

ESTUDO TEÓRICO DO DESEMPENHO OPERACIONAL DE UM SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO POR ABSORÇÃO USANDO H₂O/LiNO₃ e H₂O/LiBr+LiNO₃

H. V. ARAÚJO e J. V. H. D'ANGELO

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos E-mail para contato: <u>dangelo@feq.unicamp.br</u>

RESUMO - O presente trabalho apresenta um estudo teórico do desempenho operacional de um Sistema de Refrigeração por Absorção (SRA) de simples efeito usando dois pares de trabalho alternativos: o $H_2O/LiNO_3$ e o $H_2O/LiBr+LiNO_3$ (LiBr:LiNO_3 = 4:1 molar), cujos potenciais de uso ainda não foram extensamente explorados. Simulações foram realizadas no ASPEN Plus V7.3 a fim de avaliar ambas as misturas propostas em comparação à mistura H2O/LiBr usual. A verificação do modelo em ASPEN Plus foi realizada mediante a comparação de seus resultados com resultados gerados em EES (Engineering Equation Solver), o que evidenciou boa concordância. Os efeitos de diversas variáveis sobre a possibilidade de precipitação no SRA com H₂O/LiBr foram investigados. Ambas as misturas alternativas demonstraram vantagens sob a perspectiva do desempenho energético; contudo, o fator determinante que motiva o emprego do H₂O/LiBr é o risco de cristalização, o qual se mostrou bastante pronunciado para o H₂O/LiNO₃ e menos, porém ainda restritivo, para o H₂O/LiBr+LiNO₃.

1. INTRODUÇÃO

Por serem tecnologias acionadas termicamente, Sistemas de Refrigeração por Absorção (SRAs) constituem uma opção interessante para a geração de utilidade fria em indústrias nas quais há a disponibilidade de uma ou mais fontes de calor residual, tais como gases de exaustão, vapores vegetais e de escape, condensados, entre outras. A mistura H₂O/LiBr (água/brometo de lítio) é o par de trabalho usualmente empregado em SRAs que visam a satisfazer demandas de resfriamento a temperaturas moderadas (≥ 5 °C, normalmente); entretanto, a operação com essa mistura pode ocasionar alguns inconvenientes, sobretudo a cristalização do eletrólito e a corrosão. Essas desvantagens têm motivado a avaliação de misturas alternativas com potencial de uso.

A corrosão provocada pela mistura $H_2O/LiBr$ é intensa a altas temperaturas e concentrações do eletrólito. Em particular, SRAs de efeitos superiores ao simples (ilustrado na Figura 1(a)) são mais afetados por essa desvantagem, haja vista que, embora apresentem desempenho energético mais elevado, requerem fontes de calor a temperaturas mais altas. Nesse sentido, segundo Herold *et al.* (1996), o principal problema operacional associado ao SRA de triplo efeito consiste na ocorrência de altas taxas de corrosão sobre materiais de construção tradicionalmente usados. Tal problema resulta da exigência por temperaturas geralmente acima de 180 °C no gerador sob mais alta pressão da configuração de triplo efeito. No caso da configuração de simples efeito, ainda conforme Herold *et al.* (1996), corrosão significativa pode ocorrer ao longo da



vida útil do sistema, fato que pode ser amenizado por meio da adição do LiNO₃ (nitrato de lítio) (LUO *et al.*, 2013; IYOKI *et al.*, 1992).

Além do inconveniente da corrosão, o LiBr precipita em solução aquosa quando seu limite de solubilidade em água é excedido. Sendo assim, a operação de SRAs usando a mistura $H_2O/LiBr$ é fortemente prejudicada caso a cristalização do LiBr aconteça, de modo que consequências indesejadas, tais como entupimento das tubulações, interrupção dos fluxos e degradação do desempenho, são constatadas. Por essa razão, o risco de cristalização do LiBr deve ser monitorado com o objetivo de garantir uma operação em que a precipitação desse eletrólito seja menos iminente. Esse monitoramento pode ser realizado caso se disponha da curva de solubilidade da mistura $H_2O/LiBr$. Efetivamente, a possibilidade de precipitação do LiBr pode ser considerada expressiva no SRA de simples efeito.

Considerando as eventuais desvantagens do emprego da mistura H₂O/LiBr, o presente trabalho apresenta um estudo teórico do desempenho operacional de um SRA de simples efeito usando dois pares de trabalho alternativos: o H₂O/LiNO₃ e o H₂O/LiBr+LiNO₃ (LiBr:LiNO3 = 4:1 molar). Simulações foram realizadas no ASPEN Plus V7.3 a fim de avaliar ambas as misturas propostas em comparação à mistura H₂O/LiBr usual. Parâmetros como o *COP* (do inglês "*Coefficient of Performace*"), a razão de circulação, a temperatura mínima no gerador e o *COP* de Carnot foram calculados. Adicionalmente, com o auxílio dos respectivos limites de solubilidade, analisaram-se os riscos de cristalização associados aos diversos pares de trabalho.

2. DESCRIÇÃO DO SISTEMA E DOS PARÂMETROS AVALIADOS

O SRA de simples efeito simulado é apresentado esquematicamente na Figura 1(a). Os equipamentos básicos presentes nesse sistema são um gerador, um condensador, um evaporador, um absorvedor, um trocador de calor intermediário (TC), uma bomba e duas válvulas de expansão. Assume-se que existem somente duas pressões vigentes internamente: a de baixa e a de alta. Descrições detalhadas do funcionamento do SRA de simples efeito podem ser encontradas em Herold *et al.* (1996). Em específico, por apresentar a maior concentração do eletrólito e a menor temperatura, a corrente 6 é o ponto do sistema em que a cristalização é mais propensa a ocorrer (LIAO e RADERMACHER, 2007; HEROLD *et al.*, 1996).



Figura 1 – (a) SRA de simples efeito; e (b) respectivo fluxograma de simulação em ASPEN Plus V7.3.



O desempenho energético do SRA de simples efeito foi quantificado por meio do *COP*, o qual é definido como a razão do efeito de refrigeração (\dot{Q}_{evap}) pelo fluxo de calor consumido a fim de acionar o sistema (\dot{Q}_{ger}), conforme a Equação 1. O trabalho requerido pela bomba é significativamente inferior a \dot{Q}_{ger} e, portanto, não foi incluído no denominador da definição do *COP*. Também foi computada a razão de circulação (*RC*), a qual é dada pelo quociente de vazões mássicas da Equação 2, na qual *X* designa a fração mássica do eletrólito na corrente. A *RC* é um parâmetro de projeto relacionado diretamente aos tamanhos e, consequentemente, aos custos dos equipamentos pelos quais passam as correntes das soluções diluída e concentrada no eletrólito.

$$COP = \dot{Q}_{\rm evap} / \dot{Q}_{\rm ger} \tag{1}$$

$$RC = \dot{m}_3 / \dot{m}_7 = X_4 / (X_4 - X_3) \tag{2}$$

A equação 3 define a temperatura mínima no gerador ($T_{ger,min}$), a qual é verificada na situação limite em que não ocorre separação do refrigerante nesse equipamento, de modo que as concentrações das soluções de entrada e saída do gerador são iguais. Em suma, $T_{ger,min}$ foi calculada como uma função da pressão de alta e da fração mássica do eletrólito na corrente oriunda do absorvedor, visando a estabelecer o menor valor teórico possível da temperatura no gerador. Ademais, calculou-se a razão de eficiência η , dada pelo quociente do *COP* pelo *COP* de Carnot (*COP*_C, o máximo valor possível do desempenho energético), por meio das Equações (4) e (5).

$$T_{\text{ger,min}} = f(P_{\text{ger}}, X_3) \tag{3}$$

$$\eta = COP/COP_C \tag{4}$$

$$COP_{\rm C} = \left[\left(T_{\rm ger} - T_{\rm abs} \right) / T_{\rm ger} \right] \left[T_{\rm evap} / \left(T_{\rm cond} - T_{\rm evap} \right) \right]$$
(5)

3. METODOLOGIA DE SIMULAÇÃO

O SRA de simples efeito da Figura 1(a) foi simulado no ASPEN Plus V7.3. O fluxograma de simulação construído no referido *software* é mostrado na Figura 1(b). A metodologia básica de simulação sugerida por Somers *et al.* (2011) foi aplicada, de modo que um ponto de quebra foi inserido entre as correntes 1 e 1A (saída do absorvedor e entrada da bomba, respectivamente), o que implica que ambas não estão conectadas. Essa medida foi tomada em razão de o ASPEN Plus empregar um *solver* sequencial, fato que dificulta a simulação de sistemas cíclicos. Ademais, a coerência dos resultados é verificada mediante a realização de balanços de massa no ponto de quebra e de energia para o sistema global. Sendo assim, caso a simulação tenha sido bem definida, os fluxos mássicos são iguais para as correntes 1 e 1A, assim como os fluxos energéticos de entrada e saída do sistema global são equivalentes (SOMERS *et al.*, 2011). Para as tolerâncias definidas, tais condições foram verificadas sistematicamente.

Para todas as misturas eletrolíticas estudadas, as propriedades termofísicas das correntes do SRA foram calculadas por meio do modelo de coeficiente de atividade ELECNRTL, o qual foi proposto em uma de suas primeiras formas por Chen *et al.* (1982). A dissociação dos eletrólitos nas respectivas espécies iônicas foi considerada a única reação relevante. Além disso, adotou-se a abordagem que considera componentes reais, os quais são íons em solução aquosa em lugar dos eletrólitos não dissociados.

Para adaptar o modelo em ASPEN Plus às entradas desejadas, adicionaram-se diversos *Design Specs* e blocos de transferência e calculadores à simulação. Em



particular, tais recursos foram usados a fim de que fosse possível fornecer ao ASPEN Plus dados de entrada realísticos também usados no *software* EES (*Engineering Equation Solver*) (KLEIN e NELLIS, 2012), o qual é intensivamente aplicado na simulação de SRAs. Portanto, os *Design Specs* incluídos no ASPEN Plus consideram que: (1) \dot{Q}_{evap} define a vazão mássica da corrente 1; (2) T_{evap} define a pressão de baixa; (2) T_{cond} define a pressão de alta; e (4) T_{abs} define a fração mássica da corrente 1.

O trocador de calor intermediário foi calculado por meio do conceito de efetividade de troca térmica (ε_{TC}), o qual pode ser expresso matematicamente pela Equação 6. Com o auxílio de um bloco calculador, essa equação foi acrescentada à simulação em ASPEN Plus. Adicionalmente, três blocos de transferência foram incluídos para definir as pressões das correntes 1 e 6 e a temperatura da corrente 7.

$$\varepsilon_{\rm TC} = (T_4 - T_5)/(T_4 - T_2)$$
 (6)

À exceção do gerador, os demais equipamentos que compõem o SRA de simples efeito foram modelados como trocadores de calor (condensador, evaporador e absorvedor como *Heaters* e trocador de calor intermediário como *HeatX*) ou por meio de modelos diretamente equivalentes (bombas e válvulas de expansão). Para o gerador, por sua vez, empregaram-se um vaso *Flash* (*sep*) e três trocadores de calor (modelo *Heater*). O *Flash* efetua a separação do vapor d'água a partir da solução diluída, resultando na solução concentrada. Assumiu-se que a temperatura da corrente 7 é igual à temperatura de saturação da corrente 3 (ASHRAE, 2009). Parte do calor contido no vapor d'água que deixa o gerador é rejeitado para a corrente 3. Por fim, para definir a temperatura da corrente 7, um trocador de calor (*aux*) é adicionado à entrada do gerador a fim de trazer a corrente 3, que é líquido subresfriado, até a saturação.

4. VERIFICAÇÃO DO MODELO

A Tabela 1 apresenta uma comparação entre resultados gerados em ASPEN Plus e em EES. Embora esses dois softwares usem diferentes métodos de cálculo de propriedades para as correntes de solução de $H_2O/LiBr$ (ELECNRTL no ASPEN Plus e equações de Pátek e Klomfar (2006) e Wagner e Pruß (2002) no EES), observa-se que ambos fornecem resultados que podem ser considerados concordantes. Dessa forma, em consequência das diferentes abordagens termodinâmicas empregadas, os maiores desvios são constatados nas cargas térmicas do absorvedor e do gerador. Ambos são os únicos equipamentos que promovem mudanças de concentração.

-	-	-	
Variável	ASPEN Plus	EES	Desvio (%)*
P de alta	6,305	6,282	0,36
P de baixa	1,078	1,073	0,46
X_4 (concentrada)	0,6414	0,6592	2,70
X_1 (diluída)	0,5520	0,5453	1,23
$\dot{Q}_{ m cond}$	10,495	10,490	0,05
$\dot{Q}_{ m abs}$	11,803	12,282	3,90
$\dot{Q}_{ m ger}$	12,372	12,772	3,13
СОР	0,808	0,783	3,20

Tabela 1 – Comparação entre resultados gerados em ASPEN Plus e em EES $(T_{ger} = 90 \text{ °C}, T_{cond} = T_{abs} = 37 \text{ °C}, T_{evap} = 8 \text{ °C}, \dot{Q}_{evap} = 10 \text{ kW e } \varepsilon_{TC} = 0,7).$

*Desvio (%) = |EES – ASPEN Plus|/EES



5. LIMITAÇÕES OPERACIONAIS DO SISTEMA COM H₂O/LiBr

A Figura 2 apresenta o risco de cristalização no SRA de simples efeito em função da efetividade do trocador de calor intermediário. A Figura 2(a) revela que aumentos de ε_{TC} acarretam desempenhos energéticos mais altos e, ao mesmo tempo, diminuem o valor de T_{ger} em que o risco de cristalização é iminente. Tal valor decresce de 100 para 91 °C quando ε_{TC} muda de 0,3 para 0,9. Dessa forma, valores mais baixos de ε_{TC} permitem faixas mais amplas de valores de T_{ger} . A Figura 2 (b), por sua vez, mostra a temperatura e a fração mássica do ponto 6 correspondentes a cada T_{ger} e ε_{TC} da Figura 2(a), de modo que ambas representam situações equivalentes.



Figura 2 – Efeito da efetividade do trocador de calor intermediário sobre (a) o *COP*; e (b) a temperatura e a concentração no ponto 6 ($T_{cond} = T_{abs} = 37$ °C e $T_{evap} = 8$ °C).

A Figura 3 mostra a influência das temperaturas no absorvedor e no condensador sobre o risco de formação de cristais. A Figura 3(a) demonstra que aumentos de T_{cond} e T_{abs} causam a diminuição do *COP* e a elevação do valor de T_{ger} no limite de cristalização. Na situação em que $T_{abs} = T_{cond} = 50$ °C, tipicamente verificada em SRAs resfriados a ar, o limite de cristalização restringe T_{ger} a aproximadamente 114 °C e o *COP* correspondente a 0,699; contudo, sob $T_{ger} = 130$ °C, o *COP* vale 0,722, o que equivale a um ganho de aproximadamente 3,3%, tido como pouco expressivo. Nas condições operacionais consideradas, portanto, a cristalização é o fator determinante de T_{ger} e *COP*. Em relação à Figura 3(a), a Figura 3(b) apresenta os respectivos valores da temperatura e da concentração da corrente 6.



Figura 3 – Efeito das temperaturas no absorvedor e no condensador sobre (a) o *COP*; e (b) a temperatura e a concentração no ponto 6 ($T_{evap} = 8 \text{ °C} \text{ e } \varepsilon_{TC} = 0,7$).



Por fim, a Figura 4 ilustra o efeito devido à temperatura no evaporador sobre o risco de precipitação do LiBr. O aumento de T_{evap} provoca acréscimos no *COP*, porém não modifica o valor de T_{ger} em que a formação de cristais é iminente. Consequentemente, o limite de cristalização é uma linha vertical na Figura 4(a), haja vista que as curvas de temperatura *versus* concentração no ponto 6 se sobrepõem, conforme mostra a Figura 4(b). Sob $T_{evap} = 5$ °C, T_{ger} é limitada a 96 °C e o *COP* correspondente a 0,764; para além da curva de solubilidade, o *COP* alcança 0,771 sob $T_{ger} = 125$ °C, o que representa um pequeno acréscimo (de cerca de 1%). Por conseguinte, novamente se verifica que a possibilidade de cristalização define T_{ger} e *COP* nas condições operacionais consideradas.

Analogamente à temperatura no evaporador, elevações das quedas de pressão entre o gerador e o condensador e entre o evaporador e absorvedor, embora induzam diminuições no *COP*, praticamente não têm influência no valor de T_{ger} no limite de cristalização.



Figura 4 – Efeito da temperatura no evaporador sobre (a) o *COP*; e (b) a temperatura e a concentração no ponto 6 ($T_{cond} = T_{abs} = 37$ °C e $\varepsilon_{TC} = 0,7$).

6. COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES PARES DE TRABALHO

A Figura 5(a) apresenta o *COP* do SRA de simples efeito operando com os diferentes pares de trabalho. Essa figura evidencia que, em todas as condições operacionais testadas, o H₂O/LiNO₃ é a mistura que proporciona os maiores desempenhos energéticos, seguida pelo H₂O/LiBr+LiNO₃ (LiBr:LiNO₃ = 4:1 molar). Na situação em que T_{ger} = 110 °C, os valores de *COP* associados ao H₂O/LiNO₃ e ao H₂O/LiBr+LiNO₃ são 0,923 e 0,842, respectivamente, os quais superam o *COP* relativo ao H₂O/LiBr em aproximadamente 14% e 4%. Sendo assim, os dois pares alternativos pode ser recomendados sob o ponto de vista da economia de energia térmica motriz.

A Figura 5(b) exibe as razões de eficiência devidas aos diferentes pares de trabalho. Por inspeção dessa figura, verifica-se que, em concordância com a tendência revelada pela Figura 5(a), o $H_2O/LiNO_3$ e o $H_2O/LiBr+LiNO_3$ são as misturas que fornecem desempenhos energéticos mais próximos ao desempenho máximo (COP_C). Particularmente, a utilidade da Figura 5 reside em mostrar o potencial de melhoria que pode ser explorado por meio de reduções adicionais da geração de entropia no SRA.

A Figura 6(a), por sua vez, comprova que as razões de circulação são notadamente maiores no caso da operação com o $H_2O/LiNO_3$, de modo que o SRA que usa esse par demanda equipamentos maiores e, portanto, mais caros a fim de processar



as correntes de solução. Sendo assim, os pares $H_2O/LiBr \in H_2O/LiBr+LiNO_3$ podem ser mais vantajosos sob o ponto de vista da diminuição do custo.



Figura 5 – (a) *COP*; e (b) razão de eficiência do SRA de simples efeito $(T_{abs} = T_{cond} = 37 \text{ °C}, T_{evap} = 8 \text{ °C} e \varepsilon_{TC} = 0,7).$

A Figura 6(b) demonstra que as diferenças entre as temperaturas mínimas no gerador se tornam maiores em valores mais altos de $T_{abs} = T_{cond}$. Ainda que essas diferenças não sejam expressivas, o par H₂O/LiNO₃ está associado aos valores mais elevados de $T_{ger,min}$. Nos casos dos pares H₂O/LiBr e H₂O/LiBr+LiNO₃, particularmente, as Figura 6(a) e (b) revelam valores mais baixos (e próximos entre si) de *RC* e $T_{GER,min}$, o que pode favorecer o uso dessas duas misturas sob as perspectivas desses parâmetros.



Figura 6 – (a) Razão de circulação; e (b) temperatura mínima no gerador do SRA de simples efeito ($T_{abs} = T_{cond} = 37$ °C, $T_{evap} = 8$ °C e $\varepsilon_{TC} = 0,7$).

Apesar da desvantagem constatada para a mistura H₂O/LiBr quanto ao *COP*, o fator determinante do emprego desse par de trabalho é indicado na Tabela 2. Em todas as condições operacionais avaliadas, observa-se que o ponto 6 excede bastante o limite de cristalização no caso do uso do H₂O/LiNO₃. Os valores fornecidos na referida tabela são precedidos por sinais positivo ou negativo para designar situações em que o ponto 6 não ultrapassa e ultrapassa a curva de solubilidade, respectivamente, em termos da diferença entre as concentrações no ponto e na curva (ΔX , em %). O par H₂O/LiBr passa a extrapolar o limite de cristalização somente quando $T_{ger} = 100$ °C, ao passo que o par H₂O/LiBr+LiNO₃ já opera com risco pronunciado de precipitação na situação em que $T_{ger} = 85$ °C. Ressalta-se que, por comparação entre o H₂O/LiNO₃ e o H₂O/LiBr+LiNO₃, ΔX é significativamente menor para esse último par.



$T_{\rm ger}$ (°C)	H ₂ O/LiBr	H ₂ O/LiNO ₃	H ₂ O/LiBr+LiNO ₃
80	+ 5,17	- 16,82	+ 1,24
85	+ 3,89	- 19,20	- 0,63
90	+ 1,98	-21,22	- 2,33
95	+ 0,16	- 22,89	- 4,06
100	- 1,55	- 24,44	-5,78
105	- 3,16	- 25,83	-7,21
110	- 4,66	- 26,99	- 8,58

Tabela 2 – Distância do ponto 6 (ΔX , %) do SRA em relação ao limite de cristalização ($T_{abs} = T_{cond} = 37$ °C, $T_{evap} = 8$ °C e $\varepsilon_{TC} = 0,7$).

7. CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou um estudo teórico do desempenho operacional de um SRA de simples efeito usando o par H₂O/LiBr usual e dois pares alternativos: o H₂O/LiNO₃ e o H₂O/LiBr+LiNO₃ (LiBr:LiNO₃ = 4:1 molar). A verificação do modelo em ASPEN Plus foi realizada mediante a comparação de seus resultados com resultados gerados em EES, o que evidenciou boa concordância. Os efeitos de diversas variáveis sobre a possibilidade de precipitação no SRA com H₂O/LiBr foram investigados. Ambas as misturas alternativas demonstraram vantagens sob a perspectiva do desempenho energético; contudo, o fator determinante que motiva o emprego do H₂O/LiBr é o risco de cristalização, o qual se mostrou bastante pronunciado para o H₂O/LiNO₃ e menos, porém ainda restritivo, para o H₂O/LiBr+LiNO₃.

8. REFERÊNCIAS

ASHRAE. ASHRAE Handbook–Fundamentals. Atlanta: American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., 2009.

CHEN, C.; BRITT, H.; BOSTON, J. F. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. AlChE J., v. 28, n. 4, p. 588–596, 1982.

HEROLD, K. E.; RADERMACHER, R.; KLEIN, S. A. Absorption Chillers and Heat Pumps. Boca Raton: CRC Press, 1996.

IYOKI, S.; YAMANAKA, R.; UEMURA, T. Physical and thermal properties of the waterlithium bromide-lithium nitrate system. *Int. J. of Ref.*, v. 16, n. 3, p. 191–200, 1992.

KLEIN, S.; NELLIS, G. Mastering EES. Madison: F-Chart Software, 2012.

LIAO, X.; RADERMACHER, R. Absorption chiller crystallization control strategies for integrated cooling heating and power systems. *Int. J. of Ref.*, v. 30, n. 5, p. 904–911, 2007.

LUO, C.; SU, Q.; MI, W. Thermophysical properties and application of LiNO₃–H₂O working fluid. *Int. J. of Ref.*, v. 36, n. 6, p. 1689–1700, 2013.

PÁTEK, J.; KLOMFAR, J. A computationally effective formulation of the thermodynamic properties of LiBr–H₂O solutions from 273 to 500 K over full composition range. *Int. J. of Ref.*, v. 29, n. 4, p. 566–578, 2006.

SOMERS, C.; MORTAZAVI, A.; HWANG, Y.; RADERMACHER, R.; RODGERS, P.; AL-HASHIMI, S. Modeling water/lithium bromide absorption chillers in ASPEN Plus. *App. Energy*, v. 88, n. 11, p. 4197–4205, 2011.

WAGNER, W.; PRUß, A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *Phys. Chem. Ref. Data*, v. 31, n. 2, p. 387–535, 2002.