

Fluidos refrigerantes mistos (CO₂/CH₄) visando novas aplicações em sistemas de refrigeração - EVR2021-0011

Matheus H. C. Garros^{1,*}, Robson L. Silva^{1,2}

¹ UFGD – Universidade Federal da Grande Dourados, FAEN – Faculdade de Engenharia
Dourados-MS, Brasil, CEP: 79.804-970

² PEM – Programa de Mestrado em Engenharia Mecânica (Ciências Térmicas), UEM – Universidade Estadual de Maringá
Maringá-PR, Brasil, CEP: 87.020-900

* matheus.garros@gmail.com

Resumo

Sistemas de refrigeração utilizando fluidos refrigerantes naturais são uma demanda atual e ambientalmente relevantes, com uso comercial já existente para CO₂/R-744, NH₄ e alguns hidrocarbonetos. Tipicamente a obtenção do CH₄ ocorre junto ao CO₂, a exemplo da extração de gás natural e na produção de biogás. O objetivo é analisar um sistema de refrigeração de configuração simplificada que opere com diferentes misturas de CH₄ e CO₂ como fluidos de trabalho visando novas aplicações. A metodologia utiliza simulação computacional via software DWSIM para um ciclo termodinâmico e duas condições de contorno (temperatura fixada ou máximo COP). Conclui-se que maiores proporções de CO₂ na mistura refrigerante implica em limitações no compressor, especificamente maior demanda de potência/trabalho e temperaturas elevadas na saída do compressor. Além disso, maiores proporções de CH₄ na mistura refrigerante implica em redução na capacidade de refrigeração e menor COP. Para as condições de contorno a diferença operacional mais significativa refere-se à pressão de descarga do compressor, em geral duas vezes menor na condição de temperatura fixada em -45°C (~15 MPa). Por fim, identifica-se possível a utilização de misturas CO₂/CH₄ como fluidos de trabalho em sistemas de refrigeração para armazenamento de vacinas, e para aplicações em temperaturas inferiores a -50°C é necessário considerar configurações termodinâmicas mais elaboradas.

Palavras-chave: Gás Natural, Biogás, Transcrítico.

Introdução

Sistemas de refrigeração que utilizam fluidos de trabalho nas categorias de HFCs e HCFCs dominaram o mercado até recentemente. No entanto, recentes imposições acerca do uso de fluidos refrigerantes sintéticos e impacto ambiental negativo, fomentaram estudos atualmente relacionados ao uso de refrigerantes naturais em prol da diminuição dos gases de efeito estufa (GEE). De fato, os primeiros fluidos de trabalho em sistemas de refrigeração no século XIX incluíam fluidos naturais tais como o gás carbônico, propano e amônia (Proklima International, 2008).

A possibilidade de substituição destes fluidos refrigerantes sintéticos, principalmente por hidrocarbonetos tais como isobutano (R600a) e propano (R290) demonstra compatibilidade destas opções menos agressivas ao meio ambiente (Copetti et al., 2005). Além dos aspectos para GEE, também é relevante o potencial de aquecimento global (GWP) de fluidos sintéticos em comparação aos hidrocarbonetos, conforme demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1: Potencial de aquecimento global para refrigerantes

Refrigerante	Potencial de Aquecimento Global (GWP)	Flamabilidade	Toxicidade
R-600a (Isobutano)	<20	Alta	Baixa
R-290 (Propano)	<20	Alta	Baixa
R-134a	1300	Nenhuma	Baixa
R-410a	2340	Nenhuma	Baixa
R-744 (Dióxido de carbono)	1	Nenhuma	Baixa
R-717 (Amônia)	0	Baixa	Alta
Metano	28	Alta	Baixa

Tomando como base o dióxido de carbono (CO₂/R744), suas principais características são a operação em sistemas transcríticos em temperaturas de condensação acima de 31°C e altas pressões de operação. Mesmo assim seu uso possui algumas vantagens, como reduzido aumento de temperatura devido à perda de carga nas tubulações, estima-se que tenha um aumento de temperatura quatro vezes menor para a mesma queda de pressão, em relação aos refrigerantes comuns, permitindo tubulações de diâmetros menores, além da capacidade de refrigeração volumétrica pode ser de 3-10 vezes maior em comparação àquela para fluidos sintéticos e hidrocarbonetos, diminuindo o tamanho necessário para o compressor (Neto et al, 2019). Algumas características importantes dos sistemas de refrigeração que operam com CO₂ são a elevada massa específica na fase vapor, alto calor latente, não inflamabilidade e baixa toxicidade. Essas características fazem o dióxido de carbono ser uma opção viável para diversas aplicações (Nelson et al, 2015).

Do exposto, em aplicações que envolvam temperaturas mais baixas, na faixa de -10°C até aproximadamente -50°C, o CO₂/R744 pode ser uma das principais alternativas. Junto com o mesmo, o uso do metano (CH₄) também se torna interessante, além da possibilidade de operar em temperaturas criogênicas (abaixo de -150°C) as quais são particularmente interessantes em sistemas de liquefação de gás natural (Hajji et al, 2019). Outra possibilidade no contexto atual da pandemia de COVID-19 refere-se ao armazenamento de vacinas, que demonstrou uma demanda por equipamentos que trabalhem em temperaturas extremamente baixas (-70°C < T < -50°C).

Tipicamente a obtenção do CH₄ ocorre junto a obtenção de uma mistura entre este e o CO₂/R-744, tal como se observa

na extração de gás natural e na produção de biogás. Dessa maneira, é pertinente conceber o projeto e analisar sistemas de refrigeração que operem com CO₂/R744, CH₄ e suas misturas, visando identificar as características de todo o intervalo de temperaturas em que operam e as condições necessárias para ocorrerem e suas eventuais limitações.

Assim, o objetivo deste trabalho é analisar um sistema de refrigeração de configuração simplificada que opere com diferentes misturas de CH₄ e CO₂ como fluidos de trabalho visando novas aplicações e demandas. Tal avaliação, por meio de simulação computacional, permitirá conhecer algumas características operacionais que possam ser considerados em futuros experimentos ou eventuais equipamentos a serem desenvolvidos.

Metodologia

Fluidos refrigerantes utilizados

Como fluidos de trabalho são considerados o CO₂ e CH₄, em proporções de CH₄ variando entre 5% e 80%. Ou seja, tem-se um ciclo termodinâmico de refrigeração no qual parte dos processos ocorre para escoamento multifásico, com fase líquida de CO₂ e fase vapor formada de ambos os fluidos refrigerantes (CO₂ vapor e CH₄ gás).

As elevadas pressões de operação em sistemas de CO₂ e/ou CH₄ pode ser considerada uma vantagem quando se leva em conta aplicações em baixas temperaturas (← 30°C) pois evita operação em uma situação de vácuo (pressão relativa negativa). Ou seja, ao utilizar CO₂/R-744 ou CH₄, as pressões de sucção do compressor são bem mais altas em comparação aos fluidos refrigerantes mais utilizados, como ilustrado na Figura 1, aumentando o intervalo de utilização sem que ocorra eventual entrada de ar atmosférico devido a pressão negativa na sucção.

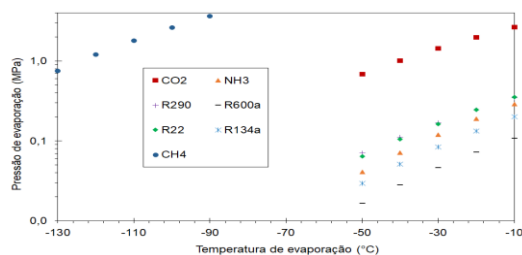


Figura 1: Pressões de evaporação de fluidos diversos.

Sistema de refrigeração e simulação

A configuração empregada foi baseada no ciclo transcrito de compressão de vapor de 4 estados, adicionando um trocador de calor intermediário, conforme Figura 2. Esta inclusão possibilita aumentar o COP do sistema quando comparado ao ciclo básico (Bellos e Tzivanidis, 2019).

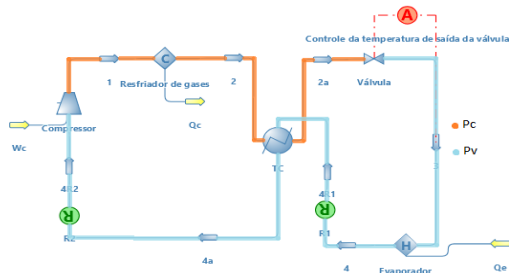


Figura 2: Modelo do sistema termodinâmico simulado.

As simulações foram realizadas utilizando o software DWSIM (Mariani et al, 2019; Mastellone et al, 2020), uma plataforma Opensource de simulação de processos químicos. As condições de contorno gerais para simulação são listadas a seguir, e, na Tabela 2 aquelas específicas de cada caso.

- Eficiência do compressor: 80%;
- Eficiência de troca térmica no trocador de calor intermediário: 75%;
- Temperatura de saída no resfriador de gases: 35°C;
- Temperatura de entrada no evaporador: -50°C;
- Vazão mássica: 0,1 kg/s.
- Pacote de propriedades do DWSIM: Modified UNIFAC (Dortmund).

Tabela 2: Condições de contorno específicas na simulação.

Condição	T ₄	P _c
Temperatura de saída do evaporador variável	Determinada a partir da otimização do COP pela pressão do compressor	Otimizada para garantir o COP máximo
Temperatura de saída do evaporador fixa	-45°C	Otimizada para garantir a saída do evaporador a -45°C

Parâmetros de desempenho

Os principais parâmetros de análise no sistema simulado corresponderam ao trabalho do compressor, quantidade de calor rejeitada, a capacidade de refrigeração, o COP (Coeficiente de Performance) para as diversas misturas de CO₂ e CH₄, e a razão de compressão, respectivamente Equações (1) a (5) a seguir.

$$W_c = \dot{m}(h_{4a} - h_1) \quad (1)$$

$$Q_c = \dot{m}(h_1 - h_2) \quad (2)$$

$$Q_e = \dot{m}(h_4 - h_3) \quad (3)$$

$$COP = \frac{Q_e}{W_c} = \frac{h_4 - h_3}{h_1 - h_{4a}} \quad (4)$$

$$R = \frac{P_c}{P_v} \quad (5)$$

Validação do modelo proposto

Para verificação de qualidade e validação dos resultados obtidos neste trabalho via ferramenta DWSIM, considerou-se comparação com resultados obtidos por Bellos e Tzivanidis (2019), que utilizaram da ferramenta EES (2004).

A verificação apresentada na Figura 3 considera o sistema de refrigeração (Figura 2) operando com CO₂/R-744 e as idênticas condições de contorno (Bellos e Tzivanidis, 2019), para uma temperatura no resfriador de gases de 35°C.

Observa-se que o maior erro notado foi abaixo de 10%, para a diferença de entalpia entre a entrada e saída do compressor, na faixa de temperaturas entre -35°C e 5°C, que fornece um bom subsídio para confiabilidade dos resultados da simulação e modelo computacional via DWSIM. De maneira geral, as incertezas entre o modelo proposto e a referência podem ser atribuídas a valores distintos obtidos de propriedades termodinâmicas, devido as diferenças dos métodos utilizados. A tabela abaixo demonstra essas incertezas.

Tabela 3: Diferenças de entalpia específica e erros relativos para entalpia, vazão mássica e COP.

Te (°C)	Δh DWSIM (kJ/kg)	Δh EES (kJ/kg)	Er Δh (%)	Er ṁ (%)	Er COP (%)
-35	221,9	203,1	9,3	-6,8	-1,8
-25	147,3	139,4	5,7	-5,0	-0,4
-15	101,5	97,6	4,0	-3,8	-0,1
-5	69,2	67,1	3,2	-2,8	-0,3
5	44,7	43,4	2,8	-2,0	-0,7

Resultados

O desempenho global é reduzido ($\downarrow$ COP) quanto menor a proporção de $\text{CO}_2\%$ -massa (ou $\uparrow\text{CH}_4\%$ -massa) presente na mistura de fluidos refrigerantes, acentuando este comportamento na condição de contorno para temperatura fixada, conforme Figura 4a. A redução do COP ocorre por depender da capacidade de refrigeração do sistema (Figura 4b), a qual é bastante reduzida em maiores concentrações de CH_4 ; pois este não muda de fase durante a passagem pelo evaporador devido a estar acima das suas condições críticas (Fig. 1).

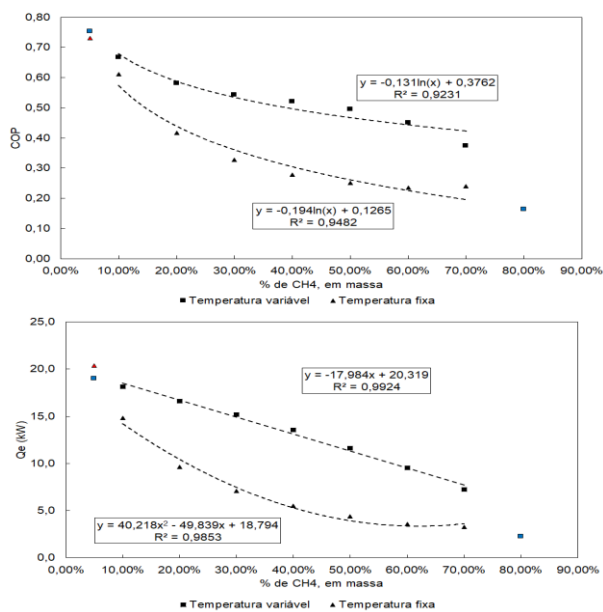


Figura 4: COP & Capacidade de Refrigeração *versus* mistura dos refrigerantes CO_2/CH_4 .

Na Figura 5 são analisadas as temperaturas na descarga do compressor, um fator importante no projeto de sistemas de refrigeração. Estes resultados indicam temperaturas elevadas ($\sim 300^\circ\text{C}$) e indesejáveis, correspondendo às condições de mistura com $\downarrow\text{CH}_4\%$ -massa (ou $\uparrow\text{CO}_2\%$ -massa). Nestas situações, uma possibilidade é usar sistemas em cascata ou então uma compressão em vários estágios com resfriadores intermediários (*intercoolers*) visando minimizar a temperatura na saída do compressor. Nas demais condições com $\uparrow\text{CH}_4\%$ -massa o sistema proposto tem possibilidades de atender aos requisitos de temperatura do compressor.

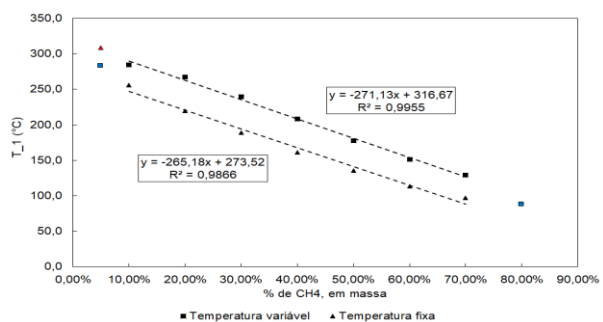


Figura 5: Temperatura de descarga do compressor *versus* mistura dos refrigerantes CO_2/CH_4 .

Os aspectos pertinentes ao compressor são apresentados na Figura 6; de maneira similar à temperatura de descarga que é desejavelmente baixa, também o são para o trabalho do

compressor, pressão de descarga e razão de compressão. Nota-se que o trabalho do compressor e a razão de compressão diminuem quanto $\uparrow\text{CH}_4\%$ -massa, tal como ocorre para a temperatura de descarga do compressor (Figura 5). Portanto, o COP e a capacidade de refrigeração são fatores decisivos na escolha entre qual das duas configurações a se usar (temperatura variável ou fixa). A redução no trabalho de compressão e na razão de compressão são diretamente relacionadas; mesmo com o aumento das pressões de descarga do compressor, as pressões de sucção também aumentam, e em proporções maiores, possibilitando um menor trabalho de compressão.

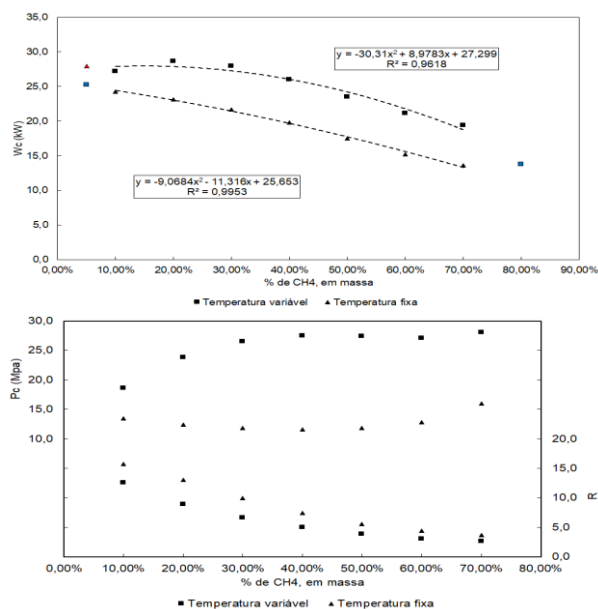


Figura 6: Compressor – Trabalho, pressão de descarga e razão de compressão *versus* mistura refrigerante CO_2/CH_4 .

Na Figura 7, é apresentada uma análise gráfica do diagrama p-h entre as duas condições de contorno propostas para a saída do evaporador: temperatura fixa ou variável (Tabela 2); comparando ainda o uso de $\text{CO}_2_{40\%}$ -massa (ou $\text{CH}_4_{60\%}$ -massa) versus $\text{CO}_2_{100\%}$ -massa (ou $\text{CH}_4_{0\%}$ -massa). Nesta abordagem gráfica, Δh_{4-3} é perceptivelmente maior para o ciclo operando com $\text{CO}_2_{100\%}$ -massa, sendo esta parcela a característica principal para o aumento do COP (vide Eq. 4); e, de maneira análoga, Δh_{1-4a} representa a redução do COP.

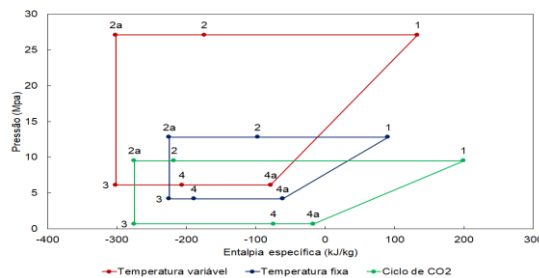


Figura 7: Diagrama p-h nas diferentes condições de contorno (para 40% de CO_2) em comparação ao ciclo de apenas CO_2 .

Operando com $\text{CO}_2_{40\%}$ -massa, obtém-se $\text{COP} = 0,45$ e $0,24$ para condição de contorno com temperatura variável ou fixa, respectivamente; enquanto que este valor é $0,93$ operando com $\text{CO}_2_{100\%}$ -massa. Assim, embora a condição de contorno para temperatura fixada na saída do evaporador implique em um menor valor do COP, o Δp entre as regiões de alta e baixa

pressão do ciclo de refrigeração é menor em relação ao ciclo de temperatura variável; bem como a quantidade de calor rejeitada (1-2) é a menor dentre aquelas na Figura 7.

De maneira geral, as variações obtidas, em comparação ao sistema operando somente com CO₂ e o sistema com o máximo de 70% de CH₄ foram as seguintes:

Tabela 4: Diferenças percentuais relativas obtidas em relação ao ciclo operando somente com CO₂

	T. Variável	T. Fixa
Wc (%)	-10,4	-37,4
R (%)	-81,2	-81,0
T ₁ (%)	-50,9	-63,3
COP (%)	-59,6	-74,1

Conclusões

Algumas características identificadas quando se utiliza como fluido de trabalho diferentes misturas de CO₂/CH₄ no sistema de refrigeração proposto são destacadas a seguir.

1) Maiores proporções de CO₂ na mistura refrigerante implica em limitações no compressor, especificamente maior demanda de potência/trabalho e temperaturas elevadas na saída do compressor. Para limitações quanto ao uso de ↑CO₂-massa, é possível utilizar configurações de ciclos de refrigeração em cascata, abaixando a temperatura do resfriador de gases, até torná-lo idealmente um condensador para o CO₂, por exemplo. A compressão por estágios com *intercoolers* também tornaria viável a compressão até os níveis de pressão desejados, evitando os problemas operacionais devido a temperatura de descarga.

2) Maiores proporções de CH₄ na mistura refrigerante implicam em redução na capacidade de refrigeração (devido à mudança de fase que ocorre apenas com o CO₂) e, por consequência, implica em menor COP. Pode-se considerar que se trata não de limitação de uso, mas sim em condições de desempenho características para o uso de CH₄ como fluido refrigerante, e suas misturas com CO₂ lembrando da disponibilidade conjunta de ambos no gás natural ou biogás. Além disso, quanto menores as temperaturas de refrigeração mais comum é encontrar sistemas com COP < 1.

3) A temperatura na saída do evaporador foi fixada -45°C ou deixada livre (entre -35°C e -45°C, aproximadamente, de modo a maximizar o COP, como mostrado na Tab. 2) corresponde à condição no interior de um recipiente ou câmara refrigerada a ser mantida nestas condições, sendo, portanto, uma característica mais relevante. A diferença operacional mais significativa entre ambas se refere à pressão de descarga do compressor, a qual é em geral duas vezes menor na condição de temperatura fixa (~15 MPa), embora em comparação implique em menor COP e capacidade de refrigeração em comparação à temperatura variável. Além disso, fixar a temperatura é condição necessária para garantir qualidade de armazenamento em temperaturas especificadas e variações indesejáveis a exemplo de vacinas, medicamentos e afins.

4) De maneira geral, maiores proporção de CO₂-massa aparentam ser o fator limitante no uso dessa mistura de fluido refrigerante. Isto porque o CO₂ deve estar na fase sólida na temperatura máxima de condensação do CH₄, estreitando o ramo de operações a aplicações que operem a temperaturas mínimas próximas a -50°C. Para aplicações em temperaturas inferiores a -50°C deve-se repensar os sistemas de

refrigeração aplicáveis, possivelmente com ciclos termodinâmicos combinados, em cascata dentre outros.

5) Identifica-se possível utilização de misturas CO₂/CH₄ como fluidos de trabalho em sistemas de refrigeração para armazenamento de vacinas, embora as ressalvas associadas às características identificadas neste trabalho. Tem-se, por exemplo, aquelas fabricadas pela empresa Moderna cujas temperaturas requeridas são maiores do que -50°C, portanto compatível com os -45°C considerados neste trabalho.

Agradecimentos

À bolsa PIBIC/PIBITI para alunos de graduação em Engenharia via UFGD e CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, e suporte ao PEM/UEM via CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

Referências

- Bellos, T. & Tzivanidis, C. (2019). A comparative study of CO₂ refrigeration systems. *Energy Conversion and Management*: X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2019.102978>.
- Copetti, J., Macagnan, M., Geyer, M. & Oliveski, R. (2005). The use of hydrocarbons propane and isobutane in refrigeration systems. 18th International Congress of Mechanical Engineering at Ouro Preto, MG.
- EES, *Engineering Equation Solver*, F-Chart Software, LLC, 2004.
- Hajji, A., Chahartaghi, M. & Kahani, M. (2019). Thermodynamic analysis of natural gas liquefaction process with propane pre-cooled mixed refrigerant process (C3MR). *Cryogenics*.
- Mariani, A., et al. (2019). An organic Rankine cycle bottoming a diesel engine powered passenger car. *Energies* 2020, 13(2), 314. DOI: <https://doi.org/10.3390/en13020314>.
- Mastellone M, et al. (2020). Performance comparison of different thermal fluids in concentrating solar plants. 5th Thermal and Fluids Engineering Conference at New Orleans, LA.
- Nelson C, et al. (2015). Selecting and designing energy efficient commercial refrigeration systems that use low global warming potential refrigerants. *Refrigeration Playbook: Natural Refrigerants*. Boletim técnico.
- Neto, E., Bandarra, E. & Marcucci, D. (2019). Fluidos frigoríficos alternativos para equipamentos de refrigeração comercial. Programa Brasileiro de Eliminação dos HCFCs (PBH) – Etapa 2. Boletim técnico.
- Proklima International (2008). *Natural Refrigerants – Sustainable Ozone- and Climate-Friendly Alternatives to HCFCs*. German Federal Ministry for Economic Cooperation and Development (BMZ). Livro.

Aviso de responsabilidade

Os autores são os únicos responsáveis pelo material incluído neste documento.