



César de Almeida Duarte

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica
na Especialidade de Energia e Ambiente

Julho, 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

*[Imagination will often carry us to worlds that never were. But
without it we go nowhere.]*
[Carl Sagan]

*[There are many hypotheses in science that are wrong. This is perfectly
acceptable, they are the opening to find the ones that are right.]*
[Carl Sagan]

*À minha família.
Aos meus amigos.*

Agradecimentos

O desenvolvimento e a concretização da presente dissertação tornou-se possível graças à colaboração, ao acompanhamento e ao apoio de um conjunto de pessoas e colaboradores, registando desde já o meu reconhecimento e o meu agradecimento por todos os contributos que recebi.

Ao meu orientador, Professor Doutor José Manuel Baranda Moreira da Silva Ribeiro, pelo enquadramento, acompanhamento, disponibilidade e orientação demonstrados ao longo de todo o trabalho desenvolvido.

Ao meu co-orientador, Mestre João Pedro Pereira, pela ajuda, acompanhamento, atenção e apoio prestados ao longo deste projeto.

À minha família, pela motivação, conselhos, apoio nas fases mais difíceis, não só durante a “caminhada” desta dissertação, como também ao longo do curso.

A todos os meus amigos, pela ajuda, companhia e motivação, partilha entre todos durante todo o meu percurso académico.

O meu sentido bem haja a todos!

Resumo

Neste trabalho de investigação foi analisada a degradação térmica de um fluido de trabalho utilizado num sistema de micro-cogeração baseado no ciclo orgânico de Rankine (ORC). No caso particular do sistema utilizado para levar a cabo este estudo é utilizado como fluido de trabalho o R-245fa. Para além disso, o evaporador realiza uma vaporização direta desse fluido expondo-o aos gases quentes de combustão ($\approx 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), que pode levar à degradação térmica.

Basicamente, a degradação térmica, representa uma decomposição química que ocorre devido à temperatura. Esta consiste numa quebra molecular no fluido de trabalho, formando substâncias mais leves com volume específico superior resultando num aumento de pressão (com temperatura constante). Caso a degradação seja significativa, conseqüente de temperaturas de funcionamento muito elevadas, poderão formar-se compostos mais pesados, com volume específico menor, resultando numa diminuição de pressão. Este último caso, geralmente, reflete-se em formação de partículas sólidas/depósitos. Apesar disso, no balanço final da pressão com o fluido de trabalho a frio, verifica-se sempre um aumento de pressão em relação ao fluido virgem. Na fase de evaporação do fluido de trabalho, a sua temperatura média é sempre inferior à temperatura existente na camada limite térmica, adjacente à parede interior do tubo do evaporador. Esta zona será crítica relativamente à possibilidade de ocorrer degradação térmica no fluido de trabalho. Para além disso, durante esta fase, pode ocorrer a formação de bolsas de vapor no interior do permutador de calor, que dão origem a pontos quentes no tubo promovendo o fenómeno da degradação térmica.

A metodologia experimental utilizada baseou-se na comparação das curvas de pressão do fluido de trabalho antes e após o funcionamento à temperatura máxima do sistema. Uma vez que não é esperado que o sistema laboratorial trabalhe com temperaturas superiores a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, o fluido de trabalho foi testado à temperatura de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante cerca de 80 horas cumulativas de funcionamento.

A análise final das curvas de pressão-temperatura mostrou que, nas condições críticas de funcionamento do sistema laboratorial utilizado, o fluido de trabalho R-245fa não exibiu qualquer evidência de degradação térmica.

Palavras Chave: micro-cogeração, ciclo orgânico de Rankine, vaporização direta, degradação térmica, curvas de pressão

Abstract

In this work the thermal degradation of a working fluid used in a micro-cogeneration system based on the Organic Rankine cycle (ORC) was analyzed. In the particular case of the system used to carry out this study the R-245fa is used as working fluid. In addition, the evaporator directly vaporizes this fluid by exposing it to hot combustion gases ($\approx 1000\text{ }^\circ\text{C}$), which can lead to thermal degradation.

Basically, thermal degradation represents a chemical decomposition that occurs due to temperature. This consists in a molecular break in the working fluid, forming lighter substances with higher specific volume resulting in an increase in pressure (with constant temperature). If degradation is significant, due to very high operating temperatures, heavier compounds with a smaller specific volume may result, resulting in a decrease in pressure. The latter case is generally reflected in formation of solid particles / deposits. Nevertheless, in the final pressure balance with the working fluid at ambient temperature, there is always an increase in pressure with respect to the virgin fluid. In the evaporation phase of the working fluid, its average temperature is always lower than the temperature in the thermal boundary layer, adjacent the inner wall of the evaporator tube. This zone will be critical to the possibility of thermal degradation occurring in the working fluid. Moreover, during this phase, vapor pockets may form inside the heat exchanger, which give rise to hot spots in the tube promoting the phenomenon of thermal degradation.

The experimental methodology used was based on the comparison of the working fluid pressure curves before and after the operation at the maximum system temperature. Since the laboratory system is not expected to work at temperatures above $150\text{ }^\circ\text{C}$, the working fluid was tested at $160\text{ }^\circ\text{C}$ for about 80 cumulative operating hours.

The final analysis of the pressure-temperature curves showed that, under the critical operating conditions of the laboratory system used, the R-245fa working fluid did not exhibit any evidence of thermal degradation.

Keywords: micro-CHP, Organic Rankine Cycle, direct vaporization, thermal degradation, pressure curves

Conteúdo

Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vii
Nomenclatura	ix
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Estado Atual do Conhecimento	3
1.3 Objetivos	6
1.4 Estrutura da dissertação	6
2 Instalação e metodologia experimental	9
2.1 Circuito e componentes	9
2.1.1 Componentes principais e fluido de trabalho	9
2.1.2 Instrumentação utilizada	13
2.1.3 Programas utilizados na aquisição e tratamento de dados	13
2.2 Metodologia experimental	16
3 Tratamento de dados	21
3.1 Ponto de referência inicial (fluido virgem)	21
3.2 Ensaios térmicos	25
3.3 Ponto de referência intermédio	27
3.4 Ponto de referência final	30
4 Resultados	35

4.1	Ponto de referência intermédio	35
4.2	Ponto de referência final	40
5	Conclusões	45
	Bibliografia	47
	Anexo de Fichas Técnicas	49
	Lista Apêndices	51

Lista de Figuras

Figura 2.1	Protótipo laboratorial de um ORC para aplicações de micro escala com identificação dos 4 componentes principais.	10
Figura 2.2	Esquema do ciclo orgânico de Rankine equivalente à instalação laboratorial retirado do programa <i>EES</i>	10
Figura 2.3	Representação esquemática do evaporador em vista frontal em corte. Figura retirada da ficha técnica respectiva.	12
Figura 2.4	Esquema do circuito laboratorial no programa <i>Labview</i>	14
Figura 2.5	Gráficos do programa para supervisionar as variáveis do sistema.	15
Figura 2.6	Programa <i>EES</i> utilizado para calcular pressão de saturação em função da temperatura do fluido R-245fa e respectivo gráfico da curva de pressão de saturação.	15
Figura 2.7	Curva de pressão de saturação do fluido de trabalho R-245fa.	18
Figura 2.8	Curva de arrefecimento do sistema após funcionamento à temperatura máxima de operação.	20
Figura 3.1	Exemplo da variação da pressão e temperatura em função do tempo em T_4 e P_4	21
Figura 3.2	Exemplo da variação da pressão em função da temperatura na posição 4 do sistema.	22
Figura 3.3	Exemplo da tabela $T_4 - P_4$, do ponto de referência inicial.	23
Figura 3.4	Curva de pressão do ponto de referência inicial da posição 4 do sistema laboratorial.	24
Figura 3.5	Curvas de pressão dos pontos de referência iniciais e curva de pressão teórica obtida no <i>EES</i>	25

Figura 3.6	Exemplo da evolução da temperatura e pressão durante um ensaio térmico.	26
Figura 3.7	Compilação dos ensaios térmicos realizados.	27
Figura 3.8	Exemplo da tabela $T_2 - P_2$, do ponto de referência intermédio. . .	28
Figura 3.9	Curva de pressão do ponto de referência intermédio $T_1 - P_1$. . .	28
Figura 3.10	Curva de pressão do ponto de referência intermédio $T_2 - P_2$. . .	29
Figura 3.11	Curva de pressão do ponto de referência intermédio $T_3 - P_3$. . .	29
Figura 3.12	Curva de pressão do ponto de referência intermédio $T_4 - P_4$. . .	30
Figura 3.13	Exemplo da tabela $T_2 - P_2$, do ponto de referência final.	31
Figura 3.14	Curva de pressão do ponto de referência final $T_1 - P_1$	32
Figura 3.15	Curva de pressão do ponto de referência final $T_2 - P_2$	32
Figura 3.16	Curva de pressão do ponto de referência final $T_3 - P_3$	33
Figura 3.17	Curva de pressão do ponto de referência final $T_4 - P_4$	33
Figura 4.1	Comparação da curva de pressão inicial $T_1 - P_1$ com a curva de pressão intermédia $T_1 - P_1$	36
Figura 4.2	Comparação da curva de pressão inicial $T_2 - P_2$ com a curva de pressão intermédia $T_2 - P_2$	37
Figura 4.3	Comparação da curva de pressão inicial $T_3 - P_3$ com a curva de pressão intermédia $T_3 - P_3$	38
Figura 4.4	Comparação da curva de pressão inicial $T_4 - P_4$ com a curva de pressão intermédia $T_4 - P_4$	39
Figura 4.5	Comparação da curva de pressão inicial $T_1 - P_1$ com a curva de pressão final $T_1 - P_1$	40
Figura 4.6	Comparação da curva de pressão inicial $T_2 - P_2$ com a curva de pressão final $T_2 - P_2$	41
Figura 4.7	Comparação da curva de pressão inicial $T_3 - P_3$ com a curva de pressão final $T_3 - P_3$	42
Figura 4.8	Comparação da curva de pressão inicial $T_4 - P_4$ com a curva de pressão final $T_4 - P_4$	43

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Características dos sensores.	14
------------	---------------------------------------	----

Siglas e Acrónimos

CHP - *Combined Heat and Power*

DEM - Departamento de Engenharia Mecânica

FCTUC - Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

FS - *Full Scale*

Micro-CHP - *Micro combined heat and power*

ODP - *Ozone Depletion Potential*

ORC - *Organic Rankine Cycle*

UC - Universidade de Coimbra

Nomenclatura

D	Diâmetro [m]
L	Comprimento [m]
n	Velocidade de rotação [rpm]
P	Pressão [kPa]
q	Potência [W]
T	Temperatura [°C]
t	Tempo [s]

Subscritos

P_1	Pressão do sensor 1
P_2	Pressão do sensor 2
P_3	Pressão do sensor 3
P_4	Pressão do sensor 4
T_1	Temperatura do sensor 1
T_2	Temperatura do sensor 2
T_3	Temperatura do sensor 3
T_4	Temperatura do sensor 4
T_{max}	Temperatura máxima

1 Introdução

1.1. Motivação

A energia é um recurso fundamental no cotidiano da humanidade e no desenvolvimento do mundo. Até hoje, os combustíveis fósseis suprem a maior parte das necessidades energéticas no mundo, mas sendo estas fontes de energias finitas, a sua utilização tem vindo a diminuir gradualmente. Devido ao impacto ambiental causado pelos mesmos e ao seu rápido esgotamento, o mundo procura alternativas para alimentar as suas necessidades energéticas.

Neste âmbito, o investimento em energias renováveis e a eficiente utilização das fontes de energia têm vindo a aumentar e a substituir gradualmente a dependência das energias fósseis.

Uma aplicação que tem vindo a ganhar cada vez mais importância é o ciclo orgânico de Rankine, muito frequentemente utilizada para o aproveitamento de calor rejeitado de vários processos e aplicações do nosso quotidiano, industriais e domésticos, para a produção de eletricidade. Trata-se de uma medida de eficiência energética como parte da solução do problema causado pela exaustão dos combustíveis fósseis e pelos impactos ambientais que a sua utilização gera.

O ORC é de muitas maneiras semelhante ao ciclo de Rankine com vapor de água, o qual constitui um ciclo de potência que, em vez de vapor de água, utiliza fluidos orgânicos no seu funcionamento. Estes fluidos caracterizam-se com um ponto de ebulição inferior ao da água, para a mesma pressão, tornando assim possível a aplicação desta tecnologia em fontes de calor com baixas temperaturas (Quoilin *et al.* , 2013).

Os sistemas baseados em ORC têm muitas possibilidades de aplicação, tais como na energia geotérmica, energia solar, caldeiras de biomassa, turbinas a gás, etc.

Um ORC é constituído por quatro componentes principais: bomba, evaporador, expansor (turbina) e condensador. No seu funcionamento, um fluido orgânico pressu-

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

rizado, na bomba, é vaporizado, no evaporador, para posteriormente percorrer uma turbina e gerar eletricidade, através de um gerador acoplado nesta. De seguida o fluido segue para o condensador onde é arrefecido e rejeita calor, o qual pode ser aproveitado para satisfazer diversas necessidades térmicas. Por último, o fluido será novamente pressurizado, fechando o ciclo.

Para além dos sistemas convencionais, como as centrais de produção de energia de grande escala, o ORC demonstra, também, potencial para funcionar numa escala doméstica, por exemplo, como ciclo "Topping". Assim sendo, este tipo de aplicação levaria à utilização do ciclo de Rankine não só como aproveitamento de calor residual mas como um sistema combinado de produção de eletricidade e calor útil. A este tipo de sistemas são designados por sistemas de cogeração ou CHP (combined heat and power). Quando aplicados à escala doméstica, esta aplicação denomina-se por micro-CHP que, como o nome indica, é um sistema CHP para produção de energia em escalas inferiores, a 10kW_e (Qiu *et al.* , 2012).

Em comparação com os sistemas convencionais atualmente implementados, que representam um mercado gigante, os sistemas de micro-cogeração, apresentam uma grande melhoria em termos de poupanças de energia primária e redução das emissões de gases de efeito de estufa (CODE, 2014). No entanto, contrariamente aos sistemas de maior escala, estes ainda se encontram numa fase de maturação, sendo que atualmente não exista um sistema suficientemente rentável para o cliente final (De Paepe *et al.* , 2006).

O ciclo orgânico de Rankine, devido à sua simplicidade e capacidade, aparenta possuir o potencial para ser implementado nesta escala de potência. Para a sua aplicação em escala doméstica, substituindo os sistemas convencionais, o ciclo de Rankine terá de funcionar com fontes de calor de alta temperatura (combustão de gás natural ou biomassa). Para estas aplicações, a literatura apresenta soluções como um circuito intermédio para transportar o calor para o evaporador do ciclo de potência (Farrokhi *et al.* , 2014). Outra possibilidade, não frequente, é expor o fluido de trabalho diretamente à fonte de calor na fase de evaporação . No primeiro caso designamos o sistema com vaporização indireta e no segundo caso designamos o sistema com vaporização

direta.

Como facilmente se percebe, a configuração indireta que obriga a implementação do circuito intermédio, possivelmente, tornará o sistema mais dispendioso. Para além disso vai aumentar a complexidade global do sistema, a inércia térmica e uma perda de eficiência pois os componentes adicionais possuem eficiências intrínsecas e, por muito bem que este circuito intermédio seja isolado, vão existir algumas perdas de energia entre a fonte de calor e o circuito de potência. Apesar disso esta tem sido a solução corrente. Isto acontece pois os investigadores e centros de investigação a trabalhar neste âmbito evitam lidar com a exposição direta do fluido de trabalho aos gases quentes da combustão muito por receio da ocorrência de degradação química/térmica do fluido de trabalho.

Associado à vaporização direta do fluido de trabalho, reside outro problema relacionado com perfil de temperatura do fluido no interior do evaporador. Na fase de evaporação do fluido de trabalho, onde existe exposição direta aos gases quentes de combustão, a sua temperatura média será sempre inferior à temperatura existente na camada limite térmica, adjacente à parede interior do tubo do evaporador. Esta zona será crítica relativamente à possibilidade de ocorrer degradação térmica no fluido de trabalho. Para além disso, durante a fase de vaporização pode ocorrer a formação de bolsas de vapor no interior do permutador de calor, criando zonas de estagnação e aumentando a probabilidade de existência de pontos quentes no tubo promovendo o fenómeno da degradação térmica.

Este fenómeno de degradação térmica por temperatura tem sido alvo de frequentes análises. As investigações realizadas servem, muitas vezes, para avaliar a degradação térmica de fluidos de trabalho sujeitos a condições críticas de funcionamento, comparando-os entre si relativamente às suas temperaturas admissíveis (Angelino & Invernizzi, 2003).

1.2. Estado Atual do Conhecimento

Para definir e implementar uma metodologia de análise para este tema, foi realizada uma pesquisa exaustiva de onde surgiram algumas metodologias experimentais

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

extremamente relevantes, de execução simples e, aparentemente, eficazes para a detecção de degradação térmica.

Segundo Angelino & Invernizzi (2003), a degradação térmica pode detetar-se através de uma mudança de pressão com o sistema em funcionamento, mantendo a temperatura e o volume constantes, através da comparação entre as curvas de pressão de vapor a frio (com o sistema desligado) do fluido virgem e do fluido aquecido ou ainda através de uma análise química às moléculas do fluido de trabalho por cromatografia gasosa. Esta investigação baseou-se no princípio básico que qualquer degradação térmica implica a quebra de um número de moléculas que posteriormente dão origem a substâncias mais leves ou reagrupam-se em compostos mais pesados, sendo que em qualquer um dos casos, o número de moléculas do sistema muda, o que para um fluido no estado gasoso, implica uma alteração de pressão com temperatura e volume constantes.

A deteção de uma mudança de pressão em funcionamento, com temperatura e volume constantes, dá uma primeira indicação do início da degradação térmica. Esta primeira indicação apenas é observada caso a degradação seja muito acentuada. Quando este fenómeno ocorre, normalmente reproduz-se através de uma queda de pressão que é derivada da solidificação do fluido de trabalho e da conseqüente deposição nas paredes do tubo.

A verificação de degradação térmica através da comparação das curvas de pressão a frio, fornecem uma indicação mais fiável e sensível. Comparando as curvas de pressão do fluido a frio, caso exista degradação do fluido de trabalho, verificar-se-á um aumento da pressão devido à formação de substâncias mais leves e com um volume específico superior. Mesmo quando existe uma degradação acentuada que é refletida numa queda de pressão do fluido em funcionamento, o resultado final da pressão a frio tende a ser superior ao do fluido virgem.

Relativamente à cromatografia gasosa, este processo é muitas vezes utilizado como meio de verificação da ocorrência de degradação térmica no fluido de trabalho comprovando os métodos anteriores. Este processo confere uma informação quantitativa sobre as novas espécies químicas formadas e, com isso, comprova toda a teoria descrita

sobre as consequências físicas da ocorrência do fenômeno de degradação térmica do fluido de trabalho.

Quanto à pesquisa bibliográfica realizada, surgiram dois artigos extremamente relevantes. O primeiro artigo, da autoria de Angelino & Invernizzi (2003), dá conta de uma investigação experimental sobre a estabilidade térmica de cinco refrigerantes hidrofluorcarbonetos (HFC-23, HFC-143^a, HFC-227ea, HFC-236fa e HFC-245fa) de zero ODP (Ozone Depletion Potencial) para determinar as respectivas temperaturas máximas de operação e limiares de degradação térmica. Esta investigação utilizou as 3 metodologias experimentais descritas. A duração de cada ensaio individual foi estabelecida entre as 40 e 100 horas. Os fluidos exibiram uma estabilidade térmica variável até às seguintes temperaturas, sem sinais de início de degradação: 425 °C para HFC-227ea, 400 °C para HFC-23 e HFC-236fa, 350 °C para HFC-143 °C e 300 °C para HFC-245fa. A maioria dos fluidos exibiu um período de indução antes do processo de degradação, onde o fluido permanece estável, o qual teve durações entre 5 a 50 horas.

O segundo artigo, da autoria de (Preißinger & Brüggemann, 2016), descreve um estudo acerca da estabilidade térmica do Hexametildisiloxano num ciclo de Rankine com temperaturas elevadas . De acordo com os autores, para um funcionamento seguro deste fluido de trabalho não se deverá ultrapassar os 240 °C. Nesta investigação, analisou-se a degradação térmica do Hexametildisiloxano através de um tubo aquecido eletricamente. A potência do fio enrolado em torno do tubo foi de 850 W com um comprimento de 5 m, o que permitiu um aquecimento contínuo e uniforme até à temperatura de 450 °C. Analogamente à investigação anterior, esta também utilizou os 3 métodos anteriormente descritos. Cada ensaio individual teve uma duração de 72 horas e sendo as temperaturas variadas entre 240 °C e 420 °C. Durante o funcionamento do sistema, a variação de pressão com temperatura e volume constantes, não são significativas. Contrariamente, a comparação das pressões a frio, antes e após o funcionamento de 72 horas permitiu observar um aumento de pressão, atribuível à formação de moléculas com menor densidade (maior volume específico) sendo depois comprovado com uma cromatografia realizada. Como resultado foi concluído que o

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

Hexametildisiloxano é estável, desde que não exceda a temperatura de 300 ° C.

Ambos os artigos obtiveram resultados fiáveis, utilizando a mesma metodologia experimental para a avaliação da degradação térmica, o que parece ser indicativo de uma grande robustez ao processo. Apesar disso, ambos os artigos apresentam fontes de calor controladas e limitadas pela temperatura. Visto isso, nenhum destes se aproxima da situação real de um sistema ORC com vaporização direta onde o fluido de trabalho é diretamente exposto aos gases quentes de combustão, com temperaturas próximas às temperaturas adiabáticas de chama potenciando o risco de ocorrência de degradação térmica. Este princípio foi escolhido como base para construir a metodologia de análise utilizada na investigação e desenvolvimento deste tema.

1.3. Objetivos

Esta dissertação surge da necessidade de caracterizar uma instalação experimental baseada no ciclo orgânico de Rankine de micro escala quanto à degradação térmica do fluido de trabalho. Esta caracterização é imprescindível uma vez que foi desenvolvido um evaporador capaz de realizar a vaporização direta do fluido de trabalho.

Para caracterizar este fenómeno, pretende-se realizar vários ensaios térmicos de longa duração na instalação. Como resultado final deste trabalho, pretende-se verificar se as condições críticas de funcionamento da máquina não induzem o fenómeno de degradação térmica ao fluido de trabalho.

1.4. Estrutura da dissertação

A estrutura desta dissertação compõem-se por cinco capítulos. O primeiro capítulo diz respeito à introdução onde é feito um breve enquadramento acerca de ciclos orgânicos de Rankine, estado da arte e objetivos.

O segundo capítulo, representa uma descrição da instalação laboratorial onde decorreu toda a componente prática, assim como dos componentes envolventes no sistema. Posteriormente é descrito o método experimental utilizado para atingir os objetivos pretendidos.

Seguidamente vem o terceiro capítulo, no qual consiste, a apresentação e tratamento dos dados recolhidos. O quarto capítulo consiste na análise dos resultados obtidos.

Por fim, o quinto capítulo diz respeito à conclusão obtida da anterior análise.

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

2 Instalação e metodologia experimental

2.1. Circuito e componentes

2.1.1. Componentes principais e fluido de trabalho

Para uma melhor compreensão do método experimental adotado na análise de degradação térmica é importante conhecer os elementos do ciclo de Rankine, as suas características e condições de funcionamento.

A instalação laboratorial usada pode ser descrita como um protótipo laboratorial desenvolvido pela UC no âmbito de um projeto de investigação e desenvolvimento tecnológico, ilustrado na figura 2.1. A instalação já foi caracterizada e as suas condições de funcionamento já se encontram definidas, tendo como T_{max} de funcionamento 150 °C.

De acordo com a figura 2.2, a instalação laboratorial, é constituída por 4 elementos principais: bomba (P1 ou pump), evaporador (B ou boiler), turbina (T ou turbine) e condensador (CHE ou compact heat exchanger), sendo que entre a posição 4 e a posição 1 está a bomba, entre as posições 1 e 2 está o evaporador, entre as posições 2 e 3 está a turbina e, por fim, entre as posições 3 e 4 está o condensador. As posições representam as localizações dos sensores 1, 2, 3 e 4 respetivamente.

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

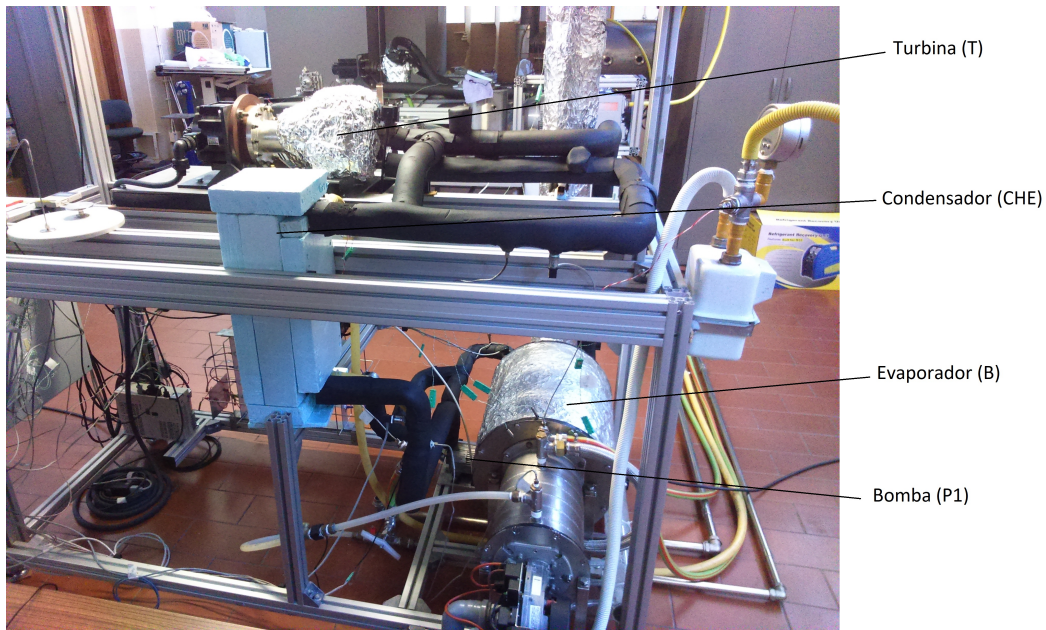


Figura 2.1: Protótipo laboratorial de um ORC para aplicações de micro escala com identificação dos 4 componentes principais.

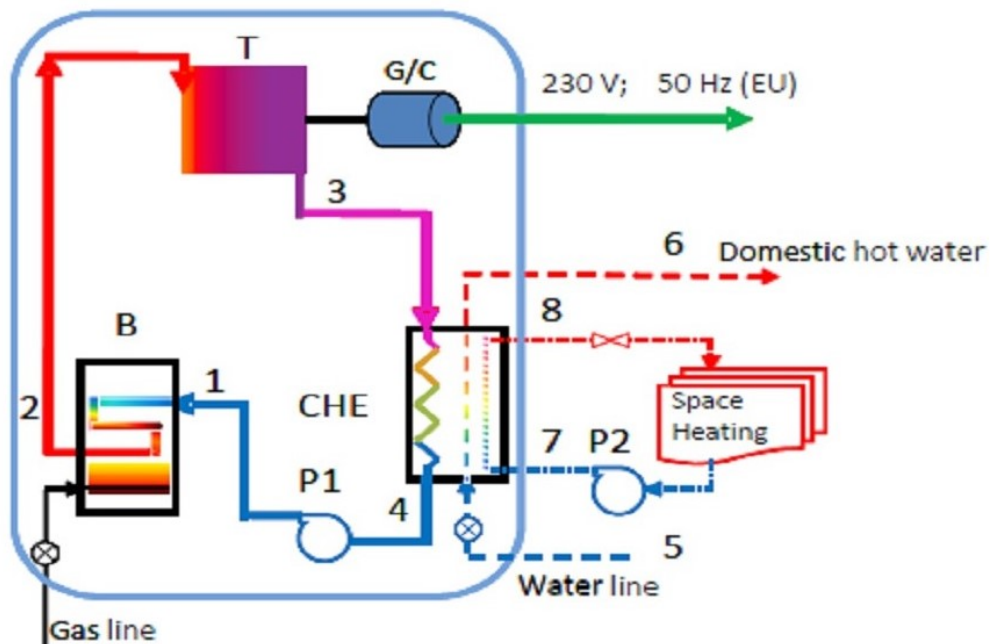


Figura 2.2: Esquema do ciclo orgânico de Rankine equivalente à instalação laboratorial retirado do programa *EES*.

Bomba

Na instalação temos uma unidade de bomba-motor integrada, possui uma combinação de, tamanho compacto, desempenho superior, baixo consumo de energia e operação silenciosa, para proporcionar uma grande versatilidade em um *design* refinado e de alta tecnologia. Este componente possui um variador de frequência que permite alterar a sua velocidade de rotação dentro da sua gama de funcionamento.

A descrição deste componente assim como as suas características e limitações de funcionamento, encontram-se disponíveis no Anexo A.

Evaporador

Como função principal, o evaporador terá de ser capaz de aquecer, vaporizar e sobreaquecer o fluido de trabalho em condições de segurança. Este componente foi alvo de um desenvolvimento próprio e apresenta-se ilustrado esquematicamente, vista frontal em corte, na figura 2.3. Basicamente, o evaporador utilizado consiste num acoplamento entre um queimador a gás natural, de pré mistura, e um permutador de calor helicoidal de duas passagens. Neste sistema, os gases de combustão circulam em contra-corrente relativamente ao fluido de trabalho que circula no interior do tubo do permutador de calor. Neste desenho, o fluido de trabalho encontra-se sempre diretamente exposto aos gases quentes de combustão, aumentando o risco de degradação térmica. Este desenho específico possuiu uma câmara de refrigeração, a água, que envolve a cabeça do queimador. O objetivo desta câmara é o de garantir uma envolvente fria à cabeça do queimador, evitando assim o seu sobreaquecimento. Esta câmara irá arrefecer os gases de combustão numa gama entre os 400 °C e os 600 °C relativamente à temperatura de chama adiabática. Esta consequência funcionará de forma positiva quanto à possibilidade de degradação do fluido de trabalho.

Relativamente à capacidade do queimador a gás, a sua ficha técnica encontra-se no Anexo B.

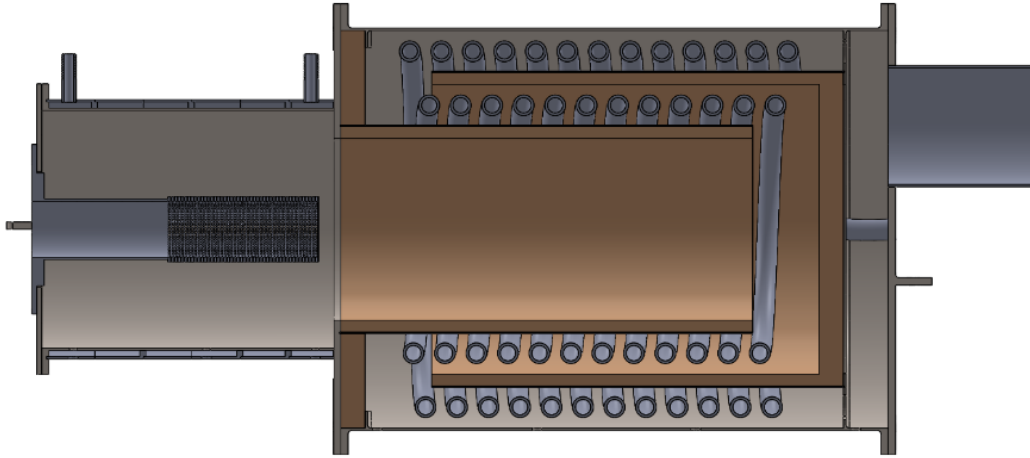


Figura 2.3: Representação esquemática do evaporador em vista frontal em corte. Figura retirada da ficha técnica respectiva.

Turbina

Para realizar a expansão do fluido de trabalho, foi utilizado um expansor (turbina) do tipo *scroll*. Este tipo de sistemas têm sido bastante estudados, e até mesmo desenvolvidos, para aplicações de sistemas de micro-cogeração (Song *et al.* , 2015). De forma a gerar energia elétrica, a turbina encontra-se acoplada a um servo-motor que, por sua vez, se encontra ligado a um conjunto de resistências que irá dissipar a energia elétrica produzida. As características técnicas e limitações deste componente encontram-se descritas no Anexo D.

Para a realização dos ensaios necessários à prossecução dos objetivos estabelecidos para esta dissertação, não é necessária a realização da etapa de expansão do fluido de trabalho da instalação, pelo que manteve-se a turbina sempre desligada. De qualquer modo, é relevante referir as suas características e limites de operação para garantir que não são ultrapassados durante o funcionamento do sistema.

Condensador

Consiste num permutador de calor de placas caracterizado pelo seu reduzido tamanho e pela sua alta eficiência de permuta. Este elemento representa uma tecnologia madura e muito utilizada neste tipo de sistemas. Mais informações acerca deste componente estão disponíveis no Anexo C.

Fluido

Para o funcionamento deste sistema, foi utilizado o fluido de trabalho HFC-245fa, também denominado R-245fa, representa um hidrofluorcarboneto líquido, cuja fórmula química é $C_3H_3F_5$. É um substituto para o HCFC-141b e outros agentes de expansão de fluorcarbonetos e não fluoretos. Este fluido orgânico não apresenta potencial de degradação da camada do ozono (ODP). Entre as características que possui, é de salientar apenas o seu baixo ponto de ebulição, cerca de 15,3 °C à pressão de 1,01 bar, o que o torna muito apropriado para aplicações com temperaturas de operação relativamente baixas. (Angelino & Invernizzi, 2003).

2.1.2. Instrumentação utilizada

Para a recolha de dados foi necessária a leitura de pressão e temperatura nos quatro pontos referidos anteriormente.

Relativamente à medição de temperatura nos respetivos pontos, foram utilizados termopares de contacto do tipo K que medem a temperatura da parede exterior da tubagem (isolada). Como o circuito de potência foi construído com condutas de cobre, caracterizado pela sua alta condutibilidade térmica, uma vez que estas estão isoladas, é assumido que essa temperatura corresponde à temperatura média do fluido no respetivo ponto.

Este termopar do tipo K suporta temperaturas até aos 1100 °C, embora o seu isolamento limita a sua utilização até aos 260 °C. A descrição respetiva encontra-se no Anexo E.

Quanto aos sensores de pressão, a sua seleção foi específica quanto ao ponto de leitura devido às diferentes condições de funcionamento. A descrição individual de cada sensor será apresentado na tabela 2.1, sendo as respetivas fichas técnicas apresentadas no anexo E.

2.1.3. Programas utilizados na aquisição e tratamento de dados

Para a realização dos ensaios experimentais desta dissertação, foram utilizados alguns programas informáticos de aquisição e tratamento de dados.

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

Tabela 2.1: Características dos sensores.

Local	Tecnologia	Leitura	Gama [bar]	Precisão	Limitações [°C]
1	Diafragma	Relativa	0 a 25	0,25% FS (6,25 kPa)	120
2	Diafragma	Relativa	0 a 20,7	0,25% FS (5,2 kPa)	150
3	Diafragma	Relativa	0 a 10	0,25% FS (2,5 kPa)	120
4	Diafragma	Absoluta	-1 a 9	0,25% FS (2,5 kPa)	120

A leitura de todos os valores necessários foi feita através no programa *Labview*. Foi utilizado este programa, também, como plataforma de controlo e manipulação das variáveis da instalação laboratorial. O seu interface pode ser visualizado nas figuras 2.4 e 2.5.

Foi também necessário utilizar o programa, *EES* ou *Engineering Equation Solver*, para obter valores da pressão em função da temperatura para o fluido de trabalho R-254fa, provenientes da base de dados da termodinâmica, como representado na figura 2.6.

Para o tratamento de dados, construção de tabelas, gráficos e análise dos mesmos, foi utilizado o programa *Excel*.

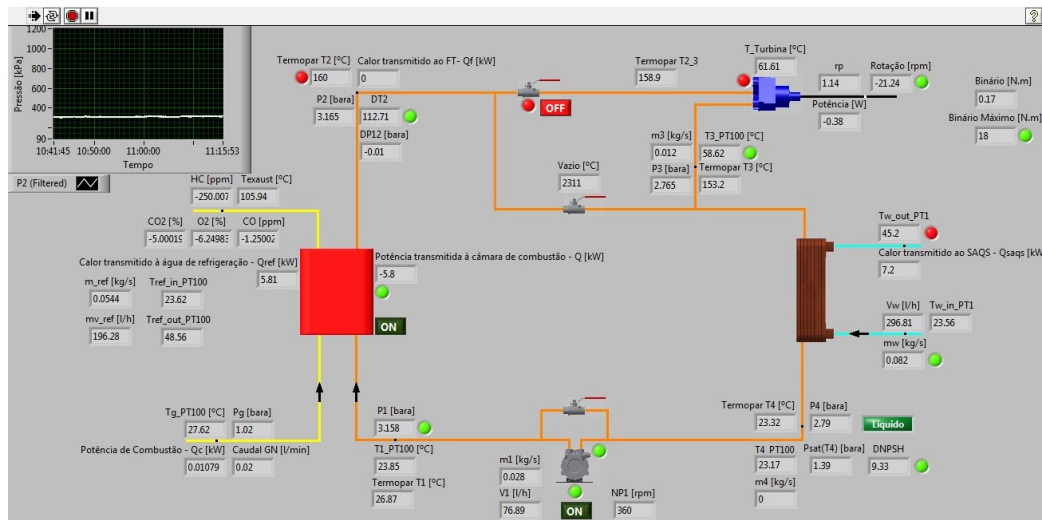


Figura 2.4: Esquema do circuito laboratorial no programa *Labview*.

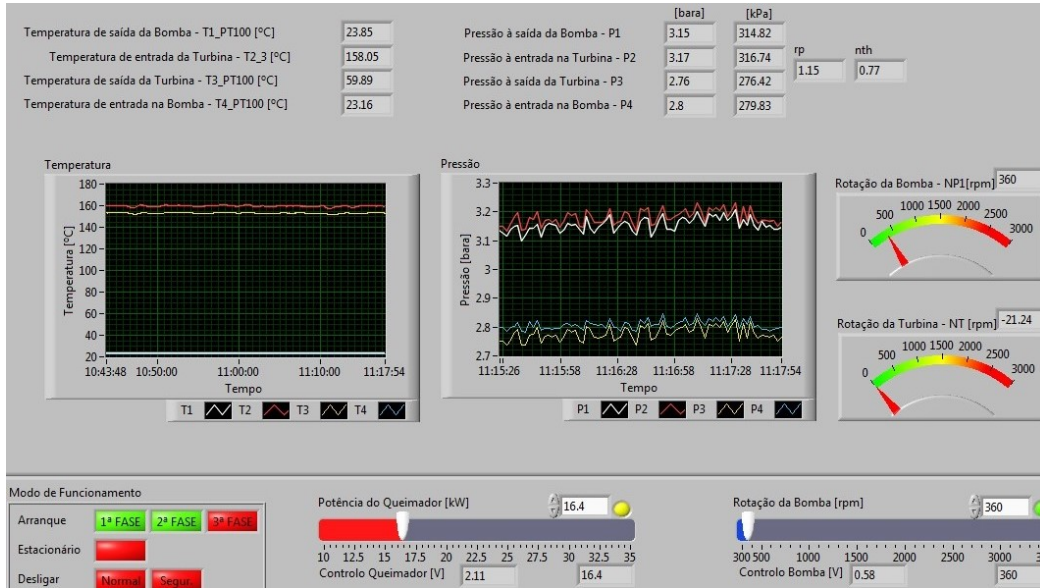


Figura 2.5: Gráficos do programa para supervisionar as variáveis do sistema.

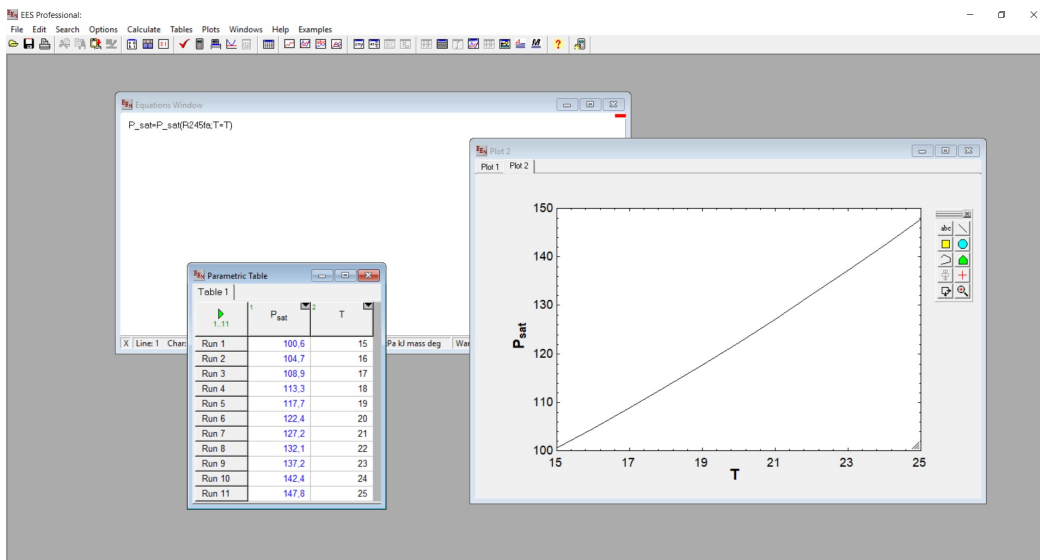


Figura 2.6: Programa EES utilizado para calcular pressão de saturação em função da temperatura do fluido R-245fa e respetivo gráfico da curva de pressão de saturação.

2.2. Metodologia experimental

Como referenciado anteriormente, a pirólise, ou degradação térmica, é um fenômeno de decomposição química que ocorre a elevadas temperaturas. Associado a isso existe uma quebra das ligações moleculares do fluido de trabalho, com formação de substâncias mais leves, com volume específico maior, de onde resulta um aumento de pressão, com temperatura constante. Caso a degradação seja muito agressiva, resultante de temperaturas de operação muito superiores relativamente à respetiva temperatura de início de degradação térmica, poderão formar-se compostos mais pesados, com volume específico menor, resultando numa diminuição de pressão em funcionamento. Neste último caso, ocorre a formação partículas sólidas/depósitos. Apesar disso, no balanço final da pressão com o fluido de trabalho a frio, geralmente verifica-se sempre um aumento de pressão em relação ao fluido virgem, não degradado termicamente.

Para averiguar experimentalmente a existência de degradação térmica do fluido de trabalho R-245fa no sistema experimental descrito, foi utilizado um método prático de análise de dados baseado nos artigos científicos referidos anteriormente. Sucintamente, a metodologia definida consiste na análise do comportamento da pressão de saturação com o sistema em funcionamento, na análise das curvas de pressão a frio e realizando uma posterior verificação através de um cromatografia gasosa. Esta última verificação não será realizada no decorrer deste trabalho de investigação.

Como referido anteriormente, o sistema laboratorial utilizado tem 150 °C como limitação máxima da temperatura. Visto isso, fixou-se a temperatura de funcionamento do sistema em 160 °C para a verificação da ocorrência do fenómeno de pirólise no fluido de trabalho, traduzindo assim 10 °C de segurança relativamente à condição limite, cujo foi apenas ultrapassado por este valor para não danificar nenhum componente e sensor utilizado na instalação laboratorial.

Apesar das temperaturas não serem muito elevadas para a ocorrência deste fenómeno, conforme descrito na literatura (Angelino & Invernizzi, 2003), o sistema utilizado exhibe um permutador de calor evaporador que está exposto às altas temperaturas dos gases de combustão configurando aquilo que se convencionou chamar de

sistema de vaporização direta. Apesar do desenho específico deste evaporador, que possui uma câmara de refrigeração, estima-se que a temperatura dos gases de combustão que estarão em contacto com os tubos do permutador que contêm o fluido de trabalho, rondará sempre os 1000 °C. Esta temperatura poderá dar origem à formação de pontos quentes no tubo onde circula o fluido de trabalho contribuindo para a sua degradação térmica.

Outro aspeto a salientar é o facto de nesta investigação se ter trabalhado com condições reais de funcionamento, ou seja, todas as medições efetuadas, e aqui apresentadas, estiveram sujeitas às variações da temperatura ambiente, oscilações no caudal água (água da câmara de refrigeração e água do condensador) e às variações da composição química do gás natural.

Por este facto, condições reais de funcionamento e exposição aos gases quentes de combustão, este trabalho de investigação diferencia-se de qualquer outro encontrado na literatura pois, todos esses, trabalharam com condições estritamente controladas. Por exemplo, Preißinger & Brüggemann (2016) utiliza um tubo eletricamente aquecido onde, em nenhum caso, é ultrapassada a temperatura de 400 °C. Assim sendo, como possuímos variáveis externas não controladas (caudais de água, composição química do gás natural e temperatura ambiente), será necessário, por vezes, alterar as condições de funcionamento do sistema, nomeadamente a potência do queimador e a velocidade de rotação da bomba, de modo a manter a temperatura próximo do valor pretendido (160 °C).

Uma vez que a instalação laboratorial possuía sensores de pressão nas 4 posições do sistema, decidiu-se aproveitar estes e efetuar a leitura em todos, apesar de não ser estritamente necessário. Considerando a metodologia utilizada, apenas a medição em um ponto do sistema seria suficiente se houvesse garantia do seu bom funcionamento durante todo o processo. Assim, a opção tomada é justificada pois garante segurança, em caso de avaria ou mau funcionamento, e fiabilidade nos resultados obtidos.

Posto isto, para ser possível comparar os valores de pressão, para determinada temperatura, foi necessária a construção das respetivas curvas experimentais antes e após os ensaios térmicos, sendo estas designadas, ao longo deste trabalho de investigação,

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

como curvas de pressão dos pontos de referência inicial e final, respetivamente.

Estas curvas de pressão consistem, basicamente, em medições de temperatura e pressão do fluido de trabalho ao longo do tempo. Por opção, os valores foram registados de dois em dois segundos, para facilitar o tratamento de dados.

Para melhor perceber o comportamento dos valores de pressão de saturação com a temperatura, foi construída uma curva teórica, retirada do programa *EES*, para este fluido de trabalho concreto, apresentada na figura 2.7. Através da análise da respetiva figura, verificou-se que a pressão de saturação varia de uma forma praticamente linear com a temperatura e, visto isso, esta foi a aproximação preferida para o par de valores reais pressão-temperatura.

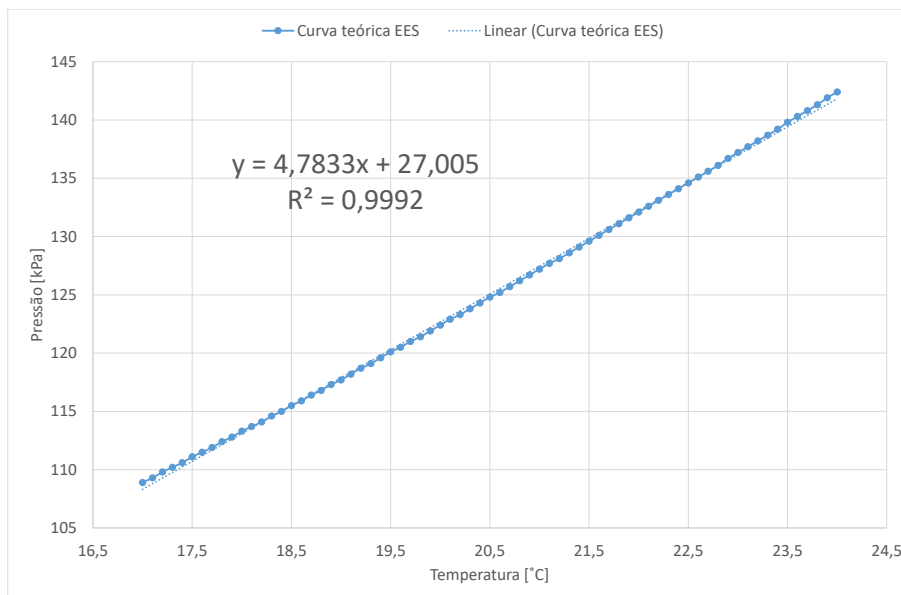


Figura 2.7: Curva de pressão de saturação do fluido de trabalho R-245fa.

Como não existe capacidade de controlar a temperatura do sistema quando este se encontra desligado e que, por isso, a sua temperatura é determinada pela temperatura ambiente do laboratório que varia ao longo do dia e de dia para dia, são necessárias muitas horas de registos de valores. Quanto mais horas investidas nesta etapa, maior é a probabilidade de se alargar a gama de temperatura e consequentemente, obter

mais valores, respetivos, de pressão.

Para a construção das duas curvas de pressão dos pontos de referência (inicial e final), foram então estipuladas 150 horas de ensaios experimentais a frio. De forma a facilitar o tratamento de dados, as 150 horas foram divididas por 25 ensaios de 6 horas cada. Este número excessivo de horas de ensaios prende-se com a necessidade de uniformizar a curva de pressão e diluir as oscilações dos sensores utilizados. Para todos os valores individuais de temperatura, será necessário verificar que os respetivos valores de pressão se encontram dentro do erro do respetivo sensor.

Relativamente ao registo dos valores de pressão com o sistema em funcionamento, foi estipulado um mínimo de 80 horas de ensaios experimentais. Este valor foi selecionado de forma a manter-se coerente com o apresentado na literatura. Uma vez que não havia capacidade para realizar o ensaio de forma contínua, este foi repartido por ensaios 8 horas diárias, aproximadamente.

Com o decorrer dos ensaios, pretende-se também realizar uma verificação intermédia da degradação térmica do fluido de trabalho. Esta verificação será feita quando o sistema atingir, aproximadamente, 40 horas de ensaios experimentais.

Para esta verificação e para a análise das curvas de pressão do ponto de referência final será necessário avaliar o arrefecimento do sistema para garantir que este não afeta o valor da pressão a frio. Visto isso foi monitorizado e registado a evolução do arrefecimento de sistema, sendo este apresentado na figura 2.8.

Analisando a figura 2.8, observa-se que o tempo de arrefecimento, até a temperatura estabilizar com o meio ambiente, no caso do sensor 2 (localizado na saída do evaporador), tem uma duração, aproximadamente, de 5 horas. Assim sendo, mantendo um grau de segurança, apenas se começarão a registar valores de ensaios a frio, 12 horas após o funcionamento do sistema.

Depois de completados todos passos referidos, prosseguiu-se com a demonstração, análise e discussão dos resultados obtidos.

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

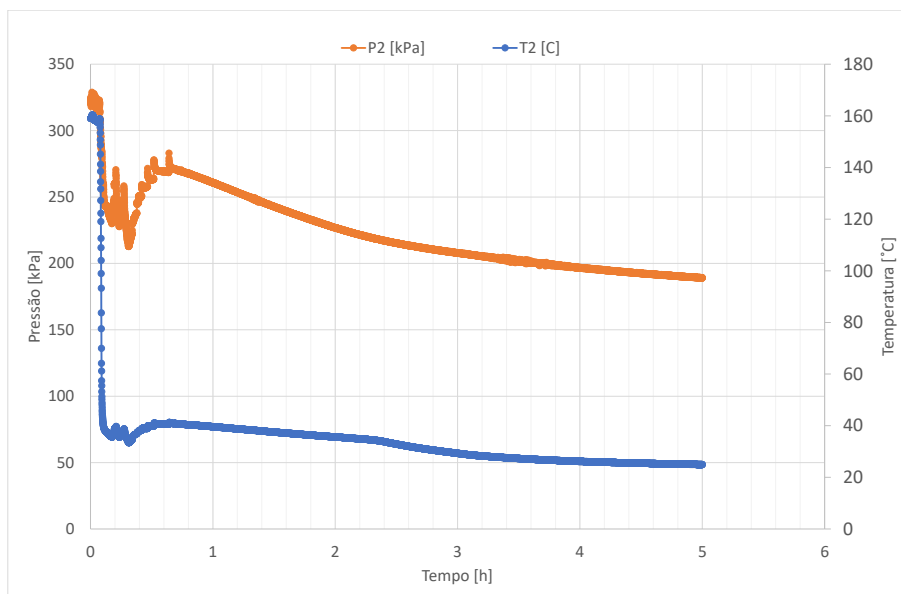


Figura 2.8: Curva de arrefecimento do sistema após funcionamento à temperatura máxima de operação.

3 Tratamento de dados

3.1. Ponto de referência inicial (fluido virgem)

Uma vez transferidos os ficheiros criados pelo *Labview* para *Excel*, os dados foram organizados e agrupados em intervalos de 6 horas, de seguida obtiveram-se os gráficos da variação da temperatura e pressão em função do tempo e da variação da pressão em função da temperatura para cada sensor e para cada intervalo de 6 horas. Posteriormente calculou-se, através das funções do *Excel*, a equação de regressão linear nos gráficos da variação de pressão em função da temperatura.

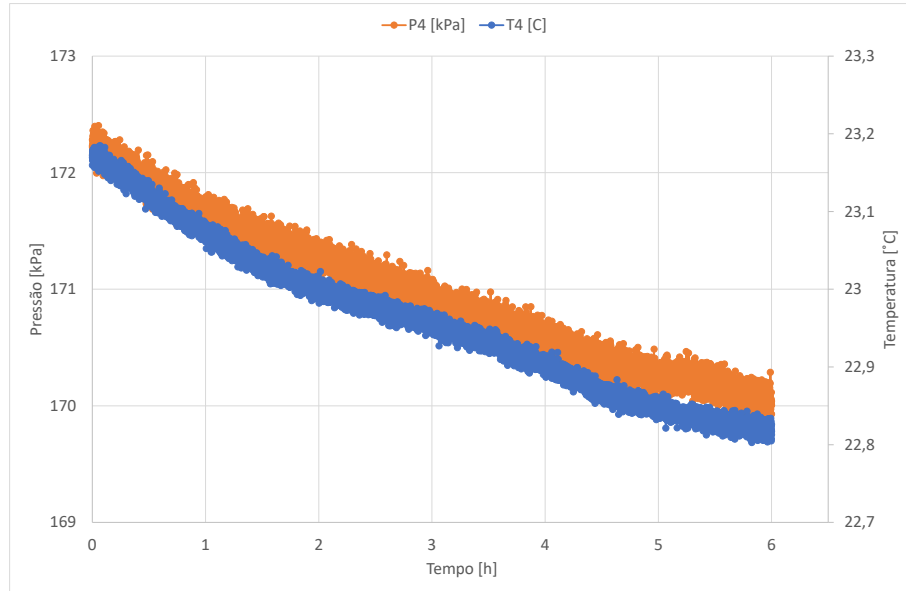


Figura 3.1: Exemplo da variação da pressão e temperatura em função do tempo em T_4 e P_4 .

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

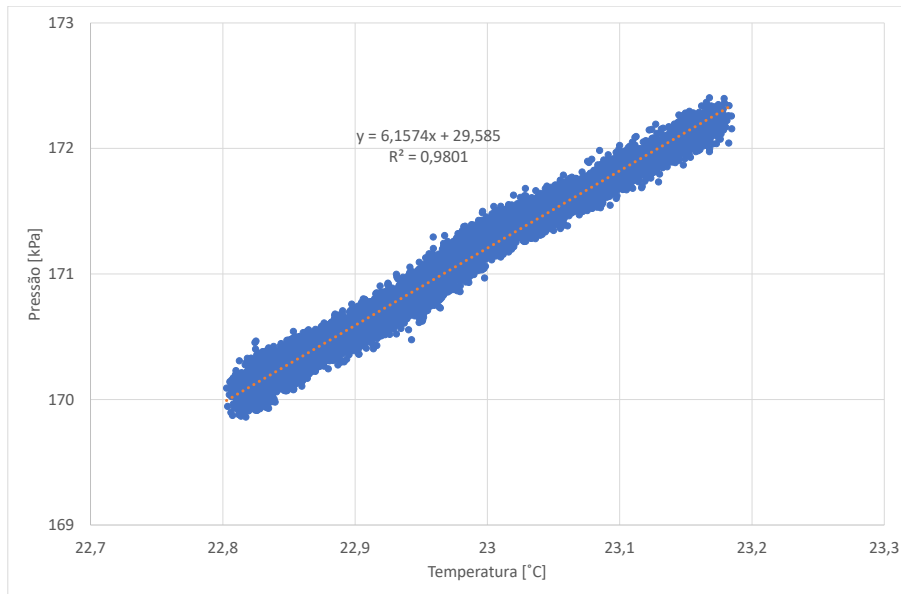


Figura 3.2: Exemplo da variação da pressão em função da temperatura na posição 4 do sistema.

As figuras 3.1 e 3.2, assim como todos os registos obtidos para efetuar os pontos de referência encontram-se no Apêndice A.

Os gráficos, representados nas figuras 3.1 e 3.2, foram elaborados para os quatro pares de sensores, temperatura e pressão, nas suas respetivas posições, para diferentes gamas de temperaturas.

Como referido anteriormente, uma vez que se trabalhou com condições reais, foram registados vários valores e conseqüentemente realizados vários gráficos com o intuito de alcançar várias gamas de temperatura. No tratamento dos registos dos valores de pressões obtidos, observaram-se várias dispersões destes pelo que foi feita uma análise individual a cada um para verificar que, de facto, a linha de tendência correspondia com a evolução dos valores de pressão em função da temperatura.

Posteriormente foram compiladas todos os registos obtidos e, com isso, construiu-se uma tabela global. A respetiva tabela é apresentada na figura 3.3, onde na primeira coluna estão representadas todas as equações das regressões lineares retiradas dos

registos realizados, na segunda coluna os intervalos de variação da temperatura de cada respetivo registo e na primeira linha representa-se a variação total do range de temperatura com um passo de 0,1 °C.

		Temperatura [°C]							P r e s s ã o [k P a]
Eq. Linha de Tendência	Intervalo temperatura [°C]	22,1	22,2	22,3	22,4	22,5	22,6	22,7	
$y = 4,7944x + 57,994$	[22,2-22,6]	...	164,4	164,9	165,4	165,9	166,3	...	
$y = 6,1153x + 28,478$	[22,6-23]	...					166,7	...	
$y = 6,1153x + 28,478$	[22,2-22,8]	...	164,2	164,8	165,5	166,1	166,7	...	
$y = 6,7606x + 15,38$	[22,2-22,2]	...	165,5					...	
$y = 5,5672x + 40,49$	[22,2-22,8]	...	164,1	164,6	165,2	165,8	166,3	...	
$y = 3,6589x + 84,434$	[22,3-22,8]	...		166,0	166,4	166,8	167,1	...	
$y = 5,0093x + 54,091$	[21,9-22,3]	...	165,3	165,8				...	
$y = 6,3788x + 22,395$	[22,3-22,8]	...		164,6	165,3	165,9	166,6	...	
$y = 4,1734x + 72,936$	[22,2-22,7]	...	165,6	166,0	166,4	166,8	167,3	...	
Erro do sensor = 2,5 kPa	média	...	164,8	165,3	165,7	166,2	166,7	...	
	máximo	...	165,6	166,0	166,4	166,8	167,3	...	
	mínimo	...	164,1	164,6	165,2	165,8	166,3	...	
	diferença	...	1,5	1,4	1,2	1,1	0,9	...	

Figura 3.3: Exemplo da tabela $T_4 - P_4$, do ponto de referência inicial.

Para determinar o ponto de referência inicial, foi calculada a média da pressão para cada temperatura respetiva. Para cada valor de temperatura foi verificado se o valor de pressão se encontra dentro do erro intrínseco do respetivo sensor, como demonstrado na figura 3.3. Utilizando a média de cada valor de pressão para a determinada temperatura, foi possível construir a curva de pressão do ponto de referência inicial, apresentado, dando como exemplo a posição 4 do sistema, na figura 3.4. A tabela completa, que a figura 3.3 representa, encontra-se no Apêndice A, assim como as tabelas das restantes posições do sistema.

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

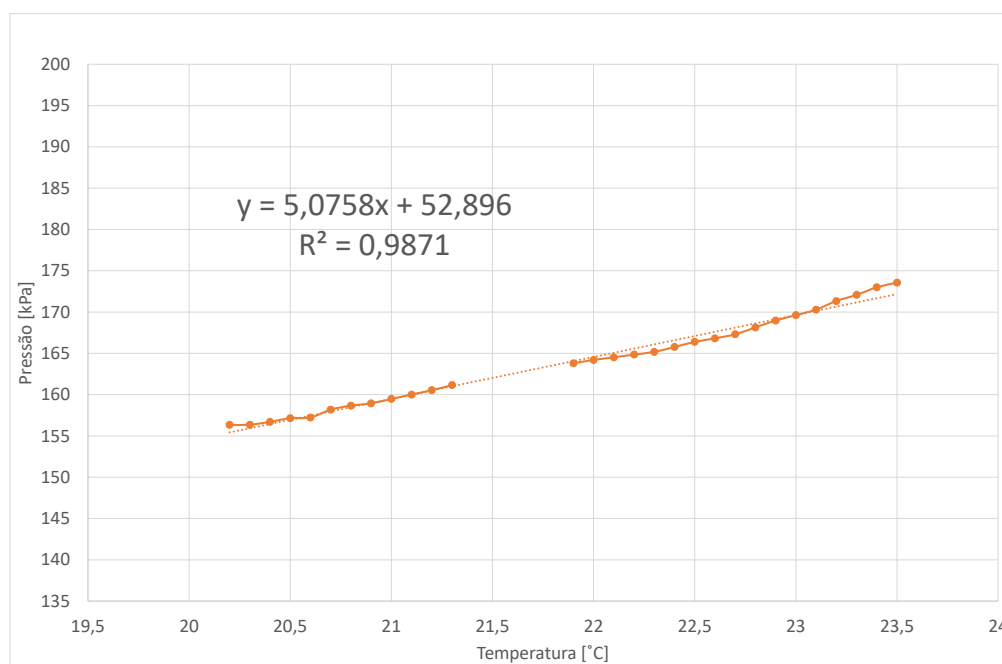


Figura 3.4: Curva de pressão do ponto de referência inicial da posição 4 do sistema laboratorial.

Por fim foram agrupadas as curvas de pressão das 4 posições diferentes dos respectivos pontos do sistema com a curva teórica obtida pelo programa *EES*, ilustradas na figura 3.5.

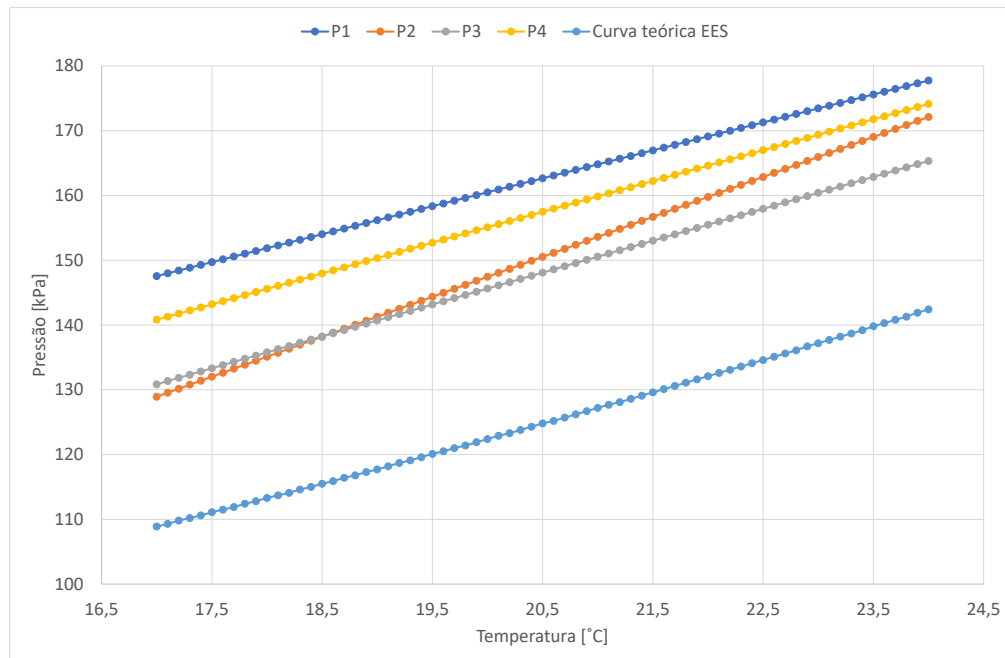


Figura 3.5: Curvas de pressão dos pontos de referência iniciais e curva de pressão teórica obtida no *EES*.

Como se observa na figura 3.5, as curvas de pressão obtidas para as 4 posições do sistema encontram-se numa gama de pressões superior à curva teórica obtida. Isto justifica-se com a existência de ar dentro das tubagens o que aparentemente reflete um mau procedimento de enchimento do sistema. Para além disso, analisando a figura 3.5, consegue-se denotar a influência da altura do sistema (coluna de fluido), com os 2 sensores que se encontram na zona inferior a possuir pressões superiores.

3.2. Ensaios térmicos

Os ensaios foram realizados por períodos de, aproximadamente, 8 horas até fazer o total estipulado. Na figura 3.6 representa-se um exemplo de um gráfico registado durante um ensaio térmico. Nesta mesma figura pode-se observar, 3 regiões distintas, a primeira representa o aquecimento do evaporador e conseqüente aquecimento do

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

fluido de trabalho até que este atinja e estabilize a uma temperatura de, aproximadamente 160 °C. A segunda região representa o ensaio térmico com a duração de 8 horas. Por fim a terceira região diz respeito ao arrefecimento do fluido de trabalho.

Como referido anteriormente, um dos objetivos desta etapa foi completar no mínimo 80 horas de funcionamento do sistema. A figura 3.7 representa uma compilação de todos os ensaios efetuados, onde se pode observar um total de 82 horas de funcionamento do sistema à temperatura máxima permitida pela instalação de 160 °C.

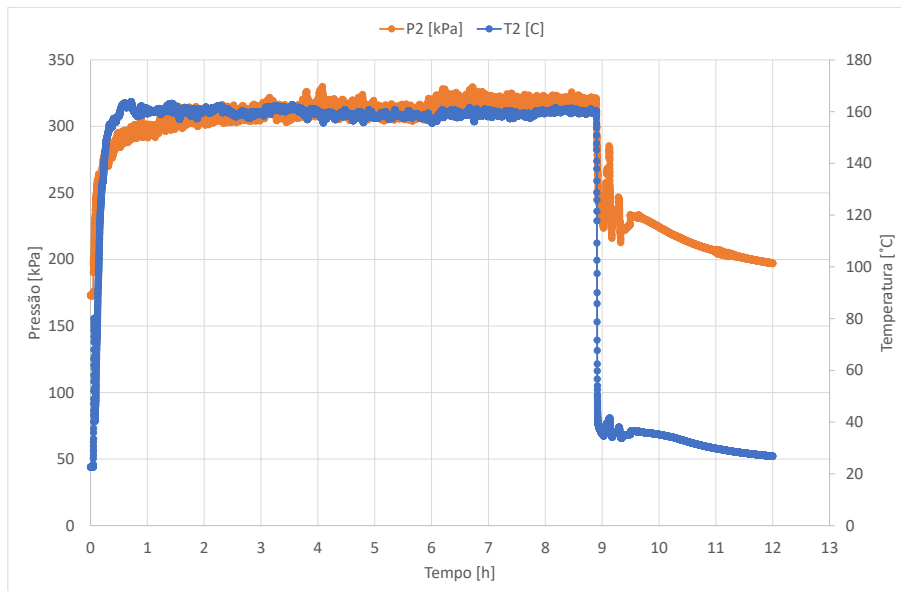


Figura 3.6: Exemplo da evolução da temperatura e pressão durante um ensaio térmico.

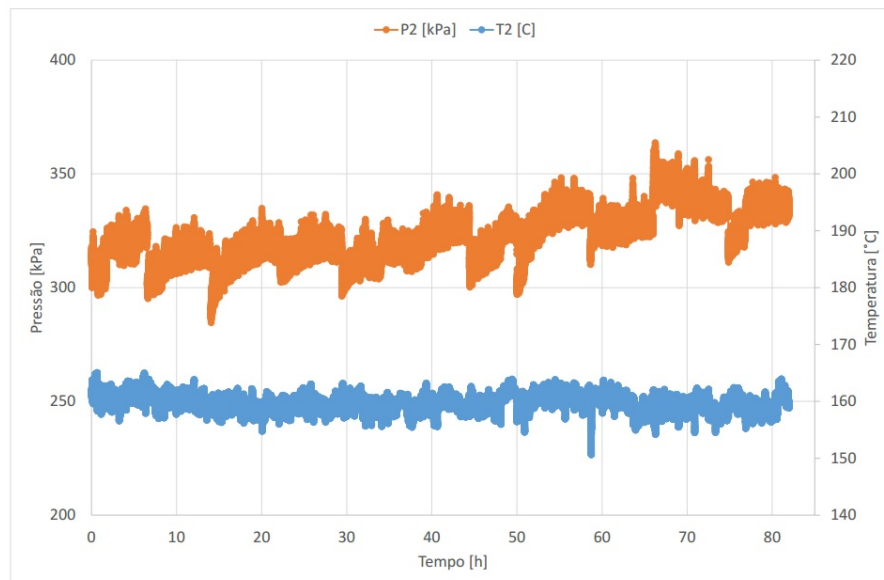


Figura 3.7: Compilação dos ensaios térmicos realizados.

3.3. Ponto de referência intermédio

Quando completadas 40 horas de ensaios térmicos, foi feito um ponto de referência intermédio para verificar o estado do fluido de trabalho. O procedimento para a elaboração deste ponto de referência foi igual ao descrito na realização do ponto de referência inicial.

Nesta etapa construiu-se uma curva de pressão com valores de temperatura e respectivas pressões a frio, ou seja, obtiveram-se os valores com a temperatura ambiente presente no laboratório, para os 4 pontos da instalação laboratorial.

Nas figuras 3.8 a 3.12, é apresentado o ficheiro de *Excel* criado para compilar as temperaturas e pressões obtidas e posteriormente a construção da respetiva curva de pressão para a posição 2 do sistema. O tempo de leitura para a criação deste ponto de referência foi de apenas 2 dias, pelo que não foi possível obter vários gráficos de temperatura-pressão. Pelo mesmo motivo, não se conseguiu obter uma gama de temperatura grande, pelo que a posterior análise deste ponto não será, significativa em relação ao ponto de referência final.

A tabela completa, que a figura 3.8 representa, encontra-se no Apêndice B.

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

Eq. Linha de Tendência	Intervalo temperatura [°C]	Temperatura [°C]							P r e s s ã o [k P a]
		22,6	22,7	22,8	22,9	23	23,1	23,2	
$y=6,2803x + 33,717$	[22,3-23,4]	...	176,3	176,9	177,5	178,2	178,8	...	
$y= 6,175x^2 - 277,95x + 3301,4$	[22,4-23]	...	173,9	174,2	174,6	175,1		...	
$y= 5,9822x + 37,486$	[23-23,3]	...				175,1	175,7	...	
$y = 4,9619x + 61,604$	[22,9-23,3]	...			175,2	175,7	176,2	...	
$y= 7,35x + 6,8534$	[22,6-22,9]	...	173,7	174,4	175,2			...	
$y= 3,8711x + 87,172$	[22,7-23,1]	...	175,0	175,4	175,8	176,2	176,6	...	
$y= 6,318x + 28,63$	[23,1-23,5]	...					174,6	...	
$y= 4,4887x + 71,914$	[22,9-23,5]	...			174,7	175,2	175,6	...	
$y= 5,723x + 43,699$	[22,5-22,9]	...	173,6	174,2	174,8			...	
Erro do sensor = 5,2 kPa	média	...	174,5	175,0	175,4	175,9	176,2	...	
	máximo	...	176,3	176,9	177,5	178,2	178,8	...	
	mínimo	...	173,6	174,2	174,6	175,1	174,6	...	
	diferença	...	2,7	2,8	3,0	3,1	4,2	...	

Figura 3.8: Exemplo da tabela $T_2 - P_2$, do ponto de referência intermédio.

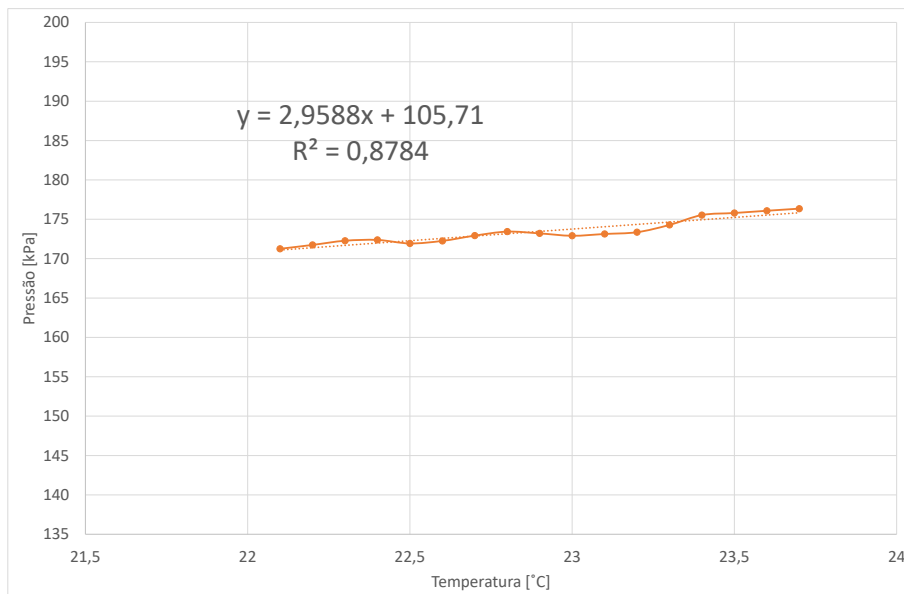


Figura 3.9: Curva de pressão do ponto de referência intermédio $T_1 - P_1$.

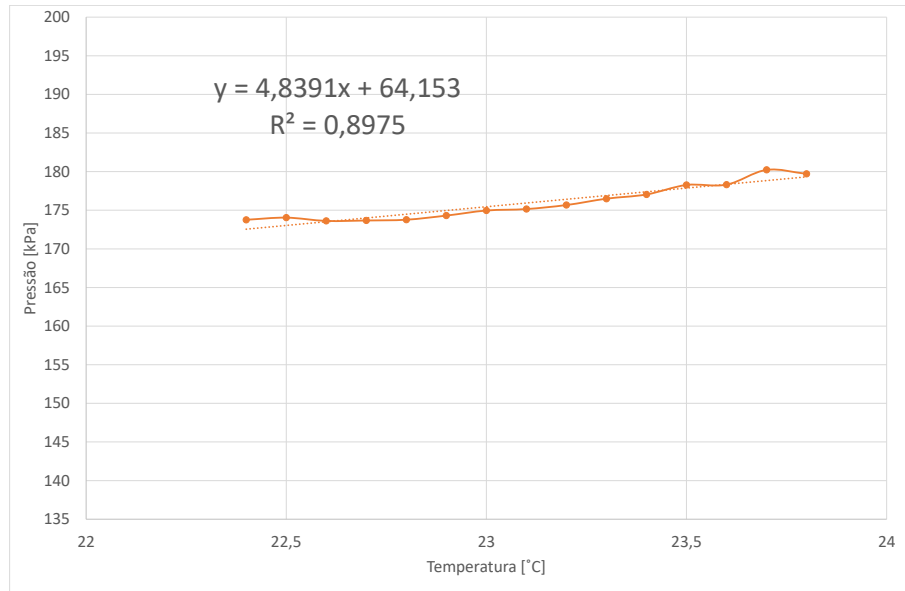


Figura 3.10: Curva de pressão do ponto de referência intermédio $T_2 - P_2$.

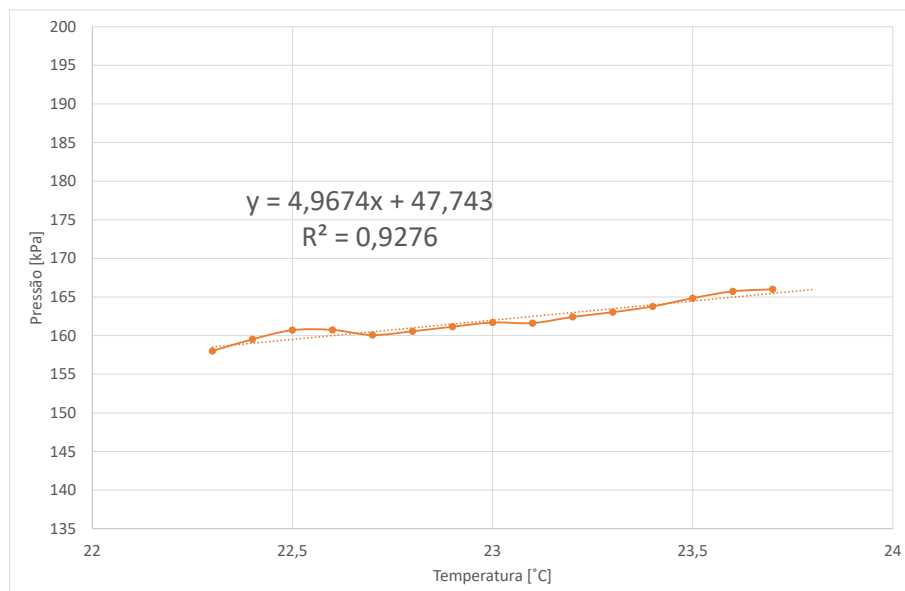


Figura 3.11: Curva de pressão do ponto de referência intermédio $T_3 - P_3$.

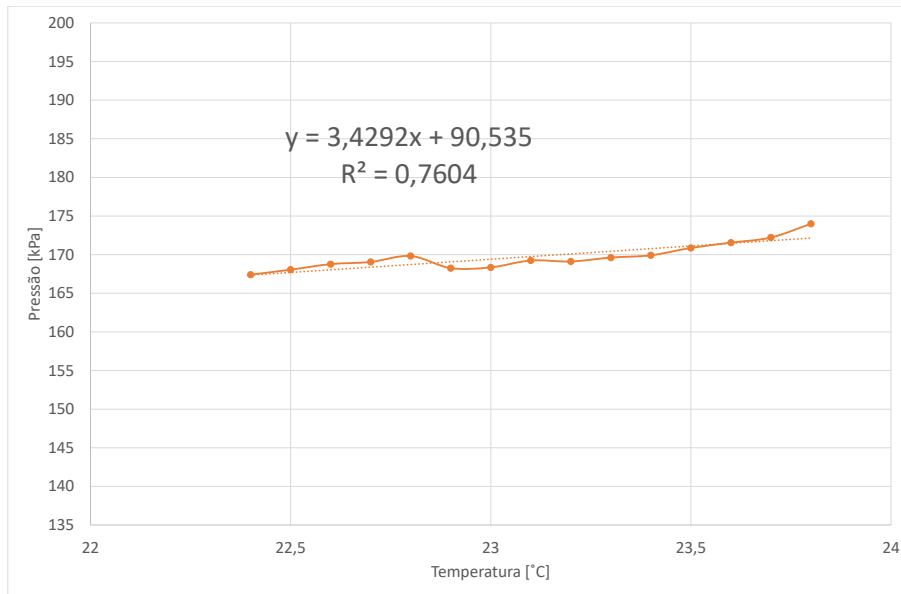


Figura 3.12: Curva de pressão do ponto de referência intermédio $T_4 - P_4$.

Devido aos poucos valores obtidos para concretização do ponto de referência intermédio e respetiva curva de pressão, as figuras 3.9 a 3.12, representativas dos gráficos das curvas de pressão para as 4 posições do sistema, demonstram uma gama curta de temperatura assim como variações mais acentuadas de pressão em função das temperaturas.

Isto resulta do facto de quanto mais valores de pressão obtidos, mais diluídos são os erros cometidos pelas leituras dos respetivos sensores, o que explica a dispersão de pressões observada nas referidas figuras.

3.4. Ponto de referência final

Uma vez completadas as 80 horas de ensaios laboratoriais, definidas na metodologia experimental, obtiveram-se as condições necessárias para dar início à última etapa do âmbito laboratorial.

Para completar este capítulo, seguiu-se a elaboração do ponto de referência final. Como esperado, o procedimento utilizado nesta etapa foi igual ao utilizado na conceção

dos dois pontos de referência anteriores.

Pretendeu-se posteriormente comparar os valores aqui obtidos, com o ponto de referência inicial com o intuito de alcançar os objetivos definidos, isto é, verificar se de facto a instalação laboratorial representante do ciclo de Rankine sofreu degradação térmica, durante o seu funcionamento.

A figura 3.13 representa parte do ficheiro *Excel* criado para a concretização deste ponto de referência, para a posição 2 do sistema. A tabela completa, que a figura 3.13 representa, encontra-se no Apêndice C.

Eq. Linha de Tendência	Intervalo temperatura [°C]	Temperatura [°C]							P r e s s ã o [k P a]
		22,1	22,2	22,3	22,4	22,5	22,6	22,7	
$y=4,26065x + 73,87$	[22,3-22,9]	...		168,9	169,3	169,7	170,2	...	
$y= 4,3894x + 68,813$	[22,3-23]	...		166,7	167,1	167,6	168,0	...	
$y= 4,6377x + 63,332$	[21,4-22,3]	...	166,3	166,8				...	
$y = 3,1679x + 94,207$	[21,4-22,2]	...	164,5					...	
$y= 5,7253x + 37,465$	[22,3-22,9]	...		165,1	165,7	166,3	166,9	...	
$y= 3,9885x + 77,411$	[22,3-22,9]	...		166,4	166,8	167,2	167,6	...	
$y= 5,0191x + 54,396$	[21,7-22,4]	...	165,8	166,3	166,8			...	
$y= 3,4589x2 - 149,62x + 1781,3$	[21,7-22,6]	...	164,4	164,9	165,3	165,9	166,6	...	
$y= 6,2043x + 26,432$	[22,6-23,3]	...					166,6	...	
Erro do sensor = 5,2 kPa	média	...	165,3	166,4	166,8	167,3	167,6	...	
	máximo	...	166,3	168,9	169,3	169,7	170,2	...	
	mínimo	...	164,4	164,9	165,3	165,9	166,6	...	
	diferença	...	1,9	4,0	4,0	3,8	3,6	...	

Figura 3.13: Exemplo da tabela $T_2 - P_2$, do ponto de referência final.

Nas figuras 3.14 a 3.17, estão representados as curva de pressão obtidas das 4 posições do sistema depois de concretizadas as respetivas tabelas, as quais se encontram no Apêndice C.

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

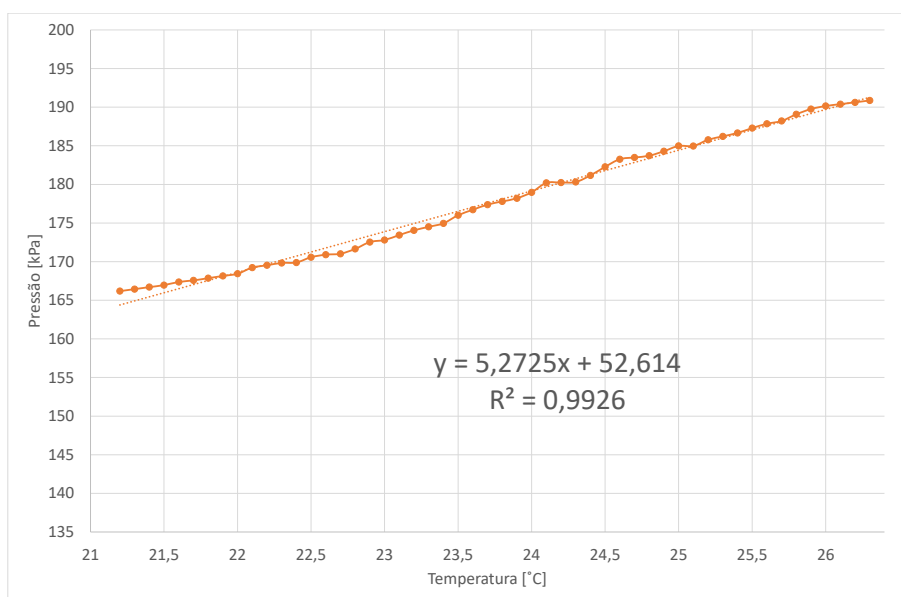


Figura 3.14: Curva de pressão do ponto de referência final $T_1 - P_1$.

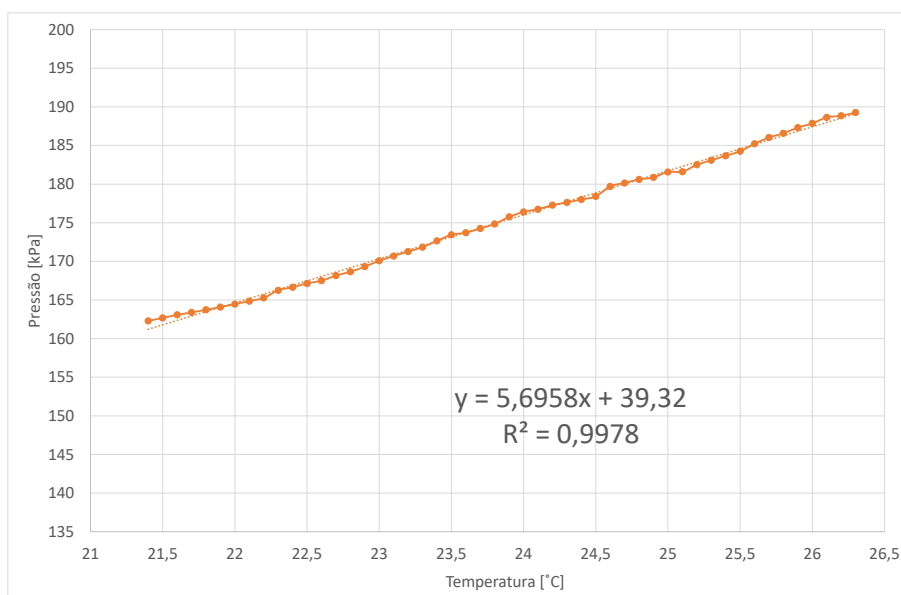


Figura 3.15: Curva de pressão do ponto de referência final $T_2 - P_2$.

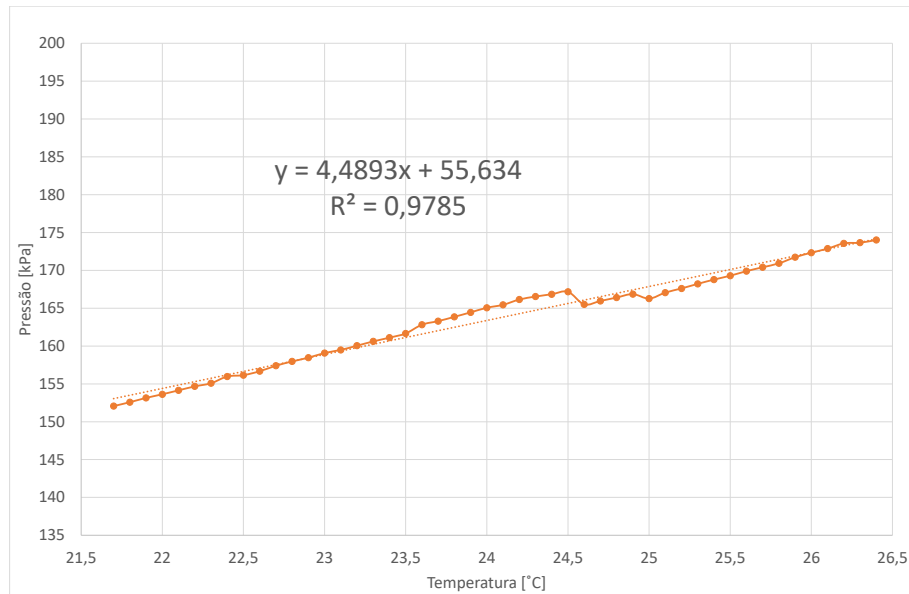


Figura 3.16: Curva de pressão do ponto de referência final $T_3 - P_3$.

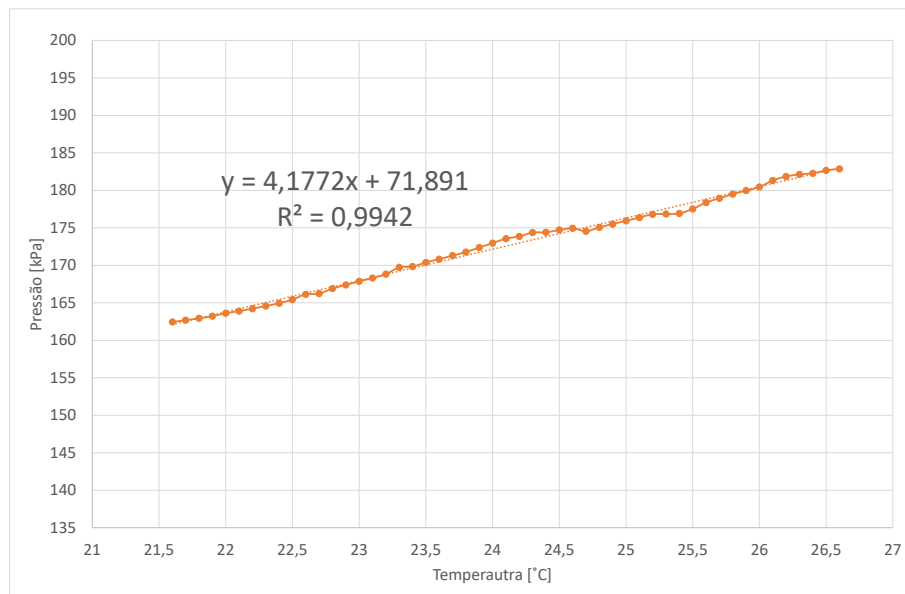


Figura 3.17: Curva de pressão do ponto de referência final $T_4 - P_4$.

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

4 Resultados

Com a aquisição e tratamento dos dados, obtiveram-se as condições necessárias para efetuar as comparações pretendidas das curvas de pressão e proceder à análise com o objetivo de avaliar se ocorreu o fenómeno de degradação térmica no fluido de trabalho no funcionamento do sistema.

4.1. Ponto de referência intermédio

De seguida, nas figuras 4.1 a 4.4, apresentam-se as comparações das curvas de pressão do ponto de referência inicial e do ponto de referência intermédio, e respetivas descrições assim como breves análises realizadas a cada comparação.

Pode-se observar na figura 4.1 que ocorreram algumas alterações nas pressões referentes à curva de pressão do ponto intermédio. Estas alterações detetadas foram tanto superiores como inferiores às pressões obtidas no ponto de referência inicial.

O erro de leitura associado a este sensor, como descrito na tabela 2.1, é de 6,25 *kPa*. Observando a figura, todos os desvios da curva de pressão do ponto de referência intermédio encontram-se dentro do erro do respetivo sensor.

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

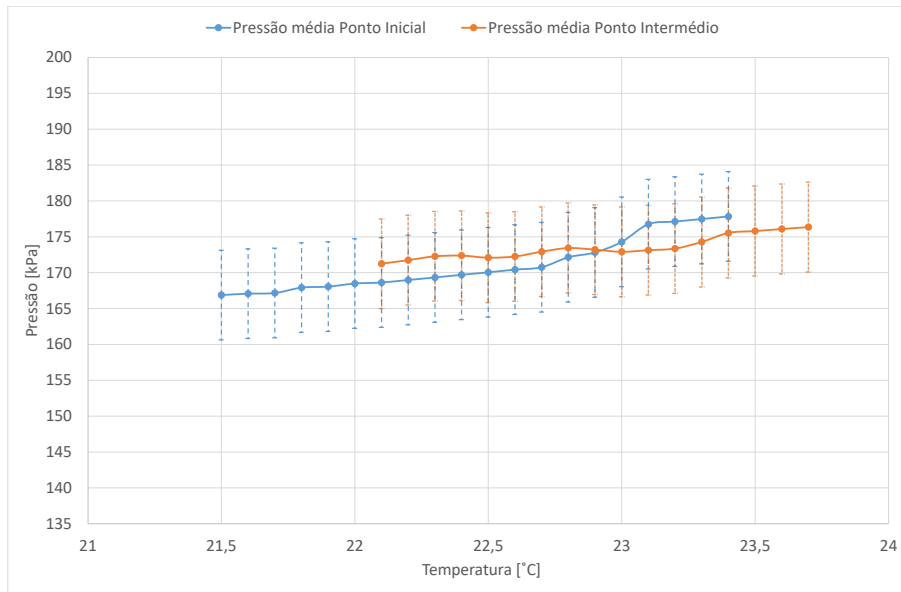


Figura 4.1: Comparação da curva de pressão inicial $T_1 - P_1$ com a curva de pressão intermédia $T_1 - P_1$.

Na figura 4.2 observa-se que os valores de pressão da curva de pressão do ponto de referência intermédio são, na sua totalidade, superiores aos valores de pressão da curva de pressão do ponto de referência inicial. Considerando o erro do sensor, igual a $5,2 \text{ kPa}$ de acordo com a tabela 2.1, e comparando agora os valores de ambas as curvas de pressão, verifica-se que a curva de pressão do ponto de referência intermédio apresenta valores de pressão superiores aos valores da curva de pressão do ponto de referência inicial.

Visto que a diferença entre os valores das duas curvas de pressão é, em todos os valores obtidos, superior ao erro de leitura do respetivo sensor, põe-se a hipótese de já ter ocorrido o fenómeno de degradação, sendo que é necessário verificar resultados semelhantes nos dados relativos aos outros pontos para que esta hipótese seja significativa e conclusiva.

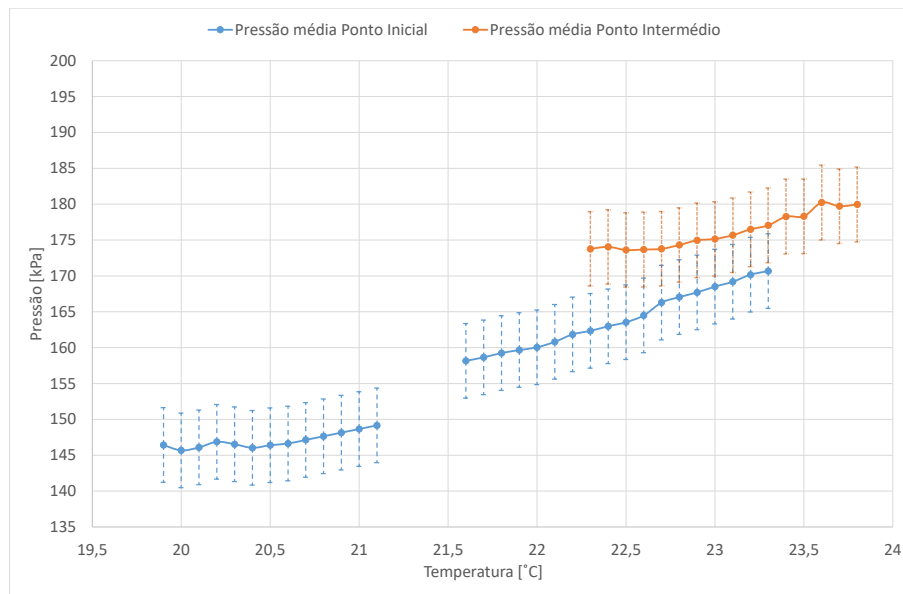


Figura 4.2: Comparação da curva de pressão inicial $T_2 - P_2$ com a curva de pressão intermédia $T_2 - P_2$.

Na figura 4.3, pode-se observar a comparação feita entre a curva de pressão do ponto de referência inicial e a curva de pressão do ponto de referência intermédio da posição 3 do sistema. O erro associado a este sensor é de $2,5 \text{ kPa}$, referido na tabela 2.1. Analisando a figura, observa-se que os valores de pressão da curva de pressão do ponto de referência intermédio estão dentro do range do erro respetivo do sensor, exceto a deriva pontual que ocorreu entre as temperaturas $22,4 \text{ °C}$ e $22,7 \text{ °C}$. Como esta ocorre de uma forma muito pontual, torna-se irrelevante quanto à existência de degradação térmica. Muito possivelmente esta deriva dos valores da pressão seria diluída com a obtenção de mais registos.

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

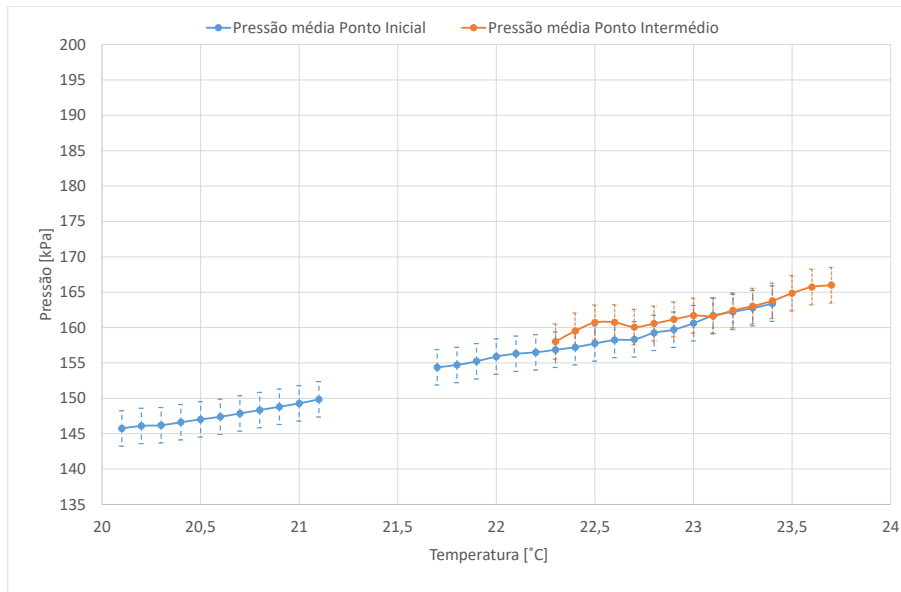


Figura 4.3: Comparação da curva de pressão inicial $T_3 - P_3$ com a curva de pressão intermédia $T_3 - P_3$.

Por último, na figura 4.4, está representada a comparação feita entre a curva de pressão do ponto de referência inicial e a curva de pressão do ponto de referência intermédio do sensor da posição 4 do sistema.

Este sensor apresenta um erro de $2,5 \text{ kPa}$, de acordo com a tabela 2.1. Observando a figura 4.4, verifica-se que apesar de os valores de pressão da curva de pressão do ponto de referência intermédio serem também superiores e outros inferiores, esta curva apresenta uma tendência muito aproximada da curva de pressão do ponto de referência.

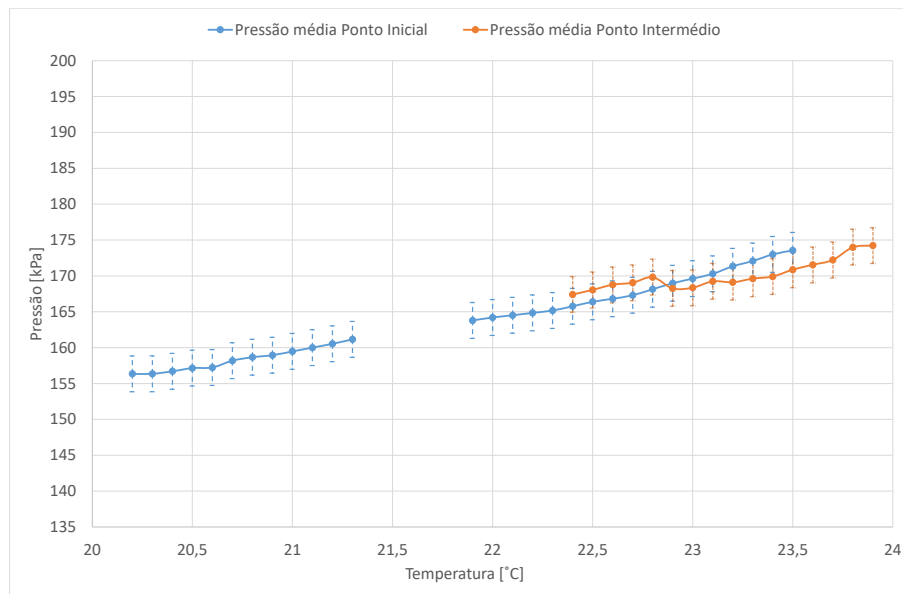


Figura 4.4: Comparação da curva de pressão inicial $T_4 - P_4$ com a curva de pressão intermédia $T_4 - P_4$.

A análise realizada às 4 posições do sistema, revela que os valores obtidos após completadas 40 horas de ensaios experimentais, não apresentam na generalidade nenhuma tendência significativa à existência de degradação térmica no fluido de trabalho, embora no caso do sensor da posição 2 do sistema aparente que tenha ocorrido degradação térmica, como não foram detetados resultados nos outros sensores que suportem esta hipótese, a deriva de pressão apresentada pelo sensor da posição 2 na curva de pressão do ponto de referência intermédio, não revela ser significativa desta causa e portanto é associada ao erro de leitura do sensor.

4.2. Ponto de referência final

Feita a análise ao ponto de referência, seguiu-se com a apresentação e respetiva análise do ponto de referência final.

Do mesmo modo como anteriormente, foi realizada a comparação entre as curvas de pressão do ponto de referência inicial e do ponto de referência final, para as 4 posições do sistema.

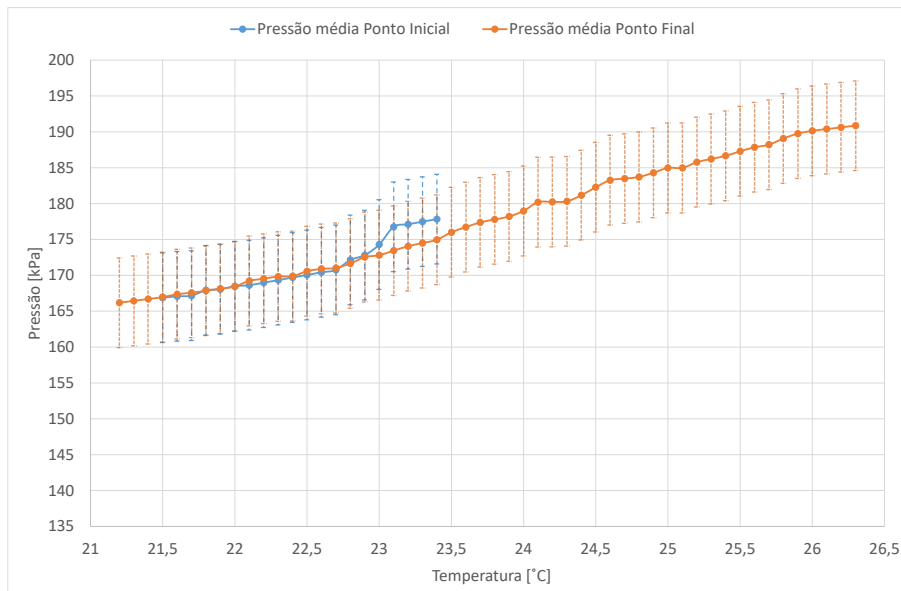


Figura 4.5: Comparação da curva de pressão inicial $T_1 - P_1$ com a curva de pressão final $T_1 - P_1$.

Na figura 4.5, que diz respeito à comparação entre as curvas de pressão do ponto de referência inicial e do ponto de referência final.

Observa-se que os valores de pressão da curva de pressão do ponto de referência final, inicialmente, sobrepõem os valores da curva de pressão do ponto de referência inicial. Sendo que a segunda, a partir dos 23 °C, apresenta pressões superiores, enquanto que a curva de pressão do ponto de referência final mantém a sua tendência sem acentuadas alterações.

O erro associado a este sensor desta posição, como referido anteriormente, é de 6,25 kPa , pelo que este valor nunca é ultrapassado, descartando assim qualquer hipótese de degradação térmica.

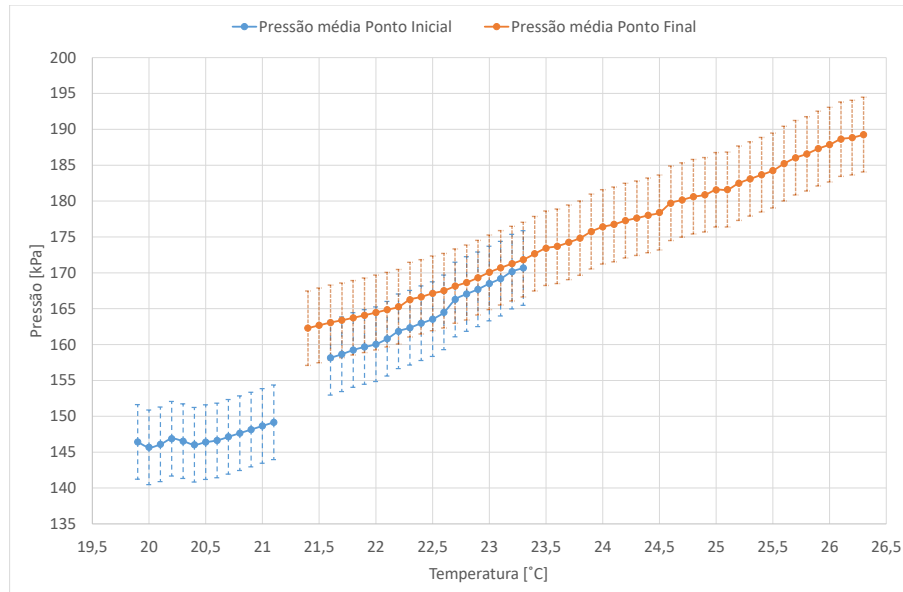


Figura 4.6: Comparação da curva de pressão inicial $T_2 - P_2$ com a curva de pressão final $T_2 - P_2$.

Na figura 4.6 representa-se a comparação entre as curvas de pressão do ponto de referência inicial e do ponto de referência final relativamente à posição 2 do sistema. Numa fase inicial, observam-se valores de pressão da curva de pressão do ponto de referência final em relação à curva de pressão do ponto de referência inicial. À medida que a temperatura aumenta, a evolução de ambas as curvas de pressão aproximam-se uma da outra até atingirem a mesma tendência de aumento de pressão.

Este sensor apresenta um erro de 5,2 kPa pelo que a diferença inicial demonstrada se encontra dentro do erro de leitura.

Assim tendo em conta estas observações, rapidamente verifica-se que não existe qualquer evidência da ocorrência do fenómeno de degradação.

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

Na figura 4.7, estão representadas as curvas de pressão do ponto de referência inicial e do ponto de referência final da posição 3 do sistema. Através da análise da figura 4.7, observa-se que a curva de pressão do ponto de referência final apresenta na sua totalidade, valores de pressão inferiores aos valores da curva de pressão do ponto de referência inicial. Apesar disto esta análise não demonstra quaisquer evidências da existência de degradação térmica no fluido de trabalho uma vez que a variação de pressão se encontra dentro do erro do respetivo sensor.

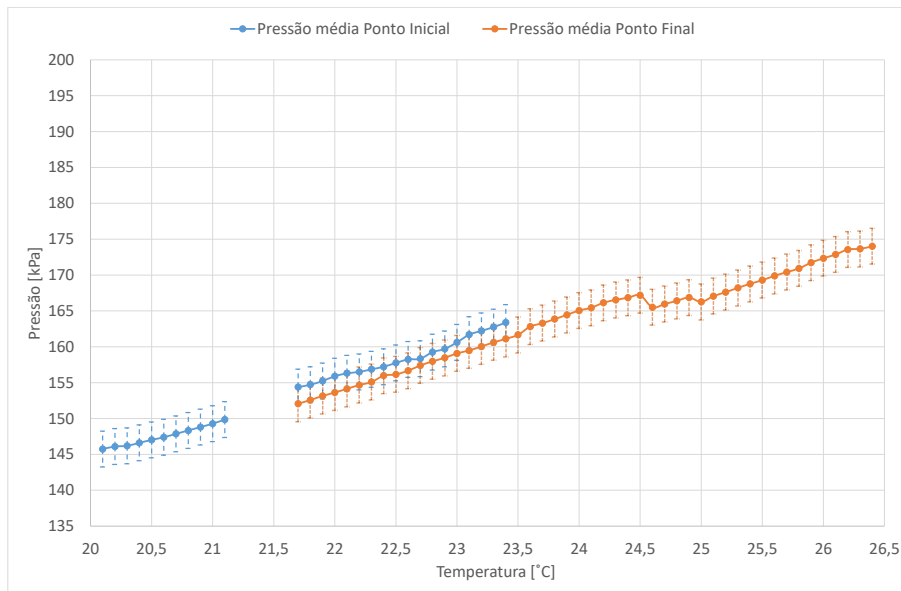


Figura 4.7: Comparação da curva de pressão inicial $T_3 - P_3$ com a curva de pressão final $T_3 - P_3$.

Por último, a figura 4.8 demonstra a comparação entre as curvas de pressão do ponto de referência inicial e do ponto de referência final da posição 4 do sistema. Nesta figura verifica-se que a curva de pressão do ponto de referência final apresenta valores de pressão, todos eles, inferiores aos valores de pressão da curva de pressão do ponto de referência inicial, o que afasta a hipótese de existência de degradação térmica do fluido de trabalho.

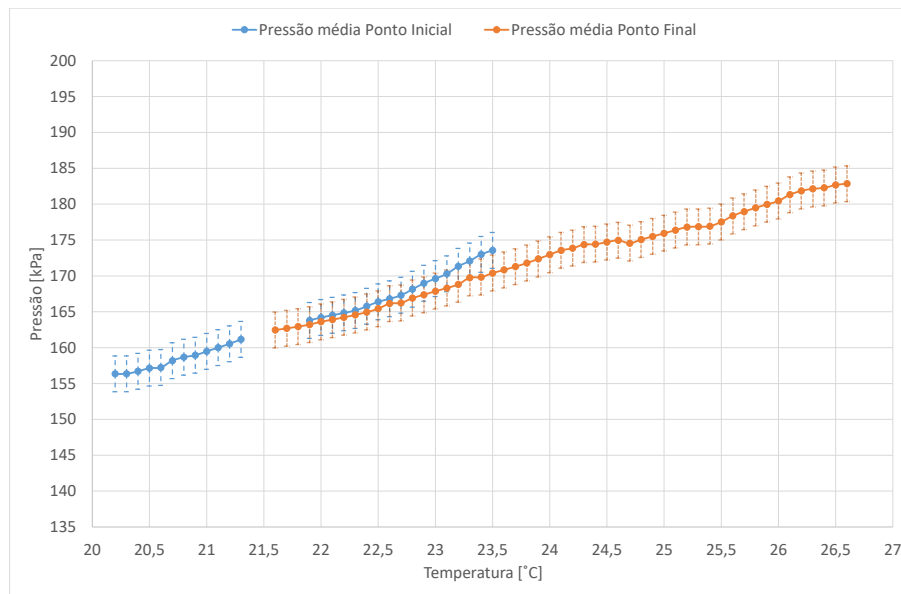


Figura 4.8: Comparação da curva de pressão inicial $T_4 - P_4$ com a curva de pressão final $T_4 - P_4$.

A análise realizada neste capítulo demonstrou que os valores de pressão obtidos para o ponto de referência final são, na generalidade, inferiores aos valores de pressão obtidos para o ponto de referência inicial, com a exceção dos valores lidos pelo sensor da posição 2 do sistema, aos quais esteve associado um erro de $2,5 \text{ kPa}$ que por si justifica a deriva registada.

Posto isto, a análise às curvas de pressão dos pontos de referência final nas 4 posições do sistema revelou que, durante o funcionamento da instalação laboratorial representativa do ciclo orgânico de Rankine, o fluido de trabalho, aparentemente, não sofreu degradação térmica.

No entanto, e apesar desta metodologia não dar sinais de ocorrência do fenómeno de degradação térmica, esta deverá ser complementada com uma cromatografia gasosa.

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

5 Conclusões

Nesta dissertação de mestrado, foi utilizado o sistema de micro cogeração baseado num ciclo orgânico de Rankine presente no Laboratório de Termodinâmica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, com o objetivo de caracterizar a degradação térmica do fluido de trabalho, R-245fa.

A degradação térmica, ou pirólise, de fluidos orgânicos, pode detetar-se experimentalmente através de uma mudança de pressão com temperatura e volume constantes em funcionamento, ou através de desvios entre as curvas de pressão de saturação de vapor do fluido original (virgem) e do fluido após várias horas de funcionamento.

Assim sendo, para alcançar o objetivo principal deste trabalho de investigação, a instalação laboratorial foi posta em funcionamento durante aproximadamente 80 horas a uma temperatura de 160 °C (valor este que corresponde ao limite máximo deste sistema). Quanto à variação da pressão em funcionamento, não foi registada nenhuma alteração significativa que evidencia-se a ocorrência de degradação térmica no fluido de trabalho. Apesar disso e como referido anteriormente, a instalação laboratorial operou com condições reais de funcionamento, variando aleatoriamente a temperatura ambiente, a composição química do gás e até do caudal de água da rede. A alteração destas variáveis causam uma mudança na temperatura máxima do sistema e, para manter o seu valor pré-definido de 160 °C, estas variáveis foram novamente ajustadas através da velocidade de rotação da bomba e potência do queimador. O ajuste das condições de funcionamento provocam uma alteração nos valores de pressão do sistema dificultando assim a a verificação do fenómeno de degradação térmica. No entanto, segundo a literatura de Preißinger & Brüggemann (2016), as variações da pressão que ocorrem devido à degradação térmica em funcionamento, têm sempre uma amplitude muito significativa.

Caracterização da degradação química de fluidos de trabalho em ciclos orgânicos de Rankine

Após de 40 horas de funcionamento do sistema, efetuou-se uma análise de um ponto de referência intermédio onde se verificou valores de pressão superiores e inferiores aos valores de pressão do ponto de referência inicial, o que evidencia a não existência de degradação térmica do fluido de trabalho. Todas as diferenças de pressão detetadas nesta etapa estão abaixo do erro de leitura dos respetivos sensores de pressão. Existiu apenas uma exceção relativamente ao sensor da posição 2 do sistema, o qual registou diferenças de pressão superiores ao seu próprio erro neste ponto de referência. Visto que esta deriva registada é pontual pois só se observou em poucos pontos nessa análise e que em mais nenhum sensor foi detetado um comportamento semelhante que comprovasse, juntamente com este, a existência de degradação térmica, descarta-se a hipótese de ocorrência desta no fluido de trabalho e associa-se a deriva ao erro de leitura do sensor.

Posteriormente, finalizadas as 80 horas de ensaios térmicos, foi então elaborado o ponto de referência final e respetiva curva de pressão. A análise do ponto de referência final mostrou, novamente, alterações nos valores de pressão face ao ponto de referência inicial. As diferenças de pressão detetadas nas comparações entre ambas as curvas de pressão estão compreendidas dentro do erro de leitura associado a cada sensor e nenhum caso apresentou uma tendência de evolução de pressão em função da temperatura que indicasse a existência de degradação térmica.

Tendo em consideração todos os aspetos acima referidos, pode concluir-se que, durante o funcionamento desta específica instalação laboratorial de micro-cogeração baseada num ciclo orgânico de Rankine, detentora de um evaporador com vaporização direta, a funcionar no seu ponto crítico, não revelou a ocorrência do fenómeno de degradação térmica do fluido de trabalho.

Apesar disso, não se exclui uma eventual, mesmo que pequena, ocorrência. Para apurar e avaliar mais pormenorizadamente uma eventual degradação do fluido de trabalho nesta instalação, seriam necessárias mais horas de funcionamento do sistema à temperatura máxima - entre 100 a 150 horas, como verificado na literatura de Angelino & Invernizzi (2003) - e deverá ser posteriormente complementada com uma análise química ao fluido de trabalho através de uma cromatografia gasosa.

Bibliografia

- Angelino, Gianfranco, & Invernizzi, Costante. 2003. Experimental investigation on the thermal stability of some new zero ODP refrigerants. *International Journal of Refrigeration*, **26**(1), 51–58.
- CODE. 2014. Micro-CHP potential analysis. *European level report*.
- De Paepe, Michel, D’Herdt, Peter, & Mertens, David. 2006. Micro-CHP systems for residential applications. *Energy conversion and management*, **47**(18), 3435–3446.
- Farrokhi, Mahmoud, Noie, SH, & Akbarzadeh, AA. 2014. Preliminary experimental investigation of a natural gas-fired ORC-based micro-CHP system for residential buildings. *Applied thermal engineering*, **69**(1), 221–229.
- Preißinger, Markus, & Brüggemann, Dieter. 2016. Thermal stability of hexamethyldisiloxane (MM) for high-temperature organic Rankine cycle (ORC). *Energies*, **9**(3), 183.
- Qiu, Guoquan, Shao, Yingjuan, Li, Jinxing, Liu, Hao, & Riffat, Saffa B. 2012. Experimental investigation of a biomass-fired ORC-based micro-CHP for domestic applications. *Fuel*, **96**, 374–382.
- Quoilin, Sylvain, Van Den Broek, Martijn, Declaye, Sébastien, Dewallef, Pierre, & Lemort, Vincent. 2013. Techno-economic survey of Organic Rankine Cycle (ORC) systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **22**, 168–186.
- Song, Panpan, Wei, Mingshan, Shi, Lei, Danish, Syed Noman, & Ma, Chaochen. 2015.

A review of scroll expanders for organic Rankine cycle systems. *Applied Thermal Engineering*, **75**, 54–64.

Lista de Anexos¹

Anexo A - Fichas Técnicas da Bomba

Anexo B - Fichas Técnicas do Queimador

Anexo C - Fichas Técnicas do Condensador

Anexo D - Fichas Técnicas da Turbina

Anexo E - Fichas Técnicas dos Sensores de Temperatura e Pressão

¹Anexos disponíveis digitalmente

Lista Apêndices²

Apêndice A - Ponto de Referência Inicial

Apêndice B - Ponto de Referência Intermédio

Apêndice C - Ponto de Referência final

²Anexos disponíveis digitalmente