Otimização Exergoeconômica de Ciclos de Absorção para Geração de Potência

por

José Augusto Borgert Júnior

Pontificia Universidade Católica do Paraná - PUCPR Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica Departamento de Engenharia Mecânica

Trabalho apresentado como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na Pontificia Universidade Católica do Paraná -PUCPR, Curitiba, PR, Brasil.

Curitiba, 28 de fevereiro de 2003

<u>APROVAÇÃO</u>

Nome:	José Augusto Borgert Júnior			
Titulação:	Mestre em Engenharia Mecânica			
Título da Tese:	Otimização Exergoeconômica de Ciclos de Absorção para			
	Geração de Potência			

Banca Examinadora:

Presidente:

Dr. José Antonio Andrés Velásquez Alegre Orientador Pontificia Universidade Católica do Paraná – PUCPR

Dr. Gilberto Martins Universidade Metodista de Piracicaba - UNIMEP

Dr. George Stanescu Universidade Federal do Paraná - UFPR

Dr. Renato Barbieri Pontificia Universidade Católica do Paraná - PUCPR

Resumo

Neste trabalho foi mostrado que o uso de um ciclo de absorção utilizando uma mistura de água e amônia na parte final de uma usina de cogeração apresenta uma vantagem econômica. Para tanto dois ciclos foram comparados: um ciclo Rankine e um ciclo Kalina. O último é um ciclo projetado especialmente para o uso de misturas água-amônia como fluido de trabalho. Para avaliar as propriedades termodinâmicas desta mistura água-amônia implementou-se uma rotina computacional. Nesta implementação, foi utilizado o conceito de potencial químico em vez da fugacidade. Uma característica marcante desta rotina é que ela determina a fase da mistura. Na análise dos ciclos utilizou-se uma abordagem exergoeconômica, na qual a análise exergética é complementada com uma análise econômica. Para quantificar os custos econômicos utilizou-se a teoria dos custos exergéticos. Para que a comparação entre os ciclos fosse feita de uma forma consistente foi efetuada uma otimização utilizando o método de Zoutendijk das direções viáveis. O valor a ser otimizado foi o do custo da potência gerada pelo sistema combinado formado pela usina de cogeração e pelo ciclo de absorção. A análise do Ciclo Rankine resultou em um aumento de 3,18% na potência gerada pelo sistema combinado e um decréscimo de 3,06% no custo da potência gerada. Para o Ciclo Kalina o aumento desta potência foi de 3,26% e o custo diminuiu em 3,14%. A partir destes resultados foi proposta uma modificação no Ciclo Kalina adicionando um trocador de calor para conseguir uma maior recuperação de energia. Depois de otimizado, o ciclo proposto permitiu aumentar a potência gerada em 3,43% enquanto que o custo da potência do sistema combinado caiu mais, resultando 3,30% menor que o custo original.

Abstract

In this work it was shown that an aqua-ammonia absorption cycle presents an economical advantage as a bottoming-cycle in a cogeneration plant. To accomplish that, two cycles were compared: a Rankine cycle and a Kalina cycle. The former is an especially designed cycle for use of aqua-ammonia mixtures as working fluid. A computational routine was implemented to evaluate the aqua-ammonia thermodynamic properties. In this routine, the chemical potential concept was used instead of fugacity. A remarkable characteristic of this routine is that it allows the determination of the mixture phase. In order to analyze these absorption cycles, an exergoeconomic approach was used, in which the exergetic analysis is complemented by an economical analysis. The theory of exergetic costs was used to quantify these economical costs. For a consistent comparison basis, an optimization was carried out by means of the Zoutendijk method of feasible directions. The value to be optimized was the cost of the power generated by the combined system formed of the cogeneration plant and the absorption cycle. The Rankine cycle analysis resulted in an increase of the combined system generated power by 3.18% and a decrease of the generated power cost by 3.06%. For the Kalina cycle the combined system generated power increased by 3.26% and the generated power cost decreased 3.14%. From these results a modified Kalina cycle was proposed with an additional heat exchanger in order to achieve a better internal heat recovery. After optimized, this new cycle increased the generated power by 3.43% while decreasing even more the power generated cost, now by 3.30%.

Às pessoas que eu amo.

Agradecimentos

Aos meus colegas do mestrado Acir, Edvaldo, Renato, Gustavo e especialmente para a Michele e a Mariana, sempre presentes no dia a dia.

Aos meus amigos Jairton, Greice, Andréia, Marina, Clark e Fábio e ao professor Sérgio de Anatomia.

Aos professores João Elias, Luís Mauro, Nilson, Renato e Beatriz pela amizade conquistada e o conhecimento adquirido.

À Jane em especial sempre nos confortando nos momentos ruins e presente nos momentos bons.

Ao meu caro orientador professor Velásquez pela paciência, dedicação, confiança e amizade.

E aos meus pais pela educação que me foi proporcionada.

Prefácio

Realizar pesquisas é uma das mais excitantes ações que os seres humanos podem desenvolver. Não há outra atividade na qual a nossa habilidade intelectual é posta a prova a cada momento. E nesta busca do novo, o entendimento passa a ser um processo de aprendizagem no qual o conhecimento é amadurecido. E neste processo é mais importante a experiência conquistada que o objetivo alcançado, porque este é substituído continuamente. E esta característica torna a pesquisa um vício, um processo sem fim. Mas não angustiante, gratificante.

> José Augusto Borgert Júnior Curitiba, 28 de fevereiro de 2003

Sumário

Aprovação	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Prefácio	vi
Sumário	vii
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xii
Lista de Símbolos	xv
Capítulo 1 Introdução	1
Capítulo 2 Conceitos de Termodinâmica	5
2.1 As Equações de Balanço de Propriedado	es5
2.2 A Exergia	6
2.2.1 Exergia Química	7
2.2.2 O Balanço de Exergia	9
2.2.3 Exergia Destruída e Exergia Perdida	ι9
2.2.4 Eficiência Exergética	
Capítulo 3 Pronriedades Termodinâmicas de Misturas Á	aug-Amônia 12
2.1 Dreggiede des de Misterres	
2.1.1 Detencial Onimica de una Substân	
2.1.0. Solução Ideol	1 م I4
3.1.2 Dropriedodes om Evosas	

3.1.4 Equilíbrio de Fases em Misturas	17
3.2 Propriedades de uma Mistura Água-Amônia	21
3.2.1 Propriedades das Substâncias Puras	22
3.2.2 Propriedades da Mistura Água-Amônia	26
3.2.3 Propriedades da Mistura Bifásica	27
3.2.4 Cálculo da Exergia	30
Capítulo 4 Ciclos para Geração de Potência utilizando Misturas Água-Amônia	32
4.1 O Ciclo Rankine	34
4.2 O Ciclo Kalina	34
4.3 Análise Qualitativa dos Ciclos	36
4.3.1 Ciclo Rankine	37
4.3.2 Ciclo Kalina	41
Capítulo 5 Análise Exergoeconômica dos Ciclos de Potência	46
5.1 Análise Energética	47

5.1 Analise Energetica	
5.1.1 Hipóteses adotadas para a Análise Energética e Exergética	48
5.1.2 Ciclo Rankine	50
5.1.3 Ciclo Kalina	53
5.2 Análise Exergética	57
5.2.1 Ciclo Rankine	57
5.2.2 Ciclo Kalina	58
5.3 Teoria dos Custos Exergéticos	58
5.4 Modelo Econômico	63
5.4.1 Hipóteses adotadas para o Modelo Econômico	67
5.5 Análise Exergoeconômica	69
5.5.1 Ciclo Rankine	69
5.5.2 Ciclo Kalina	71

Capítulo 6 Otimização Multivariável	
6.1 Definição do Problema	74
6.1.1 Problemas Convexos	75
6.2 O Problema com Restrições	76
6.3 Método das Direções Viáveis	78
6.4 Direção Descendente e Direção Viável	80
6.5 Método de Zoutendijk das Direções Viáveis	81
6.5.1 Pesquisa do Tamanho do Passo	83
6.5.2 Algoritmo do Método de Zoutendijk	84
6.6 O Problema não-Convexo	85

Capítu Otimiz	lo 7 zação Exergoeconômica dos Ciclos	86
7.1	Função Objetivo	86
7.	1.1 Ciclo Rankine	87
7.	1.2 Ciclo Kalina	91
7.2	Restrições da Otimização	92
7.2	2.1 Ciclo Rankine	92
7.2	2.2 Ciclo Kalina	94
7.3	Tratamento das Variáveis e Restrições	98
7.4	Derivadas da Função Objetivo e das Restrições	99
7.5	Implementação da Otimização	101
Capítu	lo 8 s des s Construction	100
Result		103
8.1	Resultados	103
8.	I.I Ciclo Rankine	105
8.	1.2 Ciclo Kalina	112
8.	1.3 Ciclo Kalina Modificado	121
8.2	Conclusões Finais	125
Referê	ncias Bibliográficas	129
Índice	Remissivo	133
Apênd Coefic	ice A ientes das Equações para o Cálculo das Propriedades	136
A.1	Coeficientes para a Mistura Água-Amônia	136
A.2	Coeficientes para Água Pura e Amônia Pura	137
Apênd Equaçõ	ice B ões para o Cálculo do Custo dos Equipamentos	138
Apend Matriz	es utilizadas na Aplicação da Teoria dos Custos	140
C.1	Ciclo Rankine	140
C.2	Ciclo Kalina	141
Apênd Rotina	ice D a para o Cálculo das Propriedades de Misturas Água-Amônia	144
Apênd Variáv	ice E eis e Restrições da Otimização	149

Lista de Figuras

Figura 2.1	Processos para atingir o Equilíbrio com o Ambiente e as		
	Exergias respectivas7		
Figura 3.1	Correlações desenvolvidas para a Avaliação de Propriedades da		
	Mistura Água-Amônia. Fonte: Thorin, Dejfors & Svedberg [29] 23		
Figura 3.2	Diagrama Temperatura-Pressão para uma Mistura		
Figura 3.3	Regra da Alavanca para um Mistura Bi-Componente 30		
Figura 4.1	Ciclo Rankine analisado 35		
Figura 4.2	Ciclo Kalina analisado 36		
Figura 4.3	Delimitações de Pressões no Ciclo Rankine		
Figura 4.4	Diagrama Temperatura-Entropia do Ciclo Rankine de Absorção 39		
Figura 4.5	Delimitações de Pressões, Concentrações e Fluxos de Massa no		
	Ciclo Kalina		
Figura 4.6	Diagrama Temperatura-Entropia do Ciclo Kalina		
Figura 5.1	Esquema da Planta na qual os Ciclos Rankine e Kalina são		
	analisados		
Figura 5.2	Ciclo Rankine numerado 50		
Figura 5.3	Ciclo Kalina numerado 53		
Figura 6.1	Região Viável Convexa e não-Convexa76		
Figura 6.2	Tipos de Restrições77		
Figura 6.3	Direção Descendente e o Cone Descendente		
Figura 6.4	Direção Viável e Cone Viável		
Figura 7.1	Pontos no Ciclo Rankine onde as restrições de temperatura		
	devem ser adotadas95		
Figura 7.2	Pontos no Ciclo Kalina onde as restrições de temperatura devem		
	ser adotadas97		

Figura 8.1	Gráfico de Convergência da Função Objetivo para os Ciclos
	Rankine e Kalina
Figura 8.2	Gráfico do Comportamento da Razão de Pressões na Turbina
	para o Ciclo Rankine durante a otimização 106
Figura 8.3	Variação do Fluxo de Massa \dot{m}_1 no Ciclo Rankine durante a
	otimização106
Figura 8.4	Variação da Potência gerada pelo Ciclo Rankine durante a
	otimização 107
Figura 8.5	Variação do Custo dos Equipamentos do Ciclo Rankine durante
	a otimização108
Figura 8.6	Variação da Temperatura T_4 (entrada da bomba) durante a
	otimização108
Figura 8.7	Variação da Concentração de Amônia na mistura y_1 durante a
	otimização109
Figura 8.8	Diagrama de Grassmann do Ciclo Rankine 112
Figura 8.9	Gráfico do Comportamento da Razão de Pressões na Turbina
	para o Ciclo Kalina durante a otimização113
Figura 8.10	Variação do Fluxo de Massa $\dot{m}_{ m l}$ no Ciclo Kalina durante a
	otimização113
Figura 8.11	Variação da Potência gerada pelo Ciclo Kalina durante a
	otimização114
Figura 8.12	Variação do Custo da Turbina do Ciclo Kalina durante a
	otimização115
Figura 8.13	Variação do Custo dos Equipamentos do Ciclo Kalina durante a
	otimização115
Figura 8.14	Variação Temperaturas T_5 (bomba 1) e T_{13} (da bomba 2) durante
	a otimização116
Figura 8.15	Variação das Concentrações de Amônia y_1 e y_4 durante a
	otimização116
Figura 8.16	Diagrama de Grassmann do Ciclo Kalina120
Figura 8.17	Ciclo Kalina Modificado 122
Figura 8.18	Diagrama de Grassmann para o Ciclo Kalina Modificado 126

Lista de Tabelas

Denominação das Variáveis em cada estado do Ciclo Rankine 51
Denominação das Variáveis em cada elemento do Ciclo Rankine 52
Parâmetros Definidos a priori no Ciclo Rankine
Equações necessárias para a Análise Energética do Ciclo
Rankine
Denominação das Variáveis em cada estado do Ciclo Kalina 54
Denominação das Variáveis em cada elemento do Ciclo Kalina 55
Parâmetros definidos a priori no Ciclo Kalina
Equações necessárias para a Análise Energética do Ciclo Kalina 56
Equações para o cálculo das Irreversibilidades no Ciclo
Rankine
Equações para o cálculo da Eficiência Exergética no Ciclo
Rankine
Equações para o cálculo das Irreversibilidades no Ciclo
Rankine
Equações para o cálculo da Eficiência Exergética no Ciclo
Rankine
Estimativa do Custo Total de Investimento para a Usina de
Cogeração
Custos de Operação da Usina de Cogeração e a Receita
Requerida Total
Custos Anuais Normalizados em dólares correntes para um
período de 10 anos para a Usina de Cogeração 66
Equações resultantes da aplicação das proposições da Teoria
dos Custos Exergéticos para o Ciclo Rankine

Tabela 5.17	7 Equações resultantes da aplicação das proposições da Teoria
	dos Custos Exergéticos para o Ciclo Kalina73
Tabela 7.1	Variáveis escolhidas para serem utilizadas na Função Objetivo
	para o Ciclo Rankine
Tabela 7.2	Valor das variáveis fixas para o Ciclo Rankine
Tabela 7.3	Valores dados para a Análise Exergoeconômica do Ciclo
	Rankine e Kalina
Tabela 7.4	Coeficientes utilizados nas equações de custo dos
	equipamentos90
Tabela 7.5	Variáveis escolhidas para serem utilizadas na Função Objetivo
	para o Ciclo Kalina
Tabela 7.6	Valor das variáveis fixas para o Ciclo Kalina
Tabela 7.7	Constantes utilizadas no programa em Fortran da Otimização
	dos Ciclos
Tabela 8.1	Valores das variáveis nos pontos inicial e final da otimização
	para os ciclos Rankine e Kalina 104
Tabela 8.2	Valor da Potência e do Custo da Potência Gerada pelo sistema
	combinado Usina de Cogeração/Ciclos de Absorção104
Tabela 8.3	Resultados do ponto otimizado para o Ciclo Rankine 110
Tabela 8.4	Resultados da Análise Exergética no início e no final da
	otimização para o Ciclo Rankine
Tabela 8.5	Custos Exergéticos calculados para o Ciclo Rankine 111
Tabela 8.6	Resultados do ponto otimizado para o Ciclo Kalina 117
Tabela 8.7	Resultados da Análise Exergética para o Ciclo Kalina 118
Tabela 8.8	Custos Exergéticos calculados para o Ciclo Kalina 119
Tabela 8.9	Resultados do ponto otimizado para o Ciclo Kalina Modificado 123
Tabela 8.10	OResultados da Análise Exergética para o Ciclo Kalina
	Modificado124
Tabela 8.1	l Comparação dos valores da Potência e do Custo da Potência
	Gerada pelo sistema combinado Usina de Cogeração/ Ciclos de
	Absorção 125
Tabela A.1	Coeficientes para a Mistura Água-Amônia136
Tabela A.2	Coeficientes para Água Pura e Amônia Pura137
Tabela D.1	Possíveis entradas na rotina de propriedades de água e amônia. 145
Tabela D.2	Possíveis entradas na rotina de propriedades de água e amônia. 148

Tabela E.1	Tratamento dado às Variáveis para a Otimização	149
Tabela E.2	Tratamento dado às Restrições para a Otimização	150

Lista de Símbolos

Letras Latinas

A	matriz	inc	idêr	ncia

- C número de componentes da mistura
- \dot{C} custo econômico
- c calor específico
- CC custos correntes
- \vec{d} direção
- E exergia
- e exergia específica
- E_n energia
- e_n energia específica
- *F* número de propriedades intensivas
- f função objetivo
- *G* energia livre de Gibbs (função de Gibbs)
- g energia livre de Gibbs específica
- g aceleração da gravidade
- g restrição de desigualdade
- *H* entalpia
- *h* entalpia específica
- *h* restrição de igualdade
- I irreversibilidades
- *I* conjunto de restrições ativas
- k custo exergético unitário
- *l* número de restrições de igualdade

- m massa
- *m* número de restrições de desigualdade
- *m* vazão em massa ou fluxo de massa
- N número de mols
- *n* número de componentes do vetor de variáveis na otimização
- OMC custos de manutenção e mão de obra
- P número de fases da mistura
- *P* propriedade qualquer
- p pressão
- PEC custo de compra do equipamento
- Q calor
- \overline{R} constante universal dos gases
- S entropia
- s entropia específica
- s variável artificial da otimização
- T temperatura
- t tempo
- U energia interna
- U coeficiente global de transferência de calor
- *u* energia interna específica
- V volume
- v volume específico
- \vec{V} velocidade
- W trabalho
- *W* potência
- \vec{X} vetor das variáveis da função objetivo
- x título
- x referente à Proposição 4
- \dot{Y} vetor de avaliação econômica
- y fração (concentração)
- Ż vetor de avaliação econômica externa
- z cota vertical

Letras Gregas

- α variável artificial da otimização
- β variável artificial da otimização
- γ coeficiente de atividade
- δ diferença infinitesimal
- Δ incremento
- ΔT_{ln} diferença média logarítmica de temperatura
- ε eficiência exergética
- λ tamanho do passo
- μ potencial químico
- η eficiência energética
- η eficiência isentrópica
- σ geração de entropia
- Ω subconjunto de \Re

Sobrescritos

- ⁰ valor de referência
- base molar
- * caso especial
- * referente ao custo exergético
- ponto ótimo
- ′ derivada
- ^{CH} referente à exergia química
- *^E* propriedade em excesso
- ^{*L*} fase líquida
- ideal relativo ao modelo de gás ideal
- ^{*n*} espaço de n variáveis
- ^{*PH*} referente à exergia física (termomecânica)
- ^{*V*} fase de vapor
- volume de controle
- $^{\alpha}$ uma fase qualquer
- ^β uma fase qualquer

Subscritos

- ₀ referente ao ambiente padrão de referência
- A amônia
- *_B* valor de referência
- _c condensador
- *_E* evaporador
- e entrada
- , relativo ao ambiente
- D destruído
- _F insumo
- f fronteira
- FT tanque de separação
- *k* relativo a um equipamento
- L perda
- liq.sat. relativo ao ponto de líquido saturado
- M misturador
- max valor máximo
- mix relativo à mistura
- min valor mínimo
- *_N* à concentração constante
- net valor líquido
- _P produto
- _P bomba
- PH pré-aquecedor
- *^p* à pressão constante
- puro relativo à substância pura
- _R reagente
- _R recuperador

- *r* valor reduzido
- s saída
- s separador
- s relativo ao sistema
- T turbina
- $_{T}$ à temperatura constante
- total
- $_{U}$ referente à unidade (equipamento)
- U referente ao passo máximo
- UC relativo à Usina de Cogeração
- $_{V}$ a volume constante
- vap.sat. relativo ao ponto de vapor saturado
- w água

Capítulo 1

Introdução

A partir de considerações econômicas e ambientais torna-se evidente a importância de melhorar a eficiência dos sistemas termoenergéticos, particularmente nos ciclos de geração de potência e de refrigeração. Uma forma de se conseguir este objetivo consiste em utilizar ciclos de absorção, nos quais o fluido de trabalho é formado misturando-se duas ou mais substâncias.

Ciclos tradicionais, como o Rankine, utilizam uma substância pura como fluido de trabalho. Quando esta substância troca de fase, a sua temperatura e a sua pressão mantêm-se constantes. Quando se utilizam misturas, a mudança de fase, à pressão constante, ocorre com variação de temperatura. Esta variação deve-se às alterações na composição da mistura durante a mudança de fase. Isto acontece em decorrência da diferença de volatilidade entre as substâncias. Com isto conseguem-se perfis de temperatura das correntes quente e fria nos trocadores de calor mais próximos um do outro. Assim, diminuem-se as irreversibilidades associadas à transferência de calor resultando em melhorias no desempenho do ciclo.

Misturas de água e amônia têm sido utilizadas na indústria há mais de 100 anos como fluido de trabalho em refrigeração. A sua utilização em ciclos de potência é relativamente recente (foi proposto por Kalina [16] em 1983) e, desde então, inúmeras pesquisas e trabalhos têm sido publicados.

Misturas de água e amônia têm a característica marcante de recuperar calor a partir de fontes à baixa temperatura. Isto acontece pelo fato da amônia evaporar a temperaturas bem menores que a água, à mesma pressão, podendo recuperar calor de fontes energéticas a 450K, por exemplo. Ciclos de recuperação que utilizam água têm dificuldade de recuperar calor de fontes a esta temperatura. Esta característica da mistura água-amônia a torna muito atrativa em ciclos finais (*bottoming-cycles*) de usinas de cogeração que rejeitam efluentes a temperaturas em torno de 450K.

Neste trabalho será feita uma comparação entre um ciclo especialmente desenvolvido para usar uma mistura de água e amônia para gerar potência (o Ciclo Kalina) e o Ciclo Rankine (ciclo clássico de geração de potência). Estes ciclos serão instalados na parte final de uma usina de cogeração recuperando o calor rejeitado pela corrente efluente desta planta. O Ciclo Rankine utilizará, também, a mistura água-amônia como fluido de trabalho. Com isto poderá ser verificado se o Ciclo Kalina, nestas condições, é mais eficiente que o Ciclo Rankine.

Para analisar estes ciclos é necessário avaliar as propriedades termodinâmicas da mistura água-amônia. Para tanto, dados experimentais tabelados podem ser utilizados ou uma equação pode ser ajustada com estes dados e, então, uma rotina computacional pode ser escrita. A segunda opção foi escolhida pela facilidade de trabalho proporcionado pelas atuais ferramentas computacionais tanto para a avaliação das propriedades como, também, para a análise dos ciclos.

Na avaliação de propriedades de misturas pode-se utilizar os conceitos de fugacidade e de potencial químico. O primeiro tem sido utilizado na maioria dos trabalhos. Entretanto, optou-se aqui por seguir o trabalho de Jordan [15] que utiliza o potencial químico na avaliação das propriedades da mistura águaamônia. Utilizar-se-ão as correlações descritas por este autor para escrever uma rotina em MATLAB[®] que permitirá avaliar as propriedades termodinâmicas da mistura de água e amônia. Algumas características na rotina desenvolvida procuram melhorar as já existentes na literatura. A não necessidade do conhecimento prévio da fase da mistura é uma delas. Outra é a avaliação da exergia termomecânica e química da mistura. Para misturas a avaliação da exergia química é de extrema importância devido as diferentes composições em que a mistura pode estar, alterando assim a disponibilidade de energia presente para realizar trabalho.

A análise dos ciclos será feito em conjunto com a usina de cogeração analisada em Bejan, Tsatsaronis & Moran [4], formando, assim, um sistema combinado Usina de Cogeração/Ciclo Rankine ou Kalina. Esta usina de cogeração é a mesma que foi apresentada por Valero et. al. [31] e conhecida como problema CGAM. O objetivo é avaliar o efeito que estes ciclos de recuperação causam no custo da potência gerada. A avaliação que será efetuada neste trabalho é uma análise exergoeconômica. Esta análise avalia em conjunto os efeitos termodinâmicos e econômicos da planta utilizando o conceito de exergia. O modelo econômico utilizado neste trabalho é baseado nas considerações que Bejan, Tsatsaronis & Moran [4] utilizaram na análise da usina de cogeração. Esta usina não será objetivo de estudo neste trabalho, apenas os resultados apontados pelos autores serão utilizados. O acoplamento da termodinâmica com a economia será feito através da Teoria dos Custos Exergéticos de Lozano & Valero [17]. Utilizando os conceitos anteriores, uma rotina em MATLAB[®] será escrita para implementar a análise exergoeconômica.

Considerando a crescente necessidade de diminuir os custos de produção, optou-se aqui por efetuar uma otimização dos ciclos de recuperação. As metodologias de otimização atingiram um certo grau de maturidade nos últimos anos e têm sido utilizadas nas mais diversas atividades, principalmente devido às capacidades computacionais atuais. A otimização de sistemas energéticos, assim como a maioria dos problemas de engenharia, são problemas complexos. Por isso, para que a otimização siga para uma convergência sem oscilações, cuidados devem ser tomados. A escolha das variáveis e das restrições representam um passo importante neste processo. Para atingir este objetivo uma análise qualitativa dos ciclos será feita. Esta análise qualitativa é uma forma de conhecer o funcionamento dos ciclos antes de efetuar a otimização exergoeconômica dos mesmos.

O método de Zoutendijk das direções viáveis será utilizado para realizar esta otimização exergoeconômica. Para utilizar este método uma rotina em Fortran escrita por Belegundu & Chandrupatla [5] será utilizada. Como toda a análise exergoeconômica está em MATLAB[®], uma integração entre as duas rotinas deve ser implementada. O MATLAB[®] apresenta as bibliotecas e funções necessárias para isto. Esta otimização deverá, obviamente, refinar a comparação entre os ciclos Rankine e Kalina, já que o ponto ótimo, isto é, o ponto com o menor custo, será encontrado. Com isto tem-se uma mesma base de comparação entre os ciclos.

Em suma, o objetivo deste trabalho é mostrar que o uso de um ciclo de absorção utilizando uma mistura de água e amônia na parte final de uma usina de cogeração apresenta uma vantagem econômica, isto é, diminui o custo da potência gerada na planta.

Capítulo 2

Conceitos de Termodinâmica

A base para este trabalho é a Termodinâmica, talvez a mais abrangente das ciências de engenharia. A Termodinâmica é a ciência que trata do estudo da energia e das relações entre as propriedades da matéria [20]. Os sistemas termodinâmicos abrangem plantas de geração de potência, refrigeradores, automóveis, aviões, o corpo humano, só para mencionar algumas aplicações.

Neste capítulo são introduzidos alguns conceitos da Termodinâmica que serão utilizados neste trabalho.

2.1 As Equações de Balanço de Propriedades

Os sistemas termodinâmicos são analisados com o auxílio das equações de balanço que expressam matematicamente as Leis da Termodinâmica.

A Equação do Balanço de Massa tem a forma:

$$\frac{d m^{VC}}{d t} = \sum \dot{m_e} - \sum \dot{m_s}$$
(2.1)

No caso de sistemas não-reativos, esta equação pode ser aplicada a cada espécie química presente no sistema:

$$\frac{d\left(y_{i}m^{VC}\right)}{dt} = \sum \left(y_{i}\dot{m}_{e}\right) - \sum \left(y_{i}\dot{m}_{s}\right)$$
(2.2)

A Equação de Balanço de Energia é a seguinte:

$$\frac{dE_n^{VC}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}^{VC} + \sum \dot{m}_e \left(h_e + 1/2 \vec{V}_e^2 + g z_e \right) - \sum \dot{m}_s \left(h_s + 1/2 \vec{V}_s^2 + g z_s \right)$$
(2.3)

O Balanço de Entropia tem a forma:

$$\frac{dS^{VC}}{dt} = \sum \frac{\dot{Q}}{T} \int_{f} + \sum \dot{m}_{e} s_{e} - \sum \dot{m}_{s} s_{s} + \dot{\sigma}^{VC}$$
(2.4)

2.2 A Exergia

A Primeira Lei da Termodinâmica é um dos princípios mais sólidos da ciência e estabelece que a energia é conservada. A Segunda Lei da Termodinâmica leva à conclusão que existe degradação de energia em todo processo real, mesmo que na mensuração total a quantidade de energia seja conservada. O conceito de exergia permite quantificar a degradação de energia através da destruição da capacidade de realizar trabalho. Este conceito é introduzido nesta seção.

Antes de discutir a exergia é necessário definir o conceito de ambiente. O ambiente é considerado um reservatório térmico internamente reversível. Ele é, estável termicamente (temperatura constante), mecanicamente (pressão constante) e quimicamente (composição constante).

Diversos autores utilizam diferentes simbologias para a exergia. Aqui utilizou-se a nomenclatura adotada por Tsatsaronis [30], atribuindo-se o símbolo E e e para denotar exergia e exergia específica, respectivamente. A energia é representada pelo símbolo E_n .

Para estudar exergia, a definição de ambiente deve ser completada com a descrição detalhada da sua composição de modo que se possa criar um modelo matemático do mesmo. O ambiente pode ser formado pelo ar atmosférico, o solo, a água do mar ou mesmo o vácuo, por exemplo. A definição da composição do ambiente deve levar em conta o meio onde o sistema está inserido e a importância dos componentes deste na análise do sistema. A composição do ambiente deve ser tal que o sistema possa alcançá-lo na busca do equilíbrio, alterando a sua temperatura, a sua pressão e a sua composição. À medida que este equilíbrio é alcançado diminui o potencial para realizar trabalho. No estado de equilíbrio entre o sistema e o ambiente este potencial é nulo tal estado é chamado de estado inativo. Se o sistema alcançar um equilíbrio intermediário (por exemplo, apenas térmico e mecânico) e não puder mais realizar trabalho, este é chamado de estado inativo restrito. Mais à frente,

a composição do ambiente será definida melhor. Por ora considera-se que a temperatura ambiente e a pressão ambiente são denotadas por T_0 e p_0 , respectivamente.

2.2.1 Exergia Química

A exergia química é a parcela da exergia total do sistema que expressa o trabalho máximo que poderia ser obtido permitindo que o sistema, já em equilíbrio térmico e mecânico com o ambiente, atinja também o equilíbrio químico com este.

A Figura 2.1 mostra dois processos através dos quais o sistema atinge o equilíbrio com o ambiente. A cada um destes processos é associado um componente de exergia. No primeiro processo ocorrem apenas interações de calor e de trabalho entre o sistema e o ambiente. A parcela de exergia associada a este processo é chamada de exergia física ou termomecânica. O segundo processo da Figura 2.1 está associado à exergia química. Durante este processo permitem-se interações químicas entre o sistema e o ambiente.



Figura 2.1 Processos para atingir o Equilíbrio com o Ambiente e as Exergias respectivas.

A definição de exergia física tem gerado uma certa controvérsia na análise de sistemas no qual acontecem reações químicas. Alguns autores ([3], [20]) consideram que qualquer parcela de exergia associada a reações químicas deve ser considerada como parte da exergia química, mesmo que estas reações aconteçam apenas dentro do sistema (durante o primeiro processo da Figura 2.1, por exemplo). Outros autores [32] consideram a exergia associada e estas reações como parte da exergia física. Neste caso, a exergia química representa apenas a parcela da interação química total do sistema com o ambiente. Neste trabalho, esta última definição será adotada. Por isto denotouse y^* a composição no segundo estado. Esta é a composição do equilíbrio do sistema no estado inativo restrito.

O ambiente de referência para a avaliação da exergia química é constituído por um grupo de substâncias que reproduzem, tão próximo quanto o possível, o ambiente real. Componentes gasosos da atmosfera, substâncias sólidas da litosfera e substâncias iônicas e não-iônicas dos oceanos são os três grandes grupos no qual o ambiente de referência pode ser dividido. Entretanto, ambientes de referência alternativos mais próximos dos ambientes de sistemas termodinâmicos têm obtido um aceitação maior [4]. Existem dois destes modelos.

O modelo de Ahrendts [1] (chamado de Modelo I) é determinado admitindo-se que há um equilíbrio restrito para o ácido nítrico e nitratos e um equilíbrio termodinâmico não restrito para todos os outros componentes da atmosfera, dos oceanos e de parte da litosfera. O modelo de Szargut, Morris & Steward [28] (chamado de Modelo II) considera uma substância de referência para cada elemento químico. Esta substância de referência contém o elemento a ser considerado e deve ser abundante no ambiente real, mesmo que este não esteja em equilíbrio total como o ambiente. Bejan, Tsatsaronis & Moran [4] afirmam que o modelo II é mais próximo da composição do ambiente real, mas o equilíbrio requerido não é, geralmente, satisfeito.

Para algumas substâncias pode-se avaliar diretamente o valor da exergia química de uma substância com o auxílio da definição de exergia química padrão. Esta é avaliada através de qualquer um dos modelos descritos anteriormente. Entretanto, dois casos merecem uma descrição mais detalhada do cálculo da exergia química. Um é quando existe uma reação química entre os reagentes gerando outras substâncias como produto. Outro é quando existe uma mistura homogênea de substâncias cujas concentrações são diferentes das que elas têm no ambiente de referência.

No caso de uma reação química a exergia química pode ser avaliada pela seguinte equação [20]:

$$\overline{e}^{CH} = -\Delta G + \sum N_R \overline{e}_R^{CH} - \sum N_P \overline{e}_P^{CH} ; \qquad (2.5)$$

onde ΔG é a energia livre de Gibbs da reação, N representa o número de mols de cada elemento, \overline{e}_{R}^{CH} é a exergia química molar dos reagentes e \overline{e}_{p}^{CH} é a exergia química molar dos produtos.

Para o caso de uma mistura homogênea a exergia química é avaliada por:

$$\overline{e}^{CH} = \sum \overline{y} \, \overline{e}_0^{CH} + \overline{R} \, T_0 \sum \overline{y} \ln\left(\overline{y}\right); \qquad (2.6)$$

onde \overline{y} é a fração molar de cada componente na mistura, \overline{e}_0^{CH} é a exergia química molar padrão de cada substância, \overline{R} é a constante universal dos gases na base molar e T_0 é a temperatura ambiente. A Equação 2.6 é deduzida a partir de uma mistura de gases ideais, mas Moran & Shapiro [20] argumentam que ela também é válida para uma mistura homogênea em solução ideal.

2.2.2 O Balanço de Exergia

A Equação de Balanço de Exergia pode ser expressa como:

$$\frac{d E^{VC}}{d t} = \sum \left(1 - \frac{T_0}{T_f} \right) \dot{Q} - \left(\dot{W}^{VC} - p_0 \frac{d V^{VC}}{d t} \right) + \sum \dot{m}_e e_e - \sum \dot{m}_s e_s - \dot{I}^{VC}$$
(2.7)

A exergia que acompanha a entrada e_e e a saída e_s , na Equação 2.7, é chamada de exergia de fluxo e é composta das exergias associadas às massas que atravessam a fronteira e ao trabalho de escoamento.

2.2.3 Exergia Destruída e Exergia Perdida

Nas análises exergéticas e termoeconômicas de sistemas térmicos é freqüente o uso dos termos insumo e produto. Insumo é a exergia que se deve fornecer ao sistema para materializar o produto desejado. Entretanto, nem todas as correntes que saem do sistema podem ser consideradas como produto. Algumas correntes de saída não são mais utilizadas no sistema. A exergia destas correntes é chamada de exergia perdida. A exergia do produto de um sistema é sempre menor ou igual que a exergia dos insumos e esta diferença corresponde à exergia destruída dentro e fora do sistema (irreversibilidades internas e externas). Assim, a exergia do produto de um sistema pode ser avaliada pela equação:

$$\dot{E}_{P} = \dot{E}_{F} - \dot{E}_{D} - \dot{E}_{L};$$
 (2.8)

onde \dot{E}_{F} é a exergia do insumo, \dot{E}_{D} é a exergia destruída no sistema e \dot{E}_{L} é a exergia perdida (irreversibilidades externas).

2.2.4 Eficiência Exergética

A Primeira Lei da Termodinâmica permite definir uma forma de avaliar a eficiência térmica de um ciclo termodinâmico. Similarmente, pode-se definir uma eficiência de acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica. Define-se eficiência exergética como a razão entre a exergia dos produtos e a exergia dos insumos de um determinado processo ou sistema. Assim, tem-se:

$$\varepsilon = \frac{\dot{E}_{P}}{\dot{E}_{F}} \tag{2.9}$$

Entretanto, se um elemento dissipativo do sistema for analisado, uma definição de eficiência exergética significativa não é imediata. Isto acontece, por exemplo, com um condensador. O seu uso representa um benefício para um equipamento à frente dele no sistema, por exemplo, uma bomba. Segundo Tsatsaronis [30], nesses casos deve-se definir uma eficiência exergética para o sistema combinado, composto pelo componente dissipativo e o componente à frente dele, por exemplo um conjunto condensador-bomba. Uma maneira de definir a eficiência exergética deste conjunto é considerar o insumo total do conjunto como a soma dos insumos de cada componente. O mesmo pode ser feito para o produto total do conjunto. Assim, para um conjunto condensador-bomba, por exemplo, tem-se:

$$\varepsilon = \frac{\dot{m}(e_2 - e_3) + \dot{m}(e_e - e_s)}{\dot{m}(e_2 - e_1) + \dot{W}};$$

onde $\dot{m}(e_2 - e_1)$ é a variação de exergia da corrente no lado quente do condensador, \dot{W} é a potência consumida na bomba, $\dot{m}(e_e - e_s)$ é a exergia

rejeitada no condensador por calor e $\dot{m}(e_2 - e_3)$ é a variação de exergia do fluido de trabalho na bomba.

Capítulo 3

Propriedades Termodinâmicas de Misturas Água-Amônia

Neste trabalho será utilizada uma mistura de água e amônia como fluido de trabalho em um ciclo de geração de potência. Este capítulo trata da avaliação das propriedades para uma mistura qualquer e da aplicação para o caso particular da mistura de água e amônia.

Na avaliação das propriedades de uma mistura dois conceitos têm sido utilizados: o de fugacidade e o de potencial químico. Para uma mistura de água e amônia, o conceito de fugacidade tem sido largamente utilizado na avaliação das propriedades. Entretanto, escolheu-se por utilizar o potencial químico seguindo a abordagem de Jordan [15]. A revisão teórica das propriedades de misturas descrita será feita baseando-se no conceito de potencial químico.

3.1 Propriedades de Misturas

Considere uma fase homogênea na qual têm-se diferentes substâncias. De uma maneira geral, a mudança em qualquer propriedade extensiva pode ser expressa como uma função da mudança na temperatura, na pressão e no número de mols de cada componente independente:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial p}\right)_{T,N} dp + \sum_{i} \left(\frac{\partial P}{\partial N_{i}}\right)_{T,p,N_{j}} dN_{i}, \quad j \neq i;$$

sendo P uma propriedade extensiva qualquer. A última derivada parcial é

definida como a propriedade parcial molar do componente i da mistura. Assim:

$$\overline{p}_i = \left(\frac{\partial P}{\partial N_i}\right)_{T,p,N_j}$$

A propriedade parcial molar é uma propriedade intensiva da fase. Aplicando o teorema de Euler para funções homogêneas, pode-se escrever que:

$$P = \sum_{i} N_i \overline{p}_i$$

Isto significa que qualquer propriedade extensiva de uma fase pode ser encontrada pela soma dos produtos do número de mols de cada componente vezes o correspondente valor da propriedade parcial molar para o estado de equilíbrio. Pode-se escrever, também, uma expressão para uma propriedade molar específica para uma mistura ideal como sendo:

$$\overline{p} = \sum_{i} \overline{y}_{i} \overline{p}_{i} ;$$

onde \overline{y}_i é a fração molar do componente i.

Assim, para qualquer fase de uma mistura tem-se, por exemplo:

$$V = \sum_{i} N_{i} \overline{v}_{i}$$
$$H = \sum_{i} N_{i} \overline{h}_{i}$$
$$S = \sum_{i} N_{i} \overline{s}_{i}$$

O valor da propriedade da mistura real avaliado pela soma das propriedades parciais molares apresenta um desvio em relação à soma dos componentes individuais das substâncias puras. Este desvio é avaliado por:

$$\Delta P_{mix} = P_{mix} - P_{puro} = \sum_{i} N_i \left(\overline{p}_i - p_{i,puro} \right);$$

onde p_i é o valor da propriedade do componente puro da mistura. Por isso a propriedade parcial molar deve ser usada para avaliar as propriedades em uma mistura em vez da propriedade específica do componente puro. Aplicando-se esta conclusão para algumas propriedades têm-se:

$$\Delta V_{mix} = \sum_{i} N_i \left(\overline{v}_i - v_{i,puro} \right)$$
$$\Delta H_{mix} = \sum_{i} N_i \left(\overline{h}_i - h_{i,puro} \right)$$
$$\Delta S_{mix} = \sum_{i} N_i \left(\overline{s}_i - s_{i,puro} \right)$$

3.1.1 Potencial Químico de uma Substância

Considere-se, novamente, uma fase homogênea contendo diferentes substâncias. Se a composição desta fase permanecer fixa, pode-se escrever a função de Gibbs como uma função da temperatura, da pressão e da composição de cada substância, assim:

$$G = G(T, p, N_1, N_2, ..., N_i)$$

Diferenciando esta expressão tem-se:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \sum_{i} \left(\frac{\partial G}{\partial N_{i}}\right)_{p,T,N_{j}} dN_{i};$$

ou:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i} \left(\frac{\partial G}{\partial N_{i}}\right)_{p,T,N_{j}} dN_{i}$$

A última derivada parcial, que é por definição uma propriedade parcial molar, é chamada de potencial químico da substância i. Deste modo:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{p,T,N_j} \tag{3.1}$$

O potencial químico é a função de Gibbs parcial molar. Assim, como pode-se derivar a equação dg = vdp - sdT para se obter a entropia e o volume específico, similarmente, para o potencial químico, pode-se provar que [35]:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \end{pmatrix}_{p,N} = -\overline{s_i}$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \end{pmatrix}_{T,N} = \overline{v_i}$$

$$(3.2)$$

3.1.2 Solução Ideal

Considera-se agora um caso muito importante no cálculo de propriedades de misturas, o conceito de solução ideal.

Para uma mistura de gases ideais:

$$V = \left(N_1 + N_2 + \dots + N_i\right) \frac{\overline{R}T}{p}$$

O volume parcial molar de um gás ideal é encontrado pela diferenciação

da equação acima em relação a N_i , mantendo constantes a temperatura, a pressão e o número de mols dos outros componentes. Assim:

$$\overline{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{p,T,N_j} = \frac{\overline{R}T}{p}$$

O volume parcial molar acima é relacionado com o potencial químico pela Equação 3.2. Deste modo, pode-se escrever que:

$$\overline{v}_{i} = \left(\frac{\partial \mu_{i}}{\partial p}\right)_{T,N} = \frac{\overline{R}T}{p} ; \text{ ou}$$
$$d \mu_{i} = \overline{R}Td(\ln p)$$

Entretanto, para uma mistura de gases ideais a pressão parcial é relacionada com a concentração de cada componente por $p_i = \overline{y}_i p$. E a diferenciação a \overline{y}_i constante resulta em $d(\ln p_i) = d(\ln p)$. Portanto, tem-se:

$$d\mu_{i,ideal} = \overline{R}Td\left(\ln p_i\right)$$

Integrando a equação anterior a uma temperatura constante resulta:

$$\mu_{i,ideal} = \mu_0 + \overline{R}T \ln\left(\frac{p_i}{p_{i,ref}}\right);$$

onde μ_0 depende da natureza do gás e da temperatura e representa um estado de referência (normalmente a 1atm [35]). Como resultado, o valor de μ_0 tornase g_x^0 . Assim:

$$\mu_i = g_T^0 + \overline{R}T \ln p_i \tag{3.3}$$

Utilizando a definição de pressão parcial, válida apenas para misturas gasosas ideais, $p_i = \overline{y}_i p$, a equação acima pode ser transformada em:

$$\mu_i = g_T^0 + \overline{R}T \ln\left(p\overline{y}_i\right); \qquad (3.4)$$

que pode ser escrita como:

$$\mu_i = \mu_i^* + \overline{R}T \ln \overline{y}_i; \qquad (3.5)$$

onde μ_i^* é um caso especial de $g_i^0 + \overline{R}T \ln p$, que representa a função de Gibbs de uma substância pura a uma dada temperatura e à pressão total da mistura.

Uma mistura é denominada solução ideal quando o potencial químico de cada componente na mistura é dado pela Equação 3.5. Isto é, o potencial químico de cada substância é uma função linear do logaritmo da sua fração molar. Para qualquer gás ideal esta relação é válida, já que a dedução foi feita através da teoria de gás ideal. Para alguns líquidos esta relação funciona bem [35]. Entretanto, esta equação não precisa necessariamente atingir toda a faixa de composições possível. Uma mistura pode comportar-se como solução ideal em uma faixa de composição e não em outras.

Para uma solução ideal pode ser demonstrado (através da diferenciação da Equação 3.5 utilizando a Equação 3.2) que algumas propriedades parciais molares são iguais às propriedades da substância pura caso, por exemplo, do volume e da entalpia. Deste modo não há variação das propriedades extensivas da mistura em relação à soma das propriedades das substâncias puras. Assim:

$$\Delta V_{mix} = 0 \qquad \overline{v}_{mix}^{ideal} = \sum_{i} \overline{y}_{i} \overline{v}_{i}$$

$$\Delta H_{mix} = 0, \text{ isto \acute{e}, } \overline{h}_{mix}^{ideal} = \sum_{i} \overline{y}_{i} \overline{h}_{i} \qquad (3.6)$$

Para a entropia, diferenciando a Equação 3.5 em relação à temperatura mantendo a pressão e a composição constantes, obtém-se:

$$\overline{s_i} = \overline{s_{i,puro}} - \overline{R} \ln \overline{y_i}$$

Assim, a entropia parcial molar de qualquer componente em uma solução ideal é relacionada com a entropia específica da substância pura e com a sua fração molar \overline{y}_i . A variação da entropia na mistura pode, então, ser avaliada como:

$$\Delta S_{mix}^{ideal} = -\overline{R} \sum_{i} \overline{y}_{i} \ln \overline{y}_{i} , e, \ \overline{s}_{mix}^{ideal} = \sum_{i} \overline{y}_{i} s_{i,puro} - \overline{R} \sum_{i} \overline{y}_{i} \ln \overline{y}_{i}$$
(3.7)

Similarmente a variação da função de Gibbs na mistura pode ser avaliada como:

$$\Delta G_{mix}^{ideal} = \overline{R}T\sum_{i} \overline{y}_{i} \ln \overline{y}_{i}, \text{ e, } \overline{g}_{mix}^{ideal} = \sum_{i} \overline{y}_{i}g_{i,puro} + \overline{R}T\sum_{i} \overline{y}_{i} \ln \overline{y}_{i}$$
(3.8)

Em uma solução multicomponente o valor de \overline{y}_i é sempre menor que 1. Portanto, o somatório nas duas equações anteriores é sempre negativo. Conseqüentemente, a variação da entropia na mistura é sempre positiva, o que está em concordância com a segunda lei da termodinâmica. Do outro lado, a variação na função de Gibbs é sempre negativa, o que está de acordo com a minimização desta função, à temperatura e pressão constantes, que será comentado na Seção 3.1.4.
3.1.3 Propriedades em Excesso

Na Seção 3.1.2 determinou-se o afastamento de uma mistura em solução ideal em relação à soma dos seus componentes puros. Entretanto, a formulação apresentada é relacionada com uma mistura de gases ideais. Portanto, ela não é totalmente válida para uma mistura na fase líquida. Para a fase líquida pode-se medir o afastamento em relação às propriedades definidas em solução ideal com o conceito de propriedade em excesso, que será discutido aqui.

Define-se propriedade em excesso como a diferença entre o valor da propriedade real em solução e a que ela teria em solução ideal, com a mesma temperatura, pressão e composição [27]. Assim, para a energia de Gibbs parcial molar em excesso, por exemplo, tem-se:

$$\overline{g}^{E} = \overline{g}_{mix} - \overline{g}_{mix}^{ideal}$$
(3.9)

Pela subtração da Equação 3.3 e da Equação 3.4, que representam, também, a função de Gibbs parcial molar, tem-se:

$$\overline{g}_{i,mix} - \overline{g}_{i,mix}^{ideal} = \overline{R}T\ln\left(\frac{p_i}{py_i}\right);$$

esta expressão representa a função de Gibbs em excesso e o termo dentro do logaritmo é chamado de coeficiente de atividade da espécie *i* na mistura e é denotado por γ_i . Assim:

$$\gamma_i = \frac{p_i}{p y_i} \tag{3.10}$$

Deve-se atentar que a relação $p_i = y_i p$ não pode ser aplicada aqui, pois ela é válida apenas para uma mistura de gases. Substituindo na equação anterior, tem-se:

$$\overline{g}_i^E = \overline{R}T \ln \gamma_i$$

Para a função de Gibbs em excesso da mistura aplica-se o Teorema de Euler. Assim, tem-se:

$$\overline{g}^{E} = \overline{R}T\sum_{i} y_{i} \ln \gamma_{i}$$
(3.11)

3.1.4 Equilíbrio de Fases em Misturas

O princípio de estado estabelece que para uma substância pura é

necessário conhecer duas propriedades intensivas independentes para definir o estado. Para o caso de uma mistura isto não é válido e esta seção discute as condições de equilíbrio de fase para uma mistura multicomponente.

Considere-se um sistema fechado que contém um número arbitrário de componentes e fases. A temperatura e a pressão são uniformes dentro do sistema, mas o sistema está, inicialmente, em um estado de não-equilíbrio. Os efeitos de transferência de massa entre as fases e as reações químicas entre os componentes tenderão a levar o sistema sempre para o equilíbrio. Para a presente situação o ambiente será considerado como um reservatório térmico, isto é, permanece em equilíbrio. Deste modo, as transferências de calor e trabalho entre o sistema e o meio são reversíveis. O sistema e o meio juntos constituem um sistema isolado. Para um sistema isolado a segunda lei da termodinâmica requer que $dS_{isol} \ge 0$. Neste caso pode-se escrever:

$$dS_s + dS_e \ge 0$$
;

onde S_s representa a entropia total de todas as fases dentro do sistema e S_e a entropia do meio. Ainda, a entropia trocada pelo ambiente é dada simplesmente por:

$$dS_e = \frac{\partial Q_e}{T_e} = -\frac{\partial Q}{T};$$

onde Q é o calor trocado entre o sistema e o meio. Devido a reversibilidade, $T_e = T$ e $\partial Q_e = -\partial Q$. Substituindo na primeira relação, tem-se:

$$\partial Q \leq T dS_s$$

Pelo princípio da conservação de energia para um sistema simples compressível realizando um processo internamente reversível tem-se que:

$$dU_s = \partial Q - \partial W = \partial Q - p dV_s$$
 ou $\partial Q = dU_s + p dV_s$

Substituindo esta equação na anterior obtém-se o resultado desejado:

$$dU_{S} + pdV_{S} - TdS_{S} \ge 0$$

Nesta equação todas as variáveis são propriedades do sistema, isto é, dependem apenas dos estados inicial e final. Deste modo ela se aplica a qualquer mudança de estado em um sistema fechado de temperatura e pressão uniformes. Então, conclui-se que as condições de reversibilidade térmica e mecânica do ambiente assumidas na dedução não influenciam na análise e, consequentemente, a equação pode ser aplicada a qualquer processo. A inequação serve para um processo infinitesimal de um sistema fechado entre estados de não-equilíbrio. De grande importância é o fato de que a direção da inequação dita a direção da mudança de fase para o equilíbrio. O sinal de igual aplica-se para processos reversíveis de mudança de fase entre estados em equilíbrio, isto é, em processos de quase-equilíbrio.

Entretanto, uma expressão como uma inequação não é particularmente útil. Algumas formas dessa inequação são de grande utilidade. Por exemplo, sobre condições de temperatura e pressão constantes durante um processo, pode-se reescrever a inequação como:

$$d(U_{s})_{T,p} + d(pV_{s})_{T,p} - d(TS_{s})_{T,p} \le 0 \text{ ou } d(U_{s} + pV_{s} - TS_{s})_{T,p} \le 0;$$

mas nota-se que o termo dentro dos parênteses é a função de Gibbs. Então:

$$dG_{T,p} \le 0 \tag{3.12}$$

Esta equação mostra que a função de Gibbs diminui para uma mudança espontânea (irreversível), isotérmica e isobárica de um sistema fechado. Quando o processo chega ao equilíbrio, a função de Gibbs tem um valor mínimo, e no caso limite de equilíbrio, dG é zero.

Durante a mudança de fase, até que o equilíbrio seja alcançado, cada fase do sistema está aberta à transferência de massa entre elas. Considere-se, então, como exemplo, duas fases $\alpha \in \beta$, compostas de *C* componentes. Estas duas fases serão consideradas inicialmente em equilíbrio térmico e mecânico mútuo. Todavia, estas fases não estão necessariamente em equilíbrio total. A variação na função de Gibbs para cada fase é obtida por:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i} \mu_{i} dN_{i};$$

onde i = 1, 2, ..., C. Substituindo na Equação 3.12 tem-se:

$$\sum_{i} \mu_{i}^{\alpha} dN_{i}^{\alpha} + \sum_{i} \mu_{i}^{\beta} dN_{i}^{\beta} \leq 0$$

Quando não há reações químicas, o número de mols de cada substância não varia. Assim, para um processo puramente de transferência de massa entre as fases $dN_i^{\alpha} + dN_i^{\beta} = 0$. E substituindo na equação anterior obtém-se:

$$\sum_{i} \left(\mu_{i}^{\alpha} - \mu_{i}^{\beta} \right) dN_{i}^{\alpha} \leq 0$$

Primeiro analisar-se-á o caso quando o sistema está em equilíbrio total,

no qual o sinal de igual se aplica. As quantidades N_i^{α} no somatório são diferentes de zero e independentes entre si. Portanto, a única maneira da equação ser zero é se o termo entre parênteses for zero. Isto é:

 $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$, para cada um dos *C* componentes

Este resultado pode ser estendido para um caso de ${\it P}\,$ fases, resultando em:

$$\mu_{1}^{1} = \mu_{1}^{2} = ... = \mu_{1}^{P}$$

$$\mu_{2}^{1} = \mu_{2}^{2} = ... = \mu_{2}^{P}$$
...
$$\mu_{C}^{1} = \mu_{C}^{2} = ... = \mu_{C}^{P}$$
(3.13)

Conclui-se, então, que o potencial químico de cada componente deve ser o mesmo em cada fase para que a mistura se encontre em equilíbrio. Esta condição é necessária, e matematicamente suficiente, para o equilíbrio.

Para um processo de mudança de fase irreversível ou espontâneo aplicase a inequação. Neste caso, considera-se que uma quantidade de massa dN_i^{α} passa da fase β para a fase α . Isto é, dN_i^{α} é positivo. Nesta situação,

 $\mu_i^{\beta} - \mu_i^{lpha} > 0$, para cada um dos *C* componentes

Portanto, a transferência de massa tende a ocorrer de regiões de maior para regiões de menor potencial químico. O potencial químico é então a força direcionadora da transferência de massa.

Em um sistema contendo uma substância pura são suficientes duas propriedades intensivas independentes para definir um estado em um sistema monofásico e somente uma propriedade para definir o estado de cada fase se o sistema for bifásico. Considere-se um sistema fechado contendo P fases homogêneas e C componentes não-reativos distribuídos entre as fases. Cada fase tem a mesma pressão e temperatura. Qualquer propriedade intensiva em cada fase depende da pressão, da temperatura e das massas relativas do componente. As massas relativas, de maneira intensiva, são especificadas pelas frações molares y_i . Somente (C-1) frações molares são necessárias, pois $\sum y = 1$. Então para cada fase é necessário especificar [(C-1)+2], ou (C+1)propriedades intensivas. Se P fases estão presentes, as quais estão espacialmente separadas e independentes, o número de propriedades totais necessárias seriam P(C+1). Entretanto, já que estes estados estão em equilíbrio, pode-se obter algumas relações para diminuir o número de propriedades.

Há três conjuntos de condições as quais devem ser consideradas. As fases estão em equilíbrio térmico, então tem-se uma temperatura igual em todas as fases $(T^{\alpha} = T^{\beta} = ... = T^{P})$; então há (P-1) propriedades interrelacionadas. As fases estão em equilíbrio mecânico, então tem-se a mesma pressão $(p^{\alpha} = p^{\beta} = ... = p^{P})$; de novo, tem-se (P-1) propriedades interrelacionadas. O potencial químico de um componente deve ser o mesmo em cada fase para haver equilíbrio; esta relação dá C(P-1) relações adicionais. Portanto, o número de relações adicionais são [2(P-1)+C(P-1)]. Substituindo no número de propriedades necessárias, sobram:

F = C + 2 - P, propriedades intensivas. (3.14)

Esta relação é conhecida como regra de fases de Gibbs. Na derivação da regra de fases foi considerado que cada fase contém todos os componentes. Entretanto, esta condição não é necessária. A falta de um ou mais componentes em várias fases não altera a validade da regra de fase, deve-se apenas remover as relações auxiliares da fase. Deve ser mantido em mente que a regra de fases só é válida para a análise de sistemas simples e é válida também, para uma substância simples (um componente).

3.2 Propriedades de uma Mistura Água-Amônia

Nesta seção é mostrado o desenvolvimento das equações para o cálculo das propriedades termodinâmicas de uma mistura água-amônia, baseada no desenvolvimento teórico descrito nas seções anteriores.

Aplicando a regra de fases, Equação 3.14, à uma mistura de água e amônia (dois componentes), tem-se que é necessário definir três propriedades intensivas para definir um estado na região monofásica (líquido, sólido e vapor) e duas propriedades para a região bifásica (líquido-vapor, por exemplo).

O esquema da Figura 3.1, retirado de Thorin, Dejfors & Svedberg [29], mostra algumas correlações que foram desenvolvidas para avaliar as propriedades de misturas água-amônia e suas respectivas bases teóricas. Também são mostradas a temperatura e a pressão máximas para as quais a correlação foi desenvolvida.

Neste trabalho utilizou-se os estudos de Jordan [15] (não presente na Figura 3.1) que baseou-se no trabalho de Ziegler & Trepp [36]. Estes autores utilizaram o conceito de fugacidade no seu trabalho, por isso Jordan [15] recalculou os coeficientes das equações originais, utilizando para isto os dados experimentais de Gillespie et. al. [8]. Dessa maneira Jordan [15] propôs correlações baseadas no uso do potencial químico. Gillespie et. al. [8] apresentaram dados experimentais da mistura de água e amônia para pressões abaixo da pressão crítica da amônia (11,6MPa) e entre as temperaturas de 313K e 589K. Posteriormente, Jordan [15] comparou os valores calculados com as suas correlações com os dados apresentados por Macriss et. al. [19] (IGT¹) e apontou uma boa aproximação. Apesar de não informar a faixa de validade (temperaturas e pressões) da correlação no seu trabalho, é possível perceber pelos gráficos apresentados e pelas referências utilizadas que as correlação de Jordan [15] são válida aproximadamente para:

Pressões menores que 11,6MPa; e Temperaturas entre 233K e 588K.

3.2.1 Propriedades das Substâncias Puras

O desenvolvimento das equações para o cálculo das propriedades segue, principalmente, a análise dada por Ziegler & Trepp descrita em Jordan [15]. A superfície p-v-T foi escrita para cada uma das fases de vapor e líquido por:

$$v^{L} = a_{1} + a_{2}p + a_{3}T + a_{4}T^{2}$$

$$v^{V} = \frac{RT}{p} + c_{1} + \frac{c_{2}}{T^{3}} + \frac{c_{3}}{T^{11}} + \frac{c_{4}p^{2}}{T^{11}};$$
(3.15)

onde o sobrescrito indica a fase na qual a equação é válida L, para a fase líquida e V para a fase de vapor.

O calor específico a baixas pressões para ambas as fases foi expresso por:

$$c_{p}^{L} = b_{1} + b_{2}T + b_{3}T^{2}$$

$$c_{p}^{V} = d_{1} + d_{2}T + d_{3}T^{2}$$
(3.16)

¹ IGT – Institute of Gas Technology situado em Chicago (USA).



Figura 3.1 Correlações desenvolvidas para a Avaliação de Propriedades da Mistura Água-Amônia. Fonte: Thorin, Dejfors & Svedberg [29].

A entalpia, então, pode ser determinada pela equação:

$$h = \int_{T_0}^T c_p dT + \int_{p_0}^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp + h_0;$$

onde h_0 é um valor arbitrário para a entalpia imposta ao estado de referência à uma temperatura e à uma pressão arbitrárias. Através da segunda equação Tds, pode-se avaliar a entropia, similarmente, por:

$$s = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT - \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp + s_0;$$

onde s_0 é um valor arbitrário para a entropia imposta ao estado de referência.

A partir das duas equações anteriores pode-se escrever a função de Gibbs intensiva para água e amônia para as fases líquida e vapor como:

$$\begin{split} \overline{g}_{r}^{L} &= \overline{h}_{r0}^{L} - T_{r}\overline{s}_{r0}^{L} + B_{1}\left(T_{r} - T_{r0}\right) + \frac{1}{2}B_{2}\left(T_{r}^{2} - T_{r0}^{2}\right) + \frac{1}{3}B_{3}\left(T_{r}^{3} - T_{r0}^{3}\right) - \\ &- B_{1}T_{r}\ln\left(\frac{T_{r}}{T_{r0}}\right) - B_{2}T_{r}\left(T_{r} - T_{r0}\right) - \frac{1}{2}B_{3}T_{r}\left(T_{r}^{2} - T_{r0}^{2}\right) + \\ &+ \left(A_{1} + A_{3}T_{r} + A_{4}T_{r}^{2}\right)\left(p_{r} - p_{r0}\right) + \frac{1}{2}A_{2}\left(p_{r}^{2} - p_{r0}^{2}\right) \\ \overline{g}_{r}^{V} &= \overline{h}_{r0}^{V} - T_{r}\overline{s}_{r0}^{V} + D_{1}\left(T_{r} - T_{r0}\right) + \frac{1}{2}D_{2}\left(T_{r}^{2} - T_{r0}^{2}\right) + \frac{1}{3}D_{3}\left(T_{r}^{3} - T_{r0}^{3}\right) - \\ &- D_{1}T_{r}\ln\left(\frac{T_{r}}{T_{r0}}\right) - D_{2}T_{r}\left(T_{r} - T_{r0}\right) - \frac{1}{2}D_{3}T_{r}\left(T_{r}^{2} - T_{r0}^{2}\right) + T_{r}\ln\left(\frac{p_{r}}{p_{r0}}\right) + \\ &+ C_{1}\left(p_{r} - p_{r0}\right) + C_{2}\left(\frac{p_{r}}{T_{r}^{3}} - 4\frac{p_{r0}}{T_{r0}^{3}} + 3\frac{p_{r0}T_{r}}{T_{r0}^{4}}\right) + C_{3}\left(\frac{p_{r}}{T_{r1}^{11}} - 12\frac{p_{r0}}{T_{r0}^{11}} + 11\frac{p_{r0}T_{r}}{T_{r0}^{12}}\right) + \\ &+ C_{4}\left(\frac{p_{r}^{3}}{T_{r}^{11}} - 12\frac{p_{r0}^{3}}{T_{r0}^{11}} + 11\frac{p_{r0}^{3}T_{r}}{T_{r0}^{12}}\right) \end{split}$$

onde as propriedades com o subscrito r são denominadas propriedades reduzidas e são definidas por:

$$T_r = \frac{T}{T_B}, p_r = \frac{p}{p_B}, \overline{g}_r = \frac{\overline{g}}{\overline{R}T_B}, \overline{h}_r = \frac{\overline{h}}{\overline{R}T_B}, \overline{s}_r = \frac{\overline{s}}{\overline{R}}, \overline{v}_r = \frac{\overline{v}p_B}{\overline{R}T_B};$$
(3.18)

onde \overline{R} é a constante universal dos gases e $T_B = 100K$ e $p_B = 1MPa$.

As outras propriedades termodinâmicas podem ser determinadas pelas

derivadas da função de Gibbs
$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T$$
 e $s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p$, como segue:

Volume Específico (reduzido molar)

$$\overline{v}_{r}^{L} = \left(\frac{\partial \overline{g}_{r}^{L}}{\partial p_{r}}\right)_{T_{r}} = \left(A_{1} + A_{3}T_{r} + A_{4}T_{r}^{2}\right) + A_{2}p_{r}$$

$$\overline{v}_{r}^{V} = \left(\frac{\partial \overline{g}_{r}^{V}}{\partial p_{r}}\right)_{T_{r}} = \frac{T_{r}}{p_{r}} + C_{1} + \frac{C_{2}}{T_{r}^{3}} + \frac{C_{3}}{T_{r}^{11}} + \frac{C_{4}p_{r}^{2}}{T_{r}^{11}}$$
(3.19)

Entropia (reduzida molar)

$$\overline{s}_{r}^{L} = -\left(\frac{\partial \overline{g}_{r}^{L}}{\partial T_{r}}\right)_{p_{r}} = \overline{s}_{r0}^{L} + B_{1} \ln\left(\frac{T_{r}}{T_{r0}}\right) + B_{2} \left(T_{r} - T_{r0}\right) + \frac{1}{2} B_{3} \left(T_{r}^{2} - T_{r0}^{2}\right) - \left(A_{3} + 2A_{4}T_{r}\right) \left(p_{r} - p_{r0}\right)$$

$$\overline{s}_{r}^{V} = -\left(\frac{\partial \overline{g}_{r}^{V}}{\partial T_{r}}\right)_{p_{r}} = \overline{s}_{r0}^{V} + D_{1} \ln\left(\frac{T_{r}}{T_{r0}}\right) + D_{2} \left(T_{r} - T_{r0}\right) + \frac{1}{2} D_{3} \left(T_{r}^{2} - T_{r0}^{2}\right) - \left(1 + \ln\left(\frac{p_{r}}{T_{r0}}\right)\right) + 3C_{2} \left(\frac{p_{r}}{T_{r}^{4}} - \frac{p_{r0}}{T_{r0}^{4}}\right) + 11C_{3} \left(\frac{p_{r}}{T_{r}^{12}} - \frac{p_{r0}}{T_{r0}^{12}}\right) + \frac{11}{3} C_{4} \left(\frac{p_{r}^{3}}{T_{r}^{12}} - \frac{p_{r0}^{3}}{T_{r0}^{12}}\right)$$

$$(3.20)$$

Entalpia (reduzida molar)

$$\begin{split} \overline{h}_{r}^{L} &= \overline{g}_{r}^{L} + T_{r} \overline{s}_{r}^{L} = \overline{h}_{r0}^{L} + B_{1} \left(T_{r} - T_{r0} \right) + \frac{1}{2} B_{2} \left(T_{r}^{2} - T_{r0}^{2} \right) + \frac{1}{3} B_{3} \left(T_{r}^{3} - T_{r0}^{3} \right) + \\ &+ \left(A_{1} - A_{4} T_{r} \right) \left(p_{r} - p_{r0} \right) + \frac{1}{2} A_{2} \left(p_{r}^{2} - p_{r0}^{2} \right) \\ \overline{h}_{r}^{V} &= \overline{g}_{r}^{V} + T_{r} \overline{s}_{r}^{V} = \overline{h}_{r0}^{V} + D_{1} \left(T_{r} - T_{r0} \right) + \frac{1}{2} D_{2} \left(T_{r}^{2} - T_{r0}^{2} \right) + \frac{1}{3} D_{3} \left(T_{r}^{3} - T_{r0}^{3} \right) + \\ &+ C_{1} \left(p_{r} - p_{r0} \right) + C_{2} \left(4 \frac{p_{r}}{T_{r}^{3}} - 4 \frac{p_{r0}}{T_{r0}^{3}} \right) + C_{3} \left(12 \frac{p_{r}}{T_{r}^{11}} - 12 \frac{p_{r0}}{T_{r0}^{11}} \right) + \\ &+ \frac{1}{3} C_{4} \left(12 \frac{p_{r}^{3}}{T_{r}^{11}} - \frac{p_{r0}^{3}}{T_{r0}^{11}} \right) \end{split}$$

Os coeficientes para todas estas equações estão na Tabela A.2 do Apêndice A.

O uso de equações distintas para a água e amônia pura é extremamente vantajoso quando elas se encontram em uma mistura, porque pode-se obter estados não possíveis para a substância pura mas possível quando ela está em uma mistura [15]. Isto não seria possível com o uso de uma equação única para a superfície p-v-T.

3.2.2 Propriedades da Mistura Água-Amônia

Para a avaliação das propriedades da mistura água-amônia utiliza-se a função de Gibbs. Esta é composta de três termos: um que representa o teorema de Euler; um da relação de solução ideal; e outro termo da parcela em excesso. Para a fase de vapor, a mistura é considerada uma solução de gases ideais, então a parcela correspondente ao valor em excesso é zero. Assim a função de Gibbs para a mistura fica:

$$\overline{g} = \sum_{i} \overline{y}_{i} \overline{g}_{i} + \Delta G_{mix} + G^{E};$$

onde $\Delta G_{mix} = -T\Delta S_{mix}$. Aplicando para as propriedades reduzidas, tem-se:

$$\overline{g}_{r} = \overline{y}_{A}\overline{g}_{Ar} + \overline{y}_{W}\overline{g}_{Wr} - T_{r}\overline{s}_{r}^{ideal} + \overline{g}_{r}^{E}; \qquad (3.22)$$

onde: $\overline{g}_{Ar} = \overline{g}_r(T_r, p_r)$ para a amônia pura (Equação 3.17);

 $\overline{g}_{Wr} = \overline{g}_r(T_r, p_r) \text{ para a água pura (Equação 3.17);}$ $\overline{s}_r^{ideal} = -\overline{y}_A \ln \overline{y}_A - \overline{y}_W \ln \overline{y}_W \text{, relação de solução ideal; e}$ $\overline{g}_r^E = \overline{g}_r^E(T_r, p_r, \overline{y}_A \text{ ou } \overline{y}_W) \text{, a função de Gibbs em excesso.}$

A função de Gibbs em excesso tem a forma (para a amônia e para a água):

$$\overline{g}_{r}^{E} = \left[F_{1} + F_{2}\left(2\overline{y}_{A}^{L} - 1\right) + F_{3}\left(2\overline{y}_{A}^{L} - 1\right)^{2}\right]\overline{y}_{A}^{L}\left(1 - \overline{y}_{A}^{L}\right); \qquad (3.23)$$

onde:

$$F_{1} = E_{1} + E_{2}p_{r} + (E_{3} + E_{4}p_{r})T_{r} + \frac{E_{5}}{T_{r}} + \frac{E_{6}}{T_{r}^{2}}$$

$$F_{2} = E_{7} + E_{8}p_{r} + (E_{9} + E_{10}p_{r})T_{r} + \frac{E_{11}}{T_{r}} + \frac{E_{12}}{T_{r}^{2}}$$

$$F_{3} = E_{13} + E_{14}p_{r} + \frac{E_{15}}{T_{r}} + \frac{E_{16}}{T_{r}^{2}}$$
(3.24)

Os coeficientes das equações acima estão na Tabela A.1 do Apêndice A.

Da mesma maneira que com uma substância pura, as propriedades da mistura podem ser obtidas derivando a função de Gibbs. Desta maneira têm-se: Volume Específico

$$\begin{aligned} \overline{v}_{r}^{L} &= \overline{y}_{A}^{L} \overline{v}_{Ar}^{L} + \left(1 - \overline{y}_{A}^{L}\right) \overline{v}_{Wr}^{L} + \\ &+ \left[\left(E_{2} + E_{4} T_{r}\right) + \left(E_{8} + E_{10} T_{r}\right) \left(2 \overline{y}_{A}^{L} - 1\right) + E_{14} \left(2 \overline{y}_{A}^{L} - 1\right)^{2} \right] \overline{y}_{A}^{L} \left(1 - \overline{y}_{A}^{L}\right) \quad (3.25) \\ \overline{v}_{r}^{V} &= \left(1 - \overline{y}_{W}^{V}\right) \overline{v}_{Ar}^{V} + \overline{y}_{W}^{V} \overline{v}_{Wr}^{V} \end{aligned}$$

Entropia

$$\begin{split} \overline{s}_{r}^{L} &= \overline{y}_{A}^{L} \overline{s}_{Ar}^{L} + \left(1 - \overline{y}_{A}^{L}\right) \overline{s}_{Wr}^{L} + \overline{s}_{r}^{M} + \overline{s}_{r}^{E} \\ \overline{s}_{r}^{E} &= -\left[\left(E_{3} + E_{4} p_{r} - \frac{E_{5}}{T_{r}^{2}} - 2\frac{E_{6}}{T_{r}^{3}} \right) + \left(E_{8} + E_{10} p_{r} - \frac{E_{11}}{T_{r}^{2}} - 2\frac{E_{12}}{T_{r}^{3}} \right) \left(2\overline{y}_{A}^{L} - 1 \right) + \right. \\ &+ \left(-\frac{E_{15}}{T_{r}^{2}} - 2\frac{E_{16}}{T_{r}^{3}} \right) \left(2\overline{y}_{A}^{L} - 1 \right)^{2} \right] \overline{y}_{A}^{L} \left(1 - \overline{y}_{A}^{L} \right) \\ \overline{s}_{r}^{V} &= \left(1 - \overline{y}_{W}^{V} \right) \overline{s}_{Ar}^{V} + \overline{y}_{W}^{V} \overline{s}_{Wr}^{V} - \left(1 - \overline{y}_{W}^{V} \right) \ln \left(1 - \overline{y}_{W}^{V} \right) - \overline{y}_{W}^{V} \ln \overline{y}_{W}^{V} \end{split}$$
(3.26)

Entalpia

$$\overline{h}_{r}^{L} = \overline{y}_{A}^{L}\overline{h}_{Ar}^{L} + \left(1 - \overline{y}_{A}^{L}\right)\overline{h}_{Wr}^{L} + \overline{h}_{r}^{E}$$

$$\overline{h}_{r}^{E} = \overline{g}_{r}^{E} + T_{r}\overline{s}_{r}^{E}$$

$$\overline{h}_{r}^{V} = \left(1 - \overline{y}_{W}^{V}\right)\overline{h}_{Ar}^{V} + \overline{y}_{W}^{V}\overline{h}_{Wr}^{V}$$
(3.27)

3.2.3 Propriedades da Mistura Bifásica

As equações anteriormente desenvolvidas são para as fases líquida e vapor da mistura. Para a região bifásica (líquido-vapor) as condições de equilíbrio devem ser satisfeitas: temperatura, pressão e potenciais químicos iguais para ambas as fases. Assim:

$$T^{L} = T^{V}$$

$$p^{L} = p^{V}$$

$$\mu^{L}_{A} = \mu^{V}_{A}$$

$$\mu^{L}_{W} = \mu^{V}_{W}$$
(3.28)

As duas primeiras condições são facilmente identificáveis. Para as duas últimas aplica-se:

$$\mu_{A} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_{A}}\right)_{T,p,N_{W}}$$

$$\mu_{W} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_{W}}\right)_{T,p,N_{A}}$$
(3.29)

A função de Gibbs para cada fase é:

$$G = N_A \left[\overline{g}_{Ar} + T_r \ln \overline{y}_A \right] + N_W \left[\overline{g}_{Wr} + T_r \ln \overline{y}_W \right] + n \overline{g}_r^E$$
(3.30)

Assim, os potencias químicos resultam em:

$$\mu_{Ar}^{L} = \overline{g}_{Ar}^{L} + T_{r} \ln \overline{y}_{A}^{L} + \left(1 - \overline{y}_{A}^{L}\right)^{2} \left\{ \left[F_{1} + F_{2} \left(2 \overline{y}_{A}^{L} - 1 \right) + F_{3} \left(2 \overline{y}_{A}^{L} - 1 \right)^{2} \right] + \overline{y}_{A}^{L} \left[2F_{2} + 4F_{3} \left(2 \overline{y}_{A}^{L} - 1 \right) \right] \right\}$$

$$\mu_{Ar}^{V} = \overline{g}_{Ar}^{V} + T_{r} \ln \left(1 - \overline{y}_{W}^{V}\right)$$

$$\mu_{Wr}^{L} = \overline{g}_{Wr}^{L} + T_{r} \ln \left(1 - \overline{y}_{A}^{L}\right) + \left(\overline{y}_{A}^{L}\right)^{2} \left\{ \left[F_{1} + F_{2} \left(2 \overline{y}_{A}^{L} - 1 \right) + F_{3} \left(2 \overline{y}_{A}^{L} - 1 \right)^{2} \right] - \left(1 - \overline{y}_{A}^{L}\right) \left[2F_{2} + 4F_{3} \left(2 \overline{y}_{A}^{L} - 1 \right) \right] \right\}$$

$$\mu_{Wr}^{V} = \overline{g}_{Wr}^{V} + T_{r} \ln \overline{y}_{W}^{V}$$

$$(3.31)$$

As Equações 3.28 contém seis variáveis:

 T_r - temperatura reduzida;

 p_r - pressão reduzida;

 \overline{y}_{A}^{L} - fração molar de amônia no ponto de líquido saturado;

 \overline{y}_{A}^{V} - fração molar de amônia no ponto de vapor saturado;

 \overline{y}_{W}^{L} - fração molar de água no ponto de líquido saturado; e

 \overline{y}_{W}^{V} - fração molar de água no ponto de vapor saturado.

Como são quatro as equações, é necessário especificar apenas duas variáveis deste grupo de seis. Se, por exemplo, uma pressão e uma temperatura forem especificadas pode-se avaliar, pelas Equações 3.28, as frações molares da água e da amônia na mistura em cada fase nos pontos de líquido saturado e vapor saturado.

Uma característica importante da formulação pelo potencial químico é a possibilidade de usar as concentrações encontradas nos pontos de saturação para determinar a fase na qual a mistura se encontra. Isto é feito comparandose a concentração molar de amônia na mistura a ser avaliada, com os valores correspondentes aos pontos de saturação. Observando a Figura 3.2 fica mais fácil notar esta relação.

Esta figura mostra um processo de mudança de fase, à pressão constante, de líquido comprimido até vapor superaquecido. No eixo das abscissas está o componente mais volátil, no caso a amônia. No ponto A temse uma mistura à temperatura T_A com uma concentração y. Para esta mesma temperatura e pressão, a concentração de líquido saturado $y_{liq.sat}$ é maior que a

concentração y da mistura analisada. Então, a mistura está na fase líquida. À medida que a mistura muda de fase têm-se frações diferentes dos componentes em ambas as fases. No ponto B, a parte da mistura que ainda está na fase líquida tem uma concentração $y_{liq.sat.}$ e a parte que está vaporizando tem uma concentração $y_{vap.sat.}$. O ponto B está, então, na região bifásica. O processo segue até o ponto C com a mesma concentração y do ponto A. Para esta mesma temperatura e pressão, a concentração de vapor saturado $y_{vap.sat.}$ é menor que a concentração y da mistura analisada. Então, a mistura está na fase de vapor.



Figura 3.2 Diagrama Temperatura-Pressão para uma Mistura.

A quantidade de mistura em cada fase pode ser avaliada com a definição de título por:

$$x = \frac{(m_{A}^{V} + m_{W}^{V})}{(m_{A}^{V} + m_{W}^{V}) + (m_{A}^{L} + m_{W}^{L})}$$

O título da mistura também pode ser expresso em função das frações mássicas dos componentes [33]. A Figura 3.3 exemplifica isto.



Figura 3.3 Regra da Alavanca para um Mistura Bi-Componente.

Tem-se, então, para uma mistura bi-componente:

$$x = \frac{y - y_{liq.sat.}}{y_{vap.sat.} - y_{liq.sat.}}$$
(3.32)

Cabe mencionar que apesar do conceito de título para uma mistura ser tão simples como para uma substância pura, nenhuma das rotinas de avaliação de propriedades termodinâmicas reportadas na literatura pesquisada inclui a determinação da fase (no caso de misturas monofásicas) ou o cálculo do título (no caso de misturas bifásicas).

Uma vez determinado o título, as propriedades durante a mudança de fase podem ser avaliadas a partir da seguinte expressão:

$$P = (1 - x) P_{liq.sat.} + x P_{vap.sat.}$$

onde P pode representar entalpia h, entropia s, exergia e ou volume específico v. E as propriedades nos pontos de líquido e vapor saturado são avaliadas com as concentrações de líquido e vapor saturado calculadas pelas Equações 3.28.

3.2.4 Cálculo da Exergia

O cálculo da exergia leva em consideração a exergia química e a exergia termomecânica. Levar em conta a exergia química é necessário, pois a variação das concentrações dos componentes afeta a exergia total, uma vez que a exergia química da mistura irá variar. Para ciclos que utilizam fluidos de trabalho formados por substâncias puras este cálculo é desnecessário, já que importa apenas a diferença de exergias entre estados e não o seu valor absoluto, neste caso o aumento de um mesmo valor em todos os pontos geraria diferenças iguais utilizando ou não a exergia química. Assim, para a água e a amônia pura a exergia é calculada por:

$$\overline{e} = \overline{e}^{CH} + \overline{e}^{PH}$$

$$\overline{e}_{A} = \overline{e}_{std,A}^{CH} + \left[\left(\overline{h}_{A} - \overline{h}_{A0} \right) - T_{0} \left(\overline{s}_{A} - \overline{s}_{A0} \right) \right]$$

$$\overline{e}_{W} = \overline{e}_{std,W}^{CH} + \left[\left(\overline{h}_{W} - \overline{h}_{W0} \right) - T_{0} \left(\overline{s}_{W} - \overline{s}_{W0} \right) \right]$$
(3.33)

onde: . $\overline{e}_{0,A}^{CH}$ é a exergia química padrão da amônia;

. $\overline{e}_{0,W}^{CH}$ é a exergia química padrão da água; e

. ()_0 é a propriedade avaliada nas condições de ambiente padrão, onde $T_0=298,15K~{\rm e}~p_0=1atm=101325,349Pa~.$

A exergia química da mistura segue a Equação 2.6 discutida na Seção 2.2.1. Para a mistura água-amônia a exergia da mistura é calculada, então, por:

$$\overline{e} = \overline{e}^{CH} + \overline{e}^{PH}$$

$$\overline{e}^{CH} = \overline{y}_{A} \left(\overline{e}_{0,A}^{CH} + RT_{0} \ln \overline{y}_{A} \right) + \overline{y}_{W} \left(\overline{e}_{0,W}^{CH} + RT_{0} \ln \overline{y}_{W} \right)$$

$$\overline{e} = \overline{e}^{CH} + \left[\left(\overline{h} - \overline{h}_{0} \right) - T_{0} \left(\overline{s} - \overline{s}_{0} \right) \right]$$
(3.34)

onde: . $y_A e y_W$ são as concentrações da amônia e água do ponto de interesse; e

. ()_0 as propriedades avaliadas nas condições de ambiente padrão com as mesmas concentrações acima.

Capítulo 4

Ciclos para Geração de Potência utilizando Misturas Água-Amônia

A maioria das plantas a vapor para geração de potência utiliza água como fluido de trabalho. Água é usada como fluido de trabalho porque é abundante, de baixo custo, não tóxica, quimicamente estável e relativamente não-corrosiva.

Entretanto, quando algumas características especiais do fluido são necessárias a água pode não atender. Por exemplo, uma característica não desejada da água é que a pressão de saturação correspondente à temperatura normal de condensação é bem menor que a pressão ambiente. Como consequência disto pode ocorrer a entrada de ar no sistema, o que prejudica o funcionamento do sistema e exige limpeza constante [20].

Embora a água apresente algumas contra-indicações, nenhum outro fluido simples tem obtido resultados tão satisfatórios na maioria dos casos, e principalmente em sistemas para geração de potência. Para alcançar melhores resultados a água tem sido usada combinada com outras substâncias para alcançar algumas características específicas em plantas idealizadas para usos especiais. Por exemplo, para recuperar calor a partir de fontes à baixa temperatura, uma mistura de água e amônia tem sido utilizada. Isto acontece pelo fato da amônia evaporar a temperaturas bem menores que a água, à mesma pressão, podendo, assim, recuperar calor de fontes energéticas à baixa temperatura. Esta característica da mistura água-amônia a torna muito atrativa em ciclos finais (*bottoming cycles*) de usinas de cogeração tradicionais que rejeitam efluentes a temperaturas em torno de 450K e frequentemente esses efluentes necessitam de um tratamento especial para diminuir a sua temperatura para que, então, possam ser expelidos para a atmosfera sem efeitos ambientais consideráveis. Este trabalho busca mostrar a viabilidade da instalação na parte final de uma usina de cogeração de um ciclo que utiliza uma mistura água-amônia para recuperar o calor rejeitado pela corrente efluente desta planta.

As misturas água-amônia têm sido utilizadas na indústria há mais de 100 anos como fluido de trabalho em sistemas de refrigeração. A sua utilização em ciclos de potência é relativamente recente, tendo sido proposta inicialmente apenas em 1983 por Kalina [16]. A utilização de misturas como fluido de trabalho tem como característica marcante a variação da temperatura durante uma mudança de fase à pressão constante. Esta variação ocorre devido às mudanças na composição da mistura durante a mudança de fase. Isto, por sua vez, acontece em decorrência da diferença de volatilidade entre as substâncias. Desta maneira consegue-se perfis de temperatura entre as correntes quente e fria nos trocadores de calor mais próximos um do outro. Com isto, diminuemse as irreversibilidades associadas à transferência de calor, resultando em melhorias no desempenho do ciclo.

A partir do trabalho de Kalina, inúmeras pesquisas sobre ciclos de absorção para geração de potência vêm sendo realizadas. Ibrahim [10] apresentou uma análise energética de três ciclos de absorção para geração de potência com o objetivo de avaliar o trabalho máximo que pode ser obtido a partir de duas correntes a diferentes temperaturas. Ibrahim & Klein [12] apresentaram um estudo comparativo do Ciclo Kalina com o ciclo Maloney-Robertson, centrando-se em aspectos energéticos. O trabalho de Nag & Gupta [21] já apresentou uma análise exergética de um Ciclo Kalina modificado. Os artigos de Dejfors, Thorin & Svedberg [6] e Johnsson & Yan [14] apresentaram algumas análises energéticas dos ciclos de absorção, utilizando uma mistura de água e amônia como fluido de trabalho, para geração de potência em plantas de cogeração.

Escolheu-se para esta análise o Ciclo Kalina original [16] e um Ciclo Rankine simples. A escolha do Ciclo Kalina é óbvia, pois este ciclo foi projetado especificamente para uso com uma mistura água-amônia. Já o Ciclo Rankine foi escolhido por dois motivos. O primeiro é que ele é um ciclo simples de fácil análise com inúmeras aplicações na indústria e, segundo, como já mencionado, ele é normalmente utilizado como ciclo de recuperação em uma usina de cogeração utilizando gases de combustão. Por isso ele torna-se excelente como base de comparação para o Ciclo Kalina.

Neste capítulo será feita uma descrição dos ciclos Rankine e Kalina utilizados. Segue-se, então, com uma análise qualitativa dos mesmos. Esta análise qualitativa é uma forma de conhecer o funcionamento dos ciclos antes de efetuar a otimização exergoeconômica dos mesmos no Capítulo 7.

4.1 O Ciclo Rankine

O primeiro ciclo a ser analisado é o Ciclo Rankine. Este é um ciclo relativamente simples e é mostrado na Figura 4.1.

Este ciclo para geração de potência apresenta um pré-aquecedor que utiliza o vapor que sai da turbina para pré-aquecer a mistura que entra no evaporador. O evaporador aumenta a energia da corrente antes dela entrar na turbina. Uma corrente de gases de combustão passa pelo evaporador fornecendo calor à mistura. Na turbina a expansão do fluido gera potência. A mistura segue, então, para o pré-aquecedor. Após este a mistura segue para um condensador que reduz a energia da mistura, pela passagem de uma corrente de água, para que o fluido possa condensar-se completamente para, então, entrar na bomba. Depois de bombeada a mistura segue para o préaquecedor e para o evaporador, para então, sofrer uma nova vaporização.

4.2 O Ciclo Kalina

O Ciclo Kalina já apresenta elementos que o torna mais eficiente que o Ciclo Rankine para o uso com misturas água-amônia. Como elementos novos tem-se um tanque de separação da mistura saturada em duas correntes: uma contendo somente líquido saturado e outra contendo vapor saturado. Além disso, o ciclo apresenta misturadores e separadores, que unem e separam uma corrente em duas ou mais, respectivamente. A Figura 4.2 mostra um esquema do Ciclo Kalina.



Figura 4.1 Ciclo Rankine analisado.

Do tanque de separação saem duas correntes: uma com maior concentração de amônia, formada a partir do vapor saturado e uma solução com menor concentração de amônia, formada a partir do líquido saturado. À corrente de vapor saturado é adicionada uma parte da mistura que foi bombeada após o condensador 1, formando uma corrente com uma concentração de amônia, que será chamada de concentração básica. Esta corrente segue para um condensador 2, perdendo energia para uma corrente de água fria e depois é bombeada para o evaporador onde recebe calor dos gases de combustão. Depois segue para a turbina para a geração de potência. Após sair da turbina a mistura passa por um pré-aquecedor. Do pré-aquecedor, à corrente com a concentração básica adiciona-se a corrente de líquido saturado que foi separada no tanque, e passou por uma válvula para equilibrar a pressão entre as duas soluções. É formada, assim, a mistura com uma concentração intermediária que segue para o condensador 1 onde troca calor com uma corrente de água de arrefecimento. A mistura, então, é bombeada e separada em duas correntes. Uma delas é adicionada ao vapor saturado que saiu do tanque de separação. A outra segue para o pré-aquecedor já mencionado, para que a sua energia seja aumentada tornando a mistura saturada para que, então, possa entrar no tanque de separação.



Figura 4.2 Ciclo Kalina analisado.

4.3 Análise Qualitativa dos Ciclos

A análise qualitativa tem como objetivo entender o funcionamento do ciclo através do estudo da relação entre as suas variáveis e o comportamento do sistema. Analisando-se como o ciclo se comporta termodinamicamente e economicamente quando se altera o valor de uma variável pode-se tirar conclusões sobre qual é o possível ponto de maior geração de potência ou de menor custo. A análise qualitativa também permite conhecer quais são os parâmetros mais importantes e que podem ser utilizados como variáveis para a otimização do ciclo.

4.3.1 Ciclo Rankine

O Ciclo Rankine mostrado na Figura 4.1 apresenta dois níveis de pressão, um único fluxo de massa, uma única concentração nas correntes internas ao ciclo e seis valores de temperaturas que corresponde a cada uma das correntes internas. Além disso, tem uma corrente de gases de combustão no evaporador e uma corrente de água de resfriamento no condensador. Partindo disto, pode-se analisar como a alteração destas variáveis reflete no ciclo. A Figura 4.3 mostra as regiões de alta e baixa pressão no ciclo.



Figura 4.3 Delimitações de Pressões no Ciclo Rankine.

Na Figura 4.4 é mostrado o diagrama Temperatura-Entropia para o ciclo Rankine de absorção utilizando uma mistura de água e amônia. Os pontos assinalados no diagrama correspondem às mesmas correntes da Figura 4.3.

Para a análise qualitativa considerar-se-á inicialmente a concentração de amônia na mistura. Sabe-se que quanto maior a concentração, pelas características de uma mistura água-amônia, mais próximo das condições de vapor, a uma mesma temperatura, um ponto estará. Isto reflete com mais importância em duas correntes do ciclo: na saída da turbina e na entrada da bomba. A turbina é um equipamento que deve trabalhar somente com vapor superaquecido. Entretanto na saída da turbina permite-se um título mínimo de 90% [20]. Ao aumentar a concentração de amônia garante-se o estado de vapor na saída da turbina. Uma concentração baixa, ao contrário, pode diminuir o título no estado de saída da turbina, tornando o ponto, e consequentemente o ciclo, inviável. Na bomba acontece o mesmo fenômeno, só que aqui afeta a necessidade de que somente líquido deve ser bombeado. Então, a concentração de amônia não pode ser alta de modo que a condição de líquido seja violada. Entretanto, uma concentração de amônia maior permite maiores valores de entalpia na turbina e, consequentemente, aumenta a potência gerada. Percebese, então, que uma concentração ótima deve ser encontrada de modo que sejam satisfeitas todas as condições acima.

O fluxo de massa do fluido de trabalho afeta todos os equipamentos do ciclo. Nos trocadores de calor, um fluxo de massa menor representa mais tempo para que o fluido de trabalho receba calor, permitindo, assim, perfis de temperatura mais próximos entre as correntes. No evaporador, quanto mais calor puder ser recebido da corrente de gases melhor, pois este é o insumo básico do ciclo, o que reflete no aumento da entalpia de entrada na turbina, aumentando a potência gerada. Ao contrário, com um menor fluxo diminui a possibilidade que o ponto de entrada na bomba contenha vapor. Entretanto, isto gera uma entalpia menor em todo o percurso até a entrada do evaporador, necessitando, assim, de mais calor da corrente de gases para vaporizar a mistura. Se a corrente de gases não tiver energia suficiente para aumentar a temperatura na entrada da turbina e, consequentemente a entalpia, menos potência será gerada. Assim, conclui-se que encontrar um fluxo de massa ótimo é uma relação de compromisso, sendo que o fiel é o custo da potência gerada.



Temperatura

Figura 4.4 Diagrama Temperatura-Entropia do Ciclo Rankine de Absorção

Em qualquer corrente, pressão e concentração de amônia na mistura fazem um papel complementar nas características do estado termodinâmico. Um aumento na pressão e um aumento na concentração de amônia produzem efeitos compensatórios. Isto é, ao aumentar a quantidade de amônia na mistura o estado tende ao estado de vapor. Ao contrário, um aumento da pressão da mistura tende ao estado de líquido. Analisando a pressão de alta verifica-se que seu aumento provoca uma diminuição da entalpia da mistura na entrada da turbina, para a mistura água-amônia, se a temperatura for mantida. Uma diminuição da pressão de alta para uma corrente à mesma temperatura aumenta a entalpia, e consequentemente a potência gerada. É interessante notar que a razão de pressões na turbina afeta o custo da mesma, por isso diminuir a pressão de alta, sem alterar a pressão de baixa, diminui o custo da turbina, e pode diminuir o custo da potência gerada, já que a turbina é um dos equipamentos mais caros do ciclo. Já com a pressão de baixa tem-se uma relação de compromisso entre as correntes de saída da turbina e de entrada da bomba, ambas tendo como limites os estados de vapor saturado e líquido saturado, respectivamente (similarmente ao concluído com a concentração).

A temperatura, para uma mistura, apresenta um comportamento semelhante ao de uma substância simples. Um aumento na temperatura, sem uma alteração na pressão ou na concentração, leva a mistura para o estado de vapor. Alterar a temperatura de qualquer corrente implica diretamente na mudança dos perfis de temperaturas nos trocadores e, consequentemente, no custo dos trocadores. Aumentar a temperatura na entrada da turbina (saída do evaporador), aumenta a entalpia e, consequentemente, a potência gerada na turbina. Mas se a temperatura de entrada dos gases não se alterar o custo do evaporador aumenta. O quanto se pode aumentar a temperatura na entrada da turbina depende da temperatura de entrada da corrente de gases. Há, normalmente, uma limitação da temperatura de entrada dos gases de combustão, então, pode-se aumentar a temperatura da corrente de saída da turbina até um limite econômico representado pelo custo do trocador de calor, que trabalhará com perfis de temperatura mais próximos. O mesmo efeito pode ser verificado com o aumento da concentração de amônia, mas deve-se verificar se não há vapor entrando na bomba. Na saída da turbina, quanto menor for a temperatura mais energia da corrente terá sido aproveitada na turbina, mas isto tem duas implicações: uma é que não se pode violar o limite de saturação e

a outra é que menos energia será trocada para pré-aquecer a corrente de saída da bomba que segue para o evaporador. No condensador quanto menores forem as temperaturas de entrada e saída mais próximos os perfis de temperatura estarão com a corrente de água. Isto provoca um aumento no custo do condensador. Mas deve-se lembrar que não se pode aumentar muito a temperatura de saída do condensador (entrada da bomba) porque não pode ocorrer a formação de vapor na entrada da bomba.

Resumindo: o fluxo de massa do fluido de trabalho, a concentração de amônia da mistura, a pressão de baixa e as temperaturas internas do ciclo apresentam relações de compromisso entre os efeitos termodinâmicos, o custo dos equipamentos e a da potência gerada.

4.3.2 Ciclo Kalina

O Ciclo Kalina da Figura 4.2 é mais complexo de analisar que o Ciclo Rankine porque há diferentes fluxos de massa e concentrações nas correntes internas do ciclo. No total são três níveis de pressão (uma de alta, uma de baixa e outra intermediária), seis fluxos de massa, quatro concentrações diferentes de amônia na mistura e quinze temperaturas internas do ciclo. O ciclo apresenta também uma corrente de gases de combustão e duas correntes de água, uma em cada condensador. A Figura 4.5 mostra as delimitações das pressões, das concentrações e dos fluxos de massa no ciclo. Na Figura 4.6 é mostrado o diagrama Temperatura-Entropia para o ciclo Rankine de absorção utilizando uma mistura de água e amônia. Os pontos assinalados no diagrama correspondem às mesmas correntes da Figura 4.5.

Os diferentes fluxos de massa no Ciclo Kalina são o resultado do uso de um misturador e/ou de um separador. O primeiro é um equipamento que une duas ou mais correntes de entrada em uma única corrente de saída e o segundo separa uma corrente em duas ou mais. O Ciclo Kalina apresenta dois misturadores e um separador. O misturador 1 une o fluxo de massa básico que vem da turbina e o fluxo de massa de líquido saturado proveniente do tanque de separação. O fluxo de massa intermediário resultante segue para o condensador 1. Este fluxo, então, é dividido em duas correntes no separador. Quanto cada corrente recebe depende do processo que ocorre no tanque de separação. Como comentado para o Ciclo Rankine, alterações no fluxo de massa dependem de uma relação de compromisso entre troca de energia nos trocadores e custo dos equipamentos e, consequentemente, do custo da potência gerada. No tanque de separação, como já mencionado na descrição do ciclo, o estado da corrente de entrada no mesmo deve ser bifásico para que a corrente possa ser separada em vapor e líquido saturado. Esta corrente é préaquecida recebendo calor da mistura que sai da turbina. Se o fluxo de massa for muito alto, a corrente pode não receber energia suficiente no pré-aquecedor, e a mistura continuará como líquido comprimido, tornando o ciclo inviável.



Figura 4.5 Delimitações de Pressões, Concentrações e Fluxos de Massa no Ciclo Kalina.



Temperatura

Figura 4.6 Diagrama Temperatura-Entropia do Ciclo Kalina

Entropia

Como no Ciclo Rankine, a pressão e a concentração desempenham papéis opostos numa corrente. Enquanto o aumento da primeira leva a corrente mais próximo do estado de líquido, o aumento da segunda leva mais para o estado de vapor. Na Figura 4.5 pode-se notar que a parte do ciclo em que passa a corrente básica tem todos os equipamentos de um Ciclo Rankine, inclusive passa um mesmo fluxo de massa entre eles. Apesar disso, as observações diferem um pouco. Ao diminuir a concentração básica da mistura tem-se que baixar a pressão de alta para que a turbina gere a mesma quantidade de potência. Com isto, requer-se uma pressão de baixa pequena o suficiente de modo que se garante a condição limite na saída da turbina. Esta pressão mais baixa vai afetar o estado de entrada da bomba. Mas a concentração intermediária resultante do misturador 1 é menor que a concentração básica, por isso pressão e concentração se contrabalançam e o estado limite (líquido comprimido) pode ser satisfeito. Deve-se levar em conta, também, o fato que o custo da turbina depende desta razão de pressões. Uma razão de pressões muito alta aumenta o custo da turbina.

Na bomba 1 eleva-se a pressão e é nesta pressão intermediária na qual o tanque de separação está. Como a corrente está numa concentração intermediária (menor que a básica) esta pressão intermediária não pode ser muito alta, já que se deve ter um estado saturado na entrada do tanque de separação. Esta pressão vai definir as condições de entrada na bomba 2 (na concentração básica). Nota-se que na bomba 2 a concentração é maior que na bomba 1, mas a pressão é maior, então se deve atentar também com o estado na entrada da bomba 2. No geral o Ciclo Kalina funciona com concentrações de amônia na mistura e pressões mais baixas que no Ciclo Rankine, o que é vantajoso do ponto de vista econômico.

Com as temperaturas, as mesmas observações para a turbina, para o condensador, para a bomba e para o evaporador feitas para o caso do Ciclo Rankine são válidas. No tanque de separação a temperatura não se altera durante a separação da corrente. Ao aumentar a temperatura de entrada o estado resulta mais próximo da condição de vapor, o que é desejável. Entretanto, os perfis de temperatura no pré-aquecedor estarão mais próximos e isto aumenta o custo do trocador. Também, a corrente de saída da turbina deve apresentar energia suficiente para que o líquido proveniente da bomba comece a vaporizar. No tanque de separação, este aumento na temperatura vai diminuir o fluxo de massa de líquido saturado e, consequentemente, o fluxo de massa de saída do misturador 1, que passa pelo condensador 1, será menor. Nesta diminuição do fluxo de massa no condensador 1, a mistura tenderá mais para o estado de líquido, já que a troca térmica aumentará. Com isto o préaquecedor precisará suprir mais energia à corrente para torná-la saturada. Conclui-se, então que o fluxo de massa no pré-aquecedor deve variar pouco, já que o efeito provocado num sentido é revertido pelas características do ciclo.

Resumindo: os fluxos de massa do fluido de trabalho e as temperaturas internas do ciclo apresentam relações de compromisso entre os efeitos termodinâmicos, o custo dos equipamentos e a da potência gerada. Pressões e concentrações relativamente baixas, também parecem serem interessantes para diminuir este custo.

Capítulo 5

Análise Exergoeconômica dos Ciclos de Potência

Uma análise termodinâmica completa consiste de: uma detalhada análise energética; uma análise exergética; uma análise de custos; e uma avaliação termoeconômica. O último representa uma forma de juntar os resultados termodinâmicos com as conseqüências econômicas numa planta. Uma análise termoeconômica que utiliza os conceitos de exergia é chamada de análise exergoeconômica.

Segundo Tsatsaronis [30] os objetivos de uma análise exergoeconômica são:

1. Identificar, localizar e quantificar as fontes de todas as perdas termodinâmicas;

2. Calcular os custos associados à destruição de exergia e às perdas de exergia;

3. Avaliar os custos de produção de cada produto;

4. Tornar viáveis estudos de otimização e de melhoramentos;

5. Ajudar em decisões a respeito de ações na operação, manutenção e alocação de recursos;

6. Comparar alternativas técnicas.

Todos estes objetivos podem ser resumidos em um só: obter um sistema que cumpra sua função a um custo baixo e com uma eficiência tal que se possa economizar energia. Segundo Lozano & Valero [17] as possibilidades técnicas para economizar energia são sempre menores que o limite teórico das possibilidades termodinâmicas para economizar energia. Esta diferença depende do nível de decisão que limita o tipo de ações a serem tomadas. Quanto às irreversibilidades, estas podem ser reduzidas dependendo de fatores termodinâmicos e econômicos, entre outros. Tsatsaronis [30] aponta que um dos objetivos da termoeconomia é determinar estas bases teóricas para a economia de exergia.

Começa-se o estudo dos ciclos com a análise energética, a qual utiliza os balanços de massa, energia e entropia. Esta análise é feita independentemente das outras e, basicamente, permite definir todos os estados e avaliar todas as propriedades termodinâmicas que serão necessárias para as outras análises. Neste trabalho, o balanço de espécies também deve ser utilizado, pois os ciclos que serão analisados operam com uma mistura não reativa. Uma vez definidos todos os estados, a análise exergética é efetuada para que os efeitos das irreversibilidades dos componentes sejam estabelecidos e quantificados. Este estudo é muito importante, pois servirá de base para a análise econômica utilizando a Teoria dos Custos Exergéticos de Lozano & Valero [17]. Este trabalho incluirá, também, uma análise econômica, baseada nos estudos de Bejan, Tsatsaronis & Moran [4]. Desta maneira será possível analisar os efeitos do custo e eficiência dos equipamentos que compõem a planta e do insumo utilizado.

5.1 Análise Energética

Será considerado que o sistema opera em regime permanente. Assim, a análise energética será efetuada utilizando as equações de balanço nas seguintes formas:

Balanço de Massa:	$0=\sum \dot{m_e}-\sum \dot{m_s};$
Balanço de Espécies:	$0 = \sum (y_i \dot{m}_e) - \sum (y_i \dot{m}_s);$
Balanço de Energia:	$0 = \dot{Q} - \dot{W}^{VC} + \sum \dot{m}_{e}h_{e} - \sum \dot{m}_{s}h_{s};$
Balanço de Entropia:	$0 = \sum \frac{\dot{Q}}{T} \bigg _{f} + \sum \dot{m}_{e} s_{e} - \sum \dot{m}_{s} s_{s} + \dot{\sigma}^{VC} .$

Nas seções seguintes estas equações serão aplicadas para a determinação dos estados que definem o ciclo.

5.1.1 Hipóteses adotadas para a Análise Energética e Exergética

Os processos em sistemas térmicos são suficientemente complexos e idealizações são necessárias para que sejam analisados, formando assim um modelo. Nesta seção serão apresentadas as hipóteses adotadas para a análise termodinâmica dos ciclos Rankine e Kalina.

1. Os equipamentos serão considerados adiabáticos, isto é, apesar da inevitável troca de calor entre os equipamentos e o ambiente, esta troca será desprezada na análise;

2. A válvula que está instalada no Ciclo Kalina será considerada isoentálpica;

3. Os calores específicos das correntes de água e gás serão considerados constantes ao longo dos trocadores;

4. Não serão consideradas as perdas de pressão internas ao ciclo (perdas de carga);

5. Será admitido que o ambiente está à temperatura de 298,15K (25°C) e à pressão de 1atm (101,325kPa);

6. Utilizar-se-á o modelo de ambiente de referência proposto por Szargut, Morris & Steward [28] (Modelo II) para os cálculos de exergia química de todas as substâncias;

7. O ciclo será considerado como situado na saída de gases de combustão do gerador de vapor da Usina de Cogeração, analisada em Bejan, Tsatsaronis e Moran [4], conforme mostrado na Figura 5.1. Esta Usina de Cogeração é conhecida como problema CGAM¹ e tem sido utilizada em vários estudos de modelos de análise termoeconômica.

8. Os gases quentes no evaporador serão modelados como sendo gases ideais;

9. Os efeitos de energia cinética e da energia potencial gravitacional serão desprezados.

Na Seção 5.4.1 serão listadas as hipótese para a análise econômica, onde em conjunto com as hipóteses anteriores formam todas as hipóteses adotadas na análise exergoeconômica.

¹ A usina de cogeração chamada de CGAM é descrita detalhadamente em Valero et. al. [31]. Vários trabalhos subsequentes analisam esta usina através de várias teorias termoeconômicas.



Figura 5.1 Esquema da Planta na qual os Ciclos Rankine e Kalina são analisados.

5.1.2 Ciclo Rankine

O Ciclo Rankine foi descrito detalhadamente na Seção 4.1. Na Figura 5.2 é mostrada a numeração das correntes e os processos de transferência de calor e trabalho nos componentes. As correntes numeradas de 1 a 10 correspondem aos estados a serem determinados. Estes estados e as denominações das variáveis a serem determinadas nesta análise energética são mostrados na Tabela 5.1. Na Tabela 5.2 estão incluídas as denominações das variáveis que caracterizam cada equipamento do ciclo.



Ciclo Rankine

Figura 5.2 Ciclo Rankine numerado.

Tendo denominado adequadamente todas as variáveis, segue-se a análise energética com a definição dos parâmetros fixados *a priori*, isto é, os parâmetros que serão utilizados para a avaliação das variáveis. Alguns destes parâmetros fixados *a priori* resultam de processos externos ao ciclo e não podem ser alterados nesta otimização. As correntes de água e gases de combustão (estados 7 a 10) são definidas, isto é, as temperaturas e os calores

específicos de cada corrente são dados. Todas as pressões do ciclo são dadas assim como o fluxo de massa do ciclo e a concentração de amônia na mistura. As eficiências isentrópicas da turbina e da bomba também são dadas. Dentre as temperaturas são dadas as dos estados 1 (entrada da Turbina), 3 (entrada do condensador) e 4 (entrada da bomba). As temperaturas na entrada da turbina e na entrada da bomba foram escolhidas através da análise qualitativa dos ciclos (Seção 4.3), pois será mais fácil controlar os pontos limites na saída da turbina e na entrada da bomba. A Tabela 5.3 resume os parâmetros especificados a priori.

FLUIDO	ESTADO Nº	TEMPERATURA	PRESSÃO	FRAÇÃO EM MASSA DE AMÔNIA NA MISTURA	FLUXO DE MASSA
	1	T_1	p_1	\mathcal{Y}_1	\dot{m}_1
Mistura Água- Amônia	2	T_2	p_2	\mathcal{Y}_1	\dot{m}_1
	3	T_3	p_2	\mathcal{Y}_1	\dot{m}_1
	4	T_4	p_2	\mathcal{Y}_1	\dot{m}_1
	5	T_5	p_1	\mathcal{Y}_1	\dot{m}_1
	6	T_6	p_1	\mathcal{Y}_1	\dot{m}_1
FLUIDO	ESTADO Nº	TEMPERATURA	CALOR ESPECÍFICO		FLUXO DE MASSA
Água	7	T_7	c_{p7}		\dot{m}_7
	8	T_8	<i>C</i> _{<i>p</i>7}		\dot{m}_7
Gás	9	T_9	<i>C</i> _{<i>p</i>9}		m ₉
	10	<i>T</i> ₁₀	<i>C</i> _{<i>p</i>9}		m ₉

Tabela 5.1 Denominação das Variáveis em cada estado do Ciclo Rankine.

Através dos balanços de massa, de espécies, de energia e de entropia e das equações de eficiência isentrópica chega-se às equações mostradas na Tabela 5.4 utilizadas para a Análise Energética do Ciclo Rankine.

É fácil de constatar que os estados 1, 3, 4, 7, 8, 9 e 10 são definidos termodinamicamente, isto é, é possível calcular as propriedades dos fluidos nestes estados. Em face disto, torna-se possível, por exemplo, avaliar os estados 2 e 5 através das eficiências isentrópicas na turbina e na bomba, respectivamente. Conhecendo o estado 5 e utilizando o balanço de energia no pré-aquecedor, é possível determinar o estado 6. Os fluxos de massa de água e

de gases de combustão podem, então, ser determinados em seguida com os balanços de energia no condensador e no evaporador.

COMPONENTE	TRABALHO	CALOR	EFICIÊNCIA ISENTRÓPICA	
Turbina	$\dot{W_T}$		$\eta_{\scriptscriptstyle T}$	
Pré-Aquecedor		$\dot{Q}_{_{PH}}$ (1)		
Condensador		\dot{Q}_{c}		
Bomba	$\dot{W_P}$		$\eta_{\scriptscriptstyle P}$	
Evaporador		$\dot{Q}_{\scriptscriptstyle E}$		
(1) Calor trocado internamente no ciclo.				
De acordo com a hipótese 1 da Seção 5.1.1 as trocas de				
calor com o ambiente serão desprezadas.				

Tabela 5.2 Denominação das Variáveis em cada elemento do Ciclo Rankine.

Tabela 5.3 Parâmetros Definidos a priori no Ciclo Rankine.

TEMPERATURAS	T_1 , T_3 , T_4 , T_7 , T_8 , T_9 , T_{10}
PRESSÕES	<i>p</i> ₁ , <i>p</i> ₂
FRAÇÃO EM MASSA DE AMÔNIA NA MISTURA	<i>Y</i> ₁
FLUXO DE MASSA	\dot{m}_1
CALORES ESPECÍFICOS	c_{p7}, c_{p9}
EFICIÊNCIAS ISENTRÓPICAS	$\eta_{_T}$, $\eta_{_P}$

Tabela 5.4 Equações necessárias para a Análise Energética do Ciclo Rankine.

	$\dot{W}_T = \dot{m}_1(h_1 - h_2)$	Eq. Balanço Energia
TURBINA	$s_{2s} = s_1$	Eq. Balanço Entropia
	$h_2 = h_1 - \eta_T \left(h_1 - h_{2s} \right)$	Eq. Eficiência Isentrópica
PRÉ-AQUECEDOR	$\dot{Q}_{PH} = -\dot{m}_1(h_2 - h_3) = \dot{m}_1(h_5 - h_6)$	Eq. Balanço Energia
CONDENSADOR	$\dot{Q}_{C} = -\dot{m}_{1}(h_{3} - h_{4}) = \dot{m}_{7}c_{p7}(T_{7} - T_{8})$	Eq. Balanço Energia
BOMBA	$\dot{W_P} = \dot{m}_1(h_4 - h_5)$	Eq. Balanço Energia
	$s_{5s} = s_4$	Eq. Balanço Entropia
	$h_{5} = h_{4} - (h_{4} - h_{5s})/\eta_{P}$	Eq. Eficiência Isentrópica
EVAPORADOR	$\dot{Q}_E = -\dot{m}_1(h_6 - h_1) = \dot{m}_9 c_{p9}(T_9 - T_{10})$	Eq. Balanço Energia
5.1.3 Ciclo Kalina

A Figura 5.3 mostra o Ciclo Kalina com as correntes numeradas e os processos de transferência de calor e trabalho que ocorrem nos equipamentos.

As correntes numeradas de 1 a 21 correspondem aos estados a serem determinados. Estes estados e as respectivas denominações de cada variável a ser determinada nesta análise energética estão na Tabela 5.5. Na Tabela 5.6 estão incluídas as denominações das variáveis em cada componente do ciclo.



Figura 5.3 Ciclo Kalina numerado.

FLUIDO	ESTADO Nº	TEMPERATURA	PRESSÃO	FRAÇÃO EM MASSA DE AMÔNIA NA MISTURA	FLUXO DE MASSA
	1	T_1	p_1	\mathcal{Y}_1	\dot{m}_1
	2	T_2	p_2	\mathcal{Y}_1	\dot{m}_1
	3	T_3	p_2	\mathcal{Y}_1	\dot{m}_1
	4	T_4	p_2	${\mathcal Y}_4$	\dot{m}_4
	5	T_5	p_2	\mathcal{Y}_4	\dot{m}_4
	6	T_6	p_6	\mathcal{Y}_4	\dot{m}_4
	7	T_7	p_6	${\mathcal Y}_4$	\dot{m}_7
Mistura	8	T_8	p_6	\mathcal{Y}_4	<i>m</i> ₈
Água-	9	T_9	p_6	\mathcal{Y}_4	<i>m</i> ₇
Amônia	10	T_{10}	p_6	<i>Y</i> ₁₀	\dot{m}_{10}
	11	T_{11}	p_6	<i>Y</i> ₁₁	\dot{m}_{11}
	12	<i>T</i> ₁₂	p_6	\mathcal{Y}_1	\dot{m}_1
	13	<i>T</i> ₁₃	p_6	\mathcal{Y}_1	\dot{m}_1
	14	T ₁₄	p_1	\mathcal{Y}_1	\dot{m}_1
	15	<i>T</i> ₁₅	p_6	<i>Y</i> ₁₁	\dot{m}_{11}
FLUIDO	ESTADO Nº	TEMPERATURA	CALOR ESPECÍFICO		FLUXO DE MASSA
	16	T_{16}	C_{p16}		\dot{m}_{16}
Ámio	17	T_{17}	C_{p16}		\dot{m}_{16}
Agua	18	T ₁₈	C_{p18}		\dot{m}_{18}
	19	T_{19}	C_{p18}		\dot{m}_{18}
Gás	20	T ₂₀	C_{p20}		\dot{m}_{20}
Gas	21	<i>T</i> ₂₁	<i>C</i> _{<i>p</i>20}		\dot{m}_{20}

Tabela 5.5 Denominação das Variáveis em cada estado do Ciclo Kalina.

Como no Ciclo Rankine, alguns parâmetros foram definidos *a priori*. As correntes de água e de gases de combustão (estados 16 a 21) são definidas, isto é, as temperaturas e os calores específicos de cada corrente são dados. Todas as pressões do ciclo são dadas, assim como o fluxo de massa básico do ciclo (\dot{m}_1) e as concentrações de amônia básica (y_1) e intermediária (y_4) na mistura. As eficiências isentrópicas da turbina e das bombas também são dadas. Dentre as temperaturas, são dadas as dos estados 1 (entrada da Turbina), 5 (entrada da Bomba 1), 9 (entrada do Tanque de Separação) e 13 (entrada da Bomba 2). A Tabela 5.7 resume todos estes parâmetros. A escolha das temperaturas na

turbina e nas bombas segue a mesma escolha feita para o Ciclo Rankine pela análise qualitativa.

COMPONENTE	TRABALHO	CALOR	EFICIÊNCIA ISENTRÓPICA	
Turbina	$\dot{W_T}$		$\eta_{_T}$	
Pré-Aquecedor		$\dot{Q}_{_{PH}}$ (1)		
Condensador 1		\dot{Q}_{C1}		
Bomba 1	\dot{W}_{P1}		$\eta_{_{P1}}$	
Condensador 2		\dot{Q}_{C2}		
Bomba 2	\dot{W}_{P2}		$\eta_{\scriptscriptstyle P2}$	
Evaporador		$\dot{Q}_{\scriptscriptstyle E}$		
(1) Calor trocado internamente no ciclo.				
De acordo com a hipótese 1 da Seção 5.1.1 as trocas de				
calor com o ambiente serão desprezadas.				

Tabela 5.6 Denominação das Variáveis em cada elemento do Ciclo Kalina.

Tabela 5.7 Parâmetros definidos a	<i>a priori</i> no Ciclo Kalina.
-----------------------------------	----------------------------------

TEMPERATURAS	T_1 , T_5 , T_9 , T_{13} , T_{16} , T_{17} , T_{18} , T_{19} , T_{20} , T_{21}
PRESSÕES	<i>p</i> ₁ , <i>p</i> ₂ , <i>p</i> ₆
FRAÇÃO EM MASSA DE AMÔNIA NA MISTURA	<i>Y</i> ₁ , <i>Y</i> ₄
FLUXO DE MASSA	\dot{m}_1
CALORES ESPECÍFICOS	$C_{p16}, C_{p18}, C_{p20}$
EFICIÊNCIAS ISENTRÓPICAS	$\eta_{\scriptscriptstyle T}$, $\eta_{\scriptscriptstyle P1}$, $\eta_{\scriptscriptstyle P2}$

A Tabela 5.8 mostra as equações de balanços de massa, de espécies, de energia e de entropia bem como das equações de eficiência isentrópica utilizadas para a Análise Energética do Ciclo Kalina.

É fácil de constatar que os estados 1, 5, 9, 13, 16, 17, 18, 19, 20 e 21 estão termodinamicamente definidos. Torna-se possível, então, avaliar os estados 2, 6 e 14 através das eficiências isentrópicas na turbina e nas bombas 1 e 2, respectivamente. O separador apenas divide a corrente 6, portanto as correntes 7 e 8 têm as mesmas propriedades da corrente 6. O tanque de separação capta a corrente 9 (que deve se apresentar em um estado bifásico) e a separa em uma corrente de vapor saturado (corrente 10) e em uma corrente de líquido saturado (corrente 11), ambas com a mesma temperatura e pressão da corrente 9. As concentrações de vapor e de líquido saturado são facilmente avaliadas através das propriedades da corrente 9, determinada a priori.

	$\dot{W_T} = \dot{m}_1(h_1 - h_2)$	Eq. Balanço Energia
TURBINA	$s_{2s} = s_1$	Eq. Balanço Entropia
	$h_2 = h_1 - \eta_T \left(h_1 - h_{2s} \right)$	Eq. Eficiência Isentrópica
PRÉ-AQUECEDOR	$\dot{Q}_{PH} = -\dot{m}_1(h_2 - h_3) = \dot{m}_7(h_7 - h_9)$	Eq. Balanço Energia
	$\dot{m}_1 + \dot{m}_{11} = \dot{m}_4$	Eq. Balanço Massa
MISTURADOR 1	$\dot{m}_1 y_1 + \dot{m}_{11} y_{11} = \dot{m}_4 y_4$	Eq. Balanço Espécie
	$\dot{m}_1 h_3 + \dot{m}_{11} h_{15} = \dot{m}_4 h_4$	Eq. Balanço Energia
CONDENSADOR 1	$\dot{Q}_{C1} = -\dot{m}_1(h_4 - h_5) = \dot{m}_{16}c_{p16}(T_{16} - T_{17})$	Eq. Balanço Energia
	$\dot{W}_{P1} = \dot{m}_4 (h_5 - h_6)$	Eq. Balanço Energia
BOMBA 1	$s_{6s} = s_5$	Eq. Balanço Entropia
	$h_6 = h_5 - (h_5 - h_{6s}) / \eta_{P1}$	Eq. Eficiência Isentrópica
TANQUE DE SEPARAÇÃO	$\dot{m}_7 = \dot{m}_{10} + \dot{m}_{11}$	Eq. Balanço Massa
	$\dot{m}_8 + \dot{m}_{10} = \dot{m}_1$	Eq. Balanço Massa
MISTURADOR 2	$\dot{m}_8 y_4 + \dot{m}_{10} y_{10} = \dot{m}_1 y_1$	Eq. Balanço Espécie
	$\dot{m}_8 h_8 + \dot{m}_{10} h_{10} = \dot{m}_1 h_{12}$	Eq. Balanço Energia
CONDENSADOR 2	$\dot{Q}_{C2} = -\dot{m}_1(h_{12} - h_{13}) = \dot{m}_{18}c_{p18}(T_{18} - T_{19})$	Eq. Balanço Energia
	$\dot{W}_{P2} = \dot{m}_1(h_{13} - h_{14})$	Eq. Balanço Energia
BOMBA 2	$s_{14s} = s_{13}$	Eq. Balanço Entropia
	$h_{14} = h_{13} - (h_{13} - h_{14s}) / \eta_{P2}$	Eq. Eficiência Isentrópica
EVAPORADOR	$\dot{Q}_E = -\dot{m}_1(h_{14} - h_1) = \dot{m}_{20}c_{p20}(T_{20} - T_{21})$	Eq. Balanço Energia
VÁLVULA	$h_{11} = h_{15}$	Eq. Balanço Energia

Tabela 5.8 Equações necessárias para a Análise Energética do Ciclo Kalina.

Os fluxos de massa não conhecidos podem, então, ser determinados através dos balanços de massa e de espécies no misturador 1, no separador, no tanque de separação e no misturador 2. Chega-se, assim às seguintes equações:

$$\dot{m}_{10} = \left(\frac{y_1 - y_4}{y_{10} - y_4}\right) \dot{m}_1 \quad e \quad m_{11} = \left(\frac{y_1 - y_4}{y_4 - y_{11}}\right) \dot{m}_1 \tag{5.1}$$

Os demais fluxos de massa (\dot{m}_4 , \dot{m}_7 e \dot{m}_8) podem ser avaliados através das equações de balanço de massa no misturador 1, no tanque de separação e no misturador 2. Em seguida, utilizam-se os balanços de energia no préaquecedor para determinar o estado 3, na válvula para determinar o estado 15, no misturador 1 para determinar o estado 4 e no misturador 2 para determinar o estado 12. Através dos balanços de energia nos condensadores e no evaporador pode-se avaliar os fluxos de massa de água e dos gases de combustão no ciclo.

5.2 Análise Exergética

A Análise Exergética possibilita quantificar as irreversibilidades em cada componente de um ciclo. Para tanto se utiliza a equação de balanço de exergia em regime permanente:

$$0 = \sum \left(1 - \frac{T_0}{T_f} \right) \dot{Q} - \dot{W}^{VC} + \sum \dot{m}_e e_e - \sum \dot{m}_s e_s - \dot{I}^{VC} .$$

Nesta seção serão apresentadas as equações para o cálculo das irreversibilidades e da eficiência exergética para cada componente para ambos os ciclos.

Para a análise exergética do condensador foram levadas em conta as recomendações descritas na Seção 2.2.4 baseada em Tsatsaronis [30]. Este autor recomenda não definir eficiências exergéticas para unidades puramente dissipativas. Estas devem, então, ser associadas com outros elementos vizinhos, cujas funções resultam mais eficientes com a utilização desses componentes dissipativos. O único componente dissipativo nos ciclos é o condensador. Então, seguindo essa recomendação, o condensador foi associado com a bomba para formar um subsistema cuja eficiência exergética seja significativa.

5.2.1 Ciclo Rankine

As equações resultantes do balanço de exergia que permitem avaliar as irreversibilidades nos componentes do Ciclo Rankine são mostrados na Tabela 5.9.

Vale lembrar que a exergia de fluxo é composta das componentes física, química, cinética e potencial, mas as duas últimas são desprezadas pela hipótese 9 da Seção 5.1.1.

Turbina	$\dot{I}_{T} = \dot{m}_{1}(e_{1} - e_{2}) - \dot{W}_{T}$
Pré-Aquecedor	$\dot{I}_{PH} = [\dot{m}_1(e_2 - e_3) + \dot{m}_1(e_5 - e_6)]$
Condensador	$\dot{I}_{C} = [\dot{m}_{1}(e_{3} - e_{4}) + \dot{m}_{7}(e_{7} - e_{8})]$
Bomba	$\dot{I}_{P} = \dot{m}_{1}(e_{4} - e_{5}) - \dot{W}_{P}$
Evaporador	$\dot{I}_E = [\dot{m}_1(e_6 - e_1) + \dot{m}_9(e_9 - e_{10})]$

Tabela 5.9 Equações para o cálculo das Irreversibilidades no Ciclo Rankine.

As equações para o cálculo da eficiência exergética estão na Tabela 5.10. Para avaliar a eficiência exergética do conjunto Condensador-Bomba foi adotado que a soma dos produtos dos dois componentes é o produto do conjunto e que a soma dos insumos dos componentes é o insumo do conjunto (Seção 2.2.4).

Tabela 5.10Equações para o cálculo da Eficiência Exergética no Ciclo Rankine.

Turbina	$\varepsilon_{T} = \dot{W}_{T} / \dot{m}_{1} \left(e_{1} - e_{2} \right)$
Pré-Aquecedor	$\mathcal{E}_{PH} = \dot{m}_1(e_5 - e_6) / \dot{m}_1(e_2 - e_3)$
Condensador-Bomba	$\mathcal{E}_{CP} = \left[\dot{m}_7 (e_7 - e_8) + \dot{m}_1 (e_4 - e_5) \right] / \left[\dot{m}_1 (e_3 - e_4) + \dot{W}_P \right]$
Evaporador	$\mathcal{E}_E = \dot{m}_1(e_6 - e_1) / \dot{m}_9(e_9 - e_{10})$

5.2.2 Ciclo Kalina

Similarmente ao que foi feito para o Ciclo Rankine, as equações para o cálculo das irreversibilidades estão na Tabela 5.11 e para a eficiência exergética na Tabela 5.12.

Evidentemente que no separador e no tanque de separação as irreversibilidades serão nulas, já que não há processos térmicos e químicos envolvidos. Nos misturadores, duas correntes com concentrações e temperaturas diferentes são unidas e neste processo há irreversibilidades.

5.3 Teoria dos Custos Exergéticos

Pela Teoria dos Custos Exergéticos de Lozano & Valero [17], que será descrita resumidamente, é possível avaliar a eficiência de sistemas térmicos e racionalmente explicar o processo de formação do custo dos produtos, permitindo:

Turbina	$\dot{I}_{T} = \dot{m}_{1}(e_{1} - e_{2}) - \dot{W}_{T}$
Pré-Aquecedor	$\dot{I}_{PH} = [\dot{m}_1(e_2 - e_3) + \dot{m}_7(e_7 - e_9)]$
Misturador 1	$\dot{I}_{M1} = [(\dot{m}_1 e_3 + \dot{m}_{11} e_{15}) - \dot{m}_4 e_4]$
Condensador 1	$\dot{I}_{C1} = [\dot{m}_4(e_4 - e_5) + \dot{m}_{16}(e_{16} - e_{17})]$
Bomba 1	$\dot{I}_{P1} = \dot{m}_4(e_5 - e_6) - \dot{W}_{P1}$
Separador	$\dot{I}_{S} = [\dot{m}_{4}e_{6} - (\dot{m}_{7}e_{7} + \dot{m}_{8}e_{8})]$
Tanque de Separação	$\dot{I}_{FT} = \left[\dot{m}_7 e_9 - (\dot{m}_{10} e_{10} + \dot{m}_{11} e_{11}) \right]$
Misturador 2	$\dot{I}_{M2} = \left[(\dot{m}_8 e_8 + \dot{m}_{10} e_{10}) - \dot{m}_1 e_{12} \right]$
Condensador 2	$\dot{I}_{C2} = [\dot{m}_1(e_{12} - e_{13}) + \dot{m}_{18}(e_{18} - e_{19})]$
Bomba 2	$\dot{I}_{P2} = \dot{m}_1(e_{13} - e_{14}) - \dot{W}_{P2}$
Evaporador	$\dot{I}_E = [\dot{m}_1(e_{14} - e_1) + \dot{m}_{20}(e_{20} - e_{21})]$
Válvula	$\dot{I}_{V} = \dot{m}_{11}(e_{11} - e_{15})$

 Tabela 5.11
 Equações para o cálculo das Irreversibilidades no Ciclo Rankine.

 Tabela 5.12
 Equações para o cálculo da Eficiência Exergética no Ciclo Rankine.

Turbina	$\varepsilon_T = \dot{W}_T / \dot{m}_1 (e_1 - e_2)$
Pré-Aquecedor	$\varepsilon_{PH} = \dot{m}_7 (e_7 - e_9) / \dot{m}_1 (e_2 - e_3)$
Misturador 1	$\varepsilon_{M1} = \dot{m}_4 e_4 / (\dot{m}_1 e_3 + \dot{m}_{11} e_{15})$
Condensador-Bomba 1	$\varepsilon_{CP1} = \left[\dot{m}_{16}(e_{16} - e_{17}) + \dot{m}_{4}(e_{5} - e_{6})\right] / \left[\dot{m}_{4}(e_{4} - e_{5}) + \dot{W}_{P1}\right]$
Separador	$\varepsilon_s = (\dot{m}_7 e_7 + \dot{m}_8 e_8) / \dot{m}_4 e_6$
Tanque de Separação	$\varepsilon_{FT} = (\dot{m}_{10}e_{10} + \dot{m}_{11}e_{11})/\dot{m}_7 e_9$
Misturador 2	$\varepsilon_{M2} = \dot{m}_1 e_{12} / (\dot{m}_8 e_8 + \dot{m}_{10} e_{10})$
Condensador-Bomba 2	$\varepsilon_{CP2} = \left[\dot{m}_{18}(e_{18} - e_{19}) + \dot{m}_{1}(e_{13} - e_{14})\right] / \left[\dot{m}_{1}(e_{12} - e_{13}) + \dot{W}_{P2}\right]$
Evaporador	$\varepsilon_E = \dot{m}_1(e_{14} - e_1) / \dot{m}_{20}(e_{20} - e_{21})$
Válvula	$\varepsilon_V = \dot{m}_{11} e_{15} / \dot{m}_{11} e_{11}$

1. Apontar e quantificar as irreversibilidades e ineficiências de um sistema não importa quão complexo ele seja;

2. Calcular o custo exergético das correntes internas e dos produtos finais de um sistema; e

3. Avaliar precisamente o impacto no custo dos produtos associados por uma operação incorreta da planta ou um melhoramento aplicado na planta.

Para resolver o problema de alocação de custos deve-se definir *a priori* um conjunto de subsistemas ou unidades (equipamentos), unidos entre si e com o ambiente, por um conjunto de correntes de matéria, calor e trabalho. De uma maneira geral de acordo com a teoria geral dos sistemas:

Sistema energético = unidades + correntes de matéria e energia;

onde a relação entre as correntes e as unidades é feito por uma Matriz Incidência A_{nxm} , onde n é o número de unidades e m é o número de correntes. No caso de um sistema que opera em regime permanente é possível escrever o balanço de exergia como $[A] \{ \dot{E} \} = \{ \dot{I} \}$, onde o vetor \dot{E} é formado pelos fluxos de exergia das correntes de matéria ou energia e o vetor \dot{I} representa as exergias destruídas nas unidades devido às irreversibilidades internas. Quanto mais detalhada é a matriz incidência, melhor será a análise das ineficiências da planta. Entretanto, uma matriz mais detalhada implica em uma maior quantidade de dados disponíveis e uma complexidade maior na obtenção das irreversibilidades.

O balanço de exergia pode ser definido em termos dos fluxos de entrada do sistema (ou insumo), de saída (ou produto) e de perda, que são correntes que saem da unidade mas não têm utilidade posterior (comentado na Seção 2.2.3). Estas definições, chamadas de definições F - P - L, formam as matrizes:

$$\begin{bmatrix} A_F \end{bmatrix}$$
, dos insumos; (5.2)

$$\begin{bmatrix} A_P \end{bmatrix}$$
, dos produtos; e (5.3)

$$\begin{bmatrix} A_L \end{bmatrix}$$
, das perdas; (5.4)

onde os elementos a_{ij} destas matrizes tem valor +1 se a corrente entra na unidade e -1 se a corrente deixa a unidade. A Matriz Incidência A é formada pela soma das três matrizes anteriores,

$$\begin{bmatrix} A \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_F \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} A_P \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} A_L \end{bmatrix}.$$
(5.5)

Lozano & Valero [17] definem o custo exergético de uma corrente, insumo ou produto como a quantidade de exergia necessária para produzi-lo. Esta definição leva à conclusão de que o custo exergético é uma propriedade conservativa. Na ausência de um valor econômico externo para as unidades, a equação do custo exergético é escrita como:

$$\left[A\right]_{nxn} \left\{\dot{E}^{*}\right\}_{nx1} = \left\{0\right\}_{nx1};$$
(5.6)

onde A é a matriz incidência avaliada pela Equação 5.5 e \dot{E}^* é o valor do custo exergético das correntes. Como é fácil de perceber pela dimensão das matrizes acima, o sistema formado pela Equação 5.6 é indeterminado. É necessário então algumas relações adicionais para que o sistema se torne determinado.

A definição da Equação 5.6 é chamada de Proposição 1 (P1). São definidas três proposições adicionais para tornar o sistema determinado.

A Proposição 2 (P2) admite que, na ausência de valoração externa, o custo exergético das correntes que entram na planta é igual à sua exergia, isto é:

$$\dot{E}_{j}^{*} = \dot{E}_{j};$$
 (5.7)

para as j correntes que entram na planta.

A Proposição 3 (P3) considera que toda corrente definida como perda na planta, na ausência de valoração externa, deve ter custo exergético nulo, isto é

$$\dot{E}_{i}^{*} = 0;$$
 (5.8)

para as j correntes consideradas como perdas na planta.

Se todas as unidades da planta têm apenas uma corrente de saída o sistema formado pela Equação 5.6, Equação 5.7 e Equação 5.8 está determinado. Se alguma unidade da planta tem mais que uma corrente de saída, e estas correntes extras não são classificadas como perdas, o sistema ainda é indeterminado. Uma quarta proposição deve, então, ser utilizada.

A Proposição 4 (P4) é formada por duas formulações. A Proposição P4a diz que se uma corrente que sai de uma unidade é parte do insumo desta, o custo exergético unitário desta corrente terá o mesmo valor que o da corrente da qual ela provém. A Proposição P4b trata de unidades cujo produto apresenta duas ou mais correntes de saída. Neste caso, todas estas correntes de saída têm o mesmo custo exergético unitário. O custo exergético unitário é definido como \dot{E}^*/\dot{E} , onde \dot{E} é a exergia da corrente.

Todas as proposições de P1 a P4 formam o sistema a ser resolvido, que é representado por:

$$\begin{bmatrix} A \end{bmatrix}_{mxm} \left\{ \dot{E}^* \right\}_{mx1} = \left\{ \dot{Y} \right\}_{mx1}; \qquad (5.9)$$

onde \dot{Y} é chamado de vetor de avaliação econômica externa.

Para calcular o custo exergético unitário k de cada corrente deve-se dividir o custo exergético obtido pela Equação 5.9 pela respectiva exergia \dot{E} da

corrente, deste modo:

$$k_i = \frac{\dot{E}_i^*}{\dot{E}_i}$$
, para as *i* correntes da planta. (5.10)

Outra característica da Teoria dos Custos Exergéticos é a possibilidade de avaliar o custo exergético unitário de cada unidade da planta. Esta avaliação leva em consideração a quantidade de exergia destruída em cada equipamento, deste modo pode-se avaliar quanta irreversibilidade interna cada equipamento produziu. A avaliação do custo exergético unitário das unidades é feita pela relação:

$$k_{Uj} = \frac{k_{Pj}}{k_{Fj}}$$
, para as j unidades da planta; (5.11)

onde: k_U representa o custo exergético unitário de cada unidade da planta;

$$k_{Pj} = \frac{P_j^*}{P_j}, \text{ onde } \{P^*\} = [A_P] \{\dot{E}^*\} \in \{P\} = [A_P] \{\dot{E}\}; e$$
$$k_{Fj} = \frac{F_j^*}{F_j}, \text{ onde } \{F^*\} = [A_F] \{\dot{E}^*\} \in \{F\} = [A_F] \{\dot{E}\}.$$

O custo exergético unitário das unidades será sempre maior que a unidade porque ele representa quantas vezes mais insumos é necessário para formar o produto na unidade. A Teoria dos Custos Exergéticos pode ser utilizada sem a necessidade de uma avaliação dos custos econômicos. Utilizase, então o custo exergético como uma medida das perdas do sistema.

Numa análise termoeconômica as correntes de entrada da planta apresentam um valor econômico associados a elas. Também as unidades da planta têm um valor econômico associados a elas. Estes valores representam um custo adicional para as correntes de saída em cada unidade. A proposição P1 tem que incorporar este valor econômico das unidades do ciclo, deste modo a Equação 5.6, passa a ter a forma:

$$\left[A\right]_{nxn} \left\{\dot{C}\right\}_{nx1} = \left\{-\dot{Z}\right\}_{nx1};$$
 (5.12)

onde \dot{C} representa o custo econômico de cada corrente e \dot{Z} os custos econômicos associados à cada unidade, que será explicado melhor na Seção 5.4. Na Equação 5.12, \dot{C} está em unidades monetárias por unidade de tempo, [\$/s] por exemplo. Pode-se avaliar o custo \dot{C} em unidades monetárias

por unidade de energia, pelo uso de uma equação derivada da Equação 5.10, do custo exergético unitário. Assim,

$$\dot{C}_{i}\left[\$/J\right] = \frac{C_{i}}{\dot{E}_{i}}; \qquad (5.13)$$

para as i correntes da planta.

O custo econômico unitário de cada unidade é calculado pela mesma Equação 5.11, já apresentada, mas os valores de k_{Pi} e k_{Fi} , são avaliados por

$$k_{Pj} = \frac{P_j^*}{P_j}, \text{ onde } \{P^*\} = [A_P] \{\dot{C}\} \in \{P\} = [A_P] \{\dot{E}\}; e$$
$$k_{Fj} = \frac{F_j^*}{F_j}, \text{ onde } \{F^*\} = [A_F] \{\dot{C}\} \in \{F\} = [A_F] \{\dot{E}\}.$$

5.4 Modelo Econômico

Para a Análise Exergoeconômica é necessário incluir os efeitos dos custos na análise dos ciclos. O modelo econômico adotado é baseado no estudo de Bejan, Tsatsaronis & Moran [4] para a Usina de Cogeração mostrada na Figura 5.1. Nesse estudo os autores efetuaram uma análise econômica completa da planta, considerando os efeitos de desvalorização, depreciação, inflação, taxa de retorno, só para citar algumas. Neste trabalho não se pretende repetir todos os passos utilizados na análise da Usina de Cogeração, apenas apresentar alguns conceitos básicos de como incluir os efeitos econômicos numa análise e mostrar como foram utilizados esses conceitos neste trabalho aplicados ao sistema combinado Usina de Cogeração/Ciclos de Absorção.

O primeiro passo foi quantificar os custos totais de investimento. Estes custos incluem [4]:

A) Custos Diretos:

- 1) Custos dos Equipamentos da Usina (compressor, turbina, etc.);
- 2) Instalação, Instrumentação e Equipamentos de Controle da Usina;
- 3) Custo do Terreno, Obras Civis, etc.
- B) Custos Indiretos
 - 1) Engenharia e Supervisão;
 - 2) Custos de Construção e Lucro do Construtor;
 - 3) Fundo de Contingência.

C) Outras Despesas

- 1) Custos de Início de Operação²;
- 2) Custos de Mão de Obra³;
- 3) Custos de Licenciamento, Pesquisa e Desenvolvimento;
- 4) Disponibilidade de Fundos durante a Construção.

Para fazer uma estimativa dos custos totais de investimento, estes podem ser aproximados pelo custo de compra dos equipamentos multiplicados por um fator de 4,16 [4]. A Tabela 5.13 mostra resumidamente alguns valores mencionados acima.

Com os valores do custo de investimento o próximo passo é obter o capital necessário e acrescentar os juros pagos sobre os empréstimos durante o período de pagamento (neste caso 20 anos). O valor total deve ser, então, dividido no número de anos fiscais de operação da planta (também 20 anos) levando-se em consideração a inflação estimada do período, aumentos no custo do combustível, a depreciação da planta e a capacidade de operação. O resultado é chamado de Receita Requerida Total. A Tabela 5.14 mostra alguns componentes de custo e algumas observações.

A Receita Requerida Total também pode ser chamada de Custos Operacionais e a venda dos produtos da planta deve ser capaz de cobrir, no mínimo, estes custos. Entretanto, os custos operacionais não são constantes todo ano. Em geral, os custos correntes decrescem através dos anos enquanto os custos de combustível, mão de obra e operação e manutenção aumentam. Por isso uma nivelação dos custos é necessária para que estes valores possam ser comparáveis em caso de modificações na planta. Esta nivelação é comumente efetuada em um período menor de anos para que os efeitos de inovações tecnológicas, de cenários econômicos e de leis ambientais, não tornem os valores estimados obsoletos. Então, os custos operacionais foram nivelados para 10 anos de operação. O valor resultante é dividido levando em consideração as parcelas de custo correntes, combustível e operação e

² Custos de Início de Operação são os custos relativos a soma de: um mês de custos de operação e manutenção; um mês de custos de operação em capacidade máxima; uma semana de combustível em capacidade máxima; e 2% do investimento na planta [4].

³ Custos de Mão de Obra são os custos resultantes da soma de: 2 meses de combustível e custos variáveis em capacidade máxima; 3 meses de custos de mão de obra; e mais uma contingência de 25% dos itens anteriormente mencionados [4].

manutenção (que inclui os efeitos de mão de obra). A Tabela 5.15 mostra estes valores calculados para a Usina de Cogeração.

Tabela 5.13	Estimativa do Custo To	otal de Investimento p	para a Usina de Cogeração.
-------------	------------------------	------------------------	----------------------------

todos os custos expressos em milhares de dólares (US\$)- base 1994			
INVESTIMENTO EM CAPITAL FIXO			
CUSTOS DIRETOS			
CUSTO DE COMPRA DOS EQUIPAMENTOS			
Compressor de Ar	3.735		
Pré-Aquecedor de Ar	936		
Câmara de Combustão	338		
Turbina à Gás	3.739		
Gerador de Vapor	1.310		
Outros Equipamentos	942		
CUSTO TOTAL DE COMPRA DOS EQUIPAMENTOS 11.00			
Instalação e Instrumentação dos Equipamentos 10.2			
Custo do Terreno e Obras Civis 6.6			
TOTAL DE CUSTOS DIRETOS2			
TOTAL DE CUSTOS INDIRETOS11.5			
CUSTO TOTAL DE INVESTIMENTO EM CAPITAL FIXO39.450			
Outros Custos: Custo de Início de Operação, Custo de Trabalho, etc.			
TOTAL DE OUTROS CUSTOS	6.524		
CUSTO TOTAL DE INVESTIMENTO45.974			
Adaptado de Bejan, Tsatsaronis & Moran [4].			
Observação: Se o fator 4,16 [4] for utilizado sobre US\$11.000 tem-se			
US\$45.760 como o custo total de investimento, muito próximo do valor de			
US\$45.974, mostrado acima.			



Tabela 5.14Custos de Operação da Usina de Cogeração e a Receita Requerida Total.

Tabela 5.15Custos Anuais Normalizados em dólares correntes para um período de
10 anos para a Usina de Cogeração.

em milhares de dólares (US\$)		
Custos Correntes (CC)	10.527	39,1%
Custos de Combustível (<i>CF</i>)	10.411	38,7%
Custos de Operação e Manutenção (COM)	5.989	22,5%
RECUPERAÇÃO REQUERIDA TOTAL	26.927	100%
Adaptado de Bejan, Tsatsaronis & Moran [4].		

Como descrito na Seção 5.3, pela Teoria dos Custos Exergéticos os efeitos econômicos são incluídos nos termos Z's do vetor de valoração econômica externa. Relembrando: os custos operacionais são divididos entre custos correntes, custo do combustível e custo de operação e manutenção. Assim, o custo do combustível entra diretamente como custo de entrada do combustível da planta (termo \dot{C}), e os custos remanescentes vão para os

⁴ Custos Correntes refere-se a todos os custos que não diretamente ligados à operação principal do negócio.

termos Z's. Este último deve ser dividido entre os componentes da planta. Esta divisão é ponderada de acordo com os valores individuais de custo de cada equipamento da planta pela equação [4]:

$$\dot{Z}_{k} = \frac{\left(C C + O M C\right)}{t \sum P E C} P E C_{k}; \qquad (5.14)$$

onde CC representa os custos correntes anuais, OMC, os custos de operação e manutenção anuais, PEC_k é o custo de compra de cada equipamento (e a soma total de todos os equipamentos no termo no denominador da equação) e té tempo total de operação da planta (por exemplo 7446h a 85% de capacidade de operação). Como pode ser verificado na Tabela 5.13 e na Tabela 5.15 os custos correntes (CC) tem valores aproximadamente iguais à soma do custo total dos equipamentos da planta ($\sum PEC$) para este caso. Esta importante observação será utilizada mais à frente.

O custo de compra de um equipamento parece simples de se obter se há uma definição completa, ou pelo menos dos parâmetros principais de funcionamento do mesmo. Mas quando se está na fase de projeto muitas variáveis são testadas e necessita-se freqüentemente reavaliar o custo dos equipamentos com o fabricante. Entretanto, quando um algoritmo computacional é utilizado para avaliar e testar uma planta, uma equação que possa estimar o custo dos equipamentos é extremamente útil. Valero et al. [31] apresentam algumas equações para a Usina de Cogeração que permite aproximar o custo dos equipamentos através de algumas variáveis importantes para cada equipamento. Estas equações foram utilizadas na análise da Usina de Cogeração por Bejan, Tsatsaronis & Moran [4].

5.4.1 Hipóteses adotadas para o Modelo Econômico

Nesta seção as hipóteses admitidas para o modelo econômico utilizado neste trabalho são descritas.

1. O ciclo será considerado como situado na saída do gerador de vapor da Usina de Cogeração, analisada em Bejan, Tsatsaronis e Moran [4];

2. O custo do insumo do ciclo de absorção C_F (entrada do evaporador) será o custo da corrente de saída de gases de combustão do gerador de vapor da Usina de Cogeração (Figura 5.1);

3. O custo de operação e manutenção (OMC) do ciclo de absorção será desprezado. Será considerado que estes custos no ciclo de absorção são pequenos comparados com o valor na Usina de Cogeração e, então, os custos desta usina cobrem também os custos do ciclo de absorção;

4. valoração econômica Na externa dos componentes será considerada а observação de que custos correntes igualam os aproximadamente a soma do custo total dos equipamentos da planta. Considerando também a hipótese anterior no qual o custo de manutenção nos ciclos de absorção é zero, então, a Equação 5.14 torna-se:

$$\dot{Z}_{k} = \frac{PEC_{k}}{t} \ [\$/s];$$
 (5.15)

5. Nos ciclos analisados, a mistura que passa pelo evaporador troca calor com os gases de combustão proveniente da Usina de Cogeração. Uma razão entre os fluxos de massa da mistura e dos gases pode ser avaliado. Com esta razão pode-se multiplicar proporcionalmente o fluxo de massa do ciclo. Este irá provocar alterações proporcionais em todo o ciclo sem mudar as características termodinâmicas de cada ponto. Como o fluxo de massa de gases de combustão proveniente da Usina de Cogeração deve ser totalmente aproveitada, nesta análise o fluxo de massa da mistura será multiplicado por um valor no qual a razão no evaporador seja a mesma calculada na análise energética. Deste modo considera-se apenas um Ciclo Rankine ou Kalina colocado após a Usina de Cogeração;

6. As equações para avaliar o custo dos equipamentos (*PEC*) do ciclo terão a mesma forma que as apresentadas por Valero, et al. [31], embora estas tenham sido desenvolvidas para uma usina de cogeração. Todavia elas são úteis para uma avaliação aproximada. A equação para a turbina a vapor terá a forma da turbina a gás, já a equação para as bombas terá a mesma forma que a equação para o compressor e para todos os trocadores de calor a equação terá a forma da utilizada para o pré-aquecedor de ar. Estas equações são mostradas no Apêndice B;

7. As proposições da Seção 5.3 da Teoria dos Custos Exergéticos serão utilizadas para atribuir custos às correntes do ciclo;

8. A potência total gerada pelo Ciclo Rankine ou Kalina será somada à potência gerada pela Usina de Cogeração. O custo desta energia total será ponderado de acordo com o valor da potência gerada e o custo da mesma em cada planta (Usina de Cogeração e ciclos).

5.5 Análise Exergoeconômica

A Análise Exergoeconômica utilizará os conceitos da Teoria dos Custos Exergéticos discutidos na Seção 5.3 juntamente com o modelo econômico descrito na Seção 5.4, para avaliar economicamente as correntes de cada um dos ciclos analisados na Seção 5.1 e na Seção 5.2.

Para aplicar a Teoria dos Custos Exergéticos é necessário determinar a matriz de insumos, produtos e perdas de cada ciclo. A matriz incidência é formada pela soma destas três matrizes. Se o sistema de equações for indeterminado, as proposições devem ser aplicadas para tornar o sistema determinado. Se as correntes ou os equipamentos do ciclo têm um valor econômico externo sobre eles, um vetor de valoração econômica externa deve ser fornecido. O resultado é a avaliação econômica das correntes do ciclo, e consequentemente o custo da potência gerada. Conhecidas as exergias das correntes, o custo exergético unitário dos equipamentos também pode ser determinado.

A turbina utilizada neste trabalho será considerada em conjunto com um gerador. Este gerador transforma o trabalho mecânico produzido na turbina em energia elétrica e esta que alimenta as bombas do sistema.

5.5.1 Ciclo Rankine

Como comentado a matriz incidência é formada pela soma das matrizes de insumos, produtos e perdas. A forma da matriz incidência e destas três matrizes para o Ciclo Rankine está no Apêndice C, Seção C.1.

O sistema formado pela matriz incidência é indeterminado. As proposições restantes da Teoria dos Custos Exergéticos devem, então, ser aplicadas para suprir o sistema das equações necessárias para que o sistema tenha o mesmo número de equações e incógnitas (sistema determinado). A Tabela 5.16 mostra as equações adicionais resultantes da aplicação destas proposições.

PROPOSIÇÃO	ELEMENTO	
P2 P3	Condensador	$\dot{C}_7 = 0$
	Evaporador	$\dot{C}_9 = \dot{C}_F$
	Condensador	$\dot{C}_{8} = 0$
	Evaporador	$\dot{C}_{10} = 0$
P4	Turbina	$x_T = \dot{E}_2 / \dot{W}_T$
	Pré-Aquecedor	$x_{PH} = \dot{E}_3 / \dot{E}_6$
	Gerador	$x_G = \dot{W}_P / \dot{W}_{net}$

Tabela 5.16Equações resultantes da aplicação das proposições da Teoria dos CustosExergéticos para o Ciclo Rankine.

O valor \dot{C}_F da Tabela 5.16 é o custo da corrente de gases de combustão 9 que é a corrente de saída do gerador de vapor da Usina de Cogeração, de acordo com a hipótese 2 da Seção 5.4.1.

O sistema final a ser resolvido é formado pela matriz incidência mais as proposições da Tabela 5.16:

As linhas pontilhadas da Equação 5.16 separam as submatrizes correspondentes às proposições utilizadas (P1, P2, P3 e P4, respectivamente).

O vetor de valoração econômica externa tem a forma:

$$\begin{bmatrix} \dot{Z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\dot{Z}_{T} & -\dot{Z}_{PH} & -\dot{Z}_{C} & -\dot{Z}_{P} & -\dot{Z}_{E} & 0 & \dot{C}_{F} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}^{T}; \quad (5.17)$$

onde os termos ${\it Z}$, são avaliados pela Equação 5.15.

O vetor de exergias das correntes tem a forma:

 $\begin{bmatrix} \dot{E} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{E}_{1} & \dot{E}_{2} & \dot{E}_{3} & \dot{E}_{4} & \dot{E}_{5} & \dot{E}_{6} & \dot{E}_{7} & \dot{E}_{8} & \dot{E}_{9} & \dot{E}_{10} & \dot{W}_{T} & \dot{W}_{P} & \dot{W}_{net} \end{bmatrix}^{T}$ (5.18)

A Análise Exergoeconômica do Ciclo Rankine pode ser concluída utilizando a Equação 5.12 da Seção 5.3. Com a avaliação do custo da potência gerada no ciclo (valor \dot{C}_{13} em [\$/kWh]) pode-se aplicar a hipótese 8 da Seção 5.4.1, para avaliar o custo final da energia do sistema combinado Usina de Cogeração/Ciclo Rankine por:

$$\dot{C}_{t} = \frac{\dot{W}_{UC}\dot{C}_{UC} + \dot{W}_{net}\dot{C}_{C}}{\dot{W}_{UC} + \dot{W}_{net}};$$
(5.19)

onde: • \dot{C}_i é o custo da energia total gerada pelo sistema combinado Usina de Cogeração/Ciclo Rankine;

- $\dot{W_{net}}$ é a potência líquida gerada pelo Ciclo Rankine em [kW];

• W_{UC} é a potência líquida gerada pela Usina de Cogeração em [kW];

• \dot{C}_{UC} é o custo da energia líquida gerada pela Usina de Cogeração em [\$/kWh];

• \dot{C}_{c} é o custo da energia líquida gerada pelo Ciclo Rankine em [\$/kWh] e corresponde a \dot{C}_{13} .

5.5.2 Ciclo Kalina

A matriz incidência para o Ciclo Kalina e as matrizes de insumos, produtos e perdas são mostradas no Apêndice C, Seção C.2. A Tabela 5.17 mostra as equações adicionais resultantes da aplicação das proposições P2, P3 e P4 da Teoria dos Custos Exergéticos.

O valor \dot{C}_F da Tabela 5.17 é o custo da corrente de gases 21 que é a corrente de saída do gerador de vapor da Usina de Cogeração, de acordo com a hipótese 2 da Seção 5.4.1.

O sistema a ser resolvido é formado pela matriz incidência mais as proposições da Tabela 5.17:

 $1 \ -1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0$ 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 -1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 -1 0 0 -1 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 1 - 1 00 0 0 0 1 -1 0 0 0 0 0 0 0 0 1 -1 0 0 0 0 0 0 1 -1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 1 -1 -1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 -1 -1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 1 -1 0 0 0 0 1 -1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 -1 0 0 0 0 0 0 0 0 1 -1 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 1 -1 0 0 0 0 0 $0 \ 0$ 0 0 0 0 0 1 0 0 0 -1 0 $[A]_{25x25} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ 0 0 1 -1 -1 -1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 00 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 1 0 1 0 0 0 0 0 0 $0 \quad 0 \quad 0 \quad -x_{PH} \quad 0$ 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 $0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ -x_s$ 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 (5.20)0 1 $-x_{G2}$

As linhas pontilhadas da Equação 5.20 separam as submatrizes correspondentes às proposições utilizadas (P1, P2, P3 e P4, respectivamente).

A seguir são mostrados os vetores de avaliação econômica externa e de exergia das correntes:

 $\begin{bmatrix} \dot{Z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -Z_T & -Z_{PH} & 0 & -Z_{C1} & -Z_{P1} & 0 & 0 & 0 & -Z_{C2} & -Z_{P2} & -Z_E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dot{C}_F & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}^T$ (5.21) $\begin{bmatrix} \dot{E} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{E}_1 \dot{E}_2 \dot{E}_3 \dot{E}_4 \dot{E}_5 \dot{E}_6 \dot{E}_7 \dot{E}_8 \dot{E}_9 \dot{E}_{10} \dot{E}_{11} \dot{E}_{12} \dot{E}_{13} \dot{E}_{14} \dot{E}_{15} \dot{E}_{16} \dot{E}_{17} \dot{E}_{18} \dot{E}_{19} \dot{E}_{20} \dot{E}_{21} \dot{W}_T \dot{W}_{P1} \dot{W}_{P2} \dot{W}_{net} \end{bmatrix}^T$ (5.22)

A Análise Exergoeconômica do Ciclo Kalina pode ser concluída de forma similar ao que foi feito com o Ciclo Rankine, aplicando a Equação 5.12 da Seção 5.3 e depois a Equação 5.19, onde aqui:

• \dot{W}_{net} é a potência líquida gerada pelo sistema combinado Usina de Cogeração/ Ciclo Kalina em [kW];

• \dot{C}_t é o custo da energia total gerada pelo Ciclo Kalina;

. $\dot{C}_{\rm C}$ é o custo da energia líquida gerada pelo Ciclo Kalina em [\$/kWh] e corresponde a $\dot{C}_{\rm 25}.$

Tabela 5.17	Equações resultantes da aplicação das proposições da Teoria dos Custos			
Exergéticos para o Ciclo Kalina.				

PROPOSIÇÃO	ELEMENTO	
	Condensador 1	$\dot{C}_{16} = 0$
P2	Condensador 2	$\dot{C}_{18} = 0$
	Evaporador	$\dot{C}_{20} = \dot{C}_F$
Р3	Condensador 1	$\dot{C}_{17} = 0$
	Condensador 2	$\dot{C}_{19} = 0$
	Evaporador	$\dot{C}_{21} = 0$
P4	Turbina	$x_T = \dot{E}_2 / \dot{W}_T$
	Pré-Aquecedor	$x_{PH} = \dot{E}_3 / \dot{E}_9$
	Separador	$x_{\rm S} = \dot{E}_7 / \dot{E}_8$
	Tanque de Separação	$x_{FT} = \dot{E}_{10} / \dot{E}_{11}$
	Gerador	$x_{G1} = \dot{W}_{P1} / \dot{W}_{net}$
	Gerador	$x_{G2} = \dot{W}_{P2} / \dot{W}_{net}$

Capítulo 6

Otimização Multivariável

No Capítulo 5 foi apresentada toda a metodologia necessária para realizar uma análise exergoeconômica do sistema combinado Usina de Cogeração/Ciclo Rankine ou Kalina. Neste trabalho, decidiu-se por otimizar o funcionamento do ciclo de absorção. Para isto deve-se utilizar as teorias de otimização multivariável. Neste capítulo esta teoria será discutida e será apresentado o método utilizado neste trabalho para a otimização exergoeconômica do ciclo de absorção.

6.1 Definição do Problema

Pode-se definir a otimização como a ação de encontrar um ponto ótimo dentro de algumas condições especiais. Este ponto ótimo pode ser um valor mínimo ou máximo de uma função. O problema, a função ou as variáveis desta função podem apresentar alguns limites. Estes limites, chamados de restrições, representam as condições especiais nas quais o problema deve ser otimizado. Considere o seguinte problema:

minimize
$$f(\vec{X})$$

sujeita a $g_i(\vec{X}) \leq \vec{0}, \quad i = 1, 2, ..., m$;
 $h_j(\vec{X}) = \vec{0}, \quad j = 1, 2, ..., l$;
 $\vec{X} \in \Omega$
(6.1)

onde $f, g_1, ..., g_m, h_1, ..., h_l$ são funções definidas em \Re^n , Ω é um subconjunto de

 \mathfrak{R}^n e \vec{X} é um vetor com *n* componentes $X_1, ..., X_n$ que satisfazem as restrições e minimizam a função *f*. A função *f* é chamada de função objetivo. As restrições $g_i(\vec{X}) \leq \vec{0}$ são chamadas de restrições de desigualdade e as restrições $h_i(\vec{X}) = \vec{0}$ são chamadas de restrições de igualdade.

Um vetor $\vec{X} \in \Omega$ que satisfaça todas as restrições é chamado de solução viável do problema. O conjunto de todas as soluções formam a região viável. Um ponto viável \vec{X}^* tal que $f(\vec{X}) \ge f(\vec{X}^*)$ para qualquer ponto viável \vec{X} é chamado de solução. Para um ponto \vec{X}^* ser considerado um mínimo, todos os pontos na sua vizinhança devem ter um valor de função superior, ou seja $\vec{X}^* = [x_1, x_2, ..., x_n,]^T$ é:

• um mínimo local fraco se existir um $\delta > 0$ tal que $f(\vec{X}^*) \le f(\vec{X})$ para todo \vec{X} tal que $\|\vec{X} - \vec{X}^*\| < \delta$;

- um mínimo local forte se $f(\vec{X}^*) \leq f(\vec{X})$ para qualquer \vec{X} na vizinhança de $\vec{X}^*;$ e

• um mínimo global se $f(\vec{X}^*) \leq f(\vec{X})$ para qualquer $\vec{X} \in \Omega$.

Os problemas de otimização nos quais a função objetivo é uma função linear das variáveis \vec{X} são chamados de problemas de programação linear. Se as funções, entretanto, são não-lineares, estes problemas são de programação não-linear. Os problemas que apresentam restrições de igualdade e de desigualdade são denominados de problemas de otimização restrita, linear ou não-linear, dependendo da função objetivo. Se o problema não apresenta restrições, a otimização é denominada irrestrita. Na engenharia, em sua maioria, os problemas são de programação não-linear com restrições e os conceitos discutidos envolverão apenas este tipo de otimização.

6.1.1 Problemas Convexos

Uma função é convexa se todos os pontos de uma linha ligando dois pontos da função estão dentro da região convexa da função. Esta definição é aplicada para definir o ponto ótimo de um problema de otimização. Dentre as características de uma função convexa destaca-se que: • O mínimo local é o mínimo global da função, e esta é a solução do problema;

• As condições necessárias de Karush-Kuhn-Tucker são também as condições suficientes para que um ponto \vec{X}^* seja o mínimo relativo (e global) da função objetivo e este ponto é chamado de ponto KKT [5].

Uma função não-convexa pode apresentar pontos de mínimos locais em diferentes pontos da função e ainda satisfazer as condições KKT. Para uma função não-convexa nem todos os métodos de otimização se aplicam. A Figura 6.1 mostra os pontos KKT de mínimo para uma função convexa e para uma função não-convexa.



Região Viável Convexa

Região Viável não-Convexa

Figura 6.1 Região Viável Convexa e não-Convexa.

6.2 O Problema com Restrições

As restrições de um problema de otimização podem ser de dois tipos [18]:

• Restrições Limites são aquelas que representam os valores máximos ou mínimos que as variáveis podem assumir; e

• Restrições Funcionais são aquelas que representam as condições especiais do problema.

Como ilustração considere o problema de otimização que apresenta apenas restrições de desigualdade, mostrado na Figura 6.2, numa representação hipotética em duas dimensões.



Figura 6.2 Tipos de Restrições.

O conjunto de valores de \vec{X} que satisfazem as restrições $g_i(\vec{X}) = \vec{0}$ formam uma hiper-superfície no espaço e são denominadas superfícies restritivas. Os valores que satisfazem as restrições $g_i(\vec{X}) < \vec{0}$ compõem a região viável do problema. Os valores que violam pelo menos uma das restrições $g_i(\vec{X}) < \vec{0}$ estão na região inviável. Diz-se que uma restrição está ativa quando um ponto da função está sobre a superfície restritiva. Este ponto, bem como toda a superfície restritiva, faz parte da região viável.

Na presença de restrições, o problema de otimização apresenta as seguintes características [24]:

1. As restrições podem não ter nenhuma influência no ponto ótimo. Assim pode-se obter o ponto ótimo desejado aplicando-se o cálculo diferencial pelas derivadas da função objetivo. Entretanto, deve-se ter certeza que as restrições não tem nenhum efeito no mínimo. Na maioria dos problemas, todavia, não é possível afirmar isto. Então se deve proceder a otimização como se as restrições tivessem influência sobre o ponto ótimo.

2. O ponto ótimo pode ocorrer sobre a superficie restritiva. Neste caso as condições necessárias de Karush-Kuhn-Tucker devem ser satisfeitas.

3. Se a função objetivo tem dois ou mais mínimos locais no problema sem restrições, na presença de restrições o problema pode apresentar mínimos múltiplos dentro da região viável.

4. Em alguns casos, mesmo que a função objetivo tenha um mínimo único no problema sem restrições, o problema com restrições pode apresentar mínimos múltiplos locais.

Um método de programação não-linear com restrições deve ser capaz de localizar o ponto ótimo em todas as situações acima mencionadas.

6.3 Método das Direções Viáveis

Todos os métodos para resolver os problemas de programação não-linear com restrições podem ser colocados em duas categorias: a dos métodos diretos e a dos métodos indiretos [24]. Nos métodos diretos as restrições do problema são utilizadas explicitamente, enquanto que nos métodos indiretos o problema é avaliado em uma sequência de subproblemas sem restrições.

Dentre os métodos diretos menciona-se o Método Complex e o Método das Direções Viáveis. O último foi utilizado neste trabalho e o primeiro foi utilizado por Bejan, Tsatsaronis & Moran [4] na otimização da Usina de Cogeração discutida no Capítulo 5. O Método Complex de Box¹ utilizado pelos autores não necessita da avaliação das derivadas da função objetivo nem das restrições do problema na procura do ponto ótimo. Entretanto este método apresenta algumas desvantagens em relação ao método das direções viáveis [24]. Dentre estas, destaca-se as seguintes:

· Ele não acomoda restrições de igualdade;

 Se a região viável é não-convexa, não há garantia de que o centróide de todos os pontos viáveis seja viável. Assim, não é possível utilizar este método para este caso; e

¹ O Método Complex de Box é uma extensão do método Simplex (o qual é usado para programação linear) para a resolução de problemas de programação não-linear.

• O método se torna ineficiente à medida que o número de variáveis aumenta.

O método das direções viáveis (também chamado de método primal) tem três vantagens quando aplicado nos problemas de programação não-linear com restrições [18]:

 Cada ponto gerado na procura do ponto ótimo é viável, isto é, qualquer ponto é uma solução do problema, mesmo que não seja o ponto ótimo do mesmo;

2. É garantida uma sequência de convergência e, no limite, o ponto deve ser o mínimo local; e

3. Ele pode ser utilizado para problemas não-convexos.

Entretanto o método das direções viáveis tem, também algumas desvantagens:

1. O método necessita da avaliação das derivadas da função objetivo e das restrições;

2. Com restrições não-lineares precauções devem ser tomadas para que a procura do ponto ótimo seja feita dentro da região viável.

Entretanto, com os devidos cuidados a taxa de convergência deste método em relação aos outros métodos é extremamente competitiva, e para restrições lineares, ele é o método mais eficiente [18].

No método das direções viáveis busca-se um ponto melhor, iterativamente, através de:

$$\vec{X}_{i+1} = \vec{X}_i + \lambda \vec{d}_i; \tag{6.2}$$

onde a partir de um ponto \vec{X}_i obtém-se um ponto melhor \vec{X}_{i+l} , através de movimento de tamanho λ na direção \vec{d}_i de movimento. O valor de λ , também chamado de passo, é sempre escolhida para que o ponto esteja sempre dentro da região viável e que satisfaça todas as restrições do problema. A direção \vec{d}_i de movimento é aquele na qual a função objetivo pode ser reduzida e é chamado de direção descendente.

Os mais conhecidos métodos das direções viáveis são devidos a Rosen e a Zoutendijk. Ambos os métodos foram estudados e aplicados, mas o método de Rosen resultou falho na procura do ponto ótimo. Antes de apresentar o método de Zoutendijk das direções viáveis, serão apresentados os conceitos que levam à definição de direção viável.

6.4 Direção Descendente e Direção Viável

Admitindo que f seja uma função diferenciável, então o vetor \vec{d} é uma direção descendente, no ponto \vec{X}_k se:

$$\nabla f(\vec{X}_k)\vec{d} < \vec{0} \tag{6.3}$$

Esta condição assegura que, para um $\lambda > 0$, suficientemente pequeno, a inequação $f(\vec{X}_k + \lambda \vec{d}) < f(\vec{X}_k)$ deve ser mantida.

A interpretação da Equação 6.3 é que pode-se reduzir o valor de f percorrendo o espaço das variáveis, ao longo da direção \vec{d} . É conhecido do cálculo diferencial que ∇f aponta na direção do máximo crescimento da função, assim, \vec{d} é uma direção descendente se ela indicar o oposto do meio-espaço de ∇f , chamado de cone descendente. A Figura 6.3 mostra estas definições.

Seja um ponto viável $\vec{X}_k \in \Omega$, sendo Ω a região viável definida pelo conjunto de pontos que satisfazem o problema. Então \vec{d} é uma direção viável se existir um $\overline{\lambda} > 0$ tal que $(\vec{X}_k + \lambda \vec{d}) \in \Omega$ para todo λ , com $0 \le \lambda \le \overline{\lambda}$.

Pode-se definir a direção viável de outra forma. Sabendo que g(X) é uma função diferenciável e \vec{X}_k é um ponto regular, define-se o conjunto I de restrições ativas do problema como:

$$I = \{j : g_{j}(X_{k}) = 0, j = 1, ..., m\};$$
(6.4)

e $\nabla g_i(\vec{X}_k)$, $i \in I$, são linearmente independentes, então \vec{d} é uma direção viável se

$$\nabla g_i(\vec{X}_k)\vec{d} < 0; \tag{6.5}$$

o que garante que, para um $\lambda > 0$, suficientemente pequeno, $(\vec{X}_k + \lambda \vec{d})$ será viável ou $g_i(\vec{X}_k + \lambda \vec{d}) > 0$, i = 1, 2, ..., m. A Equação 6.5 define um meio-espaço e a intersecção destes meio-espaços formam o cone viável, dentro do qual deve estar \vec{d} , mostrado na Figura 6.4.

Uma direção que satisfaça as Equações 6.3 e 6.5 é uma direção descendente e viável.



Figura 6.3 Direção Descendente e o Cone Descendente.



Figura 6.4 Direção Viável e Cone Viável.

6.5 Método de Zoutendijk das Direções Viáveis

Em 1960, Zoutendijk desenvolveu este método que se apresenta, ainda, como um método robusto de otimização. Restrições de igualdade não-lineares podem causar dificuldades para este método, mas estas dificuldades podem ser facilmente contornadas com o uso de funções de penalidade [4]. Considere o problema:

minimize
$$f(\vec{X})$$
 (6.6)
sujeito a $g_i(\vec{X}) \le 0, \ i = 1,...,m$

Assume-se que as funções f e g_i têm derivadas contínuas, mas sem requerer que elas sejam convexas [5].

O método de Zoutendijk segue o seguinte procedimento: se existir um procedimento para determinar uma direção \vec{d} , a qual é descendente e viável, então um passo dado na direção de \vec{d} irá definir um valor de f menor.

Define-se o conjunto ativo I, similarmente à Equação 6.4, mas com a seguinte modificação:

$$I = \{ j : g_{j}(\bar{X}_{k}) + \varepsilon \ge 0, j = 1, ..., m \};$$
(6.7)

onde ε é um escalar que tem a finalidade de permitir a inclusão de mais algumas restrições, de maneira que se possa melhorar a eficiência do passo. Quando ε é escolhido satisfatoriamente, tem-se mais algumas restrições tornando-se ativas, pois, nesta situação, força-se que $\nabla g_y(\vec{X}_k)\vec{d} < 0$ seja adicionada na direção da pesquisa do passo. Por outro lado, ao escolher um ε pequeno pode ser que não seja possível aproximar-se da fronteira, em busca do mínimo. Assim é preferível começar com ε grande e encontrar uma solução, a qual será usada como ponto inicial, agora com um ε menor. Porém, se o ε for muito pequeno, corre-se o risco de descartar algumas restrições, que estavam ativas, dando um resultado pior que o inicial. Isto fará com que ocorram oscilações [5].

Introduzindo uma variável artificial α , tal que:

$$\alpha = \max\{\nabla f^T \vec{d}, \nabla g_j^T \vec{d}, \text{ para cada } j \in I\};$$
(6.8)

então se $\alpha > 0$, isto significa que $\nabla f^T \vec{d} < 0$ e $\nabla g_j^T \vec{d} < 0$, o que implica que \vec{d} é uma direção descendente e viável.

Pode-se, então, formular o seguinte subproblema:

minimize
$$\alpha$$

sujeita a $\nabla f^T \vec{d} \le \alpha$
 $\nabla g_j^T \vec{d} \le \alpha, j \in I$
 $-1 \le d_i \le 1, i = 1,...,n$
(6.9)

As variáveis deste subproblema são \vec{d} e α . Um α negativo significa que

o produto escalar (no hiper-espaço) entre a normal da restrição e o vetor direção é negativo, o que em outras palavras significa que o ângulo entre estes dois é obtuso. Zoutendijk introduziu um fator de ajuste θ_j para controlar este ângulo: $\nabla g_j^T \vec{d} \leq \theta_j \alpha$, para cada $j \in I$. De um modo geral, requere-se que qualquer $\theta_j > 0$, todavia $\theta_j = 1$ tem sido utilizado. Com uma substituição de variáveis do tipo $s_i = d_i + 1$, i = 1, ..., n e $\beta = -\alpha$; tem-se o seguinte subproblema de otimização:

minimize
$$\beta$$

sujeita a $\nabla f^T \vec{s} + \beta \le c_0$
 $\nabla g_j^T \vec{s} + \theta_j \beta \le c_j, \ j \in I$ (6.10)
 $s_i \le 2, \ i = 1,...,n$
 $s_i \ge 0, \ \beta \ge 0$

onde, $c_0 = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i}$ e $c_j = \sum_{i=1}^n \frac{\partial g_j}{\partial x_i}$. A Equação 6.10 é um problema de programação linear típico que pode ser resolvido, por exemplo, pelo Método Simplex. Os gradientes ∇f e ∇g_j devem ser normalizados.

Deve-se agora verificar a convergência do método. Da Equação 6.10 é evidente que no ponto ótimo $\beta^* > 0$ ou $\alpha^* > 0$ são equivalentes a $\nabla f^T \vec{d}^* < 0$ e $\nabla g_j^T \vec{d}^* < 0$ para cada restrição ativa. Assim $\beta^* > 0$ significa que \vec{d}^* é uma direção descendente e viável. Pode-se concluir, então, que o ponto é KKT e que existe a convergência.

6.5.1 Pesquisa do Tamanho do Passo

O problema do tamanho do passo λ é uma pesquisa unidimensional restrita e pode ser expresso como:

minimize
$$f(\lambda) \equiv f(\vec{X} + \lambda \vec{d})$$

sujeita a $g_j(\lambda) \equiv g_j(\vec{X} + \lambda \vec{d}) \le 0, \ j = 1, ..., m$

Várias técnicas podem ser utilizadas para determinar o passo. A técnica descrita aqui é a que foi utilizada por Belegundu & Chandrupatla [5] para resolver o problema. O primeiro passo é determinar λ_{U} , igual ao tamanho do

incremento que intercepta as restrições, e uma vez que as restrições são não lineares, não se pode determiná-las analiticamente. Faz-se necessário determinar um limite para o tamanho do incremento, baseado apenas nos limites superiores e inferiores das variáveis X's, que, então, devem ser dados antecipadamente. Assim tem-se:

$$X_i^L \leq X_i + \lambda \vec{d}_i^* \leq X_i^U;$$

onde X_i é o ponto atual, X_i^L é o limite inferior e X_i^U é o limites superior.

Calcula-se agora todas as restrições em $\lambda = \lambda_U$, isto é, no ponto $\vec{X} + \lambda_U \vec{d}$. Se $g_{\max} = \max\{g_j\} \leq 0$, então $\lambda = \lambda_U$. Caso contrário, procura-se o tamanho do passo entre 0 e λ_U na restrição mais próxima. Para esta operação pode-se utilizar qualquer método de busca de raízes, tais como o método da secante ou bissecção. Este processo é repetido até que o ponto λ_U obtido estabeleça a seguinte relação: $-g_{\inf} \leq g_{\max} \leq 0$, onde g_{\inf} é uma tolerância definida pelo usuário. Adicionalmente pode-se estabelecer um limite para o número de iterações, ao final do qual define-se λ_U como o limite inferior do intervalo, o qual é viável.

Tendo sido determinado o tamanho do passo λ_U deve-se verificar se a função é descendente naquele ponto. Utiliza-se a inclinação de f quando $\lambda = \lambda_U$:

$$f' = \frac{df}{d\lambda} = \nabla f \left(\vec{X} + \lambda_U \vec{d} \right)^T \vec{d}$$
(6.11)

Se f'<0, então, evidentemente, o tamanho do incremento é $\lambda = \lambda_U$, mas se f'>0, isto significa que o mínimo de f encontra-se no intervalo entre 0 e λ_U . Novamente deve-se utilizar um método de busca de raízes para determinar o tamanho do passo λ entre os pontos tendo f'<0 e f'>0, até que o intervalo seja suficientemente pequeno.

6.5.2 Algoritmo do Método de Zoutendijk

Uma iteração completa do método de Zoutendijk das direções viáveis apresenta os seguintes passos:

1. Determinar um ponto de partida \vec{X} viável, que satisfaça as restrições $g_j(\vec{X})$;

2. Determinar o conjunto das restrições ativas pela Equação 6.7;

3. Resolver o problema de programação linear pela Equação 6.10 para
 $\beta\,$ e \vec{d} ;

4. Se $\beta = 0$, então o ponto é KKT e o ponto ótimo foi alcançado;

5. Se $\beta > 0$, a pesquisa do passo deve ser feita para determinar o máximo tamanho do passo λ (Seção 6.5.1);

6. Atualize o ponto \vec{X} pela Equação 6.2 e volte ao passo 2.

6.6 O Problema não-Convexo

Uma região viável não-convexa torna a pesquisa do passo mais complexa já que a direção pode interceptar uma ou mais superfícies restritivas, entrando em regiões não-viáveis. Normalmente o segmento mais próximo do ponto de partida da pesquisa deve ser utilizado, reentrando na região viável. Também, como mostrado na Figura 6.1, múltiplos mínimos podem aparecer. Nestas situações o método deve ser utilizado com cuidado. Neste caso um método interior, isto é, que trabalha apenas dentro da região viável, como o método de Zoutendijk, tem a característica de sempre convergir para uma solução (ponto de mínimo local). As duas considerações acima garantem a convergência para uma função não-convexa [25], o que é extremamente interessante do ponto de vista da engenharia. Portanto, pode-se concluir que o método de Zoutendijk pode ser utilizado para otimizar uma função não-convexa.

Capítulo 7

Otimização Exergoeconômica dos Ciclos

A otimização exergoeconômica apresentada neste capítulo utiliza os conhecimentos do Capítulo 6 para otimizar os Ciclos Rankine e Kalina em relação ao custo econômico da energia líquida gerada pelo sistema combinado Usina de Cogeração/Ciclo Rankine ou Kalina, avaliados pela análise exergoeconômica do Capítulo 5. Para isto uma função objetivo deve ser especificada e ela deve expressar esse custo econômico como função de algumas variáveis. Como comentado anteriormente, em alguns sistemas algumas características restringem o valor destas variáveis. Estas restrições, como mostrado antes, devem ser incluídas na otimização e, normalmente, aumentam a complexidade da análise.

Neste capítulo serão discutidas as formações das funções objetivo e as restrições impostas para os Ciclos Rankine e Kalina e suas derivadas. Estas informações podem ser inseridas numa rotina para implementar a otimização desejada através do Método de Zoutendijk das Direções Viáveis (discutida na Seção 6.5).

7.1 Função Objetivo

Uma função objetivo deve ser, necessariamente, uma função do tipo $y = f(x_1,...,x_n)$, sendo que $x_1,...,x_n$ são as variáveis a serem otimizadas e y é o valor a ser otimizado. Estas variáveis e outras características para a avaliação da função objetivo para cada ciclo são descritas nas seções seguintes.

7.1.1 Ciclo Rankine

Uma rotina em MATLAB[®] chamada *rankine* é utilizada para calcular a função objetivo. A função objetivo é o valor do custo econômico da potência gerada pelo sistema combinado Usina de Cogeração/Ciclo Rankine em função de algumas variáveis a serem especificadas, como será mostrado em seguida.

As variáveis que serão alteradas para otimizar o custo da potência gerada devem ser escolhidas dentre os parâmetros a serem definidas *a priori* da Tabela 5.3. Para este trabalho os seguintes parâmetros foram modificados na otimização da função objetivo: as pressões do ciclo, a fração em massa de amônia na mistura, o fluxo de massa do fluido e as três temperaturas das correntes internas do ciclo. Estas variáveis são mostradas na Tabela 7.1.

Tabela 7.1	Variáveis	escolhidas	para	serem	utilizadas	na	Função	Objetivo	para	o Ciclo
					Rankine.					

	T_1 (entrada da Turbina)			
TEMPERATURAS	T_3 (entrada do Condensador)			
	T_4 (entrada da Bomba)			
	p_1 (pressão de alta)			
PRESSOES	p_2 (pressão de baixa)			
FRAÇÃO EM MASSA DE AMÔNIA NA MISTURA	\mathcal{Y}_1			
FLUXO DE MASSA	\dot{m}_1			

Estas variáveis foram escolhidas porque podem ser facilmente manipuladas num ciclo, exceto as temperaturas. No caso das pressões pode-se especificar uma bomba e uma turbina para que se alcance as pressões de alta e baixa necessárias. O fluxo de massa também pode ser conseguido pela especificação correta de uma bomba. O fluido de trabalho pode ser manipulado para que a fração em massa de amônia desejada seja alcançada. No caso das temperaturas, não há um meio direto de conseguir o valor desejado, pois seus valores são uma função dos trocadores de calor, mas é necessário especificálas. Então, os trocadores de calor deverão ser especificados para alcançar as temperaturas desejadas.

As temperaturas das correntes externas do ciclo foram fixadas a partir de um objetivo ambiental e econômico. Para a corrente de gases de combustão procurou-se escolher uma temperatura de saída para que se possa gastar menos na limpeza de filtros e na diminuição da temperatura antes de expelir para a atmosfera. Com relação à corrente de água de resfriamento no condensador, também se procurou especificar uma temperatura de saída que causasse um menor impacto ambiental. As temperaturas de entrada, tanto da corrente de gases de combustão como a da água, dependem de fatores externos ao ciclo. No caso dos gases de combustão é a temperatura de saída da Usina de Cogeração e a da água é a temperatura de captação, que será considerada igual à temperatura ambiente. Portanto, os calores específicos destas correntes são características das próprias correntes e serão considerados constantes, como especificado na hipótese 3 da Seção 5.1.1.

Apesar da importância das eficiências isentrópicas no custo da bomba e da turbina, estes valores não foram escolhidos para serem variáveis na otimização. Isto foi feito para diminuir o número de variáveis. As variáveis consideradas fixas na otimização tem os seus valores mostrados na Tabela 7.2.

Com estes dados as análises energética e exergética podem ser realizadas. Mas para a análise exergoeconômica falta o custo do insumo do Ciclo Rankine, que é representado pela corrente de entrada de gases de combustão (corrente 9), que é a saída do gerador de vapor da Usina de Cogeração. Para que se possa calcular o custo da energia do sistema combinado Usina de Cogeração/Ciclos Rankine (Equação 5.19), é necessário saber a quantidade líquida de potência gerada pela Usina de Cogeração, consequentemente o valor do custo desta energia em [\$/kWh] e o fluxo de massa de gases \dot{m}_{UC} proveniente da Usina de Cogeração. Os valores mencionados acima estão na Tabela 7.3.

Bejan, Tsatsaronis & Moran [4] efetuaram uma otimização da Usina de Cogeração. Entretanto, alguns dados necessários da Usina de Cogeração otimizada não foram apresentados pelos autores. Por isso será considerado aqui a Usina de Cogeração original, não otimizada.
TEMPERATURAS	T_{7} (entrada do Condensador)	298,15K (1)
	T_8 (saída do Condensador)	320K (2)
	T_9 (entrada do Evaporador)	427K (³)
	T_{10} (saída do Evaporador)	350K (²)
CALORES ESPECÍFICOS	<i>C</i> _{<i>p</i>7}	4183J/kgK (4)
	C _{p9}	1240J/kgK (5)
EFICIÊNCIAS ISENTRÓPICAS	$\eta_{\scriptscriptstyle T}$	0,9 (6)
	η_P	0,85 (6)

Tabela 7.2 Valor das variáveis fixas para o Ciclo Rankine.

(1) Temperatura ambiente considerada.

(2) Temperaturas de saída escolhidas.

(3) Temperatura da saída do gerador de vapor da Usina de Cogeração.
Composição (na base molar): 76,07%N₂, 13,72%O₂, 3,14%CO₂ e 8,07%H₂O(g).
Massa Molecular: 28.254kg/kmol. Fonte: Bejan, Tsatsaronis & Moran [4].

(⁴) Calculado através das propriedades da água com a temperatura média das correntes de entrada e saída.

(⁵) Calculado pela Eq. (1) do Apêndice C de Bejan, Tsatsaronis & Moran [4] à temperatura de 390K (aproximadamente a média entre as correntes de entrada e de saída de gás no evaporador do ciclo).

(6) Valores representativos.

Também é necessário especificar as constantes das equações do custo dos equipamentos da planta, apresentadas no Apêndice B. Há uma necessidade de re-especificação destas constantes pois os valores originais apresentados por Valero, et al. [31] foram ajustados para um compressor, e não para uma bomba, para uma turbina utilizando gases de combustão, e não uma mistura, e para um pré-aquecedor ar/ar, e não para um mistura/mistura (Pré-Aquecedor), ar/mistura (Evaporador) e água/mistura (Condensador). Não foi utilizada nenhuma tabela ou valores informativos para este novo ajuste, procurou-se apenas tornar os valores percentualmente compatíveis com uma instalação típica para um Ciclo Rankine. Estes novos coeficientes estão na Tabela 7.4.

CUSTO DO INSUMO	Ċ _F	0,0020363\$/s (1)
POTÊNCIA LÍQUIDA GERADA PELA USINA	\dot{W}_{UC}	30MW
DE COGERAÇÃO		
CUSTO DA POTÊNCIA GERADA	$\dot{C}_{\dot{W_{UC}}}$	0,06753\$/kWh (²)
FLUXO DE MASSA DE GASES	ḿ _{UC}	91,28kg/s (³)
PROVENIENTE DA USINA DE COGERAÇÃO		
Fonte: Reign Trategrapia & Moran [4]		·

Tabela 7.3 Valores dados para a Análise Exergoeconômica do Ciclo Rankine e Kalina.

Fonte: Bejan, Tsatsaronis & Moran [4].

(1) O custo apresentado da corrente é 14,51\$/GJ para uma exergia de 140,337kW, o resultado apresentado é o produto destes dois valores. Este valor de exergia não é a mesma considerada nas análises deste trabalho. Aqui a corrente de gás é modelado como gás ideal, pela hipótese 8 da Seção 5.1.1.

(2) O custo apresentado é de 2026\$/h e o resultado apresentado é divisão deste valor pela exergia da corrente, que é igual à potência gerada pela Usina de Cogeração.

(3) Fonte: Bejan, Tsatsaronis & Moran [4].

ELEMENTO	COEFICIENTE	VALOR			
DOMDA	<i>C</i> ₁₁	50[\$/(kg/s)]			
DOMDA	C ₁₂	0,9			
	C ₃₁	5000[\$/(kg/s)]			
TURBINA	C ₃₂	0,92			
	C ₃₃	0,05[K-1]			
	C ₃₄	50			
TROCADORES DE CALOR	C ₄₁	5000[\$/(m ^{1,2})]			
	U	$1000[W/m^{2}K](^{1})$			
(1) Este é um valor característico para trocadores de calor					
utilizando amônia [13].					

Tabela 7.4 Coeficientes utilizados nas equações de custo dos equipamentos.

Agora é possível efetuar toda a análise exergoeconômica e obter o custo da energia total gerada pelo sistema combinado Usina de Cogeração/Ciclo Rankine.

7.1.2 Ciclo Kalina

Como para o Ciclo Rankine uma rotina em MATLAB[®] chamada *kalina* foi utilizada para calcular a função objetivo. A função objetivo é o valor do custo econômico da potência gerada pelo sistema combinado Usina de Cogeração/Ciclo Kalina, em função de algumas variáveis a serem especificadas.

A Tabela 5.7 contém as variáveis a serem definidas *a priori* para o Ciclo Kalina. As variáveis escolhidas para serem utilizadas na otimização da função objetivo para o Ciclo Kalina foram: as pressões do ciclo, as concentrações em massa básica e intermediária de amônia na mistura utilizada como fluido de trabalho, o fluxo de massa básico e as quatro temperaturas das correntes internas do ciclo. Estas variáveis são mostradas na Tabela 7.5.

Tabela 7.5	Variáveis	escolhidas	para	serem	utilizadas	na	Função	Objetivo	para	o Ciclo
					Kalina.					

	T_1 (entrada da Turbina)
	T_5 (entrada da Bomba 1)
TEMPERATURAS	T_9 (entrada do Tanque de Separação)
	T_{13} (entrada da Bomba 2)
	p_1 (pressão de alta)
PRESSÕES	p_2 (pressão de baixa)
	p_6 (pressão intermediária)
FRAÇÃO EM MASSA DE AMÔNIA NA	y_1 (concentração básica)
MISTURA	y_4 (concentração intermediária)
FLUXO DE MASSA	\dot{m}_1 (fluxo de massa básico)

Todas as observações sobre a escolha destas variáveis são iguais às discutidas para o Ciclo Rankine na Seção 7.1.1. As outras variáveis, consideradas fixas na otimização tem os seus valores mostrados na Tabela 7.6.

Os dados para a análise exergoeconômica para o Ciclo Kalina são os mesmos que para o Ciclo Rankine que estão nas Tabelas 7.3 e 7.4. A análise exergoeconômica do Ciclo Kalina pode, então, ser efetuada para obter o custo da energia total gerada pelo sistema combinado Usina de Cogeração/Ciclo Kalina.

	T_{16} (entrada do Condensador 1)	298,15K (¹)
TEMPERATURAS	T_{17} (saída do Condensador 1)	320K (²)
	T_{18} (entrada do Condensador 2)	298,15K (¹)
	T_{19} (saída do Condensador 2)	320K (²)
	T_{20} (entrada do Evaporador)	427K (³)
	T_{21} (saída do Evaporador)	350K (²)
CALORES ESPECÍFICOS	<i>C</i> _{<i>p</i>16}	4183J/kgK (4)
	C _{p18}	4183J/kgK (4)
	C _{p20}	1240J/kgK (⁵)
EFICIÊNCIAS ISENTRÓPICAS	η_{T}	0,9 (6)
	$\eta_{_{P1}}$	0,85 (6)
	η_{P2}	0,85 (6)

Tabela 7.6 Valor das variáveis fixas para o Ciclo Kalina.

(1) Temperatura ambiente considerada.

(2) Temperaturas de saída escolhidas.

(3) Temperatura da saída do gerador de vapor da Usina de Cogeração.
Composição (na base molar): 76,07%N₂, 13,72%O₂, 3,14%CO₂ e 8,07%H₂O(g).
Massa Molecular: 28.254kg/kmol. Fonte: Bejan, Tsatsaronis & Moran [4].

(⁴) Calculado através das propriedades da água com a temperatura média das correntes de entrada e saída.

(⁵) Calculado pela Eq. (1) do Apêndice C de Bejan, Tsatsaronis & Moran [4] à temperatura de 390K (aproximadamente a média entre as correntes de entrada e de saída de gás no evaporador do ciclo).

(6) Valores representativos.

7.2 Restrições da Otimização

Os Ciclos Rankine e Kalina apresentam algumas restrições que irão limitar as variáveis utilizadas para otimizar o custo da potência gerada. As seções seguintes discutirão quais as restrições que foram impostas ao problema de otimização para cada ciclo.

7.2.1 Ciclo Rankine

Ao analisar as possíveis restrições de um sistema deve-se atentar

primeiramente à faixa de valores que uma variável pode assumir. Dentro desta visão pode-se estabelecer as seguintes restrições:

$$p_0 < p_2 < p_1$$

 $m_1 > 0$
 $0 < y_1 < 1$
 $\forall T > T_0$

onde p_0 é a pressão ambiente e T_0 é a temperatura ambiente. Estas restrições significam que:

• a pressão de alta deve ser sempre maior que a pressão de baixa, que deve ser sempre maior que a pressão ambiente;

. o fluxo de massa do fluido de trabalho deve ser sempre maior que zero;

• a concentração de amônia na mistura deve estar entre 0 e 1;

· qualquer temperatura do sistema deve ser sempre maior que a temperatura ambiente.

Outras restrições podem ser encontradas analisando-se as limitações técnicas do problema que se apresentam nos equipamentos do ciclo. Na turbina, a limitação técnica é que a corrente de entrada deve apresentar-se como vapor superaquecido e a corrente de saída pode apresentar-se no estado saturado com um título mínimo de 90%. Similarmente, na bomba a corrente de entrada da bomba pode apresentar-se, no máximo, como líquido saturado e a corrente de saída deve ser líquido comprimido. No caso de uma mistura os estados saturados podem ser determinados pelas concentrações nos pontos de saturação. Isto torna a concepção da restrição para este problema muito mais fácil. No caso da corrente de saída da turbina, a concentração da mistura não pode ser menor que a concentração de saturação deste ponto, senão o ponto se torna muito saturado. Deste modo tem-se uma concentração mínima da mistura especificada pelas condições da corrente na saída da turbina. O mesmo raciocínio se aplicado à corrente de entrada da bomba leva à conclusão de que neste ponto especifica-se uma concentração máxima da mistura, acima da qual há um estado saturado na entrada da bomba. Estas observações são escritas na forma da seguinte restrição:

$y_{1\min} < y_1 < y_{1\max};$

onde o $y_{1\min}$ é definido pela corrente 2 (T_2, p_2, y_1) e $y_{1\max}$ é definido pela corrente 4 (T_4, p_2, y_1) do Ciclo Rankine. Esta restrição substitui a condição $0 < y_1 < 1$.

Em todos os trocadores de calor a temperatura de entrada no lado

quente deve ser sempre maior que a temperatura da corrente de saída no lado frio, mais ainda, esta diferença de temperatura não pode ser infinitesimal, isto é, deve haver uma diferença finita de temperatura. A mesma conclusão se aplica para a corrente de saída no lado quente em relação à corrente de entrada no lado frio. Uma definição que ajudaria muito para estabelecer esta restrição é o conceito de temperatura média logarítmica de temperatura. Mas se o valor dentro do logaritmo, durante a otimização, for negativo, não há como avaliar esta diferença de temperatura. Por isso especificou-se, aqui, que a diferença de temperatura entre as correntes deve ser de no mínimo 5K. A Figura 7.1 ajuda a visualizar os pontos no ciclo onde deve ser aplicada esta observação.

As seguintes restrições são o resultado da aplicação da diferença de temperatura nos trocadores:

$$\begin{array}{l} T_{1} < \left(T_{9} - 5\right) \\ T_{6} < \left(T_{10} - 5\right) \end{array} \quad \text{Evaporador} \\ \left(T_{2} - 5\right) > T_{6} \\ \left(T_{3} - 5\right) > T_{5} \end{array} \quad \text{Pré-aquecedor} \\ \left(T_{3} - 5\right) > T_{5} \end{array} \quad \\ T_{3} > \left(T_{8} + 5\right) \\ T_{4} > \left(T_{7} + 5\right) \end{array} \quad \text{Condensador} \end{array}$$

A análise das restrições para o Ciclo Rankine está completa com estas observações.

7.2.2 Ciclo Kalina

Para o Ciclo Kalina são válidas as mesmas observações feitas para o Ciclo Rankine. Com relação à faixa de valores possível para as variáveis têm-se:

$$p_0 < p_2 < p_6 < p_1$$

$$\forall m > 0$$

$$0 < \forall y < 1$$

$$\forall T > T_0$$

Estas restrições significam que:

• a pressão de alta deve ser sempre maior que a pressão intermediária que deve ser sempre maior que a pressão de baixa, que, por sua vez, deve ser sempre maior que a pressão ambiente;

· qualquer fluxo de massa de fluido de trabalho em qualquer corrente

deve ser sempre maior que zero;

• qualquer concentração de amônia na mistura em qualquer corrente deve estar entre 0 e 1;

• qualquer temperatura do sistema deve ser sempre maior que a temperatura ambiente.

Ciclo Rankine



Figura 7.1 Pontos no Ciclo Rankine onde as restrições de temperatura devem ser adotadas.

Como no Ciclo Rankine, é possível escrever algumas restrições baseadas nas observações das limitações técnicas dos equipamentos. Na turbina e na bomba tudo o que foi descrito anteriormente para o Ciclo Rankine é válido e leva às seguintes restrições:

$$y_{1\min} < y_1 < y_{1\max},$$

 $y_4 < y_{4\max},$

onde o $y_{1\min}$ é definido pela corrente 2 (T_2, p_2, y_1), $y_{1\max}$ é definido pela corrente

13 (T_{13}, p_6, y_1) e y_{4max} é definido pela corrente 5 (T_5, p_2, y_4) do Ciclo Kalina. A primeira restrição substitui a condição $0 < y_1 < 1$ e a segunda reescreve a restrição $0 < y_4 < 1$, para $0 < y_4 < y_{4max}$.

Uma característica do Ciclo Kalina é observada analisando-se o Tanque de Separação e o Misturador 1 (o mesmo pode ser feito com o Misturador 2, com o mesmo resultado final). A corrente 9 com concentração y_4 é dividida em duas correntes: a corrente 10 com concentração y_{10} , maior que y_4 ; e a corrente 11 com concentração y_{11} , menor que y_4 . A corrente 15 com concentração igual à corrente 11 (y_{11}) une-se à corrente 3, com concentração y_1 , para formar a corrente 4, com concentração y_4 . Daí conclui-se que $y_1 > y_4$. Esta restrição importante deve ser adicionada ao conjunto de restrições. Outra observação a partir desta é notada com o uso da Equação 5.1, para o cálculo dos fluxo de massa \dot{m}_{10} e \dot{m}_{11} , repetida abaixo.

$$\dot{m}_{10} = \left(\frac{y_1 - y_4}{y_{10} - y_4}\right) \dot{m}_1$$
 e $m_{11} = \left(\frac{y_1 - y_4}{y_4 - y_{11}}\right) \dot{m}_1$

Se y_1 deve ser sempre maior que y_4 , y_{10} é sempre maior que y_4 e y_{11} é sempre menor que y_4 , então as equações anteriores nunca apresentarão um valor nulo, uma vez que $\dot{m_1}$ também não pode ser zero. Sendo derivados dos valores de $\dot{m_1}$, $\dot{m_{10}}$ e $\dot{m_{11}}$, os valores dos fluxos de massa $\dot{m_4}$, $\dot{m_7}$ e $\dot{m_8}$ também nunca serão zero. Deste modo pode-se eliminar a restrição $\forall \vec{m} > 0$ do conjunto de restrições, bastando apenas usar as restrições:

$$\dot{m}_1 > 0$$
$$y_1 > y_4$$

Pode-se escrever mais uma restrição importante analisando-se a entrada do tanque de separação. O estado da corrente na entrada do tanque de separação deve ser obrigatoriamente saturado. Como já apontado para a bomba e para a turbina, em vez de usar o título como restrição utilizam-se as concentrações de saturação. Então se pode escrever uma restrição na entrada do tanque de separação como:

$$y_{4\min} < y_4 < y_{4\max}$$

onde $y_{4\min}$ e $y_{4\max}$ são as concentrações de líquido e vapor saturado, respectivamente, definidos pela corrente 9 (T_9 , p_6 , y_4). Esta restrição substitui a condição $0 < y_4 < 1$, por $y_{4\min} < y_4 < y_{4\max}$, mas deve-se atentar para o fato que existe a condição $0 < y_4 < y_{4\max}$ calculada na corrente 5. Então estas duas restrições podem ser melhor escritas como:

$$\begin{cases} y_{4\min} < y_4 < y_{4\max}^5 \text{ , } se \ y_{4\max}^5 < y_{4\max}^9 \\ y_{4\min} < y_4 < y_{4\max}^9 \text{ , } se \ y_{4\max}^9 < y_{4\max}^5 \end{cases}$$

onde o sobrescrito indica a corrente que gerou o valor de y_{4max} (o valor da concentração de líquido saturado (corrente 5) ou de vapor saturado (corrente 9).

Com relação às diferenças de temperatura entre as correntes nos trocadores de calor, a Figura 7.2 ajuda a visualizar os pontos no Ciclo Kalina onde ela deve ser aplicada.



Figura 7.2 Pontos no Ciclo Kalina onde as restrições de temperatura devem ser adotadas.

Isto resulta nas seguintes restrições:

$$\begin{array}{c} T_{1} < (T_{20} - 5) \\ T_{14} < (T_{21} - 5) \\ \end{array} \end{array} \hspace{0.2cm} \text{Evaporador} \\ \begin{array}{c} (T_{2} - 5) > T_{9} \\ (T_{3} - 5) > T_{7} \\ \end{array} \hspace{0.2cm} \text{Condensador 1} \\ \begin{array}{c} (T_{3} - 5) > T_{7} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} T_{4} > (T_{17} + 5) \\ T_{5} > (T_{16} + 5) \\ \end{array} \end{array} \hspace{0.2cm} \text{Condensador 2} \\ \begin{array}{c} T_{5} > (T_{16} + 5) \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} T_{12} > (T_{19} + 5) \\ T_{13} > (T_{18} + 5) \\ \end{array} \end{array} \hspace{0.2cm} \text{Evaporador} \\ \end{array}$$

7.3 Tratamento das Variáveis e Restrições

As variáveis apontadas na Seção 7.1 para serem alteradas na busca da otimização da função objetivo e as restrições da Seção 7.2, do jeito que elas estão, tornam a otimização complexa, lenta e, as vezes, não convergente para uma solução [24]. Para contornar este problema deve-se normalizar as variáveis e as restrições para que a convergência exista e seja mais rápida.

As ordens de grandeza das variáveis são significativamente diferentes uma das outras: pressões $(1 \ 0^5 \ 1 \ 0^6)$, temperaturas $(1 \ 0^2)$ e fluxos de massa e concentrações $(1 \ 0^{-1} \ 1 \ 0^0)$. Para uma otimização convergir satisfatoriamente é recomendável que as variáveis sejam aproximadamente da mesma ordem de grandeza. Isto é feito para que o valor das restrições também tenha a mesma ordem de grandeza. Com isto todas as restrições apresentam comportamentos aproximadamente iguais com relação à ativação das mesmas. Se as restrições apresentam comportamentos diferentes, algumas podem apresentar uma sensibilidade muito baixa, isto é, variarem muito pouco, e podem nunca se ativar. No caso do método das direções viáveis, a ativação das restrições acelera a convergência, pois evita oscilações [5].

Por isso as variáveis correspondentes à pressão e à temperatura serão normalizadas da seguinte forma:

$$\frac{p_i}{p^0}$$
 e $\frac{T_i}{T^0}$;

onde p^0 é uma pressão de referência arbitrária (2.10⁶ Pa) e T^0 é uma temperatura de referência arbitrária (300K).

O mesmo raciocínio é aplicado às restrições. Qualquer restrição escrita da forma $x_a < x_b$ pode ser manipulada para alcançar $\frac{x_a}{x_b} - 1 < 0$; que tem a sua faixa entre 0 e -1. Toda restrição em uma otimização deve ser escrita na forma de uma inequação com \leq em vez de < para satisfazer o critério de restrição ativa, deste modo:

$$\frac{x_a}{x_b} - 1 \le 0$$

Por definição, se uma restrição apresenta um valor negativo ela está satisfeita, se apresentar um valor positivo ela está violada e se apresentar o valor zero ela está ativa naquele ponto.

As restrições aqui podem ser divididas em dois grupos:

• de avaliação direta, que são aquelas que dependem das variáveis escolhidas para serem alteradas visando a otimização, e das variáveis fixas do problema, por exemplo, o fluxo de massa $\dot{m_1}$ e temperatura T_9 da corrente de entrada de gás para o Ciclo Rankine; e

• de avaliação indireta, que dependem da solução do ciclo para serem avaliadas, como a temperatura T_5 da saída da bomba do Ciclo Rankine, ou a concentração $y_{4\min}$ de líquido saturado na entrada do tanque de separação.

As restrições do primeiro tipo podem ser avaliadas prontamente, mas as restrições do segundo tipo requerem a avaliação da análise energética do ciclo para obter o seu valor. As rotinas *constrrankine* e *constrkalina* escritas em MATLAB[®] avaliam as restrições escritas para o Ciclo Rankine e Kalina, respectivamente levando em consideração os dois tipos assinalados. No caso das restrições de avaliação indireta utilizam-se os dados resultantes do último ciclo avaliado.

Aplicando-se as observações anteriores para os Ciclos Rankine e Kalina, a otimização deve convergir satisfatoriamente. A forma final das variáveis e das restrições para os dois ciclos é mostrado no Apêndice E.

7.4 Derivadas da Função Objetivo e das Restrições

Alguns métodos de otimização necessitam das derivadas da função objetivo em relação às variáveis de otimização. Estas derivadas podem ser avaliadas diretamente ou através de um algoritmo numérico (derivada numérica). Aqui se utilizará ambas as possibilidades. Onde a derivada puder ser avaliada de forma direta, assim será feito, quando não, a derivada numérica será utilizada.

Para a função objetivo, por se tratar de uma função incluída numa rotina, apenas através de um algoritmo numérico será possível avaliar as derivadas da função em relação às variáveis. As rotinas *numdiffrankine* e *numdiffkalina* escritas em MATLAB[®] permitem avaliar as derivadas das funções objetivo *rankine* e *kalina* respectivamente.

Para as restrições de avaliação direta as derivadas podem ser calculadas facilmente. Para as restrições de avaliação indireta foram utilizadas as mesmas rotinas *numdiffrankine* e *numdiffkalina* para avaliar as derivadas. As restrições variam em relação às mesmas variáveis que a função objetivo e a cada avaliação da função objetivo o resultado de todos os pontos do ciclo estão disponíveis. Assim, a cada avaliação da derivada da função objetivo em relação a uma das variáveis, os resultados foram utilizados para avaliar a derivada das restrições para aquela variável. Ao final, quando a derivada da função em relação a todas as variáveis for avaliada, também a derivada de todas as restrições será avaliada. Portanto as rotinas *numdiffrankine* e *numdiffkalina* avaliam conjuntamente as derivadas da função objetivo e das restrições para ambos os ciclos.

A derivada numérica pode ser encontrada através de duas formas: à frente (forward difference) e à atrás (backward difference) ou central (central difference), onde o incremento Δ dado à função pode ser escolhido arbitrariamente.

A derivada numérica central é, comprovadamente, mais precisa que as derivadas à frente e à atrás. Entretanto, deve-se avaliar o dobro de pontos para conseguir este melhor resultado. Reklaitis, Ravindran & Ragsdell [25] afirmam que não é vantajoso utilizar esta melhor precisão numa otimização. Os autores concluem que a função irá convergir para pontos muito próximos por uma ou por outra forma de avaliação da derivada. Na otimização feita neste trabalho ambas as formas de avaliação das derivadas foram utilizadas. Primeiro utilizouse as derivadas à frente e à atrás para atingir a convergência e depois se utilizou a derivada central para refinar o ponto ótimo. Normalmente utilizou-se a derivada à frente, mas para as variáveis na entrada da turbina (T_1 para

ambos os ciclos) e na entrada da bomba (T_4 no Ciclo Rankine e T_5 e T_{13} para o Ciclo Kalina), utilizou-se a derivada à atrás. Isto foi feito para garantir que na turbina não se viole a restrição de temperatura máxima (5K menor que a temperatura de entrada dos gases) e na bomba não haja entrada de vapor.

Com relação ao incremento Δ , aqui escolheu-se utilizar um incremento de 10⁻³ vezes o valor da variável, como recomendado por Press et. al. [23].

7.5 Implementação da Otimização

A otimização exergoeconômica dos ciclos Rankine e Kalina, utilizando o Método de Zoutendijk, foi feita com o auxílio de uma rotina computacional escrita em Fortran por Belegundu & Chandrupatla [5]. Como a função objetivo, as restrições e as derivadas de ambas foram escritas no MATLAB[®] foi necessário que a rotina em Fortran de otimização executasse estas rotinas. O MATLAB[®] possui a capacidade de compilar e criar o arquivo executável a partir de uma rotina em Fortran. As funções em Fortran para executar as funções do MATLAB[®] estão na biblioteca do MATLAB[®], por isso o programa em Fortran teve de ser compilado dentro do MATLAB[®]. Esta interface Fortran-MATLAB[®] é chamada de *MATLAB Engine* e a forma de implementá-la é descrita no *MATLAB Application Program Interface Guide* e no *MATLAB Application Program Reference Manual*.

Este programa em Fortran executa todos os passos do algoritmo do método de Zoutendijk descritos na Seção 6.5.2 sendo que o subproblema de programação linear (Equação 6.10) é resolvido utilizando o método Simplex. Na busca do tamanho do passo λ os autores da rotina utilizam o método da bissecção. Ambos os métodos são implementados na própria rotina em Fortran de Belegundu & Chandrupatla [5].

A Tabela 7.7 mostra os valores dos dados utilizados nas constantes da rotina Fortran para a otimização dos ciclos. Os valores apresentados foram ajustados de modo a tornar o algoritmo ou mais robusto ou mais rápido de modo a se adaptar ao problema analisado.

Os resultados encontrados na otimização dos Ciclos Rankine e Kalina são discutidos no Capítulo 8.

CONSTANTE	VALOR	
EPS	10 ⁻³	É o parâmetro ε .
ITLIM	500	É o número limite de iterações.
TOLKKT	10^{-6}	É o critério de parada para a convergência do ponto KKT.
EPSF	10^{-6}	É o critério de parada para a convergência da função.
RELF	10 ⁻⁶	É o critério de parada para mudanças relativas da função.
TOLINT	10 ⁻⁶	É o critério de parada para o valor do tamanho do passo.
ITLIMZF	30	É o número de iterações máxima na busca do tamanho do passo pelo método da bissecção.
GLOW	10^{-4}	É o critério de parada no método da bissecção.

Tabela 7.7 Constantes utilizadas no programa em Fortran da Otimização dos Ciclos.

Capítulo 8

Resultados e Conclusões

A otimização exergoeconômica descrita no Capítulo 7 foi implementada e os seus resultados são descritos neste capítulo. Concomitantemente, as conclusões advindas destes resultados também serão comentadas. No final são feitas as conclusões finais deste trabalho.

8.1 Resultados

Na otimização, deve-se fornecer um ponto inicial. Este tem que estar dentro da região viável do problema, isto é, deve respeitar todas as restrições do mesmo. Obviamente um certo grau de tentativa e erro é necessário para encontrar um ponto inicial que satisfaça as restrições do problema. Para isto alguns valores reportados na literatura foram tentados. A partir deste ponto inicial encontrado, o método de Zoutendijk convergiu para uma solução, indicando o ponto ótimo do problema submetido às restrições apontadas no Apêndice E. A Tabela 8.1 mostra os valores iniciais e finais da otimização exergoeconômica deste trabalho para os ciclos Rankine e Kalina.

Durante a fase de testes das rotinas computacionais sempre que um ponto de custo mais baixo era encontrado, optava-se por este como ponto inicial da otimização. Devido a este fato foi observado que para o Ciclo Kalina os valores das variáveis iniciais já se encontravam mais próximas do ponto ótimo que para o Ciclo Rankine. E, como esperado, o Ciclo Kalina trabalha com pressões e concentrações de amônia menores que o Ciclo Rankine.

CICLO RANKINE			CI	CLO KALINA		
ναριάνει	VALOR	VALOR		ναριάνει	VALOR	VALOR
VARIAVEL	INICIAL	FINAL		VARIAVEL	INICIAL	FINAL
p_1 [kPa]	2.000,000	2.177,662		p_1 [kPa]	1.000,000	1.048,807
p_2 [kPa]	1.400,000	1.176,735		p_2 [kPa]	300,000	216,997
				p_6 [kPa]	700.000	648.957
\dot{m}_1 [Kg/s]	1,000(1)	0,906(1)		\dot{m}_1 [Kg/s]	1,000(1)	0,976(1)
\mathcal{Y}_1	0,920	0,862		\mathcal{Y}_1	0,600	0,587
				${\mathcal Y}_4$	0,400	0,394
T_1 [K]	420,00	421,77		T_1 [K]	420,00	421,64
<i>T</i> ₃ [K]	330,00	325,23		T_5 [K]	303,50	303,81
<i>T</i> ₄ [K]	305,00	308,19		T_9 [K]	350,00	352,54
				T_{13} [K]	303,50	308,52
1) Este é o valor utilizado para encontrar a razão de fluxos de massa no						

Tabela 8.1 Valores das variáveis nos pontos inicial e final da otimização para os ciclos Rankine e Kalina.

⁽¹⁾ Este é o valor utilizado para encontrar a razão de fluxos de massa no evaporador. Através desta razão encontra-se o real valor do fluxo de massa do ciclo de modo que se possa aproveitar todo o fluxo de massa da corrente de gases (de 91,28kg/s).

Obviamente a variável de maior interesse nesta otimização é o custo da potência gerada. A Tabela 8.2 mostra uma comparação dos custos da potência e da potência total gerada pelo sistema combinado Usina de Cogeração/Ciclo Rankine ou Kalina com os valores originais da Usina de Cogeração.

Tabela 8.2 Valor da Potência e do Custo da Potência Gerada pelo sistema combinado Usina de Cogeração/Ciclos de Absorção.

	CUSTO DA GERADA	POTÊNCIA [\$/MWh]	POTÊNCIA TOTAL GERADA [MW]		
Usina de Cogeração	67,530	-	30,000	-	
Usina de Cogeração/ Ciclo Rankine	65,457	-3,07%	30,955	+3,18%	
Usina de Cogeração/ Ciclo Kalina	65,409	-3,14%	30,978	+3,26%	

A Figura 8.1 mostra o gráfico de convergência da função objetivo (o custo da potência gerada pelo sistema combinado). O Ciclo Rankine necessitou de 43 iterações e 254 avaliações da função objetivo para a convergência e o Ciclo Kalina, 20 iterações e 229 avaliações da função objetivo. O maior número de iterações no Ciclo Rankine deve-se ao procedimento utilizado para obter a convergência. Para este procurou-se restringir os limites das variáveis no início da otimização para verificar o comportamento da convergência. Depois a faixa foi ampliada para encontrar a convergência final da função.



Figura 8.1 Gráfico de Convergência da Função Objetivo para os Ciclos Rankine e Kalina.

8.1.1 Ciclo Rankine

Nesta seção será discutido o comportamento durante a otimização do Ciclo Rankine e alguns resultados deste ciclo no ponto otimizado. A seguir são mostrados alguns gráficos do comportamento de algumas variáveis durante a otimização. Na Figura 8.2 o gráfico da razão de pressões na turbina. Esta aumentou durante a otimização e a sua consequência direta foi a de aumentar a potência gerada na turbina. Neste caso a pressão de alta aumentou e a pressão de baixa diminuiu. Também a temperatura de entrada da turbina procurou um ponto máximo e isto reflete em uma maior entalpia na entrada da turbina. A Figura 8.3 mostra a variação do fluxo de massa durante a otimização. Este diminuiu durante a otimização. Um menor fluxo de massa na turbina gera menos potência.



Figura 8.2 Gráfico do Comportamento da Razão de Pressões na Turbina para o Ciclo Rankine durante a otimização.



Figura 8.3 Variação do Fluxo de Massa \dot{m}_1 no Ciclo Rankine durante a otimização.

Verifica-se, então, que nem todas as variáveis seguem o caminho de aumentar a potência gerada. Isto acontece porque algumas variáveis influem mais no custo desta potência gerada que outras. Neste caso, o custo da potência gerada parece ser mais sensível ao fluxo de massa que à razão de pressões na turbina. A Figura 8.4 mostra a variação da potência gerada no ciclo de absorção e a Figura 8.5 o custo dos equipamentos do Ciclo Rankine durante a otimização.



Figura 8.4 Variação da Potência gerada pelo Ciclo Rankine durante a otimização.

Outra observação importante pode ser notada no gráfico da Figura 8.6. Este mostra o comportamento da temperatura de entrada da bomba com os limites impostos durante a otimização. Os limites superior e inferior são estabelecidos para que, na otimização, a variável não apresenta um valor irreal para o ciclo. Embora possa haver uma faixa larga de valores, numa otimização é interessante estreitar a faixa de modo que se possa controlar a convergência em pontos críticos. Na Figura 8.6 pode-se notar que até a iteração 22 foi utilizado um valor para o limite e por duas vezes o limite superior foi alterado. Isto foi feito para que a temperatura pudesse buscar um valor mais alto na convergência. Utilizou-se um valor menor anteriormente para controlar a temperatura de entrada da bomba, que é um dos pontos críticos. À medida que outras variáveis são alteradas pode-se aumentar a faixa e a convergência é alcançada sem problemas.



Figura 8.5 Variação do Custo dos Equipamentos do Ciclo Rankine durante a otimização.



Figura 8.6 Variação da Temperatura T_4 (entrada da bomba) durante a otimização.



Figura 8.7 Variação da Concentração de Amônia na mistura y_1 durante a otimização.

A Figura 8.7 mostra um comportamento similar, só que em relação ao limite inferior da concentração, ao que foi observado com a temperatura de entrada da bomba. Neste caso a diminuição da concentração permitiu que uma maior temperatura pudesse ser utilizada no condensador, aumentando a diferença entre os perfis de temperatura o que diminui o custo no trocador.

As Tabelas 8.3, 8.4 e 8.5 mostram os valores da análise exergoeconômica do ponto ótimo encontrado para o Ciclo Rankine. Na Tabela 8.3 são mostrados os dados termodinâmicos e na Tabela 8.4 os dados da análise exergética. Para ilustrar que o ponto ótimo numa análise exergoeconômica nem sempre busca os menores valores das irreversibilidades, é mostrado na Tabela 8.4, uma comparação deste valores nos pontos inicial e final da otimização. Na Tabela 8.5 estão os resultados da análise pela Teoria dos Custos Exergéticos.

É interessante notar que o valor das irreversibilidades na turbina quase dobrou. Mesmo assim 0 valor é pequeno se comparado com as irreversibilidades de outros componentes, como o pré-aquecedor. No evaporador as irreversibilidades cairam para aproximadamente 23% do valor original. As eficiências globais quase duplicaram, mostrando que a otimização importante foi não só em termos econômicos, também mas

termodinamicamente.

	T_1	421,77	
	T_2	389,62	
	T_3	325,232	
	T_4	308,19	
TEMPERATURAS [K]	T_5	308,40	
	<i>T</i> ₆	345,00	
	<i>T</i> ₇	298,15	
	<i>T</i> ₈	320	
	<i>T</i> ₉	427	
	<i>T</i> ₁₀	350	
PRESSÕES [kPa]	p_1	2.177,6623	
	<i>p</i> ₂	1.176,735	
	m ₁	9,92	
FLUXOS DE MASSA [kg/s]	<i>m</i> ₇	84,90	
	m ₉	91,28	
CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA	\mathcal{Y}_1	0,862	
	\dot{W}_{net}	955,317	10,96% de $\dot{Q}_{\scriptscriptstyle E}$
POTĒNCIAS [kW]	$\dot{W_T}$	982,459	11,27% de $\dot{Q}_{\scriptscriptstyle E}$
	$\dot{W_P}$	27,142	0,31% de $\dot{Q}_{\scriptscriptstyle E}$
	\dot{Q}_{PH}	7.454,606	
CALORES TROCADOS [kW]	\dot{Q}_{c}	7.760,107	89,04% de $\dot{Q}_{\scriptscriptstyle E}$
	$\dot{Q}_{\scriptscriptstyle E}$	8.715,413	

Tabela 8.3 Resultados do ponto otimizado para o Ciclo Rankine.

Na Figura 8.8 é mostrado o diagrama de Grassmann para o Ciclo Rankine. Este diagrama mostra os fluxos de exergia do sistema e as irreversibilidades associadas a cada elemento graficamente.

Pelo diagrama de Grassmann pode-se observar que da exergia que entra na turbina aproximadamente 25% é utilizada para produzir trabalho. O restante permanece internamente no ciclo. Nota-se, também, que há um valor razoável de exergia recirculando no ciclo (após a bomba, entrando no préaquecedor e depois entrando no evaporador). O maior valor das irreversibilidades associadas ao pré-aquecedor pode ser atribuído a este grande fluxo de exergia que passa por este componente, o que é notado claramente no diagrama.

		INÍCIO	FINAL	
	\dot{I}_T	42,793	83,597	10,74% de $\dot{I}_{\scriptscriptstyle Total}$
	\dot{I}_{PH}	396,971	455,911	58,57% de $\dot{I}_{\scriptscriptstyle Total}$
IRREVERSIBILIDADES [kW]	\dot{I}_{c}	174,357	97,778	12,56% de $\dot{I}_{\scriptscriptstyle Total}$
	\dot{I}_P	1,860	3,937	0,51% de $\dot{I}_{\scriptscriptstyle Total}$
	\dot{I}_{E}	609,993	137,121	17,62% de $\dot{I}_{\scriptscriptstyle Total}$
		1.225,973	778,344	
	\mathcal{E}_T	92,16%	92,16%	
EFICIÊNCIAS EXERGÉTICAS	\mathcal{E}_{PH}	48,40%	63,61%	
	\mathcal{E}_{CP}	58,30%	62,60%	
	\mathcal{E}_{E}	69,56%	93,16%	
EFICIÊNCIAS DO CICLO	η	5,63%	10,96%	Energética
	Е	24,48%	47,65%	Exergética

Tabela 8.4 Resultados da Análise Exergética no início e no final da otimização para o Ciclo Rankine.

Tabela 8.5 Custos Exergéticos calculados para o Ciclo Rankine.

	CORRENTES	Ċ [\$/s]	Ċ [\$/GJ]	
	1	0 30001	83 723	
	2	0,36120	97.346	
	3	0,32246	131,208	
	4	0,33459	160,195	
	5	0,33765	159,885	
	6	0,38166	131,208	
	7	0	0	
	8	0	0	
	9	0,002036	0,827	
	10	0	0	
CUSTO	$\dot{W_T}$	0,095639	97,346	
ECONÔMICO	$\dot{W_P}$	0,002642	97,346	
	W _{net}	0,092996	97,346	
			CUSTO	
	EQUIPAMENTOS	UNITARIO	CALCULADO [\$] ⁽¹⁾	
	Turbina	1,1627	1.526.191	62,59%
	Pré-Aquecedor	1,0931	141.107	5,79%
	Condensador	1,2209	325.218	13,34%
	Bomba	1,0031	11.297	0,46%
	Evaporador	1,1721	434.429	17,82%
⁽¹⁾ é o custo ava	liado pelas equaçõe	s do Apêndic	e B.	



Figura 8.8 Diagrama de Grassmann do Ciclo Rankine.

8.1.2 Ciclo Kalina

Para o Ciclo Kalina também o ponto ótimo foi encontrado com uma razão de pressões maior na turbina, um maior valor da temperatura de entrada na turbina e um fluxo de massa menor. As Figuras 8.9, 8.10 e 8.11 mostram os valores durante a otimização da razão de pressões, do fluxo de massa e da potência gerada no ciclo Kalina.



Figura 8.9 Gráfico do Comportamento da Razão de Pressões na Turbina para o Ciclo Kalina durante a otimização.



Figura 8.10 Variação do Fluxo de Massa \dot{m}_1 no Ciclo Kalina durante a otimização.



Figura 8.11 Variação da Potência gerada pelo Ciclo Kalina durante a otimização.

A Figura 8.12 mostra a variação do custo da turbina e a Figura 8.13 mostra a variação do custo dos outros equipamentos do Ciclo Kalina. Para o Ciclo Kalina, a temperatura na entrada da bomba 1 não aumentou significativamente durante a otimização. Este valor oscilou no início mas a convergência deu-se num ponto bem próximo do inicial. Todavia, a temperatura na entrada da bomba 2 seguiu o mesmo comportamento do Ciclo Rankine. Este comportamento diverso deve-se aos valores diferentes de pressão do Ciclo Kalina, que são menores que as do Ciclo Rankine. Particularmente, a pressão de baixa do Ciclo Kalina é de, aproximadamente, 217kPa e a do Ciclo Rankine, 1178kPa. A Figura 8.14 mostra o gráfico destas temperaturas durante a otimização do Ciclo Kalina e os valores dos limites superior e inferior adotados.

A otimização também buscou um valor menor das concentrações de amônia (básica e intermediária) para o Ciclo Kalina e a Figura 8.15 mostra esta variação.

As Tabelas 8.6, 8.7 e 8.8 mostram os valores da análise exergoeconômica do ponto ótimo encontrado para o Ciclo Kalina. Na Tabela 8.6 estão os dados termodinâmicos e na Tabela 8.7 os dados da análise exergética. Na Tabela 8.8 estão os resultados da análise pela Teoria dos Custos Exergéticos.



Figura 8.12 Variação do Custo da Turbina do Ciclo Kalina durante a otimização.



Figura 8.13 Variação do Custo dos Equipamentos do Ciclo Kalina durante a otimização.



Figura 8.14 Variação Temperaturas T_5 (bomba 1) e T_{13} (da bomba 2) durante a otimização.



Figura 8.15 Variação das Concentrações de Amônia y_1 e y_4 durante a otimização.

	T_1	421,64	
	T_2	368,42	
	T_3	323,51	
	T_4	325,69	
	T_5	303,81	
	T_6 , T_7 e T_8	303,60	
	T_9 , T_{10} e T_{11}	352,54	
TEMPERATURAS [K]	T ₁₂	334,05	
	T ₁₃	308,52	
	T ₁₄	308,41	
	T ₁₅	326,44	
	T_{16} e T_{18}	298,15	
	$T_{17} \ { m e} \ T_{19}$	320	
	T ₂₀	427	
	T ₂₁	350	
	p_1	1.048,807	
PRESSÕES [kPa]	p_2	216,997	
	p_6	648.957	
	m ₁	4,11	
	\dot{m}_4	14,15	
	<i>m</i> ₇	11,47	
	<i>m</i> ₈	2,68	
FLUXOS DE MASSA [kg/s]	<i>m</i> ₁₀	1,42	
	<i>m</i> ₁₁	10,05	
	<i>і</i> т ₁₆	61,06	
	<i>m</i> ₁₈	23,60	
	<i>m</i> ₂₀	91,28	
	\mathcal{Y}_1	0,587	
CONCENTRAÇÕES DE AMÔNIA	${\mathcal Y}_4$	0,394	
	\mathcal{Y}_{10}	0,952	
	<i>Y</i> ₁₁	0,315	
POTENCIAS [kW]	$\dot{W_{net}}$	977,875	11,22% de $\dot{Q}_{\scriptscriptstyle E}$
	$\dot{W_T}$	1.007,224	11,56% de $\dot{Q}_{\scriptscriptstyle E}$
	\dot{W}_{P1}	23,613	0,27% de $\dot{Q}_{\scriptscriptstyle E}$
	\dot{W}_{P2}	5,736	0,07% de $\dot{Q}_{\scriptscriptstyle E}$
CALORES TROCADOS [kW]	\dot{Q}_{PH}	4.708,281	
	\dot{Q}_{C1}	5.580,624	$64,03\% \text{ de } \dot{Q}_{\scriptscriptstyle E}$
	\dot{Q}_{C2}	2.156,916	24,75% de $\dot{Q}_{\scriptscriptstyle E}$
	$\dot{Q}_{\scriptscriptstyle E}$	8.715,414	

Tabela 8.6 Resultados do ponto otimizado para o Ciclo Kalina.

	\dot{I}_T	89,696	11,86% de $\dot{I}_{\scriptscriptstyle Total}$
	$\dot{I}_{_{PH}}$	188,229	24,88% de $\dot{I}_{\scriptscriptstyle Total}$
	\dot{I}_{M1}	0,530	0,07% de $\dot{I}_{_{Total}}$
	\dot{I}_{C1}	90,110	11,91% de $\dot{I}_{\scriptscriptstyle Total}$
	\dot{I}_{P1}	3,475	0,46% de $\dot{I}_{_{Total}}$
	\dot{I}_{S}	0	0% de $\dot{I}_{_{Total}}$
IRREVERSIBILIDADES [kW]	\dot{I}_{FT}	0	0% de $\dot{I}_{_{Total}}$
	İ _{M2}	22,377	2,96% de $\dot{I}_{_{Total}}$
	İ _{C2}	69,944	9,24% de $\dot{I}_{\scriptscriptstyle Total}$
	\dot{I}_{P2}	0,832	0,11% de $\dot{I}_{\scriptscriptstyle Total}$
	\dot{I}_E	224,323	29,65% de $\dot{I}_{\scriptscriptstyle Total}$
	\dot{I}_V	67,058	8,86% de $\dot{I}_{\scriptscriptstyle Total}$
	\dot{I}_{Total}	756,576	
	\mathcal{E}_T	91,82%	
	\mathcal{E}_{PH}	73,46%	
	\mathcal{E}_{M1}	99,85%	
EFICIÊNCIAS EXERGÉTICAS	\mathcal{E}_{CP1}	56,64%	
	\mathcal{E}_{S}	100,00%	
	\mathcal{E}_{FT}	100,00%	
	E _{M2}	94,50%	
	\mathcal{E}_{CP2}	46,65%	
	\mathcal{E}_{E}	88,81%	
	\mathcal{E}_V	99,89%	
EFICIÊNCIAS DO CICLO		11,22%	Energética
	Е	48,78%	Exergética

Tabela 8.7 Resultados da Análise Exergética para o Ciclo Kalina.

Na Figura 8.16 é mostrado o diagrama de Grassmann para o Ciclo Kalina. É interessante fazer uma comparação entre os diagramas de Grassmann do Ciclo Rankine e do Ciclo Kalina. Visualmente já se constata que o valor do fluxo de exergia circulando internamente no Ciclo Kalina é muito menor que no Ciclo Rankine. Com menor exergia passando pelos componentes há a possibilidade de um menor valor para as irreversibilidades associadas.

	CORRENTES	Ċ [\$/s]	Ċ [\$/GJ]	
	1	0,12375	61,128	
	2	0,08824	95,144	
	3	0,04936	226,097	
	4	0,09741	268,166	
	5	0,10906	1.396,229	
	6	0,11304	1.150,524	
	7	0,09160	1.150,524	
	8	0,02144	1.150,524	
	9	0,13578	226,097	
	10	0,08773	226,097	
	11	0,04805	226,097	
	12	0,10917	284,096	
	13	0,11335	474,330	
	14	0,11401	467,518	
	15	0,04805	330,336	
	16	0	0	
	17	0	0	
	18	0	0	
	19	0	0	
CUSTO	20	0,00204	0,827	
ECONÔMICO	21	0	0	
	<i>W_T</i>	0,09583	95,144	
	W_{P1}	0,00225	95,144	
	\dot{W}_{P2}	0,00055	95,144	
	, W _{net}	0,09304	95,144	
	FOUIPAMENTOS	UNITÁRIO	CUSTO	
	LQUITIMENTOS	ommino	CALCULADO [\$] ⁽¹⁾	
	Turbina	1,55646	1.617.087	66,29%
	Pré-Aquecedor	1,26609	141.964	5,82%
	Misturador 1	1,00146	-	
	Condensador 1	5,20658	312.417	12,81%
	Bomba 1	1,05146	46.362	1,90%
	Separador	1	-	
	Tanque de Separação	1	-	
	Misturador 2	1,05823	-	
	Condensador 2	1,66967	112.023	4,59%
	Bomba 2	1,00446	3.185	0,13%
	Evaporador	1,42569	206.332	8,46%
	Válvula	1,46104	-	
⁽¹⁾ é o custo ava	aliado pelas equações d	o Apêndice	B.	

Tabela 8.8 Custos Exergéticos calculados para o Ciclo Kalina.



Figura 8.16 Diagrama de Grassmann do Ciclo Kalina.

Mesmo tendo mais componentes que o Ciclo Rankine, o Ciclo Kalina teve um valor menor para as irreversibilidades totais do ciclo. Particularmente, no pré-aquecedor, o valor das irreversibilidades no Ciclo Kalina foi aproximadamente 60% menores que o valor para o Ciclo Rankine. Na turbina do Ciclo Kalina quase 50% da exergia que entrou foi utilizada para gerar potência, aproximadamente o dobro do apontado para o Ciclo Rankine.

Para o Ciclo Kalina as maiores irreversibilidades estão no evaporador, e este, particularmente, tem um valor maior que o registrado para o Ciclo Rankine. Tanto a eficiência energética como a exergética foram maiores para o Ciclo Kalina, o que resulta no maior valor de energia gerada por este ciclo. Com um menor valor para as irreversibilidades, o Ciclo Kalina apresenta, também, um menor valor para o custo desta energia gerada.

8.1.3 Ciclo Kalina Modificado

Aparentemente a utilização do Ciclo Kalina não apresenta uma significativa vantagem em relação ao Ciclo Rankine. Entretanto, o Ciclo Kalina mostrado na Figura 4.2 não é o ideal para as condições de trabalho apresentadas. Com uma corrente de gases com temperaturas de entrada e saída definidas e fluxo de massa constante, quanto mais calor puder ser reaproveitado internamente no sistema melhor. No caso do Ciclo Rankine, há um pré-aquecedor, que utiliza o vapor proveniente da turbina, para pré-aquecer a mistura que foi bombeada, e que está na fase líquida, antes de entrar no evaporador. No Ciclo Kalina não há este tipo de equipamento antes do evaporador. A adoção de um trocador de calor entre a bomba 2 e o evaporador no Ciclo Kalina certamente melhorará a eficiência deste ciclo e, consequentemente, poderá diminuir o custo da potência gerada pelo sistema combinado.

Para testar esta hipótese, a primeira opção seria colocar um recuperador na saída da turbina, antes do pré-aquecedor. Entretanto, esta solução não é viável. Ao colocar o recuperador nesta posição no ciclo, pode não haver energia suficiente no pré-aquecedor para aquecer a mistura proveniente da bomba 1 (na fase líquida) que segue para o tanque de separação. Sem esta energia a mistura pode não sofrer uma mudança de fase, necessária para separar a corrente em duas no tanque de separação. Sem esta separação o Ciclo Kalina não funciona. Uma segunda opção seria colocar o recuperador depois do tanque de separação aproveitando a corrente de vapor saturado que sai dele e que é, na verdade, uma corrente que não é utilizada efetivamente no ciclo. Como esta corrente segue para o condensador 2, baixar a energia desta é interessante. A Figura 8.17 mostra este Ciclo Kalina modificado com o Recuperador.



Figura 8.17 Ciclo Kalina Modificado.

O Ciclo Kalina modificado também passou por um processo de otimização, a partir dos dados já otimizados do Ciclo Kalina, para que se possa novamente manter uma base de comparação coerente. A Tabela 8.9 mostra os dados termodinâmicos do ponto otimizado do Ciclo Kalina Modificado e uma comparação com o Ciclo Kalina utilizado anteriormente. A Tabela 8.11 mostra os valores da análise exergética do Ciclo Kalina Modificado comparado também com o Ciclo Kalina.

		ΚΔΙΙΝΔ	KALINA
		KALINA	MODIFICADO
	T_1	421,64	421,37
	T_2	368,42	367,68
	<i>T</i> ₃	323,51	322,28
	T_4	325,69	325,56
	T_5	303,81	303,55
	T_6 , T_7 e T_8	303,60	303,34
TEMPERATURAS [K]	T_9 , T_{10} e T_{11}	352,54	353,50
	T _{10b}	_	329,04
	T_{12}	334,05	330,21
	T ₁₃	308,52	308,80
	T_{14}	308,41	308,70
	T_{14b}	-	323,52
	T ₁₅	326,44	326,72
	p_1	1.048,807	1.050,811
PRESSÕES [kPa]	p_2	216,997	210,891
	p_6	648.957	650,080
	\dot{m}_1	4,11	4,25
	\dot{m}_4	14,15	14,47
	\dot{m}_7	11,47	11,70
	<i>m</i> ₈	2,68	2,77
FLUXOS DE MASSA [kg/s]	\dot{m}_{10}	1,42	1,48
	<i>m</i> ₁₁	10,05	10,22
	<i>т</i> ₁₆	61,06	62,81
	\dot{m}_{18}	23,60	21,29
	<i>m</i> ₂₀	91,28	91,28
	\mathcal{Y}_1	0,587	0,585
CONCENTRAÇÕES DE AMÔNIA	${\mathcal Y}_4$	0,394	0,391
5	\mathcal{Y}_{10}	0,952	0,950
	<i>Y</i> ₁₁	0,315	0,310
	$\dot{W_{net}}$	977,875	1.028,927
POTENCIAS [kW]	$\dot{W_T}$	1.007,224	1.059,450
	\dot{W}_{P1}	23,613	24,572
	Ŵ _{P2}	5,736	5,951
	\dot{Q}_{PH}	4.708,281	4.910,079
CALORES TROCADOS [kW]	\dot{Q}_{c_1}	5.580,624	5.740,614
	\dot{Q}_{C2}	2.156,916	1.945,841
	\dot{Q}_{R}	-	298,130

 $\dot{Q}_{\scriptscriptstyle E}$

8.715,414

8.715,414

Tabela 8.9 Resultados do ponto otimizado para o Ciclo Kalina Modificado.

		KALINA	KALINA MODIFICADO
	\dot{I}_T	89,696	94,556
	\dot{I}_{PH}	188,229	178,979
	\dot{I}_{M1}	0,530	1,142
	\dot{I}_{C1}	90,110	89,042
	\dot{I}_{P1}	3,475	3,619
	\dot{I}_{s}	0	0
IRREVERSIBILIDADES [kW]	\dot{I}_{FT}	0	0
	İ _{M2}	22,377	16,677
	\dot{I}_{C2}	69,944	55,205
	\dot{I}_{P2}	0,832	0,863
	\dot{I}_R	-	21,496
	\dot{I}_{E}	224,323	174,536
	\dot{I}_{V}	67,058	71,066
	\dot{I}_{Total}	756,576	707,182
	\mathcal{E}_T	91,82%	91,81%
	\mathcal{E}_{PH}	73,46%	75,44%
	\mathcal{E}_{M1}	99,85%	99,69%
EFICIÊNCIAS EXERGÉTICAS	\mathcal{E}_{CP1}	56,64%	57,17%
	\mathcal{E}_{S}	100,00%	100,00%
	\mathcal{E}_{FT}	100,00%	100,00%
	E _{M2}	94,50%	95,66%
	E _{CP2}	46,65%	48,71%
	\mathcal{E}_R	-	44,01%
	\mathcal{E}_{E}	88,81%	91,29%
	\mathcal{E}_V	99,89%	99,89%
EFICIÊNCIAS DO CICLO	η	11,22%	11,81%
	ε	48,78%	51,32%

 Tabela 8.10
 Resultados da Análise Exergética para o Ciclo Kalina Modificado.

O Ciclo Kalina modificado apresenta um valor menor de irreversibilidades totais (6,5% menor que o Ciclo Kalina), mesmo com um componente adicional no ciclo, que é o recuperador. O valor das irreversibilidades no evaporador diminuiu quase 25%, e esta diminuição foi o objetivo principal da adição do recuperador. Na Tabela 8.4, que mostra a
análise exergética do Ciclo Rankine, a eficiência exergética do evaporador era de 93%, no Ciclo Kalina este valor era de 89%, um valor mais baixo. Já no Ciclo Kalina modificado este valor subiu para 91%, mostrando que havia uma possibilidade de melhoria no Ciclo Kalina, e esta melhoria envolvia um aumento da eficiência do evaporador.

A Figura 8.17 mostra o diagrama de Grassmann para o Ciclo Kalina Modificado. Este é muito similar ao diagrama do Ciclo Kalina da Figura 8.15 e as mesmas características apontadas neste servem para o diagrama do Ciclo Kalina Modificado.

Na Tabela 8.11 é mostrada a comparação de custos entre todos ciclos analisados e mostra que o Ciclo Kalina Modificado proposto é o que apresenta um maior valor de energia gerada e com o menor custo.

	CUSTO DA GERADA	POTÊNCIA [\$/MWh]	POTÊNCIA TOTAL GERADA [MW]					
Usina de Cogeração	67,530	-	30,000	-				
Usina de Cogeração/ Ciclo Rankine	65,457	-3,07%	30,955	+3,18%				
Usina de Cogeração/ Ciclo Kalina	65,409	-3,14%	30,978	+3,26%				
Usina de Cogeração/ Ciclo Kalina 2	65,302	-3,30%	31,029	+3,43%				

Tabela 8.11Comparação dos valores da Potência e do Custo da Potência Gerada pelo
sistema combinado Usina de Cogeração/ Ciclos de Absorção.

8.2 Conclusões Finais

Neste trabalho buscou-se diminuir o custo da potência gerada em uma usina de cogeração. Para isto utilizou-se um ciclo de absorção na parte final da usina de cogeração. Este ciclo recupera a energia da corrente de saída de gases da usina, que está a uma temperatura relativamente baixa (427K), para gerar uma potência adicional. A usina de cogeração adotada foi analisada por Bejan, Tsatsaronis & Moran [4].



Figura 8.18 Diagrama de Grassmann para o Ciclo Kalina Modificado

Este ciclo de absorção utilizou uma mistura de água e amônia como fluido de trabalho. Esta mistura foi utilizada porque ela é eficiente na recuperação de energia na temperatura mencionada. Para avaliar as propriedades desta mistura uma rotina foi escrita no MATLAB[®] utilizando o conceito de potencial químico, em vez da fugacidade, que tem sido utilizada na maioria das rotinas reportadas na literatura. O trabalho de Jordan [15] foi utilizado como base para isto. A rotina implementada neste trabalho tem uma característica interessante. Ela é capaz de avaliar a fase da mistura através dos valores calculados das concentrações de amônia nos pontos de líquido e vapor saturado. A rotina escrita apresenta algumas limitações, mas tornou-se uma ferramenta valiosa quando utilizada com os devidos cuidados.

Com as propriedades da mistura água-amônia uma rotina no MATLAB[®] foi escrita para realizar uma análise exergoeconômica de dois ciclos: um Ciclo Rankine e um Ciclo Kalina. O último é um ciclo que foi projetado para trabalhar com uma mistura. O Ciclo Rankine foi escolhido para servir de base de comparação. A análise exergoeconômica efetuada utilizou algumas considerações econômicas baseadas no trabalho de Bejan, Tsatsaronis & Moran [4] com a usina de cogeração adotada. Com estes dados utilizou-se a Teoria do Custo Exergético de Lozano & Valero [17] para avaliar economicamente o produto do ciclo de absorção. O sistema analisado é composto pela usina de cogeração e o ciclo de absorção, por isto a potência gerada pelo ciclo e o custo da mesma foram ponderados com os valores da usina de cogeração. O custo da potência total gerada pelo conjunto é a base para o estudo de otimização efetuado.

A otimização exergoeconômica do sistema combinado Usina de Cogeração/Ciclo Rankine ou Kalina foi feita pelo método de Zoutendijk das direções viáveis. Uma rotina em Fortran escrita por Belegundu & Chandrupatla [5] foi utilizada. Como todas as outras rotinas estão no MATLAB[®] uma integração entre este e o Fortran foi estudada e implementada. O método de Zoutendijk convergiu satisfatoriamente com os devidos cuidados na forma de tratar as variáveis e as restrições do problema.

Com o ponto ótimo encontrado foi possível comparar os dois ciclos numa mesma base. A análise do Ciclo Rankine resultou em um aumento de 3,18% na potência gerada pelo sistema combinado (de 30MW para 30,955MW) e um decréscimo de 3,07% no custo da potência gerada (de 67,53\$/MWh para 65,457\$/MWh). Para o Ciclo Kalina o aumento desta potência foi de 3,26% (para 30,978MW) e o custo diminuiu em 3,14% (para 65,409\$/MWh). A partir destas conclusões um Ciclo Kalina modificado foi proposto para que houvesse uma recuperação maior dos calores internos do ciclo. Para isso um recuperador de calor foi colocado depois da bomba 2 aproveitando o calor da corrente de vapor saturado que sai do tanque de separação. Este ciclo aumentou a potência gerada em 3,43% em relação à usina de cogeração original, gerando agora 31,029MW no total. O custo da potência do sistema combinado caiu mais, para 65,302\$/MWh, agora 3,30% menor que o original.

Os resultados deste trabalho demonstraram que é eficaz utilizar um ciclo de absorção utilizando uma mistura de água e amônia na parte final de uma usina de cogeração. Neste sistema combinado produz-se mais potência a um custo menor. Além disso, a corrente de gases de combustão sofre mais um processo de transferência de energia. Neste caso a temperatura dos gases diminuiu de 427K para 350K. Diminui-se, então, o custo de tratamento deste efluente antes de rejeitá-lo para a atmosfera. Isto é, além de produzir potência a um menor custo, os custos de tratamento ambiental serão menores, o que não foi considerado nesta análise. Com um modelo econômico mais real, refletindo as condições de cada país, pode-se obter valores e conclusões que auxiliem na tomada de decisão de construir uma planta direcionada ao máximo aproveitamento da energia com o menor custo ou na modificação de uma planta buscando uma melhoria de funcionamento, seja do ponto de vista de maximização da potência gerada ou da minimização do custo. Existe também a possibilidade de colocar um novo ciclo aproveitando a corrente a 350K. Então, o custo da potência da planta final será, proporcionalmente, menor ainda em relação à configuração inicial.

Referências Bibliográficas

- AHRENDTS, J.; Reference States; Energy The International Journal, N°5, pp. 667-677, 1977.
- [2] BAZARAA, M. S., SHERALI, H. D. & SHETTY, C. M.; Nonlinear Programming Theory and Algorithms, 2nd Edition; John Wiley & Sons, Inc, 1993.
- [3] BEJAN, A.; Advanced Engineering Thermodynamics; John Wiley & Sons, Inc., 1988.
- [4] BEJAN, A., TSATSARONIS, G. & MORAN, M.; Thermal Design & Optimization; John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [5] BELEGUNDU, A. D. & CHANDRUPATLA, T. P.; Optimization Concepts and Applications in Engineering; Prentice Hall, 1999.
- [6] DEJFORS, C., THORIN, E. & SVEDBERG, G.; Ammonia-Water Power Cycles for Direct-Fired Cogeneration Applications; Energy Convers. Mgmt.; Vol. 39, N° 16-18, pp. 1675-1681, 1998.
- [7] EL SAYED, Y. M., TRIBUS, M.; Thermodynamic Properties of Waterammonia Mixtures Theoretical Implementation for use in Power Cycles Analysis; ASME Special Publication AES 1, ASME, 1989
- [8] GILLESPIE, P. C., WILDING, W. V & WILSON, G. M.; Vapor-Liquid Equilibrium Measurements on the Ammonia-Water Systems from 313K to 589K; AICHE Symposium Series 83, pp 97-127, 1983.
- [9] GUALLAR, J. & VALERO, A.; Calculating the Exergy of Industrial Solutions; Thermodynamic Analysis of Chemically Reactive Systems, Wepter W. F.,

Tsatsaronis G. and Bajura R. A. (editors), ASME Book G00449, pp. 45-52, 1988.

- [10] IBRAHIM, O. M.; Design Considerations for Ammonia-Water Rankine Cycles; Energy, Vol. 21, N° 10, pp. 835-841, 1996.
- [11] IBRAHIM, O. M. & KLEIN, S. A.; Thermodynamic Properties of Ammonia-Water Mixtures; ASHRAE Transactions: Symposia, (CH-93-21-2), pp. 1495-1502, 1993.
- [12] IBRAHIM, O. M. & KLEIN, S. A.; Absorption Power Cycles; Energy, Vol. 21, Nº 1, pp. 21-27, 1996.
- [13] INCROPERA, F. P. & DEWITT, D. P.; Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 4th. Edition; John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [14] JOHNSSON, M. & YAN, J.; Ammonia-Water Bottoming Cycles: a Comparison between Gas Engines and Gas Diesel Engines as Prime Movers; Energy, Vol. 26, pp. 31-44, 2001;
- [15] JORDAN, D.; Aqua-Ammonia Properties; disponível na Internet no site http://www.me.ttu.edu, 1996.
- [16] KALINA, A. I.; Combined Cycle and Waste Heat Recovery Power Systems based on a Novel Thermodynamic Energy Cycle utilizing Low Temperature Heat for Power Generation; ASME Paper 83-JPGC-GT-3, 1983.
- [17] LOZANO, M. A. & VALERO, A.; *Theory of Exergetic Cost*; Energy, Vol. 18, N° 9, pp. 939-960, 1993.
- [18] LUENBERGER, D. G.; Linear and Nonlinear Programming, 2nd Edition; Addison-Wesley Publishing Company, 1989.
- [19] MACRISS, R. A., EAKIN, B. E., ELLINGTON, R. T. & HUEBLER, J; Physical and Thermodynamic Properties of Ammonia-Water Mixtures; Research Bulletin Number 34, Institute of Gas Technology, 1964.

- [20] MORAN, M. J. & SHAPIRO, H. N.; Fundamentals of Engineering Thermodynamics; 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc, 1999.
- [21] NAG, P. K. & GUPTA, A. V. S. S. K. S.; *Exergy Analysis of the Kalina Cycle*; Applied Thermal Engineering, Vol. 18, N° 6, pp. 427-439, 1998.
- [22] NOWARSKI, A. & FRIEND, D. G.; Applications of the Extended Corresponding States Method to the Calculating of the Ammonia-Water Mixture Thermodynamic Surface; Paper presented at the 13th Symposium on Thermophysical Properties, June 22-27, 1997, Boulder, Colorado, USA.
- [23] PRESS, W. H., TEUKOLKSY, S. A., VETTERLING, W. T. & FLANNERY, B.
 P.; Numerical Recipes in Fortran 77 The art of Scientific Computing; 2nd Edition, Cambridge University Press, 1999.
- [24] RAO, S. S.; Engineering Optimization Theory and Practice, 3rd Edition; John Wiley & Sons, Inc, 1996.
- [25] REKLAITIS, G. V., RAVINDRAN, A. & RAGSDELL, K. M.; Engineering Optimization; John Wiley & Sons, 1983.
- [26] REYNOLDS, W. C.; Thermodynamic Properties in SI; Department of Mechanical Engineering, Stanford University, 1979.
- [27] SMITH, J. M., van NESS, H. C. & ABBOTT, N. M.; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 5th Edition; McGraw-Hill Companies, Inc, 1996.
- [28] SZARGUT J., MORRIS, D. R. & STEWARD, F. R.; Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes; Hemisphere, New York, 1988.
- [29] THORIN, E., DEJFORS C. & SVEDBERG, G.; Thermodynamic Properties of Ammonia-Water Mixtures for Power Cycles; Paper presented at the 13th Symposium on Thermophysical Properties, June 22-27, 1997, Boulder, Colorado, USA.

- [30] TSATSARONIS, G.; Thermoeconomic Analysis and Optimization of Energy Systems; Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 19, pp. 227-257, 1993.
- [31] VALERO, A., LOZANO, M. A., SERRA, L., TSATSARONIS, G., PISA, J., FRANGOPOULOS, C. A., von SPAKOVSKY, M. R.; CGAM Problem: Definition and Conventional Solution; Energy, Vol. 19, pp. 268-279, 1996.
- [32] VAN GERPEN, J. H. & SHAPIRO, H. N.; Second Law Analysis of Diesel Engine Combustion; in Analysis and Design of advanced Energy Systems: Computer Aided Analysis and Design, American Society of Mechanical Engineers, Advanced Energy Systems Division, Vol. 3-3, pp 53-65, 1987.
- [33] YEREMIN, E. N.; Fundamentals of Chemical Thermodynamics; Mir Publishers, 1986.
- [34] XU, F. & GOSWAMI, D. Y.; Thermodynamic Properties of Ammonia-Water Mixtures for Power-cycle Applications; Energy, Vol. 24, pp. 525-536, 1999.
- [35] WARK, Jr., K.; Advanced Thermodynamics for Engineers; McGraw-Hill, Inc, 1995.
- [36] ZIEGLER, B. & TREPP, C.; Equations of State for Ammonia-Water Mixtures; Revue Internationale du Foid, pp 101-106, 1984.

Índice Remissivo

Α

ambiente, 6 análise energética, 47 exergética, 57 exergoeconômica, 46, 69 termodinâmica, 46 termoeconômica, 46

В

balanço de energia, 5 de espécie, 5 de exergia, 9 Bejan, Tsatsaronis & Moran, 47 Belegundu & Chandrupatla, 83 *bottoming-cycles*, 2, 32

С

central difference, 100 CGAM, 3, 48 Ciclo Kalina, 34 Ciclo Rankine, 34 condições KKT, 76 cone descendente, 80 viável, 80 conjunto de restrições ativas, 80 custo exergético, 60 das unidades, 62 custos diretos, 63 indiretos, 63 operacionais, 64 totais de investimento, 63

D

Dejfors, Thorin & Svedberg, 33 derivada numérica, 100 direção, 79 descendente, 80 viável, 80

Ε

eficiência exergética, 10 equilíbrio de fase, 17 estado inativo, 6 inativo restrito, 6 exergia, 6 de fluxo, 9 destruída, 9 física, 8 perdida, 9 química, 7

F

fator de ajuste, 83

Índice Remissivo

função constrkalina, 99 constrrankine, 99 convexa, 75 kalina, 91 não-convexa, 76 numdiffkalina, 100 numdiffrankine, 100 objetivo, 75, 86 propammonia, 144 propmixture, 144 propwater, 144 rankine, 87

G

Gillespie, 22

Ibrahim, 33 IGT, 22 interface Fortran-MATLAB[®], 101

J

Johnsson & Yan, 33 Jordan, 22

Κ

Kalina, 33 Karush-Kuhn-Tucker, 76

L

Lozano & Valero, 58

Μ

Marcriss, 22 MATLAB Engine, 101 matriz de insumos, 60 de perdas, 60

de produtos, 60 incidência, 60 método de Rosen, 79 de Zoutendijk, 79, 81 primal, 79 Método Complex, 78 Complex de Box, 78 das Direções Viáveis, 78 método simplex, 83 mínimo global, 75 local forte, 75 local fraco, 75 modelo econômico, 63 modelo I de Ahrendts, 8 modelo II de Szargut, Morris & Steward, 8

Ν

Nag & Gupta, 33

0

otimização exergoeconômica, 86 irrestrita, 75 restrita, 75

Ρ

passo, 79 ponto KKT, 76 potencial químico, 14 pressão parcial, 15 problema convexo, 75 não-convexo, 85 programação linear, 75 não-linear, 75 proposições, 61 propriedade

Índice Remissivo

parcial molar, 13 reduzida, 24 Propriedade de uma mistura água-amônia, 21 em Excesso, 17

R

rankine, 87 receita requerida total, 64 região viável, 75 regra de fases de Gibbs, 21 restrição ativa, 77 restrições de avaliação direta, 99 de avaliação indireta, 99 de desigualdade, 75 de igualdade, 75 funcionais, 76 limites, 76

S

solução ideal, 14 solução viável, 75 subproblema de programação linear, 82 superfície restritiva, 77

Т

temperatura média logarítmica de temperatura, 94 teorema de Euler, 13 Teoria dos Custos Exergéticos, 58 Thorin, Dejfors & Svedberg, 21 título, 29 tratamento das variáveis e restrições, 98

U

usina de cogeração, 2, 32 Usina de Cogeração, 48

V

valoração econômica, 62 vizinhança do sistema, 6

Ζ

Ziegler & Trepp, 22 Zoutendijk, 81

Apêndice A

Coeficientes das Equações para o Cálculo das Propriedades

A.1 Coeficientes para a Mistura Água-Amônia

-	0
COEFICIENTE	VALOR
E_1	-40,7847
E_2	0,417519
E_3	6,69928
E_4	-8,63276e-2
E_5	66,0884
E_6	-73,1218
E_7	2,32215
E_8	-0,269151
E_9	-0,110771
E_{10}	5,62764e-2
E_{11}	2,87853
E_{12}	-11,8239
E_{13}	3,06152
E_{14}	8,83767e-2
E_{15}	-35,4317
E ₁₆	97,8241
Font	e: Jordan [15]

Tabela A.1 Coeficientes para a Mistura Água-Amônia

A.2 Coeficientes para Água Pura e Amônia Pura

	5	
COEFICIENTE	AGUA	AMONIA
A ₁	2,748796e-2	3,971423e-2
A	-1,016665e-5	-1,790557e-5
A_3	-4,452025e-3	-1,308905e-2
A_4	8,389246e-4	3,752836e-3
<i>B</i> ₁	1,214557e1	1,634519e1
<i>B</i> ₂	-1,898065	-6,508119
<i>B</i> ₃	2,911966e-1	1,448937
C_1	2,136131e-2	-1,049377e-2
C_2	-3,169291e-2	-8,288224
C_3	-4,63461e1	-6,647257e2
C_4	0	-3,045352e3
D_1	4,109170	3,673647
D_2	-5,175550e-2	9,989629e-2
D_3	1,951939e-2	3,617622e-2
\overline{h}_{r0}^{L}	2,1821141e1	4,878573
$\overline{h_{r0}^{V}}$	6,0965058e1	2,6468879e1
\overline{S}_{r0}^{L}	5,733498	1,644773
\overline{S}_{r0}^V	1,3453430e1	8,339026
T _{r0}	5,0705	3,2252
p _{r0}	3	2
Fonte: Jordan [15]	

Tabela A.2Coeficientes para Água Pura e Amônia Pura.

Apêndice B

Equações para o Cálculo do Custo dos Equipamentos

BOMBA

$$P E C = \left(\frac{C_{11}\dot{m}}{C_{12} - \eta_P}\right) \left(\frac{p_2}{p_1}\right) \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$
(B.1)

onde: . C_{11} e C_{12} são coeficientes de ajuste;

 \dot{m} é o fluxo de massa na bomba [em kg/s];

. $\eta_{\scriptscriptstyle P}$ é a eficiência isentrópica da bomba; e

. p_2 e p_1 são as pressões de saída e de entrada da bomba, respectivamente [em Pa].

TURBINA

$$PEC = \left(\frac{C_{31}\dot{m}}{C_{32} - \eta_T}\right) \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \left[1 + e^{(C_{33}T_1 - C_{34})}\right]$$
(B.2)

onde: . C_{31} , C_{32} , C_{33} e C_{34} são coeficientes de ajuste;

 \dot{m} é o fluxo de massa na turbina [em kg/s];

.
 $\eta_{\scriptscriptstyle T}\,$ é a eficiência isentrópica da turbina;

. p_2 e p_1 são as pressões de saída e de entrada da turbina, respectivamente [em Pa]; e

 T_1 é a temperatura na entrada da turbina [em K].

TROCADORES DE CALOR

$$PEC = C_{41} \left(\frac{\dot{Q}}{U\Delta T_{1n}}\right)^{0.6}$$
 (B.3)

onde: . C_{41} é um coeficiente de ajuste;

 $.\dot{Q}$ é o calor trocado no trocador [em W];

. U é o coeficiente global de transferência de calor dentro do trocador [em W/(m²K)]; e

. $\Delta \, T_{\rm ln}$ é a diferença média logarítmica de temperatura no trocador [em K].

O valor das constantes utilizadas neste trabalho está na Tabela 7.4 e o valor original destas constantes estão no Apêndice B de Bejan, Tsatsaronis & Moran [4].

Apêndice C

Matrizes utilizadas na Aplicação da Teoria dos Custos

A matriz incidência mais as matrizes de insumo, produto e perda resultante da Teoria dos Custos Exergéticos (Seção 5.3) aplicado aos Ciclos Rankine e Kalina são apresentadas a seguir.

C.1 Ciclo Rankine

As três matrizes seguintes têm dimensão 6x13 e cada elemento representa as correntes valoradas e os elementos do ciclo. A matriz seguinte tem como objetivo auxiliar a leitura destas matrizes:



A matriz de insumos do Ciclo Rankine tem a forma:

 Já a matriz de produto se apresenta como:

	0	- 1	0	0	0	0	0	0	0	0	- 1	0	0
	0	0	- 1	0	0	- 1	0	0	0	0	0	0	0
[1]	0	0	0	- 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$[A_P] =$	0	0	0	0	- 1	0	0	0	0	0	0	0	0
	- 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	- 1	- 1

A matriz de perda é formada por:

	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[1]_	0	0	0	0	0	0	0	- 1	0	0	0	0	0
$\begin{bmatrix} A_L \end{bmatrix} =$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

A soma destas três matrizes forma a matriz incidência:

	1	- 1	0	0	0	0	0	0	0	0	- 1	0	0
	0	1	- 1	0	1	- 1	0	0	0	0	0	0	0
[4]	0	0	1	- 1	0	0	1	- 1	0	0	0	0	0
$\left[A\right]_{6x13} =$	0	0	0	1	- 1	0	0	0	0	0	0	1	0
	-1	0	0	0	0	1	0	0	1	- 1	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	- 1	- 1

C.2 Ciclo Kalina

Similarmente ao descrito para o Ciclo Rankine, as matrizes abaixo representam a matriz de insumos, produtos e perdas para o Ciclo Kalina e cada uma tem dimensão 13x25. Primeiro apresenta-se uma matriz para auxiliar a leitura das outras matrizes:



		- F	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0]	
			0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
			0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
			0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
			0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	
			0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	A_{F}]	=	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
L	. 1		0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	
			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	
			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	
			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	
		_																										
[0	-1		0	0	0	0	(0	0	0	0	()	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0
	0	0	_	-1	0	0	0	(0	0	-1	0	()	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0		0	-1	0	0	(0	0	0	0	()	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0		0	0	-1	0	(0	0	0	0	()	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0		0	0	0	-	1 (0	0	0	0	()	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0		0	0	0	0	_	-1	-1	0	0	()	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$[A_p] =$	0	0		0	0	0	0	(0	0	0	-1	l —	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0		0	0	0	0	(0	0	0	0	()	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0		0	0	0	0	(0	0	0	0	()	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0		0	0	0	0	(0	0	0	0	()	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0
	-1	0		0	0	0	0	(0	0	0	0	()	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0
	0	0		0	0	0	0	(0	0	0	0	()	0	0	0	-]	1 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0		0	0	0	0	(0	0	0	0	()	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1_
	ſ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(0	0	0)	0	0	0	0 0	[ו
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(0	0	0)	0	0	0	0 0	
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(0	0	0)	0	0	0	0 0	
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	_	1 (0	0	0)	0	0	0	0 0)
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(0	0	0)	0	0	0	0 0)
r	,	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(0	0	0)	0	0	0	00	
A_L]=	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(0	0	0)	0	0	0	0 0	
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(0	0	0)	0	0	0	0 0)
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	() .	-1	0)	0	0	0	00	2
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(0	0	0)	0	0	0	00	2
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(0	0	0) –	- 1	0	0	00	2
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(0	0	0)	0	0	0	00	
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	(0	0	0)	0	0	0	0 0)]

 $[A]_{13x25}$

										-					-		-								
	[1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0]
	0	1	-1	0	0	0	1	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	0	0	0	0	0	1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
=	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	-1	-1]

A soma destas três matrizes forma a matriz incidência:

Apêndice D

Rotina para o Cálculo das Propriedades de Misturas Água-Amônia

Uma rotina computacional para o cálculo das propriedades termodinâmicas da mistura água-amônia foi escrita no MATLAB[®]. A avaliação das propriedades é feita com o auxílio de mais duas rotinas, que avaliam as propriedades da água e da amônia puras. No MATLAB[®] elas são chamadas de funções:

. Função propammonia que avalia as propriedades da amônia pura;

. Função propuater que avalia as propriedades da água pura;

· Função *proprixture* que avalia as propriedades da mistura águaamônia.

As funções *propammonia* e *propwater* têm estruturas iguais e apresentam a seguinte estrutura de chamada no *prompt*:

R = propammonia(T, p, x, state) ou R = propwater(T, p, x, state); onde:

•*R* é o vetor de saída das propriedades $[c_p v h s e e_{ch} e_{tm} x]$, na ordem: calor específico à pressão constante, volume específico, entalpia, entropia, exergia total, exergia química, exergia termomecânica e título; todas no SI. Se o vetor de saída não é especificado os resultados são exibidos na tela; (T, p, x) é a entrada dos dados temperatura, pressão e título. Esta entrada é válida, apesar de ser necessária apenas a temperatura ou a pressão.
 Neste caso o estado considerado é bifásico.

As seguintes entradas são mais usuais:

• (T, p) é a entrada dos dados temperatura e pressão. Esta entrada é possível para estados monofásicos (líquido ou vapor);

• (T,x) é a entrada dos dados temperatura e título. Esta entrada leva em consideração que o estado é bifásico. A pressão de saturação é avaliada pela expressão descrita por Reynolds [26];

• (p,x) é a entrada dos dados pressão e título. Esta entrada leva em consideração que o estado é bifásico. A temperatura de saturação é calculada pela inversão da equação dada por Reynolds [26] em relação à temperatura;

• (_,_,_,*state*) ou (_,_,*state*) é uma possibilidade de dizer à função o estado do ponto de interesse: líquido (coloque 2), vapor (3) ou líquido-vapor (4); e é válida para qualquer uma das entradas acima.

A quantidade de dados de entrada e o limite dos valores são testados. Para estas duas funções os limites são:

```
100K < T < 1000K

1kPa , para a amônia; e

<math>250K < T < 1000K

1kPa , para a água.

<math>0 \le x \le 1

state = 2, 3 \text{ ou } 4
```

Mais informações e exemplos de uso estão no *help* da função, que pode ser chamada no *prompt* do MATLAB[®]. A Tabela Tabela D.1 resume as possibilidades de entrada da função *propmixture*.

m 1 1 D 1		1	• 1 1	1 /	~ ·
Tabela D I	Possivels entradas	na rotina de	nronriedades	de agria e	amonia
rabula D.1	1 0001/CID CITILIAUAD	na rouna uc	propriedades	uc agua c	amonia.

ENTRADA	ESTADO
(T,p)	encontrar
(T,x)	líquido-vapor
(p,x)	líquido-vapor
(T, p, state)	líquido ou vapor

As propriedades termodinâmicas são calculadas pelas equações descritas na Seção 3.2.1

A função propmixture tem a seguinte estrutura de chamada no prompt:

R = propmixture(T, p, y, x, state, guess);

onde:

• R é o vetor de saída das propriedades $\begin{bmatrix} c_p v h s e e_{ch} e_{tm} x sat_1 sat_2 sat_3 \end{bmatrix}$ na ordem: calor específico à pressão constante, volume específico, entalpia, entropia, exergia total, exergia química, exergia termomecânica, título e os pontos de saturação (comentado em seguida); todas no SI. Se não especificado é exibido na tela os resultados das propriedades;

• (T, p, y, x) é a entrada dos dados temperatura, pressão, concentração em massa de amônia na mistura e título. Esta entrada é válida, apesar de ser necessária apenas dois dados entre temperatura, pressão e concentração em massa de amônia. Neste caso o estado considerado é bifásico.

As seguintes entradas são mais usuais:

(T, p, y) é a entrada dos dados temperatura, pressão e concentração em massa de amônia na mistura. Esta entrada é possível para qualquer estado. A rotina escrita apresenta a particularidade de avaliar automaticamente em qual fase o ponto se encontra. Esta verificação é feita avaliando-se as concentrações de saturação da mistura, conforme descrito na Seção 3.2.3;

• (T, y, x) é a entrada dos dados temperatura, concentração em massa de amônia na mistura e título. Esta entrada leva em consideração que o estado é bifásico;

• (p, y, x) é a entrada dos dados pressão, concentração em massa de amônia na mistura e título. Esta entrada leva em consideração que o estado é bifásico;

 (_,_,_,state,_) é uma possibilidade de dizer à função o estado do ponto de interesse: líquido (coloque 2), vapor (3) ou líquido-vapor (4); e é válida para qualquer uma das entradas acima;

• (_,_,_,guess) é uma possibilidade de passar um vetor inicial para a busca das concentrações de saturação do tipo $\begin{bmatrix} y_{liq.sat} & y_{vap.sat} \end{bmatrix}^T$. Esta entrada é recomendável em todas as entradas acima.

Para resolver o sistema de equações não-lineares com duas incógnitas dadas pelo equilíbrio dos potenciais químicos (Equação 3.31), utilizou-se o Método de Newton-Raphson Globalmente Convergente na forma como apresentado em Press, et. al. [23]. Este método difere do Newton-Raphson tradicional pela capacidade de convergir em quase todas as situações, já que ele reconhece a divergência e diminui o passo da solução. Notou-se que para valores de concentração de vapor saturado muito próximas de 1, a rotina pode não convergir, por isso este vetor inicial é importante no cálculo das propriedades. Se bem estabelecido a rotina converge satisfatoriamente em todas as situações. Estes valores na saturação encontrados são colocados no vetor solução.

A quantidade de dados de entrada e o limite dos valores são testados. Para esta função os limites são:

233K < T < 588K $1kPa <math display="block">0 \le y_A \le 1$ $0 \le x \le 1$ state = 2, 3 ou 4

Quando se coloca que a concentração de amônia é 0, é chamada automaticamente a função *propwater* e se 1, é chamada a função *propammonia*.

Mais informações e exemplos de uso estão no *help* da função, que pode ser chamada no *prompt* do MATLAB[®].

A rotina implementada funciona bem quando são dados os valores de temperatura, pressão e concentração de amônia. A rotina busca os pontos de saturação, encontra a fase da mistura e avalia as propriedades. Alternativamente, como mostrado anteriormente, pode-se entrar com o título, e a temperatura, a pressão ou a concentração não dados são encontrados pelo equilíbrio na saturação. Entretanto, esta possibilidade não converge bem. Recomenda-se a implementação de um algoritmo mais robusto para avaliar estas possibilidades.

A Tabela D.2 resume as possibilidades de entrada da função *propmixture*.

ENTRADA	ESTADO	VETOR INICIAL	PONTOS ENCONTRADOS NA SATURAÇÃO
(T, p, y)	encontrar		$y_{liq.sat}$ e $y_{vap.sat}$
(T, y, x)	líquido-vapor		$y_{liq.sat}$, $y_{vap.sat}$ e p
(p,y,x)	líquido-vapor		$y_{liq.sat}$, $y_{vap.sat}$ e T
(T, p, y, state)	líquido ou vapor		
(T, p, y, guess)	encontrar	$\begin{bmatrix} \mathcal{Y}_{liq.sat} & \mathcal{Y}_{vap.sat} \end{bmatrix}^T$	$y_{liq.sat}$ e $y_{vap.sat}$
(T, y, x, guess)	líquido-vapor	$\begin{bmatrix} p & y_{liq.sat} & y_{vap.sat} \end{bmatrix}^T$	$y_{liq.sat}, y_{vap.sat} \in p$
(p, y, x, guess)	líquido-vapor	$\begin{bmatrix} T & y_{liq.sat} & y_{vap.sat} \end{bmatrix}^T$	$y_{liq.sat}$, $y_{vap.sat}$ e T
(T, p, x, state, guess)	líquido-vapor	$\begin{bmatrix} y_{liq.sat} & y_{vap.sat} \end{bmatrix}^T$	$y_{liq.sat}$ e $y_{vap.sat}$

Tabela D.2Possíveis entradas na rotina de propriedades de água e amônia.

Apêndice E

Variáveis e Restrições da Otimização

CICLO RA	NKINE		CICLO K	ALINA
VARIÁVEL	FORMA		VARIÁVEL	FORMA
p_1	$\frac{p_1}{p^0}$		p_1	$\frac{p_1}{p^0}$
<i>p</i> ₂	$\frac{p_2}{p^0}$		<i>p</i> ₂	$\frac{p_2}{p^0}$
			p_6	$\frac{p_6}{p^0}$
\dot{m}_1	\dot{m}_1		\dot{m}_1	\dot{m}_1
<i>Y</i> ₁	<i>Y</i> ₁		\mathcal{Y}_1	<i>Y</i> ₁
			${\mathcal Y}_4$	${\mathcal Y}_4$
T_1	$\frac{T_1}{T^0}$		T_1	$\frac{T_1}{T^0}$
T_3	$\frac{T_3}{T^0}$		T_5	$\frac{T_5}{T^0}$
T_4	$\frac{T_4}{T^{0}}$		T_9	$\frac{T_9}{T^0}$
			<i>T</i> ₁₃	$\frac{T_{13}}{T^{0}}$
p^0 é uma pre	ssão de refe	eré	ència e vale 2	. 1 0 ⁶ Pa.
T^{0} é uma tem	nperatura d	e i	referência e va	ale 300K.

Tabela E.1 Tratamento dado às Variáveis para a Otimização

CICLO RANKINE		CICLO KALINA	
RESTRIÇÃO	FORMA DE AVALIAÇÃO (1)	RESTRIÇÃO	FORMA DE AVALIAÇÃO (1)
$\frac{p_2}{p_1} - 1 \le 0$	Direta	$\frac{p_2}{p_1} - 1 \le 0$	Direta
$\frac{p_0}{p_2} - 1 \le 0$	Direta	$\frac{p_2}{p_6} - 1 \le 0$	Direta
		$\frac{p_6}{p_1} - 1 \le 0$	Direta
		$\frac{p_0}{p_2} - 1 \le 0$	Direta
$-\dot{m}_1 \leq 0$	Direta	$-\dot{m_1} \le 0$	Direta
$y_1 - 1 \le 0$	Direta	$y_1 - 1 \le 0$	Direta
$-y_1 \leq 0$	Direta	$-y_1 \leq 0$	Direta
		$y_4 - 1 \le 0$	Direta
		$-y_4 \le 0$	Direta
		$\frac{y_4}{y_1} - 1 \le 0$	Direta
$\frac{y_{1\min}}{y_1} - 1 \le 0$	Indireta	$\frac{y_{1\min}}{y_1} - 1 \le 0$	Indireta
$\frac{y_1}{y_{1 \text{max}}} - 1 \le 0$	Indireta	$\frac{y_1}{y_{1\mathrm{max}}} - 1 \le 0$	Indireta
		$\frac{y_{4\min}}{y_1} - 1 \le 0$	Indireta
		$\frac{y_4}{y_{4\text{max}}^i} - 1 \le 0 \ (2)$	Indireta
$\frac{T_1}{T_9 - 5} - 1 \le 0$	Direta	$\frac{T_1}{T_{20} - 5} - 1 \le 0$	Direta
$\frac{T_6}{T_2 - 5} - 1 \le 0$	Indireta	$\frac{T_{9}}{T_{2}-5} - 1 \le 0$	Indireta
$\frac{T_{5}}{T_{3}-5} - 1 \le 0$	Indireta	$\frac{T_{7}}{T_{3}-5} - 1 \le 0$	Indireta
$\frac{T_{8} + 5}{T_{3}} - 1 \le 0$	Direta	$\frac{T_{17} + 5}{T_4} - 1 \le 0$	Indireta
$\boxed{\frac{T_7+5}{T_4}-1\leq 0}$	Direta	$\frac{T_{16} + 5}{T_5} - 1 \le 0$	Direta
$\frac{T_6}{T_{10} - 5} - 1 \le 0$	Indireta	$\boxed{\frac{T_{19} + 5}{T_{12}} - 1 \le 0}$	Indireta
		$\frac{T_{18} + 5}{T_{13}} - 1 \le 0$	Direta

Tabela E.2 Tratamento dado às Restrições para a Otimização.

		$\frac{T_{14}}{T_{21} - 5} - 1 \le 0$	Indireta	
$\frac{T_0 + 5}{T_1} - 1 \le 0$	Direta	$\frac{T_0 + 5}{T_1} - 1 \le 0$	Direta	
$\frac{T_0 + 5}{T_3} - 1 \le 0$	Direta	$\frac{T_0 + 5}{T_5} - 1 \le 0$	Direta	
$\frac{T_{_0}+5}{T_{_4}}-1 \le 0$	Direta	$\frac{T_{0} + 5}{T_{9}} - 1 \le 0$	Direta	
		$\frac{T_0 + 5}{T_{13}} - 1 \le 0$	Direta	

(¹) A forma de avaliação é explicada na Seção 7.3 e diz se a restrição necessita da análise do ciclo para conhecer o valor da variável desejada.

(²) O sobrescrito i indica qual corrente é usada na avaliação de $y_{4\max}$ (5 ou 9), como mostrado na Seção 7.2.2.