

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
COORDENAÇÃO DE ENGENHARIA MECÂNICA - COEME  
ENGENHARIA MECÂNICA**

**TÁLYSON GONÇALVES CORRÊA**

**EQUAÇÕES DE PENG-ROBINSON PARA MISTURAS DE  
HIDROCARBONETOS COMO FLUIDOS REFRIGERANTES**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**GUARAPAUVA**

**2018**

**TÁLYSON GONÇALVES CORRÊA**

**EQUAÇÕES DE PENG-ROBINSON PARA MISTURAS DE  
HIDROCARBONETOS COMO FLUIDOS REFRIGERANTES**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como requisito parcial à  
obtenção do título de Bacharel em  
engenharia mecânica pela Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dra. Raquel Da  
Cunha Ribeiro da Silva

**GUARAPUAVA**

**2018**

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

### **EQUAÇÕES DE PENG-ROBINSON PARA MISTURAS DE HIDROCARBONETOS COMO FLUIDOS REFRIGERANTES**

**TÁLYSON GONÇALVES CORRÊA**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em Guarapuava, Paraná na data 15 de junho de 2018 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Dra. Raquel da Cunha Ribeiro da Silva  
Prof. Orientador

---

Ms. Renan Manozzo Galante  
Membro titular

---

Ms. Paúl Adrián Delgado Maldonado  
Membro titular

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso -

## RESUMO

GONÇALVES, Tályson C. **Equações de Peng-Robinson para misturas de hidrocarbonetos como fluidos refrigerantes**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica - Universidade Tecnológica Federal do Paraná). Guarapuava, 2018.

Nos sistemas de refrigeração e bombas de calor são utilizados fluidos refrigerantes para troca térmica com o meio a ser refrigerado. No meio industrial e comercial os mais usados são R22 e R134a os quais têm alto GWP e ODP. Por isso, reuniões como em Kyoto, Montreal, COP-21 e outros definiram que R22 está proibido de ser comercializado e utilizado no meio industrial. Vários artigos foram e estão sendo publicados, no meio científico, comparando a eficiência, a energia térmica, perdas de energia do R22 com frigorigênicos e misturas de alguns refrigerantes. Os hidrocarbonetos têm zero GWP e ODP estes medem o risco de poluição ao meio ambiente, suas misturas tem sido objeto de pesquisa e comparação com os convencionais. Exemplo de Misturas de hidrocarbonetos: R1270 (propileno) com R290 (propano), R430A, R431A e outros. Neste trabalho, foram pesquisados hidrocarbonetos misturados para serem analisados num ciclo termodinâmico a compressão de vapor tendo como fundamental os cálculos elaborados pelas equações de Peng-Robinson. O objetivo é analisar essas equações, validar os resultados comparando com artigos científicos experimentais, para no fim, mostrar que a análise termodinâmica teórica pelas equações de Peng-Robinson se aproxima da prática. Os fluidos refrigerantes utilizados para os resultados e convalidação foram os hidrocarbonetos Propileno (R1270) e Isobutano (R600a). Ao validar os resultados teóricos desse trabalho o maior erro foi de 12% em relação ao experimental isso considerando as figuras COP x Fração molar Propileno, por outro lado em relação as entalpias o maior erro foi de 6% em relação ao experimental.

**Palavras-chave:** Refrigerantes hidrocarbonetos. Misturas de Hidrocarbonetos. R1270 e R600a. Ciclo termodinâmico a compressão de vapor. Peng e Robinson.

## ABSTRACT

Cooling systems use fluids, refrigerants, and heat pumps for thermal exchange with the environment to be refrigerated. In industrial and commercial environments, the most used are R22 and R134a, which have high GWP and ODP. Therefore, meetings such as Kyoto, Montreal, COP-21, and others defined that R22 is prohibited from being marketed and used in industrial environments. Several articles have been and are being published in the scientific field, comparing efficiency, thermal energy, and energy losses of R22 with refrigerants and blends of some refrigerants. Hydrocarbons have zero GWP and ODP; these measure the risk of pollution to the environment, their mixtures have been the object of research and comparison with the conventional ones. Example of Hydrocarbon Mixtures: R1270 (propylene) with R290 (propane), R430A, R431A, and others. In this work, mixed hydrocarbons will be analyzed in a thermodynamic cycle, the steam compression having as fundamental the calculations elaborated by the equations of Peng-Robinson. The aim is to analyze these equations, to validate the results by comparing them with experimental scientific articles, the goal is to show that theoretical thermodynamic analysis by the Peng-Robinson equations approaches the practice. The refrigerants used for the results and validation were the hydrocarbons Propylene (R1270) and Isobutane (R600a). To validate the theoretical results of this work, the biggest error was of 12% in relation to the experimental one, considering the figures COP x Molecular fraction Propylene, and in relation to the enthalpies the biggest error was of 6% in relation to the experimental one.

**Keywords:** Hydrocarbon refrigerants. Mixtures of Hydrocarbons. R1270 and R600a. Thermodynamic cycle of steam compression. Peng and Robinson.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: VALORES K EM FUNÇÃO DOS FATORES ACÊNTRICOS. ....	22
FIGURA 2: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO QUE MOSTRA AS ISOTERMAS E ISOBÁRICAS, NO GRÁFICO PRESSÃO POR ENTALPIA (P X H). ....	26
FIGURA 3: CICLO IDEAL DE REFRIGERAÇÃO DE CARNOT. ....	29
FIGURA 4: DIAGRAMA DE UM CICLO REAL DE REFRIGERAÇÃO POR COMPRESSÃO DE VAPOR. ....	32
FIGURA 5: COP DA MISTURA DE PROPILENO X ISOBUTANO PARA 1050 RPM E 2100 RPM. ....	37
FIGURA 6: DIAGRAMA P-H DA MISTURA DE PROPILENO X ISOBUTANO PARA 1050 RPM E 2100 RPM. ....	39
FIGURA 7: DIAGRAMA PRESSÃO EM BAR POR ENTALPIA ESPECÍFICA KJ/KG DA MISTURA R1270 E R600A COM COMPRESSOR EM ROTAÇÃO 1050 RPM. ....	43
FIGURA 8: DIAGRAMA PRESSÃO EM BAR POR ENTALPIA ESPECÍFICA KJ/KG DA MISTURA R1270 E R600A COM COMPRESSOR EM ROTAÇÃO 2100 RPM. ....	44
FIGURA 9: DIAGRAMA P-H DA MISTURA R1270 E R600A COM COMPRESSOR EM ROTAÇÃO 1050 RPM COMPARAÇÃO. ....	46
FIGURA 10: DIAGRAMA P-H DA MISTURA R1270 E R600A COM COMPRESSOR EM ROTAÇÃO 2100 RPM COMPARAÇÃO. ....	46
FIGURA 11: VARIAÇÃO DE COP PELA VARIAÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR PROPILENO COMPRESSOR A 1050 RPM. ....	50
FIGURA 12: VARIAÇÃO DE COP PELA VARIAÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR PROPILENO COMPRESSOR A 2100 RPM. ....	51
FIGURA 13: COMPARAÇÃO CURVAS VARIAÇÃO DE COP PARA COMPRESSOR A 1050 RPM E $T_L = 0$ °C. ....	52
FIGURA 14: COMPARAÇÃO CURVAS VARIAÇÃO DE COP PARA COMPRESSOR A 1050 RPM E $T_L = 3$ °C. ....	53
FIGURA 15: COMPARAÇÃO CURVAS VARIAÇÃO DE COP PARA COMPRESSOR A 1050 RPM E $T_L = 6$ °C. ....	54
FIGURA 16: COMPARAÇÃO CURVAS VARIAÇÃO DE COP PARA COMPRESSOR A 2100 RPM E $T_L = 0$ °C. ....	55
FIGURA 17: COMPARAÇÃO CURVAS VARIAÇÃO DE COP PARA COMPRESSOR A 2100 RPM E $T_L = 3$ °C. ....	55
FIGURA 18: COMPARAÇÃO CURVAS VARIAÇÃO DE COP PARA COMPRESSOR A 2100 RPM E $T_L = 3$ °C. ....	56

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: PRINCIPAIS REFRIGERANTES SÉCULOS XIX ATÉ 1926. (CONTINUAÇÃO). .....	11
TABELA 2: ALGUNS REFRIGERANTES UTILIZADOS E SEU POTENCIAL PARA POLUIÇÃO ODP E GWP .....	14
TABELA 3: MISTURAS DE REFRIGERANTES COMPOSIÇÃO QUÍMICA .....	16
TABELA 4: ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE REFRIGERANTES .....	18
TABELA 5: ALGUNS HIDROCARBONETOS (HC).....	19
TABELA 6: ALTERAÇÕES DE PARÂMETROS: A, B, DAS EQUAÇÕES DE PENG-ROBINSON .....	35
TABELA 7: VALORES DAS PRESSÕES E ENTALPIA DA MISTURA PARA COMPRESSOR 1050 RPM. ...	40
TABELA 8: VALORES DAS PRESSÕES E ENTALPIA DA MISTURA PARA COMPRESSOR 2100 RPM. ...	40
TABELA 9: VALORES DAS TEMPERATURAS E ENTALPIA DA MISTURA PARA 1050 RPM. ....	41
TABELA 10: ENTALPIA CALCULADA NO EES PARA COMPRESSOR 1050 RPM. ....	45
TABELA 11: ENTALPIA CALCULADA NO EES PARA COMPRESSOR 2100 RPM. ....	45

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Constante da equação de estado Peng-Robinson
a	Parâmetro de atração
B	Constante da equação de estado Peng-Robinson
b	fator de Fugacidade
H	Entalpia
P	Pressão
$P_c$	Pressão crítica
$P_r$	Pressão reduzida
R	Constante dos gases
T	Temperatura Absoluta
$T_c$	Temperatura crítica
$T_r$	Temperatura reduzida
$v$	Volume molar
$x$	Fração molar
Z	Fator de compressibilidade
$Z_c$	Fator de compressibilidade crítico
$\alpha$	Fator de escala
$\delta, l$	Coefficiente de interação
K	Constante característica equação
$\omega$	Fator acêntrico
C	Parâmetro de regra de mistura
$Q_m$	Qualquer propriedade química ou térmica da mistura
$y_i, y_j$	Frações molares em percentual
$i, j, k$	Índices para indicar cada fluido da mistura
f	Coefficiente de fugacidade
1; 2	Índices de estado 1 e 2 respectivamente
$ig;*$	Índice indicando gás ideal
V	Volume da mistura
d	Índice indica função <i>departure</i>
S	entropia
$C_p$	Capacidade térmica a pressão constante
0	Índice de ideal ou estado de referência
$H^L$	Entalpia do líquido
$H^{SL}$	Entalpia do líquido saturado
$H^{SV}$	Entalpia do vapor saturado
$C_p^L$	Capacidade térmica a pressão constante do líquido
$\infty$	Infinito
$Z_L$	Fator de compressibilidade do líquido
$Z_G$	Fator de compressibilidade do Gás

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>7</b>
1.1 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS .....	8
1.2 JUSTIFICATIVA .....	9
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>10</b>
2.1 FLUIDOS REFRIGERANTES ODP E GWP .....	10
2.2 FLUIDOS REFRIGERANTES NOMENCLATURA E CARACTERÍSTICAS IDEAIS 15	
2.3 EQUAÇÃO DO ESTADO E MISTURA DE REFRIGERANTES.....	18
2.4 SISTEMA BÁSICO DE REFRIGREÇÃO A COMPRESSÃO DE VAPOR.....	28
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	<b>33</b>
<b>4. REFERÊNCIAS PARA COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS</b> .....	<b>35</b>
4.1 ARTIGO DE REFERÊNCIA BOMBA DE CALOR EXPERIMENTAL .....	37
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>42</b>
5.1 RESULTADOS TEÓRICOS DIAGRAMA P-H .....	42
5.2 COMPARANDO OS RESULTADOS DIAGRAMA P-H TEÓRICO COM EXPERIMENTAL.....	45
5.3 DISCUSSÕES SOBRE OS DIAGRAMAS P-H GERADOS.....	47
5.4 RESULTADOS TEÓRICOS COP .....	49
5.5 COMPARANDO OS RESULTADOS DOS GRÁFICOS COP X FRAÇÃO MOLAR 51	
5.6 DISCUSSÕES SOBRE AS CURVAS NO GRÁFICO COP .....	57
5.7 DISCUSSÕES FINAIS SOBRE TEÓRICO E REFERÊNCIA .....	58
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>60</b>
<b>APÊNDICE A — MODELAGEM UTILIZADA NESSE TRABALHO</b> .....	<b>62</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os fluidos refrigerantes ou frigorígenos são utilizados nos sistemas de refrigeração desde 1830, no século XX teve muita produção científica envolvendo estudos de refrigerantes com objetivo de comparar os desempenhos de cada, na pesquisa dos frigorígenos, as questões de segurança foram levadas em consideração, mas as ambientais foram deixadas de lado (CALM E DIDION, 1998).

As questões ambientais a partir da convenção de Viana e protocolo de Montreal passaram a ter grande importância em escala mundial, por vários países como Estados Unidos, União Europeia e outros, pela preocupação da destruição da camada de ozônio (ODP) e aquecimento global (GWP) (BOLAJI E HUAN, 2013).

Alguns dos fluidos refrigerantes têm potencial para poluir o meio ambiente, os de estrutura química CFCs e HCFCs os quais possuem átomos de cloro, os CFCs são os mais perigosos. O R-11 que foi muito utilizado e R-22 que atualmente ainda é usado têm alto potencial ODP e GWP, ou seja, alto perigo de poluição (HARBY, 2017).

As convenções e protocolos que unem vários países desenvolvidos e subdesenvolvidos têm como objetivo diminuir a poluição do meio ambiente. Essas reuniões envolvem a criação de tratados e acordos, entre as nações, para controlar produtos químicos prejudiciais ao ambiente. Para se ter noção produzir e usar: o R-11, R-12, R-22 e todos os CFCs está proibido, ou seja, foram banidos (HARBY, 2017).

A ASHRAE 34 (2017) classifica mais de 250 refrigerantes puros e misturas, sendo que mais de 60 misturas catalogadas. Dos frigorígenos, os hidrocarbonetos têm elementos químicos hidrogênio e carbono os quais não tem risco ao meio ambiente, pois não tem ODP e GWP. Isso atende aos requisitos solicitados pelos países que entraram em acordo com as reuniões (ALMEIDA, 2010).

Nesse trabalho serão estudados teoricamente alguns fluidos refrigerantes hidrocarbonetos, para isso será utilizado a equação de estado de Peng e Robinson (1976) a fim de determinar propriedades termodinâmicas como a entalpia. Com algumas propriedades é possível calcular o rendimento dos fluidos e compara-los com experimental de um artigo para validação.

Peng e Robinson (1976) são autores que publicaram um artigo com uma nova equação cúbica de estado, modelaram a equação da entalpia e entropia com base nessa equação cúbica, pode se utilizar essas modelagens para fluidos puros ou misturas de refrigerantes.

Nesse trabalho, as equações de Peng-Robinson (1976) foram expostas para cálculo do coeficiente de performance (COP), entalpia, gráficos do COP pela fração molar, diagrama pressão por entalpia. Para isso foi modelado as equações e cálculos utilizando o Engineering Equation Solver (EES).

Para validar as equações, cálculos, resultados e gráficos ao usar como modelo as equações de Peng-Robinson foi utilizado como base o artigo de Venzik et al (2017), este artigo contém um ciclo termodinâmico experimental bomba de calor com cinco estados e o fluido refrigerante usado no ciclo foi Propileno (R1270) e Isobutano (R600a).

Então nesse trabalho teórico os gráficos e resultados foram comparados com a pesquisa de Venzik et al (2017) para validação das equações de Peng-Robinson, regras de misturas e resultados obtidos utilizando o EES.

## 1.1 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O objetivo geral é pesquisar e estudar algumas misturas de fluidos refrigerantes hidrocarbonetos utilizando como cálculo as equações de estado de Peng & Robinson;

Já, o objetivo específico será:

- Pesquisar misturas de refrigerantes hidrocarbonetos para calcular o rendimento como COP e diagrama P-h.
- Determinar as equações de estado de Peng-Robinson.
- Verificar por meio das equações as propriedades termodinâmicas como entalpia.
- Analisar por meio de gráficos os resultados teóricos obtidos por meios das equações de Peng-Robinson
- Comparar os gráficos com referências experimentais para analisar as equações de Peng-Robinson.

- Validar as equações de Peng-Robinson, regras de misturas e resultados com ciclo termodinâmico experimental.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

No século XXI a preocupação com a conservação do meio ambiente tem sido muito grande, reuniões com representantes da diplomacia de vários países têm sido feita para discutir e elaborar tratados com o objetivo de controlar agentes poluentes até mesmo de proibir a produção e comercialização desses agentes.

Reuniões como Montreal, Kyoto, COP-21, e representantes da ONU (Organização das Nações Unidas) têm criado acordos com países da União Européia, Estados Unidos, China, Índia, Brasil e etc, que visam proibir a produção de fluidos refrigerantes como os CFCs e até R-22 amplamente utilizado nos meios comerciais e industriais. HCFCs também têm sido alvo de proibição. Portanto, novas pesquisas foram elaboradas para estudar fluidos refrigerantes não poluentes e os hidrocarbonetos são frigorígenos que não causam risco ao meio ambiente, tem 0 ODP e GWP.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica serão discutidos, os refrigerantes, alguns modelos matemáticos (teórico) para determinar propriedades térmicas (entalpia, energia interna, calor específico e etc) dos frigorígenos puros e suas misturas. Também, conterá a discussão básica do ciclo termodinâmico por compressão vapor. E a preocupação, pelas instituições governamentais, com a contaminação do meio ambiente GWP e ODP.

### 2.1 FLUIDOS REFRIGERANTES ODP E GWP

Os fluidos refrigerantes ou frigorígenos, atuais, passaram a ser utilizados a partir de 1830 com invenção de uma máquina compressão de vapor por Jacob Perkins. Seu equipamento usou o refrigerante sulfúrico éter etílico ( $C_2H_{10}O$ ), um fluido volátil: ou seja, muda de estado físico com facilidade (CALM E DIDION, 1998).

No século XIX o uso de refrigerantes foram não inovadores, com equipamentos de refrigeração típicos. Quando compostos singulares não solucionavam o problema de refrigeração foi necessário o uso de misturas de frigorígenos. Nos anos 1920s H. Carrier com conhecimento avançado em psicometria e ar condicionado junto com R. W. Waterfill produziram pesquisa sistemática documentada (CALM E DIDION, 1998).

Eles pesquisaram vários fluidos buscando alta eficiência dos equipamentos de compressão. Os refrigerantes mais analisados foram amônia, éter etílico, dióxido de carbono, tetracloreto de carbono, dióxido de enxofre e água. As composições químicas podem ser vistas na tabela 1 (CALM E DIDION, 1998).

Chegaram à conclusão, por exemplo, o rendimento do dióxido de carbono depende do ciclo e da quantia de líquido subresfriado, com o menor desempenho entre os fluidos analisados. Waterfill e Carrier verificaram que amônia e água precisavam de vários estágios de compressão para aumentar o desempenho, e a água rende baixa eficiência (CALM, 2008).

Dióxido de enxofre foi reprovado por questões de segurança, tetracloreto foi rejeitado por causar danos aos metais, principalmente em presença de água. Eles optaram por 1,2 Dicloroetano (R-1130) (CALM E DIDION, 1998).

A tabela 1 contém os principais frigorigênos utilizados no século XIX até 1926. A partir de 1930 os refrigerantes da tabela 1 foram substituídos por outros com base em compostos de flúor com preocupação sustentável.

Vazamentos repetidos deles, com predomínio de compostos metílicos (R-611) e dióxido de enxofre (R-764) retardou esforços para o mercado de refrigeradores domésticos. Thomas Midgley, Jr; Albert L. Henne; e Robert R. McNary começaram a pesquisar compostos químicos com bom ponto de ebulição, estabilidade, não tóxico e inflamável (CALM, 2008).

**Tabela 1: Principais refrigerantes séculos XIX até 1926. (Continuação).**

Ano	Refrigerante	Fórmula Química
1830s	Sulfúrico Éter Etilico	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$
1840s	Éter Metílico (R-E170)	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$
1850	Água ou Ácido Sulfúrico	$\text{H}_2\text{O/H}_2\text{SO}_4$
1856	Álcool Etilico	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
1859	Amônia ou Água	$\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$
1866	Derivados do Petróleo	Petróleo Éter e Nafta
	Dióxido de Carbono	$\text{CO}_2$
1860s	Amônia (R-717)	$\text{NH}_3$
	Metilamina (R630)	$\text{CH}_3(\text{NH}_2)$
	Etilamina (R631)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2(\text{NH}_2)$
1870	Metanoato de metilo (R-611)	$\text{HCOOCH}_3$
1875	Dióxido de Enxofre (R-764)	$\text{SO}_2$
1878	Clorometano (R-40)	$\text{CH}_3\text{Cl}$

Fonte: Adaptado Trade-offs in refrigerant selections: past, presente, and future (Calm e Didion, 1998).

Tabela 1: Principais refrigerantes séculos XIX até 1926. (Conclusão).

Ano	Refrigerante	Fórmula Química
1880s	Cloreto de Etila (R-160)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$
1891	Hidrocarbonetos ou ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$ ; $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ; $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_3$
1900s	Bromoetano (R-160B1)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$
1912	Tetracloroeto de carbono Vapor de água (R-718)	$\text{CCl}_4$ $\text{H}_2\text{O}$
1920	Isobutano (R-600a) Propano (R-290)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_3$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
1922	Dicloroetano (R-1130)	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$
1923	Gasolina	$\text{C}_8\text{H}_{18}$
1925	Tricloroetileno (R-1120)	$\text{C}_2\text{HCl}_3$
1926	Diclorometano (R-30)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Fonte: Adaptado Trade-offs in refrigerant selections: past, presente, and future (Calm e Didion, 1998).

Os primeiros refrigerantes utilizados no século XIX eram tóxicos ou inflamáveis, alguns eram instáveis, acidentes era comum na refrigeração. Por exemplo: o propano (R-290) foi tratado como o refrigerante menos perigoso e inodoro, o propano atualmente é o gás liquefeito do petróleo (GLP) utilizado em combustíveis (CALM, 2008).

O estudo envolvendo o ponto de ebulição do tetrafluorometano (R-14) mudou a atenção para os compostos orgânicos baseados em flúor. Pela tabela periódica química, Midgley desconsiderou os compostos voláteis, tóxicos e instáveis. Eles selecionaram os elementos: oxigênio, enxofre, hidrogênio, flúor, cloro, bromo (CALM, 2008).

Midgley and Henne em 1928 fizeram pesquisa levando em consideração a elementos inflamáveis e tóxicos. Eles notaram, que até 1930, somente alguns elementos selecionados poderiam ser misturados aos refrigerantes conhecidos, só o flúor que não podia ser misturado (CALM, 2008).

A Produção comercial de R-12 começou em 1931, 1932 o R-11 passou a ser comercializado. Primeiro houve a produção de carbonetos de cloro e flúor (CFCs), principalmente a partir dos anos 1950 carbonetos hidro clorofluorcarbon (HCFCs). A Amônia continuou a ser utilizado, até nos dias atuais nos meios da indústria (CALM, 2008).

A partir convenção de Viana e protocolo de Montreal, a refrigeração passou a considerar a proteção da camada de ozônio na estratosfera, definindo que os refrigerantes causadores de danos a essa camada, denominada *Ozone Depleting Potential* (ODP) tem que ser substituídos por outros. Esse protocolo causou o interesse em utilizar os refrigerantes orgânicos: amônia, dióxido de carbono, água, hidrocarbonetos (CALM, 2008).

A destruição da camada de ozônio e o aquecimento global são preocupações envolvendo diferentes nações como mostra a convenção de Viena, protocolo de Kyoto, organizados pela Organização das Nações Unidas (ONU) cujos países desenvolvidos: EUA, Rússia, França, Reino Unido e China são membros permanentes (BOLAJI E HUAN, 2013).

O protocolo de Kyoto e as demais convenções visam reduzir ao máximo o uso de elementos químicos e processos industriais os quais possam causar aquecimento global (GWP – Global Warming Protential) e ODP. A camada de ozônio na estratosfera absorve a maior parte da radiação ultravioleta que provém do sol. Os CFCs e HCFCs têm estrutura química estável os que chegam até a estratosfera, por meio da radiação solar, sofrem quebra de ligações químicas (BOLAJI E HUAN, 2013).

Assim, elementos químicos como cloro ficam livres dos CFCs e HCFCs, o cloro pode ligar-se à molécula de ozônio ( $O_3$ ), este se reduz para molécula de oxigênio. Já que ozônio é uma variação alotrópica do oxigênio. Um átomo de cloro pode destruir 100.000 moléculas de ozônio. CFCs possuem mais átomos de cloro o que caracteriza com maior potencial para prejudicar a estratosfera que os HCFCs (BOLAJI E HUAN, 2013).

O quanto a camada de ozônio pode ser destruída por compostos químicos é medido em ODP por unidade comparativa dos refrigerantes em relação ao R-11. Este é atribuído o valor 1. GWP é a estimativa do quanto de radiação infravermelha o elemento químico pode absorver em relação ao R-11, ao longo de 100 anos. Ao  $CO_2$  (R-744) é atribuído valor 1 (HARBY, 2017).

A tabela 2 mostra o quanto alguns refrigerantes podem causar danos a camada de ozônio (ODP) e acelerar o aquecimento global (GWP). Um dos gases mais preocupantes é dióxido de carbono o qual, segundo o protocolo de Montreal é o mais nocivo à estabilidade do aquecimento global. Para se ter uma ideia, o GWP do CO<sub>2</sub> é 1 e seu ODP é 0. E o R-11 tem GWP de 3800, altamente nocivo se comparado ao R-744 (CO<sub>2</sub>) (HARBY, 2017).

**Tabela 2: Alguns refrigerantes utilizados e seu potencial para poluição ODP e GWP**

Grupo Refrigerantes	Refrigerantes	Ozone Depletion Potential (ODP)	Global Warming Potential (GWP) 100 Anos
CFCs	R-11	1	3800
	R-12	1	8100
	R-113	0,8	4800
	R-114	1	9000
	R-115	0,6	9000
HCFCs	R-22	0,055	1500
	R-123	0,02	90
	R-124	0,022	470
	R-141b	0,11	630
	R-142b	0,065	2000
HFCs	R-23	0	11700
	R-32	0	650
	R-125	0	2800
	R-134a	0	1300
	R-143a	0	3800
	R-152a	0	140
Refrigerantes	R-290	0	3
	R-600a	0	3
Naturais	R-717	0	0
	R-718	0	0
	R-744	0	1

Fonte: Ozone depletion and global warming: Case for the use of natural refrigerants – a review (Bolaji e Huan, 2013)

Na tabela 2, a coluna GWP varia de 0 até 11700 entre os grupos de refrigerantes, essa classificação é Segundo Technology & Economic Assessment Panel (TEAP) unidade técnica de investigação criada pela United Nations Environment Programme Ozone Secretariat classificam os refrigerantes: GWP < 1000 baixo global warming; GWP > 1000 e < 3000 moderado; GWP > 3000 alto, quanto mais alto o valor de GWP mais risco ao meio ambiente e mais poluente é (TEAP, 2010).

Como pode ser visto alguns valores na tabela 2 conforme pesquisas envolvendo ODP e GWP as nações unidas (ONU) e seus órgãos realizaram a convenção em Viena 1995, protocolo de Kyoto 1998, protocolo de Montreal 1997, COP-21 em Paris 2015. Essas são reuniões entre várias nações, como: EUA, China, Índia, membros da união europeia e outros. Essas reuniões têm como objetivo de fazer tratados e acordos para controlar a produção de elementos químicos que possam prejudicar a atmosfera (HARBY, 2017).

Como resultado, a produção de refrigerantes CFCs foi banida, pois contém muito cloro, e ainda mesmo aqueles que estavam em uso tinham que ser substituídos por HCFCs menos danosos ao ambiente. Por exemplo: o R-11, R-12, R-22 foram banidos. Mesmo R-22 sendo HCFC, pela reunião em Montreal, foi tido como perigoso ao meio ambiente (HARBY, 2017).

## 2.2 FLUIDOS REFRIGERANTES NOMENCLATURA E CARACTERÍSTICAS IDEAIS

Os frigorígenos têm sua nomenclatura de acordo com a norma de 1992 ASHRAE-34 (*American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers*) que contém pré-fixo R ou F e quatro sequência de números: d, c, h, f. Os significados são (deiters, 1997):

- d: compostos derivados de hidrocarbonetos não saturados
- c: número de átomos de carbono menos 1
- h: número de átomos de hidrogênio mais 1
- f: número de átomos de flúor

Normalmente, os compostos são preenchidos com átomos de cloro e se d é nulo não se escreve, como ocorre na série do metano a qual c é nulo então os refrigerantes são designados por dois números. Se houver átomos de bromo o número é colocado após a letra B, se for compostos cíclicos são marcados com a letra C (DEITERS, 1997).

Por exemplo: O R-12 é um derivado do metano, seguindo a nomenclatura, com dois átomos de flúor e dois de cloro sem átomos de hidrogênio (h nulo). Os

isômeros são designados por sufixos: a, b, c, d, e... em ordem crescente de assimetria espacial (DEITERS, 1997).

Outro exemplo: O R-134a faz parte da série etano, com dois átomos de carbono, quatro átomos flúor e dois de hidrogênio, mas esta regra não funciona para compostos complexos, como no caso do R-142b o terceiro isômero é o mais assimétrico, mas o refrigerante recebe a letra b, pela regra indicaria que o segundo isômero é o mais assimétrico (DEITERS, 1997).

A série 400 corresponde a misturas não azeotrópicas, designada em ordem crescente por cronologia de descoberta, a série 500 designa misturas azeotrópicas, 600 compostos orgânicos e 700 compostos inorgânicos em ordem crescente de acordo com a massa molecular (STOECKER E JABARDO, 2002).

As misturas são tidas como azeotrópicas ou não azeotrópicas, pois dependem do comportamento durante a mudança de fase. As azeotrópicas se comportam como substância pura, ou seja, durante a mudança de fase à pressão constante a temperatura permanece constante. As não azeotrópicas, o comportamento durante a mudança de fase, a pressão constante, ocorre variações na temperatura e também há alterações das composições da fase líquida e vapor (STOECKER E JABARDO, 2002).

**Tabela 3: Misturas de refrigerantes composição química**

Grupo Refrigerantes	Refrigerantes	Composição Química
<b>Misturas não Azeotrópicas</b>	R-401A	R22 (53%); R152A (13%); R124 (34%)
	R-402A	R125 (60%); R290 (2%); R22 (38%)
	R-403A	R218 (20%); R290 (5%); R22 (75%)
	R-404A	R125 (44%); R143a (52%); R134a (4%)
	R-407C	R32 (20%); R125 (40%); R134a (40%)
	R-409A	R22 (60%); R124 (25%); R142b (15%)
	R-410A	R32 (50%); R125 (50%)
<b>Misturas Azeotrópicas</b>	R-500	R12 (73,8%); R152a (26,2%)
	R-502	R22 (48,8%); R115 (51,2%)
	R-507A	R125 (50%); R143a (50%)

**Fonte: Modificado Refrigeração Industrial (Stoecker e Jabardo, 2002)**

A tabela 3 contém algumas misturas de refrigerantes: nomenclatura e composição química. Na coluna composição química é indicado quais compostos

químicos têm a mistura, entre parênteses a porcentagem dos compostos na base mássica. Por exemplo: R-401A compostos: R-22; R-152A; R-124, porcentagens 53%; 13%; 34%, respectivamente.

Os refrigerantes ideais devem ter as seguintes características: Calor latente de vaporização muito elevado; ponto de ebulição, sob pressão atmosférica, baixo, tendo em conta temperatura de evaporação; baixa relação de compressão, ou seja, baixa relação entre as pressões de recalque e aspiração; baixo volume específico de vapor saturado (RAPIN, 2001).

Temperatura crítica muito elevada; ser inerte a lubrificantes utilizados; composição química estável nas condições de uso; não reagir aos metais do circuito; não ser inflamável e nem explosivo misturado com ar; não ser prejudicial a saúde; inodoro ou com leve cheiro não desagradável; ser barato e de fácil abastecimento (RAPIN, 2001).

Nenhum dos refrigerantes atinge todos esses requisitos, o R-12 é o que possui maior número de requisitos. Mas, foi banido a sua utilização e o R-22 também, mas ainda continua sendo muito utilizado no meio industrial (RAPIN, 2001).

O R-12 é incolor e tem baixo odor, sua temperatura de ebulição é  $-29,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  a pressão atmosférica, é estável, não ataca lubrificantes, nem matérias plásticas empregadas como juntas, não é inflamável, não reage com a água, pode formar gelo na válvula de expansão, não reage com os metais. Porém, se vapores concentrados de R12 forem expostos a uma chama formará um gás perigoso (fosgênio) (RAPIN, 2001).

O R-22 é incolor, com odor levemente etéreo, inodoro quando misturado com ar, não inflamável e nem explosivo, não tóxico, não corrosivo. Estável a temperaturas normais de utilização, quase não forma gelo nas válvulas de expansão (RAPIN, 2001).

Na tabela 4 nas misturas não azeotrópicas suas temperaturas de ebulição normal é a da formação da primeira bolha de vapor à pressão atmosférica normal (*boiling point*). Nessa tabela há dados relevantes das propriedades físicas de alguns refrigerantes, o que depende da aplicação: ciclo de baixa pressão ou alta pressão, alta ou baixa temperatura (STOECKER E JABARDO, 2002).

Na tabela 4, umas das propriedades físicas dos refrigerantes é temperatura crítica, se o fluido for posto num sistema onde a temperatura ultrapassa o valor da temperatura crítica o efeito é que independente do valor da pressão desse sistema o

fluido não entrará na fase líquida, pode ocorrer de as altas pressões o refrigerante mudar para o estado sólido (STOECKER E JABARDO, 2002).

**Tabela 4: Algumas propriedades físicas de refrigerantes**

Refrigerante	Massa Molecular kg/kmol	Temperatura Crítica °C	Pressão crítica kPa	Ponto normal de ebulição °C	H <sub>lv</sub> kJ/kmol a pressão normal	Ponto de fusão °C
R-11	137,38	198,0	4406	23,8	24768	-111
R-12	120,9	112,0	4113	-29,8	19982	-158
R-13	104,5	28,80	3865	-81,4	15515	-181
R-22	86,48	96,00	4974	-40,8	20207	-160
R-23	70,02	25,60	4833	-82,1	17039	-155
R-32	52,02	78,40	5830	-51,7	19834	-136
R-113	187,39	214,1	3437	47,6	27513	-35
R-123	152,9	183,8	3674	27,9	26005	-107
R-125	120,0	66,30	3631	-48,6	19276	-103
R-134a	102,3	101,1	4067	-26,2	22160	-96,6
R-152a	66,05	113,5	4492	-25,0	21039	-117
R-401A	94,44	108,0	4604	-33,1	21457	-
R-402A	101,6	75,5	4135	-49,2	19721	-
R-404A	97,6	72,15	3735	-46,55	19555	-
R-407C	86,2	86,79	4597	-43,9	21486	-
R-409A	97,4	107,0	4600	-34,2	21525	-
R-410A	72,58	72,13	4925	-51,54	19718	-
R-500	99,31	105,5	4423	-33,5	19975	-159
R-502	111,6	82,2	4075	-45,5	19258	-
R-507A	98,86	70,74	3714	-47,1	19408	-
R-170	30,07	32,20	4891	-88,8	14645	-183
R-290	44,10	96,70	4284	-42,1	18669	-188
R-600	58,13	152,0	3794	-0,5	22425	-139
R-600a	58,13	135,0	3645	-11,7	21174	-160
R-717	17,03	133,0	11417	-33,3	23343	-77,7
R-718	18,02	374,0	22064	100	40664	0
R-744	44,01	31,1	7372	-88,1	17006	-

Fonte: Refrigeração industrial (Stoecker e Jabardo, 2001)

Nas indústrias as temperaturas limites de evaporação e condensação são parâmetros importantes para definir qual refrigerante escolher para usar na refrigeração. Na tabela  $h_{lv} = h_v - h_l$  (entalpia de vapor saturado menos entalpia de líquido saturado), sendo que  $h = u + pv$  (entalpia igual a soma da energia interna com pressão multiplicado pelo volume específico) (STOECKER E JABARDO, 2001).

### 2.3 EQUAÇÃO DO ESTADO E MISTURA DE REFRIGERANTES

Os hidrocarbonetos (HC) são compostos químicos constituídos, basicamente, por hidrogênio e carbono. Eles pertencem ao grupo de fluidos naturais, estão ganhando espaço no meio industrial, em sistemas de refrigeração e bombas de calor, por serem sustentáveis (ALMEIDA, 2010).

**Tabela 5: Alguns Hidrocarbonetos (HC)**

Fluido	Nomenclatura Refrigerante	Composição Química	Massa Molecular kg/kmol
Etano	R170	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,07
Butano	R600	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,12
Isobutano	R600a	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,12
Propano	R290	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,1
CicloPropano	RC270	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42,08
Propeno	R1270	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42,08
Dimetil éter	DME	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	47,07

Fonte: Adaptado, Hydrocarbon as refrigerants – an overview (Granryd, 2001)

A tabela 5 contém alguns HC que têm sido muito pesquisados no meio científico para uso como fluidos refrigerantes. Possuem baixíssimo ou nenhum GWP e ODP (MARQUES et al, 2009).

Vários artigos científicos têm sido publicados levando em consideração a agressão ao meio ambiente por meio do uso de fluidos refrigerantes. O destaque tem sido para os fluidos naturais e suas misturas. Como os autores Agrawal, Patil, Nanda (2016) utilizaram uma mistura zeotrópica de propano e isobutano em proporções de 50% cada. Essa mistura foi analisada num refrigerador doméstico que utiliza R134a.

Venzik, Roskosch, Atakan (2017) também fizeram experimentos com uma mistura zeotrópica para uma bomba de calor. Eles utilizaram o R1270 e R600a, fizeram análise com os fluidos operando termodinamicamente de forma isolada (pura) e depois fizeram algumas combinações para comparar suas performances.

De forma semelhante, os autores Aprea, Greco, Maiorino (2017) fizeram análise dos fluidos na forma pura e com suas misturas. Eles utilizaram R134a e

R1234yf. O autor Almeida (2010) em sua dissertação fez estudo experimental do R290/R600a em um refrigerador domestico.

Na parte teórica muitos artigos foram produzidos para predizer características termodinâmicas dos fluidos puros e suas misturas. Essas características são: energia interna, entalpia, temperatura e pressão do estado (vaporizado, líquido, puro ou mistura), volume, entropia e outros (SEBASTIAN, REIF, ARAUJO, 2017).

A teoria utiliza equações numéricas com restrições de acordo com a necessidade, essas equações são conhecidas como equações de estado (EoS) fundamentada por Van Der Waals (1873) equações (1), (2) e (3). As restrições e regras são parâmetros estudados por autores para aumentar a precisão numérica da equação de acordo com a aplicação, ou seja, diminuir o erro da predição numérica. As regras, restrições, parâmetros mais utilizadas nas pesquisas são de Peng-Robinson, energia livre de Helmholtz, energia livre de Gibbs, Patel-Teja e etc (SEBASTIAN, REIF, ARAUJO, 2017).

$$P = P_R + P_A \quad (1)$$

$$P_R = \frac{RT}{v - b} \quad (2)$$

$$P_A = -\frac{a}{g(v)} \quad (3)$$

A equação (2) é pressão de repulsão  $P_R$ ,  $P_A$  é a pressão de atração,  $R$  constante dos gases,  $T$  temperatura,  $v$  é o volume molar,  $b$  é constante de covolume de Van der Waals. Na equação (3) o parâmetro  $a$  é constante relacionada a força intermolecular de atração,  $g(v)$  é função do volume molar (PENG e ROBINSON, 1976).

Aplicando a equação (1) no ponto crítico onde a primeira e segunda derivadas da pressão  $P$  em relação ao volume  $v$  podem ser obtidos expressões para os parâmetros  $a$ ,  $b$  no ponto crítico usando propriedades críticas. No EoS de Redlich e Kwong (1949) conhecida como RK equation, Soave (1972) conhecida como SRK

equation, fatores adimensionais são utilizados para descrever a dependência da temperatura pelos parâmetros  $a$ ,  $b$  (PENG e ROBINSON, 1976).

A aplicação das equações (1), (2) e (3) para altas pressões é afetada pela relação  $b/v_c$  onde  $v_c$  é a previsão do volume crítico. Pelas equações de RK e SRK utilizando os fatores adimensionais para os parâmetros de energia como fator acêntrico para redução da temperatura, a predição se aproxima dos valores reais para substâncias puras e misturas. Assim Peng e Robinson (1976) propõe as equações (4) a (8):

$$P_R = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v - b) + b(v - b)} \quad (4)$$

A equação (4) pode ser reescrita na forma de equação cubica de estado (CeoS) (5):

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (5)$$

Onde as equações (6), (7) e (8):

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (6)$$

$$B = \frac{bP}{R T} \quad (7)$$

$$Z = \frac{Pv}{R T} \quad (8)$$

A equação (5) pode ter de uma a três raízes depende do número de fases do sistema. Numa região de duas fases a maior raiz o fator de compressibilidade do estado vapor, enquanto que a menor raiz positiva é do fator da fase líquida. Em termos de ponto crítico temos equações (9) a (11) (PENG e ROBINSON, 1976).

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad (9)$$

$$b(T_c) = 0,07780 \frac{R T_c}{P_c} \quad (10)$$

$$Z_c = 0,307 \quad (11)$$

Para outras temperaturas diferentes da crítica temos:

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T_r, \omega) \quad (12)$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (13)$$

Segundo Peng e Robinson (1976) para qualquer substância a relação entre  $\alpha$  e  $T_r$  pode se utilizar a equação linear (14):

$$\alpha^{\frac{1}{2}} = 1 + k(1 - T_r^2) \quad (14)$$

Na equação (14)  $k$  é a constante característica de cada substância mostrado na figura 1,  $k$  está relacionado com fator acêntrico  $\omega$  resultando na equação (15):

$$k = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (15)$$

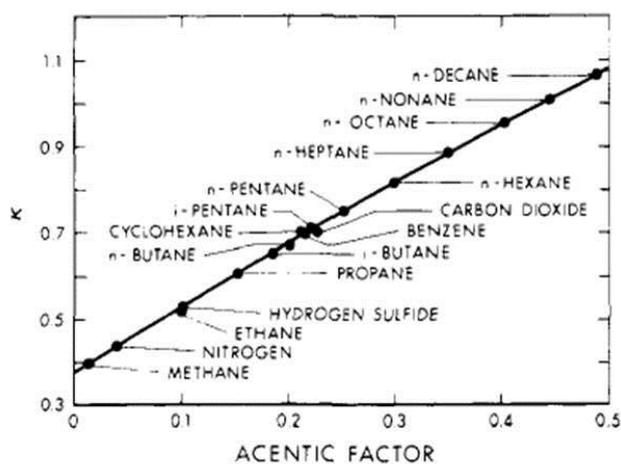


Figura 1: Valores  $k$  em função dos fatores acêntricos.

Fonte: Peng e Robinson (1976).

Para misturas de fluidos se estabelece ou se define regras de misturas as quais utilizam parâmetros e propriedades de cada composto puro a ser misturado, a seguir é mostrado uma expressão geral para composição constante: (PRAUSNITZ, POLING, O'CONNELL, 2001)

$$Q_m = \sum_i^n \sum_j^n y_i y_j Q_{ij} \quad (16)$$

Na equação (16)  $Q_m$  é qualquer propriedade da mistura, pode ser volume, temperatura, pressão, calor específico ou outros.  $Q_{ij}$  para  $i \neq j$  é obtido pelas regras de combinação pode ser aritmético ou geométrico como pode ser visto nas equações (17) e (18),  $y_i$   $y_j$  são as frações molares em percentual. O valor do parâmetro para cada componente puro na equação (16) é quando  $i=j$  (PRAUSNITZ, POLING, O'CONNELL, 2001).

$$Q_{ij} = (Q_{ii}Q_{jj})^{1/2}k_{ij} \quad k_{ii} = 1 \quad (17)$$

$$Q_{ij} = \frac{(1 - k_{ij})(Q_{ii} + Q_{jj})}{2} \quad k_{ii} = 0 \quad (18)$$

As equações (17) e (18) são usadas para misturas binárias, mas não são recomendadas para utilizar em fluidos líquidos, somente para gases (PRAUSNITZ, POLING, O'CONNELL, 2001).

Os parâmetros da mistura de fluidos utilizado na equação (5) e (16) estão definidos pelas regras da mistura equações (17), (18), (19):

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (19)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (20)$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij})a_i^{1/2}a_j^{1/2} \quad (21)$$

A equação (21)  $\delta_{ij}$  é determinada empiricamente pela interação binária do coeficiente caracterizando a formação binária pelos componentes  $i$ ,  $j$ , e  $x_i x_j$  são frações molares. Equação (19) foi utilizada pelo Zudkevitch e Joffe (1970) usando equação de RK modificada no cálculo da raiz no estado de equilíbrio vapor-liquido (VLE).

Desde a publicação do artigo Peng e Robinson (1976) onde foram explicadas as equações (4) e (5) e seus parâmetros, foram pesquisados e publicados mais de 200 modificações para fluidos puros e mais de 100 para misturas de fluidos. Essas modificações foram feitas por vários autores de 1976 até 2016, o artigo de Sebastian, Reif, Araujo (2017) contém 547 artigos em suas referências e algumas tabelas contendo os parâmetros e regras que foram alterados (SEBASTIAN, REIF, ARAUJO, 2017).

Ao combinar as equações (19), (20) e (21) temos as regras mistura de *one-fluid* de Van der Waals nas equações:

$$b_{ij} = \frac{1}{2}(b_{ii} + b_{jj})(1 - l_{ij}) \quad (22)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}(1 - k_{ij})} \quad (23)$$

Caso,  $l_{ij}$  seja zero, nem sempre isso ocorre o parâmetro  $b$  corresponde a equação (20), se for diferente de zero temos:

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (24)$$

Onde,  $l_{ij}$  é um parâmetro de interação binária. Muitos autores modificam os parâmetros  $a$ ,  $b$  como pode ser visto no artigo de Sebastian, Reif, Araujo (2017), para fluidos puros e reais o fator de compressibilidade é expresso a seguir: (PRAUSNITZ, POLING, O'CONNELL, 2001)

$$T_r = \frac{T}{T_c} \text{ e } P_r = \frac{P}{P_c} \quad (25)$$

As equações (8) até (15) são utilizadas para cálculos de propriedades fluidos puros, seja líquido ou gás, onde  $T_r$  é a temperatura reduzida,  $P_r$  é pressão reduzida,  $T$  e  $P$ , são as temperatura e pressão do estado,  $T_c$  e  $P_c$  são as temperatura crítica e pressão crítica. O fator de compressibilidade também por estar em função de parâmetros reduzidos como a seguir: (PRAUSNITZ, POLING, O'CONNELL, 2001)

$$Z = f(T_r, P_r) \quad (26)$$

Para misturas de fluidos refrigerantes tem que se utilizar as equações (8) até (15) e também as regras de misturas equações (17) até (24) (PRAUSNITZ, POLING, O'CONNELL, 2001).

As propriedades termodinâmicas como entalpia e entropia serão descritas a seguir, as relações de entalpias na expressão geral podem ser escritas por meio da mudança das pressões e temperaturas dos estados como: (PRAUSNITZ, POLING, O'CONNELL, 2001)

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (27)$$

$$H(T_2, P_2) - H(T_1, P_1) = \int_{T_1, P_1}^{T_2, P_2} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \right] \quad (28)$$

Na equação (28)  $T_1, P_1$  se referem ao estado 1,  $T_2, P_2$  se referem ao estado 2. Ou seja, calcula as variações das entalpias conforme as mudanças de temperatura e pressão em cada estado. A figura 2 contém o gráfico da pressão pela entalpia, nessa figura contém a mudança de entalpia do estado 1, representado pela isobárica e isoterma 1, para estado 2 representado pela isobárica 2 e isoterma 2 (PRAUSNITZ, POLING, O'CONNELL, 2001).

A figura 2 mostra várias possibilidades de passos para calcular a variação da entalpia real, a equação (29) contém os passos ABC e a (30) contém os passos ADC (PRAUSNITZ, POLING, O'CONNELL, 2001).

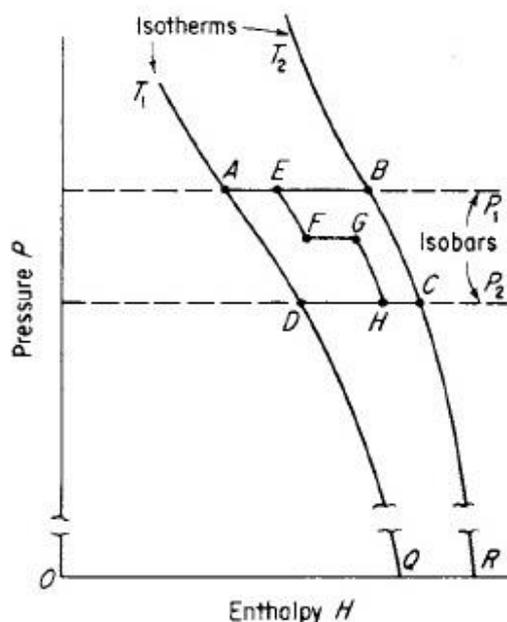


Figura 2: Diagrama esquemático que mostra as isotermas e isobáricas, no gráfico pressão por entalpia (P x H).

Fonte: Prausnitz, Poling, O'connell (2001)

Pela figura 2 pode se descrever as equações (27) e (28) em termos do diagrama: (PRAUSNITZ, POLING, O'CONNELL, 2001)

$$\begin{aligned}
 [H(T_2, P_2) - H(T_1, P_1)]_{ABC} &= H(T_2, P_2) - H(T_1, P_1) + H(T_2, P_1) - H(T_1, P_1) \quad (29) \\
 &= \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T=T_2} dP + \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P=P_1} dT
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [H(T_2, P_2) - H(T_1, P_1)]_{ADC} &= H(T_2, P_2) - H(T_1, P_2) + H(T_1, P_2) - H(T_1, P_1) \quad (30) \\
 &= \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{P=P_2} dT + \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{T=T_1} dP
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H(T_2, P_2) - H(T_1, P_1) &= -[H^{ig}(T_2, P_2) - H(T_2, P_2)] \quad (31) \\
 &+ H^{ig}(T_2, P_2) - H^{ig}(T_1, P_1) + [H^{ig}(T_1, P_1) - H(T_1, P_1)] \\
 &= - \int_0^{P_2} \left( V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right)_{T=T_2} dP + \int_{T_1}^{T_2} C_p^0 dT + \int_0^{P_1} \left( V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right)_{T=T_1} dP
 \end{aligned}$$

Nas equações (29), (30) e (31) se define o termo *departure functions* que é para estado 1  $H^d = H^{ig}(T_1, P_1) - H(T_1, P_1)$  e estado 2  $H^d = H^{ig}(T_2, P_2) - H(T_2, P_2)$ ; estado 1  $S^d = S^{ig}(T_1, P_1) - S(T_1, P_1)$  e estado 2  $S^d = S^{ig}(T_2, P_2) - S(T_2, P_2)$ . Na forma geral para qualquer equação a expressão *departure function* se dá  $F^d = F^{ig}(T, P) - F(T, P)$ . As equações de estado são descritas como *departure functions* para algumas propriedades termodinâmicas (entalpia, entropia) (PRAUSNITZ, POLING, O'CONNELL, 2001).

Onde, o índice ig = gás ideal, ou seja, na equação (31) entalpia do gás ideal é  $H^{ig}$ ,  $C_p^0$  é a capacidade térmica ideal. Para entropia equação (32): (PRAUSNITZ, POLING, O'CONNELL, 2001)

$$\begin{aligned} S(T_2, P_2) - S(T_1, P_1) &= -[S^{ig}(T_2, P_2) - S(T_2, P_2)] \\ &+ S^{ig}(T_2, P_2) - S^{ig}(T_1, P_1) + [S^{ig}(T_1, P_1) - S(T_1, P_1)] \\ &= - \int_0^{P_2} \left( \frac{R}{P} - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right)_{T=T_2} dP + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^0}{T} dT - R \ln \frac{P_2}{P_1} + \int_0^{P_1} \left( \frac{R}{P} - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right)_{T=T_1} dP \end{aligned} \quad (32)$$

A entalpia para fluidos puros e misturas no estado líquido pode ser calculado pelo método a seguir: (ROBERT, PRAUSNITZ, POLING, 1987)

$$H^L - H^0 = (H^L - H^{SL}) + (H^{SL} - H^{SV}) + (H^{SV} - H^0) \quad (33)$$

Na equação (33)  $H^L$  é a entalpia do líquido na temperatura e pressão do estado considerado;  $H^0$  entalpia do gás ideal na temperatura e pressão de referência;  $H^{SL}$  entalpia do líquido saturado na temperatura do estado considerado e pressão de vaporização;  $H^{SV}$  entalpia do vapor saturado na temperatura do estado e na pressão de vaporização (ROBERT, PRAUSNITZ, POLING, 1987).

A entalpia do vapor ( $H^{SV} - H^0$ ) é obtida pelas equações de (27) até (31) como se tivesse calculando para estado vaporizado.  $(H^{SL} - H^{SV}) = -\sum_j x_j \Delta H_v$  é a entalpia de vaporização.  $(H^L - H^{SL})$  normalmente é desprezado, porque o valor é pequeno, só para altas pressões é considerado esse cálculo (ROBERT, PRAUSNITZ, POLING, 1987).

Nas equações (27) a (31) os cálculos das entalpias dependem do  $C_p$ , esse valor para gás real é representado a seguir: (ROBERT, PRAUSNITZ, POLING, 1987)

$$C_p = C_p^0 + \Delta C_p \quad (34)$$

Também se pode calcular o  $C_p^L$  Capacidade térmica do líquido para usar no cálculo das entalpias no estado líquido saturado e comprimido.

A equação (*departure function*) termodinâmica de Peng-Robinson está representada em (31) e (32): (PENG E ROBINSON, 1976)

$$H - H^* = RT(Z - 1) + \int_{\infty}^v \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (35)$$

Onde,  $H$  é a entalpia e  $H^*$  é a entalpia do gás no estado ideal, da equação (30) substituindo em (4), temos equação (36): (PENG E ROBINSON, 1976)

$$H - H^* = RT(Z - 1) + \frac{T \frac{da}{dT} - a}{2\sqrt{2}b} \ln \left( \frac{Z + 2,44B}{Z - 0,414B} \right) \quad (36)$$

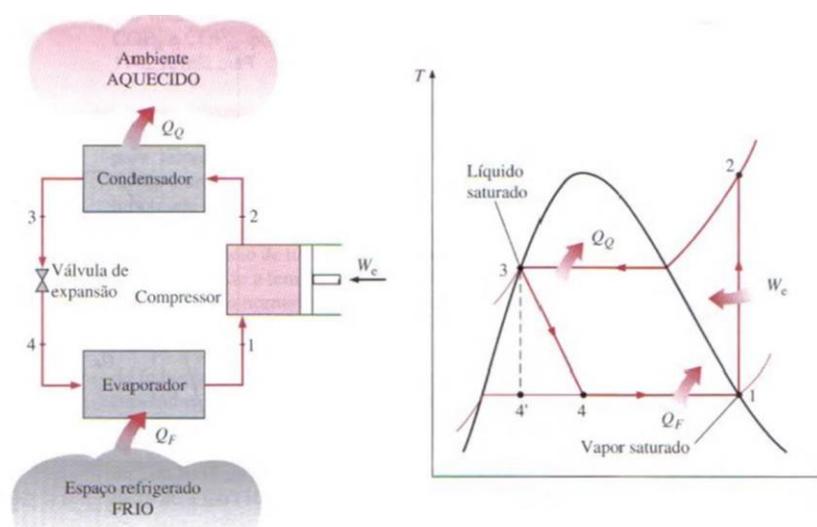
## 2.4 SISTEMA BÁSICO DE REFRIGERAÇÃO A COMPRESSÃO DE VAPOR

O sistema de compressão de vapor utilizado nos sistemas de refrigeração possui um ciclo ideal (reversível) e o ciclo real (irreversível) (ÇENGEL, 2013).

### 2.4.1 Ciclo Ideal de Refrigeração por Compressão de Vapor

O ciclo de refrigeração ideal é teórico, importante para análise do comportamento ideal do fluido no ciclo, também para determinar o máximo de eficiência de operação do sistema e comparar com o real (ÇENGEL, 2013).

Esse ciclo de refrigeração contém quatro processos: 1-2 Compressão isentrópica em um compressor; 2-3 Rejeição de calor a pressão constante em um condensador; 3-4 Estrangulamento em um dispositivo de expansão; 4-1 Absorção de calor a pressão constante em um evaporador. Pode ser visto na figura 3 (ÇENGEL, 2013).



**Figura 3: Ciclo Ideal de refrigeração de Carnot.**

**Fonte: Çengel (2013).**

A figura 3 contém o desenho esquemático dos equipamentos básicos de um ciclo de refrigeração: Evaporador, compressor, condensador e válvula de expansão. Também na figura 3, tem-se o diagrama T-s, temperatura por entropia, respectivamente. A área abaixo da curva do diagrama T-s representa a transferência de calor para os processos internamente reversíveis (ÇENGEL, 2013).

A área abaixo da curva do processo 4-1 representa o calor absorvido pelo fluido no evaporador, e a área sob a curva do processo 2-3 representa o calor rejeitado no condensador (ÇENGEL, 2013).

No Sistema de refrigeração teórico de Carnot por compressão de vapor, pela figura 3: o fluido refrigerante entra no estado 1 como vapor saturado e é comprimido de forma isoentrópico até a pressão do condensador. Nesse processo a temperatura do fluido aumenta acima da temperatura da vizinhança (ÇENGEL, 2013).

No estado 2 o refrigerante entra no condensador como vapor superaquecido e sai como líquido saturado no estado 3 ao perder calor para vizinhança. Mesmo assim a temperatura do refrigerante é mais alta que a do meio ambiente. Do estado 3 o fluido na pressão do evaporador vai para o estado 4 por meio de estrangulamento por uma válvula ou tubo capilar (ÇENGEL, 2013).

Durante o processo de 3-4 a temperatura do refrigerante diminui para abaixo da temperatura do meio refrigerado. O refrigerante entra no evaporador no estado 4 como mistura saturada com baixo título de vapor e evapora completamente pela energia térmica que é absorvida do meio refrigerado. O refrigerante sai do evaporador como vapor saturado e entra novamente no compressor (ÇENGEL, 2013).

Esse ciclo ideal por compressão de vapor não é um ciclo internamente reversível, pois tem um processo irreversível 3-4 de estrangulamento. Todos os quatro componentes são dispositivos com escoamento em regime permanente, assim todos os processos podem ser analisados considerando escoamento em regime permanente (ÇENGEL, 2013).

As variações das energias cinéticas e potenciais do refrigerante são pequenas se comparadas aos termos de trabalho e transferência de calor, assim podem ser desprezadas. Portanto, a equação da energia do escoamento em regime permanente: (ÇENGEL, 2013)

$$Q_F - Q_Q + W_e - W_s = (H_s - H_e)\dot{m} \quad (37)$$

O condensador e evaporador não envolvem trabalho, o compressor é adiabático. O Coeficiente de Performance (COP), o COP por unidade de massa (kg) do ciclo de refrigeração por compressão de vapor: (ÇENGEL, 2013)

$$COP = \frac{q_F}{w_{liq,e}} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \quad (38)$$

Onde,  $h_1 = h_v$  na  $P_1$  e  $h_3 = h_l$  na  $P_3$  para o caso ideal. Na equação (37)  $Q_F$  é a energia térmica que entra no evaporador,  $Q_Q$  é a energia o condensador libera para a vizinhança.  $W_e$  é o trabalho consumido pelo compressor,  $W_s$  é o trabalho gerado, mas no ciclo de refrigeração básico não há  $W_s$ , pois é substituído por válvula ou tubo processo 3-4 da figura 3 (ÇENGEL, 2013).

Equação (38) é o coeficiente de performance (COP) mede o rendimento do ciclo de refrigeração, onde  $Q_F = q_F/\dot{m}$ ,  $\dot{m}$  é o fluxo mássico no ciclo.  $W_e/\dot{m} = w_{liq,e}$ . Enquanto que:  $h_1$ ;  $h_4$ ;  $h_2$  são entalpias por unidade de massa do ciclo. A entalpia por unidade de massa é definida por: (ÇENGEL, 2013)

$$h = u + pv \quad (39)$$

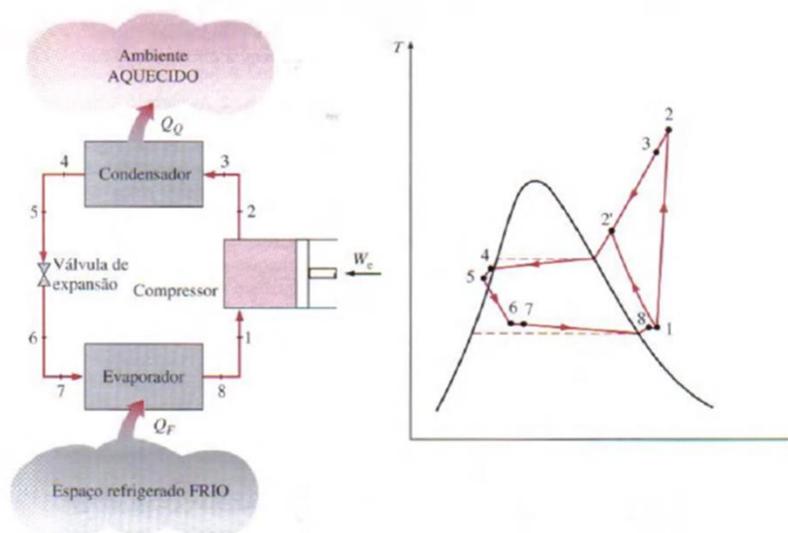
Onde, da equação (39)  $u$  é a energia interna sistema,  $p$  pressão,  $v$  volume interno (ÇENGEL, 2013).

#### 2.4.2 Ciclo Real De Refrigeração Por Compressão De Vapor

O ciclo real de refrigeração difere do ideal principalmente pelos processos os quais ocorrem em cada equipamento serem irreversíveis. Duas irreversibilidades comuns são: transferência de energia térmica da ou para vizinhança, ou seja, não há equipamento adiabático; e o atrito do fluido o qual causa queda de pressão (ÇENGEL, 2013).

Na prática, o refrigerante sai do evaporador superaquecido para que no compressor o fluido entre no estado vaporizado (ÇENGEL, 2013).

O processo de compressão pode ser visto na figura 1-2 ideal, adiabático, isoentrópico. Agora no ciclo real esse processo é internamente irreversível, pois há atrito que aumenta a entropia e transferência de calor (causa variação na entropia), assim a entropia do refrigerante pode aumentar processo 1-2 ou diminuir 1-2' na figura 4 (ÇENGEL, 2013).



**Figura 4: Diagram de um ciclo real de refrigeração por compressão de vapor.**  
**Fonte: Çengel (2013).**

Na figura 4, o processo 1-2' é melhor, porque o volume específico do fluido é menor, assim exige menos trabalho. O fluido pode ser resfriado durante o processo de compressão. Na prática o evaporador e a válvula de expansão se encontram próximos entre si, a queda de pressão é muito pequena. Após o condensador, figura 4, o refrigerante pode ser subresfriado, porque o fluido tem que entrar totalmente condensado na válvula (ÇENGEL, 2013).

Além disso, no meio industrial é comum ter outros equipamentos, tais como: subresfriadores, resfriador de água de condensação, filtros, bombas superaquecedores, aparelhos de segurança e etc (STOECKER, 2002).

### 3. METODOLOGIA

A metodologia consistirá em:

- Pesquisar artigos científicos que tenham estudado misturas de refrigerantes hidrocarbonetos.
- Utilizar alguns dados como a porcentagem em massa da mistura do refrigerante dos artigos.
- Utilizar a equação de estado de Peng-Robinson (1976) e equação do balanço de energia e massa da termodinâmica para cálculo.
- Usar programa Engineering Equation Solver (EEs) para os cálculos das propriedades termodinâmicas.
- Usar a ferramenta do programa EEs Peng-Robinson (1976) para cálculos.
- Validar as equações de Peng-Robinson (1976) com artigos bomba de calor e refrigeração.

No EEs foi implementada uma modelagem matemática no EEs que pode ser vista no apêndice A. Basicamente, programar no EEs é colocar as equações e os valores de cada parâmetro ou variável para calcular as propriedades de interesse, no caso desse trabalho, foram utilizadas as equações (5), (6), (7), (25), (31), (33), (34), (36), (38), (39).

As demais equações não foram usadas porque o EEs tem ferramentas que facilitam o cálculo, tais como: Call AB\_PR(Tr, Pr, omega: A,B); Call AB\_MIX\_PR(N, y[1..N], A[1..N], B[1..N], k[1..N, 1..N]: A, B). Onde Tr e Pr são da equação (25), A, B são das equações (6) e (7), mas ainda sim é preciso utilizar (6) e (7) para achar: a, b só isola-las, porque a, b são importantes para equação (36).

N é o numero de fluidos puros a serem misturados, nesse trabalho são no máximo 2 fluidos. Sem a ferramenta Call tem que ser usado as equações (5), (6), (9), (10), (13) e (14) para cada fluido puro obter os resultados de A,B, a, b e também utilizar as regras de misturas (20), (21), (23), (24), (25), ou seja, terão mais cálculos para rodar no programa, mas as ferramentas já fazem esse trabalho.

Tem mais uma ferramenta que envolve a equação cúbica de Peng-Robinson (5) a qual é:  $Z = Z\_G\_PR(A, B)$ ;  $Z = Z\_L\_PR(A, B)$ , cada Z é uma raiz da equação.

Sem esse recurso, deve calcular as três raízes utilizando algum método numérico, a maior raiz é  $Z_G$  e menor raiz é  $Z_L$ . Essa é  $Z$  para o estado líquido,  $Z_G$  é para o estado vaporizado.

#### 4. REFERÊNCIAS PARA COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS

Esse capítulo conterà os valores e alguns gráficos, conforme a necessidade, dos artigos utilizados como referência para comparar os resultados obtidos pelo código no programa EES.

Essa comparação é importante para validar os cálculos, as equações utilizadas, o código, os gráficos obtidos com trabalhos experimentais e explicar as diferenças encontradas entre o real e o teórico, no caso desse trabalho, as equações de Peng-Robinson voltadas para misturas de refrigerantes hidrocarbonetos.

No artigo Sebastian et al (2017) pesquisaram sobre as modificações, alterações dos parâmetros e equações de Peng-Robinson que foram feitas e publicadas por muitos autores no meio científico. Essas alterações estão mostradas nas tabelas do artigo Sebastian et al (2017) e as referências contêm os trabalhos e autores que fizeram essas modificações. Alguns exemplos de modificações retiradas da tabela 2 do Sebastian et al (2017) estão na tabela 6.

**Tabela 6: Alterações de parâmetros: a, b, das equações de Peng-Robinson**

<b>Autores</b>	<b>Modificação parâmetro: a</b>	<b>Modificação parâmetro: b</b>
<b>Panagiotopoulos e Kumar (1985)</b>	$a = bRT \sum_i B_i (\ln Z^i)^i$	$b = \frac{RTZ^i}{P} \left[ \frac{\sum_i B_i (\ln Z^i)^i}{1 + \sum_i B_i (\ln Z^i)^i} \right]$
<b>Mohamed e Holder (1987)</b>	$a = [1 + C_a k (1 - \sqrt{T_r})]^2$	$b = 0,0778 \frac{C_b RT_c}{P_c}$
<b>Carrier et al (1988)</b>	$a = a(T_b) \left[ 1 + m_1 \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_b}} \right) - m_2 \left( 1 - \frac{T}{T_b} \right) \right]$	$b = -2,40086 + \sum_{j=1}^{13} B_j G_j$
<b>Dorhn e Brunner (1988)</b>	$a = a'_c \left[ 1 + x_0 \left( 1 - 2,4243 \sqrt{\frac{RTb}{ac}} \right) \right]$	$b = b_1 v C + b_2$

Fonte: Adaptado Peng-Robinson equation of state: 40 years through cubics, Sebastian et al (2017).

A tabela 6 contém as modificações dos parâmetros a, b de acordo com cada pesquisa publicada pelos autores mencionados nessa tabela. Nessa tabela  $C_a$ ,  $C_b$  são fatores de correção contida na pesquisa de Mohamed e Holder (1987),  $B_j$  é o coeficiente virial,  $G_j$  é um número específico de um componente contida no trabalho de Carrier et al (1988),  $C$  é um parâmetro específico,  $x_0$  fator acêntrico,  $v$  é o volume molar apresentado na pesquisa de (DORHN E BRUNNER, 1988).

Ao fazer a comparação dos parâmetros a, b da tabela 6 com as equações (9), (10) deste trabalho pode ser visto as alterações feitas pelos autores da tabela 6 em relação aos parâmetros elaborados por (PENG E ROBINSON, 1976).

Foram pesquisadas, analisadas e registradas 598 referências no artigo dos autores Sebastian et al (2017). Esses autores constataram que foram feitas 200 modificações nas equações e parâmetros de Peng-Robinson para fluidos puros e 100 para mistura de fluidos.

Essas mudanças nas equações foram feitas nos parâmetros: a, b, P,  $k_{ij}$ , os quais nesse trabalho de conclusão de curso são equações (4), (9), (10), (12), (15), (17), (18) entre outros parâmetros e equações que sofreram modificações para bem mais detalhes consultar o artigo (SEBASTIAN et al, 2017).

O autor Rohatgi (2018) fez um programa livre que pode ser instalado ou usado via web. Esse programa extrai os valores de qualquer gráfico, ou seja, qualquer ponto de qualquer curva esse programa fornece os dados.

Nessa pesquisa, foi usado esse software do Rohatgi (2018) para extrair os valores dos gráficos P-h, T-h, COP do artigo de referência. Por isso, foi possível saber com excelente aproximação os valores das entalpias, pressão, temperatura, COP que foi utilizado para comparar os meus resultados com trabalhos experimentais.

O apêndice A conterà o código utilizado no programa EES para obter os resultados apresentados no capítulo 5, também ao lado de algumas linhas do código terá o número da equação desse trabalho descrito no capítulo 2 que representa essa linha de código.

Por exemplo:  $k_{k_p} = 0,37464 + 1,54226*w[1] - 0,26992*w[1]^2$  "**equação (15)**". Essa uma das linhas do modelo usado no EES ao lado a equação (15) foi usado nessa linha. A equação pode representar a linha do modelo, por exemplo: Call AB\_PR(Tr\_p[1]; Pr\_p[1]; omega\_p: A\_p[1] ; B\_p[1]) "**equação (9) e (10)** para

propileno". Essa linha de modelo é uma ferramenta do EES, ao invés de usar essa ferramenta poderia se utilizar as equações (9) e (10) para fazer o calculo necessário.

#### 4.1 ARTIGO DE REFERÊNCIA BOMBA DE CALOR EXPERIMENTAL

Os autores Venziz et al (2017) fizeram uma pesquisa experimental utilizando mistura zeotrópica de hidrocarboneto Propano (Propileno) com Isobutano num ciclo bomba de calor.

Foi comparado o comportamento termodinâmico das variações do COP conforme a variação da rotação do compressor e variação da fração molar da mistura em relação aos fluidos puros Propileno e Isobutano. (VENZIK et al, 2017).

A figura 5 contém os gráficos com as curvas da variação do COP x fração molar Propileno x  $T_L$ . A temperatura de entrada do evaporador é  $T_L$  o qual assume três valores: 0 °C, 3 °C, 6 °C. A fração molar do propileno varia de 0 a 1. Onde 0 é Isobutano puro, 1 é Propileno puro. E a temperatura de entrada do condensador é constante  $T_H = 30$  °C (VENZIK et al, 2017).

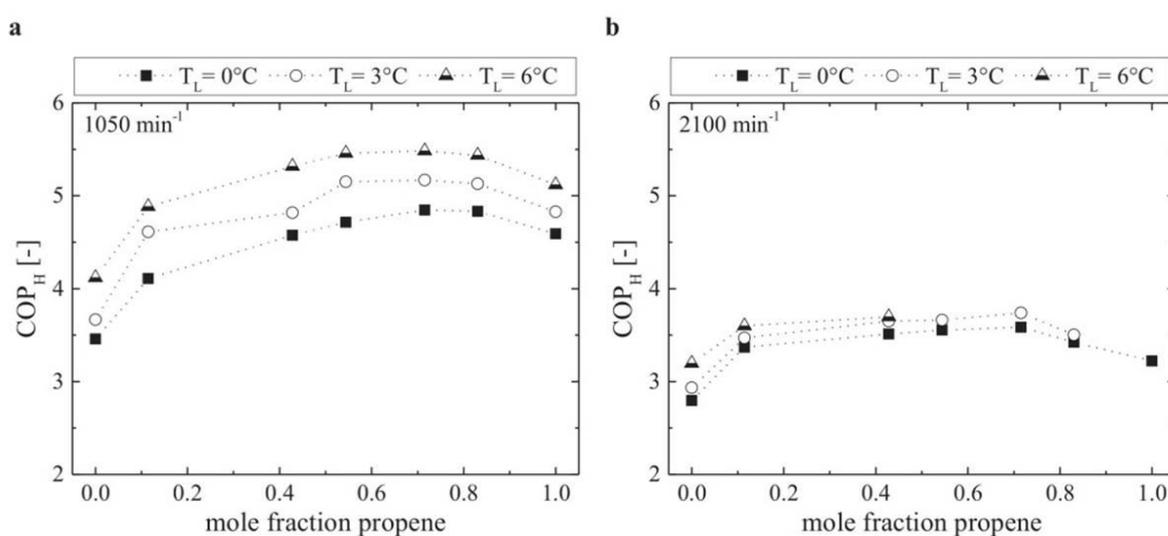


Figura 5: COP da mistura de Propileno x Isobutano para 1050 rpm e 2100 rpm.

Fonte: VENZIK et al (2017).

Pode ser visto na figura 5 que há dois gráficos, um contém as curvas para compressor rotação 1050 rpm item a, o outro as curvas para 2100 rpm item b, elaboradas pelos autores Venzik et al (2017). Nessa figura, considerando o item a, na curva para  $TL = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de modo aproximado, o cop assume de 3,5 até 4,5.

Para 0 de Propileno, ou seja, puro Isobutano com  $TL = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  o COP atinge seu mínimo 3,5 para 1 Propileno, ou seja, 0 Isobutano o COP assume 4,3. A curva é crescente o valor do COP aumenta, conforme aumenta a fração molar de Propileno e Isobutano diminui até, aproximado, 0,8 de Propileno x 0,2 de Isobutano. Para cima de 0,81 de Propileno o COP diminui.

Além disso, o COP máximo é 4,5 com Propileno 0,72 x 0,28 de Isobutano. Da mesma forma ocorre na curva para  $TL = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$  COP é crescente até, aproximado, 0,8 fração molar de Propileno, e também ao 0,72 de Propileno tem-se o valor máximo de COP que é 5,3. Ainda na curva para  $TL = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$  quando a fração molar do propileno é 0 o COP é igual a 4,2.

Agora se a fração molar do Propileno for 1 o COP é igual a 5,2. Considerando a curva para  $TL = 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ela é diferente das outras duas na fração molar Propileno 0,1 até 0,45 x Isobutano 0,9 até 0,55, nessas partes o COP tem uma leve queda e volta a crescer a partir de 0,45 e a se comportar que nem as outras curvas.

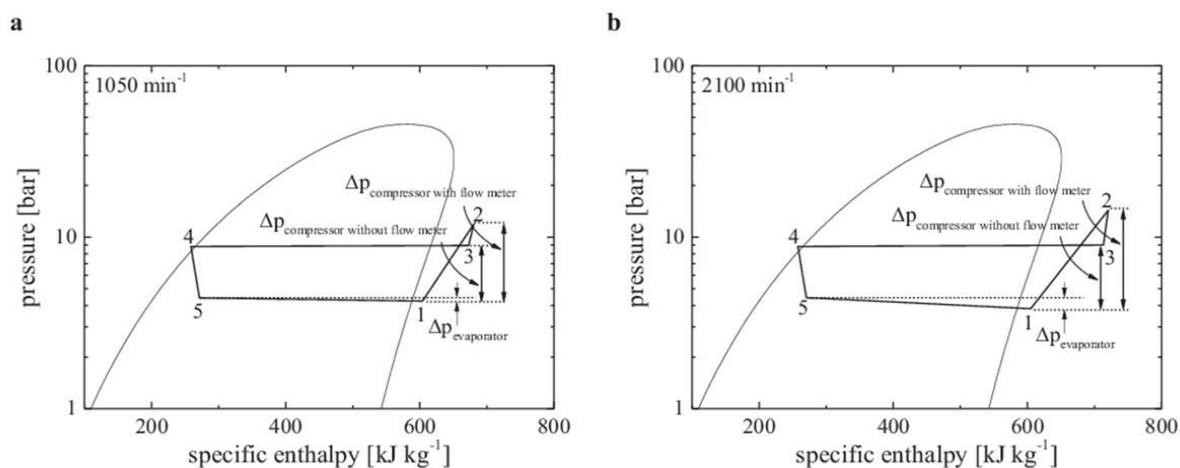
$TL = 3\text{ }^{\circ}\text{C}$  para fração molar Propileno 0, COP assume 3,7, para Propileno 1 COP assume 4,6 outra diferença em relação as duas curvas é que o COP assume seu valor máximo 4,8 com fração de Propileno 0,58.

Na figura 5 considerando item b rotação do compressor 2100 rpm, as 3 curvas para as mesmas temperaturas que no item a:  $TL = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$  ou  $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Elas tem um comportamento muito próximo até se sobrepõem para frações molares Propileno 0,42 até 1.

O COP é igual a 3,3 para as 3 curvas com fração molar Propylene 1, para fração molar Propileno 0: para  $TL = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  COP é 2,7; para  $TL = 3\text{ }^{\circ}\text{C}$  COP é 2,9;  $TL = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$  COP 3,2. Para fração molar Propileno 0,72 COP das 3 curvas atinge seu máximo 3,3 para  $TL = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  e 3,5 para  $TL = 3\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A figura 6 mostrada a seguir se refere ao diagrama Pressão x Entalpia, o item a é o diagrama feito para compressor a 1050 rpm, o item b é para compressor a 2100 rpm, a fração molar do Propileno é de 0,72 do Isobutano é de 0,28. A

temperatura de entrada do evaporador  $T_L = 3\text{ }^\circ\text{C}$ , e a temperatura de entrada do condensador  $T_H = 30\text{ }^\circ\text{C}$  para os diagramas do item a, b (VENZIK et al, 2017).



**Figura 6: Diagrama P-h da mistura de Propileno x Isobutano para 1050 rpm e 2100 rpm.**

Fonte: VENZIK et al (2017).

Na figura 6, no eixo das ordenadas temos a variação da pressão, na abscissa temos a variação da entalpia. O diagrama P-h é a curva que tem seu contorno parecido com parábolas como pode ser observado na figura 6, por outro lado, as linhas 1, 2, 3, 4, 5 mostrados nessa figura, são as linhas que representam o comportamento termodinâmico em cada estado, esses são: Estado 1, 2, 3, 4, 5.

Como os estados (linhas) 1, 2, 3 estão ao lado direito do diagrama P-h significa que o fluido refrigerante está na fase superaquecido, o estado 4 encontra-se em cima do diagrama significa fase líquido saturado, o estado 5 está dentro das curvas do diagrama P-h quer dizer mistura de fase: tem-se fase líquida e vapor.

Cada estado no diagrama P-h representa entrada ou saída de um equipamento do ciclo termodinâmico, no caso da pesquisa feita pelos autores Venzik et al (2017), estado 1 é saída do evaporador e entrada do compressor, estado 2 saída do compressor, estado 3 entrada do condensador, estado 4 saída do condensador e entrada da válvula de expansão, estado 5 saída da válvula de expansão e entrada do evaporador.

Mais detalhe será dado sobre o comportamento termodinâmico em relação ao diagrama P-h no capítulo 5, o que vale destacar ainda na figura 6 elaborada pelos autores Venzik et al (2017) é que no item a com a rotação do compressor em 1050 rpm, estado 1 a queda de pressão em relação estado 5 foi menor que o representado graficamente no item b, rotação 2100 rpm do compressor.

Além disso, o estado 2 e 3 tiveram um aumento da entalpia no fluido refrigerante item b se comparado ao item a. Ou seja, com aumento da rotação do compressor, a pressão no estado 2 aumentou por consequência aumentou a entalpia dos estados 2 e 3. Com isso, o COP diminuiu, pois pela equação (42), quanto maior o trabalho do compressor menor o COP.

Com o software desenvolvido Rohatig (2018) também foi possível extrair os valores das pressões, temperaturas, entalpias da dos gráficos necessários do artigo Venzik et al (2017). As tabelas 7, 8 e 9 conterão esses valores.

**Tabela 7: Valores das pressões e entalpia da mistura para compressor 1050 rpm.**

Estado	Pressão em Bar	Entalpia em kJ/kg
1	4,3706	603,3100
2	12,7139	678,6810
3	9,2472	672,7217
4	9,0394	257,6098
5	4,4843	270,2339

Fonte: Propene/Isobutane mixtures in heat pumps: Na experimental investigation, Venzik et al Atakan (2017)

**Tabela 8: Valores das pressões e entalpia da mistura para compressor 2100 rpm.**

Estado	Pressão em Bar	Entalpia em kJ/kg
1	3,7861	602,9592
2	12,7139	719,3272
3	9,2472	712,2587
4	9,0394	256,1611
5	4,4843	269,9457

Fonte: Propene/Isobutane mixtures in heat pumps: Na experimental investigation, Venzik et al (2017)

Os valores das tabelas 7, 8 foram obtidos pelos diagramas P-h representados na figura 5. Onde, os valores da tabela 7 é para 1050 rpm, na tabela 8 é para 2100 rpm. A tabela 9 contém os resultados das entalpias e temperaturas no diagrama T-h.

Na tabela 9 são observados os valores das temperaturas por estado o resultado em entalpias, na descrição da figura T-h por Venzik et al (2017) os autores usaram  $T_L = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_H = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ; fração molar de Propileno 0,72 por fração molar de Isobutano 0,28; rotação do compressor 1050 rpm. Na tabela 9, o estado 5 que é de entrada do evaporador  $T_L$  é 2,1327  $^\circ\text{C}$ .

**Tabela 9: Valores das temperaturas e entalpia da mistura para 1050 rpm.**

Estado	Temperatura em $^\circ\text{C}$	Entalpia em kJ/kg
1	17,4881	604,7619
2	68,6730	665,8119
3	60,5687	673,1379
4	21,7535	250,0610
5	2,1327	264,1025

**Fonte: Propene/Isobutane mixtures in heat pumps: Na experimental investigation, Venzik et a (2017)**

Essa temperatura esta diferente, pois foi usado o software do Rohatig (2018) para extrair os valores mostrados na tabela 9, usando o diagrama T-h obtido pelos autores Venzik et al (2017).

Por meio dos valores mostrados nas tabelas 7, 8 e 9 foi possível saber as pressões, temperaturas e entalpias por estado do ciclo bomba de calor desenvolvido por Venzik et al (2017). Somente as temperaturas para compressor 2100 rpm, não foi possível obter, pois não houve alguma figura que mostrasse esse valor, como o diagrama T-h para 1050 rpm.

Por essas tabelas 7 e 8 também pode se comparar os valores obtidos pelas equações de Peng-Robinson mostrados nas tabelas 10 e 11.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos capítulos a seguir serão discutidos os resultados teóricos obtidos pelas equações de Peng-Robinson usando o programa EES para os cálculos e gráficos. O capítulo 5.1 contém os resultados teóricos em gráficos do diagrama P-h com as linhas de estado.

O capítulo 5.2 trata da comparação dos resultados pelas equações de Peng-Robinson com os diagramas P-h gerados de forma experimental pelos autores Venzik et al (2017), esta referência discutida no capítulo 4.

No capítulo 5.3 é explicado sobre as dificuldades em gerar os diagramas P-h teóricos e alterações necessárias que foram feitas nas equações de Peng-Robinson.

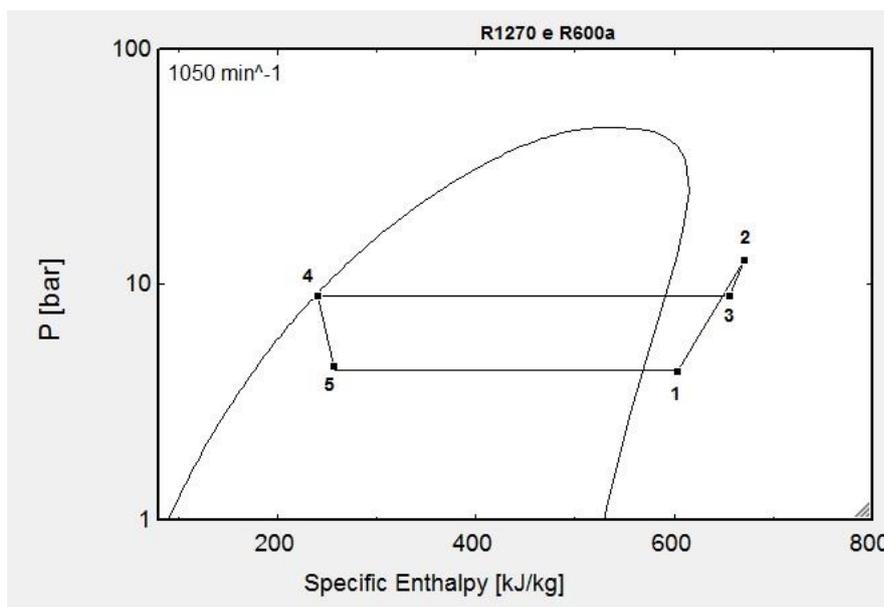
5.4 são mostrados os gráficos pelas equações de Peng-Robinson COP x fração molar. No 5.5 é feito uma comparação entre os gráficos COP teóricos com os COP experimental do (VENZIK et al 2017).

O capítulo 5.6 contém a discussão sobre as dificuldades de gerar os gráficos COP pelas equações de Peng-Robinson e as alterações que foram feitas em alguma equação para gerar as curvas necessárias. No capítulo 5.7 é feitas algumas observações finais sobre a parte teórica ao comparar com experimental.

### 5.1 RESULTADOS TEÓRICOS DIAGRAMA P-H

Os gráficos foram feitos usando as equações de Peng-Robinson no programa EES. Começando pelo gráfico representado na figura 7 o qual é um diagrama P-h de um ciclo termodinâmico de bomba de calor com 5 estados da referência (VENZIK et al 2017) explicado no capítulo 4.

A figura 7 mostra o gráfico conhecido como P-h, pressão por entalpia, nessa figura no eixo das ordenadas está a variável pressão em bar, de 1 até 100 bar, o eixo das abscissas está a variável entalpia específica (kJ/kg) de 1 até 800 kJ/kg. Com a fração molar de Propilene 0,72 por fração molar de Isobutano 0,28;  $T_L = 3$  °C;  $T_H = 30$  °C, ou seja, mesmas condições da referência (VENZIK et al, 2017).



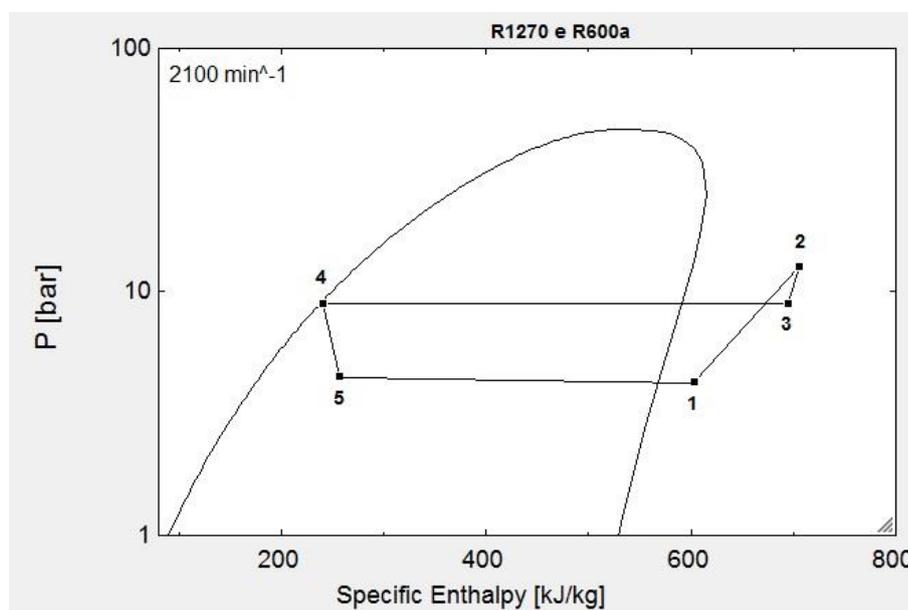
**Figura 7: Diagrama Pressão em bar por entalpia específica kJ/kg da mistura R1270 e R600a com compressor em rotação 1050 rpm.**

**Fonte: Autorial Própria**

Na figura 7 as linhas de entalpia por pressão, essas linhas estão indicadas por 1, 2, 3, 4, 5 os quais são os estados, onde 1, 2, 3 são superaquecido e 4, 5 líquido saturado ou comprimido. As curvas do gráfico P-h são para o compressor com rotação 1050 rpm e os fluidos misturados são Propileno (R1270) e Isobutano (R600a).

As linhas das entalpias representam cada estado do ciclo da bomba de calor, no estado 1 a entalpia se aproxima de 600 kJ/kg, no estado 2 próximo de 670 kJ/kg, no 3 um pouco menos que a entalpia do estado 2, no 4 próximo de 240 kJ/kg e no 5 se aproxima de 270 kJ/kg.

A figura 8 também é um diagrama P-h, pressão por entalpia específica da mistura Propileno e Isobutano, os eixos das ordenada e abscissas continuam o mesmo que na figura 7. Mas por causa do aumento da rotação do compressor de 1050 rpm para 2100 rpm, houve um aumento nas temperaturas, pressões e entalpias dos estados 2, 3. As entalpias representadas pelas linhas 2, 3 da figura 6 se aproximam dos valores 700 kJ/kg, no estado 2 passou para próximo de 710 kJ/kg, no 1 para 700 kJ/kg de forma aproximada, a linha 1 da uma pequena diminuída na pressão se comparada a linha 5.



**Figura 8: Diagrama Pressão em bar por entalpia específica kJ/kg da mistura R1270 e R600a com compressor em rotação 2100 rpm.**

**Fonte: Autoria própria**

As linhas de entalpia que representam cada estado na figura 7, 8 foram obtidas por meio de cálculos utilizando as equações de Peng-Robinson (5), (6) (7), (18), (19), (20), (21), (25), (27), (28), (31), (34), (36). Todas essas fórmulas foram usadas em cada um dos 5 estados, para completar o ciclo bomba de calor e obter os resultados das entalpias. Após, com os valores das pressões e entalpias gerar os diagramas P-h. Veja o código no apêndice A.

A tabela 10 contém os valores gerados no programa EES, lembrando que o código vai estar no apêndice A, podemos ver que estado 1, 2 e 3 as entalpias dão valores bem próximos ao comparar com a pesquisa Venzik et al (2017) mostrado na tabela 7 e é para compressor com rotação 1050 rpm.

Vale destacar que pela tabela 7: no estado 2 a entalpia é 678,68 kJ/kg; estado 4 é 257,60; estado 5 é 270,23 já na tabela 10: estado 2 a entalpia é 688,2 kJ/kg; estado 4 é 240,6 kJ/kg; estado 5 256,1 kJ/kg. Tem algumas diferenças nos valores das entalpias ao comparar a pesquisa de Venzik et al (2017) com o teórico. Da mesma forma as tabelas 7 e 10.

Tabela 10: Entalpia calculada no EEs para compressor 1050 rpm.

Estado	Pressão em Bar	Entalpia em kJ/kg
1	4,28	603,6
2	12,71	688,2
3	9,0	675,3
4	9,0	240,6
5	4,484	256,1

Fonte: Autoria própria

A tabela 11, também gerada no EES, porém com modificação na pressão do estado 2 e também da equação (40) discutido no capítulo 5.1. Podemos ver que a entalpia aumentou para: 710,2 estado 2, no 3: 702,5 próximo dos valores experimentais tabela 8 de (VENZIK et al, 2017).

Tabela 11: Entalpia calculada no EEs para compressor 2100 rpm.

Estado	Pressão em Bar	Entalpia em kJ/kg
1	4,28	603,6
2	14,34	710,2
3	9,0	702,5
4	9,0	240,6
5	4,484	256,1

Fonte: Autoria própria

## 5.2 COMPARANDO OS RESULTADOS DIAGRAMA P-H TEÓRICO COM EXPERIMENTAL

Como pôde ser observado a figura 6 é do artigo de Venzik et al (2017) e 7 foi desenvolvido no EES diagrama P-h para 1050 rpm, na figura 9 o primeiro diagrama P-h representado pelo item **a** é da pesquisa Venzik et al (2017) e o segundo representado pelo item **b** é o teórico.

Como os diagramas na figura 9 estão lado a lado, item **a**, **b**. Pode ser visto que as curvas P-h, as linhas (estados) 1 a 5 e as entalpias tiveram valores bem

próximos considerando teórico em comparação com a referência (VENZIK et al, 2017).

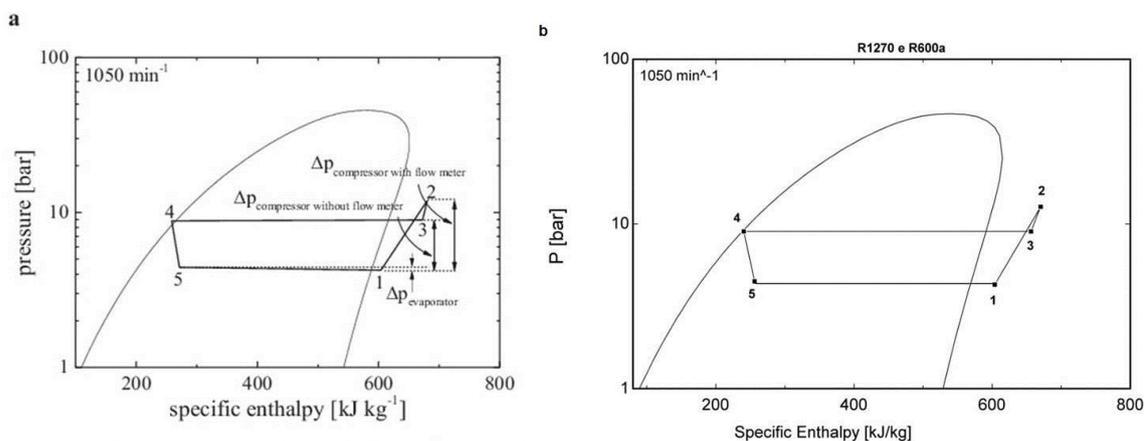


Figura 9: Diagrama P-h da mistura R1270 e R600a com compressor em rotação 1050 rpm comparação.

Fonte: Autoria própria e Venzik et al (2017).

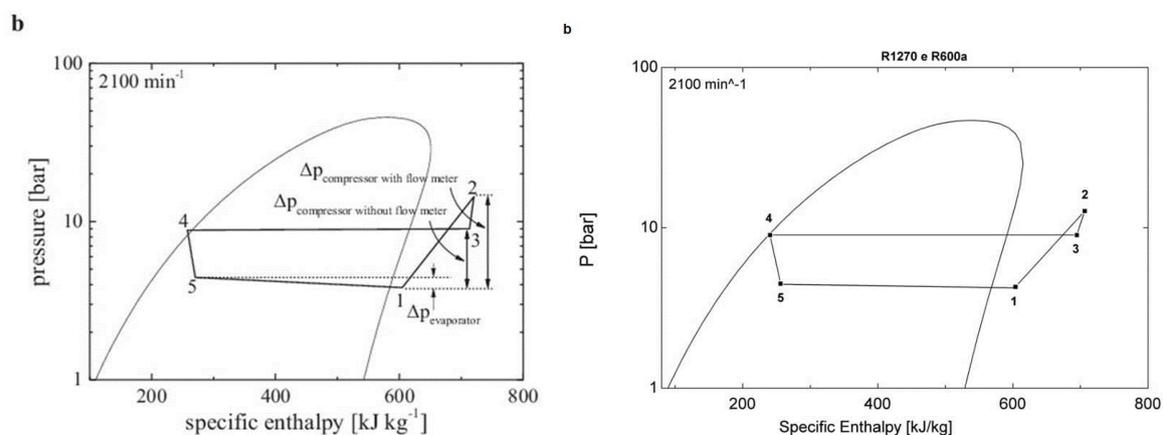


Figura 10: Diagrama P-h da mistura R1270 e R600a com compressor em rotação 2100 rpm comparação.

Fonte: Autoria própria e Venzik et al (2017)

Também a figura 8 foi desenvolvida no EES para compressor 2100 rpm, na figura 6 que é do trabalho Venzik et al (2017) tem o diagrama P-h para 2100 rpm. Na figura 10 o primeiro diagrama P-h representado pelo item **a** é do artigo Venzik et al (2017) e o segundo diagrama P-h representado pelo item **b** é o teórico.

Olhando as curvas P-h e as linhas de entalpias da figura 10, ficaram bem próximos os gráficos, as entalpias e os estados de 1 a 5 teóricos item **b** se comparado à Venzik et al (2017) item **a** experimental desenvolvida pelos autores.

Com observação que a rotação do compressor é para 2100 rpm. Na comparação dos diagramas P-h teórico e de Venzik et al (2017) para 2100 rpm, os valores da pressão e entalpia estão um pouco diferentes. Esses valores estão maior na pesquisa de Venzik et al (2017) do estado 3 que os valores teóricos, no estado 5 a pressão está um pouco maior no teórico que o do artigo Venzik et al (2017). Como pode ser visto nas tabelas 8 e 11.

### 5.3 DISCUSSÕES SOBRE OS DIAGRAMAS P-H GERADOS

Os gráficos e valores das entalpias teóricos que estão no capítulo 5 foram obtidos pelo uso das equações de Peng-Robinson, uma importante modificação que foi feita diz respeito à regra geral de mistura de refrigerantes equação (21) no qual foi usado para entalpia a fórmula a seguir:

$$H^* = H - H = (1 - k_{ij})(H_{11} + H_{22}) \quad (41)$$

Pela equação (18) o resultado para  $H^*$  deveria ser a média, ou seja, dividido por 2. Mas, se fosse utilizado a equação (18), os valores da entalpia de cada estado do ciclo se tornaria absurdo e por consequência as curvas, gráficos teriam comportamentos errados ao comparar e validar com (VENZIK et al, 2017).

Mas, se utilizar a equação (41) os valores, curvas e gráficos terão resultados bem próximos ao compararmos à pesquisa de Venzik et al (2017). Essa grande diferença dos resultados em se usar a equação (18) ou (41) ocorre, pois as equações de entalpia (29) até (31) de Peng-Robinson são dependentes, ou seja, os valores obtidos no primeiro estado são utilizados nos posteriores, ver apêndice A no que diz respeito as equações que envolvem entalpia.

A equação (41) só foi utilizada para o estado 1, pois essa equação é para o valor da entalpia do estado de referência: Temperatura 0 e pressão 1 bar condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

Os resultados experimentais do artigo de Venzik et al (2017), detalhada no capítulo 4, ao ser comparado com equações teóricas são muito difíceis de se obter valores próximos às práticas, no caso desse trabalho valores das propriedades de interesse são: entalpias, COP, capacidade de refrigeração, diagrama P-h.

A dificuldade inicia já nas equações de Peng-Robinson para ciclos termodinâmicos, porque para o objetivo de obter propriedades térmicas como: entalpia, COP, entropia e outros para misturas de fluidos refrigerantes as equações de Peng-Robinson são muito pouco utilizadas, Sebastian et al (2017) comprovam isso no artigo onde tem quase 600 referências de outras pesquisas, citado no início do capítulo 4.

Onde as equações de Peng-Robinson e os parâmetros de mistura sofreram modificações, 200 para fluidos puros e 100 para misturas, cada alteração para refinar os valores de interesse e depende de cada autor, artigo, mas pode se observar que nessa coletânea de 598 pesquisas, não há uma que especifica ou detalha ciclos termodinâmicos ou mesmo equações de entalpia para misturas de refrigerantes, digo isto em minha opinião sendo que li essas pesquisas.

O maior interesse em usar as equações de Peng-Robinson é para encontrar o estado de equilíbrio, o comportamento das curvas de pressão x temperatura da mistura, também outro objetivo é gerar os valores do excesso da energia livre de Gibbs ou Helmothz e a fugacidade também pode ser comprovado isto no artigo (SEBASTIAN et al, 2017).

Além disso, Venzik et al (2017), como é experimental, utilizou máquinas e equipamentos reais o que gera outras dificuldades para a teoria, porque as máquinas sofrem perdas de calor, não são 100% adiabática e também sofreram queda na pressão do compressor. Na pesquisa de Sebastian et al (2017) foi utilizado e considerado, nos cálculos práticos, a massa de cada fluido utilizado na mistura e a vazão mássica.

Então, também como houve alteração da rotação do compressor de 1050 rpm para 2100 rpm, para que os resultados desse trabalho se aproximassem dos valores experimentais foi modificado a equação (40) que ficou assim:

$$H - H^* = RT(Z - 1) + \frac{T}{2\sqrt[3]{2}b} \frac{da}{dT} - a \ln \left( \frac{Z + 2,44B}{Z - 0,414B} \right) \quad (42)$$

Outra modificação feita foi ao invés de o denominador ser  $2 * \sqrt{2}$  da fração  $T \frac{da}{dT} - a/2^2\sqrt{2}$  pela equação (36) passou a ser  $2^3\sqrt{2}$  isso para estados 2 e 3, o estado 1 o denominador foi 1 para dar os resultados das entalpias que foram mostrados nas tabelas 7 e 8, também ser possível fazer as curvas P-h tanto para 1050 rpm quanto para 2100 rpm. Mas, cada autor tem a liberdade para modificar as equações como mostra as 598 referências citadas no artigo (SEBASTIAN et al, 2017).

O próprio Peng, Robinson (1976), modificou em seu artigo, a equação de Van der Waals (1873) já explicado no capítulo 2.

#### 5.4 RESULTADOS TEÓRICOS COP

Foi feito o gráfico do COP considerando o compressor com 1050 rpm e com 2100 rpm, a mudança na rotação interfere nos estados 2 e 3, quanto maior a rotação maior o trabalho consumido pelo compressor, por consequência o COP diminui.

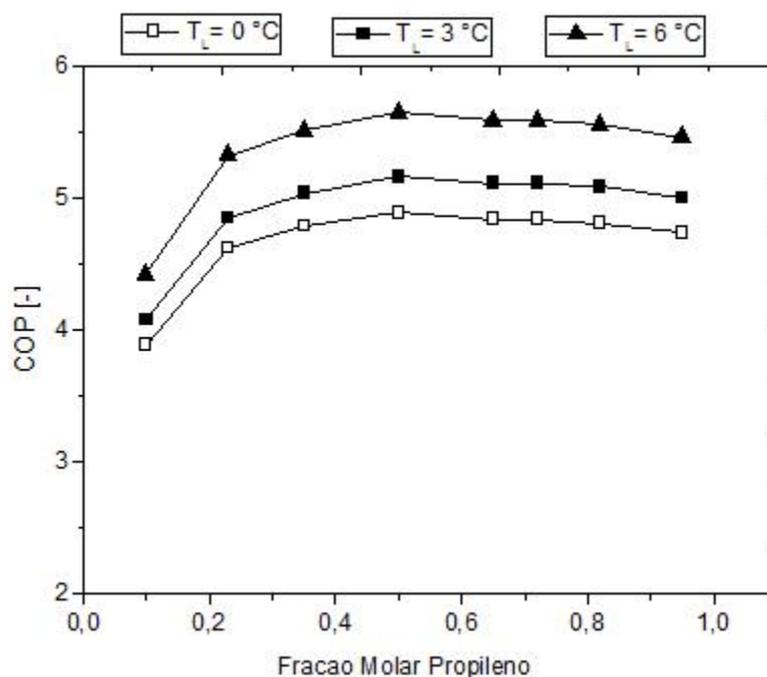
As figuras 5, 11 até 15 tratam-se do cálculo do COP para bomba de calor, fórmula demonstrada na equação (41):

$$COP = \frac{Q_h}{W_{compr}} = \frac{h_3 - h_4}{h_2 - h_1} \quad 45)$$

$Q_h$  é troca de calor high (alta temperatura),  $W_{compr}$  é o trabalho consumido pelo compressor.

A variação do coeficiente de performance (COP) pela fração molar do propileno em relação ao isobutano está demonstrado na figura 15, a rotação do compressor está em 1050 rpm.  $T_L$  (Temperatura Low) baixa temperatura na entrada do evaporador.

As figuras 11 e 12 representam os gráficos com as curvas COP x fração molar propileno em relação isobutano de 5% a 95%, ou seja, não foi calculado o COP para fluido puro propileno e puro isobutano nesse trabalho. O motivo está discutido no capítulo 5.5.



**Figura 11: Variação de COP pela variação da fração molar propileno compressor a 1050 rpm.**

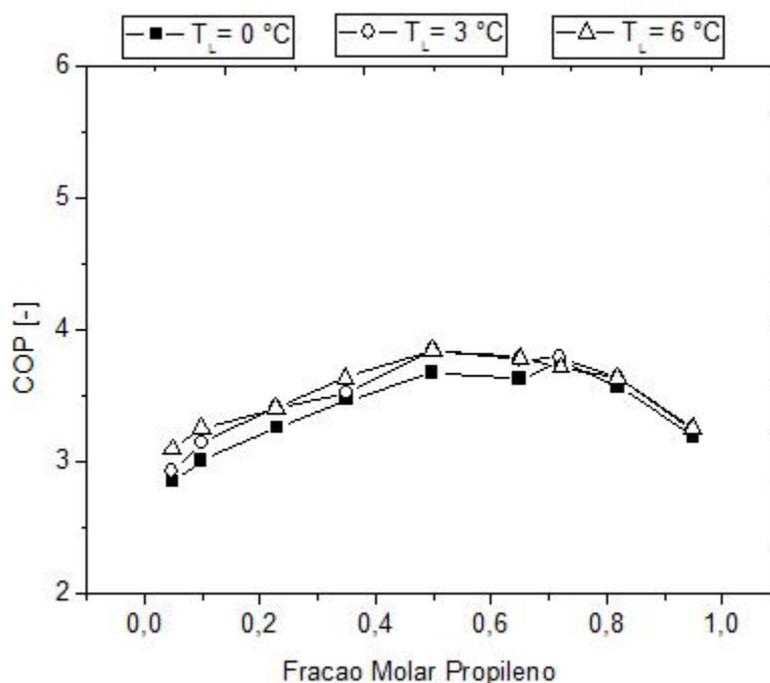
Fonte: Autoria Própria.

Na figura 11 COP sofre variação conforme o aumento da fração molar de propileno  $y[1] = 10\%$  até  $60\%$ , para cima de  $60\%$  o aumento não é tão significativo. Os maiores COP estão entre  $50\%$  até  $80\%$  aproximadamente de propileno,  $y[1]$  para cima de  $80\%$  COP começa a cair. Valido para as 3 curvas mostradas na figura 13.

Quando  $T_L = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  curva com quadrado branco, o COP para  $y[1] = 10\%$  de propileno está entre 3 e 3,5 atingindo seu máximo próximo de 4,5 para  $y[1]$  entre  $70\%$  e  $80\%$ . Quando  $T_L = 3\text{ }^{\circ}\text{C}$  o COP varia de 3,5 até 5, para  $T_L = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$  o COP varia de 4 até 5,5.

Na figura 12 cada curva tem um símbolo que está representado no topo da figura: para  $T_L = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  o símbolo é quadrado cor preto, para  $T_L = 3\text{ }^{\circ}\text{C}$  o símbolo é círculo cor branco, para  $T_L = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$  o símbolo é quadrado branco.

A figura 12 mostra o comportamento da variação do COP pela fração molar de propileno em relação ao isobutano, considerando o compressor com rotação a 2100 rpm.



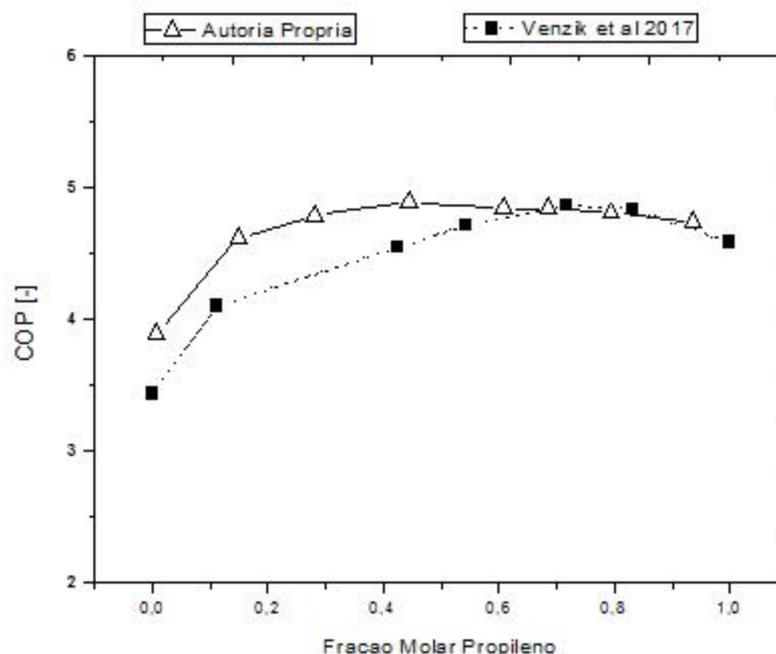
**Figura 12: Variação de COP pela variação da fração molar propileno compressor a 2100 rpm.**  
**Fonte: Autoria própria.**

Ao compararmos a figura 11 com a 12 podemos ver que a variação do COP é menor a 2100 rpm do que a 1050 rpm. Na figura 12, as 3 curvas são muito próximas, ou seja, a variação do COP é bem próxima ao considerarmos os mesmos  $T_L$  que a 1050 rpm figura 12.

## 5.5 COMPARANDO OS RESULTADOS DOS GRÁFICOS COP X FRAÇÃO MOLAR

As figuras 13 até 18 a seguir contém a comparação da figura 11 com a pesquisa Venzik et al (2017) experimental apresentada na figura 5. Os gráficos COP x fração molar propileno, elaboradas nesse trabalho, variaram a fração molar de 5% a 95%.

Porque, as equações e por consequência a modelagem para utilizar no programa EES mudariam, porque já teria que desconsiderar as regras de mistura equações (19) até (25), também alteraria as ferramentas utilizadas no EES para Peng-Robinson, ou seja, seria outro ciclo somente para cada fluido puro.

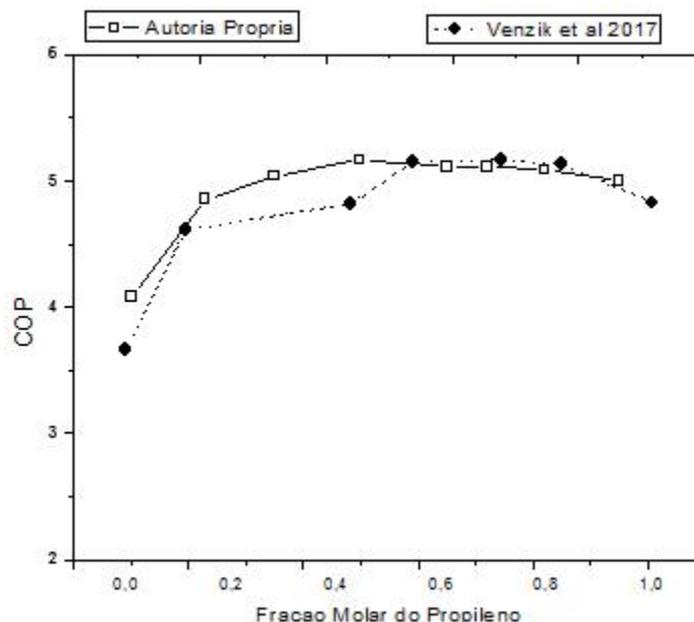


**Figura 13: Comparação curvas variação de COP para compressor a 1050 rpm e  $T_L = 0$  °C.**

**Fonte: Autoria própria e Venzik et al (2017).**

A figura 13 contém as curvas modeladas no EES e experimental Venzik et al para  $T_L = 0^\circ\text{C}$  e compressor a 1050 rpm, ao comparar as duas curvas elas se aproximam na fração molar propileno 5% até 15% apresentando um erro teórico para maior COP que experimental de no máximo 7%. Esse erro aumenta para máximo 12% para fração molar propileno 18% até 45%. Para cima de 45% até 95% o erro é minúsculo, as curvas teórica e experimental passam a coincidir.

A figura 14 contém as curvas modeladas no EES e experimental Venzik et al para  $T_L = 3^\circ\text{C}$  e compressor a 1050 rpm, ao comparar as duas curvas elas se aproximam na fração molar propileno 5% até 15% apresentando um erro teórico para maior COP que experimental de no máximo 9%. Mas, diferente do comportamento das curvas mostradas na figura 13, mesmo na fração molar de 5% até 15% as curvas teórica e experimental estão se aproximando.



**Figura 14: Comparação curvas variação de COP para compressor a 1050 rpm e  $T_L = 3\text{ °C}$ .**

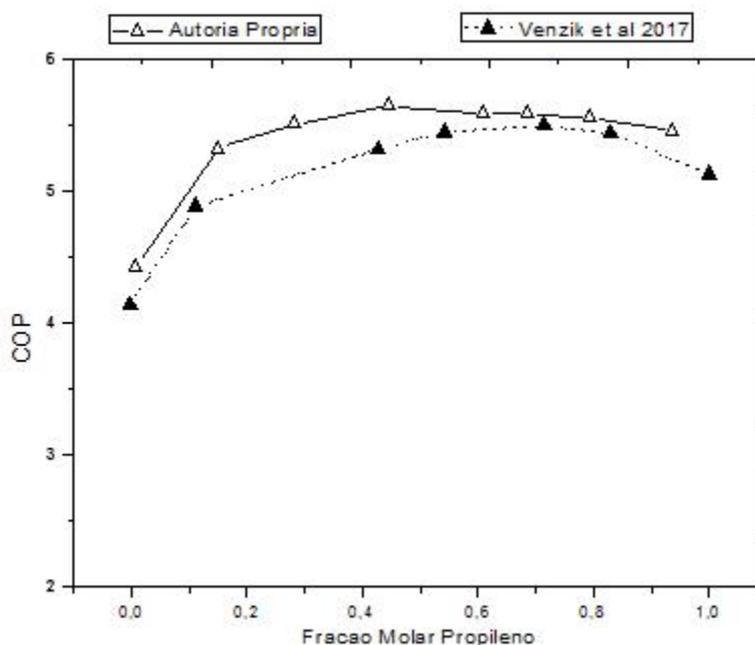
**Fonte: Autoria própria e Venzik et al (2017).**

A curva experimental da figura 14 na porcentagem de propileno de 20% até um pouco menos que 45% a variação do COP sofre uma queda, isto ocorre devido a perda de pressão no compressor aumentando a energia gasta pelo compressor segundo Venzik et al (2017). A curva teórica para as mesmas porcentagens de fração molar, a variação do COP não sofre queda.

Ou seja, na figura 14, o teórico e experimental tem uma grande diferença de comportamento para  $T_L = 3\text{ °C}$  e 1050 rpm por consequência os valores do COP são um pouco diferentes nessa parte. No teórico o valor do COP aproxima de 3,5 e aumenta de  $y[1] = 20\%$  até 45%, na pesquisa Venzik et al (2017) o valor do COP também se aproxima de 3,5 porém apresenta queda para mesmas frações molares.

Mas mesmo com essas diferenças, nessas porcentagens, o erro teórico do COP para mais em relação experimental é de no máximo 12%. Agora da porcentagem 60% até 95% as curvas se coincidem.

A figura 15 contém as curvas para  $T_L = 6\text{ °C}$  e compressor a 1050 rpm os valores da variação de COP x fração molar propileno se aproximam ao longo das curvas, mas não coincidem em nenhum momento.



**Figura 15: Comparação curvas variação de COP para compressor a 1050 rpm e  $T_L = 6 \text{ }^\circ\text{C}$ .**

**Fonte: Autoria própria e Venzik et al (2017).**

Observando, as curvas em si, na figura 15 a maior distância (erro) do teórico para o experimental Venzik et al (2017) é entre fração molar propileno 0,18 até 0,42 que é aproximadamente de 12%. A partir da fração molar propileno 0,45 até 0,95 o erro é minúsculo de no máximo 4% para maior COP do teórico em relação a pesquisa experimental.

Ainda na figura 15, da fração molar propileno 5% até 17% do teórico para o da pesquisa de Venzik et al (2017) é de 4%. Então, na maior parte das curvas a modelagem matemática tem ótima aproximação do experimental.

A partir das figuras 16 até 18 os gráficos COP x fração molar propileno foram feitos com compressor a 2100 rpm. Esse aumento da rotação, aumenta a quantidade de energia gasta pelo compressor e por consequência o COP diminui, sendo que o COP máximo a 2100 rpm é aproximadamente 3,9 teórico e experimental, o COP máximo a 1050 rpm é aproximadamente 5,4.

A figura 16 contém as curvas COP x fração molar propileno para  $T_L = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ , o COP teórico começou com menor valor de  $y[1] = 5\%$  até 47%, sendo que o maior erro é de 12% menor valor de COP em relação ao experimental de Venzik et al (2017), a partir de 47% o erro diminui bastante, erro de no máximo 6%.

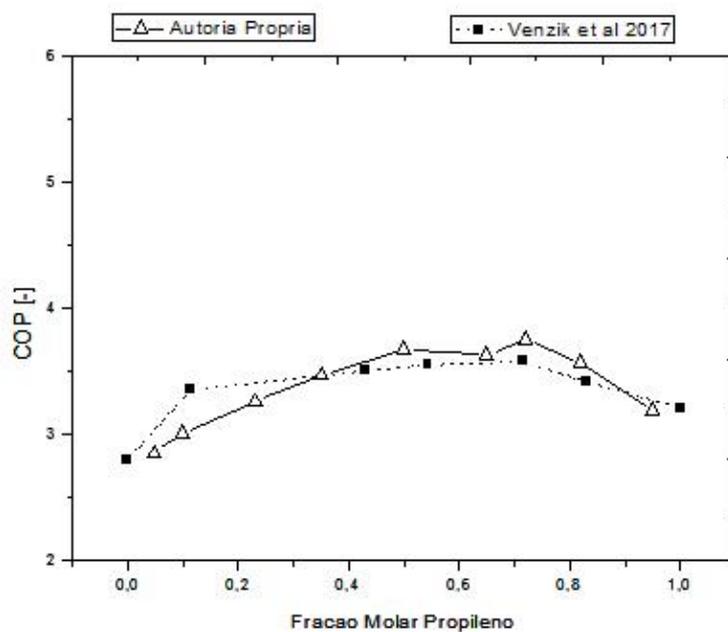


Figura 16: Comparação curvas variação de COP para compressor a 2100 rpm e  $T_L = 0$  °C.  
 Fonte: Autoria própria e Venzik et al (2017).

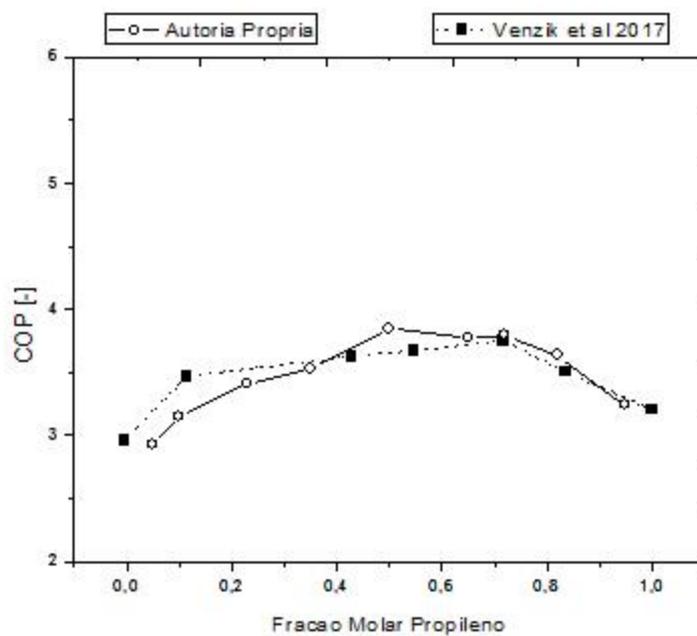
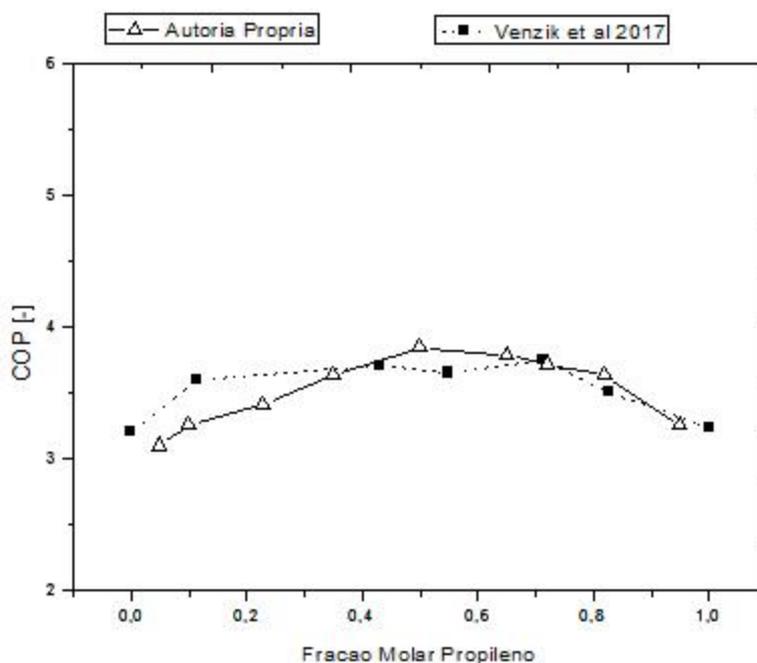


Figura 17: Comparação curvas variação de COP para compressor a 2100 rpm e  $T_L = 3$  °C.  
 Fonte: Autoria própria e Venzik et al (2017).

A figura 17 demonstra as curvas teórico e do artigo de Venzik et al (2017) com  $T_L = 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , o COP teórico começa menor que COP experimental, a partir da fração molar propileno 5% até 37% com erro máximo de 6% no valor do COP teórico em relação ao de Venzik et al (2017).

Nos valores de  $y[1] = 43\%$  até  $62\%$  o valor do COP teórico ultrapassa experimental com máximo de erro 3%. Fração molar propileno a partir de 64% as curvas coincidem, ou seja, os valores de COP são o mesmo, também demonstra ótima aproximação do teórico em relação ao do artigo de Venzik et al (2017).



**Figura 18: Comparação curvas variação de COP para compressor a 2100 rpm e  $T_L = 3 \text{ }^\circ\text{C}$ .**

**Fonte: Autoria própria e Venzik et al (2017).**

As curvas teórico e experimental na figura 18 da mesma forma que na figura 17 a partir de 64% os valores de COP chegam a coincidir, também para fração molar propileno 43% até 62% o COP teórico é maior que o de Venzik et al (2017) erro máximo de 3%. A diferença em relação as curvas da figura 17 é de  $y[1] = 5\%$  até 37%, em que o valor do COP teórico apresenta erro maior no valor de quase 9%.

Porém, mesmo considerando os maiores erros da variação de COP pela variação da fração molar propileno do teórico em relação ao da pesquisa de Venzik

et al (2017), este erro é pequeno. Então é possível utilizar programas para cálculos e resultados teóricos de misturas de fluidos refrigerantes hidrocarbonetos ao invés de utilizar máquinas e produtos para fazer a experimentação.

## 5.6 DISCUSSÕES SOBRE AS CURVAS NO GRÁFICO COP

No capítulo 5.3 já foi discutido algumas das dificuldades e alterações feitas nas equações para aproximar os valores e as curvas dos gráficos teóricos feitos no EEs em relação ao Venzik et al (2017) que é experimental.

O COP também teve suas diferenças e dificuldades, a começar que para fluidos puros ao utilizar as equações de Peng-Robinson e mesmo outras equações de estado como a Soave-Redlich-Kwong, não vai ser usado as regras de misturas do a, b no caso desse trabalho equações (19), (20), (21).

Para fluidos puros serão utilizados somente equações (6) até (10) para achar os parâmetros necessários para o cálculo das entalpias e entropias. Porque, mesmo ao utilizar as equações com as regras de misturas e as frações de molares de um dos fluidos igual a zero, ou seja,  $y[1] = 0$  que é a fração molar do propileno.

As regras de misturas nos parâmetros: a, b, A, B, Z continuam sendo usadas e isso dá erros nos valores das propriedades termodinâmicas e por consequência altera as curvas dos gráficos.

Pode ser que tenha alterações nos parâmetros que possibilitem os cálculos ou algoritmos que possibilitem resultados tanto para fluidos puros quanto para misturas, mas não encontrei, para cálculos de entalpia e entropia para misturas usando Peng-Robinson tem poucos artigos, só observar as referências no artigo dos autores (SEBASTIAN et al 2017).

A mudança de rotação do compressor de 1050 rpm para 2100 rpm pela pesquisa de Venzik et al (2017) é outra dificuldade encontrada para fazer os gráficos teóricos COPs e se aproximar dos valores experimentais. Também os autores Venzik et al (2017), não escreveram quais foram às temperaturas e pressões utilizadas quando o compressor está operando a 2100 rpm, a figura 10 retirada da pesquisa de Venzik et al (2017) mostra um diagrama T-h (temperatura x entalpia)

com compressor a rotação 1050 rpm, 2100 rpm os autores não fizeram o diagrama T-h.

O trabalho de Venzik et al (2017) fizeram os gráficos COP figura 5 variando  $T_L$  também não especificaram as temperaturas de saída do evaporador, o que dificultou bastante, não há gráficos que mostram os valores dessa temperatura com exceção da figura 10 do artigo de Venzik et al (2017), o que dificultou para gerar os gráficos do COP desse trabalho.

Não quer dizer que o trabalho feito por Venzik et al (2017) tem defeitos, não, muito pelo contrário, é um excelente artigo, a intenção é comparar as grandes diferenças entre trabalho experimental e o teórico considerando ciclo termodinâmico bomba de calor. No caso das equações de estado, como Peng-Robinson, é muito importante saber as temperaturas e pressões críticas de cada fluido refrigerante, e as temperaturas e pressões em cada estado.

Porque, as equações dependem desses valores, já no trabalho prático como no caso da pesquisa de Venzik et al (2017), como eles tem os equipamentos e maquinários a preocupação é com os gráficos, fazer as curvas para estudar os comportamentos das máquinas em relação ao ciclo termodinâmico e os fluidos usados, como é o caso da alteração da rotação do compressor de 1050 rpm para 2100 rpm.

Pelas equações de estado não tem essa opção de rotação e sim, temperaturas e pressões, também os autores Venzik et al (2017) analisaram a queda ou perda de pressão no compressor, conforme variavam a vazão mássica e mudança de rotação.

Observação: no experimental também é necessário ter valores de temperaturas e pressões em se tratando de ciclo termodinâmico, mas tem as ferramentas de metrologia para fazerem essas medições.

## 5.7 DISCUSSÕES FINAIS SOBRE TEÓRICO E REFERÊNCIA

Diferenças ocorreram ao comparar as curvas teóricas geradas pelo EEs usando das equações de Peng-Robinson em relação ao experimental do artigo de Venzik et al (2017), como já discutido no capítulo 5. É válido destacar que foi usado

somente as regras de misturas equações (19), (20), (21) tem outras regras de misturas e alterações como pode ser visto no artigo e referências do (SEBASTIAN et al, 2017).

Tem outras equações de estado, como Soave-Redlich-Kwong para ser explorado, só que o foco principal nesse trabalho são os ciclos termodinâmicos considerando como fluido de trabalhos misturas de hidrocarbonetos, o foco não são equações de estado Peng-Robinson ou Soave-Redlich-Kwong, que fica para outros trabalhos.

Mas ainda da para destacar que muitas alterações foram feitas nas equações PR, mas aqui não foram testadas, um dos motivos foi por causa do foco, outro foi que não consegui encontrar artigos que explicam ou detalham alterações em equações de Peng-Robinson para misturas de fluidos refrigerantes com objetivo de encontrar valores para entalpia e entropia, mesmo nas 598 referências dos autores (SEBASTIAN et al, 2017).

Mesmo com várias dificuldades, ainda foi possível aproximar as curvas P-h e COP com os de Venzik et al (2017), tanto considerando a rotação do compressor 1050 rpm quanto 2100 rpm.

## 6 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foram utilizadas as equações de Peng-Robinson com as regras de misturas para cálculo das entalpias em cada estado do ciclo termodinâmico bomba de calor com cinco estados. A escolha desse ciclo foi para comparar com artigo experimental do Venzik et al (2017).

Ao usar neste trabalho as mesmas condições de temperatura, pressão, fluidos refrigerantes R1270 e R600a que os autores Venzik et al (2017), se tornou possível comparar os resultados e gráficos com as equações de Peng-Robinson. Nessa comparação, que está descrita nos capítulos 4 e 5, pode ser observado que os valores obtidos e os gráficos tiveram boa aproximação com o experimental de (VENZIK et al, 2017).

As entalpias das tabelas 11, 12 são um dos resultados teóricos obtidos nesse trabalho ao se comparar com as tabelas 8, 9 e 10 um dos resultados de Venzik et al (2017) o maior erro foi de 6% de teórico para o experimental. Ao ser observado as figuras 13 até 18 o maior erro foi de 12% a distância entre as curvas teóricas se comparada com (VENZIK et al, 2017).

Ou seja, a variação do COP x fração molar propileno do teórico que pode ser visto nas figuras 11 e 12 ao comparar com a figura 5 de Venzik et al (2017) foi de 12%. Em algumas porcentagens da fração molar propileno o erro chega a ser muito pequeno chegando a coincidir o comportamento das curvas.

Então para os fluidos R1270 e R600a respeitando a modelagem, as equações e regras utilizadas pode se explorar e pesquisar outros ciclos termodinâmicos de forma teórica que será obtido resultados próximos da experimental, já que foi possível validar esse trabalho com o de (VENZIK et al, 2017).

Mas as equações de Peng-Robinson e as regras de misturas foram poucas exploradas nesse trabalho, como pode ser visto no artigo de Sebastian et al (2017) houve muitas alterações nos parâmetros e equações de Peng-Robinson.

Para sugestões de trabalhos futuros: pesquisar se para as regras de misturas, equações de Peng-Robinson e o código apresentado no Apêndice A se é possível obter bons resultados para outras misturas de fluidos refrigerantes; pesquisar sobre outros parâmetros de Peng-Robinson para testar nos ciclos

termodinâmicos como demonstrado na pesquisa de Sebastian et al (2017) que existem muitas outras fórmulas e parâmetros de Peng-Robinson;

Pesquisar sobre equações de outros autores e testar em ciclos termodinâmicos como, por exemplo, a de Soave-Redlich-Kwong; comparar os resultados das misturas com R134a e R22 que são muito utilizados no meio industrial, pesquisar sobre as equações cúbicas de estado para fluidos puros e testar em ciclos termodinâmicos e etc.

## APÊNDICE A — MODELAGEM UTILIZADA NESSE TRABALHO

A modelagem apresentada foi utilizada no programa *Engineering Equation Solver* (EES).

$$MW = y[1] * \text{MolarMass}(\text{Propylene}) + y[2] * \text{MolarMass}(\text{Isobutane})$$

$$R = R\# \quad \text{"Constante universal dos gases unidade kJ/kmol*K"}$$

$$y[1] = 0,72 \quad \text{"Fração molar do Propileno"}$$

$$y[2] = 0,28 \quad \text{"Fração molar do Isobutano"}$$

$$k[1;1] = 0$$

$$k[1;2] = 1 - (8 * (V_{c1} * V_{c2})^{0,5}) / (V_{c1}^{1/3} + V_{c2}^{1/3})^3$$

$$k[2;1] = k[1;2]$$

$$k[2;2] = 0$$

"----->ESTADO 1<-----"

$$P_m[1] = 428000 \quad \text{"Pressão em pascal por causa das equações e unidades de outros parâmetros"}$$

$$T[1] = 17,40 + 273 \quad \text{"Temperatura do estado"}$$

$$P[1] = P_m[1] / 100000 \quad \text{"Pressão em bar por isso dividido por } 1 \times 10^5 \text{"}$$

$$P_p[1] = P[1] * y[1]$$

$$P_b[1] = P[1] * y[2]$$

$$\omega_p = \text{AcentricFactor}(\text{Propylene})$$

$$\omega_b = \text{AcentricFactor}(\text{Isobutane})$$

$$w[1] = \omega_p$$

$$w[2] = \omega_b$$

$$k_{k_p} = 0,37464 + 1,54226 * w[1] - 0,26992 * w[1]^2 \quad \text{"equação (15)"}$$

$$k_{k_b} = 0,37464 + 1,54226 * w[2] - 0,26992 * w[2]^2 \quad \text{"equação (15)"}$$

$$P_{c_p} = P_{crit}(\text{Propylene})$$

"Pressão crítica Propileno"

$$P_{sat_p}[1] = P_{sat}(\text{Propylene}; T=T[1])$$

"Pressão de saturação Propileno"

$$P_{c_b} = P_{crit}(\text{Isobutane})$$

"Pressão crítica Isobutano"

$$P_{sat_b}[1] = P_{sat}(\text{Isobutane}; T=T[1])$$

"Pressão de saturação Isobutano"

$$T_{c_p} = T_{crit}(\text{Propylene})$$

"Temperatura crítica Propileno"

$$T_{c_b} = T_{crit}(\text{Isobutane})$$

"Temperatura crítica Isobutano"

$$V_{c1} = v_{crit}(\text{Propylene})$$

"Volume crítico Propileno"

$$V_{c2} = v_{crit}(\text{Isobutane})$$

"Volume crítico Isobutano"

$$T_{c[1]} = T_{c_p}$$

T\_c[2] = TC\_b  
 P\_c[1] = PC\_p  
 P\_c[2] = PC\_b

Pr\_p[1] = P[1]/PC\_p           "equação (29) para propileno"  
 Pr\_b[1] = P[1]/PC\_b           "equação (29) para isobutano"  
 Tr\_p[1] = T[1]/TC\_p           "equação (29) para propileno "  
 Tr\_b[1] = T[1]/TC\_b           "equação (29) para isobutano"

Call AB\_PR(Tr\_p[1]; Pr\_p[1]; omega\_p: A\_p[1] ; B\_p[1])   "equação (9) e (10) para propileno"  
 Call AB\_PR(Tr\_b[1]; Pr\_b[1]; omega\_b: A\_b[1] ; B\_b[1])   "equação (9) e (10) para isobutano"

**"A\_1 e B\_1 são calculos dos valores de A, B para cada fluidos puros da mistura"**

A\_1[1] = A\_p[1]  
 A\_1[2] = A\_b[1]  
 B\_1[1] = B\_p[1]  
 B\_1[2] = B\_b[1]

**"A\_m, B\_m da mistura pode ser calculado pelas equações (6) e (7) caso não use a ferramenta Call"**

Call AB\_MIX\_PR(2; y[1..2]; A\_1[1..2]; B\_1[1..2]; k[1..2;1..2] : A\_m[1]; B\_m[1])

Z[1]=Z\_G\_PR(A\_m[1] ; B\_m[1]) **"Calculado pela equação (5) no caso Z\_G é para estado vaporizado"**

a\_a\_m[1] = A\_m[1]\*R^2\*T[1]^2/P[1]   **"Equação (6)"**  
 b\_b\_m[1] = B\_m[1]\*R\*T[1]/P[1]       **"Equação (7)"**

**"dadt é o diferencial parcial das equações (9), (12), (22) e (24) em relação a temperatura"**

dadt[1] = DADT\_MIX\_PR(2; T[1]; T\_c[1..2]; P\_c[1..2]; w[1..2]; y[1..2]; k[1..2;1..2])

**"delta\_h equação (40)"**

delta\_h[1] = (R\*T[1]\*(Z[1] - 1) - ((T[1]\*dadt[1]/1000000 - a\_a\_m[1])/(1\*(1^1/3)\*b\_b\_m[1]))\*ln((Z[1] + 2,414\*B\_m[1])/(Z[1] - 0,414\*B\_m[1])))/MW

**"h\_0 é a entalpia da mistura do estado de referência no caso considerando CNTP"**

h\_0=(Enthalpy(Propylene;T=273;P=1)+Enthalpy(Isobutane;T=273;P=1))

Cp\_p[1] =Cp(Propylene;T=T[1];P=P\_p[1])  
 Cp\_b[1] =Cp(Isobutane;T=T[1];P=P\_b[1])

Cp[1] = Cp\_p[1]\*y[1] + Cp\_b[1]\*y[2] **"Considerando equação (21) regra geral de mistura"**

h[1] = h\_0 + Cp[1]\*(T[1] - 273) + delta\_h[1] **"Equação (35)"**

"----->ESTADO 2<-----"

P\_m[2] = 1271000 **"Pressão em pascal por causa das equações e unidades de outros parâmetros"**

$$T[2] = 68 + 273$$

$$P[2] = P\_m[2]/100000 \text{ "Pressão em bar por isso dividido por } 1 \times 10^5 \text{"}$$

$$P\_p[2] = P[2]*y[1]$$

$$P\_b[2] = P[2]*y[2]$$

$$P\_sat\_p[2]=P\_sat(\text{Propylene};T=T[2])$$

$$P\_sat\_b[2]=P\_sat(\text{Isobutane};T=T[2])$$

$$Pr\_p[2] = P\_p[2]/PC\_p$$

$$Pr\_b[2] = P\_b[2]/PC\_b$$

$$Tr\_p[2] = T[2]/TC\_p$$

$$Tr\_b[2] = T[2]/TC\_b$$

$$\text{Call AB\_PR}(Tr\_p[2]; Pr\_p[2]; \text{omega\_p: } A\_p[2] ; B\_p[2])$$

$$\text{Call AB\_PR}(Tr\_b[2]; Pr\_b[2]; \text{omega\_b: } A\_b[2] ; B\_b[2])$$

$$A\_2[1] = A\_p[2]$$

$$A\_2[2] = A\_b[2]$$

$$B\_2[1] = B\_p[2]$$

$$B\_2[2] = B\_b[2]$$

$$\text{Call AB\_MIX\_PR}(2; y[1..2]; A\_2[1..2]; B\_2[1..2]; k[1..2;1..2] : A\_m[2]; B\_m[2])$$

$$Z[2]=Z\_G\_PR(A\_m[2] ; B\_m[2])$$

$$\text{dadt}[2] = \text{DADT\_MIX\_PR}(2; T[2]; T\_c[1..2]; P\_c[1..2]; w[1..2]; y[1..2]; k[1..2;1..2])$$

$$\text{delta\_h}[2] = (R*T[2]*(Z[2] - 1) - ((T[2]*\text{dadt}[2]/1000000 - a\_a\_m[2])/(2*(1^{1/3})*b\_b\_m[2]))*\ln((Z[2] + 2,414*B\_m[2])/(Z[2] - 0,414*B\_m[2]))) / MW$$

$$a\_a\_m[2] = A\_m[2]*R^2*T[2]^2/P[2]$$

$$b\_b\_m[2] = B\_m[2]*R*T[2]/P[2]$$

$$Cp\_p[2] = Cp(\text{Propylene};T=T[2];P=P\_p[2])$$

$$Cp\_b[2] = Cp(\text{Isobutane};T=T[2];P=P\_b[2])$$

$$Cp[2] = Cp\_p[2]*y[1] + Cp\_b[2]*y[2]$$

$$\text{DELTAH\_1\_2} = \text{delta\_h}[2] + Cp[2]*(T[2]-T[1]) - \text{delta\_h}[1] \text{ "equação (35)"}$$

$$h[2] = h[1] + \text{DELTAH\_1\_2} \text{ "variação da entalpia real estado 2 para 1"}$$

"----->ESTADO 3<-----"

$P\_m[3] = 900000$  "Pressão em pascal por causa das equações e unidades de outros parâmetros"

$$T[3] = 60 + 273$$

$$P[3] = P\_m[3]/100000 \text{ "Pressão em bar por isso dividido por } 1 \times 10^5 \text{"}$$

$$P\_p[3] = P[3]*y[1]$$

$$P\_b[3] = P[3]*y[2]$$

$$P\_sat\_p[3]=P\_sat(\text{Propylene};T=T[3])$$

$$P\_sat\_b[3]=P\_sat(\text{Isobutane};T=T[3])$$

$$Pr\_p[3] = P[3]/PC\_p$$

$$Pr\_b[3] = P[3]/PC\_b$$

$$Tr\_p[3] = T[3]/TC\_p$$

$$Tr\_b[3] = T[3]/TC\_b$$

Call AB\_PR(Tr\_p[3]; Pr\_p[3]; omega\_p: A\_p[3] ; B\_p[3])  
 Call AB\_PR(Tr\_b[3]; Pr\_b[3]; omega\_b: A\_b[3] ; B\_b[3])  
 A\_3[1] = A\_p[3]  
 A\_3[2] = A\_b[3]  
 B\_3[1] = B\_p[3]  
 B\_3[2] = B\_b[3]

Call AB\_MIX\_PR(2; y[1..2]; A\_3[1..2]; B\_3[1..2]; k[1..2;1..2] : A\_m[3]; B\_m[3])

Z[3]=Z\_G\_PR(A\_m[3] ; B\_m[3])

dadt[3] = DADT\_MIX\_PR(2; T[3]; T\_c[1..2]; P\_c[1..2]; w[1..2]; y[1..2]; k[1..2;1..2])

delta\_h[3] = (R\*T[3]\*(Z[3] - 1) - ((T[3]\*dadt[3]/1000000 - a\_a\_m[3])/(2\*(1<sup>1/3</sup>\*b\_b\_m[3]))\*ln((Z[3] + 2,414\*B\_m[3])/(Z[3] - 0,414\*B\_m[3])))/MW

a\_a\_m[3] = A\_m[3]\*R<sup>2</sup>\*T[3]<sup>2</sup>/P[3]  
 b\_b\_m[3] = B\_m[3]\*R\*T[3]/P[3]

Cp\_p[3] =Cp(Propylene;T=T[3];P=P\_p[3])  
 Cp\_b[3] =Cp(Isobutane;T=T[3];P=P\_b[3])

Cp[3] = Cp\_p[3]\*y[1] + Cp\_b[3]\*y[2]

DELTAH\_2\_3 = delta\_h[3] + Cp[3]\*(T[3]-T[2]) - delta\_h[2]

h[3] = h[2] +DELTAH\_2\_3

"----->ESTADO 4<-----"

P\_m[4] = 900000 "**Pressão em pascal por causa das equações e unidades de outros parâmetros**"

T[4] = 30 + 273

P[4] = P\_m[4]/100000 "**Pressão em bar por isso dividido por 1x10<sup>5</sup>**"

P\_p[4] = P[4]\*y[1]

P\_b[4] = P[4]\*y[2]

P\_sat\_p[4]=P\_sat(Propane;T=T[4])

P\_sat\_b[4]=P\_sat(n-Butane;T=T[4])

Pr\_p[4] = P[4]/PC\_p

Pr\_b[4] = P[4]/PC\_b

Tr\_p[4] = T[4]/TC\_p

Tr\_b[4] = T[4]/TC\_b

Call AB\_PR(Tr\_p[4]; Pr\_p[4]; omega\_p: A\_p[4] ; B\_p[4])

Call AB\_PR(Tr\_b[4]; Pr\_b[4]; omega\_b: A\_b[4] ; B\_b[4])

A\_c\_4[1] = A\_p[4]

A\_c\_4[2] = A\_b[4]

B\_c\_4[1] = B\_p[4]

B\_c\_4[2] = B\_b[4]

Call AB\_MIX\_PR(2; y[1..2]; A\_c\_4[1..2]; B\_c\_4[1..2]; k[1..2;1..2] : A\_m[4]; B\_m[4])

Z\_G[4] = Z\_G\_PR(A\_m[4] ; B\_m[4])

Z\_L[4] =Z\_L\_PR(A\_m[4] ; B\_m[4]) "**equação (5) Z\_L é para o estado líquido**"

$$\text{dadt}[4] = \text{DADT\_MIX\_PR}(2; T[4]; T\_c[1..2]; P\_c[1..2]; w[1..2]; y[1..2]; k[1..2;1..2])$$

$$\text{Cp\_p}[4] = \text{Cp}(\text{Propylene}; T=T[4]; P=P\_p[4])$$

$$\text{Cp\_b}[4] = \text{Cp}(\text{Isobutane}; T=T[4]; P=P\_b[4])$$

$$\text{Cp}[4] = \text{Cp\_p}[4]*y[1] + \text{Cp\_b}[4]*y[2]$$

**"utiliza-se a equação (35) para vapor e subtrai a equação (35) para líquido "**

$$\begin{aligned} \text{delta\_h}[4] = & (R*T[4]*(Z\_G[4] - 1) - ((T[4]*\text{dadt}[4]/1000000 - \\ & a\_a\_m[4])/(2*(2^{1/2})^*b\_b\_m[4]))*\ln((ed\_G4)))/MW - (R*T[4]*(Z\_L[4] - 1) - ((T[4]*\text{dadt}[4]/1000000 - \\ & a\_a\_m[4])/(2*(2^{0,5})^*b\_b\_m[4]))*\ln((ed\_L4)))/MW \end{aligned}$$

$$\text{ed\_L4} = (Z\_L[4] + 2,414*B\_m[4])/(Z\_L[4] - 0,414*B\_m[4])$$

$$\text{ed\_G4} = (Z\_G[4] + 2,414*B\_m[4])/(Z\_G[4] - 0,414*B\_m[4])$$

$$a\_a\_m[4] = A\_m[4]*R^2*T[4]^2/P[4]$$

$$b\_b\_m[4] = B\_m[4]*R*T[4]/P[4]$$

$$\text{Cp\_Liq4} = \text{C\_prop\_Liq4}*y[1] + \text{C\_Iso\_Liq4}*y[2]$$

$$\text{C\_Iso\_Liq4} = 3,2$$

$$\text{C\_prop\_Liq4} = 3,2$$

**"Esse calculo DELTAH\_3\_4 soma Cp\_liq por causa do delta\_h[4] com Z\_L (do liquido) e soma Cp[4] do vapor por causa do delta\_h[4] e delta\_h[3] vapores"**

$$\text{DELTAH\_3\_4} = \text{delta\_h}[4] + \text{Cp\_Liq4}*(T[4]-T[3]) + \text{Cp}[4]*(T[4]-T[3]) - \text{delta\_h}[3]$$

$$h[4] = h[3] + \text{DELTAH\_3\_4}$$

**"----->ESTADO 5<-----"**

$P\_m[5] = 448432$  **"Pressão em pascal por causa das equações e unidades de outros parâmetros"**

$$T[5] = 3 + 273$$

$$P[5] = P\_m[5]/100000 \text{ "Pressão em bar por isso dividido por } 1 \times 10^5 \text{"}$$

$$\text{Cp\_Liq5} = \text{C\_prop\_Liq5}*y[1] + \text{C\_Iso\_Liq5}*y[2]$$

$$\text{C\_Iso\_Liq5} = 2,4$$

$$\text{C\_prop\_Liq5} = 2,35$$

$$\text{Cp\_p}[5] = \text{Cp}(\text{Propylene}; T=T[5]; P=P[5])$$

$$\text{Cp\_b}[5] = \text{Cp}(\text{Isobutane}; T=T[5]; P=P[5])$$

$$\text{Cp}[5] = \text{Cp\_p}[5]*y[1] + \text{Cp\_b}[5]*y[2]$$

$$h[5] = h[4] - \text{Cp\_liq5}*(T[5] - T[4]) + \text{Cp}[5]*(T[5] - T[4])$$

**"----->COP e Calor<-----"**

$$\text{DELTAH\_1\_5} = h[1] - h[5]$$

$$\text{COP} = qh/(\text{DELTAH\_1\_2})$$

$$qh = \text{DELTAH\_1\_5}$$

$$qh = h[3] - h[4]$$

## REFERÊNCIAS

AGRAWAL, N.; PATIL, S.; NANDA, P. **Experimental Studies of a Domestic Refrigerator Using R290/R600a Zeotropic Blends**. 2017. Energy Procedia, v. 109, p. 425-430, 2017. Elsevier Science Ltd and IIR.

ALMEIDA, Igor M G. **Performance comparativa entre R290/R600a (50: 50) e R134a para drop-in em refrigerador doméstico**. 2010. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

APREA, C.; GRECO, A.; MAIORINO, A. **An experimental investigation of the energetic performances of HFO1234yf and its binary mixtures with HFC134a in a household refrigerator**. 2017. International Journal of Refrigeration, v. 76, p. 109-117, 2017. Elsevier Science Ltd and IIR.

BOLAJI, B, O; HUAN, Z. **Ozone depletion and global warming: Case for the use of natural refrigerante – a review**. 2013. Renewable and Sustainable Energy Reviews. v. 18. p 49-54. Elsevier Science Ltd and IIR.

CALM, James M; DIDION, DAVID, A. **Trade-offs in refrigerante selections: past, presente, and future**. Grã-Bretanha. 1998. International Journal of Refrigeration. v. 21, n. 4, p 308-321. Elsevier Science Ltd and IIR.

CALM, James M. **The next generation of refrigerants – Historical review, considerations, and outlook**. USA. 2008. International Journal of Refrigeration. v. 31, n. 1, p 1123-1133. Elsevier Science Ltd and IIR.

CARRIER, B; Rogalski, M; Peneloux, A. **Correlation and prediction of physical properties of hydrocarbons with the modified Peng-Robinson equation of state. 1. Low and medium vapor pressures**. França. 1988. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. v 27, n 9, p 1714-1721.

ÇENGEL, Yunus A; Boles, Michael A. **Termodinâmica**. 2013. 7° Ed. Porto Alegre: AMGH editora Ltda.

DEITERS, Ulrich, K. **Some remarks on the nomenclature of refrigerants**. Germany. 1997. International Journal of Refrigeration. p 265-270. Elsevier Science Ltd and IIR.

DOHRN, R; Brunner, G. **Empirische Korrelationen zur Bestimmung der Reinstoffparameter der Peng-Robinson-Zustandsgleichung und ihre Anwendung zur Phasengleichgewichtsberechnung**. 1988. Chemie Ingenieur Technik. v 60, n 12, p 1059-1061.

GRANRYD, E. **Hydrocarbons as refrigerants—an overview**. 2001. International journal of refrigeration. v. 24, n. 1, p 15-24. Elsevier Science Ltd and IIR.

HARBY, K. **Hydrocarbons and their mixtures as alternatives to environmental unfriendly halogenated refrigerants: Na update overview**. 2017. Renewable and Sustainable Energy Reviews. v. 73, p 1247-1264. Elsevier Science Ltd and IIR.

KUMAR, A; Okuno, R. **Direct perturbation of the Peng–Robinson attraction and covolume parameters for reservoir fluid characterization**. 2015. Chemical Engineering Science. v. 127, p 293-309. Elsevier Science Ltd and IIR.

MARQUES, J. C. B., et al. "**Análise comparativa de fluidos sintéticos e naturais em um refrigerador doméstico**." *IV Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica–CONNEPI*. 2009.

ORBEY, H.; SANDLER, Stanley I. **On the combination of equation of state and excesso free energy models**. 1995. Fluid Phase Equilibria, v. 111, p. 53-70. Elsevier Science Ltd and IIR.

PANAGIOTOPOULOS, A, Z; Kumar, S, K. **A generalized technique to obtain pure component parameters for two-parameter equations of state**. 1985. Fluid Phase Equilibria. v 22, n 1, p 77-88. Elsevier Science Ltd and IIR.

PENG, D; ROBINSON, Donald B. **A new two-constant equation of state**. 1976. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, v. 15, n. 1, p. 59-64. Elsevier Science Ltd and IIR.

PRAUSNITZ, JOHN M; POLING, BRUCE E; O'CONNELL, JOHN P. **The properties of gases and liquids**. 2001. 5 ed. McGraw-Hill: New York.

RAPIN, P. **Manual do frio: formulas técnicas refrigeração e ar- condicionado**. 2001. 8 ed. Editora Hemus.

REDLICH, O; KWONG, Joseph N. S. **On the thermodynamics of solutions V. An equation of state Fugacities of gaseous solutions**. Chemical reviews, v. 44, n. 1, p. 233-244, 1949.

ROBERT, C. REID; PRAUSNITZ, JOHN M; POLING, BRUCE E. **The properties of gases and liquids**. 1987. 4 ed. McGraw-Hill: New York.

ROHATGI, A. **WebPlotDigitizer**. Disponível em: <https://automeris.io/WebPlotDigitizer>. Acesso em 08 maio. 2018.

SEBASTIAN, Juan L. E; REIF, Simon A; ARAUJO, Eduard, L. **Peng-Robinson equation of state: 40 years through cubics**. 2017. Fluid Phase Equilibria, v. 447, p. 39-71. Elsevier Science Ltd and IIR.

SOAVE, G. **Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state**. 1972. Chemical Engineering Science, v. 27, n. 6, p. 1197-1203.

STOECKER, Wilbert, F; JABARDO, José, M, S. **Refrigeração industrial**. 2002. 2 ed. Editora Blucher.

TEAP. **Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer**. Progress report of the UNEP. 2010. Acessado em 30/03/2017 <http://ozone.unep.org/en/assessment-panels/technology-and-economic-assessment-panel>

VAN DER WAALS, J. D. **Over de continuïteit van den gas - en vloeistofoestand.** 1873. Tese (Doutorado), Leiden, 1873.

VENZIK, V.; ROSKOSCH, D.; ATAKAN, B. **Propene/isobutane mixtures in heat pumps: An experimental investigation.** 2017. International Journal of Refrigeration, v. 76, p. 84-96. Elsevier Science Ltd and IIR.

ZUDKEVITCH, D.; JOFFE, E. **Correlation and prediction of Vapour-Liquid equilibria with the Redlich-Kwong equation of state.** 1970. p. 496-498.