



ISEL

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



Reaproveitamento do excesso de calor proveniente do reciclo de uma unidade de PEBD

RODOLFO DANIEL CERQUEIRA DE MATOS
(Licenciado em Engenharia Química e Biológica – Ramo Ambiente)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica – Processos Químicos

Orientadores:

Doutor João Miguel Silva
Doutora Isabel Maria João

Júri:

Presidente: Doutor Jaime Borges Puna

Vogais:

Doutora Maria Cristina Fernandes
Doutor João Miguel Silva

Dezembro de 2017

Escolhe um trabalho de que gostes, e não terás que trabalhar nem um dia na tua vida.

Confúcio

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Acrónimos	xi
A. Introdução	1
A.1. Contextualização do tema	1
A.2. Objetivos	2
A.3. Motivação pessoal	2
A.4. Estrutura	3
B. Excesso de calor na indústria	5
B.1. Definição, classificação e números	5
B.2. Motivadores recentes para o desenvolvimento	8
B.2.1. Motivador socioeconómico: A Grande Recessão	8
B.2.2. Motivador ambiental: O efeito de estufa	12
B.3. Destinos do calor em excesso	15
B.3.1. Transferência do calor.....	15
B.3.2. Armazenamento do calor.....	15
B.3.3. Utilização direta do calor	16
B.3.4. Conversão do calor.....	17
B.4. Exemplos de sucesso no uso do calor em excesso	19
B.4.1. ArcelorMittal USA, Inc.....	19
B.4.2. West Fraser Mills, Ltd.....	19
B.5. Barreiras à eficiência energética.....	19
B.6. Lacunas de conhecimento e desafios futuros.....	21
B.6.1. Potencial para o uso do calor	21
B.6.2. Métodos de inventariação	21
B.6.3. Influência dos instrumentos políticos	21
B.6.4. Desenvolvimento de novas tecnologias.....	22
C. Ciclos termodinâmicos	23
C.1. Aproveitamento do calor para produção de energia elétrica.....	23
C.1.1. Ciclo Rankine	23

C.1.2. Ciclo Kalina	28
C.2. Aproveitamento do calor para produção de frio	29
C.2.1. Fluido de circulação.....	30
C.2.2. Absorção de efeito simples	32
C.2.3. Absorção de efeito duplo	33
D. Simulação de processos	35
D.1. Recomendações na escolha do pacote de propriedades adequado	35
D.2. Árvores de decisões de E. Carlson e J. D. Seader.....	36
E. Descrição sucinta do processo	39
E.1. Linha de produção do PEBD	39
E.1.1. Compressão.....	39
E.1.2. Reação	39
E.1.3. Separação e <i>downstream</i>	39
E.1.4. Reciclo de etileno	40
E.2. Necessidades e utilidades do processo	40
E.2.1. Água.....	40
E.2.2. Vapor	40
E.3. Recuperação do calor em excesso da unidade de PEBD.....	41
F. Parte experimental	42
F.1. Produção de utilidade quente	42
F.1.1. Vapor de alta pressão.....	42
F.1.2. Vapor de baixa pressão	44
F.1.3. Água quente	46
F.1.4. Discussão dos resultados.....	47
F.2. Ciclo Rankine	48
F.2.1. Escolha das condições iniciais	48
F.2.2. Testes de fluidos e propriedades	49
F.2.3. Resultados e discussão	51
F.2.4. Aperfeiçoamento do desempenho	55
F.3. Ciclo Kalina	57
F.3.1. Escolha das condições iniciais	57
F.3.2. Testes às propriedades da mistura NH ₃ /H ₂ O	58
F.3.3. Resultados e discussão	59
F.3.4. Aperfeiçoamento do desempenho	60
F.3.5. Propriedades de segurança do R-601, para o ciclo Rankine	62

F.4. Refrigeração por absorção em sistemas H ₂ O/LiBr	63
F.4.1. Transferência de calor para vapor de baixa pressão (784 kPa), operando em sistemas de efeito duplo	63
F.4.2. Transferência de calor para vapor de muito baixa pressão (100 kPa)	67
F.4.3. Transferência de calor para água quente.....	70
F.4.4. Discussão comparativa dos sistemas de absorção	73
F.5. Discussão global dos resultados.....	73
G. Análise económica.....	78
G.1. Noções gerais.....	78
G.1.1. Fluxo de caixa.....	78
G.1.2. Amortizações	79
G.1.3. Impostos	79
G.1.4. Taxa de atualização, i.....	79
G.1.5. Taxa interna de rentabilidade, TIR.....	80
G.2. Estimativa de capital.....	80
G.2.1. Custo do equipamento	80
G.2.2. Custo total do investimento	81
G.3. Resultados da análise	82
G.4. Discussão da análise económica.....	84
H. Observações e conclusões	86
I. Referências bibliográficas	90

Agradecimentos

Ao Professor Doutor João Miguel Silva, meu orientador, que esclareceu o interesse e a aplicação do trabalho, o que me motivou a escolhê-lo como primeira opção, e que mediou o contacto com o Eng.^o Colaço que disponibilizou informação para a realização deste trabalho, permitindo-me explorar criativamente e adquirir conhecimentos no âmbito da indústria. Agradeço também a sua presença em alavancar a evolução do trabalho em momentos-chave e em disponibilizar, sempre que necessário, transporte para a fábrica.

À Professora Doutora Isabel Maria João, co-orientadora, que, pacientemente, efetuou uma revisão sobre todo o conteúdo e organização do trabalho, cujas críticas construtivas, correções e sugestões aumentaram o valor e a qualidade deste trabalho.

Ao Engenheiro C. Colaço que disponibilizou uma oportunidade de melhoria de um processo para uma Tese de Mestrado, bem como toda a informação que foi precisa para tornar possível a realização deste trabalho. Agradeço ainda a disponibilidade em receber-me e em esclarecer todo o tipo de dúvidas que foram surgindo e da sua iniciativa em partilhar documentação, ideias e experiência. Aprendi que nem sempre o que parece mais óbvio pode ser aplicável e o sentido crítico é sinal de responsabilidade e idoneidade.

À Turboden e à Carrier, fornecedores contactados dos ciclos Rankine e de absorção de LiBr/H₂O, respetivamente, por terem, com toda a simpatia e disponibilidade, fornecido dados de desempenho e estimativas do preço dos equipamentos que comercializam.

Ao Professor Doutor José Coelho, por se ter disponibilizado em esclarecer dúvidas acerca dos fluidos supercríticos e me dar a conhecer a base de dados do NIST, que acabou a ser muito importante no rigor das simulações deste trabalho. Ao Professor Teodoro Trindade, pela apreciação que fez na apresentação intercalar do trabalho e pelas sugestões que facultou, que serviram para refletir sobre alguns detalhes.

Em suma, ao Instituto Superior de Engenharia de Lisboa e aos seus Professores que, com maior ou menor influência, contribuíram para hoje poder estar formado na área. Os pequenos conselhos de vida (próprio de quem se preocupa), o acompanhamento na aquisição de competências e esclarecimento de dúvidas, o desafio, a possibilidade de aliar criatividade e lógica, a aplicabilidade ao mundo real, entre outras características, contribuíram para aumentar a motivação e, com ela, a pesquisa, o conhecimento e o prazer em ganhar competências ao longo do curso.

Às organizações às quais estive ligado ao longo de 2 anos por me terem ensinado um pouco do que é o mundo do trabalho. Contribuíram para o meu crescimento pessoal,

nomeadamente em experiência, responsabilidade, autoconfiança e maturidade, e ainda para que pudesse investir neste Mestrado.

Aos colegas: Andreia, Bruno, Catarina, Eduardo, José, Nicole e Sara, pela companhia e bons momentos nos últimos 2 anos.

Aos amigos: André, Fábio, Marta, Mónica, Diogo, Luís, Tânia e Inês, pela companhia e pelos bons momentos que me têm sido proporcionados ao longo dos últimos 8 anos. Somos um grupo fantástico e espero continuar a encontrar-vos com frequência.

Aos meus caríssimos amigos, João e Arcelino, cujas amizades fizeram-me crescer pessoalmente. Obrigado pelas longas conversas, tanto pelas mais profundas como pelas mais imaturas, por estarem presentes nos maus momentos e por partilharmos os bons momentos.

Aos meus avós, irmãos e pais. Um grande obrigado à minha família, sem vós não estaria aqui hoje, de certeza absoluta. Obrigado pela educação, pelos valores, pelos sacrifícios, pela paciência, por acreditarem e por terem disponibilizado os meios. O sucesso devo-o, em parte, a vós.

A todas as pessoas que passaram pela minha vida que me inspiraram ou ensinaram algo de valor: amigos, amores, colegas, professores, chefes, oradores, médicos, escritores, músicos, etc. Procurarei honrar todos ao manter-me realizado na minha vida pessoal, social, económica, profissional e familiar, não parando de evoluir.

Resumo

No ano 2010, a União Europeia desperdiçou 43% da energia produzida para os setores de energia e indústria, sob a forma de calor. Motivados pela recuperação da crise económica e pelo crescimento sustentável, a recuperação do excesso de calor tornou-se um objetivo importante no aumento da eficiência energética.

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo às alternativas de recuperação do excesso de calor numa unidade de polietileno de baixa densidade. No reciclo desta unidade, constituído por 66 t/h de etileno a 310 °C e 280 bar, distribuído por duas linhas de produção, existe um total de 9,3 MW de energia a ser desperdiçada para o meio ambiente, por intermédio de um aeroarrefecedor, que reduz essa temperatura para cerca de 130°C.

Foram analisados, como alternativas ao aeroarrefecedor, ciclos de produção de eletricidade (ciclo Rankine e ciclo Kalina), ciclo de produção de frio (refrigeração por absorção de LiBr/água) e produção de vapor por permuta de calor, através do simulador Aspen HYSYS®.

No ciclo Rankine avaliou-se o desempenho de 22 fluidos, concluindo-se que os hidrocarbonetos seriam fluidos de Rankine válidos, tendo o pentano uma eficiência de 18,3%, a funcionar entre 1,4 e 33 bar. O ciclo Kalina teve um desempenho máximo de 19,9%, com amoníaco a 90%, a funcionar entre 13 e 113 bar. As necessidades de vapor a baixa pressão podem ser totalmente satisfeitas com permuta de calor com o etileno a 310°C e ainda 99,7% da água quente pode ser produzida com etileno a 130°C.

A produção de 4,5 MW de água fria por absorção de LiBr/água consegue satisfazer as necessidades totais do processo, usando-se entre um a três aparelhos. Para a temperatura inicial de 310 °C, é possível satisfazer as necessidades de frio com 32,3 t/h de etileno em sistemas de efeito duplo a vapor de 8 bar, 46,4 t/h em sistemas de efeito simples a vapor de 1 bar e 41,7 t/h em sistemas de efeito simples a água quente a 90°C.

O custo de capital estimado para investir no ciclo Rankine foi de 9 milhões de euros, no ciclo de absorção foi entre 8 e 8,7 milhões e na produção de vapor foi de 4,4 milhões. Os períodos de retorno foram de 3 a 4 anos para a absorção e 7 para a produção de vapor, finalizando-se com um VAL de mais de 16 milhões de euros para a absorção e 2,4 milhões para a produção de vapor, considerando um horizonte de projeto de 15 anos com uma TIR de 10%. O ciclo Rankine não obteve lucros ao fim dos 15 anos para este projeto em particular.

Palavras-chave: excesso de calor; indústria petroquímica; polietileno de baixa densidade; simulação; ciclo Rankine; ciclo Kalina; sistema de refrigeração por absorção; permuta de calor.

Abstract

In 2010, the European Union wasted 43% of produced energy under the form of heat, in power and industry sectors. Leveraged by the retrieval of the economical crisis and sustainable growth, recovery of waste heat has been established as an important goal to the improvement on energy efficiency.

In this work, it was studied the alternatives to recovery of excess heat from a low density polyethylene unit. There is a total of 9.3 MW (31.7 million BTU/h) of recoverable waste energy from an ethylene recycling stream, at 280 bar (4 060 psi), cooled from 310°C (590°F) to 130°C (266°F) through an air cooler.

Two power cycles (Rankine and Kalina), a cooling cycle (LiBr/water absorption refrigeration system) and heat exchange to produce steam have all been analysed as alternatives to the air cooler, via simulations on Aspen HYSYS®.

The performance of 22 potential Rankine fluids was evaluated, being concluded that the hydrocarbons could be suitable Rankine fluids, with pentane having a performance of 18.3%, working in a range of 1.4 to 33 bar (20 to 479 psi). Kalina cycle had a performance of 19.9%, with 90% ammonia, working from 13 to 113 bar (188.5 to 1 639 psi). The need for low pressure steam can be completely satisfied by heat exchanging with ethylene at 310°C (590°F), while 99.7% of hot water can be produced by heat exchanging with ethylene at 130°C (266°F).

The production of 4.5 MW (15.5 million BTU/h) of chilled water by an absorption refrigeration system can satisfy all the process needs, using up to three chillers. For an initial temperature of 310°C (590°F), the needs are fulfilled using 32.3 t/h (71,200 lb/h) of ethylene to an 8 bar (114 psi) steam powered double effect system, 46.4 t/h (102,300 lb/h) to a 1 bar (14.5 psi) steam powered single effect system and 41.7 t/h (91,900 lb/h) to a hot water (90°C, 194°F) powered single effect system.

Total investment costs were estimated on 9 million € for a Rankine cycle, up to 8.7 million € for an absorption refrigeration cycle and 4.4 millions for low pressure steam production heat exchange. The absorption cycle returns its investment in 3 to 4 years and the steam production heat exchange takes 7 years to profit, resulting in a net worth over than 16 million € for the absorption cycle and 2.4 million € for low steam production after 15 years, with an Internal Rate of Return of 10%. The Rankine cycle didn't profit in this particular project.

Keywords: excess heat; low density polyethylene; simulation; Rankine cycle; Kalina cycle; absorption refrigeration system.

Lista de Figuras

Figura 1 – Consumo energético no mundo, em Mtep, por tipo de fonte primária, desde 1991 até 2016. É evidente a utilização maioritária de matéria-prima fóssil: Carvão, a cinzento; Gás Natural, a vermelho; Petróleo, a verde.....	1
Figura 2 – Mapa da UE28 com representação dos níveis de excesso de calor na indústria por setor de atividade, em 2010	6
Figura 3 – Percentagem de emissões de gases de estufa em equivalentes de CO ₂ . À esquerda, por tipo de gás; à direita por setor emissor. Dados de 2010.....	13
Figura 4 – Emissões globais de CO ₂ (milhões de toneladas) proveniente de combustíveis fósseis, de 1900 a 2011	13
Figura 5 – Ciclo Rankine simplificado.....	24
Figura 6 – Diagrama Temperatura vs Entropia de um fluido húmido. O sobreaquecimento (3-3') evita a condensação no interior da turbina durante a expansão isentrópica (3-4). A área abaixo da curva 2-3' representa a energia transferida para o fluido; a área abaixo da curva 1-4 representa a energia rejeitada no condensador.....	25
Figura 7 – Diagrama T-S demonstrando as curvas dos tipos de fluido: seco, húmido e isentrópico.....	26
Figura 8 – Diagramas T-ΔH demonstrando a combinação térmica entre fonte de calor (-) e fluido (x) num ORC e num SRC. À esquerda, R-152a é aquecido a 20 bar, de 31,16 a 100 °C; à direita, R-143a está em estado supercrítico a 40 bar, de 33,93 °C a 100 °C.....	26
Figura 9 – Esquema ciclo Kalina	28
Figura 10 – Esquema da absorção de efeito simples com mistura contendo absorvente não volátil.....	33
Figura 11 – Ciclo de absorção de duplo efeito, funcionando a H ₂ O/LiBr. O calor libertado da condensação do vapor refrigerante é usado como fonte para o segundo gerador (<i>generator II</i>). O ciclo opera em três estágios de pressão.....	33
Figura 12 – Recomendações de Eric Carlson para a seleção do modelo de propriedades.	37
Figura 13 – Recomendações de J. D. Seader para a seleção do modelo de propriedades.....	38
Figura 14 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) de maximização de produção de vapor de alta pressão. No permutador, ΔT _{min} = 20°C.....	43
Figura 15 – Gráfico temperatura vs calor trocado no interior do permutador, entre etileno e água. O ΔT _{min} = 20°C ocorre na região laranja. A curvatura das linhas do gráfico na zona de calor sensível devem-se à variação dos C _p com a temperatura. O excesso de água é necessário para que se troque 4637 kW de calor entre as correntes de etileno e de água.....	44

Figura 16 – PFD de maximização de produção de vapor de baixa pressão. No permutador, $\Delta T_{\min} = 20^{\circ}\text{C}$	44
Figura 17 – Produção de água quente a partir da troca de calor com etileno.	46
Figura 18 – Configuração no Aspen HYSYS® do ORC utilizado para fluidos secos e isentrópicos.	52
Figura 19 – Configuração no Aspen HYSYS® do ORC utilizado para fluidos húmidos.....	52
Figura 20 – Gráfico caudal vs potência de produção dos diversos fluidos testados.	53
Figura 21 – Configuração de um ORC simples em Aspen HYSYS®.	55
Figura 22 – Configuração do ORC com permutador de calor. O permutador tem um $\Delta T_{\min} = 15^{\circ}\text{C}$. Para o condensador e evaporador aceitam-se $\Delta T_{\min} \geq 10$ e 20 , respetivamente.	56
Figura 23 – Representação simplificada do ciclo Kalina no Aspen HYSYS®.	59
Figura 24 – Configuração de ciclo Kalina com recuperadores de alta e baixa temperaturas.....	60
Figura 25 – PFD de produção de vapor a 7,84 bar (corrente 5) para alimentar o gerador do <i>chiller</i> . No permutador, $\Delta T_{\min} = 20^{\circ}\text{C}$	64
Figura 26 – Gráfico temperatura vs calor trocado no interior do permutador, entre etileno e água. O $\Delta T_{\min} = 20^{\circ}\text{C}$ ocorre nos 1 554 kW. Um excesso de água é necessário para que se troque 4 637 kW de calor entre as correntes de etileno e de água.	66
Figura 27 – PFD de produção de vapor a 1 bar (corrente 4), a partir de etileno a 310°C , para alimentar o gerador do <i>chiller</i>	68
Figura 28 – PFD de produção de vapor a 1 bar (corrente 5), a partir de etileno a 130°C , para alimentar o gerador do <i>chiller</i>	69
Figura 29 – PFD de produção de água quente (corrente 4), a partir de etileno a 310°C , para alimentar o gerador do <i>chiller</i>	71
Figura 30 – Gráfico de potência de calor necessária em função do frio que se tenciona produzir, referente aos dados da Tabela 39. A vermelho está o ponto correspondente à produção igual à de um grupo de frio.....	72

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Instalações, emissões de CO ₂ , energia utilizada e rejeitada por setor de atividade, no ano 2010.....	5
Tabela 2 – Classificação da temperatura das fontes de calor residual e respectivas oportunidades de recuperação.....	7
Tabela 3 – Evolução dos indicadores da estratégia Europa 2020, desde 2012 até 2016.	9
Tabela 4 – Gases de efeito de estufa.....	12
Tabela 5 – Taxonomia das barreiras à eficiência energética	19
Tabela 6 – Tecnologias de recuperação de calor e conversão em eletricidade	23
Tabela 7 – Tecnologias de refrigeração por absorção de vapor disponíveis comercialmente...	31
Tabela 8 – Técnicas de inibição de cristalização nos sistemas de absorção de LiBr/H ₂ O.....	32
Tabela 9 – Condições iniciais impostas.....	42
Tabela 10 – Correntes do processo da Figura 15.....	43
Tabela 11 – Correntes do processo da Figura 17, para vapor a 3,5 bar.	45
Tabela 12 – Correntes do processo da Figura 17, para vapor a 7 bar.	45
Tabela 13 – Correntes do PFD da Figura 18, utilizando como fonte de calor etileno a 310°C. ...	46
Tabela 14 – Correntes do PFD da Figura 18, utilizando como fonte de calor etileno a 130 °C. .	47
Tabela 15 – Produção dos diferentes tipos de utilidade quente a partir de uma linha da fonte de calor.....	47
Tabela 16 – Variáveis manipuladas e lidas durante os casos de estudo no HYSYS®.	48
Tabela 17 – Escolha de Peng-Robinson como pacote de propriedades para o fluido R-245ca..	50
Tabela 18 – Propriedades dos fluidos selecionados e pacote de propriedades escolhido.	51
Tabela 19 – Conjunto de condições de trabalho energeticamente mais rentáveis para cada fluido testado.....	53
Tabela 20 – Condições de trabalho dos fluidos mais promissores.....	54
Tabela 21 – Correntes do PFD da Figura 23. Legenda: (r) – redundante, mas solicitado pelo simulador.....	56
Tabela 22 – Dados de funcionamento do ciclo Rankine sem e com permutador de calor, a partir dos resultados apresentados na Tabela 20 e na Tabela 21.	57
Tabela 23 – Variáveis manipuladas e lidas durante os casos de estudo no HYSYS®.	57
Tabela 24 – Dados de temperaturas de bolha, de orvalho e entalpia de vaporização para a mistura NH ₃ /H ₂ O, para diferentes pressões e concentrações de amoníaco. No canto inferior direito, os erros médios obtidos para cada pacote de propriedades analisado.....	58

Tabela 25 – Conjunto de condições de trabalho energeticamente mais rentáveis para cada concentração de NH ₃	59
Tabela 26 – Correntes do PFD da Figura 25. Legenda: (r) – redundante, mas solicitado pelo simulador.....	61
Tabela 27 – Condições operatórias para cada modelo do ciclo Kalina, com 90% de NH ₃ no fluido de circulação.	61
Tabela 28 – Frases de perigo e precaução da ficha MSDS do pentano.	62
Tabela 29 – Desempenho para o modelo de duplo efeito (16NK). O vapor a fornecer é saturado à pressão de 7,84 bar.	64
Tabela 30 – Correntes do PFD da Figura 26.	65
Tabela 31 – Alternativas para temperaturas e caudais de funcionamento do sistema da Figura 26.....	66
Tabela 32 – Sistemas de absorção apropriados e suas condições nominais em função da poupança pretendida para os grupos de refrigeração.....	67
Tabela 33 – Desempenho para o modelo de efeito simples (16TJ). O vapor a fornecer é saturado à pressão de 1 bar.	67
Tabela 34 – Correntes do PFD da Figura 28, utilizando como fonte de calor 4 637 kW de etileno entre 310 e 130°C.....	68
Tabela 35 – Sistemas de absorção apropriados e suas condições nominais em função da poupança pretendida para os grupos de refrigeração.....	69
Tabela 36 – Desempenho para o modelo de efeito simples (16LJ-A). A água quente está dimensionada para temperaturas entre 80 e 90 °C.....	70
Tabela 37 – Correntes do PFD da Figura 30, utilizando como fonte de calor 4 637 kW de etileno entre 310 e 130°C.....	71
Tabela 38 – Sistemas de absorção apropriados e suas condições nominais em função da poupança pretendida para os grupos de refrigeração.....	71
Tabela 39 – Calor necessário para alimentar os modelos que trabalham na vizinhança do frio necessário para substituir um grupo, de acordo com os dados da Tabela 36.....	72
Tabela 40 – Resumo dos resultados.	75
Tabela 41 – Condições iniciais.	78
Tabela 42 – Custo dos potenciais equipamentos e sua utilização.....	81
Tabela 43 – Estimativa de capital pelo método dos fatores de Lang, para uma unidade de processamento de fluidos.	82
Tabela 44 – Fluxos de caixa atualizados.	83
Tabela 45 – Fluxos de caixa acumulados.	83

Lista de Acrónimos

%m/m	percentagem mássica
%v/v	percentagem volumétrica
a.C.	antes de Cristo
°C	grau Celsius
ASHRAE	<i>American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers</i>
ASME	<i>American Society of Mechanical Engineers</i>
BEI	Banco Europeu de Investimento
CFC	clorofluorocarbonetos
CHW	água fria (<i>chilled water</i>)
CO₂	dióxido de carbono
COP	coeficiente de desempenho (<i>coefficient of performance</i>)
C_p	calor específico a pressão constante
CP	compostos polares
CW	água de arrefecimento (<i>cooling water</i>)
DMAC	dimetilacetamida
DMEU	dimetiletilenureia
DMW	água desmineralizada (<i>demineralized water</i>)
EJ	exajoule
ENRTL	modelo de atividade <i>Electrolyte-Non-Random-Two-Liquids</i>
<i>et al.</i>	e outros (<i>et alia</i>)
FC	fluorocarbonetos
Gt	gigatoneladas
h	hora
H₂O	água
HC	hidrocarbonetos
HCFC	hidroclorofluorocarbonetos
HFC	hidrofluorocarbonetos
HW	água quente (<i>hot water</i>)
i	taxa de atualização
I&D	investigação e desenvolvimento
<i>i.e.</i>	isto é (<i>id est</i>)
Inorg.	inorgânico

IVA	imposto sobre o valor acrescentado
J	Joule
k€	milhares de euros
kg	quilograma
kJ	quilojoule
kmol	quilomole
kPa	quilopascal
kW	kilowatt
L	litro
LiBr	brometo de lítio
LKP	equação de estado de Lee-Kesler-Plocker
LLE	equilíbrio líquido-líquido (<i>liquid-liquid equilibrium</i>)
m³	metro cúbico
M€	milhões de euros
MHV2	regra de mistura de Huron-Vidal modificado
MSDS	Ficha de Dados de Segurança (<i>Material Safety Data Sheet</i>)
Mt	megatoneladas
Mtep	megatoneladas de equivalente de petróleo
MW	megawatt
NF₃	trifluoramina
NH₃	amoníaco
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NRTL	modelo de atividade <i>Non-Random-Two-Liquids</i>
ORC	ciclo Rankine orgânico (<i>organic Rankine cycle</i>)
P	pressão
P_c	pressão crítica
P_{cond}	pressão de condensação
PCM	materiais de mudança de fase (<i>phase change materials</i>)
PEBD	polietileno de baixa densidade
P_{ev}	pressão de evaporação
PFC	perfluorocarbonetos
PFD	diagrama de fluxo de processo (<i>process flow diagram</i>)
pH	simétrico do logaritmo da concentração de iões H ⁺
PIB	produto interno bruto

PJ	petajoule
PME	pequenas e médias empresas
PR	equação de estado de Peng-Robinson
PSRK	<i>Predictive</i> Soave-Redlich-Kwong
PTN	pressão e temperatura normais (P=1 atm; T= 0°C)
Q	calor trocado
RTE	redes transeuropeias
s	segundo
S	entropia
SF₆	hexafluoreto de enxofre
SRC	ciclo Rankine supercrítico (<i>supercritical Rankine cycle</i>)
SRK	equação de estado de Soave-Redlich-Kwong
supercrít	estado supercrítico
T	temperatura
t	tonelada
T_B	temperatura de bolha
T_c	temperatura crítica
T_{cond}	temperatura de condensação
TEGDME	tetraetilenoglicol-dimetil-éter
TFE	trifluoretanol
TIC	tecnologias da informação e comunicação
TIR	taxa interna de rentabilidade
T_{máx}	temperatura máxima
T_O	temperatura de orvalho
UE	União Europeia
UNIFAC	modelo de atividade <i>Universal Functional-group Activity Coefficients</i>
UNIQUAC	modelo de atividade <i>Universal Quasi-chemical Activity Coefficients</i>
VAL	valor atual líquido
W	trabalho
WS	regra de mistura de Wong-Sandler
ΔH	entalpia
ΔH_v	entalpia de vaporização
ΔP	perda de carga
ΔT_{mín}	diferença mínima de temperatura

A. Introdução

A.1. Contextualização do tema

O excesso de calor é, presentemente, um tema em estudo crescente pelas oportunidades ainda por explorar.

A recuperação do maior número de fontes de energia, especialmente as de baixo valor económico (resíduos), vai ao encontro do crescimento económico e sustentável, satisfazendo os interesses económicos e ambientais, caminhando também ao encontro da sustentabilidade nas gerações futuras.^[1]

O avanço tecnológico e o conforto que daí advém refletem-se no crescimento populacional, que conduz a mais necessidades e exigências das populações, logo maior procura, necessidade de maior produção e, conseqüentemente, maior consumo energético (Figura 1).

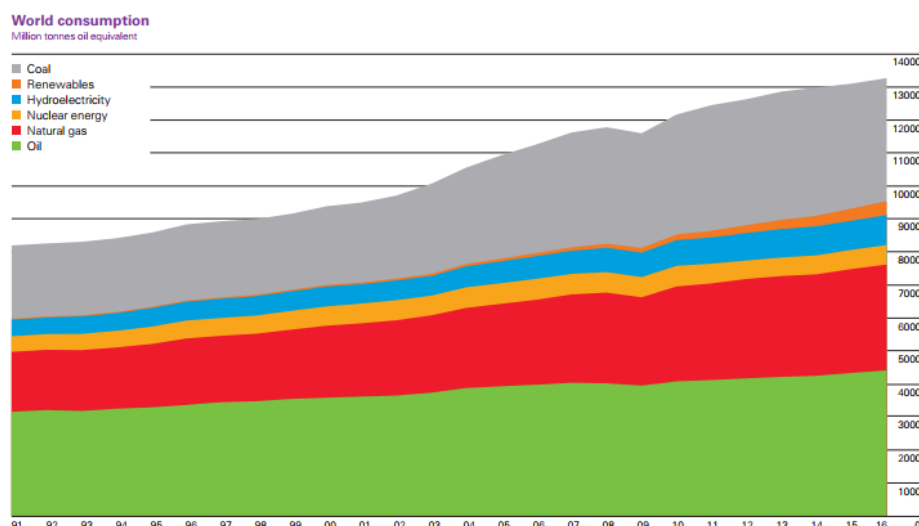


Figura 1 – Consumo energético no mundo, em Mtep, por tipo de fonte primária, desde 1991 até 2016. É evidente a utilização maioritária de matéria-prima fóssil: Carvão, a cinzento; Gás Natural, a vermelho; Petróleo, a verde.^[2]

A esmagadora maioria da tecnologia de produção de energia está desenvolvida para operar a partir de fontes de energia não-renováveis, *i.e.* matéria-prima fóssil, como é visível na Figura 1. A dependência por estas fontes de energia é tão forte que está na origem de tensões políticas e geográficas e oscilações no mercado financeiro. Além destes, as alterações climáticas provocadas pelo desequilíbrio da concentração de CO₂ na atmosfera e a natureza precívvel das fontes fósseis são duas condições às quais não é recomendado virar as costas.

Uma forma de estender o tempo de vida das fontes de energia não-renováveis é reduzir a dependência por elas, regulando também o impacto ambiental: por um lado, deve ser levada a cabo a substituição gradual por fontes de energia renováveis; por outro lado, pode ser auxiliada pelo desenvolvimento de tecnologias de eficiência energética e de aproveitamento de calor que, presentemente, é desperdiçado. A segunda é a alternativa abordada neste trabalho.

A.2. Objetivos

O objetivo é estudar um caso particular e apresentar uma ou mais soluções economicamente viáveis de reaproveitamento de calor em excesso formado numa unidade de polietileno de baixa densidade.

A partir de duas correntes de etileno em reciclo, cada uma com as seguintes condições nominais:

- Caudal = 33 t/h
- Temperatura = 310°C
- Pressão = 280 bar

simulou-se, com o auxílio do *software* Aspen HYSYS®, os desempenhos de diferentes ciclos termodinâmicos, nomeadamente os de produção de energia elétrica (ciclo Rankine e ciclo Kalina) e os de produção de frio (refrigeração por absorção em sistemas de LiBr/água). Neles foram revistos o princípio de operação, fluidos de circulação e estado de desenvolvimento, sendo feito, por fim, diversos casos de estudo que apuraram as condições preferenciais de funcionamento no problema em concreto, seguindo-se a escolha dos respetivos equipamentos e a avaliação da viabilidade económica de cada um deles.

A.3. Motivação pessoal

A motivação para este trabalho surgiu por se tratar de uma proposta de indústria na melhoria de um processo, por integração do calor residual desse mesmo processo.

A engenharia de processos é uma área de elevada responsabilidade, dimensão e influência na quantidade, qualidade e segurança na síntese de um produto e seu lançamento e sucesso num mercado competitivo. Tal raio de ação é acompanhado de uma gestão financeira de igualmente elevada proporção, a partir da qual se conclui a viabilidade de toda a cadeia de planeamento, estruturação, produtos a sintetizar, *modus operandi* e aperfeiçoamentos ao sistema.

A tarefa é, por isso, desafiante, convida ao estudo aprofundado, à visão, ao sentido crítico, de oportunidade, de responsabilidade e à gestão de recursos, num horizonte de projeto definido. Por estes motivos, considero o trabalho muito atrativo, benéfico para o meu crescimento, maturação e realização pessoal, e uma porta de entrada profissional neste ramo da indústria.

A.4. Estrutura

CAPÍTULO A. Introdução: o capítulo atual introduziu brevemente o tema, como se insere no contexto atual, a motivação do autor e os objetivos propostos para este trabalho.

CAPÍTULO B. Excesso de calor na indústria: descreve o conceito, aborda os valores atuais e mostra a importância e os motivadores para a evolução da área de estudo, bem casos de aplicação e lacunas a ultrapassar.

CAPÍTULO C. Ciclos termodinâmicos: apresenta os ciclos termodinâmicos que vão ser estudados neste trabalho, explicando o seu funcionamento e os detalhes pertinentes. Este capítulo conta com as noções teóricas necessárias para o desenvolvimento do trabalho.

CAPÍTULO D. Simulação de processos: faz um apanhado geral da importância da simulação nos processos químicos, a qual constitui a base deste trabalho, apresentando um conjunto de recomendações.

CAPÍTULO E. Descrição sucinta do processo: apresenta uma breve descrição do processo em estudo, destacando as variáveis pertinentes para o trabalho e as oportunidades que vão ser focadas na fase seguinte.

CAPÍTULO F. Parte experimental: está o foco do estudo, isto é, simulações, interpretação de resultados e primeiras decisões. As simulações começam por ser mais gerais, aumentando-se a complexidade à medida que se dirige para as soluções, para evitar falhas nas corridas de simulação para os casos de estudo. As melhores possibilidades de aquisição de equipamentos são também aqui apresentadas.

CAPÍTULO G. Análise económica: avalia a viabilidade das diferentes soluções, uma de produção de energia, uma de produção de frio e uma de produção de utilidade quente, de acordo com o modelo económico solicitado.

CAPÍTULO H. Observações e conclusões: relata o conhecimento que se adquiriu ao longo do trabalho, revê a utilidade do tema e destaca os pontos mais importantes do trabalho.

CAPÍTULO I. Referências bibliográficas: apresenta o conjunto de fontes de onde a informação foi retirada, ordenadas desde a primeira à última citada.

B. Excesso de calor na indústria

B.1. Definição, classificação e números

O calor em excesso ou calor residual pode ser definido como um subproduto da atividade industrial, que possa ou não ser reaproveitado internamente através da otimização termodinâmica de um processo.^[1]

A otimização pode ser feita num simples processo de produção ou num sistema largo que conecte as diferentes correntes de energia. O uso eficiente de energia começa exatamente pela redução da quantidade de calor em excesso libertado pelo sistema, pois a recuperação dessa energia para dentro do processo diminui a quantidade de calor perdido.

As características deste calor definem a aplicabilidade e a recuperabilidade do calor. Quantidade e qualidade são dois parâmetros essenciais: quantidade é definida pela energia existente numa corrente; qualidade define a utilidade da corrente e é determinada pela temperatura.^[1]

Durante o ano 2010, na União Europeia (UE28), aproximadamente 26,2 EJ ($2,62 \times 10^{19}$ J) foram fornecidos a 2712 instalações dos setores de energia e indústria, dos quais 11,3 EJ foram rejeitados como excesso de calor, o que corresponde a 57% de eficiência energética global. Estima-se, ainda, que 2 Gt de CO₂ foram emitidas (Tabela 1). Em Portugal, 147 PJ ($1,47 \times 10^{17}$ J) foram rejeitados a partir de 373 PJ de energia primária e foram emitidas 28 Mt de CO₂. Na Figura 2, estão representados os níveis de calor em excesso por setor de atividade, no mapa da UE28, para o mesmo ano.^[3]

Tabela 1 – Instalações, emissões de CO₂, energia utilizada e rejeitada por setor de atividade, no ano 2010.^[3]

Setor de atividade principal	Instalações	Emissões de CO ₂ (Mt)	Energia primária (PJ)	Excesso de calor (PJ)
Alimentos e bebidas	59	9	145	14
Ferro e aço	144	166	2 101	525
Geração de energia	1 490	1 306	16 506	8 373
Metais não ferrosos	35	13	204	51
Minerais não metálicos	454	173	2 398	600
Papel e pasta	172	79	908	227
Química e petroquímica	242	123	1 868	467
Refinarias e abastecimento de combustível	116	155	2 118	1 059
Total UE28	2 712	2 024	26 248	11 316

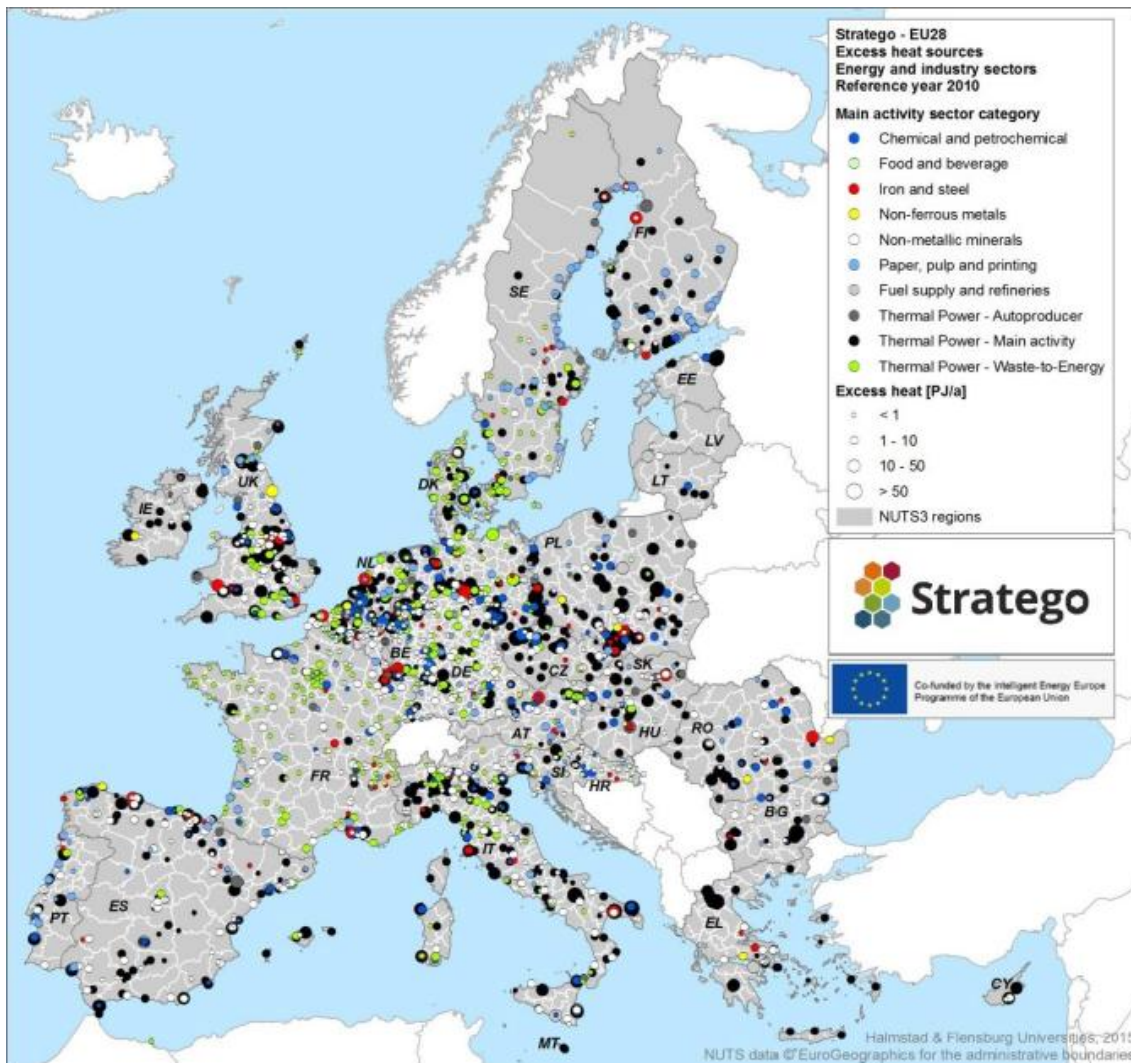


Figura 2 – Mapa da UE28 com representação dos níveis de excesso de calor na indústria por setor de atividade, em 2010. ^[3]

Na Tabela 2, estão reunidos os diferentes níveis de calor, suas origens e tecnologias aplicáveis.

Tabela 2 – Classificação da temperatura das fontes de calor residual e respectivas oportunidades de recuperação.^[4]

Nível	Exemplos de fontes	Vantagens	Desvantagens e barreiras	Tecnologias típicas de recuperação
Alto (> 650°C)	Fornos de fundição; Unidades de hidrogénio; Fornos de coque.	Energia de qualidade elevada, disponível para uma diversidade de usos com diferentes exigências de temperatura; Geração elétrica de alta eficiência; Alta transferência de calor por unidade de área.	Stress térmico nos materiais dos permutadores; Aumento da atividade química e corrosão.	Pré-aquecimento do ar comburente ou da carga dos fornos; Geração de vapor para aquecimento ou para trabalho; Transferência para processos de média/baixa temperatura.
Médio (230-650°C)	Gases de exaustão; Fornos de secagem e cozedura; Fornos de cimento.	Mais compatível com permutadores; Prático para geração elétrica.		Pré-aquecimento do ar comburente, da carga dos fornos e de água para evapodores; Ciclos termodinâmicos; Transferência para processos de baixas temperaturas.
Baixo (< 230°C)	Condensados de vapor; Água de arrefecimento usada em portas de fornos, compressores, motores e ar condicionado; Fornos de secagem e cozedura.	Quantidade elevada deste nível de calor em inúmeras correntes de processo.	Pouca aplicabilidade; Geração elétrica de baixa eficiência; Gases de combustão a baixas temperaturas são impraticáveis, devido à condensação acídica e corrosão dos permutadores.	Aquecimento de edifícios e de água doméstica; Bomba de calor para aumentar a temperatura, para outro uso; Ciclos termodinâmicos.

B.2. Motivadores recentes para o desenvolvimento

B.2.1. Motivador socioeconómico: A Grande Recessão

Na primeira década do novo milénio, o mundo atravessou a maior recessão económica desde o final da Segunda Guerra Mundial.[5] Após sair da crise, e como forma de alavancar a economia, em 2010, a Comissão Europeia adotou a estratégia “Europa 2020”, um conjunto de medidas de crescimento inteligente (aposta na educação, pesquisa e inovação), sustentável (aproximação a uma economia reduzida em carbono) e inclusivo (com ênfase na criação de emprego e na redução da pobreza), que teve como objetivos: [6]

- 75% da população de idade compreendida entre 20 e 64 anos estar empregada;
- 3% do PIB da UE ser investido em I&D;
- Os objetivos em matéria de clima/energia «20/20/20» serem cumpridos, i.e., em relação a 1990, reduzir 20% de emissões de gases de estufa, aumentar 20% de energias renováveis e reduzir em 20% o consumo energético;
- A taxa de abandono escolar precoce ser inferior a 10% e pelo menos 40% da geração mais jovem (30 a 34 anos de idade) dispor de um diploma de ensino superior;
- 20 milhões de pessoas deixarem de estar sujeitas ao risco de pobreza e exclusão social.

Na Tabela 3, apresenta-se a evolução dos indicadores respeitantes a estes objetivos, bem como as metas a atingir.

De acordo com o programa, um crescimento sustentável apoia-se numa economia sustentável, competitiva e eficiente. A competitividade centra-se na exportação de matéria-prima e produto acabado produzidos a partir de tecnologia tão ecológica quanto possível, assegurando-se a eficiência. A resolução dos objetivos energéticos poderá resultar numa poupança de 60 mil milhões de euros em importações de petróleo e gás ao longo da década e no aumento do PIB entre 0,6% e 0,8%. O cumprimento dos 20% de energias renováveis e do aumento de 20% de eficiência energética pode criar mais de um milhão de novos postos de trabalho. Em matéria de clima, as tecnologias de captura e armazenamento de CO₂ e o cumprimento das metas de energia trarão uma redução significativa nas emissões, permitindo orientar essas poupanças para o crescimento.[6]

Tabela 3 – Evolução dos indicadores da estratégia Europa 2020, desde 2012 até 2016.^[7]

Indicadores	Unidades	Período de referência						Meta
		2008	2012	2013	2014	2015	2016	
Empregar 75% da população com idades entre 20 e 64								
Taxa de emprego	% população na faixa etária 20-64	70,3	68,4	68,4	69,2	70,1	71,1	75
Investir, em I&D, 3% do PIB da EU								
Despesa interna bruta em I&D	% do PIB	1,84	2,01	2,03	2,04	2,03 ^(p)	-	3
Reduzir 20% as emissões de gases de efeito de estufa, comparado a 1990								
Aumentar 20% o uso de energia renovável no consumo final								
Aumentar 20% a eficiência energética								
Emissões de gases de efeito de estufa	Índ. 1990 = 100	90,31	81,83	80,26	77,06	-	-	80
Energia renovável no consumo final	%	11	14,4	15,2	16,1	16,7	-	20
Consumo de energia primária	Mtep Índ. 2005 = 100	1692,4	1585,4	1569,9	1508,3	1529,6	-	1483
Consumo final de energia	Mtep Índ. 2005 = 100	1179,7	1106,2	1105,5	1059,6	1082,2	-	1086
		99	92,8	92,8	88,9	90,8	-	91,1
Reduzir a taxa de abandono escolar precoce a valores abaixo dos 10%								
Aumentar para 40% a população com um diploma de ensino superior, com idades entre 30 e 34								
Abandono escolar precoce	% da população da faixa etária 18-24	14,7	12,7	11,9	11,2 ^(q)	11	10,7	10
Obtenção de grau superior	% da população da faixa etária 30-34	31,1	36	37,1	37,9 ^(q)	38,7	39,1	40
Redução do risco de pobreza e exclusão social em 20 milhões de pessoas, na UE-27								
Pessoas em risco de pobreza e exclusão social ⁽ⁱ⁾	Diferença cumulativa para 2008, em milhões	0	6,3	5,5	4,7	1,7	-	-20
Em famílias com baixa empregabilidade	Milhões	34,6	39,2	40,5	41,5	39,2	-	-
	% população	9,2	10,5	10,9	11,2	10,6	-	-
Com rendimento líquido abaixo do limiar da pobreza	Milhões	80,9	83,1	82,5	85,1	85,8	-	-
	% população	16,5	16,8	16,7	17,2	17,3	-	-
Gravemente privadas de bens materiais	Milhões	41,5	48,8	47,4	43,9	39,7	38,4 ^(ep)	-
	% população	8,5	9,8	9,6	8,9	8	7,7 ^(ep)	-

(e) estimativa

(i) representadas em, pelo menos, um dos subindicadores

(p) provisório

(q) quebra de série temporal

Pela Tabela 3, observam-se mudanças negativas no que diz respeito à taxa de emprego e aos índices de pobreza nos anos imediatamente subsequentes à crise económica. Alguns dos indicadores, como a emissão dos gases de estufa, eficiência energética e nível de educação

estarão, muito provavelmente, dentro dos objetivos estipulados; já as metas para o nível de pobreza ficarão, provavelmente, muito aquém do planeado.

Para atingir a meta de eficiência energética, a UE lançou a “Iniciativa Emblemática: Uma Europa eficiente em termos de recursos”, que procurou utilizar de forma eficiente os recursos, dissociar o crescimento económico dos mesmos, reduzir as emissões de CO₂, aumentar a competitividade e a segurança energética. Citando a Comissão Europeia: ^[6]

“A nível da UE, a Comissão comprometeu-se a trabalhar no sentido de:

- *Mobilizar os instrumentos financeiros da UE (por exemplo, o fundo de desenvolvimento rural, os fundos estruturais, o Programa-Quadro de I&D, as RTE e o BEI) como elementos de uma estratégia de financiamento coerente, que associa o financiamento da UE com o financiamento nacional público e privado;*
- *Reforçar um quadro para a utilização dos instrumentos baseados no mercado (por exemplo comércio de licenças de emissão, reforma da tributação da energia, enquadramento em matéria de auxílios estatais, promoção de um maior recurso aos contratos públicos ecológicos);*
- *Apresentar propostas para modernizar e reduzir as emissões de carbono do setor dos transportes, contribuindo assim para o aumento da competitividade. Tal objetivo pode ser prosseguido através de uma combinação de medidas relativas às infraestruturas, por exemplo, a rápida implantação das infraestruturas da rede de abastecimento de veículos elétricos, a gestão inteligente do tráfego e a melhoria dos sistemas logísticos, com vista à redução das emissões de CO₂ dos transportes rodoviários e dos setores da aviação e dos transportes marítimos, incluindo o lançamento de uma importante iniciativa europeia relativa ao automóvel «verde», que ajudará a promover novas tecnologias neste domínio, incluindo os automóveis elétricos e híbridos, apoiando a investigação, a criação de normas comuns e o desenvolvimento das infraestruturas necessárias;*
- *Acelerar a execução dos projetos estratégicos com elevado valor acrescentado europeu para eliminar os principais estrangulamentos, em especial nos troços transfronteiras e nós intermodais (cidades, portos e plataformas logísticas);*
- *Concluir o mercado interno da energia e aplicar o Plano Estratégico para as Tecnologias Energéticas (Plano SET), promovendo as fontes de energia renováveis no mercado único;*

- *Apresentar uma iniciativa de modernização das redes europeias, incluindo as redes transeuropeias de energia, com vista a criar uma super rede europeia, redes inteligentes e interligações, em especial no que se refere às fontes de energia renováveis (com apoio dos fundos estruturais e do BEI). Tal inclui a promoção de projetos de infraestruturas de importância estratégica para a UE nas regiões do Báltico e dos Balcãs e nas regiões mediterrânica e euro-asiática;*
- *Adotar e executar um Plano de Ação revisto sobre a Eficiência Energética e lançar um importante programa relativo à eficiência na utilização dos recursos (em apoio das PME e das famílias) com recurso aos fundos estruturais e a outros fundos, para mobilizar novos financiamentos através de modelos existentes que já demonstraram a sua eficácia no domínio dos investimentos inovadores; este plano deverá promover a alteração dos padrões do consumo e da produção;*
- *Definir uma visão das mudanças estruturais e tecnológicas necessárias para assegurar a transição para uma economia hipocarbónica, eficiente na utilização dos recursos e com capacidade de adaptação às alterações climáticas até 2050, que permitirá à UE alcançar os seus objetivos em matéria de redução de emissões e de biodiversidade; isto inclui a capacidade de prevenção e de resposta às catástrofes e aproveitará contribuições das políticas de coesão, agrícola, de desenvolvimento rural e marítima na sua resposta às alterações climáticas, em especial através de medidas de adaptação baseadas numa utilização mais eficiente dos recursos, o que contribuirá igualmente para melhorar a segurança alimentar global.*

A nível nacional, os Estados-Membros devem:^[6]

- *Abandonar gradualmente as subvenções prejudiciais de um ponto de vista ecológico, limitando as exceções às pessoas com necessidades sociais;*
- *Utilizar instrumentos baseados no mercado, tais como incentivos fiscais e contratos públicos, para adaptar os métodos de produção e de consumo;*
- *Desenvolver infraestruturas de transportes e energia inteligentes, modernizadas e totalmente interligadas e utilizar plenamente as TIC;*
- *Assegurar uma realização coordenada dos projetos de infraestrutura, no âmbito da rede central da UE, dando uma contribuição essencial para a eficácia do sistema global de transportes da UE;*

- *Centrar-se na dimensão urbana dos transportes, responsável por uma parte significativa do congestionamento e das emissões;*
- *Utilizar a regulamentação, normas de desempenho ambiental dos edifícios e instrumentos baseados no mercado, tais como a tributação, as subvenções e os contratos públicos, para reduzir o consumo de energia e de recursos, e utilizar os fundos estruturais para investir na eficiência energética dos edifícios públicos e na melhoria de eficiência da reciclagem;*
- *Incentivar a utilização de instrumentos de poupança de energia que possam aumentar a eficiência nos setores com uma utilização intensiva de energia, tais como os baseados nas TIC.”*

B.2.2. Motivador ambiental: O efeito de estufa

O efeito de estufa é o fenómeno pelo qual a radiação infravermelha emitida pela Terra é retida na atmosfera por gases de estufa, que fixam essa energia, retardando ou impedindo a sua saída para o Espaço. [8] Na Tabela 4 estão listados os gases de efeito de estufa.

Tabela 4 – Gases de efeito de estufa.^[8]

Gás de estufa	Ocorrência	Tempo de vida na atmosfera	Potencial de aquecimento global*
Dióxido de carbono	Emitido principalmente pela queima de combustíveis fósseis, resíduos sólidos e biomassa. Desflorestação e degradação do solo contribuem para as emissões enquanto a reflorestação contribui para a remoção.	Circula pelo sistema água-ar-terra	1 (referência)
Metano	Emitido durante a produção e transporte de petróleo, gás natural e carvão. Resulta ainda das atividades pecuárias e agrícolas e da decomposição anaeróbia de resíduos orgânicos em aterros sanitários.	12,4 anos	28-36
Óxido nitroso	Emitido durante as atividades agrícola e industrial e durante a queima de combustíveis fósseis e resíduos sólidos.	121 anos	265-298
Gases fluorados	Grupo de gases com flúor, sendo exemplos os hidrofluorcarbonetos, perfluorcarbonetos, trifluoreto de azoto, hexafluoreto de enxofre, entre outros. São emitidos a partir de diversas atividades industriais, comerciais e domésticas, não ocorrendo naturalmente. São utilizados como substitutos dos banidos CFC, devastadores da camada de ozono.	Algumas semanas a milhares de anos	HFC: 12-4800 PFC: 7390-12200 NF ₃ : 17200 SF ₆ : 22800

*capacidade de um gás de reter calor na atmosfera durante 100 anos

O efeito de estufa é um fenómeno natural e indispensável para a manutenção da temperatura terrestre em valores adequados para a vida. No entanto, há sinais de emissões desregradadas desses gases pela mão humana.

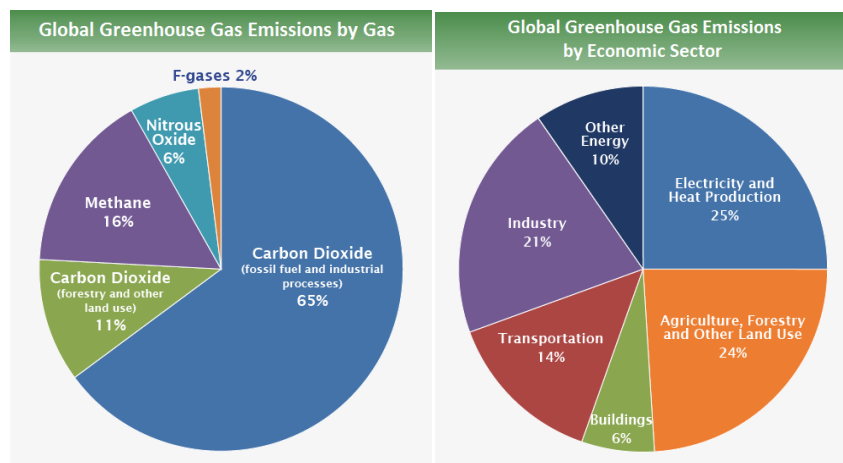


Figura 3 – Percentagem de emissões de gases de estufa em equivalentes de CO₂. À esquerda, por tipo de gás; à direita por setor emissor. Dados de 2010.^[8]

Os gráficos da Figura 3 mostram que 65% dos gases de estufa são emissões de CO₂ da responsabilidade humana (à esquerda), das quais 21% são de origem industrial (à direita), o que permite sustentar que este setor tem a sua fatia de responsabilidade de fazer a diferença.

Por sua vez, de acordo com a Figura 4, o aumento das emissões de CO₂ no século XX é evidente e muito significativo. Só desde 1970 até 2011, houve um aumento de emissões de, sensivelmente, 4000 para 9000 milhões de toneladas (cerca de 125%), e a tendência aparenta manter-se.

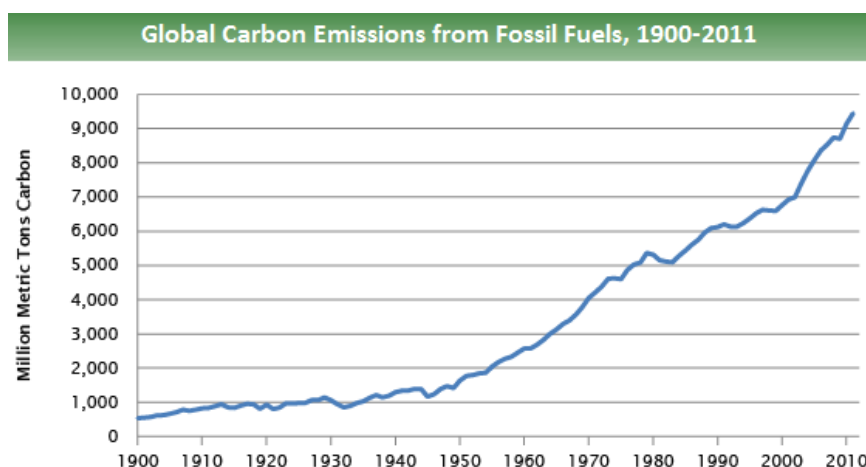


Figura 4 – Emissões globais de CO₂ (milhões de toneladas) proveniente de combustíveis fósseis, de 1900 a 2011.^[8]

Os indicadores destas alterações têm-se feito manifestar, nas últimas décadas, em:^[8]

- Clima – vagas de temperatura extrema, alterações dos padrões de precipitação, estações, cheias, secas, tempestades;
- Oceanos – temperatura à superfície, nível, acidez;
- Neve e gelo – alterações nos polos e glaciares, padrões de precipitação, profundidade das camadas de gelo;
- Saúde – mortes e hospitalizações por desidratação;
- Ecossistemas – temperatura, pH e caudal dos aquíferos, destruição de habitats, distribuição das espécies, incêndios, épocas do desfolhar e do desflorar, períodos de colheita, distâncias migratórias das aves.

As alterações climáticas têm ainda impacto sobre:^[8]

- Agricultura – uso de mais produtos devido a ervas, pestes e fungos;
- Energia – maior necessidade de energia para ajustar os ambientes a temperaturas agradáveis, menor eficiência nos processos que usam ar ou água como arrefecedores de correntes;
- Zonas florestais – distribuição de espécies, enfraquecimento dos troncos contra o ataque de insetos, como os besouros;
- Saúde – incidência de parasitas, incidência de doenças (Lyme, vírus do Nilo, dengue), alergias, qualidade do ar por aumento da concentração de ozono, doenças pulmonares, ocorrência de eventos extremos com consequências na disponibilidade de comida, de água potável, de acessos a cuidados médicos e no agravamento de doenças mentais;
- Sociedade – migrações, desalojamentos, importação de bens, grau de sucesso das épocas de turismo, seguros mais dispendiosos em zonas de risco, vulnerabilidade das regiões mais pobres do globo;
- Transporte – destruição de viadutos, enfraquecimento de estradas de gelo, alterações de planos de voo e de rotas marítimas.

B.3. Destinos do calor em excesso

B.3.1. Transferência do calor

Os meios de transferência fazem parte da cadeia de recuperação do calor, tanto para uso interno como externo. Genericamente, são aqui apresentados os permutadores de calor, coletores de radiação e bombas de calor.

Os permutadores de calor são usados para trocar calor entre duas correntes, no estado gasoso ou líquido, e têm o objetivo de reduzir a perigosidade de uma corrente, cumprir especificações do processo ou ainda alterar o estado físico do meio. São o meio mais básico de transferência de calor e estão disponíveis comercialmente sob uma série de configurações, adaptadas a diferentes condições (tubos concêntricos, casco e tubos, condensadores, placas, etc...)^[1]

Em aplicações solares, a radiação é absorvida sob a forma de calor e transferida para um meio de circulação, como água, ar ou óleo. A nível industrial, tubos de cobre com enchimento de água mostram-se mais eficazes na recuperação desse calor.^[1]

As bombas de calor são ciclos de transferência do calor de baixo nível para meios de maiores temperaturas. Esta tecnologia permite recuperar calor de baixas temperaturas e aumentar a sua qualidade, tornando-o útil. O coeficiente de performance (COP), *i.e.* o quociente entre energia que sai e que entra no sistema tem valores comumente situados entre 2 e 3. Existe uma variedade de tecnologias disponível e novos desenvolvimentos estão a surgir com o intuito de aumentar a eficiência.^[1]

B.3.2. Armazenamento do calor

Caudais intermitentes de calor em excesso podem sabotar a utilização do mesmo. As tecnologias de armazenamento podem guardar energia para mais tarde ser utilizada, ou para transporte para o exterior. Existem três mecanismos de armazenamento: calor sensível, calor latente e calor químico.

No armazenamento de calor sensível, a temperatura do material de armazenamento aumenta. Um sistema comum é o armazenamento num tanque com água, mas outros materiais como óleos e sais inorgânicos fundidos também podem ser usados. Sólidos como betão, tijolos e ligas de ferro também são materiais de armazenamento de calor sensível. Esta é a tecnologia mais barata mas também com a menor capacidade calorífica.^[1,9]

Os materiais de mudança de fase (PCM) armazenam e libertam calor latente durante a mudança de estado desses mesmos materiais, mantendo-se a uma temperatura mais ou

menos constante. Os PCM usados comercialmente são sais inorgânicos e parafinas. A desvantagem desta tecnologia é a baixa condutividade térmica.^[1, 9]

Certos químicos podem absorver ou libertar grandes quantidades de energia térmica através da formação ou quebra de ligações moleculares por intermédio de reações endotérmicas ou exotérmicas. Três critérios têm que ser considerados no *design* destes sistemas: excelente reversibilidade química, mudança entálpica elevada e condições de reação simples. Alguns destes materiais são carbonato de ferro, hidretos metálicos, amoníaco, hidróxidos, etc... Esta tecnologia não está ainda muito desenvolvida e tem aplicação limitada devido à necessidade de reatores complicados para reações específicas, fraca durabilidade a longo-prazo e estabilidade química.^[1, 9]

B.3.3. Utilização direta do calor

O calor pode ser utilizado diretamente sem necessidade de conversão para outra forma de energia.

B.3.3.1. Aquecimento e arrefecimento urbanos

O aquecimento urbano é uma das modalidades de utilização direta do calor em excesso, podendo alimentar edifícios ou indústrias através de uma rede de aquecimento coletivo. A energia térmica pode surgir da combustão de diferentes combustíveis em caldeiras e o calor é transportado em tubagens com vapor ou água quente, utilizando-se normalmente a última, pois o uso de vapor resulta em maiores perdas. Após a distribuição, a água retorna para ser reaquecida. Temperaturas abaixo dos 50°C, por exemplo, devem ser aprimoradas em bombas de calor para terem melhor utilidade.^[1]

O calor em excesso pode ser utilizado em processos de arrefecimento através de tecnologias de absorção. O consumo elétrico destas tecnologias é cerca de 2% do frio produzido, uma vez que o que é o calor que movimenta o ciclo. Tipicamente, os fluidos de circulação destes ciclos são os pares de misturas LiBr/H₂O ou NH₃/H₂O. Tal como na distribuição de água quente, a água refrigerada pode ser distribuída pelas urbanizações ou indústrias e retornar para ser arrefecida no ciclo.^[1]

B.3.3.2. Simbiose industrial

As colaborações entre indústrias na troca de calor podem resultar em vantagens competitivas para as partes envolvidas. Um exemplo desta simbiose é o parque eco-industrial de Kalundborg, na Dinamarca, onde 7 empresas colaboram trocando recursos e energia.^[10]

Estudos apontam na direção da simbiose industrial como fator que pode marcar a diferença. Martin e Eklund^[11] concluíram que o excesso de calor proveniente de uma fábrica de etanol pode ser usado na produção de biogás e biodiesel, uma vez que estes necessitam de baixo calor. Ellersdorfer e Weiss^[12] concluíram que o excesso de calor proveniente de uma fábrica de cimento pode ser usado na produção de biogás que, por sua vez, substitui os combustíveis fósseis na cimenteira. Outra aplicação do excesso de calor é a secagem da biomassa, já que a humidade influencia a eficiência da caldeira, não sendo necessário, deste modo, recorrer a pré-tratamentos de secagem de alto consumo energético.

B.3.4. Conversão do calor

As tecnologias de conversão transformam energia térmica em elétrica.

B.3.4.1. Ciclos Rankine e Kalina

No ciclo Rankine, um fluido é bombeado no estado líquido, evapora quando recebe calor e é expandido numa turbina, produzindo energia. Depois o fluido é condensado, antes de regressar à bomba. Vários fluidos são possíveis de utilizar neste ciclo, tendo os fluidos orgânicos recebido cada vez mais atenção pela sua aplicabilidade a fontes de calor de baixo nível, sendo preferíveis à água nestas condições.^[1]

O ciclo Kalina usa como meio de circulação a mistura $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, sendo a proporção entre os componentes variável consoante o ponto de ebulição desejado, *i.e.* compatível com a fonte de calor. O fluido do ciclo Rankine também é escolhido mediante este critério, entre outros.^[1]

B.3.4.2. Gerador termoelétrico

Na conversão termoelétrica, a eletricidade é gerada a partir do efeito Seebeck, que ocorre quando, devido a um gradiente de temperatura no material condutor ou semiconductor, é gerada uma diferença de potencial. A voltagem por unidade de diferença de temperatura é designada por coeficiente de Seebeck. Dois semicondutores com diferentes coeficientes de Seebeck formam um termopar. Estes termopares podem ser conectados eletricamente em

série e termicamente em paralelo para formar um módulo. Quanto mais termopares, maior a voltagem gerada.^[1]

O gerador termoelétrico é um sistema constituído por um ou mais módulos e um sistema de refrigeração. O material tem uma temperatura específica para a qual a eficiência de conversão é máxima.^[1]

Comercialmente, esta tecnologia existe em pequena escala, havendo materiais aplicáveis a baixas, médias ou altas temperaturas. Até 250°C, baseiam-se em telureto de bismuto; até 600°C, telureto de chumbo; e até 1000°C, ligas de silício-germânio. Nanomateriais têm sido investigados para o futuro da tecnologia.^[1]

B.3.4.3. Painéis termofotovoltaicos

A tecnologia de painéis termofotovoltaicos produz eletricidade a partir da radiação infravermelha de uma fonte de alta temperatura. A célula fotovoltaica, usada para radiação solar, é constituída por um material semicondutor onde os eletrões da banda de valência são excitados por fotões, movendo-se para a banda condutora. Esse intervalo entre as camadas é mais curto nas células termofotovoltaicas, possibilita o uso de radiação de baixa energia (infravermelha), aumentando a eficiência em relação às células originais. Os materiais comuns são arsenieto de gálio e índio, antimoneto de gálio e silício.^[1]

B.3.4.4. Motor Stirling

O motor Stirling é um sistema onde uma combustão aquece o gás no interior do sistema, que expande e comprime devido à alternância entre aquecimento e arrefecimento, provocando o movimento do pistão. Atualmente, os motores Stirling são uma tecnologia madura nas centrais de cogeração, porém está subdesenvolvida na recuperação de calor, uma vez que a diferença de temperaturas é crítica na eficiência destes sistemas.^[1]

B.3.4.5. Motor de PCM

O motor de materiais de mudança de fase tira partido da expansão dum mistura de parafinas durante a sua fusão, para produzir eletricidade. A fonte de calor aquece a parafina numa célula, a elevada pressão, e esta funde e expande, produzindo energia mecânica que é convertida a eletricidade num gerador. A parafina é, posteriormente, arrefecida em água e regressa ao estado sólido.^[1]

B.4. Exemplos de sucesso no uso do calor em excesso

B.4.1. ArcelorMittal USA, Inc.

Uma caldeira de alta eficiência foi instalada numa fábrica de aço em Indiana, EUA, para queimar os gases gerados durante as operações de fabrico de ferro para produzir eletricidade e vapor a usar no local. O vapor alimenta turbogeradores locais, criando eletricidade suficiente para alimentar cerca de 30 mil lares por ano e reduzir em 340 mil toneladas as emissões de CO₂. Estima-se que o projeto empregou 360 cargos relacionados ao projeto, 200 trabalhadores de construção e, ao reduzir o custo de energia, ajuda a sustentar 5 900 empregos associados à fábrica.^[13]

B.4.2. West Fraser Mills, Ltd.

Quatro unidades de ciclos Rankine foram instaladas na maior fábrica de madeiras da América do Norte. Duas serrações, situadas em Chetwynd e Fraser Lake, British Columbia, Canadá, receberam, cada uma, duas unidades, totalizando uma produção de 26 MW. As unidades de Rankine são alimentadas pela combustão de resíduos de biomassa e fornecem eletricidade à BC Hydro, ao abrigo de um contrato de energia.^[14]

B.5. Barreiras à eficiência energética

Na Tabela 5, estão representados um conjunto de fatores impeditivos no investimento em eficiência energética.

Tabela 5 – Taxonomia das barreiras à eficiência energética.^[15]

Perspetiva	Subdivisão	Barreira	Comentário
Económica	Organizacional	Heterogeneidade	Uma tecnologia ou método pode ser viável em regra, mas não ser adotável em todos os casos.
		Custos ocultos	As análises económicas pecam em contabilizar perdas de benefícios ou custos acessórios, tais como gestão, paragens, imprevistos, substituição e formação de pessoal, e custos associados à recolha, análise e aplicação de informações. Daí, os estudos tenderem a sobrestimar o potencial de eficiência.
		Acesso a capital	Falta de capital previne o investimento em medidas de eficiência. No setor público, empréstimos adicionais podem ser inibidos pelas regras do setor; no privado, pode haver relutância ao empréstimo devido ao aumento do risco. Mesmo com capital suficiente, pode haver outras prioridades.
		Risco	Uma vez que os investimentos em eficiência representam um elevado risco técnico e financeiro, os períodos de retorno do investimento são normalmente curtos. Isto pode dever-se também à natureza do negócio ou à incerteza do mercado.

Perspetiva	Subdivisão	Barreira	Comentário
	Mercado	Informação incompleta	A falta de informação pode levar à perda de oportunidades de melhoria viáveis. A eficiência energética exige um leque de tecnologias e serviços complexos, adquiridos pontualmente, pelo que é difícil determinar a sua qualidade antes e após a aquisição. Assim, os custos de eficiência energética são mais elevados que os de fornecimento de energia, o que leva a consumo excessivo.
		Incentivos	Oportunidades de eficiência energética são provavelmente perdidas se os intervenientes não sentirem os benefícios do investimento. Um exemplo deste caso é se os departamentos individuais de uma organização não forem responsabilizados pelo uso da sua energia, desincentivando a melhoria.
		Escolha adversa	Os compradores não são tão conhecedores do desempenho energético de um bem como os fornecedores, tendo dificuldades na obtenção de informação e na verificação de desempenho. Daí, os compradores tendem a escolher com base em parâmetros palpáveis como o preço, evitando pagar o preço por produtos de alta eficiência. Em alguns casos, os produtos ineficientes tiram do mercado os eficientes.
		Relacionamentos entre diretores e agentes	Ocorrem se os interesses de uma parte estão dependentes das ações da outra. Caracteriza-se pela assimetria de informação, uma vez que os diretores não têm informação detalhada sobre as atividades dos agentes e, em particular, do mérito de um projeto de investimento proposto. A falta de acompanhamento leva as direções a ter uma postura rígida e a assegurar-se que só investimentos com garantias de elevado valor são continuados.
Comportamental	Razão limitada		A não otimização de decisões como devem ser assumidas em modelos económicos padrão, devido a restrições de tempo, atenção e habilidade de processar informação leva ao facilitismo em relação a rotinas e regras de ouro. Isto conduz a decisões que não maximizam a utilidade, mesmo na presença de boa informação e bons incentivos.
	Dimensão humana	Formato da informação	Não só o custo de aquisição de informação é importante, como também a forma. A informação deve ser específica, personalizada, vívida, simples e disponível a tempo das decisões relevantes.
		Credibilidade	A credibilidade das fontes é crítica. A sua falta conduz a decisões ineficientes.
		Inércia	Os agentes resistem à mudança porque estão comprometidos com o que fazem e justificam a inércia ao desclassificar informação oposta. A forma como tratam os ganhos e as perdas, minimizando o arrependimento e apostando em opções de baixo risco, favorecem o <i>status quo</i> .
		Valores	A eficiência energética tem um peso ambiental elevado e é prioritário para indivíduos motivados por tais valores. A presença deste tipo de pessoas nas posições de topo aumenta a probabilidade de investimento em eficiência energética.
Teoria organizacional	Poder		As organizações podem ser vistas como sistemas políticos com conflitos de interesses. A influência de determinado grupo depende da sua autoridade, acesso a informação e controlo sobre recursos financeiros. É comum a gestão energética ter baixo poder e ser vista pela gestão de topo como um assunto periférico.
	Cultura		A eficiência pode ser encorajada pela cultura (valores, normas e rotinas) que realce melhoria ambiental. A probabilidade de sucesso aumenta se capitaneada por um membro da gestão de topo com valores ambientais.

As barreiras identificadas na Tabela 5 têm natureza organizacional e de mercado. Tal sugere que tanto a política pública como a organizacional têm influência na mudança de paradigma. Os desenvolvimentos devem ser efetuados em três níveis:^[15]

- Organizacional – dentro das organizações individuais;
- Setorial – por associações entre organizações do mesmo setor;

- Nacional – políticas nacionais de eficiência energética. Este nível é relevante no desenvolvimento da política da UE.

As novas políticas terão que incidir sobre o objetivo de reduzir os custos de transação para o melhoramento da eficiência, tanto para indivíduos como para organizações. Alguns elementos chave são:^[15]

- Economizar na razão limitada – permitindo aos intervenientes que façam escolhas eficientes sem necessitar de grandes esforços na obtenção e análise de informação;
- Alinhar incentivos – assegurar-se, dentro do possível, que os interesses dos diferentes grupos são complementares e agem em direção à eficiência energética;
- Salvaguarda contra oportunismos – assegurar-se, dentro do possível, que a informação assimétrica não encoraje decisões ou atitudes que debilitem a eficiência.

B.6. Lacunas de conhecimento e desafios futuros

B.6.1. Potencial para o uso do calor

Embora muito trabalho tenha sido desenvolvido, ainda há uma necessidade de aprofundar os estudos. As realidades diferem de país para país mas o material existente permite estudar e tirar mais conclusões do que alguma vez foi possível. Esta condição é benéfica para que se possam fazer comparações entre indústrias da mesma atividade, de forma a chegar a mais completas compreensões e a mais claras conclusões acerca dos níveis, quantidades e tipos de calor para as diversas indústrias.^[16]

B.6.2. Métodos de inventariação

O estudo e a partilha de diferentes abordagens, recolha de dados, experiências e resultados entre os diversos estudos permitirão promover o uso do excesso de calor e influenciar as diversas indústrias a acompanhar o caminho da recuperação do calor.^[16]

B.6.3. Influência dos instrumentos políticos

O desenvolvimento dos instrumentos políticos terá um papel importante na promoção ou no desencorajamento da utilização do excesso de calor. Muito provavelmente surgirão mais

medidas e apoios para promover a eficiência energética, o uso sustentável dos recursos e tecnologias que permitem reduzir as emissões de CO₂. Assim, o foco dos instrumentos políticos em objetivos a longo-prazo acompanhados com medidas específicas para cada país podem sensibilizar para a importância da utilização do excesso de calor.^[16]

B.6.4. Desenvolvimento de novas tecnologias

O desenvolvimento das tecnologias é acompanhado de alguma incerteza a curto-prazo, devendo ser acompanhado de perto e revisitado com frequência. O desenvolvimento em países fora da UE também deve ser considerado para acompanhamento e análise, podendo-se tecer uma rede de troca de informação e tecnologias entre os países.^[16]

C. Ciclos termodinâmicos

Os ciclos termodinâmicos são tecnologias para converter uma forma de energia noutra. Entre as diversas formas, é possível produzir frio, eletricidade, armazenar calor ou aumentar o nível de calor. No capítulo anterior, foram introduzidas várias tecnologias de aproveitamento do calor. Neste capítulo, serão aprofundadas apenas tecnologias comercialmente disponíveis e que, simultaneamente, sejam pertinentes para o caso de estudo. Uma vez que, neste caso de estudo, o calor disponível é de qualidade suficientemente interessante para utilizar diretamente e há interesse em arrefecer essa mesma corrente, não são estudadas tecnologias de armazenamento ou de aprimoramento do calor.

C.1. Aproveitamento do calor para produção de energia elétrica

As tecnologias apresentadas na Tabela 6 são utilizadas para converter energia térmica em energia elétrica. As de desenvolvimento comercial são aqui exploradas.

Tabela 6 – Tecnologias de recuperação de calor e conversão em eletricidade.^[1]

Tecnologia	Eficiência (%)	Temperatura da fonte de calor (°C)	Fonte do calor em excesso	Estado de desenvolvimento para aplicações na recuperação de calor
Ciclo Rankine tradicional	30 - 47	> 240	Gás, vapor	Comercializado
Ciclo Rankine orgânico (ORC)	5 - 20	30 - 480	Gás, líquido	Comercializado
Ciclo Kalina	12 - 17	120 - 400	Gás, líquido	Comercializado
CO ₂ transcrito	2,5 - 8	60 - 150	Gás, líquido	Em desenvolvimento
Gerador termoelétrico	1 - 5	150 - 160	Gás, líquido	Comercializado em pequena escala
Painéis Termofotovoltaicos	10 - 20	1000 - 1800	Radiação	Em desenvolvimento
Motor Stirling	13 - 36	100 - 700	Gás, líquido	Em desenvolvimento
Materiais de mudança de fase (PCM)	2,5 - 9	25 - 95	Água	Fase de demonstração

C.1.1. Ciclo Rankine

O ciclo Rankine produz energia elétrica a partir do calor. Pela Figura 5 é possível observar que o fluido de circulação é pressurizado no estado líquido (1-2) e bombeado para

um evaporador, no qual é aquecido e evaporado (2-3). O gás é expandido numa turbina (3-4), produzindo eletricidade num gerador, e é arrefecido num condensador (4-1) para que possa ser pressurizado de novo em estado líquido, fechando o circuito.^[1, 17] Um diagrama Temperatura vs Entalpia destas etapas, incluindo uma etapa adicional de sobreaquecimento do vapor, está representado na Figura 6.

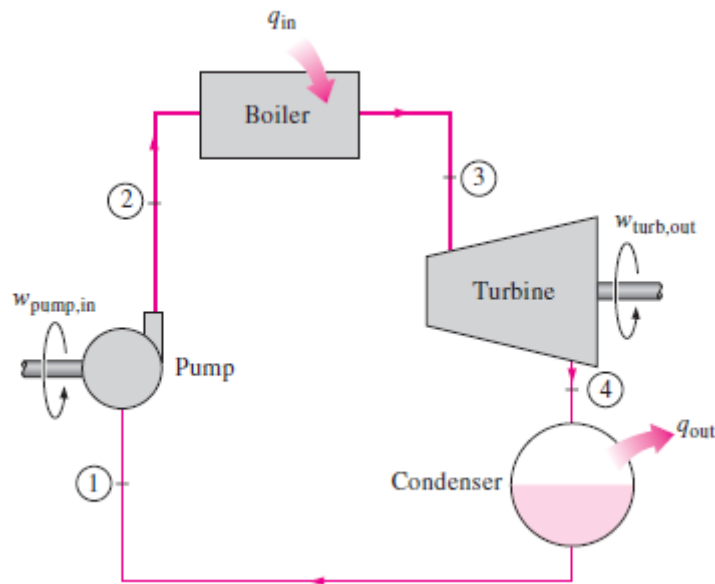


Figura 5 – Ciclo Rankine simplificado.^[17]

O coeficiente de desempenho (COP) do ciclo Rankine é dado pela expressão:^[17]

$$\text{COP}_{\text{Rankine}} = \frac{W_{\text{produzido}}}{Q_{\text{fonte}}} = \frac{W_{\text{turbina}} - W_{\text{bomba}}}{Q_{\text{evaporador}}} \quad (1)$$

Um ciclo Rankine tradicional usa água como fluido de circulação, que o torna eficiente na conversão de calor de temperaturas superiores a 240 °C.^[1] No calor de baixo grau, pode não haver energia suficiente para sobreaquecer o vapor, com o objetivo de evitar a condensação no interior da turbina e consequente erosão das lâminas, durante a expansão isentrópica. Desta forma, na conversão do calor em excesso são utilizados fluidos com menor ponto de ebulição que a água, para o designado ciclo Rankine orgânico (ORC).^[1]

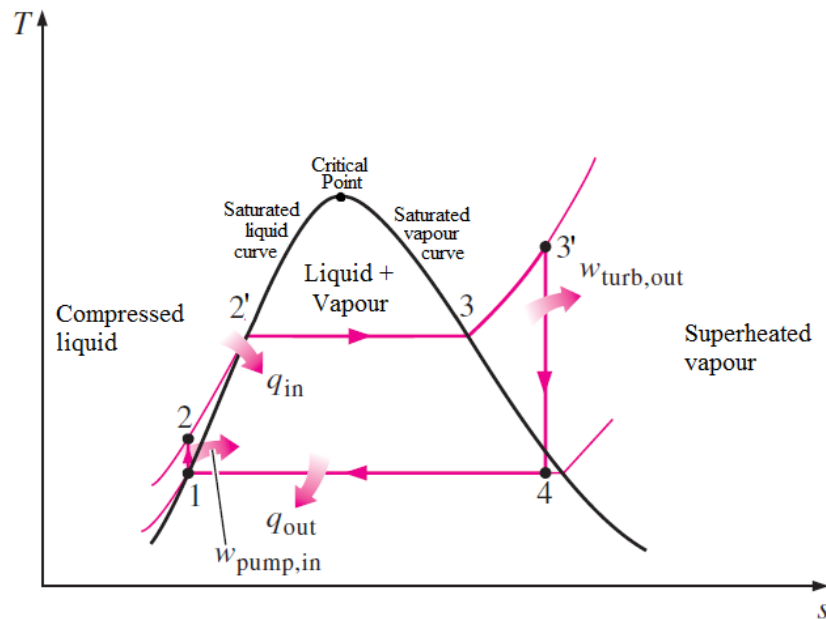


Figura 6 – Diagrama Temperatura vs Entropia de um fluido húmido. O sobreaquecimento (3-3') evita a condensação no interior da turbina durante a expansão isentrópica (3-4). A área abaixo da curva 2-3' representa a energia transferida para o fluido; a área abaixo da curva 1-4 representa a energia rejeitada no condensador. Adaptado de^[17]

C.1.1.1. Fluido de circulação

O ORC utiliza um fluido orgânico, escolhido de entre uma vasta disponibilidade de pontos de ebulição. O desempenho do ciclo está intimamente dependente do fluido, portanto é de extrema utilidade a seleção do fluido o melhor adequado possível à fonte de calor.^[1, 18]

Os fluidos podem ser secos, isentrópicos ou húmidos, consoante o declive da curva de saturação no diagrama Temperatura vs Entropia (T-S) seja positivo, vertical ou negativo (Figura 7). Os fluidos húmidos, como a água, têm que ser levados ao sobreaquecimento, enquanto os secos e os isentrópicos não o necessitam. Apesar de estes dois últimos serem preferencialmente sugeridos para evitar a formação de gotículas no interior da turbina, se o fluido for “muito seco” existe o risco de este deixar a turbina com níveis de calor consideráveis que aumentam a carga para o processo de condensação. A eficiência do ciclo nestas circunstâncias pode ser aumentada utilizando esse calor para pré-aquecer o líquido que deixa a bomba a montante do evaporador.^[18]

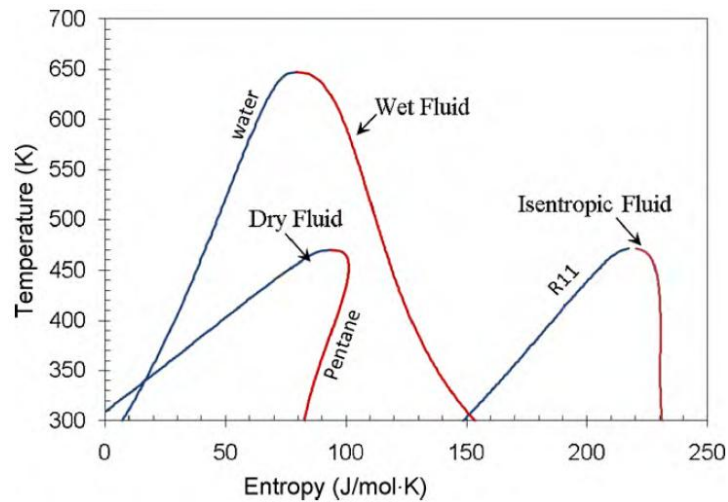


Figura 7 – Diagrama T-S demonstrando as curvas dos tipos de fluido: seco, húmido e isentrópico. ^[18]

Fluidos com baixa temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c) podem ser comprimidos diretamente para o seu estado supercrítico antes da expansão. Na Figura 8, é possível observar que o processo de aquecimento de um fluido no ciclo Rankine supercrítico (SRC) não tem entalpia de vaporização, resultando numa melhor combinação térmica entre a fonte de calor e o fluido de circulação.

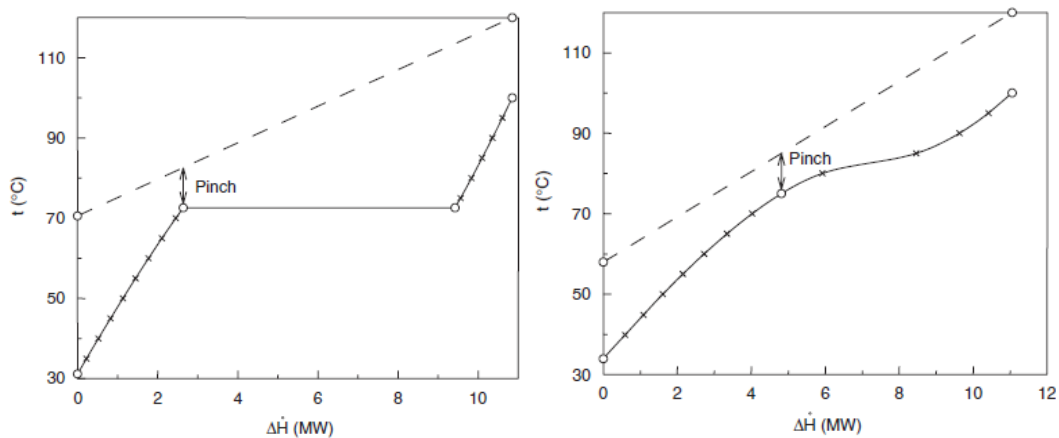


Figura 8 – Diagramas T- ΔH demonstrando a combinação térmica entre fonte de calor (-) e fluido (x) num ORC e num SRC. À esquerda, R-152a é aquecido a 20 bar, de 31,16 a 100 °C; à direita, R-143a está em estado supercrítico a 40 bar, de 33,93 °C a 100 °C. ^[19]

Estudos de Chen *et al.*, Zhang *et al.* e Karellas *et al.* demonstraram que os fluidos supercríticos podem aumentar a eficiência do ciclo Rankine. O dióxido de carbono, por exemplo, tem propriedades desejadas como fluido de circulação, uma vez que é estável, não tóxico e barato. [1, 18] Contudo, há desvantagens: a pressão de trabalho de 60 a 160 bar pode constituir um risco para a segurança; a baixa T_c de 31,1 °C é desvantajosa para o processo de condensação, que se pode revelar difícil; a alta eficiência dá-se em temperaturas na região dos 450-600 °C. Por estes motivos, pode ser interessante considerar outros fluidos para levar a

cabo o SRC, tais como R-32, R-41, R-125, R-143a e R-152a. Ainda assim, é necessário aprofundar os estudos deste tipo de ciclos, bem como o desenvolvimento de protótipos de larga escala.^[18, 20]

Além do comportamento do fluido na região de saturação, da temperatura da fonte de calor e da influência do sobreaquecimento, também o calor latente, a massa molecular, o calor específico, a estabilidade, a compatibilidade com o material, a pegada ambiental, a segurança e a disponibilidade são variáveis ponderadas no processo de seleção do fluido.

Chen *et al.*^[18] sugeriram que fluidos com elevado calor latente, elevada massa molecular e baixo calor específico eram condições preferenciais para um fluido ser incluído no ORC, pois um elevado calor latente e elevada massa molecular contribuem para maior absorção de energia no evaporador, reduzindo-se o caudal necessário e o trabalho da bomba. Contudo, Yamamoto *et al.*^[21], ao comparar R-123 à água, concluíram que um componente com baixo calor latente e elevada massa molecular obtém as melhores condições operatórias, em calor de baixo grau, desde que a temperatura de entrada na turbina seja tal que o fluido esteja na forma de vapor saturado. Além disso, tal fluido de circulação acompanha melhor a temperatura da fonte de calor.^[22]

No que diz respeito à estabilidade, Andersen e Bruno^[23] demonstraram uma relação direta entre a ramificação dos alcanos e a sua velocidade de decomposição, que pode ser explicado pela maior estabilidade do carbocatião terciário em relação ao primário, permitindo a formação de radicais.

A pegada ambiental é, hoje em dia, uma característica indissociável no estudo de tecnologias para o futuro. As principais preocupações prendem-se com o potencial de destruição do ozono, potencial de aquecimento global e o tempo de vida na atmosfera. Devido às questões ambientais, muitos fluidos foram banidos, como o R-11, R-12, R-113, R-114 e R-115, enquanto outros esperam tornar-se obsoletos durante a década de 20 ou 30, tais como R-21, R-22, R-123, R-124, R-141b e R-142b. Fluidos alternativos têm surgido com o objetivo de reduzir a pegada ambiental, mantendo as características atrativas. Os hidrofluorcarbonetos continuam fortes candidatos, uma vez que a inclusão de átomos de hidrogénio facilita a formação do radical hidroxilo na atmosfera e a destruição da molécula, sobrando muito pouco para a estratosfera.^[18]

A classificação de segurança da ASHRAE constitui um bom indicador do nível de perigosidade de um fluido. Propriedades não corrosivas, não tóxicas e não inflamáveis são expectáveis, todavia nem sempre necessárias. A inflamabilidade *per se* não é um problema, desde que não exista por perto nenhuma fonte de ignição. Por outro lado, a temperatura de

autoignição e as concentrações limite (inferior e superior) de explosividade são fatores a ter em consideração.

Por fim, a disponibilidade está diretamente relacionada com o seu custo e os refrigerantes normalmente utilizados em ORC são dispendiosos. Como é de esperar, o custo diminui se a oferta aumentar e a produção em massa tornar-se-á apelativa com o crescimento destas tecnologias.^[18]

C.1.2. Ciclo Kalina

O ciclo Kalina é composto pelos seguintes componentes: evaporador, separador, recuperadores (permutadores) de baixa e alta temperatura, bomba, condensador e turbina-geradora. O fluido de circulação (mistura $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$) é pré-aquecido no recuperador de alta temperatura (com água pobre em amoníaco, saída do separador) e aquecido no evaporador. De seguida, o vapor rico em amoníaco é separado e enviado para a turbina-geradora. Após isso, a amoníaco expandida mistura-se com a solução pobre proveniente do separador, é pré-arrefecida no recuperador de baixa temperatura (com o a mistura saída do condensador) e enviada para o condensador, sendo de seguida bombeado para o evaporador, completando o ciclo (Figura 9).^[24]

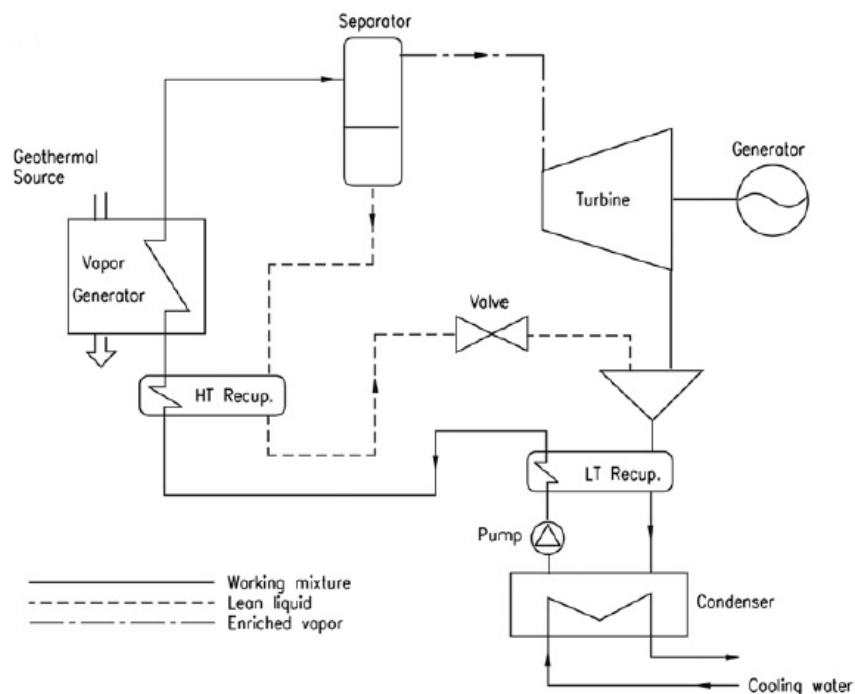


Figura 9 – Esquema ciclo Kalina.^[24]

A diferença principal entre o ciclo Rankine e o ciclo Kalina é que, no ORC o fluido de circulação é um orgânico puro, enquanto no ciclo Kalina é uma mistura de água e amoníaco, em proporções variáveis. Esta mistura permite ajustar a temperatura de ebulição, reduzindo-se a entropia e obtendo-se um potencial de trabalho maior.^[24]

No entanto, observações ao desempenho do ciclo Kalina apresentam algumas desvantagens:^[25]

- Segurança: Requer uma pressão máxima elevada para obter um elevado desempenho, ainda assim idêntico ao de um ORC a mais baixas pressões;
- Exigência: A turbina no ciclo Kalina deve ser multiestado ou ter uma elevada velocidade rotacional de forma a garantir boas eficiências isentrópicas;
- Investimento: Problemas de corrosão obrigam ao investimento de material resistente, como aço inoxidável, aumentando os custos.

Apesar das reivindicações de um aumento de energia produzida em cerca de 15-50% quando comparado ao ORC e para a mesma fonte de energia, na prática a diferença de desempenho é de apenas 3% sob as mesmas condições de temperatura ambiente e de refrigeração, o que pode não ser compensatório em relação às desvantagens associadas à complexidade do ciclo devido aos custos de capital e de manutenção, quando comparados aos do ORC.^[26]

O ciclo Kalina, ainda assim, não foi tão testado comercialmente como o ORC.^[1, 24]

C.2. Aproveitamento do calor para produção de frio

A refrigeração por absorção é um sistema que opera com um fluido binário que consiste num refrigerante e num absorvedor, normalmente os pares $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$. Esta tecnologia é especialmente utilizada como parte da trigeração nas centrais elétricas, possibilitando a produção de frio a partir do calor residual, sem recorrer a energia elétrica como fonte principal, ao contrário da compressão de vapor.^[27, 28]

O refrigerante é evaporado no gerador e é condensado na zona de pressão maior, passando por uma válvula de expansão ao dirigir-se para o evaporador, reduzindo a pressão e, conseqüentemente, a temperatura. No evaporador, o refrigerante líquido a baixa pressão evapora, retirando calor a um meio cujo interesse seja arrefecer. Este vapor a baixa pressão é absorvido pela mistura binária concentrada (de igual forma expandida depois de sair do gerador), formando a solução diluída ou fraca. Esta solução, no estado líquido, é pressurizada para a pressão do gerador, onde é aquecida por uma fonte de calor, completando-se o ciclo.^[29]

A fase de absorção é exotérmica e o calor deve ser rejeitado para o meio ambiente, de forma a manter-se a capacidade absorvedora. Nesta fase, a pressão reduz ligeiramente, reduzindo também a temperatura do refrigerante durante a evaporação. O líquido ou sal de absorção circula apenas entre o gerador e o absorvedor, não tomando parte ativa na refrigeração.^[28]

O coeficiente de desempenho (COP) destes sistemas é dado, genericamente, pela expressão:^[28]

$$\text{COP}_{\text{Refrigeração}} = \frac{Q_{\text{evaporador}}}{Q_{\text{gerador}}} \quad (2)$$

C.2.1. Fluido de circulação

O fluido de circulação destes sistemas de absorção é uma mistura binária quimicamente estável, não-tóxica, não explosiva e com margem de miscibilidade no estado líquido dentro da gama de temperaturas operatórias do ciclo. As seguintes características são desejáveis:^[28]

- A mistura deve ter um elevado intervalo de ebulição;
- O refrigerante deve ter uma elevada entalpia de vaporização e alta concentração no absorvedor.

Marciss *et al.*^[30] sugerem que existem disponíveis 38 refrigerantes e 187 absorventes (incluindo absorventes simples e misturas binárias ou ternárias).

Črepinšek *et al.*^[29] conduziram estudos de desempenho em pares de fluidos alternativos à mistura NH₃/H₂O em função das temperaturas do gerador, do condensador, do absorvedor e do evaporador, tendo concluído que os pares NH₃/LiNO₃, NH₃/NaSCN, R-124/dimetiletenureia (DMEU) e R-125/DMEU representam alternativas possíveis para ciclos de efeito simples, com trifluoretanol (TFE)-tetraetilenoglicol-dimetil-éter (TEGDME) e R-134a/dimetilacetamida (DMAC) para os ciclos de semi efeito.

Apesar dos estudos desenvolvidos na inovação e desenvolvimento de novas alternativas dentro da tecnologia, os fluidos de circulação mais comumente utilizados e estudados ainda são NH₃/H₂O e H₂O/LiBr. A nível comercial, os sistemas de H₂O/LiBr levam vantagem, pela sua maior capacidade (Tabela 7).

Tabela 7 – Tecnologias de refrigeração por absorção de vapor disponíveis comercialmente.^[28]

Sistema	Condições operatórias		COP	Capacidade refrigeradora (kW)	Observações
	Fonte de calor (°C)	Frio produzido (°C)			
Efeito simples (H ₂ O/LiBr)	80-110	5 – 10	0,5-0,7	35 – 350	Pressões sub-atmosféricas Problemas de cristalização
Efeito simples (NH ₃ /H ₂ O)	120-150	< 0	0,5	10 – 90	Necessária retificação do refrigerante
Efeito duplo em série (H ₂ O/LiBr)	120-150	5 – 10	0,8-1,2	até 3.500	Calor de condensação do primeiro estágio é aproveitado no segundo

Tanto o sistema de LiBr como o de NH₃ estão sujeitos a complicações. O primeiro é mais dispendioso, corrosivo para alguns materiais e sofre com perdas de vácuo enquanto o último é ligeiramente tóxico e necessita de uma etapa de retificação para separar eficientemente os componentes. Uma vez que o LiBr é um sal, pode sofrer cristalização, prejudicando a eficiência do sistema. Algumas causas da cristalização são:^[31]

- As condições de vácuo podem fazer com que o ar invada o sistema, corroendo o metal no interior que, ao libertar gases não condensáveis para o meio circulante, especialmente a altas temperaturas, reduz a capacidade e o desempenho do sistema, concentrando cada vez mais a solução;
- Se a solução no condensador for arrefecida a uma temperatura abaixo da temperatura normal de operação, a temperatura da solução diluída à saída do absorvedor também diminui. Consequentemente, há maior troca de calor no permutador arrefecendo a solução concentrada abaixo do ponto de cristalização;
- O sobreaquecimento do gerador resulta em sobressaturação e cristalização da solução absorvente.

De forma a inibir este inconveniente, podem ser utilizados inibidores químicos ou melhorias mecânicas no sistema, descritos na Tabela 8.

Tabela 8 – Técnicas de inibição de cristalização nos sistemas de absorção de LiBr/H₂O.^[31]

Inibidores químicos

- Cromato de lítio (LiCrO₄);
- Etilenoglicol (C₂H₆O₂) com uma razão mássica LiBr/C₂H₆O₂ ≈ 4,5. Nesta solução, a retificação é necessária para remover o etilenoglicol.
- 1,3-propanodiol;
- Nitrato de lítio é utilizado como inibidor de cristalização e corrosão. Iodeto de lítio é utilizado como inibidor de cristalização.

Design mecânico

- Os permutadores de película descendente vertical podem ser usados como absorvedores;
 - Uma placa vibratória vertical é usada para melhorar a transferência de calor e massa do fluido circulante no absorvedor;
 - Um absorvedor de pulverização utiliza a atomização de pressão do fluido circulante para aumentar a transferência de calor e massa, aumentando a área exposta à solução forte;
 - Unidades de absorção num ambiente controlado com permutadores rotativos como absorvedores e geradores. A força centrípeta forma filmes que melhoram a transferência de calor e massa;
 - Aparelhos de compressão mecânica como ventiladores de fluxo axial aumentam a pressão do absorvedor para reduzir a cristalização;
 - A cristalização é mais propensa a ocorrer na solução forte à entrada do absorvedor. Quando a cristalização ocorre, a solução forte que entra no absorvedor é forçada de volta para o gerador, onde a solução quente, altamente concentrada, passará ou transbordará para o absorvedor através de um tubo, para aumentar a temperatura da solução de baixa concentração.
-

C.2.2. Absorção de efeito simples

O sistema de efeito simples (Figura 10) é o modelo mais simples e mais comum de refrigeração por absorção. Existem duas configurações deste modelo dependendo da mistura binária, uma sem retificador (para ser usada com absorventes não voláteis, como no caso de H₂O/LiBr), e outra com retificador (para ser usada com absorventes voláteis, como no caso de NH₃/H₂O). O retificador tem a função de purificar o refrigerante antes que este entre no condensador. Absorventes voláteis, como a água, evaporam juntamente com o refrigerante, prejudicando o desempenho do sistema.^[28]

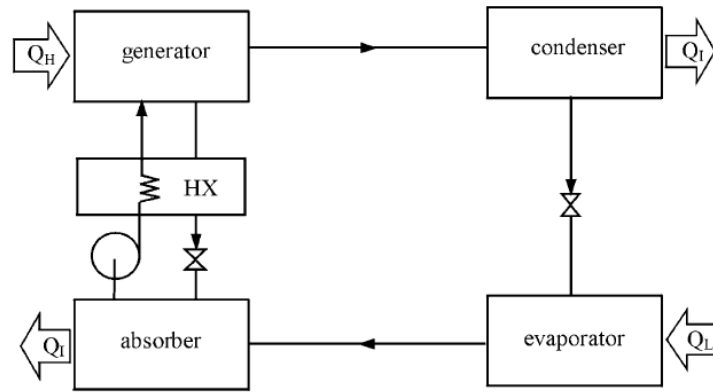


Figura 10 – Esquema da absorção de efeito simples com mistura contendo absorvente não volátil.^[28]

C.2.3. Absorção de efeito duplo

Os sistemas multi efeito têm o objetivo de melhorar a eficiência do processo quando uma fonte de calor a mais alta temperatura estiver disponível. Neste tipo de ciclo, o calor é retirado do estágio de maior temperatura para o estágio de menor temperatura, gerando um efeito adicional de arrefecimento no último.

A Figura 11 apresenta um ciclo de duplo efeito de H₂O/LiBr. A fonte de calor externa alimenta o primeiro gerador, donde o vapor refrigerante (a) sai para condensar no segundo gerador. O calor rejeitado é usado para produzir mais vapor refrigerante (b) a partir da solução do primeiro gerador (c). Esta configuração é considerada como um sistema duplo efeito em série.

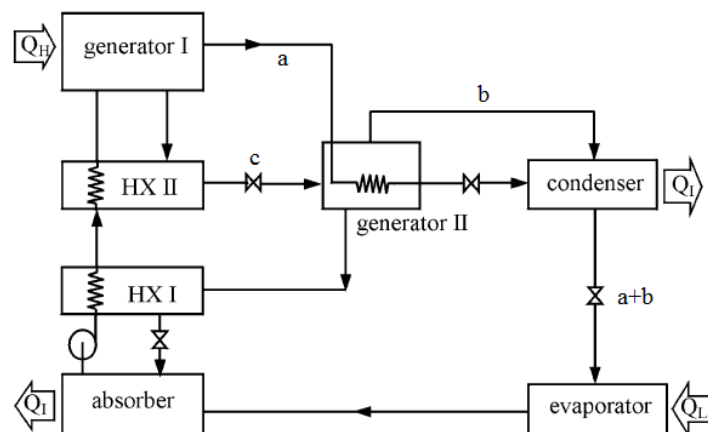


Figura 11 – Ciclo de absorção de duplo efeito, funcionando a H₂O/LiBr. O calor libertado da condensação do vapor refrigerante é usado como fonte para o segundo gerador (*generator II*). O ciclo opera em três estágios de pressão. Adaptado de^[28]

D. Simulação de processos

Teofrasto (372-288 a.C.), filósofo grego, terá mencionado numa das suas cerca de 200 obras que “o tempo é a coisa mais valiosa que um homem pode gastar”.^[32] Cerca de vinte séculos mais tarde, o versátil norte-americano Benjamin Franklin (1706-1790) popularizou esse pensamento na forma de “tempo é dinheiro”.^[33] Tão antiga máxima mantém-se viva, uma vez que o desenvolvimento tecnológico caminha de mãos dadas com a competitividade e a exigência que marcam os tempos atuais.

A simulação de processos tem como objetivo a previsão de resultados sob condições específicas, o que torna os *softwares* de simulação ferramentas muito úteis em estudos de design, desenvolvimento, análise e otimização de processos de uma forma rápida, segura e económica. Neles, o engenheiro obtém, quase que instantaneamente, balanços mássicos e entálpicos, bem como caudal, composição, fase e propriedades de cada uma das correntes, sendo ainda o simulador útil no dimensionamento, instrumentação e controlo, otimização económica, previsão e prevenção de anomalias. Assim, o engenheiro poupa imenso tempo (ao evitar longas séries de cálculos, sujeito a dar erros ou a ter que os repetir cada vez que são alteradas as condições) e recursos (antecipação de anomalias num processo, que reduz o desperdício e aumenta o tempo de vida dos equipamentos).

D.1. Recomendações na escolha do pacote de propriedades adequado

A falta ou a escolha não adequada das propriedades físicas pode debilitar a exatidão dos resultados de uma simulação. Esta eventualidade não é um lapso do simulador. Para a maioria dos compostos não são conhecidos todos os parâmetros em todos os modelos termodinâmicos ou para todas as gamas de pressão e temperatura. Os modelos têm suposições e limites de aplicação que devem ser respeitados.^[34]

A escolha do modelo de previsão de propriedades mais adequado depende, essencialmente, de quatro fatores.^[34]

- Natureza das propriedades de interesse;
- Componentes utilizados;
- Intervalo de pressões e temperaturas;
- Disponibilidade de parâmetros.

Nos processos químicos que contenham operações de separação, tais como destilação, *stripping*, evaporação e extração, o equilíbrio líquido-vapor e o equilíbrio líquido-líquido tornam-se propriedades chave. Por outro lado, em permutadores de calor e reatores, as entalpias e as capacidades caloríficas ganham maior relevo. Pelo mesmo raciocínio, densidade, viscosidade, pH e condutividade térmica podem ser cruciais nos cálculos de outros processos.^[34]

A composição influencia todas as propriedades, pela forma como elas são calculadas. Há forças intermoleculares eletrostáticas, de indução, atrativas, repulsivas e pontes de hidrogénio e os desvios à idealidade são geralmente fruto de misturas de componentes polares.^[34]

O intervalo de pressões e temperaturas é um parâmetro importante na escolha do método de cálculo de equilíbrio de fases. Os métodos que se baseiem na lei de Raoult ou que utilizem coeficientes de atividade não são exatos em pressões elevadas ou em temperaturas críticas. Na generalidade, as equações de estado são mais aptas na previsão de equilíbrios líquido-vapor ao trabalhar com largas gamas de pressão e temperatura, em especial para elevados valores de ambos.^[34]

Por fim, a ausência de parâmetros de componente ou de mistura impossibilitam o cálculo de propriedades. É necessário escolher entre obter dados experimentais e de literatura, estimar parâmetros ou optar por um método menos rigoroso.^[34]

D.2. Árvores de decisões de E. Carlson e J. D. Seader

Eric Carlson^[34] e J. D. Seader^[35] recomendaram, cada um, uma árvore de decisões na escolha do modelo de propriedades adequado, apresentadas abaixo na Figura 12 e na Figura 13.

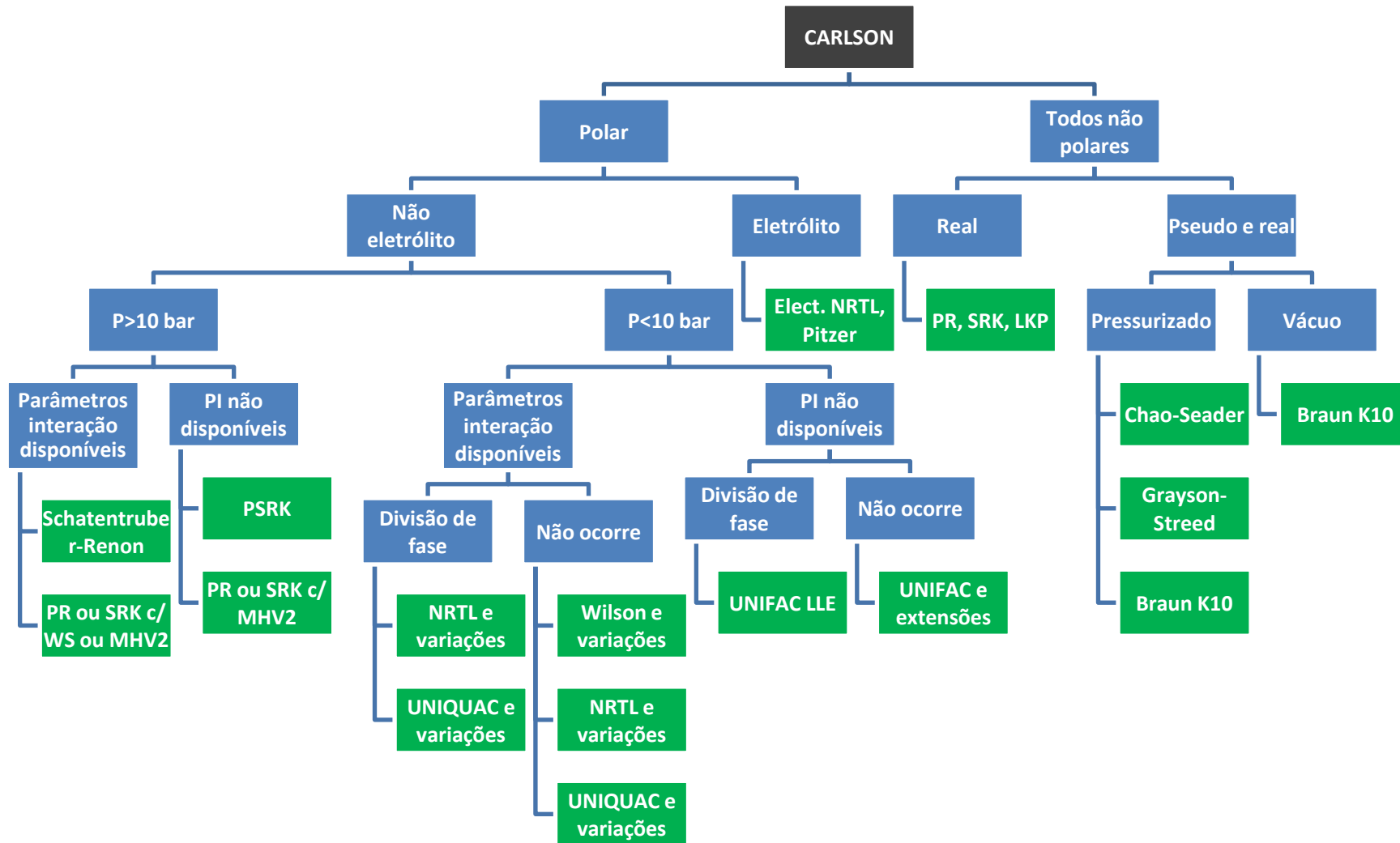


Figura 12 – Recomendações de Eric Carlson para a seleção do modelo de propriedades. Adaptado de^[34]

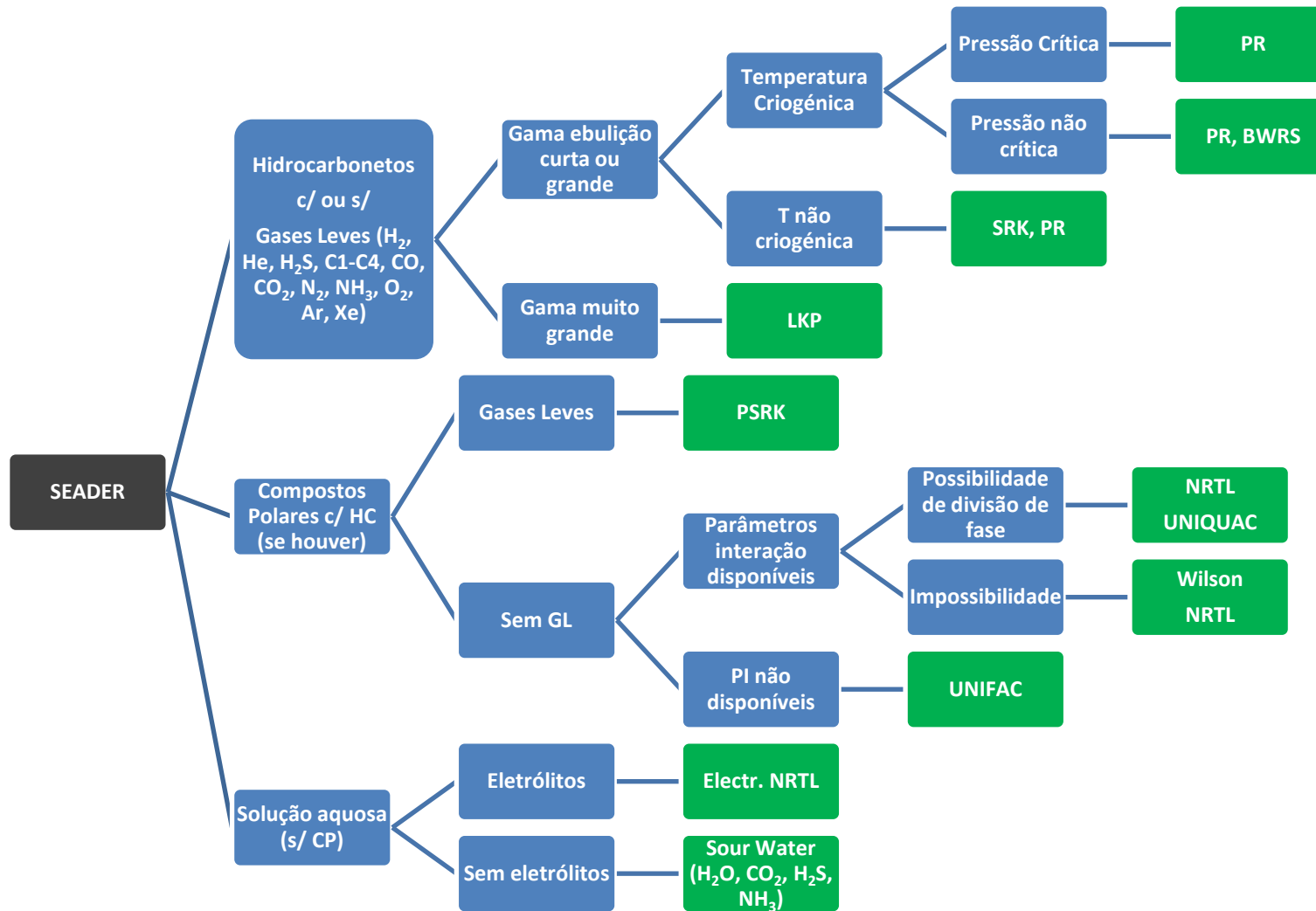


Figura 13 – Recomendações de J. D. Seader para a seleção do modelo de propriedades. Adaptado de^[35]

E. Descrição sucinta do processo

E.1. Linha de produção do PEBD

A unidade de produção de polietileno de baixa densidade (PEBD) em estudo é composta por duas linhas independentes de alta pressão.

E.1.1. Compressão

O etileno é fornecido pela unidade de *steam-cracking* para um balão de alimentação a pressão constante, regulada por uma válvula. Após filtração, o etileno pode ser comprimido até 2150 bar, em dois compressores.

O compressor primário é alimentado pelo balão, comprimindo de 12 até 281 bar.

O compressor secundário é alimentado pelo compressor primário e pelo reciclo da unidade de separação. Este equipamento comprime de 230 a 2150 bar.

E.1.2. Reação

O etileno a alta pressão (1 200 a 2 000 bar) é polimerizado num reator autoclave. O reator é um tubo vertical em aço, de paredes muito espessas e de funcionamento adiabático, no qual se dá uma reação exotérmica. O rendimento da conversão de etileno na reação está entre 17 e 19%.

E.1.3. Separação e *downstream*

No separador, dá-se a separação por diferença de densidades, obtendo-se duas fases, uma composta pela maioria do etileno e polímeros de baixa massa molecular, que retorna ao compressor secundário através do reciclo, e outra com o polietileno que segue para a tremonha de alta pressão.

O etileno separado da tremonha de alta pressão é encaminhado para o balão de alimentação e a restante mistura dirige-se para a tremonha de baixa pressão, onde se dá a terceira fase de separação, em condições de vácuo. Aí, o etileno separado é encaminhado para o balão de gás residual, que alimenta o *steam-cracker*, por meio de um compressor, e o polietileno segue para a extrusora para homogeneização e posterior granulação, secagem e armazenagem em silos.

E.1.4. Reciclo de etileno

O etileno percorre um circuito que vai desde a saída do separador à entrada no compressor secundário. Esta mistura é arrefecida numa primeira fase por um aeroarrefecedor, reduzindo a temperatura dos 310 para os 130°C.

Dão-se outras fases de arrefecimento até 35°C, antes do gás seguir para se misturar com a descarga do compressor primário.

E.2. Necessidades e utilidades do processo

As utilidades do processo são: água fria, água de arrefecimento, água desmineralizada, água quente, fluido térmico e vapor. Todas as utilidades circulam em anéis fechados.

E.2.1. Água

A água fria é produzida em três grupos frigoríficos. Ali, recebe-se a água a 15°C e devolve-se a 10°C. A potência necessária para tal é de 4535 kW, divididos igualmente por cada grupo.

A água de refrigeração chega à torre de arrefecimento a cerca de 35°C e é devolvida a um máximo de 26°C.

Para a produção de água quente, 400 m³/h de água desmineralizada são aquecidos no processo até uma temperatura máxima de 95°C, por troca de 1512 kW com vapor de muito baixa pressão. Esta água está a uma pressão de 2 bar.

E.2.2. Vapor

O vapor de alta pressão está entre 40 e 43 bar, saturado ou sobreaquecido, e o consumo está entre de 2,2 e 15 t/h.

O vapor de baixa pressão está saturado ou sobreaquecido, entre 3,5 e 7 bar. A sua utilização é ocasional e a linha foi dimensionada para um débito de 4 t/h. O vapor de baixa pressão produz-se a partir dos condensados do vapor de alta pressão. Os condensados de baixa pressão estão à pressão nominal de 2 bar.

E.3. Recuperação do calor em excesso da unidade de PEBD

A valorização energética do excesso de calor tem interesse económico e ambiental, com a primeira componente a ter o maior peso de decisão. Assim, qualquer alteração confronta o objetivo almejado com o investimento, flexibilidade, controlo e operabilidade, e torna-se necessário identificar de forma educada as oportunidades realistas mais promissoras.

A solicitação para esta unidade é a do aproveitamento do calor perdido no aeroarrefecedor, situado no reciclo do etileno. Os restantes permutadores funcionam em um sistema integrado de utilidades e a flexibilidade para levar a cabo uma análise de *Pinch* e respetivas alterações é reduzida. O objetivo centra-se em acrescentar um ou mais equipamentos que representem um bom investimento.

A energia em excesso tem interesse prioritário na produção de utilidade quente ou fria ou ainda de energia elétrica.

Assim, a valorização será avaliada para as seguintes alternativas:

- Produção de vapor;
- Produção de água quente;
- Produção de água fria;
- Produção de energia elétrica.

As condições finais desejáveis para a corrente de etileno, à entrada do compressor secundário são temperaturas próximas de 35 °C e pressões entre 200-250 bar. Para substituir o aeroarrefecedor, assume-se para a corrente de etileno as suas condições nominais: temperatura inicial de 310°C, temperatura final de 130°C, pressão de 280 bar e caudal de 33 t/h.

F. Parte experimental

Nesta fase, efetuaram-se estudos de simulação à produção de vapor e água quente, a dois ciclos de produção elétrica – Rankine e Kalina – e a um de produção de frio – refrigeração por absorção, com o auxílio do Aspen HYSYS®. As condições da Tabela 9 foram impostas.

Tabela 9 – Condições iniciais impostas.

Corrente de etileno (fonte de calor)			Permutadores de calor		Eficiência adiabática de bombas e turbinas (%)	
Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Caudal (kg/h)	ΔT_{\min} (°C) ^[36]	ΔP (bar)		
310 – 130	280	33 000	Refrigeração (< 10°C)	5	0	75
			Temperatura ambiente (< 50°C)	10		
			Temperatura elevada (> 130°C)	20		
			Temperaturas intermédias	15		

F.1. Produção de utilidade quente

F.1.1. Vapor de alta pressão

A linha de vapor a alta pressão está à pressão nominal de 40 bar. O vapor é produzido a partir dos condensados de baixa pressão a temperaturas perto dos 100°C. A montagem do processo no HYSYS® está apresentada na Figura 14 e as características de cada corrente na Tabela 10. Na Figura 14, a água (corrente 3) está a ser bombeada (corrente 4) e aquecida por troca de calor com o etileno (corrente 1). Uma vez que nem todo o caudal é evaporado, colocou-se uma coluna *flash* para obter a quantidade de vapor efetivamente produzida. As correntes 7 e 8 estão no estado líquido.

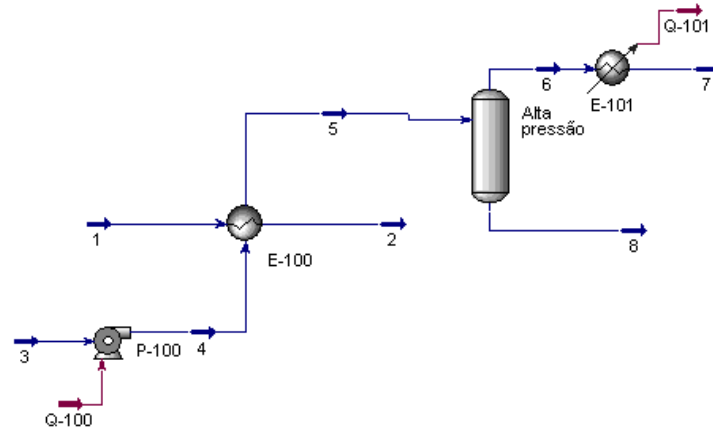


Figura 14 – Diagrama de fluxo de processo (PFD) de maximização de produção de vapor de alta pressão. No permutador, $\Delta T_{\min} = 20^{\circ}\text{C}$.

Tabela 10 – Correntes do processo da Figura 14.

Correntes		1	2	3	4	5
Fração vapor		supercrít	supercrít	0	0	0,1077
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	310	130	100	100,6	250,3
Pressão	bar	280	280	2	40	40
Caudal mássico	kg/h	33 000	33 000	19 695	19 695	19 695
Fração mássica						
Etileno		1	1	0	0	0
Água		0	0	1	1	1
Correntes		6	7	8	Q-100	Q-101
Fração vapor		1	0	0	-	-
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	250,3	250,3	250,3	-	-
Pressão	bar	40	40	40	-	-
Caudal mássico	kg/h	2 121	2 121	17 574	-	-
Fração mássica						
Etileno		0	0	0	-	-
Água		1	1	1	-	-
Potência	kW	-	-	-	28,94	1 009

Para que seja possível conduzir o etileno dos 310°C para os 130°C , correspondente a 4637 kW, existe mais água que aquela que pode ser evaporada, devendo-se por isso de separar a fração de vapor (no *flash* da Figura 14) após a transferência de calor do etileno para a água (E-100). Esta exigência deve-se ao ΔT_{\min} do permutador na região de calor latente da água, como se pode perceber pelo gráfico da Figura 15.

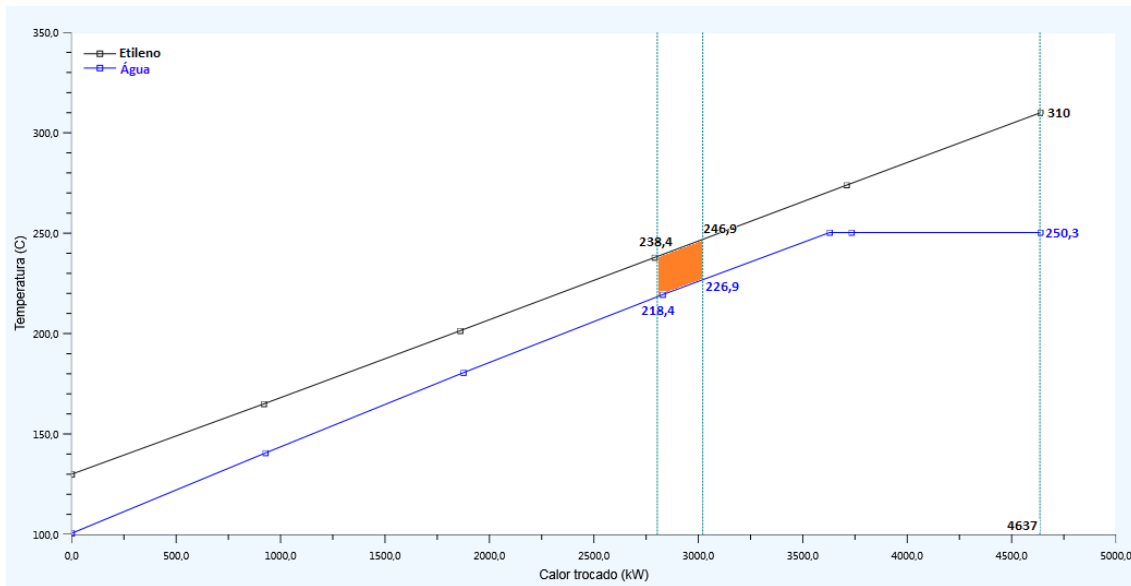


Figura 15 – Gráfico temperatura vs calor trocado no interior do permutador, entre etileno e água. O $\Delta T_{\min} = 20^{\circ}\text{C}$ ocorre na região laranja. A curvatura das linhas do gráfico na zona de calor sensível devem-se à variação dos C_p com a temperatura. O excesso de água é necessário para que se troque 4637 kW de calor entre as correntes de etileno e de água.

A produção de 100% de vapor saturado à saída do permutador E-100 (mantendo, sensivelmente, o mesmo caudal de vapor) seria possível se fossem aceites temperaturas de etileno arrefecido de aproximadamente 255°C .

F.1.2. Vapor de baixa pressão

O vapor de baixa pressão circula entre 3,5 e 7 bar. A montagem do processo no simulador está apresentada na Figura 16 e as características de cada corrente, para produção de vapor de baixa pressão a 3,5 e 7 bar, estão apresentadas na Tabela 11 e na Tabela 12, respetivamente. O PFD da Figura 16 é idêntico ao da Figura 14 no seu conceito.

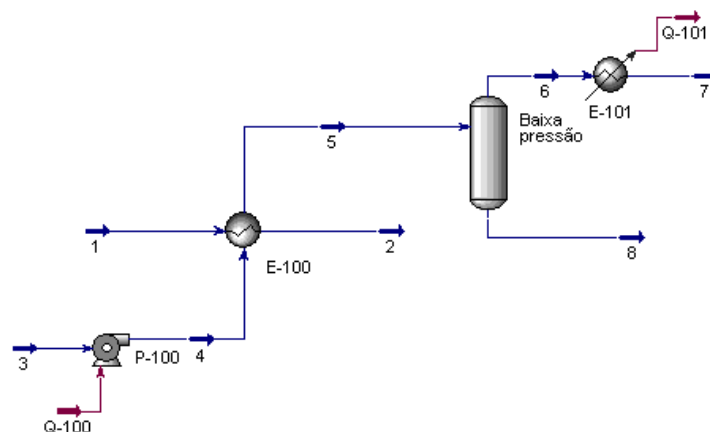


Figura 16 – PFD de maximização de produção de vapor de baixa pressão. No permutador, $\Delta T_{\min} = 20^{\circ}\text{C}$.

Tabela 11 – Correntes do processo da Figura 16, para vapor a 3,5 bar.

Correntes		1	2	3	4	5
Fração vapor		supercrít	supercrít	0	0	0,3927
Temperatura	°C	310	130	100	100	138,9
Pressão	bar	280	280	2	3,5	3,5
Caudal mássico	kg/h	33 000	33 000	16 555	16 555	16 555
Fração mássica						
Etileno		1	1	0	0	0
Água		0	0	1	1	1
Correntes		6	7	8	Q-100	Q-101
Fração vapor		1	0	0	-	-
Temperatura	°C	138,9	138,9	138,9	-	-
Pressão	bar	3,5	3,5	3,5	-	-
Caudal mássico	kg/h	6 501	6 501	10 054	-	-
Fração mássica						
Etileno		0	0	0	-	-
Água		1	1	1	-	-
Potência	kW	-	-	-	0,96	3 879

Tabela 12 – Correntes do processo da Figura 16, para vapor a 7 bar.

Correntes		1	2	3	4	5
Fração vapor		supercrít	supercrít	0	0	0,2997
Temperatura	°C	310	130	100	100,1	165
Pressão	bar	280	280	2	7	7
Caudal mássico	kg/h	33 000	33 000	18 624	18 624	18 624
Fração mássica						
Etileno		1	1	0	0	0
Água		0	0	1	1	1
Correntes		6	7	8	Q-100	Q-101
Fração vapor		1	0	0	-	-
Temperatura	°C	165	165	165	-	-
Pressão	bar	7	7	7	-	-
Caudal mássico	kg/h	5 582	5 582	13 042	-	-
Fração mássica						
Etileno		0	0	0	-	-
Água		1	1	1	-	-
Potência	kW	-	-	-	3,60	3 203

Tal como no ponto anterior, para que haja troca de 4 637 kW de calor entre correntes é necessária mais água que aquela que é evaporada. Seria possível retirar o excesso de água e obter-se fase de vapor completa se fosse aceitável para o etileno descer a sua temperatura apenas até 168,3 °C (para produção de vapor a 7 bar) ou 147,4 °C (para produzir vapor a 3,5 bar). Usando todo o caudal disponível, a temperatura mínima de etileno para satisfazer a produção de vapor a 3,5 bar é de 205,1 °C, e para vapor a 7 bar de 229,8 °C.

F.1.3. Água quente

A água quente circula em circuito fechado a 2 bar. Para esta utilidade, simulou-se como fontes de calor etileno a 310 °C (Tabela 13) e etileno a 130 °C (Tabela 14).

A Figura 17 representa o PFD de obtenção de água quente a partir do etileno. Nominalmente, 400 m³/h de água quente circulam a 95 °C (corrente 5) que alimenta 1512 kW (Q-101) de necessidades ao processo, sendo assim possível deduzir uma temperatura de saída de aproximadamente 91,6 °C (corrente 6). Essa temperatura é usada como referência para a corrente 3, calculando-se o caudal de água que é possível aquecer até 95 °C (corrente 4) através da permuta de calor com a corrente de etileno (corrente 1).

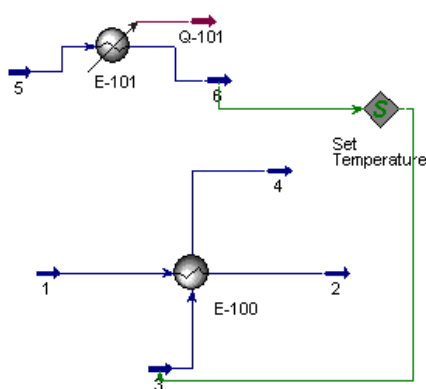


Figura 17 – Produção de água quente a partir da troca de calor com etileno.

Tabela 13 – Correntes do PFD da Figura 17, utilizando como fonte de calor etileno a 310°C.

Correntes		1	2	3	4	5	6	Q-101
Fração vapor		supercrít	supercrít	0	0	0	0	-
Temperatura	°C	310	130	91,64	95	95	91,64	-
Pressão	bar	280	280	2	2	2	2	-
Caudal mássico	kg/h	33 000	33 000	1 179 519	1 179 519	384 587	384 587	-
Caudal volumétrico	m ³ /h	208,4	116,5	1 224	1 224	400	399	-
Fração mássica								
Etileno		1	1	0	0	0	0	-
Água		0	0	1	1	1	1	-
Potência	kW	-	-	-	-	-	-	1 512

Tabela 14 – Correntes do PFD da Figura 17, utilizando como fonte de calor etileno a 130 °C.

Correntes		1	2	3	4	5	6	Q-101
Fração vapor		supercrít	supercrít	0	0	0	0	-
Temperatura	°C	130	101,6	91,64	95	95	91,64	-
Pressão	bar	280	280	2	2	2	2	-
Caudal mássico	kg/h	33 000	33 000	191 739	191 739	384 587	384 587	-
Caudal volumétrico	m ³ /h	116,5	102,8	198,9	199,4	400	399	-
Fração mássica								
Etileno		1	1	0	0	0	0	-
Água		0	0	1	1	1	1	-
Potência	kW	-	-	-	-	-	-	1 512

Usando todo o caudal disponível, a temperatura mínima de etileno para satisfazer a produção é de 158,7 °C.

F.1.4. Discussão dos resultados

Resumidamente, os resultados nas tabelas acima estão apresentados abaixo na Tabela 15, distinguindo a qualidade e quantidade produzidas.

Tabela 15 – Produção dos diferentes tipos de utilidade quente a partir de uma linha da fonte de calor.

Utilidade	Vapor alta pressão (kg/h)	Vapor baixa pressão (kg/h)	Água quente (kg/h)
Necessidades do processo	2 200 a 15 000	Até 4 000	384 587*
Produção a partir de 33 t/h de etileno	2 121**	6 501 (3,5 bar)** 5 582 (7 bar)**	1 179 519** 191 739***

* 400 m³/h à temperatura de 95 °C; **a 310 °C; ***a 130 °C.

De acordo com os resultados da Tabela 15, há a possibilidade de, com as duas linhas de etileno, satisfazer até 28% das necessidades máximas de vapor de alta pressão. As necessidades máximas de baixa pressão estão satisfeitas por uma linha, tanto na produção de vapor a 3,5 bar como vapor a 7 bar, sobrando algum calor para, se desejável, poder ser transferido para outro local. Além disso, nem sempre é necessária a capacidade total do dimensionamento.

Já a produção de água quente a 95°C permite utilizar como fonte de calor o etileno já arrefecido numa primeira fase. Desta forma, pode aproveitar-se o calor de baixo nível para

produzir esta utilidade. Se utilizar ambas as linhas de etileno a 130°C na produção da água quente, consegue satisfazer-se aproximadamente 99,7% das necessidades no processo. Se for utilizado etileno a 310°C, 10 760 kg/h dessa fonte serão necessários.

F.2. Ciclo Rankine

Numa primeira fase, para facilitar a simulação, o objetivo centra-se em comparar os diferentes ciclos e fluidos de funcionamento, sob premissas idênticas (temperatura e caudal da fonte, temperatura de refrigeração, ΔT_{\min} dos permutadores,), apresentando-se as condições de trabalho (pressão, temperatura e caudal do fluido de circulação) que obtêm os melhores desempenhos. Fluidos em vias de substituição ou com baixas temperaturas críticas foram retirados.

A partir desses resultados, identificam-se as hipóteses mais promissoras para avançar para ciclos mais elaborados, evitando-se os fluidos que requeiram pressões sub-atmosféricas para condensação, pressões muito elevadas no evaporador e temperaturas de etileno arrefecido muito elevadas ($\approx 200^\circ\text{C}$), este último por ser sinónimo de pouca energia aproveitada.

F.2.1. Escolha das condições iniciais

Tabela 16 – Variáveis manipuladas e lidas durante os casos de estudo no HYSYS®.

Condições	Variáveis tipicamente impostas			Variáveis medidas
	Temperatura de condensação	Alta pressão	Fração de etileno enviada para o evaporador	
Vapor saturado (fluidos secos e isentrópicos)	50 – 70 °C*	$P_{\text{cond}} < P < P_c$	1	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura máxima; • Pressão de condensação; • Caudal de fluido; • Temperatura do etileno à saída do permutador; • Entalpias da bomba, da turbina, do condensador, do evaporador e do sobreaquecedor; • Fração de vapor à saída da turbina.
Vapor sobreaquecido (fluidos húmidos)	50 – 70 °C *	$P_{\text{cond}} < P < P_c$	0,05 - 0,95	

* Se a P_{cond} for abaixo de 1 bar, o estudo é efetuado a temperaturas superiores

Procedimento:

1. Recolher dados do fluido, nomeadamente a classe, o tipo de curva T-S, a T_c , a P_c e a ΔH_v numa gama de temperaturas sensata (para o etileno, trabalhado em condições supercríticas, foi avaliado o C_p);
2. Seguir as recomendações de Carlson e Seader na nomeação de pacotes de propriedades, despistando, em seguida, valores de ΔH_v do simulador com os da base de dados (NIST), selecionando-se o mais adequado. As preferências recaíram sobre LKP, NRTL, PR (e PRMHV2), PSRK, SRK, UNIFAC, UNIQUAC e Wilson.
3. Averiguar se o fluido responde melhor a modelos de atividade (UNIFAC e outros) ou a equações de estado (PR e outros);
4. Definir temperaturas de condensação e pressões de evaporação;
5. Efetuar *Case Studies* e recolher leituras de temperaturas, pressões, caudais e entalpias, calculando, por fim, o COP;
6. Selecionar os fluidos mais interessantes e pesquisar detalhes sobre inflamabilidade, toxicidade, corrosividade, temperatura de autoignição e concentrações limite de explosividade;
7. Efetuar alterações no processo que visem melhor integração energética.

F.2.2. Testes de fluidos e propriedades

No que diz respeito às propriedades, alguns padrões puderam ser identificados durante a comparação da simulação com a consulta da base de dados, o que facilitou a previsão do pacote de propriedades:

- As equações de estado, como PR, SRK e LKP, são geralmente mais aptos para compostos apolares. PR tem uma maior gama de aplicação que SRK. LKP tem boas precisões mas tem falhas na proximidade à região crítica, dando-se preferência geral a PR, com as devidas exceções;
- Os modelos de atividade, como UNIFAC, NRTL, UNIQUAC e Wilson, preveem com superior precisão as propriedades dos componentes polares, tanto em baixas como em altas pressões, superiorizando-se mesmo a PSRK e PRMHV2 que, segundo Carlson, se adequariam melhor a altas pressões. No entanto, existem exceções;
- Os modelos de atividade acima mencionados tiveram resultados semelhantes para fluidos puros, sempre com ligeiras vantagens para UNIFAC, sendo o modelo de atividade preferido;

- ASME Steam é utilizado para a água;
- Antoine é recomendado pela Aspen para compostos aromáticos, sendo um dos nomeados para os testes finais com benzeno.

Como referido no subcapítulo anterior, e para entrar em consideração com as exceções, efetuaram-se, na fase inicial de seleção, testes com PR e UNIFAC, seguindo-se ora para equações de estado, ora para modelos de atividade, consoante esses resultados preliminares. O erro de cada método foi calculado a partir da seguinte equação:

$$\text{Erro médio} = \frac{\sum |y - y_{\text{ref}}|}{N}$$

na qual y é o valor da entalpia de vaporização do modelo, y_{ref} a da base de dados e N o número de pontos considerados.

Um exemplo é apresentado na Tabela 17, no qual o fluido R-245ca, mesmo sendo ligeiramente polar, obteve a melhor aproximação com uma equação de estado.

Tabela 17 – Escolha de Peng-Robinson como pacote de propriedades para o fluido R-245ca (1,1,2,2,3-pentafluoropropano).

T (°C)	P (bar)	Entalpia de vaporização (kJ/kmol)				
		NIST ^[37]	UNIFAC	PR	PSRK	PRMHV2
24,79	1	26 964	27 396	27 141	27 565	27 141
57,07	3	24 459	25 112	24 958	25 256	24 958
75,05	5	22 866	23 619	23 501	23 733	23 501
88,15	7	21 580	22 402	22 287	22 474	22 287
98,66	9	20 452	21 330	21 194	21 347	21 194
107,54	11	19 416	20 344	20 172	20 297	20 172
115,27	13	18 438	19 413	19 191	19 293	19 191
122,15	15	17 495	18 519	18 233	18 315	18 233
128,37	17	16 571	17 646	17 285	17 351	17 285
134,06	19	15 654	16 782	16 336	16 387	16 336
139,30	21	14 733	15 919	15 375	15 414	15 375
144,17	23	13 795	15 045	14 394	14 422	14 394
148,72	25	12 827	14 150	13 380	13 399	13 380
152,99	27	11 813	13 220	12 320	12 332	12 320
157,01	29	10 729	12 237	11 197	11 202	11 197
160,81	31	9 537	11 174	9 984	9 985	9 984
164,40	33	8 163	9 987	8 640	8 637	8 640
167,80	35	6 425	8 590	7 085	7 080	7 085
171,00	37	3 254	6 755	5 127	5 123	5 127
Erro médio			1 287,843	664,710	760,007	664,712

Assim, na Tabela 18, estão listados os fluidos testados em ORC, propriedades e pacote de propriedades usados nas simulações. Ao etileno foi atribuído o pacote de propriedades LKP.

Tabela 18 – Propriedades dos fluidos selecionados e pacote de propriedades escolhido.
 Legenda: H – húmido; I – isentrópico; S – seco.^[18, 38, 39]

Nome ASHRAE	Nome e classe	Massa molar	T _c (°C)	P _c (bar)	Tipo de fluido	Pacote de propriedades
R-134a	1,1,1,2-Tetrafluoroetano HFC	102,03	101,1	40,6	I	UNIFAC
R-152a	1,1-Difluoroetano HFC	66,05	113,3	45,2	H	UNIFAC
R-227ea	1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropano HFC	170,03	102,8	30,0	I	PR
R-236ea	1,1,1,2,3,3-Hexafluoropropano HFC	152,04	139,3	35,0	I	UNIFAC
R-245ca	1,1,2,2,3-Pentafluoropropano HFC	134,05	174,4	39,3	I	PR
R-245fa	1,1,1,3,3-Pentafluoropropano HFC	134,05	154,1	36,4	I	UNIFAC
R-600	Butano HC	58,12	152,0	38,0	S	PR
R-600a	Isobutano HC	58,12	134,7	36,3	S	PR
R-601	Pentano HC	72,15	196,6	33,7	S	UNIFAC
R-601a	Isopentano HC	72,15	187,2	33,7	S	PR*
R-717	Amoníaco Inorg.	17,03	132,3	113,3	H	UNIFAC
R-718	Água Inorg.	18,00	373,9	220,6	H	ASME Steam
R-C318	Octafluorociclobutano FC	200,03	115,2	27,8	S	UNIFAC
R-3-1-10	Decafluorobutano FC	238,03	113,2	23,2	S	PR*
FC-4-1-12	Dodecafluoropentano FC	288,03	147,4	20,5	S	UNIFAC*
R-1234yf	2,3,3,3-Tetrafluoropropeno HFC	114,04	94,7	33,8	I	UNIFAC*
R-1234ze	(E)-1,3,3,3-tetrafluoropropeno HFC	114,04	109,4	36,4	I	UNIFAC*
	Hexano HC	86,18	234,5	30,6	S	UNIFAC
	Metilacetileno HC	40,06	129,2	56,3	H	UNIFAC
	Benzeno HC	78,11	288,9	48,9	I	PR / Antoine**
	Tolueno HC	92,14	318,6	41,3	I	PRMHV2
	p-Xileno HC	106,2	343,1	35,1	S	PR*

* Não tendo base de dados para comparação, seguiram-se somente as recomendações de Carlson e Seader para um estudo geral do fluido

** A escolha do pacote foi reavaliada após o benzeno se revelar promissor

F.2.3. Resultados e discussão

Na primeira fase de seleção, 22 fluidos promissores foram sujeitos a casos de estudo, evitando-se pressões sub-atmosféricas. Fluidos banidos, potencialmente obsoletos a médio prazo ou com baixas temperaturas críticas não foram considerados. Ao contrário dos fluidos isentrópicos e secos, os fluidos húmidos foram sujeitos a sobreaquecimento, a partir da divisão da corrente de etileno quente entre o evaporador e o sobreaquecedor, para evitar condensação na turbina (Figura 18 e Figura 19). As variáveis definidas e as dependentes já estão apresentadas na Tabela 16 da página 48.

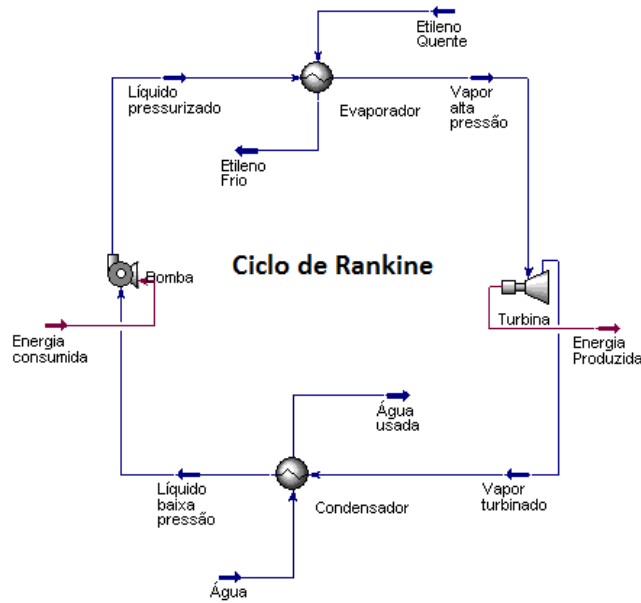


Figura 18 – Configuração no Aspen HYSYS® do ORC utilizado para fluidos secos e isentrópicos.

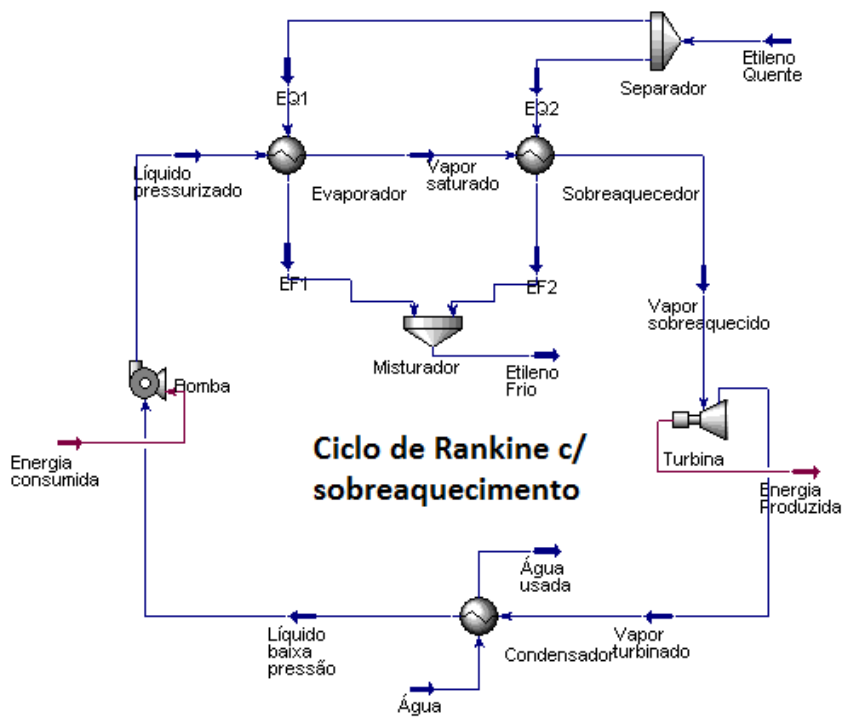


Figura 19 – Configuração no Aspen HYSYS® do ORC utilizado para fluidos húmidos.

Na Tabela 19, estão apresentados os resultados principais obtidos nos casos de estudo de cada um dos fluidos. Nos primeiros quatro lugares estão listados os fluidos húmidos, nos seguintes nove estão os isentrópicos e os por último os secos.

Tabela 19 – Conjunto de condições de trabalho energeticamente mais rentáveis para cada fluido testado.

Fluido	Condições de funcionamento					Fonte calor	COP	Produção (kW)
	T _{cond} (°C)	P _{cond} (bar)	T _{máx} (°C)	P _{ev} (bar)	Caudal (t/h)	T _{saída} (°C)		
R-152a	50	11,8	178	45	51,8	100	0,103	558
R-717	50	20,3	290	111,5	11,7	117	0,158	788
R-718	100	1,01	273	9	4,7	179	0,124	414
Metil-acetileno	50	11,4	216	56	27,2	111	0,124	635
R-134a	50	13,2	84	29	135,2	71	0,059	363
R-227ea	50	9,1	98	27	207,9	72	0,062	380
R-236ea	50	4,5	138	33	120,5	72	0,107	658
R-245ca	50	2,4	171	37	87,7	72	0,132	815
R-245fa	50	3,5	152	35	95,4	72	0,119	736
R-1234yf	50	13,0	87	29	164,9	72	0,056	348
R-1234ze	50	9,9	107	35	137,0	57	0,079	484
Benzeno	80	1,0	203	15	28,3	145	0,151	641
Tolueno	115	1,1	228	12	21,6	170	0,125	393
FC-4-1-12	50	2,0	149	20	160,9	71	0,094	584
R-3-1-10	50	5,6	113	23	225,4	72	0,070	432
R-600	50	4,9	147	35	53,1	72	0,113	698
R-600a	50	6,8	117	27	61,1	72	0,091	564
R-601	50	1,6	193	32	40,6	72	0,148	913
R-601a	50	2,0	185	33	45,8	72	0,137	843
R-C318	50	6,4	114	27	198,4	72	0,074	459
Hexano	70	1,05	233	30	34,6	92	0,144	809
p-Xileno	139	1,0	220	6	22,7	194	0,096	284

Os fluidos listados na Tabela 19 estão apresentados no gráfico da Figura 20, que relaciona o caudal utilizado com a potência de produção.

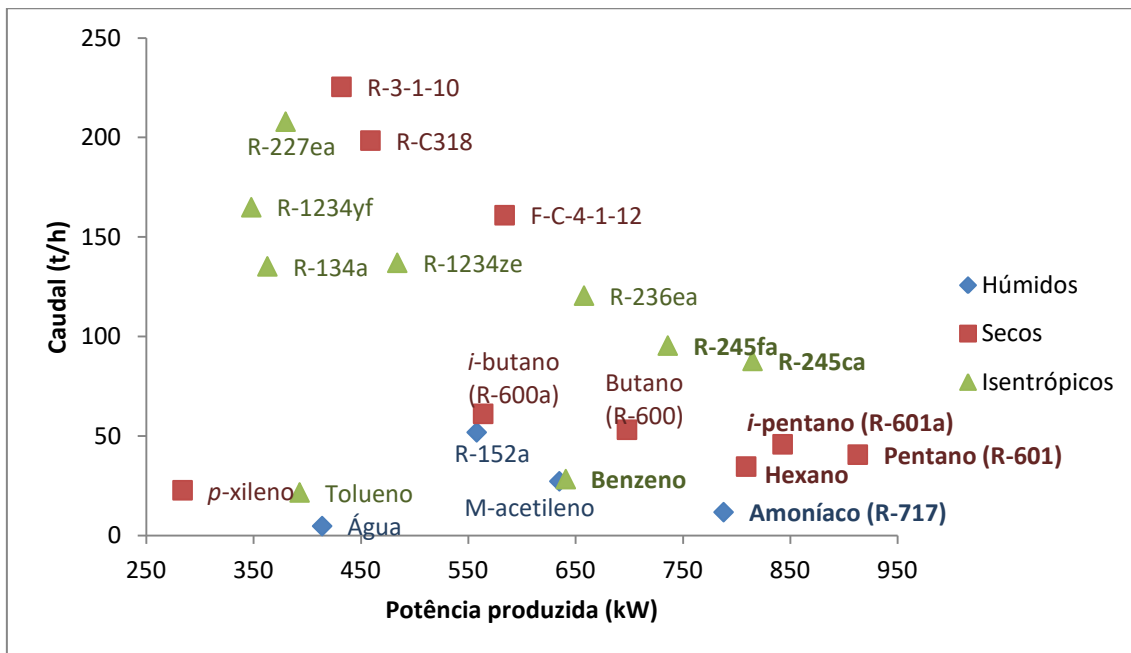


Figura 20 – Gráfico caudal vs potência de produção dos diversos fluidos testados.

Observando os resultados da Tabela 19 e da Figura 20, é visível a possibilidade de seleção de 7 fluidos, destacados a negrito nas mesmas, baseado apenas nos valores de COP e de saldo de energia, a maioria trabalhando com relativamente baixos caudais.

Durante a segunda fase de análises aprofundou-se a variedade de dados, passando a incluir:

- Fixação da temperatura de saída do etileno

Se é verdade que um dos objetivos está em arrefecer a corrente de etileno até próximo de 35 °C para que a compressão deste seja menos dispendiosa, também é verdade que as alterações devem respeitar as limitações de um processo. Como mencionado no ponto E.1.4. Reciclo de etileno, na página 40, o etileno arrefecido após cada estágio é encaminhado para um ciclone onde se separa o baixo polímero precipitado. Esta separação é essencial para que não se acumule precipitado nas tubagens, permitindo manter o melhor funcionamento do processo. Assim, para a fase seguinte, a temperatura de saída do etileno é fixada em 130 °C, pelo que são aceites ΔT_{\min} no evaporador acima de 20 °C.

- Temperatura de água de arrefecimento mais controlada

De forma a melhorar a simulação do processo, exigiu-se que o caudal de água fosse tal que à saída do condensador a sua temperatura rondasse os 35 °C como limite superior. Assim, alargou-se a margem de ΔT_{\min} do condensador para ser não só 10 °C, mas para tomar também valores superiores.

Tabela 20 – Condições de trabalho dos fluidos mais promissores.

Fluido	Condições de funcionamento					Água		COP	Produção (kW)
	T _{cond} (°C)	P _{cond} (bar)	T _{máx} (°C)	P _{ev} (bar)	Caudal (t/h)	Caudal (t/h)	T (°C)		
R-245ca	45	2,04	171	37	64,2	344	25-35	0,1380	639,7
R-245fa	45	2,97	152	35	69,4	350	25-35	0,1249	579,3
R-601	45	1,36	195	33	30,1	338	25-35	0,1537	712,5
R-717	45	17,8	290	91	10,5	338	25-35	0,1533	710,5
	45	17,8	290	112	10,7	333	25-35	0,1659	769,1
Benzeno	45	0,30	209	16	27,3	320	25-35	0,1932	890,4
	55	0,45	204,5	15	28,1	324	25-35	0,1782	815,7
	80	1,05	209	16	27,3	302	25-35	0,1503	620,3
Hexano	45	0,45	234	30	33,3	259	25-35	0,1677	777,5
	70	1,05	234	30	28,6	342	25-35	0,1438	666,7

De entre os fluidos selecionados na Tabela 20, o R-601 (n-pentano), o n-hexano, o benzeno e o R-717 (amoníaco) mostraram-se bons candidatos à escolha final do fluido ORC.

O benzeno e o hexano são aptos para funcionar em condições sub-atmosféricas, com vantagem para o benzeno para as mais baixas pressões. Em relação ao amoníaco, apenas a pressões acima de 91 bar se superioriza ao desempenho do pentano a 32 bar.

Conclui-se, nesta fase, que o pentano é o fluido preferencial para o ciclo Rankine, para pressões de trabalho acima de 1 bar.

F.2.4. Aperfeiçoamento do desempenho

Um ORC simples e sem sobreaquecimento (uma vez que o pentano é seco) tem quatro correntes a funcionar em circuito fechado (Figura 21). As temperaturas e pressões das correntes de *líquido a baixa pressão* e de *vapor a alta pressão* têm que ser tais que à entrada (e à saída) da bomba não haja vapor e à entrada (e à saída) da turbina não haja líquido. Para que se cumpra a especificação, as outras duas correntes sofrem mudanças de estado, nas quais se evapora a de *líquido pressurizado*, de 45 para 195 °C, e se condensa a de vapor turbinado, de 108 para 45 °C.

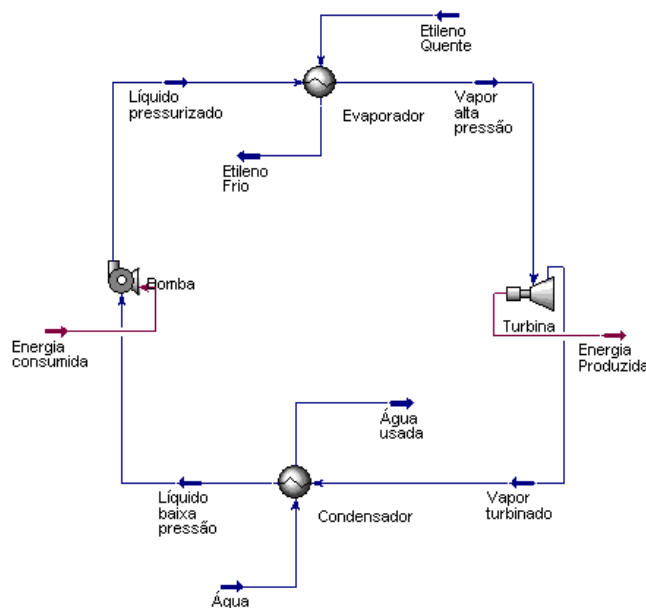


Figura 21 – Configuração de um ORC simples em Aspen HYSYS®.

Teoricamente, a adição de um permutador de calor entre ambas as correntes contribui para aliviar a carga ao condensador e ao evaporador, reduzindo os gastos em utilidade e a dimensão destas duas partes. Tal sistema está apresentado, genericamente, na Figura 22 e a composição das correntes na Tabela 21. Assim, na Figura 22 o líquido bombeado (corrente 3) troca calor com a que sai da turbina (6), entrando mais quente (4) no evaporador. Por sua vez,

a corrente de saída da turbina (6) é arrefecida (7), do mesmo modo, antes de chegar ao condensador.

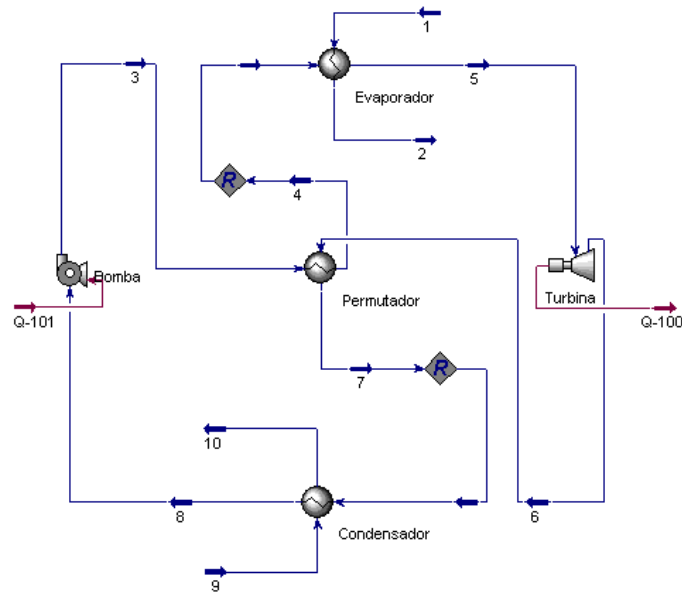


Figura 22 – Configuração do ORC com permutador de calor. O permutador tem um $\Delta T_{\min} = 15$ °C. Para o condensador e evaporador aceitam-se $\Delta T_{\min} \geq 10$ e 20, respetivamente.

Tabela 21 – Correntes do PFD da Figura 22. Legenda: (r) – redundante, mas solicitado pelo simulador.

Correntes		1	2	3	4	5	6
Fração vapor		supercrít	supercrít	0	0	1	1
Temperatura	°C	310	130	46,9	81,55	195,3	107,6
Pressão	bar	280	280	33	33	33 ^r	1,36
Caudal mássico	kg/h	33 000	33 000	35 880	35 880	35 880	35 880
Fração mássica							
Etileno		1	1	0	0	0	0
Pentano		0	0	1	1	1	1
Água		0	0	0	0	0	0
Potência	kW	-	-	-	-	-	-
Correntes		7	8	9	10	Q-100	Q-101
Fração vapor		1	0	0	0	-	-
Temperatura	°C	61,9	45	25	35	-	-
Pressão	bar	1,36 ^r	1,36	6	6	-	-
Caudal mássico	kg/h	35 880	35 880	326 379	326 379	-	-
Fração mássica							
Etileno		0	0	0	0	-	-
Pentano		1	1	0	0	-	-
Água		0	0	1	1	-	-
Potência	kW	-	-	-	-	919,1	69,92

Tabela 22 – Dados de funcionamento do ciclo Rankine sem e com permutador de calor, a partir dos resultados apresentados na Tabela 20 e na Tabela 21.

Modelo	Condições de funcionamento					Água		COP	Produção (kW)
	T _{cond} (°C)	P _{cond} (bar)	T _{ev} (°C)	P _{ev} (bar)	Caudal (t/h)	Caudal (t/h)	T (°C)		
Simples	45	1,36	195	33	30,1	338	25-35	0,1537	712,5
Permutador	45	1,36	195	33	35,9	326	25-35	0,1831	849,2

A observação dos resultados da Tabela 22 permite concluir que, com permuta de calor entre as correntes de vapor turbinado e de líquido pressurizado, o desempenho e a produção aumentam, reduzindo-se o caudal de água de arrefecimento.

F.3. Ciclo Kalina

F.3.1. Escolha das condições iniciais

Tabela 23 – Variáveis manipuladas e lidas durante os casos de estudo no HYSYS®.

Condições	Variáveis tipicamente impostas			Variáveis medidas
	T _{condensação}	Alta pressão	Fração de vapor no separador	
Vapor saturado	45 - 50 °C	$P_{cond} < P < P_c \text{ NH}_3$	0,5 - 0,9	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura no gerador; • Pressão de absorção; • Caudal de fluido; • Caudal de água de arrefecimento; • Entalpias da bomba e da turbina; • ΔT_{min} dos equipamentos de permuta de calor.

Procedimento:

1. Consultar valores de bibliografia da mistura NH₃/H₂O no que diga respeito a temperaturas de bolha e de orvalho, e entalpias de vaporização em função da pressão e da fração dos componentes;
2. Testar os diferentes pacotes de propriedades da Aspen e selecionar o mais adequado;
3. Definir um conjunto de frações mássicas de NH₃ para avaliar o desempenho;

4. Definir diversas pressões de evaporação e frações de vapor à saída do gerador;
5. Efetuar *Case Studies* e recolher leituras de temperaturas, pressões, caudais e entalpias, calculando, por fim, o COP;
6. Efetuar alterações no processo que visem uma melhor integração energética.

F.3.2. Testes às propriedades da mistura NH₃/H₂O

Tabela 24 – Dados de temperaturas de bolha, de orvalho e entalpia de vaporização para a mistura NH₃/H₂O, para diferentes pressões e concentrações de amoníaco.^[40] No canto inferior direito, os erros médios obtidos para cada pacote de propriedades analisado.

P (bar)	NH ₃ (%m/m)	T _B (°C)	T _O (°C)	ΔH _v (kJ/kg)	P (bar)	NH ₃ (%m/m)	T _B (°C)	T _O (°C)	ΔH _v (kJ/kg)
10	50	63,17	152,35	1367,24	10	80	33,19	122,96	1297,99
20	50	91,61	180,63	1281,55	20	80	59,23	146,39	1190,58
30	50	110,48	199,02	1216,88	30	80	76,55	161,58	1108,14
40	50	124,98	212,96	1161,72	40	80	89,89	173,08	1036,97
50	50	136,90	224,30	1112,01	50	80	100,88	182,43	972,55
60	50	147,11	233,92	1066,20	60	80	110,29	190,37	912,66
70	50	156,07	242,32	1023,12	70	80	118,57	197,29	855,98
80	50	164,10	249,78	982,21	80	80	125,99	203,45	801,89
90	50	171,38	256,52	943,09	90	80	132,72	209,01	749,70
100	50	178,06	262,67	905,45	100	80	138,9	214,09	699,14
10	60	49,53	144,36	1366,57	10	90	28,54	105,23	1237,14
20	60	77,12	171,43	1270,82	20	90	53,82	125,69	1126,48
30	60	95,45	189,05	1198,81	30	90	70,67	131,87	1040,09
40	60	109,54	202,40	1137,60	40	90	83,64	148,84	964,87
50	60	121,14	213,27	1082,57	50	90	94,33	156,93	896,31
60	60	131,07	222,50	1031,95	60	90	103,50	163,8	832,07
70	60	139,80	230,54	984,32	70	90	111,56	169,78	771,15
80	60	147,61	237,70	939,05	80	90	118,78	175,11	712,59
90	60	154,70	244,16	895,79	90	90	125,34	179,91	655,89
100	60	161,21	250,06	854,14	100	90	131,37	184,30	600,89
10	70	39,78	134,90	1343,27					
20	70	66,58	160,41	1240,63					
30	70	84,40	177,00	1162,75					
40	70	98,11	189,57	1096,21					
50	70	109,40	199,80	1036,23					
60	70	119,06	208,48	980,81					
70	70	127,56	216,06	928,57					
80	70	135,17	222,80	878,81					
90	70	142,08	228,88	831,18					
100	70	148,42	234,44	785,02					

Erro médio	T _B (°C)	T _O (°C)	ΔH _v (kJ/kg)
ENRTL	27,61	22,08	191,55
NRTL	21,61	28,53	188,37
PRMHV2	4,63	5,02	448,82
PSRK	6,37	2,22	558,39
Sour PR	13,46	11,04	484,23
UNIFAC	11,92	5,55	288,07
UNIQUAC	76,54	50,40	541,16
Wilson	38,28	31,13	249,40

Analisando as propriedades da Tabela 24, o pacote de propriedades escolhido para a mistura NH₃/H₂O foi o UNIFAC, atentando ao relativamente baixos erros de entalpia e em temperaturas, e por ser a escolha mais adequada para o amoníaco puro.

F.3.3. Resultados e discussão

Ao contrário dos estudos efetuados para o ciclo Rankine, no ciclo Kalina a turbina é de natureza multiestado, podendo formar alguma fase líquida.

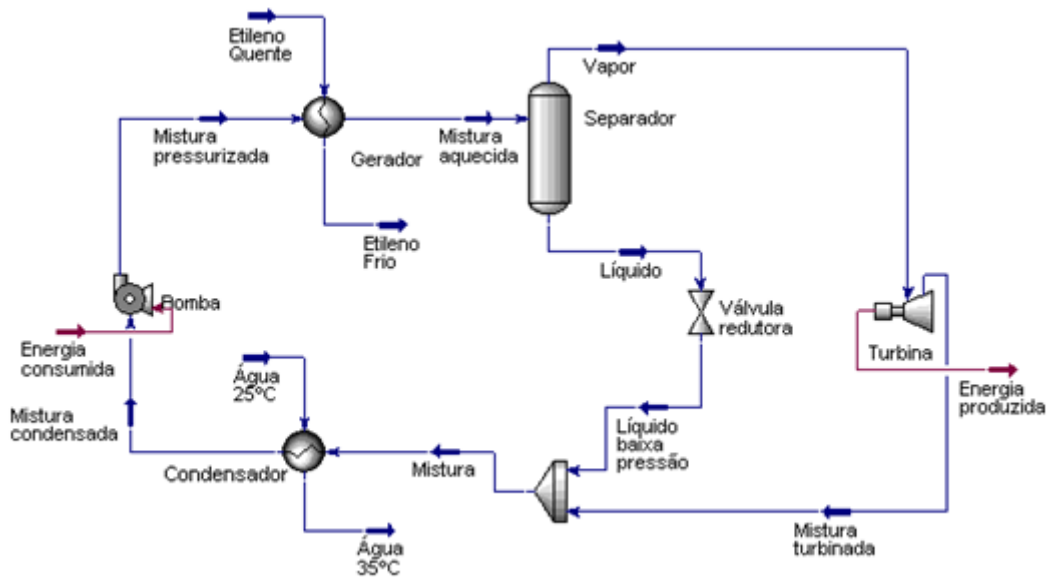


Figura 23 – Representação simplificada do ciclo Kalina no Aspen HYSYS®.

A Tabela 25 afixa os melhores resultados obtidos para diferentes concentrações de amoníaco no fluido, nomeadamente 60, 70, 80 e 90% m/m. A composição intermédia entre 70% e 80% também foi testada, para avaliar a existência de outro máximo.

Tabela 25 – Conjunto de condições de trabalho energeticamente mais rentáveis para cada concentração de NH₃.

NH ₃ (%m/m)	Condições de funcionamento						Água de arrefecimento (t/h)	COP	Produção (kW)
	T _{abs} (°C)	P _{mín} (bar)	Fração Vapor	T _{ger} (°C)	P _{máx} (bar)	Caudal (t/h)			
60	45	11,2	0,9	245	89	9,6	351	0,1363	642
70	45	12,8	0,9	246	113	10,4	346	0,1469	692
75	45	13,5	0,9	236	113	10,9	346	0,1465	690
80	45	14,3	0,9	255	113	11,6	347	0,1457	687
90	45	16,0	0,9	196	113	13,2	349	0,1402	660

De acordo com os resultados da Tabela 25, misturas de cerca de 70% NH₃, no ciclo Kalina, para a fonte de calor apresentada, podem constituir boas alternativas para a produção de energia. A grande desvantagem está na alta pressão requerida para este sistema.

F.3.4. Aperfeiçoamento do desempenho

Como nas ocasiões anteriores, a configuração inicial não é tão elaborada pura e simplesmente para simplificação do estudo de casos no simulador, reduzindo-se a ocorrência de falhas e interrupções durante os cálculos, efetuando-se integrações energéticas *a posteriori* (Figura 24). Neste caso, há dois permutadores: de baixa temperatura e de alta temperatura. No de baixa temperatura, a corrente à saída do absorvedor (9) é arrefecida antes de chegar ao condensador (10), aquecendo a mistura pressurizada (12 → 13) numa primeira fase. Essa mistura (13) é aquecida um pouco mais, no permutador de alta temperatura, a partir da corrente de fundo do separador *flash* (6). Por um lado, o aquecimento da corrente 13 alivia a carga do gerador. Por outro, o arrefecimento da corrente 6 a 7 leva a menor temperatura no absorvedor, logo menos vapor, e condições mais leves no condensador.

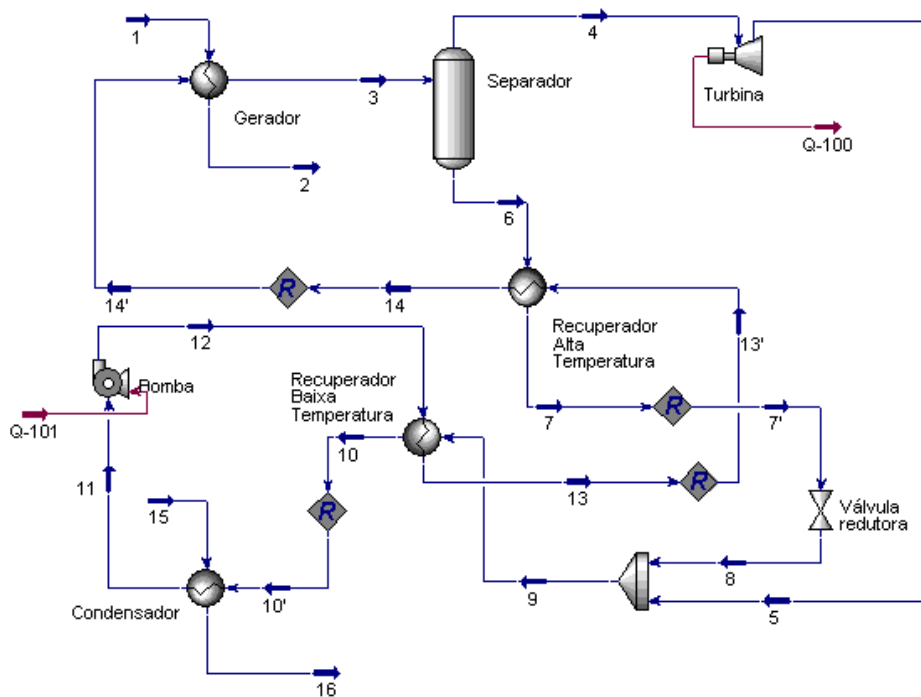


Figura 24 – Configuração de ciclo Kalina com recuperadores de alta e baixa temperaturas.

Tabela 26 – Correntes do PFD da Figura 24. Legenda: (r) – redundante, mas solicitado pelo simulador.

Correntes		1	2	3	4	5	6
Fração vapor		supercrít	supercrít	0,9000	1,0000	0,9103	0,0000
Temperatura	°C	310	172,2	245,6	245,6	129,8	245,6
Pressão	bar	280	280	113^r	113	12,76	113
Caudal mássico	kg/h	33 000	33 000	10 730	9 640	9 640	1 090
Fração mássica							
Etileno		1,0000	1,0000	0	0	0	0
Amoníaco		0	0	0,7000	0,7315	0,7315	0,4214
Água		0	0	0,3000	0,2685	0,2685	0,5786
Potência	kW	-	-	-	-	-	-
Correntes		7	8	9	10	11	12
Fração vapor		0,0000	0,3103	0,8499	0,6911	0,0000	0,0000
Temperatura	°C	132,8	97,83	127,8	97,84	45	48,11
Pressão	bar	113	12,76	12,76	12,76	12,76	113
Caudal mássico	kg/h	1 090	1 090	10 730	10 730	10 730	10 730
Fração mássica							
Etileno		0	0	0	0	0	0
Amoníaco		0,4214^r	0,4214	0,7000	0,7000	0,7000	0,7000
Água		0,5786^r	0,5786	0,3000	0,3000	0,3000	0,3000
Potência	kW	-	-	-	-	-	-
Correntes		13	14	15	16	Q-100	Q-101
Fração vapor		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-	-
Temperatura	°C	112,8	117,5	25	35	-	-
Pressão	bar	113	113^r	6	6	-	-
Caudal mássico	kg/h	10 730	10 730	247 979	247 979	-	-
Fração mássica							
Etileno		0	0	0	0	-	-
Amoníaco		0,7000	0,7000	0	0	-	-
Água		0,3000	0,3000	1,0000	1,0000	-	-
Potência	kW	-	-	-	-	771,7	58,86

O resultado da integração surge na Tabela 27, onde é possível observar que o COP e a temperatura da fonte de calor à saída aumentam consideravelmente, o que significa que com menos energia trocada, se produziu sensivelmente o mesmo.

Tabela 27 – Condições operatórias para cada modelo do ciclo Kalina, com 90% de NH₃ no fluido de circulação.

Ciclo Kalina	Condições de funcionamento						Água	COP	Prod. (kW)
	T _{abs} (°C)	P _{min} (bar)	Fração Vapor	T _{ger} (°C)	P _{máx} (bar)	Caudal (t/h)	Caudal (t/h)		
Simplex	45	12,8	0,9	246	113	10,4	346	0,1469	692
Recuperadores	45	12,8	0,9	246	113	10,7	248	0,1985*	713*

*Etileno arrefecido está à temperatura de 172,2°C, para funcionamento dos permutadores.

Comparando os resultados da Tabela 27 com os da Tabela 22, na página 57, conclui-se que, para a fonte de calor disponível, o ciclo Rankine apresenta melhores resultados que o ciclo Kalina, com a vantagem de operar num sistema muito mais simples e a pressões mais baixas (Rankine: 32 bar), sendo o método preferencial para a recuperação de calor na forma de energia elétrica.

F.3.5. Propriedades de segurança do R-601, para o ciclo Rankine

Como referido anteriormente, algumas propriedades do fluido são necessárias conhecer de forma a manipulá-lo em segurança. Para tal, a consulta da ficha MSDS é um dever.^[41]

Resumidamente, o pentano é um líquido nas condições PTN, inflamável, incolor, incompatível com agentes oxidantes fortes e corrosivo para algumas formas de plástico, borracha e revestimentos. O fluido não é considerado como contendo compostos bioacumuláveis, persistentes nem carcinogéneos, mas é tóxico por ingestão e muito poluente para os aquíferos, como consta na Tabela 28. Duas propriedades pertinentes para a manipulação segura do fluido são:

- Temperatura de autoignição: 260,0 °C;
- Limite de explosividade: 1,4 % - 8,3 %(v/v)

Uma vez que a temperatura limite superior projetada para o pentano é de 195 °C a 33 bar, para manter as características de vapor saturado àquela pressão, a temperatura de autoignição não é problemática. Sendo ainda utilizado na sua forma pura (ou próximo dela), as concentrações de explosividade nunca se tornarão realidade.

Tabela 28 – Frases de perigo e precaução da ficha MSDS do pentano.^[41]

Frases de perigo	Frases de precaução
<p>H225 Líquido e vapor facilmente inflamáveis.</p> <p>H304 Pode ser mortal por ingestão e penetração nas vias respiratórias. H336 Pode provocar sonolência ou vertigens. H411 Tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.</p>	<p>P210 Manter afastado do calor, superfícies quentes, faíscas, chamas abertas e outras fontes de ignição. Não fumar. P261 Evitar respirar os vapores. P273 Evitar a libertação para o ambiente.</p> <p>P301+P310 EM CASO DE INGESTÃO: contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico. P331 NÃO provocar o vômito.</p>

F.4. Refrigeração por absorção em sistemas H₂O/LiBr

O grau de desenvolvimento da tecnologia de absorção de vapor através de brometo de lítio e existência de fabricantes em Portugal, aliados à ineficaz pesquisa de tabelas de mistura H₂O/LiBr para comparação com o obtido em simulação, conduziram este estudo para outra abordagem.

Contactando um fabricante destes sistemas em Portugal, foi possível obter dados de funcionamento e algumas ideias importantes acerca dos sistemas de absorção, também designados por *chillers*.

Para que a água sirva como refrigerante de baixas temperaturas num sistema de absorção, é necessário que opere a pressões sub-atmosféricas. A fonte de calor destes sistemas está, por isso, limitada na sua pressão, daí que o calor presente na corrente de etileno a 280 bar tem forçosamente que ser transferido para um permutador anexo, no qual o fluido recetor é água, para evaporar ou simplesmente aquecer. Outro ponto importante é a prevenção da cristalização do LiBr no interior do sistema, que é levada a cabo pelo controlo dos caudais aconselhados para cada modelo.

Sistemas de efeito simples são comercializados como *chillers* cujo calor provem de água quente ou vapor até 1,5 bar, enquanto os sistemas de efeito duplo são *chillers* que trabalham com vapor até aproximadamente 8 bar. Os sistemas de efeito duplo têm a vantagem de ser mais eficientes, enquanto os de efeito simples são menos dispendiosos. As alternativas que surgem são:

- Transferir o calor do etileno a 310°C para vapor de baixa pressão (7,84 bar), alimentando um sistema de efeito duplo;
- Transferir o calor do etileno a 310°C para água quente ou vapor de muito baixa pressão, alimentando um sistema de efeito simples;
- Transferir o calor do etileno a 130°C para água quente ou vapor de muito baixa pressão, alimentando um sistema de efeito simples.

F.4.1. Transferência de calor para vapor de baixa pressão (784 kPa), operando em sistemas de efeito duplo

Esta alternativa adapta as condições para o modelo de duplo efeito (Tabela 29).

Tabela 29 – Desempenho para o modelo de duplo efeito (16NK). O vapor a fornecer é saturado à pressão de 7,84 bar.

16NK		11	12	13	21	22	31	32	41	42
Cooling capacity	kW	345	447	549	689	861	1034	1238	1378	1551
Chilled-water system*										
Flow rate	l/s	14.8	19.2	23.6	29.7	37.2	44.4	53.3	59.4	66.7
Pressure drop	kPa	44	64	64	57	42	41	49	46	41
Connection (ANSI)	in	4	4	4	5	6	6	6	8	8
Retention volume	m ³	0.13	0.15	0.17	0.24	0.28	0.34	0.36	0.46	0.48
Cooling water system*										
Flow rate	l/s	24.7	31.9	39.4	49.4	61.9	74.2	88.9	98.9	111.4
Pressure drop	kPa	68	40	49	109	74	53	65	67	73
Connection (ANSI)	in	5	5	5	6	8	8	8	10	10
Retention volume	m ³	0.34	0.38	0.42	0.58	0.63	0.89	0.95	1.11	1.90
Steam system										
Consumption	kg/h	Saturated steam 784 kPa		630	790	980	1180	1410	1570	1770
Dimensions										
Length A	mm	2810	3850	3850	3880	4920	5040	5040	5100	5100
Height B	mm	2200	2200	2200	2250	2250	2390	2390	2600	2600
Width C	mm	2050	1910	1910	2240	2070	2170	2170	2400	2400
Operating weight	kg	4600	5800	6100	7500	8800	11200	11800	13900	14500
Power supply	V-ph-Hz	400-3-50								
Total current drawn	A	10.8	10.8	10.8	13.3	13.3	13.6	13.6	20.7	20.7

16NK		51	52	53	61	62	63	71	72	81
Cooling capacity	kW	1723	1927	2170	2412	2757	3101	3446	3963	4652
Chilled-water system*										
Flow rate	l/s	74.2	83.1	93.9	103.9	118.6	133.6	148.3	170.6	200.3
Pressure drop	kPa	98	46	61	123	83	78	54	81	84
Connection (ANSI)	in	8	8	8	10	10	10	12	12	14
Retention volume	m ³	0.65	0.71	0.77	0.99	1.06	1.13	1.41	1.61	1.94
Cooling water system**										
Flow rate	l/s	123.6	138.3	155.6	173.1	197.8	222.5	247.2	284.4	333.9
Pressure drop	kPa	53	71	94	61	83	111	77	113	122
Connection (ANSI)	in	12	12	12	14	14	14	16	16	16
Retention volume	m ³	1.87	2.01	2.14	2.79	2.97	3.15	3.67	4.11	4.76
Steam system										
Consumption	kg/h	Saturated steam 784 kPa		2470	2750	3140	3530	3920	4510	5300
Dimensions										
Length A	mm	5330	5870	6370	6100	6190	6710	6440	7460	7460
Height B	mm	2900	2900	2900	3330	3330	3330	3450	3450	3650
Width C	mm	2770	2800	2800	2970	3000	3000	3300	3300	3500
Operating weight	kg	18800	20800	22300	26500	30000	32100	38000	42300	47300
Power supply	V-ph-Hz	400-3-50								
Total current drawn	A	22.7	24.5	24.5	25.5	25.0	25.0	33.5	33.5	33.5

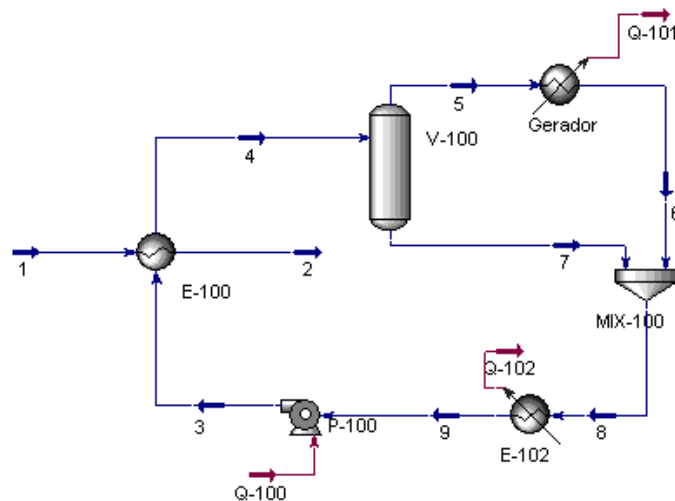


Figura 25 – PFD de produção de vapor a 7,84 bar (corrente 5) para alimentar o gerador do *chiller*. No permutador, $\Delta T_{\min} = 20^{\circ}\text{C}$.

No processo da Figura 25, o etileno (1) aquece a água (3), vaporizando uma parte. Após a separação do vapor (5) e seu uso no gerador do *chiller*, todo o condensado (8) perde alguma energia antes de ser bombeado de novo à pressão de 7,84 bar. Após a tabela, as razões para esta montagem são explicadas e detalhadas no texto.

Tabela 30 – Correntes do PFD da Figura 25.

Correntes		1	2	3	4	5	6
Fração vapor		supercrít	supercrít	0	0,3286	1	0
Temperatura	°C	310	130	90,08	169,6	169,6	169,6
Pressão	bar	280	280	7,84	7,84	7,84	7,84
Caudal mássico	kg/h	33 000	33 000	16 477	16 477	5 415	5 415
Fração mássica							
Etileno		1	1	0	0	0	0
Água		0	0	1	1	1	1
Correntes		7	8	9	Q-100	Q-101	Q-102
Fração vapor		0	0	0	-	-	-
Temperatura	°C	169,6	169,6	90	-	-	-
Pressão	bar	7,84	7,84	2	-	-	-
Caudal mássico	kg/h	11 062	16 477	16 477	-	-	-
Fração mássica							
Etileno		0	0	0	-	-	-
Água		1	1	1	-	-	-
Potência	kW	-	-	-	3,693	3 083	1 558

Atentando aos resultados da Tabela 30, retira-se que a quantidade de vapor produzido a 7,84 bar é de 5 415 kg/h, o suficiente para fazer funcionar o modelo 16NK-81 que, a partir de 5300 kg/h de vapor, produz 4 652 kW de frio (Tabela 29). Este frio, por sua vez, também satisfaz as necessidades de frio do processo por completo (que são de 4 535 kW). Desta forma, a outra linha de retorno de etileno pode ser utilizada para outra função como, por exemplo, produção de utilidade quente ou energia elétrica.

Voltando ao esquema de montagem, é importante referir que, para que a troca de calor seja completa, levando o etileno dos 310°C para os 130°C, tem de haver água em excesso, separando-se a fração de vapor após a transferência de calor (equipamento V-100, Figura 25). Este excesso impede que a eficiência da troca de calor seja perturbada pelo ΔT_{\min} do permutador na região de calor latente da água, como se pode perceber pelo gráfico da Figura 26. A produção de 100% de vapor saturado à saída do permutador E-100 (mantendo, sensivelmente, o mesmo caudal de vapor) apenas é possível se forem aceites temperaturas de etileno arrefecido de aproximadamente 170 °C.

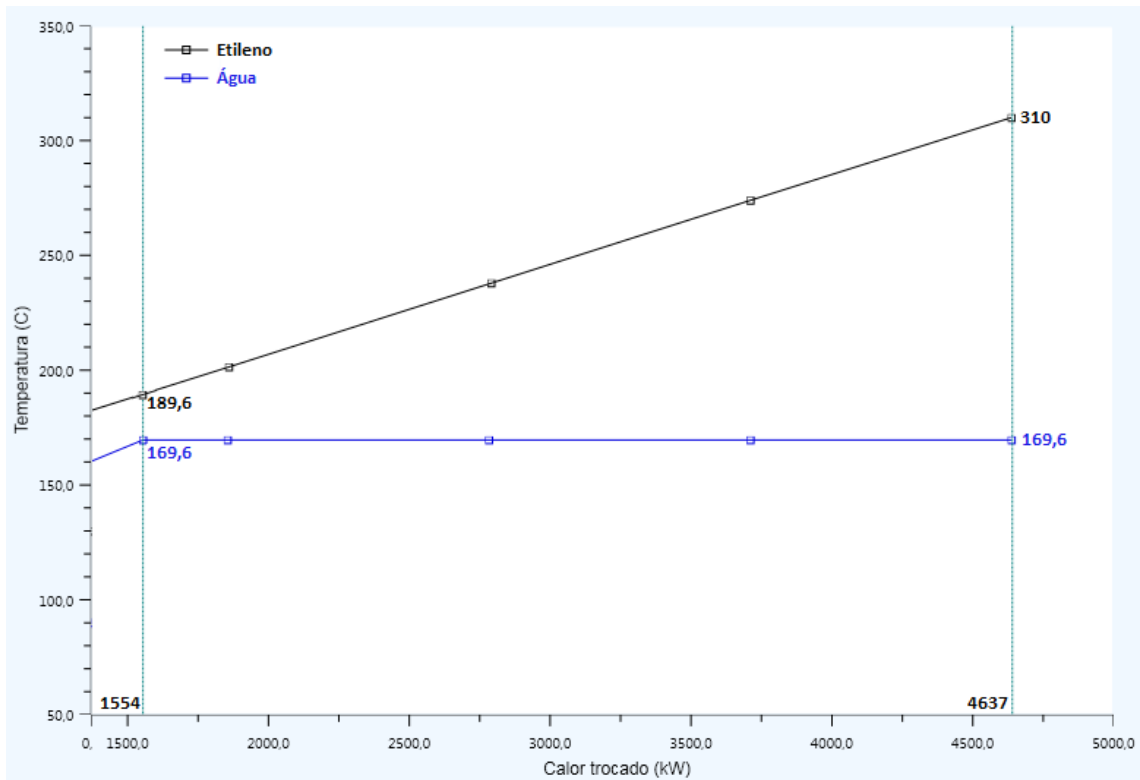


Figura 26 – Gráfico temperatura vs calor trocado no interior do permutador, entre etileno e água. O $\Delta T_{\min} = 20^{\circ}\text{C}$ ocorre nos 1 554 kW. Um excesso de água é necessário para que se troque 4 637 kW de calor entre as correntes de etileno e de água.

Como o arrefecimento de 33 t/h de etileno, a 280 bar, de 310 para 130°C, corresponde a um calor de 4 637 kW e, tratando-se a Figura 25 de um sistema fechado, para que se obtenha constantemente 5 415 kg/h de vapor (3083 kW em calor latente) é necessário que o sistema regresse à sua condição inicial (correntes 3 e 9) perdendo algures 1 554 kW (diferença entre Q-102 e Q-100). Esta é uma imposição do sistema para arrefecer o etileno até 130°C. Alterar o caudal de água implica alterar a temperatura de retorno dessa mesma água (Tabela 31).

Tabela 31 – Alternativas para temperaturas e caudais de funcionamento do sistema da Figura 25.

Temperatura, correntes 3,9 (°C)	Caudal de água, correntes 3,4,8,9 (kg/h)	Diferença entre Q-102 e Q-100 (kW)	Vapor produzido, corrente 5 (kg/h)
25	9 145	1 554	5 415
45	10 593	1 554	5 415
65	12 587	1 554	5 415
85	15 516	1 554	5 415
105	20 246	1 554	5 415

Outras frações da corrente de etileno podem ser usadas para satisfazer parcial ou totalmente as necessidades de frio. Esses valores estão apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 – Sistemas de absorção apropriados e suas condições nominais em função da poupança pretendida para os grupos de refrigeração.

Poupança de frio pretendida		Sistema de absorção e desempenho					Etileno a usar (kg/h)
Grupos de frio	Potência (kW)	Modelo	Frio produzido (kW)	Vapor necessário (kg/h)	Calor latente (kW)	COP	
1	1 512	16NK-42	1 551	1 770	1 008	1,539	10 790
2	3 023	16NK-63	3 101	3 530	2 010	1,543	21 520
3	4 535	16NK-81	4 652	5 300	3 018	1,541	32 300

Um ponto considerado importante é que o processo está sujeito a algumas oscilações, tanto em caudais como em temperaturas. Usando todo o caudal disponível (66 t/h), a temperatura de etileno mínima para a qual o sistema seria satisfeito é de 248,6 °C.

F.4.2. Transferência de calor para vapor de muito baixa pressão (100 kPa)

Esta alternativa adapta as condições para os modelos de efeito simples, alimentados a vapor de 1 bar (Tabela 33).

Tabela 33 – Desempenho para o modelo de efeito simples (16TJ). O vapor a fornecer é saturado à pressão de 1 bar.

16TJ		31	32	41	42	51	52	53
Cooling capacity	kW	1266	1407	1582	1758	1969	2215	2461
Chilled water system*								
Flow rate	l/s	54.4	60.6	68.1	75.8	84.7	95.3	106.1
Pressure drops	kPa	48	51	44	39	35	47	61
Connection (DIN)	in	6	6	8	8	8	8	8
Retention volume	m³	0.35	0.38	0.49	0.56	0.70	0.77	0.83
Cooling water system*								
Flow rate	l/s	81.7	90.8	102.2	113.6	127.2	143.1	158.9
Pressure drops	kPa	54	57	59	63	39	52	68
Connection (DIN)	in	8	8	10	10	12	12	12
Retention volume	m³	0.98	1.05	1.31	1.41	1.98	2.13	2.28
Steam system								
Consumption	kg/h	2810	3120	3510	3900	4370	4920	5460
Steam inlet (DIN)	in	8	8	8	8	10	10	10
Drain outlet (DIN)	in	2	2	2-1/2	2-1/2	2-1/2	2-1/2	2-1/2
Control valve	in	4	4	4	4	4	5	5
Shutoff valve	in	4	4	4	4	4	5	5
Dimensions								
Length	mm	4940	4940	4990	4990	5060	5600	6100
Height	mm	2610	2610	2860	2860	3210	3210	3210
Width	mm	1630	1630	1700	1700	1990	1990	1990
Tube removal space	mm	4500	4500	4500	4500	4600	5200	5700
Weight								
Operating weight	kg	10300	10600	12500	12800	17500	18900	20200
Max shipping weight**	kg	8900	9100	10700	10900	14800	16000	17100
Power supply								
Apparent power	kVA	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
Total electric current	A	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9
Absorbent pump, power input	kW	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Absorbent pump, electric current	A	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Refrigerant pump, power input	kW	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Refrigerant pump, electric current	A	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Purge pump, power input	kW	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Purge pump, electric current	A	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
PD cell heater	kW	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038
Control circuit	kW	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

A produção de vapor saturado a 1 bar pode ser levada a cabo a partir da fonte de calor original, desde 310 a 130°C, ou parcialmente arrefecida, a jusante dum processo, desde 130 a 90°C.

F.4.2.1. Etileno a 310 °C como fonte de calor

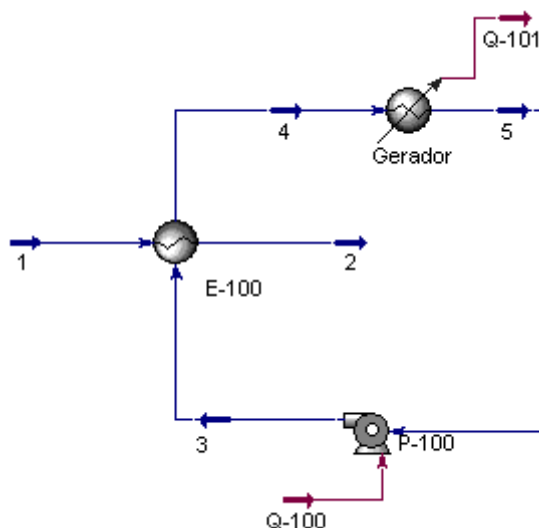


Figura 27 – PFD de produção de vapor a 1 bar (corrente 4), a partir de etileno a 310°C, para alimentar o gerador do *chiller*.

No processo da Figura 27, o etileno (1) aquece a água (3) até formar vapor (4). Esse vapor é usado no gerador do *chiller* e condensa para voltar a ser aquecido.

Como vem sendo habitual, o ΔP nos permutadores tem-se assumido igual a 0 para simplificação da simulação, salvo casos pontuais. Tal simplificação não afeta o cálculo do caudal, mas apenas o trabalho da bomba, que surge como 0 na Tabela 34 e noutras.

Tabela 34 – Correntes do PFD da Figura 27, utilizando como fonte de calor 4 637 kW de etileno entre 310 e 130°C.

Correntes		1	2	3	4	5	Q-100	Q-101
Fração vapor		supercrít	supercrít	0	1	0	-	-
Temperatura	°C	310	130	99,63	99,63	99,63	-	-
Pressão	bar	280	280	1	1	1	-	-
Caudal mássico	kg/h	33 000	33 000	7 392	7 392	7 392	-	-
Fração mássica								
Etileno		1	1	0	0	0	-	-
Água		0	0	1	1	1	-	-
Potência	kW	-	-	-	-	-	0	4 637

Atentando aos resultados da Tabela 34, e comparando-os com as condições de funcionamento dos modelos 16TJ (Tabela 33), conclui-se que uma linha de etileno não é suficiente para produzir a quantidade de vapor solicitada para cumprir com as necessidades totais de frio. A Tabela 35 apresenta as diversas soluções possíveis.

Tabela 35 – Sistemas de absorção apropriados e suas condições nominais em função da poupança pretendida para os grupos de refrigeração.

Poupança de frio pretendida		Sistema de absorção e desempenho					Etileno a usar (kg/h)
Grupos de frio	Potência (kW)	Modelo(s)	Frio produzido (kW)	Vapor necessário (kg/h)	Calor latente (kW)	COP	
1	1 512	16TJ-41	1 582	3 510	2 202	0,718	15 670
2	3 023	16TJ-31+42	3 024	6 700	4 203	0,719	29 920
3	4 535	16TJ-52+53	4 676	10 380	6 512	0,718	46 350

Usando todo o caudal disponível, a temperatura mínima de etileno para satisfazer a produção é de 256,1 °C.

F.4.2.2. Etileno a 130 °C como fonte de calor

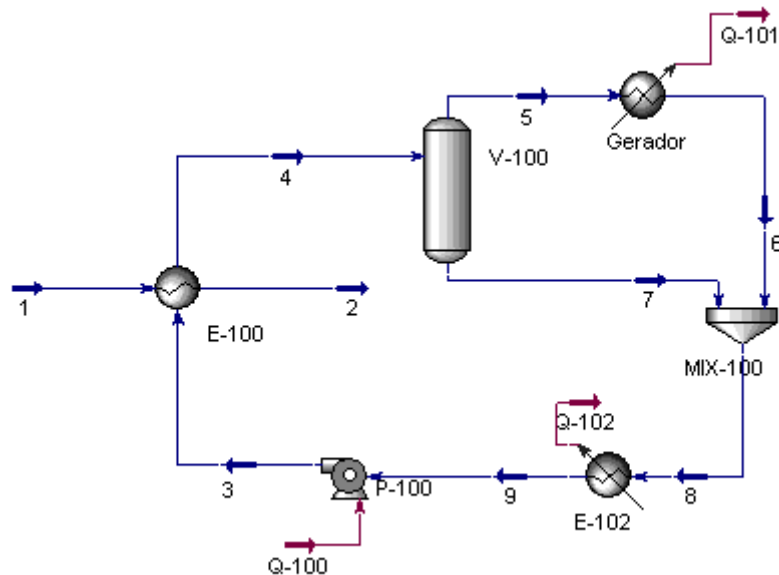


Figura 28 – PFD de produção de vapor a 1 bar (corrente 5), a partir de etileno a 130°C, para alimentar o gerador do chiller.

A carga nominal das duas linhas de reciclo de etileno, *i.e.* 66 t/h, produz apenas 1 301 kg/h de vapor, que corresponde a 37% do que é necessário para substituir um grupo. Esta alternativa é, portanto, inviável, no âmbito dos ciclos de refrigeração por absorção.

F.4.3. Transferência de calor para água quente

Esta alternativa adapta as condições para os modelos de efeito simples, alimentados a água quente, dimensionada nominalmente entre 80 e 90°C (Tabela 36).

F.4.3.1. Etileno a 310 °C como fonte de calor

Tabela 36 – Desempenho para o modelo de efeito simples (16LJ-A). A água quente está dimensionada para temperaturas entre 80 e 90 °C.

Model name	LJ-A													
Size		41	42	51	52	53	61	62	63	71	72	73	81	82
Capacity	kW	1 178	1 319	1 477	1 653	1 846	2 110	2 373	2 637	2 901	3 165	3 428	3 692	3 956
Chilled water system*														
Flow rate	Vsec	56.4	63.1	70.6	78.9	88.3	100.8	113.3	126.1	138.6	151.1	163.9	176.4	188.9
Pressure drop	kPa	102	88.5	74.3	37.4	49.3	95.6	45.9	59.9	114	50.7	62.7	50.8	61.7
Connection(DIN)	inch	8	8	8	8	8	10	10	10	12	12	12	14	14
Retention volume	m³	0.49	0.56	0.70	0.77	0.83	1.06	1.13	1.21	1.43	1.53	1.63	1.82	1.94
Cooling water system*														
Flow rate	Vsec	93.1	104.2	116.7	130.6	145.8	166.7	187.5	208.3	229.2	250	270.8	291.7	312.5
Pressure drop	kPa	52.8	55.4	94.4	128	43.1	78.1	105	70.6	45.6	57.4	70.8	59.2	71.4
Connection(DIN)	inch	10	10	12	12	12	14	14	16	16	16	16	16	16
Retention volume	m³	1.31	1.41	1.97	2.13	2.27	2.87	3.05	3.23	3.79	4.02	4.23	4.75	5.10
Hot water system*														
Flow rate	Vsec	37.4	41.8	46.8	52.4	58.5	66.9	75.2	83.6	91.9	101	109	117	126
Pressure drop	kPa	21.7	22.1	63.8	28.6	37.8	27.2	36.4	47.5	37.9	47.9	59.2	49.3	59.8
Connection(DIN)	inch	8	8	8	8	8	10	10	10	10	10	10	10	10
Retention volume	m³	0.29	0.32	0.35	0.37	0.40	0.69	0.72	0.76	0.82	0.86	0.90	0.99	1.03
Rupture disk connection	inch	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Dimensions														
Length (L)	mm	5 070	5 070	5 210	5 750	6 250	5 750	6 250	6 750	6 490	6 990	7 490	7 090	7 590
Height (H)	mm	3 015	3 015	3 390	3 390	3 390	3 790	3 790	3 790	3 950	3 950	3 950	4 210	4 210
Width (W)	mm	1 750	1 750	1 990	1 990	1 990	2 420	2 420	2 420	2 650	2 650	2 650	2 820	2 820
Tube removal	mm	4 500	4 500	4 600	5 200	5 700	5 200	5 700	6 200	5 700	6 200	6 700	6 200	6 700
Weight														
Operation weight	kg	13 000	13 600	18 400	20 000	21 400	28 300	30 300	32 400	38 700	41 200	43 700	46 900	49 600
Max shipping weight	kg	10 900	11 300	15 400	16 600	17 900	11 500	12 200	13 100	16 000	17 000	18 000	19 000	19 900
Shipping method	u	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
Power supply														
	V-ph-Hz	400-3-50												
Apparent power	kVA	10.6	10.6	10.6	10.6	10.8	18.7	18.7	18.7	24.2	24.2	25.6	25.6	25.6
Total electric current	A	15.6	15.6	15.6	15.6	15.9	27.4	27.4	27.4	35.3	35.3	37.4	37.4	37.4
Absorbent pump N°1, power input	kW	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Absorbent pump N°1, electric current	A	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0
Absorbent pump N°2, power input	kW	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
Absorbent pump N°2, electric current	A	4.7	4.7	4.7	4.7	5.0	5.0	5.0	5.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
Refrigerent pump, power input	kW	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.75	0.75	1.2	1.2	1.2
Refrigerent pump, electric current	A	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	2.5	2.5	4.6	4.6	4.6
Purge pump, power input	kW	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Purge pump, electric current	A	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
PD cell heater	kW	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038
Control circuit	kW	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

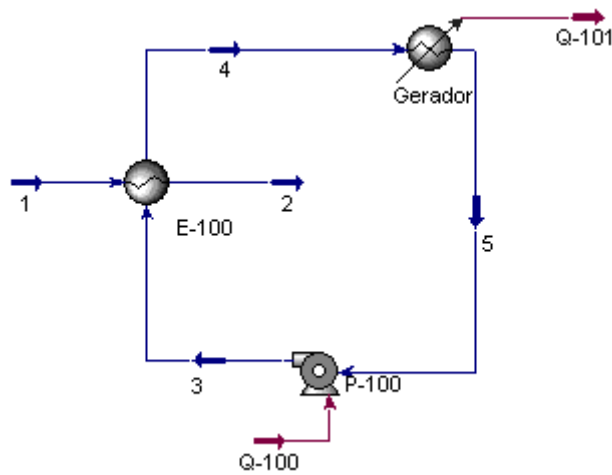


Figura 29 – PFD de produção de água quente (corrente 4), a partir de etileno a 310°C, para alimentar o gerador do chiller.

Tabela 37 – Correntes do PFD da Figura 29, utilizando como fonte de calor 4 637 kW de etileno entre 310 e 130°C.

Correntes		1	2	3	4	5	Q-100	Q-101
Fração vapor		supercrít	supercrít	0	0	0	-	-
Temperatura	°C	310	130	80	90	80	-	-
Pressão	Bar	280	280	2	2	2	-	-
Caudal mássico	kg/h	33 000	33 000	397 327	397 327	397 327	-	-
Caudal volum.	L/s	23,92	23,92	110,6	110,6	110,6	-	-
Fração mássica								
Etileno		1	1	0	0	0	-	-
Água		0	0	1	1	1	-	-
Potência	kW	-	-	-	-	-	0	4 637

Tabela 38 – Sistemas de absorção apropriados e suas condições nominais em função da poupança pretendida para os grupos de refrigeração.

Poupança de frio pretendida		Sistema de absorção e desempenho					Etileno a usar (kg/h)	
Grupos de frio	Potência (kW)	Modelo(s)	Frio produzido (kW)	Água necessária		Calor trocado (kW)		COP
				L/s	kg/h*			
1	1 512	LJ-A-52	1 653	52,4	182 728	2 133	0,775	15 180
2	3 023	LJ-A-72	3 165	101	352 205	4 110	0,770	29 250
3	4 535	LJ-A-52+71	4 554	144	502 153	5 860	0,777	41 710

* Para uma massa volúmica de 968,66 kg/m³ (85°C, 2 bar)^[37]

Usando todo o caudal disponível, a temperatura mínima de etileno para satisfazer a produção é de 243,4 °C.

F.4.3.2. Etileno a 130 °C como fonte de calor

Usando 66 t/h de etileno, de 130 a 90°C, é possível transferir 2125 kW de calor, insuficiente para alimentar o modelo LJ-A-52, que substitui um grupo de frio. Contudo, colocando em cima da mesa a hipótese de se ajustar o equipamento a uma potência de 1512 kW, em vez de 1653 kW, seria possível obter recursos para essa potência de frio (Tabela 39 e Figura 30).

Tabela 39 – Calor necessário para alimentar os modelos que trabalham na vizinhança do frio necessário para substituir um grupo, de acordo com os dados da Tabela 36.

Modelo	Potência de frio desejada (kW)	Caudal de água quente		Potência de calor necessária (kW)
		L/s	kg/h*	
LJ-A-42	1 319	41,8	145 764	1 701
LJ-A-51	1 477	46,8	163 200	1 905
LJ-A-52	1 653	52,4	182 728	2 133
LJ-A-53	1 846	58,5	204 000	2 381

* Para uma massa volúmica de 968,66 kg/m³ (85°C, 2 bar)^[37]

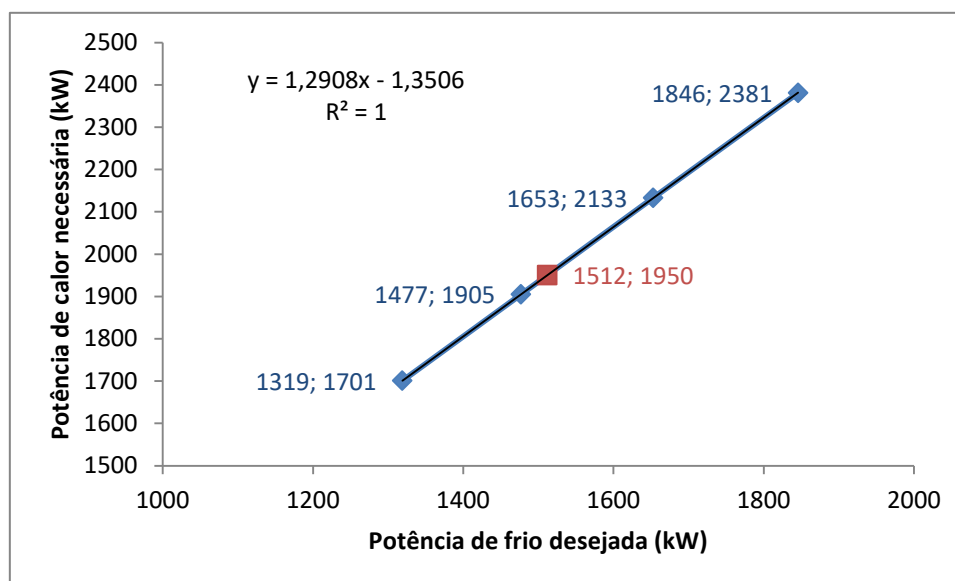


Figura 30 – Gráfico de potência de calor necessária em função do frio que se tenciona produzir, referente aos dados da Tabela 39. A vermelho está o ponto correspondente à produção igual à de um grupo de frio.

Assim, conclui-se que, alimentado a 1950 kW de água quente (167 087 kg/h de água, obtidos por 60 576 kg/h de etileno) seria possível obter frio para substituir os 1512 kW de apenas um grupo.

F.4.4. Discussão comparativa dos sistemas de absorção

A pluralidade de modelos e a quantidade de calor disponível permitiram um diversificado conjunto de resultados. Apresentados os resultados, é possível concluir que a utilização de 1 062 kW de fonte de calor a 130°C, seja na produção de vapor a 1 bar, seja na produção de água quente, não tem capacidade para criar condições que isoladamente cumpram com as necessidades de frio do processo, tornando-se uma opção descartada.

O leque de opções na escolha de transferência dos 4 637 kW a 310 °C inclui sistemas de efeito simples e duplo. Os sistemas de efeito duplo conseguem, com um único equipamento, satisfazer as necessidades de frio do processo, utilizando apenas uma linha de etileno (Tabela 32); já os sistemas de efeito simples são aptos para substituir um ou dois grupos de frio, mas nunca os três, tendo que se optar por adquirir mais do que uma unidade. Além disso, o seu menor desempenho obriga a utilizar ambas as linhas de etileno, reduzindo o potencial para valorizar o calor disponível de outro modo (Tabela 35 e Tabela 38). A opção decidida para a fase seguinte favoreceu os sistemas de efeito duplo a funcionar em vapor de baixa pressão, uma vez que quaisquer eventuais excedentes podem ser geridos com maior facilidade. Um outro critério base na seleção está na contemplação de casos de avaria de equipamentos, sem prejuízo do abastecimento contínuo das necessidades. Duas alternativas seguem para avaliação económica:

- Substituição de cada grupo frigorífico por um sistema de absorção, totalizando 3 equipamentos, mantendo a intenção original do projeto;
- Aquisição de um só absorvedor que satisfaça as necessidades totais, ficando o sistema atual em *stand by* para suprir as necessidades de frio em caso de avaria.

F.5. Discussão global dos resultados

Ao longo deste capítulo, iniciado na página 42, procurou dar-se uma utilidade mais económica a uma fonte de calor de tão elevada energia, tendo-se avaliado a aplicabilidade na produção de utilidade quente, utilidade fria e energia elétrica. A utilidade quente é vapor a alta pressão, vapor a baixa pressão e água quente; a utilidade fria é água fria, produzida por arrefecedores de absorção de LiBr/H₂O, a partir de vapor de baixa pressão; a eletricidade é produzida num ciclo termodinâmico, de Rankine ou de Kalina, onde o calor é transferido para um fluido que circula em circuito fechado. Houve duas formas de utilizar o calor disponível, a 310°C ou a 130°C, no qual a segunda opção nem sempre foi viável.

A produção de 4 535 kW de frio num arrefecedor de absorção obriga à utilização do etileno a 310 °C, independentemente de os sistemas serem de efeito simples ou duplo, já que

as 33 t/h de etileno na gama de temperaturas de 130 a 90°C tem apenas 1 062 kW. A aquisição de efeito simples ou duplo intervém, porém, na fatia da fonte de energia que é necessária para se obter as necessidades de frio, bem como no rendimento do equipamento e na necessidade, ou não, de adquirir mais que uma unidade. O efeito duplo requer 32,3 t/h de etileno, o efeito simples de vapor 1 bar requer 46,4 t/h e o de água quente requer 41,7 t/h.

A produção de vapor, pela natureza das temperaturas, obriga também à utilização do calor na sua melhor qualidade, podendo a água quente ser produzida a partir do etileno a 130°C.

Por sua vez, nos ciclos termodinâmicos os desempenhos foram testados para uma linha de etileno a 310°C. O possível investimento em tais ciclos tem interesse em que o retorno energético seja também ele elevado e, por esse motivo, não se estudou o comportamento desses ciclos com 130°C como fonte. Um dos motivos para tal é que, em ciclos com rendimentos normalmente inferiores a 20%, uma fonte de calor de cerca de 1 000 kW não teria um investimento tão interessante. Outra agravante seria o menor trabalho produzido na turbina, fruto da diminuição da razão de pressões nos ciclos. Por um lado, é necessário o fluido evaporar, havendo por isso uma resistência ao aumento da pressão e, por outro, não é desejável que a pressão (e temperatura) de condensação desça a níveis demasiado exigentes a nível de utilidades. De entre os ciclos analisados, o Rankine foi preferido ao Kalina, nas condições disponíveis. Em 22 fluidos estudados no ciclo Rankine, o pentano alcançou um desempenho de 18,3%, a funcionar entre 1,4 e 33 bar. Já no ciclo Kalina, o desempenho máximo foi de 19,9%, com amoníaco a 90%, a funcionar entre 13 e 113 bar.

Quanto aos fluidos estudados e suas propriedades, não puderam ser confirmadas as relações propostas por Chen^[18] e por Yamamoto^[21]. Ao contrário do afirmado por Chen, elevadas massas moleculares não significaram elevados desempenhos. Fluidos relativamente leves como os isómeros do pentano e o hexano obtiveram melhores desempenhos que fluidos mais pesados como o R-245ca e R-245fa, para aproximadamente as mesmas diferenças de pressão no sistema, mesmo com menores caudais. Quanto a Yamamoto, é preferível manter a reserva na redação de qualquer comentário comparativo, pois as suas declarações foram intencionadas para calores de baixo nível, enquanto neste trabalho foi estudado e selecionado um fluido para calor de nível considerado médio.

Um ponto considerado importante é que o processo está sujeito a algumas oscilações, tanto em caudais como em temperaturas. Devido a isso, os PFD de produção de vapor foram acompanhados de uma situação limite de temperatura, utilizando-se todo o caudal nominal de etileno. Desta forma, é possível prever até onde o processo tem recursos para satisfazer as necessidades, caso alguma condição se afaste dos valores nominais de serviço.

Observando a Tabela 40, com todos os resultados resumidos, é possível perceber que as 66 t/h de etileno disponível podem ser distribuídos das seguintes formas:

- Ciclo de absorção e produção de vapor e/ou água quente;
- Ciclo de absorção e produção de eletricidade;
- Produção de eletricidade e de vapor e/ou água quente;
- Somente produção de vapor e/ou água quente;
- Somente produção de eletricidade.

A poupança em eletricidade na produção de frio é um fator bastante atraente e merece favoritismo. A análise económica avaliará a viabilidade dessa compra, bem como a possibilidade ou desinteresse em investir em mais que uma tecnologia. Uma observação importantíssima a ter em conta é a eventualidade de o etileno surgir a temperaturas mais baixas que os 310°C. A Tabela 40 apresenta ainda qual a temperatura mínima a que pode ser recebido o etileno, mantendo-se o cumprimento dos objetivos.

Tabela 40 – Resumo dos resultados.

	Consumo de etileno e (Limite inferior $T_{inicial}$)	Produção	Objetivo	Pág.
Vapor alta pressão, 40 bar	33 t/h (310°C)	2,1 t/h	2,2 a 15 t/h	44-45
Vapor baixa pressão 3,5 bar	33 t/h (310°C)	6,5 t/h	Até 4 t/h	46
7 bar	66 t/h (205,1°C)	4 t/h		
	33 t/h (310°C)	5,6 t/h		
	66 t/h (229,8°C)	4 t/h		
Água quente	33 t/h (130°C)	192 t/h	385 t/h	48
	33 t/h (310°C)	1 180 t/h		
	66 t/h (158,7°C)	385 t/h		
Rankine	33 t/h (310°C)	849 kW (condensador: 45°C)	-	58
Kalina	33 t/h (310°C)	713 kW (condensador: 45°C)	-	62
Absorção LiBr/H ₂ O				
Efeito duplo, vapor 8 bar	32,3 t/h (310°C)	4535 kW	4535 kW	68
	66 t/h (248,6°C)			
Efeito simples, vapor 1 bar	46,4 t/h (310°C)	4535 kW	4535 kW	70
	66 t/h (256,1°C)			
Efeito simples, H ₂ O	41,7 t/h (310°C)	4535 kW		72
	66 t/h (243,4°C)			

A análise económica à absorção será feita tendo como base os sistemas de efeito duplo, mas pode-se extrapolar que os sistemas de efeito simples têm uma produção

semelhante, porém usando mais recursos, mas podendo ser obtidos a um custo mais reduzido. Nessa alternativa, com um mínimo de 243,4 °C de temperatura de etileno poder-se-iam satisfazer as necessidades de frio no processo.

G. Análise económica

A análise económica deste projeto incide na fase conceptual, de elevada simplicidade, com o cálculo das ordens de grandeza, com erros de 30-40%, apenas para avaliar o quanto um projeto é ou não promissor de aprofundar. São apresentadas ordens de grandeza para os custos do equipamento, métodos de estimativa de capital e cálculo do fluxo de caixa até ao fim do horizonte de projeto. Para a análise, usou-se como base os dados da Tabela 41.

Tabela 41 – Condições iniciais.

Horas de funcionamento	Energia	Produção de vapor de baixa pressão	Amortização do investimento	TIR	Horizonte de projeto
8000 h/ano	75 €/MWh	18,93 €/t	Prestações iguais em 10 anos	10%	15 anos

G.1. Noções gerais

G.1.1. Fluxo de caixa

O fluxo de caixa refere-se ao montante recebido e gasto por uma empresa durante um período de tempo definido. O fluxo de caixa anual é dado pela seguinte equação:

$$\text{Fluxo de caixa} = \text{Receitas} - \text{Despesas} \quad (3)$$

na qual as receitas são os benefícios e as despesas são os custos de exploração e amortizações.

O benefício é a poupança energética obtida com o funcionamento do equipamento a adquirir.

$$\text{Benefício} = \text{Horas de funcionamento} \times \sum(\text{Produção} \times \text{custo da energia poupada}) \quad (4)$$

Os custos de exploração são a soma dos custos fixos, de custos com energia e utilidades e custos de manutenção para que o equipamento opere.

No que toca a custos com energia, a própria produção no ciclo Rankine já está a ser considerada como a diferença entre a energia saída da turbina e a energia consumida pela bomba, logo a parcela para custo de energia pode ser anulada. Nos ciclos de absorção, a energia consumida pela bomba é desprezável face à produzida. Por estes motivos, a parcela de

energia é retirada dos cálculos. A utilidade (água) circula em circuito fechado, com reposição de pequenas perdas, que não deverão tomar um valor significativo. Os custos de manutenção correspondem a cerca de 1-2% do custo do equipamento e com equipamentos mais caros, ao trabalharem em condições mais agressivas, naturalmente sobem os custos ou a frequência de manutenção, pelo que esta parcela poderá ser importante.

Nos custos fixos, essencialmente com pessoal, não é espectável um aumento significativo, tendo essa parcela sido também ignorada.

G.1.2. Amortizações

A amortização é a perda de valor sofrida por um bem imobilizado como capital fixo. A nível fiscal, esta perda pode ser considerada um custo e subtraída aos lucros antes de taxados. A amortização é, assim, uma reserva financeira que se vai construindo ao longo do tempo de forma a substituir o bem no fim do seu período de vida útil.^[42]

Para efeitos de cálculo de fluxo de caixa, as amortizações são subtraídas e, após deduzidos os impostos ao lucro, são somadas de novo, pois não deixa de ser dinheiro em caixa. Em termos práticos, a empresa economiza em impostos ao reduzir a base tributável.^[42]

Quanto mais cedo for concluída a amortização, maior é cada prestação e mais cedo podem surgir impostos maiores. Ainda assim, numa modalidade de amortização rápida, o valor atualizado líquido (VAL) pode ser superior no final do horizonte de projeto.^[42]

Nesta avaliação em particular, o custo total do investimento é amortizado em 10 anos.

G.1.3. Impostos

Os impostos são taxados aos lucros totais, que correspondem a um bolo maior que o aqui abordado. Por esta ser uma análise tão singularizada não são aqui incluídos, considerando-se a simplificação de que o imposto está pago, *i.e.* os resultados são líquidos.

G.1.4. Taxa de atualização, *i*

A taxa de atualização ou de desconto é uma ferramenta de atualização do valor do dinheiro futuro para o presente. Existem três fatores a ter em conta:^[43]

- **Inflação** – uma unidade monetária compra mais bens do que a mesma unidade monetária num momento do futuro;
- **Preferência por consumo corrente** – a maioria dos indivíduos prefere consumir tão depressa quanto possível, o que significa que, mesmo que não houvesse

inflação, as pessoas teriam tendência a gastar o seu dinheiro no consumo dos bens de hoje, em detrimento dos do futuro.

- **Risco** – a investimentos altamente incertos ou de elevado risco são exigidos retornos também mais elevados.

A atualização do fluxo de caixa é feita do seguinte modo:

$$\text{Fluxo de caixa}_{\text{atual}} = \frac{\text{Fluxo de caixa}_{\text{ano } y}}{(1+i)^y} \quad (5)$$

Qualquer um dos fatores acima descritos tem uma relação direta com a taxa de atualização, *i.e.* o aumento de qualquer deles aumenta a taxa de atualização, o que resulta na diminuição dos fluxos de caixa assumidos para os anos futuros.

G.1.5. Taxa interna de rentabilidade, TIR

No método direto de cálculo da TIR, é a soma dos fluxos de caixa líquidos atualizados que conduz, no final do horizonte de projeto, ao VAL. A TIR é o valor de taxa de atualização para a qual o investimento obtém VAL nulo.^[43] Assim, quanto maior a TIR obtida, mais provável é o sucesso do investimento, pois este estará mais preparado para fazer face a eventuais inconvenientes.

Alternativamente, quanto mais alta a TIR imposta, maior é a exigência das contas do projeto. Nesta análise assume-se uma TIR de 10%.

G.2. Estimativa de capital

G.2.1. Custo do equipamento

O fabricante de ciclos Rankine (Turboden) e o fabricante de *chillers* de absorção (Carrier) facultaram a ordem de grandeza do custo dos seus equipamentos.

No preço do ciclo Rankine, para além dos 1 200 000 €, os custos de transporte, instalação, tubagens, construção civil e conexões à rede, dependendo dos requisitos, aumentarão os custos em cerca de 550 000 a 750 000 €. O contrato de manutenção anual está na grandeza dos 20 a 30 mil euros, cerca de 1-2% do custo do equipamento.

Já os preços dos ciclos de absorção, de 735 000 € para três *chillers* de 1,5 MW ou de 528 000 € para um único *chiller* de 4,5 MW, não têm incluído o valor do IVA, instrumentação, controlos, bases de apoio, tubagens, válvulas, isolamentos, torres, bombas e instalações elétrica e mecânica. Um contrato de manutenção fica em cerca de 3 000 a 5 000 €/ano. A

manutenção do resto do equipamento será determinada por método de estimativa de Lang, no ponto G.2.2.

A Tabela 42 apresenta diversos resultados a nível de benefícios líquidos e custos gerais de equipamento. Os benefícios foram calculados pela equação (4) da página 79. Os custos do equipamento principal foram obtidos por informação do fornecedor e os custos do equipamento secundário, como o permutador, 2 bombas por unidade (uma de funcionamento e uma de reserva) e um separador para separar o vapor da fração líquida foram obtidos pelo Aspen HYSYS®.

Tabela 42 – Custo dos potenciais equipamentos e sua utilização.
Legenda: (f) – dados do fornecedor; (s) – dados do simulador Aspen HYSYS®.

	Rankine	Absorção 3 chillers	Absorção 1 chiller	Vapor 7 bar
Potência líquida (MW)	0,9	4,535	4,535	
Vapor (t/h)				4
Benefícios anuais (k€)	540	2 721	2 721	606
Custo do equipamento principal (€)	1 200 ^f	735 ^f	528 ^f	-
2 bombas de água para produzir vapor (€)	81 ^s	81 ^s	81 ^s	81 ^s
Caudal de água para produzir frio (m ³ /h)	0	720	721	0
2 bombas de água para produzir frio (€)	-	já existem	já existem	-
Caudal de água de arrefecimento (m ³ /h)	327,4	1203	1202	0
Bombas água de arrefecimento (€)	188 ^s	469 ^s	469 ^s	-
Permutador etileno/água (€) *	1 000 ^s	1 000 ^s	1 000 ^s	1 000 ^s
Separador flash (€)	-	121 ^s	121 ^s	121 ^s
Custo total do equipamento (€)	2 469	2 406	2 199	1 203

* valores obtidos entre 100 k€ a 1 000 k€, dependendo do material escolhido.

G.2.2. Custo total do investimento

Após considerar o custo do equipamento, é necessário contabilizar os acessórios, a instalação e eventuais obras. A Tabela 43 apresenta um conjunto de despesas estimadas pelos fatores de Lang, para uma unidade de processamento de fluidos.^[44] Algumas das variáveis foram retiradas, como construção de edifícios, instalações de serviços, melhoramentos ao piso e ainda despesas com o terreno. Foram também determinados a amortização e os custos de manutenção.

Tabela 43 – Estimativa de capital pelo método dos fatores de Lang, para uma unidade de processamento de fluidos.

	Rankine	Absorção 3 chillers	Absorção 1 chiller	Vapor 7 bar
Custo do equipamento, E	2 469 k€	2 406 k€	2 199 k€	1 203 k€
Instalação do equipamento, 47% E	1 161 k€	1 131 k€	1 034 k€	565 k€
Instrumentação e controlo, 18% E	444 k€	433 k€	396 k€	216 k€
Tubagens, 66% E	1 630 k€	1 588 k€	1 452 k€	794 k€
Instalações elétricas, 11% E	272 k€	265 k€	242 k€	132 k€
Custos diretos da planta	5 976 k€	5 823 k€	5 323 k€	2 910 k€
Engenharia e Supervisão, 33% E	815 k€	794 k€	726 k€	397 k€
Despesas de construção, 41% E	1 012 k€	987 k€	902 k€	493 k€
Custos diretos e indiretos, C	7 803 k€	7 604 k€	6 951 k€	3 800 k€
Taxa do contratante, 5% C	390 k€	380 k€	348 k€	190 k€
Contingências, 10% C	780 k€	760 k€	695 k€	380 k€
Capital imobilizado, Cap	8 973 k€	8 744 k€	7 994 k€	4 370 k€
Amortizações anuais, 10% Cap	897 k€	874 k€	799 k€	437 k€
Custos de manutenção anuais, 1,5% Cap	135 k€	131 k€	120 k€	66 k€

G.3. Resultados da análise

O fluxo de caixa atualizado, de cada ano y para o ano atual, é calculado da seguinte forma, para valores de y entre 0 e 15, exceto na amortização que vai só até 10 anos:

$$\text{Fluxo de caixa atualizado}_y = \frac{\text{Benefício anual} + \text{Amortização}_{(1 \leq y \leq 10)} - \text{Manutenção}}{(1,1)^y} \quad (6)$$

A Tabela 44 apresenta os resultados presumidos para cada ano para fluxos de caixa atualizados. O ano zero corresponde ao ano de investimento.

Tabela 44 – Fluxos de caixa atualizados.

Ano	Rankine	Absorção 3 chillers	Absorção 1 chiller	Vapor 7 bar
0	-8 973 k€	-8 744 k€	-7 994 k€	-4 370 k€
1	1 184 k€	3 149 k€	3 091 k€	888 k€
2	1 076 k€	2 863 k€	2 810 k€	807 k€
3	978 k€	2 603 k€	2 554 k€	734 k€
4	889 k€	2 366 k€	2 322 k€	667 k€
5	808 k€	2 151 k€	2 111 k€	606 k€
6	735 k€	1 955 k€	1 919 k€	551 k€
7	668 k€	1 778 k€	1 745 k€	501 k€
8	607 k€	1 616 k€	1 586 k€	456 k€
9	552 k€	1 469 k€	1 442 k€	414 k€
10	502 k€	1 336 k€	1 311 k€	377 k€
11	142 k€	908 k€	912 k€	189 k€
12	129 k€	825 k€	829 k€	172 k€
13	117 k€	750 k€	753 k€	156 k€
14	107 k€	682 k€	685 k€	142 k€
15	97 k€	620 k€	623 k€	129 k€

O fluxo de caixa acumulado ao longo dos anos y é calculado da seguinte forma, com $1 \leq y \leq 15$:

$$\text{Fluxo de caixa acumulado}_{\text{ano } y} = \text{Fluxo de caixa atualizado}_{\text{ano } y} + \text{Fluxo de caixa atualizado}_{\text{ano } y-1}$$

A Tabela 45 apresenta os fluxos de caixa acumulados ao longo dos anos do projeto.

Tabela 45 – Fluxos de caixa acumulados.

Ano	Rankine	Absorção 3 chillers	Absorção 1 chiller	Vapor 7 bar
0	-8 973 k€	-8 744 k€	-7 994 k€	-4 370 k€
1	-7 789 k€	-5 595 k€	-4 903 k€	-3 482 k€
2	-6 713 k€	-2 732 k€	-2 093 k€	-2 675 k€
3	-5 735 k€	-129 k€	461 k€	-1 941 k€
4	-4 846 k€	2 237 k€	2 783 k€	-1 274 k€
5	-4 038 k€	4 388 k€	4 894 k€	-668 k€
6	-3 303 k€	6 343 k€	6 813 k€	-117 k€
7	-2 635 k€	8 121 k€	8 558 k€	384 k€
8	-2 028 k€	9 737 k€	10 144 k€	840 k€
9	-1 476 k€	11 206 k€	11 586 k€	1 254 k€
10	-974 k€	12 542 k€	12 897 k€	1 631 k€
11	-832 k€	13 450 k€	13 809 k€	1 820 k€
12	-703 k€	14 275 k€	14 638 k€	1 992 k€
13	-586 k€	15 025 k€	15 391 k€	2 148 k€
14	-479 k€	15 707 k€	16 076 k€	2 290 k€
VAL	-382 k€	16 327 k€	16 699 k€	2 419 k€

G.4. Discussão da análise económica

Uma análise económica completa acarreta uma série de variáveis que não são possíveis de ser indicadas com precisão numa fase tão embrionária. De forma muito simples, acabou considerando-se como receita a poupança potencialmente obtida com o aproveitamento do calor existente através de cada conjunto de equipamento possível de investir e, como despesas, após considerar cada parcela, mantiveram-se os custos de manutenção anuais e, obviamente, o valor inicial investido.

O primeiro ponto de incerteza está na avaliação do equipamento e na diferença dos dados fornecidos. O fornecedor do ciclo Rankine apresentou uma base de custo e uma margem para instalação, dependendo dos requisitos, enquanto o fornecedor dos sistemas de absorção apresentou valores muito básicos que excluíram uma série de acessórios. Para tornar a balança mais equilibrada, recorreu-se aos métodos de estimativa de capital, nomeadamente aos fatores de Lang, permitindo saber, a partir do tipo de unidade, qual o valor aproximado dos custos subsequentes à compra do equipamento. Nesse domínio, um dos equipamentos mais importantes foi o permutador de calor entre etileno e água que devido às condições de pressão elevada tiveram um impacto notável nas contas, correspondendo a mais de 40% dos custos com equipamentos.

O segundo ponto de incerteza está na exclusão dos impostos e na inclusão das amortizações. Sabe-se que os impostos são deduzidos ao total dos lucros da empresa e que, em caso de prejuízo, nada é retirado. Sabe-se ainda que a amortização é utilizada como custo, reduzindo a base tributável, sem, no entanto, sair da caixa da empresa, sendo somada de novo após o pagamento dos impostos. Devido a estas particularidades foi impossível isolar a análise económica de algo tão singular e manter um elevado rigor, portanto, dado o carácter do método de tributação de impostos, foi dada preferência ao cálculo do fluxo de caixa após os impostos, em detrimento do cálculo previamente a estes, apresentando-se fluxos de caixa mais próximos dos resultados líquidos.

Por fim, os resultados obtidos favorecem o investimento no ciclo de absorção, que apesar de ser inicialmente dispendioso, no valor de 8 M€, tem benefícios anuais de cerca de 2,7 M€, tendo uma razão custo-benefício mais favorável que as outras hipóteses, sendo a tecnologia que mais cedo completa o período de retorno de investimento, com um valor próximo dos 3 anos, concluindo com um VAL de mais de 16 M€ no final dos 15 anos de horizonte de projeto. O investimento numa unidade de produção de vapor de baixa pressão teria cerca de 5 anos de período de retorno enquanto o ciclo Rankine não se ajustou a estas condições, tendo prejuízo ao fim dos 15 anos.

H. Observações e conclusões

A evolução é a marcha natural da vida. Mesmo que possa ser retardada por determinados interesses ou barreiras, a um passo mais ou menos célere vão surgindo novas exigências, novas perguntas e reflexões, pensamentos criativos e suas teorias, estudos e seus resultados. Por um lado, ao abrir as portas para a novidade surgem novas tecnologias, que abrem janelas de oportunidades cujo investimento pode lucrar dividendos. Por outro lado, as tecnologias já existentes, ou serão ultrapassadas pelas novas por motivos de viabilidade económica, segurança ou limitações termodinâmicas, ou manter-se-ão em melhoria contínua, testando-se diferentes abordagens ou corrigindo-se eventuais problemas, culminando na sua contínua credibilização, na melhoria do desempenho e no ombrear competitivo com outras. À medida que surgem tecnologias promissoras que permitem explorar novas oportunidades, surge de imediato como meta a sua maturação e viabilização. Num breve parêntesis, também uma tecnologia informática de simulação de processos permitiu o desenvolver de um trabalho com maior dimensão e rapidez que o que seria possível sem tal *software*.

Uma boa utilização das fontes de energia não assume nem um comportamento perdulário nem conservador. Pelo contrário, situa-se no investimento consciente da importância da inovação, da eficiência e da sustentabilidade, especialmente quando os recursos em questão são limitados ou limitantes. Como cada recurso tem o seu custo de exploração e consequências na sua utilização, é necessário que o portefólio seja equilibrado dos pontos de vista económico e ambiental.

Atualmente, a temática da eficiência energética cresce em reputação e está cada vez mais homogeneizada no quotidiano: no consumo do carro e dos eletrodomésticos ou no isolamento térmico de um imóvel, que se resume a uma poupança económica após um período de utilização. Tal homogeneização, quando aceite e mecanizada pelas massas, contribui fortemente para o desenvolvimento sustentável. As organizações políticas têm a sua quota de influência na divulgação, na sensibilização e na criação de leis e incentivos que sirvam este propósito. De igual forma, as empresas líderes têm um elevado poder económico e, ao estarem na vanguarda dos investimentos em I&D, influenciam os seguidores da mesma área de negócio a mais tarde seguir as pisadas deixadas, caso estes não desejem ficar desatualizados.

A reutilização da energia, em particular a que está na forma de calor em excesso, é uma das insígnias da eficiência energética: valorizando o máximo possível de energia reduz a intensidade de consumo da energia primária e das consequências que esse consumo acarreta.

O objetivo do trabalho esteve no aproveitamento de uma fonte de calor em excesso, dos 310 aos 35°C, para substituição do aeroarrefecedor existente na unidade de PEBD e para reentrada do etileno no processo a uma temperatura o mais baixa possível de maneira a consumir menos na recompressão deste.

De forma a recuperar toda ou parte da energia potencial em vez de a perder para o ambiente, foram introduzidas superficialmente as diversas tecnologias de produção de eletricidade ou frio a partir do calor residual da indústria, tendo sido, entre cada lote, aprofundadas as tecnologias mais maduras e testadas comercialmente, que se ajustem a tais níveis de calor. Observou-se que calores de menor nível levam a rendimentos mais reduzidos na sua recuperação, em qualquer uma das tecnologias estudadas. Daí, por questões de viabilidade, só a fatia dos 310°C aos 130°C para substituição do aeroarrefecedor foi tomada como interessante, exceto para a produção de água quente, onde se verificou que o etileno a 130°C seria útil.

As tecnologias de produção de eletricidade, nomeadamente o ciclo Rankine e o ciclo Kalina, apesar de simples em conceito, têm ambas uma infinidade de alternativas que são exploráveis. Por um lado, o ciclo Rankine pode funcionar com diferentes fluidos dependendo do nível do calor e da temperatura de condensação e pressão de trabalho que seja possível ou desejável alcançar. Por outro lado, o ciclo Kalina funciona com diferentes proporções de cada componente da mistura que forma o fluido de circulação, pelo mesmo motivo.

Foi possível observar, na Figura 20 da página 53, que os hidrocarbonetos são bons candidatos a fluidos de Rankine, com pentano, hexano e benzeno a terem bons rendimentos no nível de calor aqui trabalhado. Estes resultados convidam a refletir sobre a capacidade potencial dos hidrocarbonetos simples em substituir compostos com grupos halogenados nalgumas aplicações.

Contudo, ambas as tecnologias mostram-se ainda pouco eficientes, com aproveitamentos a rondar máximos de 20%. Estudos anteriores revelaram que fluidos supercríticos mostraram-se bons candidatos na melhoria da eficiência, mas existem apenas em escalas piloto.^[18, 20] O ciclo Rankine foi, ainda assim, preferido ao ciclo Kalina na recuperação deste calor, devido a um melhor saldo de potência em condições de trabalho mais suaves.

Entre as tecnologias de produção de frio destacou-se, para este trabalho, a absorção. Nela, a força motriz é o calor, sendo o requisito de eletricidade praticamente impercetível e resumido ao consumo da bomba. Entre os fluidos de circulação mais estudados ($\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ e

H₂O/LiBr), o desempenho dos sistemas de brometo de lítio torna-os favoritos à distribuição comercial. Existem ainda duas modalidades de absorção, a de efeito simples e a de efeito duplo, onde a primeira atinge aproveitamentos superiores a 70% e a segunda acima de 150%, nos sistemas de LiBr aqui estudados. Estes equipamentos, ao estarem aptos a substituir sistemas de frio alimentados por eletricidade, tornaram-se, à partida, muito promissores devido à poupança que poderia ser possível de alcançar. Essa poupança foi amplificada pela relação custo-benefício testemunhada na análise económica.

Na análise económica foram confrontadas três hipóteses de investimento: ciclo Rankine, ciclo de absorção, produção de vapor de baixa pressão para utilizar na unidade. Os investimentos para os primeiros dois rondam os 8 a 9 M€, para o vapor fica em 4,4 M€. No entanto, os benefícios anuais de 2,7 M€, conseguidos com o ciclo de absorção, conseguiram colocar o período de retorno em 3 anos, contra 7 anos para o vapor de baixa pressão e prejuízo final para o ciclo Rankine.

Pode haver a possibilidade de, no futuro, a tecnologia de Rankine (e outras) ser mais viável para um leque maior de condições, incluindo este caso de estudo: poderá sê-lo pela sua evolução, que a partir de novos desenvolvimentos como os fluidos supercríticos a tornem mais atrativa, aumentando a sua procura, contribuindo para mais produção e conseqüente diminuição do seu custo de produção e de venda; poderá sê-lo também através de incentivos político-económicos que apoiem setores e empresas de conduta exemplar e cumpridoras de um conjunto de critérios, reduzindo-lhes o risco do investimento e correspondentes períodos de retorno; e ainda poderá ser por uma interseção de ambos os cenários. A seu tempo se comprovará ou não esse aumento de aplicação.

I. Referências bibliográficas

- [1] S. B. Viklund e M. T. Johansson, "Technologies for utilization of industrial excess heat: Potentials for energy recovery and CO2 emission reduction," *Energy Convers Manage*, vol. 77, pp. 369-379, 2014.
- [2] "BP Statistical Review of World Energy June 2017," Junho 2017. [Online]. Available: <http://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-primary-energy.pdf>. [Acedido em 17 Julho 2017].
- [3] U. Persson, "Quantifying the Excess Heat Available for District Heating in Europe," Halmstad University, 2015.
- [4] BCS, Inc., "Waste Heat Recovery: Technology and Opportunities in U.S. Industry," U.S. Department of Energy, 2008.
- [5] B. Davis, "What's a Global Recession," 22 Abril 2009. [Online]. Available: <https://blogs.wsj.com/economics/2009/04/22/whats-a-global-recession/>. [Acedido em 24 Maio 2017].
- [6] Comissão Europeia, "Europa 2020," Bruxelas, 2010.
- [7] "Headline Indicators: Scoreboard," [Online]. Available: <http://ec.europa.eu/eurostat/web/europe-2020-indicators/europe-2020-strategy/headline-indicators-scoreboard>. [Acedido em 4 Julho 2017].
- [8] "US Environmental Protection Agency," [Online]. Available: <https://www3.epa.gov/>. [Acedido em Novembro 2016].
- [9] Y. Tian e C. Y. Zhao, "A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications," *Appl Energ*, vol. 104, pp. 538-553, 2013.
- [10] "Some of the largest industrial enterprises in Denmark are partners in Kalundborg Symbiosis," [Online]. Available: <http://www.symbiosis.dk/en/partnere>. [Acedido em 19 Julho 2017].
- [11] M. Martin e M. Eklund, "Improving the environmental performance of biofuels with industrial symbiosis," *Biomass Bioenerg*, vol. 35, pp. 1747-1755, 2011.
- [12] M. Ellersdorfer e C. Weiß, "Integration of biogas plants in the building materials industry," *Renew Energ*, vol. 61, pp. 125-131, 2014.

-
- [13] "EERE Success Story — Steel Mill Powered by Waste Heat Recovery System," [Online]. Available: <https://energy.gov/eere/success-stories/articles/eere-success-story-steel-mill-powered-waste-heat-recovery-system>. [Acedido em 19 Julho 2017].
- [14] "ORC Units for West Fraser Mills," [Online]. Available: <https://www.turboden.com/case-histories/1449/west-fraser-mills>. [Acedido em 19 Julho 2017].
- [15] S. Sorrell, J. Schleich, S. Scott, E. O'Malley, F. Trace, U. Boede, K. Ostertag e P. Radgen, "Reducing barriers to energy efficiency in public and private organizations," SPRU, 2000.
- [16] T. Berntsson e A. Åsblad, "Annex XV: Industrial Excess Heat Recovery – Technologies and Applications," IETS, 2015.
- [17] Y. A. Çengel e M. A. Boles, *Thermodynamics: An Engineering Approach*, 5th ed., Massachusetts: McGraw-Hill, 2006.
- [18] H. Chen, D. Y. Goswami e E. K. Stefanakos, "A review of thermodynamic cycles and working fluids for the conversion of low-grade heat," *Renew Sust Energy Rev*, vol. 14, pp. 3059-3067, 2010.
- [19] B. Saleh, G. Koglbauer, M. Wendland e J. Fischer, "Working fluids for low-temperature organic Rankine cycles," *Energy*, vol. 32, pp. 1210-1221, 2007.
- [20] Y. Ahn, S. J. Bae, M. Kim, S. K. Cho, S. Baik, J. I. Lee e J. E. Cha, "Review of supercritical CO₂ power cycle technology and current status of research and development," *Nucl Eng Technol*, vol. 47, pp. 647-661, 2015.
- [21] T. Yamamoto, T. Furuhashi, N. Arai e K. Mori, "Design and testing of the Organic Rankine Cycle," *Energy*, vol. 26, pp. 239-251, 2001.
- [22] J. Larjola, "Electricity from industrial waste heat using high-speed organic Rankine cycle (ORC)," *Int J Prod Econ*, vol. 41, pp. 227-235, 1995.
- [23] W. C. Andersen e T. J. Bruno, "Rapid Screening of Fluids for Chemical Stability in Organic Rankine Cycle Applications," *Ind Eng Chem Res*, vol. 44, pp. 5560-5566, 2005.
- [24] C. E. C. Rodríguez, J. C. E. Palacio, O. J. Venturini, E. E. S. Lora, V. M. Cobas, D. M. d. Santos, F. R. L. Dotto e V. Gialluca, "Exergetic and economic comparison of ORC and Kalina cycle for low temperature enhanced geothermal system in Brazil," *Appl Therm Eng*, vol. 52, pp. 109-119, 2013.
- [25] P. Bombarda, C. Invernizzi e C. Pietra, "Heat recovery from Diesel engines: a thermodynamic comparison between Kalina and ORC cycles," *Appl Therm Eng*, vol. 30, pp. 212-219, 2010.

-
- [26] R. DiPippo, "Second law assessment of binary plants generating power from low-temperature geothermal fluids," *Geothermics*, vol. 33, pp. 565-586, 2004.
- [27] "Trigeneration / CCHP," [Online]. Available: <https://www.clarke-energy.com/gas-engines/trigeneration/>. [Acedido em 26 Maio 2017].
- [28] P. Srikuhirin, S. Aphornratana e S. Chungpaibulpatana, "A review of absorption refrigeration technologies," *Renew Sust Energ Rev*, vol. 5, pp. 343-372, 2001.
- [29] Z. Črepinšek, D. Goričanec e J. Krope, "Comparison of the performances of absorption refrigeration cycles," *WSEAS Transactions on Heat and Mass Transfer*, vol. 4, pp. 65-76, 2009.
- [30] R. Macriss, J. Gutraj e T. Zawacki, "Absorption fluids data survey: Final report on worldwide data, ORLN/sub/8447989/3," *Inst Gas Tech*, 1988.
- [31] C. Chan, J. Ling-Chin e A. Roskilly, "review of chemical heat pumps, thermodynamic cycles and thermal energy storage technologies for low grade heat utilisation," *Appl Therm Eng*, vol. 53, pp. 160-176, 2013.
- [32] D. Laércio, Vidas e Doutrinas dos Filósofos Ilustres, Séc. III.
- [33] B. Franklin, "Advice to a young Tradesman, written by an old One," em *The American Instructor: or Young Man's Best Companion*, 1748, pp. 375-377.
- [34] E. Carlson, "Don't Gamble With Physical Properties For Simulations," *Chem Eng Prog*, pp. 35-46, 1996.
- [35] J. Seader e E. Henley, *Separation Process Principles*, 2nd ed., Wiley, 2006, pp. 59-60.
- [36] "Pinch Technology: Basics for Beginners," [Online]. Available: <http://www.me.mtu.edu/~jwsuther/erdm/pinchtech.pdf>. [Acedido em 1 Março 2017].
- [37] "Propriedades termofísicas de sistemas fluidos," [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>. [Acedido em 13 Março 2017].
- [38] J. Bao e L. Zhao, "A review of working fluid and expander selections for organic Rankine cycle," *Renew Sust Energ Rev*, vol. 24, pp. 325-342, 2013.
- [39] P. Kandoliya e N. Mehta, "A recent review of refrigerant R-1234yf and R-1234ze (E)," *Int J Emerging Tech and Innov Res*, vol. 3, pp. 59-64, 2016.
- [40] "Appendix A: Thermodynamic Properties of Ammonia-Water Mixture," [Online]. Available: http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/37842/16/16_appendix.pdf. [Acedido em 25 Maio 2017].
-

-
- [41] “Ficha de Dados de Segurança do Pentano,” [Online]. Available:
<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=PT&language=pt&productNumber=236705&brand=SIAL&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fisial%2F236705%3Fflang%3Dpt>. [Acedido em 12 Junho 2017].
- [42] R. Assis, “Métodos de Amortização,” [Online]. Available:
<http://www.rassis.com/artigos/Economia/Metodos%20de%20Amortizacao.pdf>. [Acedido em 19 Setembro 2017].
- [43] A. Damodaran, Finanças Corporativas - Teoria e Prática, Bookman, 2004.
- [44] M. S. Peters e K. D. Timmerhaus, Plant Design and Economics for Chemical Engineers, McGraw-Hill, 1991.