 2007 [cited 2011; 05-2011]; Available from: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=30&Itemid=137.
14. ---, "Fasciculus:Van Der Waals isotherms.Png", [cited 2011; 08-2011]; Available from: http://la.wikipedia.org/wiki/Fasciculus:Van_der_Waals_Isotherms.PNG.
15. Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P., "Properties of gases and liquids (5th Edition)", ed. McGraw-Hill, 2001.
16. NIST, "Nist livro de química na Web", Base de dados de Referência padrão do NIST número 69 [cited 2011; 05-2011]; Available from: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
17. Azevedo, E.G.d., "Termodinâmica aplicada", ed. E. Editora, 1995, Lisboa.
18. Pátek, J., Klomfar, J., "Simple functions for fast calculations of selected thermodynamic properties of the Ammonia-Water system", International Journal of Refrigeration, 1995. **18**(4): p. 228-234.
19. Figueira, F.L., Derjani-Bayeh, S., Olivera-Fuentes, C., "Prediction of the thermodynamic properties of {Ammonia + water} using cubic equations of state with the Sof Cohesion Function", Fluid Phase Equilibria, 2011. **303**(1): p. 96-102.

-
20. Smith, J.M., van Ness, H.C., *"Introduction to chemical engineering thermodynamics"*, 4th ed, ed. McGraw-Hill, 1987.
 21. Zhang, Y., He, M., Jia, Z., Liu, X., *"First law-based thermodynamic analysis on Kalina cycle"*, *Frontiers of Energy and Power Engineering in China*, 2008. **2**(2): p. 145-151.
 22. Martins, R.T.A., *"Projecto de um sistema de co-geração baseado num ciclo orgânico de Rankine para as caldeiras do DEM"*, Departamento de Engenharia Mecânica; Universidade de Coimbra; 2010
 23. Rao, Y.V.C., *"Engineering thermodynamics through examples"*, 2003, Hyderabad, India: Universities Press (India) Private Limited.
 24. Roy, P., Désilets, M., Galanis, N., Nesreddine, H., Cayer, E., *"Thermodynamic analysis of a power cycle using a low-temperature source and a binary NH₃-H₂O mixture as working fluid"*, *International Journal of Thermal Sciences*, 2010. **49**(1): p. 48-58.

8. ANEXO A

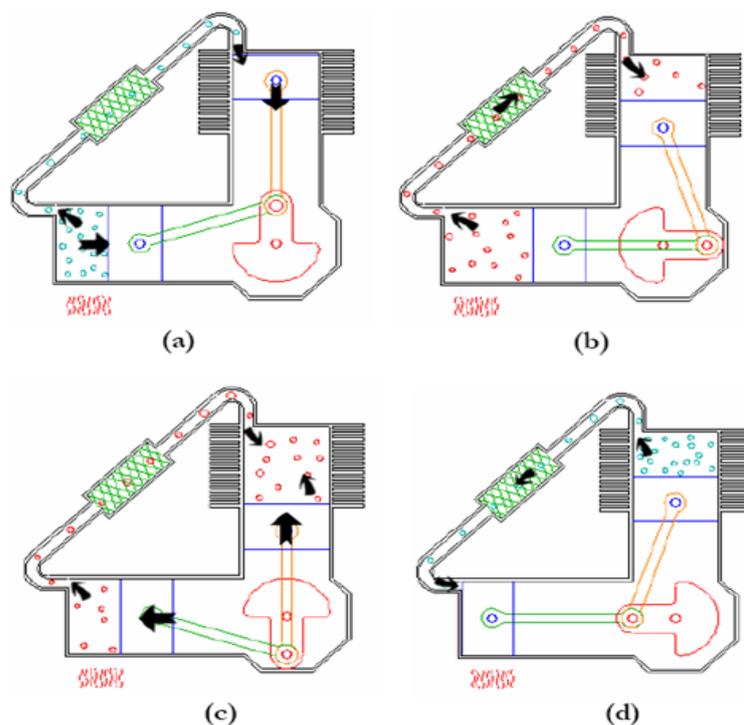


Figura 35 – Esquema de funcionamento do Motor de Stirling, [10].

- (a) Fase de Expansão: Nesta fase, a maior parte do gás no sistema foi impelida para o cilindro quente. O gás aquece e expande-se, accionando ambos os pistões para dentro.
- (b) Fase de Transferência: Nesta fase, o gás foi expandido (cerca de 3 vezes neste exemplo). A maior parte do gás (cerca de 2/3) está ainda situada no cilindro quente. O movimento do volante leva o veio de manivelas a descrever um movimento de 90°, transferindo a globalidade do gás para o cilindro frio.
- (c) Fase de Compressão: Agora, a maior parte do gás expandido foi deslocado para o cilindro frio e, então, arrefece e contrai-se, puxando ambos os pistões para fora.
- (d) Fase de Transferência: O gás agora comprimido está ainda situado no cilindro frio. O movimento do volante leva o veio de manivelas a descrever outro movimento de 90°, transferindo o gás para o cilindro quente para completar o ciclo.

Descrição e imagem transcritas da referência citada no corpo do texto.

9. ANEXO B

Transcrito da ajuda para compreensão da função NH3H2O, no programa EES:

'The NH3H2O procedure provides the thermodynamic properties of ammonia-water mixtures in subcooled, saturated and superheated conditions. The procedure is called from EES by the statement:

CALL NH3H2O(Code,In1,In2,In3: T,P,x,h,s,u,v,q)

The 4 parameters to the left of the colon are inputs to the procedure; the eight values to the right are outputs whose values are set by the NH3H2O procedure. The NH3H2O routine operates in SI units with $T=[K]$, $P=[bar]$, $x=[\text{ammonia mass fraction}]$, $h=[kJ/kg]$, $s=[kJ/kg-K]$, $u=[kJ/kg]$, $v=[m^3/kg]$, and $q=[\text{vapor mass fraction}]$. For saturated states, $0 \leq q \leq 1$. Subcooled states are indicated with $q = -0.01$; superheated states have $q = 1.01$. Code is a 3 digit integer indicating which of the 8 possible properties are provided as input values. For example, a Code value of 123 indicates that the values of properties 1, 2, and 3 are provided in inputs In1, In2, and In3, respectively. The property numbers correspond to their positions in the outputs. Properties 1, 2, and 3 are thus temperature (T), pressure (P), and ammonia mass fraction(x). Currently, NH3H2O supports Code values of 123, 128, 137, 138, 148, 158, 168, 178, 234, 235, 238, 248, 258, 268, and 278. However, one (or more) output values can be fixed and EES will determine the corresponding input values in an iterative solution. In this way, EES can determine the properties of ammonia-water given any three independent properties. The NH3H2O procedure is an example of an EES external procedure. This procedure has been separately compiled and copied into EES as a dynamically linked procedure .DLF file. The user may add any functions or procedures in this way, extending the capability of EES. See the manual for details. The correlations in NH3H2O are from:

Ibrahim, O.M., Klein, S.A.,

*"Thermodynamic Properties of Ammonia-Water Mixtures,"
ASHRAE Trans.: Symposia, 21, 2, 1495 (1993).'*

10. ANEXO C

Tabela 14 – Definição dos parâmetros intervenientes na equação cúbica de estado genérica, para diferentes equações cúbicas de estado, [15].

TABLE 4-6 Equation (4-6.1) Parameters for Popular Cubic EoS*

EoS/Eq. (4-6.1) Parameter	δ	ϵ	Θ	# Parameters [†]	Generalized? [‡]
van der Waals (1890)	0	0	a	2: a, b	$Y(T_c, P_c)$
Redlich and Kwong (1949)	b	0	$a/T_r^{0.50}$	2: a, b	$Y(T_c, P_c)$
Wilson (1964)	b	0	$aa(T_r)$	3: $a, b, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Soave (1972)	b	0	$aa(T_r)$	3: $a, b, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Fuller (1976)	bc	0	$aa(T_r)$	4: $a, b, c, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, Z_c, \omega)$
Peng and Robinson (1976)	$2b$	$-b^2$	$aa(T_r)$	3: $a, b, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Martin (1979)	$0.25 - 2b$	$(0.125 - b)^2$	a/T_r^2	3: a, b, n	N(2)
Soave (1979)	b	0	$aa(T_r)$	4: $a, b, \alpha(2)$	N(2)
Patel and Teja (1982)	$b + c$	$-bc$	$aa(T_r)$	4: $a, b, c, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega), N(1)$
Peneloux, et al. (1982)	$b + 3c$	$2c^2$	$aa(T_r)$	4: $a, b, c, \alpha(1)$	N(1)
Adachi, et al. (1983)	$b_3 - b_2$	$-b_2 b_3$	$aa(T_r)$	5: $a, b, b_2, b_3, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Mathias (1983)	b	0	$aa(T_r)$	4: $a, b, \alpha(2)$	N(1)
Mathias and Copeman (1983)	$2b$	$-b^2$	$aa(T_r)$	5: $a, b, \alpha(3)$	N(3)
Soave (1984)	$2c$	c^2	$aa(T_r)$	4-5: $a, b, c, \alpha(1-2)$	$Y(T_c, P_c, \omega), N(2)$
Adachi, et al. (1985)	$2c$	$-c^2$	$aa(T_r)$	4: $a, b, c, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Stryjek and Vera (1986)	$2b$	$-b^2$	$aa(T_r)$	4: $a, b, \alpha(2)$	N(2)
Trebble and Bishnoi (1987)	$b + c$	$-bc - d^2$	$aa(T_r)$	6: $a, b(2), c, d, \alpha(1)$	N(2)
Mathias, et al. (1989)	$2b + 3c$	$2c^2 - b^2$	$aa(T_r)$	6: $a, b, c, \alpha(3)$	N(4)
Rogalski, et al. (1990)*	$\gamma(b - c)$	$c[\gamma(b - c) + c]$	$aa(T_r)$	5: $a, b, c, \alpha(2)$	N(3)
Twu, et al. (1992)	$4b + c$	bc	$aa(T_r)$	6: $a, b, c, \alpha(3)$	N(3)
Soave (1993)	b	0	$aa(T_r)$	3-4: $a, b, \alpha(1-2)$	N(1-2)
Twu, et al. (1995)	$2b$	$-b^2$	$aa(T_r)$	3: $a, b, \alpha(1)$	$Y(T_c, P_c, \omega)$
Stamateris and Olivera-Fuentes (1995)	0	0	$aa(T_r)$	4: $a, b, \alpha(2)$	N(2)
Patel (1996)	$b + c$	$-bc$	$aa(T_r)$	6: $a, b, c, \alpha(3)$	N(4)
Zabaloy and Vera (1996, 1998)	$2b$	$-b^2$	$aa(T_r)$	6-8: $a, b, \alpha(4-6)$	N(3-6)

4.19

*Single letters such as a, b, c , etc., are substance-specific parameters that are usually constants or may be simple functions of T . Expressions such as $\alpha(T)$ are multiterm functions of T containing from 1 to 3 parameters and are shown in Table 4-7. In all cases here, b of Eq. (4-6.1) is retained as a positive parameter and $\eta = b$.

†The total number of substance-specific constant parameters including a, b, c, d , etc. and those explicit in the expression for $\alpha(T)$ given in Table 4-7. Additional parameters may be included in any T dependence of b, c, d , etc.

‡Y means that CSP relations exist to connect all of the parameters a, b, c, d , etc., to T_c, P_c, Z_c, ω , etc.; see Table 4-8. In some cases, this reduces the number of substance-specific parameters; compare the number of parameters listed in the last two columns. N means that at least some of the parameter values are found by data regression of liquid densities and/or vapor pressures while others are critical properties or ω . The number of such fitted parameters is in parentheses. Parameters obtained by matching with a correlation such as the Peneloux, et al. c value, from the Rackett Model, Eq. (4-11.1), or Rogalski, et al. with T_b are considered fitted.

* $\gamma = 4.82843$.

Tabela 15 – Definição da função $\alpha(T)$ para diferentes equações cúbicas de estado, [15].

TABLE 4-7 Expressions for $\alpha(T_r)$ in common EoS for $T_r = T/T_c \leq 1$

EoS	$\alpha(T_r)^*$	# Parameters*
van der Waals (1890)	1	0
Redlich Kwong (1949)	$1/T_r^{1/2}$	0
Wilson (1964)	$[1 + (1.57 + 1.62\omega)(1/T_r - 1)]T_r$	1(ω)
Soave (1972); Fuller (1976)	$[1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Peng and Robinson (1976)	$[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Martin (1979)	$1/T_r^2$	1(n)
Soave (1979)	$[1 + (1 - T_r)(m + n/T_r)]$	2(m, n)
Patel and Teja (1982)	$[1 + F[1 - (T_r)^{1/2}]^2]$	1(F)
Patel and Teja (1982)	$[1 + (0.452413 + 1.38092\omega - 0.295937\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Peneloux, et al. (1982)	$[1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Adachie, et al. (1983)	$[1 + (0.407 + 1.3787\omega - 0.2933\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Mathias (1983)	$[1 + (0.48508 + 1.55191\omega - 0.15613\omega^2)(1 - T_r^{1/2}) - p(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2$	2(ω, p)
Mathias and Copeman (1983); Mathias, et al. (1989)	$[1 + c_1(1 - T_r^{1/2}) + c_2(1 - T_r^{1/2})^2 + c_3(1 - T_r^{1/2})^3]^2$	3(c_1, c_2, c_3)
Soave (1984)	$[1 + (1 - T_r)(m + n/T_r)]$	2(m, n)
Soave (1984)	$[1 + (0.4998 + 1.5928\omega - 0.19563\omega^2 + 0.025\omega^3)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Adachie et al. (1985)	$[1 + (0.26332 + 1.7379\omega - 1.2990\omega^2 + 1.5199\omega^3)(1 - T_r^{1/2})]^2$	1(ω)
Stryjek and Vera (1986)	$[1 + (0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3)(1 - T_r^{1/2}) + \kappa_1(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2$	2(ω, κ_1)
Trebble and Bishnoi (1987)	$\exp[q_1(1 - T_r)]$	1(q_1)
Rogalski, et al. (1990)	$a(T_r, T_b, m)^+$	2(T_b, m)
Twu, et al. (1992)	$T_r^{M-1/5} \exp[L(1 - T_r^M)]$	3 (L, M, N)
Soave (1993)	$1 + n(1 - T_r^{1/2})^2 + m(1 - T_r)$	2(m, n)
Soave (1993)	$1 + (2.756m - 0.7)(1 - T_r^{1/2})^2 + m(1 - T_r); m = 0.484 + 1.515\omega - 0.44\omega^2$	1(ω)
Twu, et al. (1995)	$T_r^{-0.171813} \exp[0.125283(1 - T_r^{1.77634})] + \omega [T_r^{-0.607352} \exp[0.511614(1 - T_r^{2.20517})] - T_r^{-0.171813} \exp[0.125283(1 - T_r^{1.77634})]]$	1(ω)
Stamateria Olivera-Fuentes (1995)	$1 + \frac{m}{n-1} (1 - T_r^{1-n})$	2(m, n)
Patel (1996)	$1 + c_1(T_r - 1) + c_2(T_r^{1/2} - 1) + c_3(T_r^N - 1)$	4(c_1, c_2, c_3, N)
Zabaloy and Vera (1998)	$1 + C_1 T_r \ln T_r + C_2 (T_r - 1) + C_3 (T_r^2 - 1)$	3 (C_1, C_2, C_3)

4.20

*The substance-specific parameters, n , counted in Table 4-6 as $\alpha(n)$. In many cases, the parameter is the acentric factor, ω , which can be obtained from independent measurements. If it is the only parameter, the model is fully generalized, but it is then limited to normal substances.

+The function of Rogalski, et al. (1990) has different expressions for different temperature ranges covering the triple to the critical temperatures of hydrocarbons.

Tabela 16 – Definição dos parâmetros A e B para algumas equações cúbicas de estado, [15].

EoS\Parameter	Z_c	$\frac{bP_c}{RT_c}$	$\frac{\delta P_c}{RT_c}$	$\varepsilon \left(\frac{P_c}{RT_c}\right)^2$	$\frac{aP_c}{(RT_c)^2}$
van der Waals (1890)	0.3750	0.125	0	0	0.42188
Redlich and Kwong (1949)	0.3333	0.08664	0.08664	0	0.42748
Wilson (1964)	0.3333	0.08664	0.08664	0	0.42748
Soave (1972)	0.3333	0.08664	0.08664	0	0.42748
Fuller (1976)	Z_c	$f_{F1}(Z_c)^*$	$f_{F2}(Z_c)^*$	0	$f_{F3}(Z_c)^*$
Peng and Robinson (1976)	0.3070	0.0778	0.15559	-0.006053	0.45724
Patel and Teja (1982)	$f_{PT1}(\omega)^*$	$f_{PT2}(\omega)^*$	$f_{PT3}(\omega)^*$	$f_{PT4}(\omega)^*$	$f_{PT5}(\omega)^*$
Adachie, et al. (1983)	0.3242 – 0.0576 ω	$f_{A1}(\omega)^*$	$f_{A2}(\omega)^*$	$f_{A3}(\omega)^*$	$f_{A4}(\omega)^*$
Soave (1984)	0.3333	0.08333	0.08333	0.001736	0.42188
Adachi, et al. (1985)	$f_{A5}(\omega)^*$	$f_{A6}(\omega)^*$	$f_{A7}(\omega)^*$	$f_{A8}(\omega)^*$	$f_{A9}(\omega)^*$
Twu et al. (1995)	0.03070	0.0778	0.15559	-0.006052	0.457236

* $f_{Fn}(Z_c)$, $f_{PTn}(\omega)$ and $f_{An}(\omega)$ for various n values are functions given in the original articles.

11. ANEXO D

Definição de evolução ideal de entalpia.

Da definição de calor específico a pressão constante tem-se:

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \leftrightarrow dh = c_p dT$$

Que integrada resulta em:

$$h^{ig} = \int_{T_0}^T c_p dT$$

Definição de evolução ideal de entropia.

A primeira lei da termodinâmica vem:

$$du = dQ - Pdv$$

A definição de entalpia é:

$$h = u + pv$$

Ou sob a forma diferencial:

$$dh = du + pdv + vdp$$

Resolvendo esta equação para a energia interna infinitesimal e substituindo na primeira lei tem-se:

$$dQ = dh - vdp$$

Recorrendo à definição de c_p e à equação de gás ideal o calor infinitesimal vem:

$$\left\{ \begin{array}{l} dQ = dh - vdp \\ c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \leftrightarrow dh = c_p dT \\ Pv = RT \leftrightarrow v = RT/P \end{array} \right\} \leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} dQ = c_p dT - \frac{RT}{P} dp \\ dh = c_p dT \\ v = RT/P \end{array} \right.$$

Usando a definição de calor infinitesimal anterior na definição de entropia tem-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} dQ = c_p^{ig} dT - \frac{RT}{P} dp \\ ds = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{int,rev} \end{array} \right\} \leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} - \\ ds = c_p^{ig} \frac{dT}{T} - \frac{R}{P} dp \end{array} \right.$$

Sendo c_p uma função de T vem:

$$s^{ig} = \int_{T_0}^T c_p dT - R \ln \frac{P}{P_0}$$

12. ANEXO E

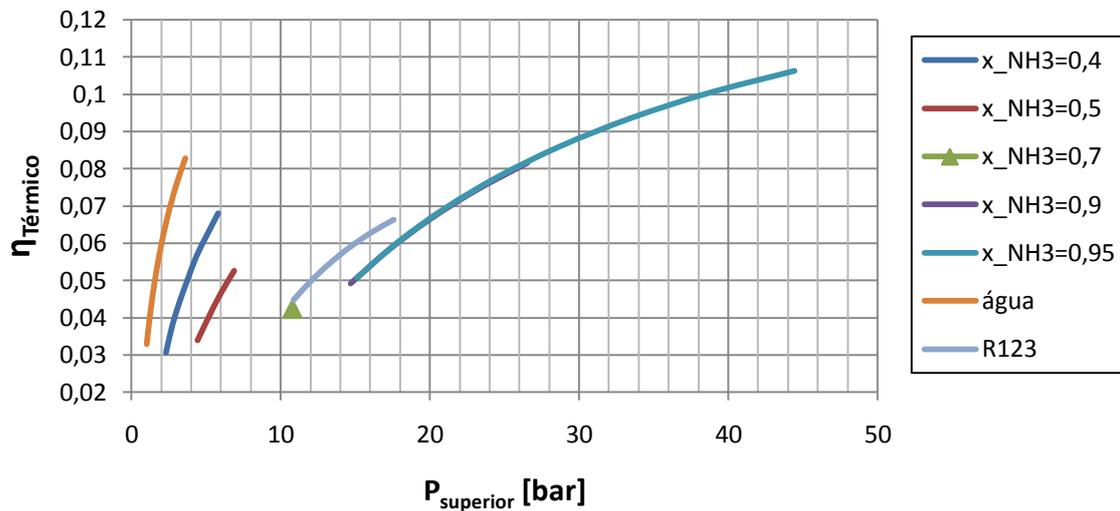


Figura 36 - Gráfico da evolução do rendimento com a pressão superior para os diferentes ciclos estudados aplicados à fonte quente a 200 °C.

13. ANEXO F

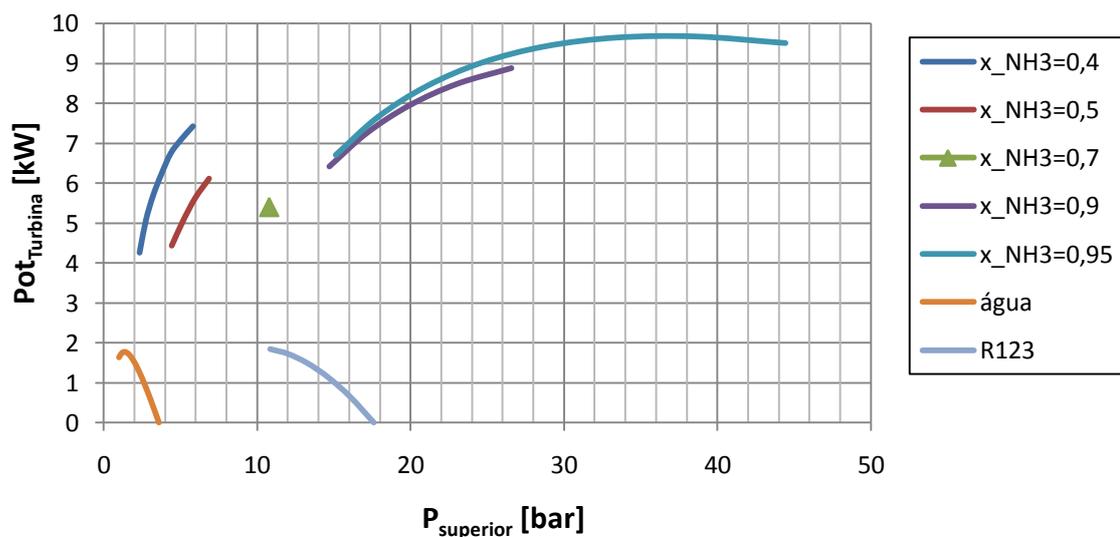


Figura 37- Gráfico da evolução da potência com a pressão superior para os diferentes ciclos estudados aplicados à fonte quente a 150 °C.

14. ANEXO G

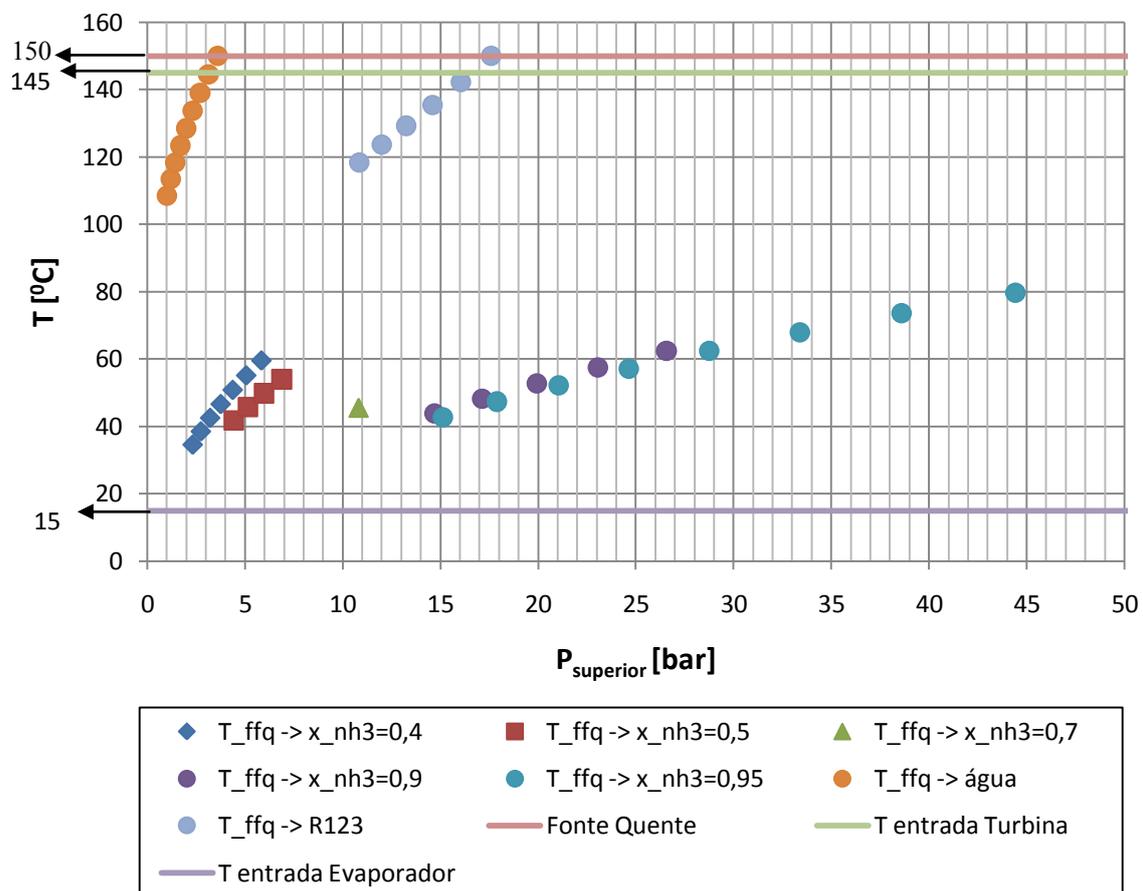


Figura 38 – Evolução do arrefecimento da fonte quente a 150 °C, para os diferentes ciclos estudados.

15. ANEXO H

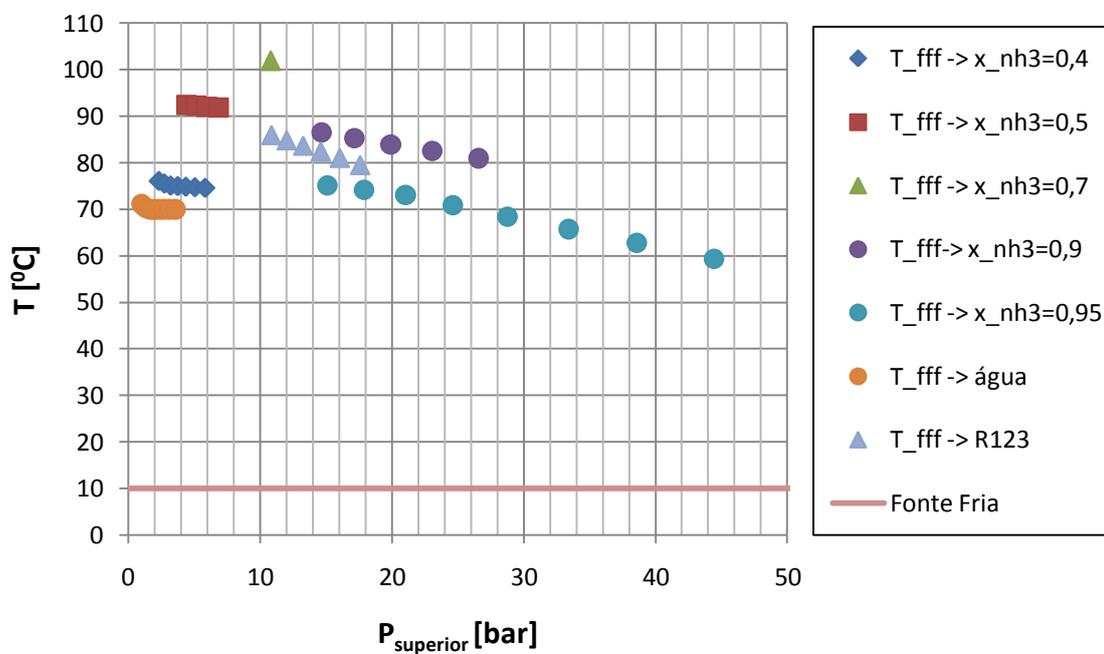


Figura 39 – Evolução do aquecimento da fonte fria a 10 °C, em ciclos aplicados à fonte quente de 150 °C sem regenerador.