



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0620676-0 A2**



(22) Data de Depósito: 13/12/2006  
(43) Data da Publicação: 22/11/2011  
(RPI 2133)

(51) *Int.Cl.:*  
C09K 5/04

(54) **Título:** COMPOSIÇÃO, EQUIPAMENTO PARA O AJUSTE DA TEMPERATURA E PROCESSO PARA AJUSTE DE TEMPERATURA

(30) **Prioridade Unionista:** 14/12/2005 US 60/750,196

(73) **Titular(es):** E.I. Du Pont De Nemours And Company

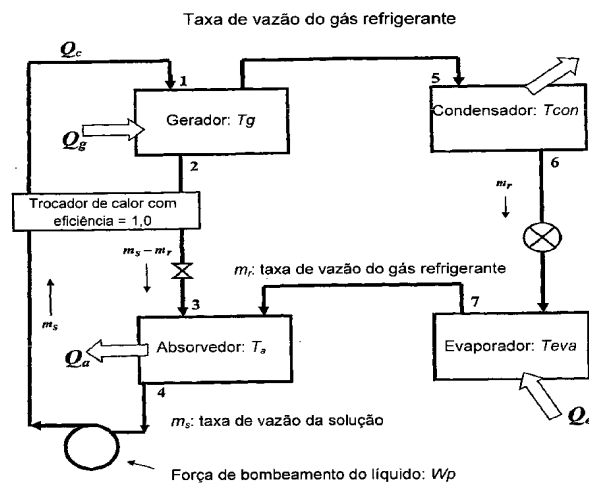
(72) **Inventor(es):** Akimichi Yokozeki, Mark Brandon Shiflett

(74) **Procurador(es):** Kátia Jane Ferreira Evangelista

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006047629 de 13/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/070607de 21/06/2007

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO, EQUIPAMENTO PARA O AJUSTE DA TEMPERATURA E PROCESSO PARA AJUSTE DE TEMPERATURA. A presente invenção se refere a uma composição que compreende água e pelo menos um líquido iônico, bem como a dispositivos capazes de executar o ciclo de absorção utilizando tais composições como o par de refrigerante. A presente invenção também fornece um método para o resfriamento utilizando um ciclo de absorção que compreende a água como o refrigerante e pelo menos um líquido iônico como o absorvente. A presente invenção também apresenta um método de aquecimento utilizando um ciclo de absorção que compreende a água como o refrigerante e pelo menos um líquido iônico.



## **“COMPOSIÇÃO, EQUIPAMENTO PARA O AJUSTE DA TEMPERATURA E PROCESSO PARA AJUSTE DE TEMPERATURA”**

O presente pedido de patente reivindica o benefício do Pedido de Patente Provisório US 60/750.196, depositado em 14 de dezembro de 2005, que é  
5 incorporado em sua totalidade como uma parte do mesmo para todos os propósitos.

### **CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção se refere a um sistema de resfriamento ou aquecimento por absorção utilizando um par de refrigerante que compreende pelo menos um refrigerante e pelo menos um absorvente, em que o absorvente  
10 em uma realização preferida pode ser pelo menos um líquido iônico.

### **ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

Como um novo tipo de solvente com pressão de vapor imensurável, os líquidos iônicos à temperatura ambiente estão sendo utilizados para a separação química e meios de reação únicos. O comportamento da fase  
15 solvente é um fator importante na atração ao utilizar líquidos iônicos nestas aplicações, bem como em novas aplicações, tais como o resfriamento ou o aquecimento por absorção.

O ciclo de resfriamento e aquecimento por absorção é uma técnica de mais de 100 anos e é bem conhecida a partir das descrições, tais  
20 como aquela em Haaf et al., em *Refrigeration Technology* (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edição, Wiley - VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, Volume 31, pág. 269-312). O ciclo de resfriamento básico utiliza um refrigerante líquido de baixa temperatura que absorve o calor da  
25 água, ar ou qualquer meio a ser resfriado e converte a uma fase vapor (na seção do evaporador). Os vapores do refrigerante são, então, comprimidos a uma maior pressão por um gerador, convertidos de volta em um líquido ao repelir calor para as proximidades externas (na seção do condensador) e, então, expandir para uma mistura de baixa pressão do líquido e vapor (na

seção do expensor) que volta para a seção do evaporador e o ciclo é repetido. Um sistema de absorção utiliza calor para comprimir os vapores de refrigerante em uma pressão elevada.

Embora o ciclo de compressão do vapor seja agora utilizado na maioria das aplicações de condicionadores de ar e refrigerantes, os sistemas refrigerantes – absorvedores bem conhecidos ( $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$  e  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) ainda estão sendo utilizados para certas aplicações, em particular, no campo das aplicações industriais ou nos sistemas de refrigeração por água em larga escala. Recentemente, mais atenção tem sido direcionada para a recuperação do calor residual utilizando o sistema  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  (Erickson et al., *Heat-Activated Dual-function Absorption Cycle*, ASHRAE Trans., 2004, 110). As desvantagens inerentes de utilizar LiBr e  $\text{NH}_3$  como refrigerantes incluem a corrosividade do LiBr e a toxicidade e a inflamabilidade do  $\text{NH}_3$ .

Na década de 1950, alguns trabalhos pioneiros propuseram novos pares de refrigerante - absorventes (Eiseman, *A Comparison of Fluoroalkane Absorption Refrigerants*, ASHRAE J. 1959, 1, 45; Mastrangelo, *Solubility of Some Chlorofluorohydrocarbons in Tetraethylene Glycol Ether*, ASHRAE J. 1959, 1, 64). Tais estudos continuam ativamente mesmo no presente, em especial, entre as instituições acadêmicas [Nezu et al., *Thermodynamic Properties of Working-Fluid Pairs with R-134a for Absorption Refrigeration System*, Natural Working Fluids 2002, HR Gustav Lorentzen Conf. 5th. China, (Set. 17-20, 2002, 446-453); Fatouh et al., *Comparison of R-22 Absorption Pairs for Cooling Absorption Based on P-T-X Data*, Renewable Energy, 1993, 3, 31-37; Bhatt et al., *Thermodynamic Modeling of Absorption-Resorption Heating Cycles with Some New Working Pairs*, Heat Recovery System & CHP, 1992, 12, 225-233].

Embora o pedido de patente US 11/346.028, que é incorporado em sua totalidade como um parte do mesmo para todos os propósitos, descreva um

ciclo de absorção em que os pares de refrigerantes que compreendem pelo menos um refrigerante e pelo menos um líquido iônico sejam utilizados, permanece uma necessidade por sistemas para executar um ciclo de absorção utilizando pares selecionados de refrigerantes e líquidos iônicos.

5

#### **DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO**

A presente invenção apresenta para a execução ou desempenho de um ciclo de absorção ao operar ou executar um sistema ou outro equipamento ou aparelho que são apropriados para realizar o aquecimento ou o resfriamento em vista do calor rejeitado e absorvido durante a repetição do ciclo.

10

Uma realização da presente invenção fornece, desta maneira, uma composição que inclui água e pelo menos um líquido iônico que absorve água. O líquido iônico pode compreender um cátion selecionado a partir do grupo que consiste em pirídínio, piridazínio, pirimidínio, pirazínio, imidazólio, pirazólio, tiazólio, oxazólio e triazólio conforme descrito no presente. Estas

15 composições são úteis como um par de refrigerante em um ciclo de aquecimento ou resfriamento por absorção, e em um sistema que opera tal como um ciclo.

Outra realização da presente invenção fornece, deste modo, um equipamento para o ajuste da temperatura que inclui (a) um absorvedor que forma uma mistura de um refrigerante e um absorvente; (b) um gerador que recebe a

20 mistura a partir de um absorvedor e aquece a mistura para separar o refrigerante, na forma de vapor, a partir do absorvente e aumenta a pressão do vapor refrigerante; (c) um condensador que recebe o vapor a partir do gerador e condensa o vapor sob pressão em um líquido; (d) um dispositivo de redução da

25 pressão através do qual o líquido refrigerante que deixa o condensador passa para reduzir a pressão do líquido para formar uma mistura do líquido e do refrigerante de vapor; (e) um evaporador que recebe a mistura do líquido e do vapor refrigerante que passa através do dispositivo de redução da pressão para evaporar o líquido remanescente para formar o vapor refrigerante; e (f) um canal

que passa o vapor refrigerante deixando o evaporador de volta para o absorvedor.

Tal equipamento pode ser utilizado para o aquecimento ao dispor o condensador na proximidade de um objeto, meio ou espaço a ser aquecido, ou o equipamento pode ser utilizado para resfriar ao dispor o evaporador na proximidade de um objeto meio ou espaço a ser resfriado.

Em uma realização adicional, a presente invenção apresenta um processo para o ajuste da temperatura de um objeto, meio ou espaço ao (a) absorver o vapor refrigerante com um absorvente para formar uma mistura; (b) aquecer a mistura para separar o refrigerante, na forma de vapor, a partir do absorvente e aumentar a pressão do vapor refrigerante; (c) condensar o vapor refrigerante sob pressão em um líquido; (d) reduzir a pressão do refrigerante líquido e evaporar o refrigerante para formar o vapor refrigerante; e (e) repetir a etapa (a) para re-absorver, com o absorvente, o vapor refrigerante.

Em tal processo da realização, o ajuste da temperatura realizado pelo processo pode ser um aumento da temperatura e, para este propósito, o vapor refrigerante é condensado em um líquido na proximidade de um objeto, meio ou espaço a ser aquecido; ou o ajuste da temperatura realizado pelo processo pode ser uma diminuição na temperatura e, para este propósito, o refrigerante líquido é evaporado na proximidade de um objeto, meio ou espaço a ser resfriado.

Em qualquer uma das realizações, o refrigerante pode ser a água e/ou o absorvente pode ser um ou mais líquidos iônicos.

#### **BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS**

A Figura 1 é um diagrama esquemático de um ciclo de refrigeração de absorção simples.

A Figura 2 é um diagrama de solubilidade do tetrafluorborato 1-etil-3-metilimidazólio em água de 40 a 130°C.

### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Na presente descrição, as definições são apresentadas para diversos termos conforme apresentado na seguinte lista e em outros lugares abaixo:

5 O termo “alcano” se refere a um hidrocarboneto saturado que possui a fórmula geral  $C_nH_{2n+2}$  que pode ser uma cadeia linear, ramificada ou cíclica. Um composto cíclico requer um mínimo de três carbonos.

10 O termo “alceno” se refere a um hidrocarboneto insaturado que contém uma ou mais ligações duplas  $C=C$  e que pode ser uma cadeia linear, ramificada ou cíclica. Um alceno requer um mínimo de dois carbonos. Um composto cíclico requer um mínimo de três carbonos.

O termo “aromático” se refere a um benzeno e aos compostos que se assemelham ao benzeno no comportamento químico.

15 Uma mistura “azeotrópica” ou de “ebulição constante” de dois ou mais refrigerantes em uma mistura em que a composição das fases vapor e líquida é substancialmente a mesma em uma temperatura e pressão encontrada em um ciclo de resfriamento ou aquecimento. Inclusa na definição de uma mistura de ebulição constante está uma mistura “quase azeotrópica”, que, conforme descrito no documento de patente US 5.709.092, mantém uma pressão de vapor substancialmente constante, mesmo após as perdas  
20 evaporativas, exibindo, desta forma, um comportamento de ebulição constante.

O termo “líquido iônico fluorado” é definido como um líquido iônico que possui pelo menos um flúor no cátion ou no ânion. Um “cátion fluorado” ou um “ânion fluorado” é um cátion ou ânion, respectivamente, que compreende pelo menos um flúor.

25 “Heteroarila” se refere a um grupo alquila que possui um heteroátomo.

Um “heteroátomo” é um átomo exceto o carbono na estrutura de um composto de alcanila, alquenila, cíclico ou aromático.

O termo "líquido iônico" é definido como um sal orgânico que é fluido a cerca de 100°C ou baixo.

Um "refrigerante" é uma substância fluídica, tal como a água que pode ser utilizada como um veículo de transferência de energia térmica. Um refrigerante, quando muda de fase de líquido para vapor (evapora), remove o calor das proximidades; e quando ele muda de fase vapor para líquido (condensa), ele adiciona calor nas proximidades. Embora o termo refrigerante possa carregar uma conotação de uma substância utilizada apenas para o resfriamento, o termo é utilizado no presente no sentido genérico de um veículo de transferência de energia térmica ou substância que é aplicável para o uso em um sistema ou equipamento que pode ser utilizado para o aquecimento ou o resfriamento.

Os termos "par refrigerante", "par refrigerante/ absorvente" e "par refrigerante/ líquido iônico" são utilizados intercambiavelmente, e se referem a uma mistura apropriada para o uso na operação de um ciclo de absorção, que requer a presença de ambos um refrigerante e um absorvente, onde o absorvente absorve o refrigerante. Conforme mencionado em outro lugar, o absorvente no presente pode ser um líquido iônico. Uma "composição de par refrigerante" é uma composição que compreende um par refrigerante, um par refrigerante/ absorvente ou um par líquido refrigerante/ iônico.

O termo "vácuo" se refere às pressões inferiores a cerca de 1 bar, mas maiores do que cerca de  $10^{-4}$  bar para o uso prático nos ciclos de absorção.

#### CICLO DE ABSORÇÃO

A presente invenção se refere a um sistema de resfriamento e aquecimento de absorção que utiliza pares de refrigerante que compreendem pelo menos um refrigerante e pelo menos um absorvente. Nas realizações preferidas da composição do par refrigerante apresentada na presente invenção, o refrigerante pode ser a água e o absorvente pode ser um ou mais líquidos iônicos. A presente invenção também apresenta um processo para o

ajuste de temperatura, por resfriamento ou aquecimento, utilizando os pares refrigerante/absorvente em um sistema de resfriamento ou aquecimento de absorção.

O ciclo de absorção e os sistemas em que eles são executados, são descritos no *Application Guide for Absorption Cooling/ Refrigeration Using Recovered Heat* [Dorgan et al., (American Society of Heating, Refrigeration and Air Conditioning Engineers, Inc., 1995, Atlanta GA, Capítulo 5)]. Um diagrama esquemático para um ciclo de absorção simples e o equipamento em que ele é executado, é mostrado na Figura 1. O sistema é composto de unidades condensadoras e evaporadoras com uma válvula de expansão similar a um ciclo de compressão de vapor usual, mas um circuito de solução gerador – absorvedor substitui o compressor. O circuito pode ser composto de um absorvedor, um gerador, um trocador de calor, um dispositivo de controle da pressão e uma bomba para a circulação da solução. Em algumas realizações, o calor liberado pelo absorvedor na absorção do refrigerante pelo absorvente pode ser utilizado para aquecer uma mistura de refrigerante e absorvente no gerador para separar o refrigerante na forma de vapor do absorvente.

Conforme mostrado na Figura 1, um equipamento típico para a operação de um ciclo de absorção pode incluir os componentes, tais como um circuito de solução gerador – absorvedor conforme mostrado no lado esquerdo do desenho, em que o escoamento e o influxo de calor aumenta a pressão do vapor refrigerante como um compressor o faz mecanicamente, onde o circuito pode ser composto de um absorvedor, um gerador, um trocador de calor, um dispositivo de controle da pressão e uma bomba para a circulação da solução. O equipamento também é composto de unidades condensadoras e evaporadoras com uma válvula de expansão, conforme mostrado no lado esquerdo do desenho.

No equipamento conforme mostrado na Figura 1, a mistura de um

refrigerante e um absorvente é formada no absorvedor; a mistura é passada para um gerador onde a mesma é aquecida para separar o refrigerante, na forma de vapor, a partir do absorvente, e a pressão do vapor refrigerante é aumentada; o vapor refrigerante é passado para um condensador onde o vapor é condensado sob pressão em um líquido; o refrigerante líquido é passado para um dispositivo de expansão onde a pressão do refrigerante líquido é reduzida para formar uma mistura do líquido e do vapor refrigerante; a mistura do líquido e do vapor refrigerante é passada para um evaporador onde o líquido remanescente é evaporado para formar o vapor refrigerante; o vapor refrigerante que sai do evaporador é passado para o absorvedor para repetir a etapa (a) e formar novamente uma mistura de vapor refrigerante e de absorvente.

Um equipamento conforme mostrado na Figura 1 e o equipamento conforme descrito no presente é capaz de executar um ciclo de absorção utilizando os refrigerantes descritos no presente e/ou qualquer um ou mais absorventes, incluindo, por exemplo, qualquer um dos líquidos iônicos descritos no presente. O equipamento do mesmo também é capaz de executar qualquer um ou mais dos processos conforme descrito no presente. Ainda, outra realização da presente invenção é um equipamento substancialmente conforme mostrado ou descrito na Figura 1.

O lado absorvedor do ciclo de absorção irá consistir principalmente do líquido iônico. Em uma realização, a concentração de líquido iônico no lado absorvedor é superior a cerca de 50% em peso daquele do líquido iônico mais a água. Em uma realização alternativa, a concentração do líquido iônico no lado absorvedor é superior a cerca de 70% em peso daquela do líquido iônico mais a água. O lado do gerador do ciclo de absorção irá consistir principalmente de água, com a concentração de água sendo tão alta quanto 99% em peso ou maior com relação ao peso do líquido iônico mais a água.

A presente invenção também apresenta um equipamento para o

aquecimento de um objeto, meio ou espaço que inclui (a) um absorvedor que forma uma mistura de um refrigerante e um absorvente; (b) um gerador que recebe a mistura a partir do absorvedor e aquece a mistura para separar o refrigerante, na forma de vapor, a partir do absorvente, e aumenta a pressão do vapor refrigerante; (c) um condensador, localizado na proximidade do objeto, meio ou espaço a ser aquecido, que recebe o vapor a partir do gerador e condensa o vapor sob pressão em um líquido; (d) um dispositivo de redução da pressão através do qual o líquido refrigerante que sai do condensador passa a reduzir a pressão do líquido para formar uma mistura de líquido e vapor refrigerante; (e) um evaporador que recebe a mistura do líquido e vapor refrigerante que passa através do dispositivo de redução da pressão para evaporar o líquido remanescente para formar o vapor refrigerante; e (f) um canal que passa o vapor refrigerante deixando o evaporador para o absorvedor.

A presente invenção também apresenta um equipamento para o resfriamento de um objeto, meio ou espaço que inclui (a) um absorvedor que forma uma mistura de um refrigerante e um absorvente; (b) um gerador que recebe a mistura a partir do absorvedor e aquece a mistura para separar o refrigerante, na forma de vapor, a partir do absorvente, e aumenta a pressão do vapor refrigerante; (c) um condensador que recebe o vapor a partir do gerador e condensa o vapor sob pressão em um líquido; (d) um dispositivo de redução da pressão através do qual o líquido refrigerante que sai do condensador passa a reduzir a pressão do líquido para formar uma mistura de líquido e vapor refrigerante; (e) um evaporador, localizado na proximidade do objeto, meio ou espaço a ser resfriado, que recebe a mistura do líquido e vapor refrigerante que passa através do dispositivo de redução da pressão para evaporar o líquido remanescente para formar o vapor refrigerante; e (f) um canal que passa o vapor refrigerante deixando o evaporador para o absorvedor.

Um equipamento da presente invenção pode ser empregado na

utilização, fabricado ou operado como um refrigerador, um congelador, uma máquina de gelo, um condicionador de ar, um sistema de refrigeração industrial, um aquecedor ou bomba de calor. Cada um destes instrumentos pode estar localizado em um estabelecimento residencial, comercial ou industrial ou pode ser incorporado no dispositivo mobilizado, tal como um carro, caminhão, ônibus, trem, avião ou outro dispositivo para o transporte, ou pode ser incorporado em um pedaço de equipamento, tal como um instrumento médico.

A presente invenção também apresenta um processo para o aquecimento de um objeto, meio ou espaço que compreende (a) absorver um vapor refrigerante com um absorvente para formar uma mistura; (b) aquecer a mistura para separar o refrigerante, na forma de vapor, a partir do absorvente, e aumentar a pressão do vapor refrigerante; (c) condensar o vapor refrigerante sob pressão em um líquido na proximidade do objeto, meio ou espaço a ser aquecido; (d) reduzir a pressão do líquido refrigerante e evaporar o refrigerante para formar o vapor refrigerante; e (e) repetir a etapa (a) para re-absorver, com o absorvente, o vapor refrigerante.

A presente invenção também apresenta um processo para o resfriamento de um objeto, meio ou espaço que compreende (a) absorver um vapor refrigerante com um absorvente para formar uma mistura; (b) aquecer a mistura para separar o refrigerante, na forma de vapor, a partir do absorvente, e aumentar a pressão do vapor refrigerante; (c) condensar o vapor refrigerante sob pressão em um líquido; (d) reduzir a pressão do líquido refrigerante e evaporar o refrigerante, na proximidade do objeto, meio ou espaço a ser resfriado, para formar o vapor refrigerante; e (e) repetir a etapa (a) para re-absorver, com o absorvente, o vapor refrigerante.

A presente invenção também apresenta um processo para o aquecimento de um objeto, meio ou espaço em um equipamento que executa um ciclo de absorção ao (a) formar em um absorvedor uma mistura de um

refrigerante e um absorvente; (b) passar a mistura em um gerador onde a mistura é aquecida para separar o refrigerante, na forma de vapor, a partir do absorvente, e a pressão do vapor refrigerante é aumentada; (c) passar o vapor refrigerante em um condensador na proximidade de um objeto, meio ou espaço a ser aquecido onde o vapor refrigerante é condensado sob pressão em um líquido; (d) passar o líquido refrigerante em um dispositivo de expansão onde a pressão do líquido refrigerante é reduzida para formar uma mistura do líquido e do vapor refrigerante; e (e) passar a mistura do líquido e do vapor refrigerante em um evaporador onde o líquido remanescente é evaporado para formar o vapor refrigerante; e (f) passar o vapor refrigerante que deixa o evaporador para o absorvedor para repetir a etapa (a) e formar novamente uma mistura do vapor refrigerante e do absorvente.

A presente invenção também apresenta um processo para o resfriamento de um objeto, meio ou espaço em um equipamento que executa um ciclo de absorção ao (a) formar em um absorvedor uma mistura de um refrigerante e um absorvente; (b) passar a mistura em um gerador onde a mistura é aquecida para separar o refrigerante, na forma de vapor, a partir do absorvente, e a pressão do vapor refrigerante é aumentada; (c) passar o vapor refrigerante em um condensador onde o vapor refrigerante é condensado sob pressão em um líquido; (d) passar o líquido refrigerante em um dispositivo de expansão onde a pressão do líquido refrigerante é reduzida para formar uma mistura do líquido e do vapor refrigerante; e (e) passar a mistura do líquido e do vapor refrigerante em um evaporador, na proximidade de um objeto, meio ou espaço a ser resfriado, onde o líquido remanescente é evaporado para formar o vapor refrigerante; e (f) passar o vapor refrigerante que deixa o evaporador para o absorvedor para repetir a etapa (a) e formar novamente uma mistura do vapor refrigerante e do absorvente.

Em qualquer processo conforme descrito acima, o absorvente

separado a partir do refrigerante na etapa (b) pode ser circulado novamente para a utilização em uma etapa posterior.

### PARES REFRIGERANTE/ ABSORVENTE

#### REFRIGERANTES

5 A presente invenção apresenta composições de pares refrigerantes para a utilização em um ciclo de absorção, que pode ser utilizado para o resfriamento ou para a geração de calor, dependendo da aplicação. A água é utilizada como um refrigerante na presente invenção, mas uma mistura de água com outros ingredientes selecionados a partir do grupo que consiste em um  
10 hidrocarboneto, um hidroclorofluorcarboneto, um clorofluorcarbono, um fluorcarbono, nitrogênio (N<sub>2</sub>), oxigênio (O<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), amônia (NH<sub>3</sub>), argônio (Ar), hidrogênio (H<sub>2</sub>) e hidrocarboneto não fluorado, em que o hidrocarboneto não fluorado é selecionado a partir do grupo que consiste em  
15 alcanos C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de cadeia linear, ramificada ou cíclica e alcenos C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de cadeia linear, ramificada ou cíclica, também está dentro do escopo da presente invenção. O segundo membro do par refrigerante compreende pelo menos um líquido iônico.

Os refrigerantes de hidrocarbonetos podem incluir os compostos que possuem qualquer combinação de hidrogênio e flúor com carbono e incluem os compostos com as ligações duplas carbono - carbono com pontos de ebulição  
20 normais abaixo de 0° C. Os exemplos dos refrigerantes de hidrocarbonetos úteis para a presente invenção incluem o difluormetano (HFC-32), pentafluoretano (HFC-125), 1,1,2,2-tetrafluoretano (HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoretano (HFC-134a), 1,1,1-trifluoretano (HFC-143a), 1,1-difluoretano (HFC-152a) e fluoretano (HFC-161). Em uma realização da presente invenção, os refrigerantes de  
25 hidrofluorcarbonetos são selecionados a partir do grupo que consiste em difluormetano (HFC-32), pentafluoretano (HFC-125), 1,1,1,2- tetrafluoretano (HFC-134a), 1,1,1-trifluoretano (HFC-143a) e 1,1-difluoretano (HFC-152a).

Os refrigerantes de clorofluorcarbonetos podem incluir os compostos

que possuem qualquer combinação de cloro e flúor com carbono e incluem os compostos com as ligações duplas carbono – carbono com pontos de ebulição normais abaixo de 0° C. Um exemplo de um refrigerante de clorofluorcarbono útil para a presente invenção é o diclorodifluormetano (CFC-12).

5 Os refrigerantes de hidroclorofluorcarbonetos podem incluir os compostos com qualquer combinação de hidrogênio, cloro e flúor com carbono e incluem os compostos com as ligações duplas carbono - carbono com pontos de ebulição normais abaixo de 0°C. Um exemplo de um refrigerante de hidroclorofluorcarboneto útil para a presente invenção inclui o  
10 clorodifluormetano (HCFC-22).

Os refrigerantes de fluorcarbonetos podem incluir os compostos com qualquer combinação de flúor e carbono e incluem os compostos com as ligações duplas carbono – carbono com pontos de ebulição normais abaixo de 0°C. Um exemplo de refrigerantes de fluorcarbonetos úteis para a presente  
15 invenção inclui o perfluormetano (FC-14) e o perfluoretano (FC-116).

Os refrigerantes de hidrocarboneto não fluorados úteis para a presente invenção podem incluir o metano, etano, etileno, propano, ciclopropano, propileno, butano, buteno e isobutano.

Um refrigerante conforme utilizado no presente também pode ser  
20 selecionado a partir do grupo que consiste em água e as misturas de água com HFC-32, HFC-125, HFC-134, HFC- 134a, HFC-143a, HFC-152a, HFC-161, HCFC-22, FC-14, FC-116, CFC-12, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Ar, metano, etano, propano, ciclopropano, propileno, butano, buteno e isobutano.

As misturas de refrigerantes também são úteis para obter a  
25 temperatura de ebulição apropriada ou a pressão apropriada para o equipamento de absorção. Em particular, as misturas que formam azeótropos ou misturas de ebulição constante são, algumas vezes, preferidas porque irá ocorrer fracionamento mínimo ou nulo se o refrigerante vazar do sistema de

resfriamento de absorção.

### ABSORVENTES

Em uma realização preferida do ciclo de absorção da presente invenção, o absorvente utilizado é um líquido iônico, que pode, em princípio, ser qualquer líquido iônico que absorve água. Um líquido iônico que absorve água é um líquido iônico com o qual pelo menos, em até certo grau, a água é miscível, ou em que pelo menos, em até certo grau, a água é solúvel. A eficiência de energia do ciclo de absorção irá aumentar na proporção direta ao grau em que o líquido iônico possui maior absorção para a água (isto é, a água possui alta miscibilidade na mesma ou a água é solúvel no mesmo em um grau elevado).

Os líquidos iônicos são compostos orgânicos que são líquidos à temperatura ambiente (cerca de 25°C). Eles diferem da maior parte dos sais em que eles possuem pontos de fusão muito baixos, e tendem a ser líquidos no decorrer de um amplo intervalo de temperatura. Os líquidos iônicos não possuem, essencialmente, pressão de vapor e podem ser neutros, ácidos ou básicos. As propriedades do líquido iônico podem ser ajustadas ao variar o cátion e o ânion. Um cátion e um ânion de um líquido iônico da presente invenção podem, em princípio, ser qualquer cátion ou ânion, tal que o cátion e o ânion juntos formam um sal orgânico que é líquido a 100°C ou abaixo.

Muitos líquidos iônicos são formados pela reação de um anel heterocíclico contendo nitrogênio, de preferência, um anel heteroaromático, com um agente de alquilação (por exemplo, um haleto de alquila) para formar um sal de amônio quaternário e realizar a troca iônica ou outras reações apropriadas com diversos ácidos de Lewis ou suas bases conjugadas para formar o líquido iônico. Os exemplos de anéis heteroaromáticos apropriados incluem as piridinas substituídas, imidazóis, imidazol substituído, pirrol e pirróis substituídos. Estes anéis podem ser alquilados virtualmente com qualquer grupo alquila C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> linear,

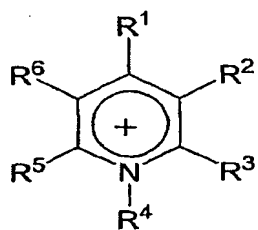
ramificado ou cíclico mas, de preferência, os grupos alquila são os grupos C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, a medida em que os grupos maiores que este podem produzir sólidos de baixa fusão ao invés de líquidos iônicos. Diversas triarilfosfinas, tioéteres e sais de amônio quaternário cíclico e não cíclico também podem ser utilizadas para este propósito. Os contra-íons que podem ser utilizados incluem o cloroaluminato, bromoaluminato, cloreto de gálio, tetrafluorborato, tetracloroborato, hexafluorofosfato, nitrato, trifluormetano sulfonato, metilsulfonato, *p*-toluenossulfonato, hexafluorantimonato, hexafluorarsenato, tetracloroaluminato, tetrabromoaluminato, perclorato, ânion hidróxido, ânion dicloreto de cobre, ânion tricloreto de ferro, ânion tricloreto de zinco, bem como diversos lantânios, potássio, lítio, níquel, cobalto, manganês, e outros ânions contendo metal.

Os líquidos iônicos também podem ser sintetizados pela metátese do sal, por uma reação de neutralização ácido-base ou pela quaternização de um composto contendo nitrogênio selecionado; ou ele pode ser obtido comercialmente a partir de diversas companhias, tais como a Merck (Darmstadt, Germany) ou a BASF (Mount Olive, NJ).

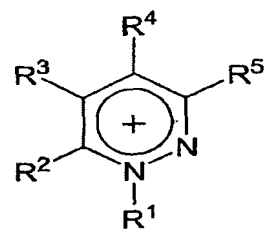
Os exemplos representativos dos líquidos iônicos úteis no presente incluem, entre aqueles que estão descritos nas fontes, tais como *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 68: 351-356 (1997); *Chem. Ind.*, 68: 249-263 (1996); *J. Phys. Condensed Matter*, 5: (supp 34B): B99-B106 (1993); *Chemical and Engineering News*, Mar. 30, 1998, 32-37; *J. Mater. Chem.*, 8:2627-2636 (1998); *Chem. Rev.*, 99: 2071-2084 (1999) e o documento WO 05/113.702 (e suas referências mencionadas no presente). Em uma realização, uma coleção, isto é, uma coleção combinatorial, de líquidos iônicos pode ser preparada, por exemplo, pela preparação de diversos derivados de alquila de um cátion de amônio quaternário e variando os ânions associados. A acidez dos líquidos iônicos pode ser ajustada ao variar

os equivalentes molares e o tipo de combinações dos ácidos de Lewis.

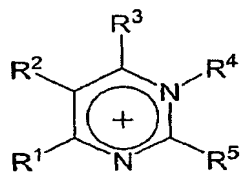
Em uma realização, os líquidos iônicos apropriados para o uso no presente incluem aqueles que possuem os cátions selecionados a partir do grupo da Fórmula seguinte:



Piridínio



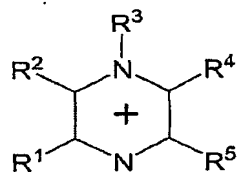
Piridazínio



Pirimidínio



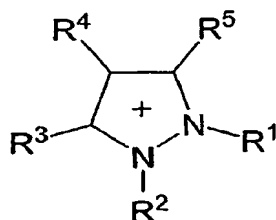
Pirazínio

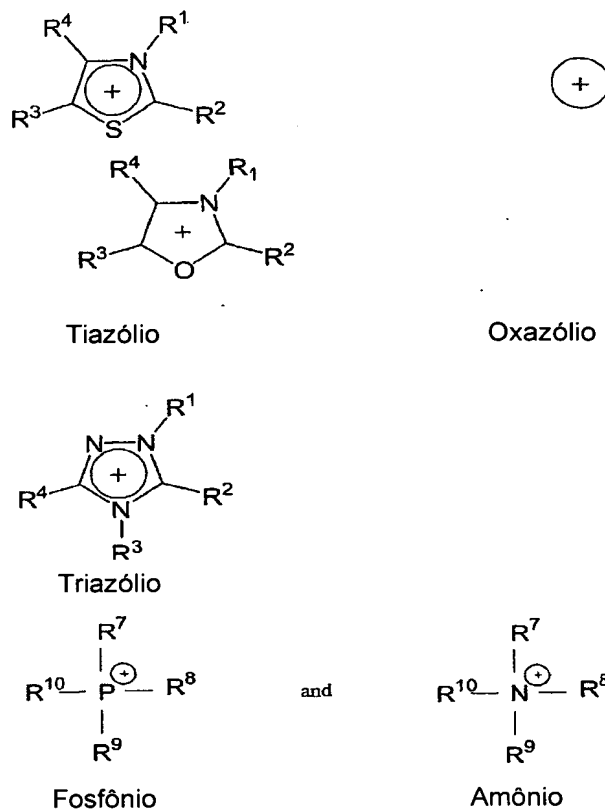


Imidazólio



Pirazólio





em que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> e R<sup>6</sup> são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em:

- (i) H,
- (ii) halogênio,
- (iii) -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ou alceno ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica C<sub>3</sub> a C<sub>25</sub> opcionalmente substituída por pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH, NH<sub>2</sub> e SH;
- (iv) -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ou alceno ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica C<sub>3</sub> a C<sub>25</sub> que compreende um ou três heteroátomos selecionado a partir do grupo que consiste em O, N, Si e S, e opcionalmente substituídos com pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH, NH<sub>2</sub> e SH;
- (v) arila não substituída C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub> ou heteroarila não substituída C<sub>3</sub> a C<sub>25</sub> que possui de um a três heteroátomos selecionados independentemente

a partir do grupo que consiste em O, N, Si e S; e

(vi) arila substituída  $C_6$  a  $C_{25}$  ou heteroarila substituída  $C_3$  a  $C_{25}$  que possui de um a três heteroátomos selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em O, N, Si e S; e em que dita arila substituída ou heteroarila substituída possui um a três substituintes selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em:

(1)  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ , ou alcano ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica  $C_3$  a  $C_{25}$ , opcionalmente substituídos por pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH,  $NH_2$  e SH;

(2) OH,

(3)  $NH_2$ , e

(4) SH;

$R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  e  $R^{10}$  são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em:

(vii)  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ , ou alcano ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica  $C_3$  a  $C_{25}$ , opcionalmente substituídos por pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH,  $NH_2$  e SH;

(viii)  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ , ou alcano ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica  $C_3$  a  $C_{25}$ , que compreende um ou três heteroátomos selecionados a partir de O, N, Si e S, e opcionalmente substituído com pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH,  $NH_2$  e SH;

(ix) arila não substituída  $C_6$  a  $C_{25}$  ou heteroarila não substituída  $C_3$  a  $C_{25}$  que possui de um a três heteroátomos selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em O, N, Si e S; e

(x) arila substituída  $C_6$  a  $C_{25}$  ou heteroarila substituída  $C_3$  a  $C_{25}$  que possui de um a três heteroátomos selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em O, N, Si e S; e em que dita arila substituída ou heteroarila substituída possui de um a três substituintes selecionados

independentemente a partir do grupo que consiste em:

(1)  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ , ou alceno ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_{25}$ , opcionalmente substituídos por pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH,  $\text{NH}_2$  e SH;

5 (2) OH,

(3)  $\text{NH}_2$ , e

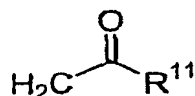
(4) SH; e

em que, opcionalmente, pelo menos dois do  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  e  $\text{R}^{10}$  podem formar juntos um grupo alcanila ou alquenila cíclico ou bicíclico.

Em outra realização, os líquidos iônicos úteis para a presente invenção compreendem os cátions fluorados, em que pelo menos um membro selecionado a partir de  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  e  $\text{R}^{10}$  compreende  $\text{F}^-$ .

Em outra realização, os líquidos iônicos úteis no presente podem 15 possuir ânions selecionados a partir do grupo que consiste em  $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ ,  $[\text{HSO}_4]^-$ ,  $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ ,  $[\text{AlCl}_4]^-$ ,  $[\text{CO}_3]^{2-}$ ,  $[\text{HCO}_3]^-$ ,  $[\text{NO}_2]^-$ ,  $[\text{NO}_3]^-$ ,  $[\text{SO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{HPO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ ,  $[\text{HSO}_3]^-$ ,  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ; e, de preferência, qualquer ânion fluorado. Os ânions fluorados úteis no presente incluem  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ , 20  $[\text{HCCIFCF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ;  $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ;  $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ; e  $\text{F}^-$ .

Em outra realização, um líquido iônico apropriado para o uso no 25 presente pode possuir um ânion de Fórmula:



em que  $\text{R}^{11}$  é selecionado a partir do grupo que consiste em:

(i)  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ , ou alceno ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica ou  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_{10}$  substituída, opcionalmente, por pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH,  $\text{NH}_2$  e SH;

(ii)  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ , ou alceno ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_{10}$  que compreende um ou três heteroátomos selecionado a partir do grupo que consiste em O, N, Si e S, e opcionalmente substituídos com pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH,  $\text{NH}_2$  e SH;

(iii) arila não substituída  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{10}$  ou heteroarila não substituída  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_{10}$  que possui um a três heteroátomos selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em O, N, Si e S; e

(iv) arila substituída  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{10}$  ou heteroarila substituída  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_{10}$  que possui um a três heteroátomos selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em O, N, Si e S; e em que dita arila substituída ou heteroarila substituída possui um a três substituintes selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em:

(1)  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ , ou alceno ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_{10}$ , opcionalmente substituídos com pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH,  $\text{NH}_2$  e SH;

(2) OH,

(3)  $\text{NH}_2$ , e

(4) SH.

Em outra realização, os líquidos iônicos apropriados para o uso no presente podem possuir cátions selecionados a partir do grupo que consiste em ínio, piridazínio, pirimidínio, pirazínio, imidazólio, pirazólio, tiazólio, oxazólio, triazólio, fosfônio e amônio conforme definido acima; e um ânion selecionado a partir do grupo que consiste em  $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ ,  $[\text{HSO}_4]^-$ ,  $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ ,  $[\text{AlCl}_4]^-$ ,  $[\text{CO}_3]^{2-}$ ,  $[\text{HCO}_3]^-$ ,  $[\text{NO}_2]^-$ ,  $[\text{NO}_3]^-$ ,  $[\text{SO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{HPO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ ,

[HSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, e qualquer ânion fluorado. Ainda, em outra realização, os líquidos iônicos apropriados para o uso no presente podem possuir um cátion selecionado a partir do grupo que consiste em piridínio, piridazínio, pirimidínio, pirazínio, imidazólio, pirazólio, tiazólio, oxazólio, triazólio, fosfônio e amônio conforme definido acima; e um ânion selecionado a partir do grupo que consiste em [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>HFCCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [HCCIFCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>OCFHCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCFHCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>CFHO CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>2</sub>ICF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [(CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> e F<sup>-</sup>.

Ainda, em outra realização, os líquidos iônicos apropriados para o uso no presente podem possuir um cátion selecionado a partir do grupo que consiste em piridínio, piridazínio, pirimidínio, pirazínio, imidazólio, pirazólio, tiazólio, oxazólio, triazólio, fosfônio e amônio conforme definido acima, em que pelo menos um membro selecionado a partir de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> e R<sup>10</sup> compreende F<sup>-</sup>; e um ânion selecionado a partir do grupo que consiste em [CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [HSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, [HCO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [NO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>, [HPO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [HSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, e qualquer ânion fluorado. Ainda, em outra realização, os líquidos iônicos apropriados para o uso no presente podem possuir um cátion selecionado a partir do grupo que consiste em piridínio, piridazínio, pirimidínio, pirazínio, imidazólio, pirazólio, tiazólio, oxazólio, triazólio, fosfônio e amônio conforme definido acima, em que pelo menos um membro selecionado a partir de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> e R<sup>10</sup> compreende F<sup>-</sup>; e um ânion selecionado a partir do grupo que consiste em [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>HFCCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [HCCIFCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>OCFHCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCFHCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>CFHO CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>2</sub>ICF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>,

$[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$  e  $\text{F}^-$ .

Ainda, em outra realização, os líquidos iônicos apropriados para o uso no presente podem possuir:

(a) o imidazólio como o cátion, e um ânion selecionado a partir do grupo que consiste em  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{HCCIFCF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$  e  $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ ;

(b) 1-butil-3-metilimidazólio como o cátion, e um ânion selecionado a partir do grupo que consiste em  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{HCCIFCF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ;

(c) 1-propil-2,3-dimetilimidazólio como o cátion, e um ânion selecionado a partir do grupo que consiste em  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{HCCIFCF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$  e  $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ,  $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ;

(d) 1-etil-3-metilimidazólio como o cátion e  $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$  e  $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$  como o ânion;

(e) 1-propil-3-metilpiridínio como o cátion e um ânion selecionado a partir do grupo que consiste em  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ,

[HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>HFCCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [HCCIFCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>,  
 [(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C]<sup>-</sup> e [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>OCFHCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>,  
 [CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCFHCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>CFHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>,  
 [CF<sub>2</sub>ICF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [(CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>,  
 5 [(CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>;

(f) 1,2-dimetil-3-propilimidazólio como cátion e um ânion selecionado a partir do grupo que consiste em [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C]<sup>-</sup> e [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>;

(g) 3-metil-1-propilpiridínio como cátion e [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> como ânion;

(h) 1-butil-3-metilpiridínio como cátion e [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> como ânion;

10 (i) 1-dodecil-3-metilimidazólio como cátion e [HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> como ânion;

(j) 1-heptil-3-metilimidazólio como cátion e [HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> como ânion;

(k) tetradecil(trihexil)fosfônio como o cátion e [CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCFHCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> ou [CF<sub>3</sub>OCFHCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> como o ânion;

(l) tributil(tetradecil)fosfônio como cátion e [CF<sub>3</sub>HFCCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> como ânion;

15 (m) 1,3-dioctilimidazólio ou 1-octil-3-metilimidazólio como o cátion e [I]<sup>-</sup> como o ânion.

Ainda, em outra realização da presente invenção, em um líquido iônico apropriado para o uso no presente, o cátion é o 1-etil-3-metilimidazólio e o ânion é o tetrafluorborato.

20 Em geral, seria esperado que a água fosse mais miscível ou solúvel em líquidos iônicos que são hidrofílicos em algum grau e os líquidos iônicos que possuem cátions possuindo pelo menos uma cadeia lateral do álcool ou aqueles que compreendem os ânions possuindo pelo menos uma acetato ou grupo sulfato, seriam, deste modo, escolhas desejáveis para o uso  
 25 em diversas realizações da presente invenção. A água também será, de preferência, miscível ou solúvel em um líquido iônico conforme utilizado no presente em um intervalo de temperatura da operação do sistema de absorção, em particular, daquele do evaporador para o gerador. As temperaturas do

evaporador podem ser tão baixas quanto 5°C. As temperaturas do gerador de efeito simples podem ser tão altas quanto cerca de 150°C, enquanto as temperaturas do gerador de duplo efeito podem ser tão altas quanto cerca de 200°C. Como consequência, durante um intervalo de temperatura de cerca de 5°C a cerca de 200°C, uma variedade de níveis diferentes do teor relativo do refrigerante e do absorvente em um ciclo de absorção é adequada, e a concentração de água ou um líquido iônico em uma composição formada a partir do mesmo pode estar no intervalo de cerca de 1% a cerca de 99% em peso do peso combinado do líquido iônico e da água no mesmo.

10           Em diversas realizações da presente invenção, um líquido iônico formado ao selecionar qualquer um dos cátions individuais descritos ou expostos no presente e ao selecionar qualquer um dos ânions individuais descritos ou expostos no presente com o qual pareia com o cátion, pode ser utilizado como um absorvente em um ciclo de aquecimento ou resfriamento por absorção. Analogamente, ainda em outras realizações, um subgrupo de líquidos iônicos formado ao selecionar (i) um subgrupo de qualquer tamanho de cátions, tomados do grupo total de cátions descritos ou expostos no presente em todas as várias combinações diferentes dos membros individuais daquele grupo total, e (ii) um subgrupo de qualquer tamanho de ânions, tomados do grupo total de ânions descritos ou expostos no presente em todas as várias combinações diferentes dos membros individuais daquele grupo total, pode ser utilizado como absorvente. Na formação de um líquido iônico ou um subgrupo dos líquidos iônicos, ao realizar as seleções conforme mencionado acima, o líquido iônico ou o subgrupo será utilizado na ausência dos membros do grupo de cátions e/ou ânions que são omitidos do seu grupo total para fazer a seleção e, caso desejado, a seleção pode, deste modo, ser realizada em termos dos membros do grupo total que são omitidos do uso ao invés dos membros do grupo que são inclusos no uso.

As misturas dos líquidos iônicos também podem ser utilizadas no presente como absorventes e, tais misturas podem ser desejáveis, por exemplo, para obter um comportamento de absorção apropriado, em particular, se a água for misturada com outros componentes, tais como os álcoois, ésteres ou éteres que podem ser utilizados em combinação com o equipamento de absorção.

Os aditivos, tais como lubrificantes, inibidores da corrosão, estabilizantes, corantes e outros materiais apropriados podem ser adicionados às composições de pares de refrigerantes úteis para a presente invenção para uma variedade de propósitos contanto que eles não possuam uma influência indesejável no grau em que a água é solúvel em um absorvente do líquido iônico. As composições de pares de refrigerantes da presente invenção podem ser preparadas por qualquer método conveniente, incluído a mistura ou a combinação de quantidades desejáveis de cada componente em um recipiente apropriado utilizando, por exemplo, tipos conhecidos de agitadores que possuem elementos de mistura giratórios.

Um modo conveniente de avaliar o desempenho em um ciclo de absorção de um refrigerante e/ou um absorvente é empregar gráficos de propriedades termodinâmicas, tais como a temperatura – pressão – concentração (*TPX*) e diagramas de entalpia – temperatura (*HT*). Estes gráficos correspondem ao diagrama de *PH* (pressão - entalpia) ou *TS* (temperatura - entropia) familiar na análise do ciclo de compressão do vapor. Entretanto, o uso destes gráficos é adaptado ao caso particular de um ciclo de absorção a medida em que a compressão do vapor utiliza um compressor, onde o processo de compressão é teoricamente uma via isentrópica única, enquanto o ciclo de absorção emprega o denominado circuito de solução gerador – absorvente e diversos processos termodinâmicos estão envolvidos.

O diagrama de *PH* ou *TS* no ciclo de compressão do vapor é construído utilizando as equações do estado (EOS) e o desempenho de ciclo e

todas as propriedades termodinâmicas podem ser calculadas. Os gráficos termodinâmicos para o ciclo de absorção são geralmente fabricados pelas equações de correlação empíricas, que são ajustadas para os dados da solubilidade experimental e da capacidade de calor para as propriedades da solução, enquanto as propriedades da fase vapor são calculadas com o refrigerante EOS. Os dados de solubilidade podem, em certos casos, serem correlacionados utilizando o modelo da solução teórica (freqüentemente denominada "atividade") (Nezu, Y., acima; Fatouh, M. and Murthy, S. S. [Renewable Energy, 1993, 3: 31-37]; Bhatt, M- S., et al., [Heat Recovery System & CHP, 1992, 12: 225-233]; Ness, H. C. V. e Abbott, M. M. [Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions with Applications to Phase Equilibria, 1982, McGraw-Hill, New York]). Entretanto, tais modelos são limitados em sua utilização a temperaturas bem abaixo da temperatura crítica do refrigerante, e as soluções modelo em temperaturas do gerador elevadas podem se tornar inválidas. O uso combinado das equações de ajuste empíricas ou, em particular, as equações parcialmente corretas com a fase gás EOS pode, deste modo, não ser sempre completamente consistente, e é desejável modelar o processo do ciclo de absorção com o EOS de ruído termodinâmico. Pelo uso de EOS, mesmo acima da temperatura crítica dos refrigerantes, as propriedades termodinâmicas podem ser corretamente calculadas.

Embora as misturas de refrigerantes modelo com EOS sejam familiares, as misturas de compostos não voláteis e os refrigerantes são tradicionalmente tratados com os modelos de correlação empírica pelos engenheiros dos condicionadores de ar e refrigeração: por exemplo, solubilidade do refrigerante – óleo lubrificante. Embora um dos problemas difíceis na utilização de EOS para tais misturas é a determinação de como estabelecer os parâmetros de EOS para os compostos não voláteis sem muita informação acerca dos parâmetros críticos e dos dados de pressão de

vapor, os modelos de EOS foram aplicados com sucesso aos dados de solubilidade de refrigerante - óleo lubrificante conforme descrito de modo mais completo em Yokozeki, A. [*Proc. Intl. Compressor Eng. Conf. at Purdue*, 1994, 1: 335-340]; Yokozeki, A. [*Intl. J. Thermophys.*, 2001, 22:1057-1071]; e Yokozeki, A. [*Applied Energy*, 2005, 80: 383-399]. Os modelos de EOS similares podem, portanto, ser utilizados no presente para calcular todas as propriedades termodinâmicas de modo consistente para a utilização como um indicador da utilidade dos refrigerantes e dos líquidos iônicos descritos no presente como novos pares de fluidos do ciclo de absorção (Tillner-Roth R and Friend DG [*J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1998, 27, 63-96]).

Para modelar uma composição refrigerante/ líquido iônico, um tipo genérico Redlich-Kwong (RK) de equação cúbica do estado (EOS) pode ser empregado conforme segue:

$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a(T)}{\tilde{V}(\tilde{V} + b)}$$

(1)

$$a(T) = 0.427480 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T)$$

(2)

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

(3)

A parte dependente de temperatura do parâmetro  $a$  no EOS para os compostos puros é modelado pela seguinte forma empírica (Yokozeki, A. [*Intl. J. Thermophys.*, 2001, 22: 1057-1071]; Yokozeki, A. [*Applied Energy*, 2005, 80: 383-399]; Shiflett, M. B. and Yokozeki, A. [*Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44: 4453-4464]):

$$\alpha(T) = \sum_{k=0}^{\leq 3} \beta_k \left( \frac{T_c}{T} - \frac{T}{T_c} \right)^k$$

(4)

Os coeficientes  $\beta_k$  são determinados de modo a reproduzir a pressão de vapor de cada composto puro.

Para os absorventes, entretanto, os dados da pressão de vapor, geralmente, não está disponíveis ou as pressões de vapor são praticamente zero nas temperaturas de aplicação e, além disso, não existem dados para os parâmetros críticos ( $T_c$  e  $P_c$ ). Os parâmetros críticos dos absorventes podem, entretanto, ser estimados em diversas maneiras (Reid RC, et al, *The Properties of Gases & Liquids*, 4ª edição. [McGraw-Hill, New York 1987]). Conforme discutido por Yokozeki (*Int. J. Thermophys.*, 2001, 22, 1057-1071), estimar os parâmetros críticos para os compostos de ponto de ebulição elevado são suficientes para correlacionar os dados de solubilidade (PTx). A parte dependente de temperatura do parâmetro  $a$  para os absorventes é significativa, entretanto, quando os dados PTx das misturas refrigerantes – absorventes são correlacionados, embora a pressão de vapor dos absorventes seja essencialmente zero nas temperaturas de interesse. No presente,  $\alpha(T)$  para um absorvente é modelado por apenas dois termos na equação 4, conforme aplicado para o caso das misturas de refrigerante – óleo lubrificante (Yokozeki A, 2001, acima).

$$a(T) = 0.427480 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T)$$

(2)

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

(3)

O coeficiente  $\beta_1$  na equação 6 será tratado como um parâmetro de ajuste regulável.

Então, os parâmetros a e b para as misturas de N-componentes são modelados em termos de parâmetros de interação binária (Yokozeeki A [Applied Energy, 2005, 80, 383-399]; e Shiflett MB and Yokozeeki A, acima), que pode ser considerado como uma fórmula de mistura van der Waals - Berthelot

5 modificado.

$$a(T) = \sum_{i,j=1}^N \sqrt{a_i a_j} (1 - f(T) k_{ij}) x_i x_j, \quad a_i = 0.427480 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \alpha_i(T)$$

(7)

$$f(T) = 1 + \tau_{ij} / T, \quad \text{onde } \tau_{ij} = \tau_{ji}, \text{ e } \tau_{ii} = 0$$

(8)

$$b = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (b_i + b_j) (1 - m_{ij}) x_i x_j, \quad b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}, \quad \text{onde } m_{ij} = m_{ji}, m_{ii} = 0$$

$T_{ci}$ : temperatura crítica das espécies i-th.

$P_{ci}$ : pressão crítica das espécies i-th.

$x_i$ : fração molar das espécies i-th.

No presente modelo, há quatro parâmetros de interação binária:

10  $l_{ij}$ ,  $l_{ji}$ ,  $m_{ij}$  e  $\tau_{ij}$  para cada par binário. Deve ser mencionado que quando  $l_{ij} = l_{ji}$  na equação 5 e  $\tau_{ij} = 0$  na equação 8, a equação 7 se torna a regra da mistura quadrática regular para o parâmetro a. O presente modelo EOS foi aplicado com sucesso para as misturas que são altamente não simétricas com relação à polaridade e tamanho, tal como diversas misturas de refrigerante/ óleo

15 lubrificante (Yokozeeki A, 2001, acima) e as misturas de amônia/ butano (Yokozeeki A [Proc. Int. Congress of Refrigeration, Washington, D. C. 2003]); e EcoLibrium™ (2004, 3, 20-24).

Para os cálculos da fase de equilíbrio (solubilidade), o coeficiente de fugacidade  $\phi_i$  para cada composto é necessário e derivado para a presente

20 regra da mistura:

$$\ln \phi_i = -\ln \frac{PV}{RT} \left( 1 - \frac{b}{V} \right) + \frac{b_i}{V-b} - \frac{ab_i}{bRT(V+b)} + \frac{a}{bRT} \left( \frac{a_i}{a} - \frac{b_i}{b} + 1 \right) \ln \frac{V}{V+b},$$

(10)

em que  $b'_i$  e  $a'_i$  são dados por:

$$b'_i = \sum_{j=1}^N (b_i + b_j)(1 - m_{ij})x_j - b \quad (11)$$

$$a'_i = 2 \sum_{j=1}^N \sqrt{a_i a_j} x_j \left\{ 1 - k_{ij} \frac{x_i x_j (l_{ji} - l_{ij})(1 + \tau_{ij}/T)}{(l_{ji} x_i + l_{ij} x_j)^2} \right\} - a \quad (12)$$

Uma função derivada termodinamicamente relevante para o presente estudo é uma entalpia (H) que é dada, de forma geral, por:

$$H = \int \sum_{i=1}^N C_{pi}^0 x_i dT + \left( \frac{a}{b} - \frac{T}{b} \frac{da}{dT} \right) \ln \frac{V}{V+b} + RT \left( \frac{PV}{RT} - 1 \right) - \frac{RT^2}{V-b} \frac{db}{dT} + \frac{a}{b} \frac{db}{dT} \left[ \frac{1}{V+b} - \frac{1}{b} \ln \left( 1 + \frac{b}{V} \right) \right] + C, \quad (13)$$

onde C é uma constante arbitrária, que pode ser qualquer valor de escolha, mas deve ser a mesma constante para qualquer um dos componentes da mistura dentro do sistema em questão. A capacidade de aquecimento do gás ideal para cada composto  $C_{pi}^0$  na equação 13 é modelada com uma forma polinomial:

$$C_p^0 = C_0 + C_1 T + C_2 T^2 + C_3 T^3. \quad (14)$$

Os desempenhos do ciclo teórico para o ciclo de aquecimento ou resfriamento por absorção conforme mostrados na Figura 1 são modelados conforme segue. O balanço da energia total fornece:

$$Q_g + Q_e + W_p = Q_c + Q_a \quad (15)$$

A partir do balanço do material no absorvedor ou no gerador:

$$m_s x_a = (m_s - m_r) x_g; \quad (16)$$

Isto fornece uma razão de massa – fluxo – taxa, f, conforme definido por:

$$f \equiv \frac{m_s}{m_r} = \frac{x_g}{x_g - x_a}, \quad (17)$$

Em que x é uma fração da massa de um absorvente na solução,

os subscritos a e g representam o absorvedor e o gerador, e  $m_r$  e  $m_s$  são a taxas de fluxo da massa do refrigerante gasoso e a solução de saída do absorvente (ou taxa de bombeamento da solução), respectivamente.

Quando uma transferência de calor eficiente da unidade na unidade trocadora de calor é assumida, a equação do balanço de energia se torna:

$$Q_h \equiv (H_2 - H_3)(m_s - m_r) = (H_1 - H_4)m_s - W_p, \quad (18)$$

onde H é uma entalpia e os números subscritos (1, 2, 3 e 4) correspondem aos locais mostrados na Figura 1. A partir da equação 18, a entalpia de entrada do gerador,  $H_1$ , pode ser obtida:

$$H_1 = H_4 + (H_2 - H_3)(1 - 1/f) + W_p / m_r. \quad (19)$$

A partir do balanço da energia ao redor do gerador, a entrada de calor do gerador,  $Q_g$ , é dada por,

$$Q_g = H_5 m_r + H_2 (m_s - m_r) - H_1 m_s. \quad (20)$$

Ao eliminar  $H_1$  desta equação com a equação 19, a equação 20 pode ser escrita como:

$$Q_g / m_r = H_5 - H_4 f + H_3 (f - 1) - W_p / m_r. \quad (21)$$

De modo similar, a rejeição do calor no absorvedor,  $Q_a$  é dado por

$$Q_a / m_r = H_3 (f - 1) + H_7 - H_4 f. \quad (22)$$

O condensador e o evaporador que aquecem por fluxo de massa unitária, respectivamente, são:

$$Q_c / m_r = H_5 - H_6 \quad (23)$$

$$Q_e / m_r = H_7 - H_6. \quad (24)$$

Então, o desempenho do sistema é definido pela razão do calor,  $\eta$  (saída de força dividido pela entrada de força):

$$\eta = \frac{Q_e}{Q_g + W_p}.$$

Entretanto, a força de bombeamento da solução,  $W_p$ , é geralmente muito menor do que  $Q_g$  e é comum utilizar um COP (coeficiente de

desempenho) definido como:

$$COP = \frac{Q_e}{Q_g} \quad (25)$$

Isto pode ser expresso em termos de H e f:

$$COP = \frac{H_7 - H_6}{H_5 + H_3(f - 1) - H_4f} \quad (26)$$

As entalpias em todos os locais e a solubilidade no absorvedor e as unidades do gerador são calculadas de um modo consistente termodinamicamente pelo uso do modelo EOS discutido acima.

As constantes EOS do componente puro para os refrigerantes foram consideradas por Yokozeki A (2001, acima), Yokozeki A (*Proc. Int. Congress of Refrigeration*, Washington, D.C. 2003), e EcoLibrium™ (2004, 3, 20-24), e são listados no Exemplo 1, Tabela 1. Assim como para os absorventes neste estudo, os parâmetros críticos foram estimados a partir dos métodos de contribuição do grupo (Reid RC et al., acima), e também são mostrados no Exemplo 1, Tabela 1. A precisão nos parâmetros críticos para estes materiais de ponto de ebulição elevado é menos importante para os dados de solubilidade correlacionadas (Yokozeki A, 2001, acima). Entretanto, conforme mencionado acima, o parâmetro  $\beta_1$  na equação 6 pode ser importante e será tratado como um parâmetro regulável na análise dos dados de solubilidade binário.

De modo a calcular as propriedades com EOS, a capacidade de calor do gás ideal para cada composto puro é necessária como uma função da temperatura: vide a equação 14. Os coeficientes para a equação 14 estão listados no Exemplo 1, Tabela 2, onde aqueles para os absorventes estimados a partir dos métodos de contribuição do grupo (Reid RC et al., acima).

Depois, os dados da solubilidade (VLE: equilíbrio vapor – líquido) do fluorcarboneto/ misturas binárias de líquido iônico são analisadas de modo a determinar os parâmetros do EOS para as misturas. Os quatro parâmetros de

interação binária,  $l_{ij}$ ,  $l_{ji}$ ,  $m_{ij}$  e  $\tau_{ij}$  e o parâmetro do absorvente  $\beta_1$  para cada par binário foi determinado pela análise dos mínimos quadrados não lineares com uma função do objeto das diferenças de pressão relativas. Os resultados para as misturas binárias selecionadas são mostrados no Exemplo 1, Tabela 3.

5 A avaliação do desempenho teórico de um ciclo de aquecimento ou resfriamento por absorção está baseada em um ciclo ideal simples mostrado na Figura 1 e o presente modelo teórico. No presente, a força de bombeamento  $W_p$  é desprezada, uma vez que ela é geralmente insignificante com relação às outras forças térmicas. Em adição, são feitas diversas  
10 suposições:

(1) Não há queda de pressão nas linhas de conexão.

(2) O processo de expansão do refrigerante a partir do condensador para o evaporador é isoentálpico, como é geralmente feito nos cálculos do ciclo de compressão do vapor. A condição no ponto 7 na Figura 1  
15 (saída do evaporador) é um ponto de orvalho do refrigerante puro com  $T = T_{eva}$ .

(3) A condição no Ponto 6 é um ponto da bolha de refrigerante, e não há líquido sub-resfriado. A condição no ponto 5 (entrada do condensador) é um estado de superaquecimento de um refrigerante puro com  $P = P_{con}$  e  $T = T_g$ .

(4) As pressões no condensador e no gerador ( $P_{con}$  e  $P_g$ ) são as  
20 mesmas, e as pressões do evaporador e do absorvedor ( $P_{eva}$  e  $P_a$ ) são similarmente iguais.

(5) A condição no Ponto 3 (entrada da solução no absorvedor) é um ponto da bolha da solução especificado com a pressão do absorvedor ( $P_a$ ) e uma concentração da solução do gerador ( $x_g$ ).

25 (6) As temperaturas no gerador ( $T_g$ ), absorvedor ( $T_a$ ), condensador ( $T_{con}$ ), e evaporador ( $T_{eva}$ ) são especificados como uma dada condição do ciclo.

(7) A taxa de fluxo do gás refrigerante ( $m_r$ ) é estabelecida como

sendo  $1 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ , sem perda de generalidade, e o vapor absorvente é desprezado.

A primeira etapa dos cálculos do ciclo é para obter o  $P_{\text{eva}}$  e o  $P_{\text{con}}$  como pressões de vapor saturadas de um refrigerante puro em uma dada temperatura: rotina do Ponto de Bolha P (Ness, HCV et al., acima). Então, utilizando uma rotina Flash de  $T_p$  usual (temperatura – pressão) (Ness, HCV et al., acima), as composições absorventes,  $x_g$  e  $x_a$  no gerador e as unidades absorvedoras são calculadas. Isto fornece  $f$  (razão da taxa de fluxo) na equação 17. As propriedades termodinâmicas no Ponto 3 são determinadas a partir da suposição (5): rotina do Ponto de Bolha T (Ness, HCV et al., acima). A entalpia no ponto 1 é obtida a partir da equação 19. As entalpias em todos os pontos são facilmente calculadas com o  $T$ ,  $P$  e as composições conhecidas. Assim, as quantidades necessárias para a avaliação do desempenho podem ser obtidas utilizando as equações listadas. Os desempenhos dos ciclos para o presente sistema binário são resumidos no Exemplo 1, Tabela 4 com as quantidades termodinâmicas selecionadas, onde as temperaturas especificadas para a condição do ciclo são:  $T_g / T_{\text{con}} / T_a / T_{\text{eva}} = 100 / 40 / 30 / 10^\circ\text{C}$  e  $m_r = 1 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Os pares de refrigerante- absorventes bem conhecidos,  $\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O} / \text{LiBr}$  também foram calculados e são mostrados no Exemplo 1, Tabela 4 para comparação. No caso do  $\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$ , o  $\text{H}_2\text{O}$  absorvente possui uma pressão de vapor não desprezível na saída do gerador e nas aplicações práticas uma unidade retificadora (destilação) é requerida de modo a separar o refrigerante da água absorvente. O efeito da pressão de vapor e do requerimento da força extra devido à retificadora foi ignorado; assim, o COP calculado é super-estimado para a presente comparação de desempenho. Para o  $\text{H}_2\text{O} / \text{LiBr}$ , o modelo EOS não era desenvolvido. Ao invés, os diagramas empíricos de correlação para as propriedades termodinâmicas foram

empregados (diagrama de temperatura – pressão – concentração e diagrama de entalpia – temperatura em Stoecker and Jones, *Refrigeration and Air Conditioning* [McGraw-Hill, New York, 1982, 328-350]).

Os cálculos do ciclo para um ciclo de refrigeração e absorção  
5 podem ser prontamente feitos utilizando o EOS conforme descrito no presente, mas a análise dos resultados requer uma abordagem diferente daquela utilizada no caso de um ciclo de compressão de vapor regular. No último caso, um gás refrigerante de alta pressão/ temperatura é produzido por um compressor de vapor, onde o processo termodinâmico é teoricamente uma  
10 etapa isentrópica simples: entrada e saída de entalpias do compressor são suficientes para descrever o trabalho do compressor. Entretanto, no ciclo de absorção, o processo de geração do gás correspondente de alta pressão/ temperatura é mais complicado e é necessário saber as entalpias em diversos locais diferentes bem como as diferenças de solubilidade do refrigerante –  
15 absorvente nas unidades do absorvedor e do gerador (relacionados ao valor  $f$ ), conforme visto nas equações 17, 21 e 22.

O desempenho do condensador e do evaporador é o mesmo para ambos os ciclos nas dadas temperaturas e podem ser compreendidas com base no calor latente da vaporização (ou condensação). Em geral, o efeito da  
20 refrigeração é o calor latente no evaporador, que aumenta com um aumento na diferença da temperatura entre  $T_c$  e  $T_{eva}$ . Assim, em um dado  $T_{eva}$ , o calor latente é maior para um refrigerante com um  $T_c$  maior. Em adição, o calor latente molar (J/ mol) é, em geral, não muito diferente entre os refrigerantes em seu ponto de ebulição (ou longe do  $T_c$ ), enquanto o calor latente específico  
25 (J/Kg) pode ser significativamente diferente devido à grande diferença nas massas molares. Estes fatores podem explicar as grandes diferenças na força de refrigeração calculada  $Q_e$ .

Um absorvente conforme utilizado no ciclo de aquecimento ou

resfriamento por absorção é desejavelmente um composto que possui elevada solubilidade para um refrigerante (por exemplo, água) e também um ponto de ebulição muito alto com relação ao refrigerante. O Exemplo 1, Tabela 4 exemplifica o sistema de água + [emin][BF<sub>4</sub>], que possui valores de COP/f de  
 5 0,525/ 18,2.

A presente invenção também apresenta dispositivos que utilizam os ciclos de absorção da presente invenção. Os dispositivos da presente invenção incluem, mas não estão limitados a, refrigeradores, ar condicionado de carro, ar condicionado residencial, ar condicionado comercial, ar  
 10 condicionado de transporte, máquinas de gelo comercial, máquina de gelo de transporte e sistemas de resfriamento industriais.

Os refrigerantes e líquidos iônicos e os métodos para a utilização dos mesmos, apropriados para a utilização na presente invenção são descritos no pedido de patente US 11/346.028 e no pedido de patente US 11/435.352,  
 15 cada um dos quais é incorporado em sua totalidade como uma parte do mesmo para todos os propósitos.

Os seguintes exemplos são apresentados para ilustrar as vantagens da presente invenção e auxiliar um técnico no assunto na fabricação e na utilização do mesmo. Estes exemplos não pretendem de modo algum  
 20 limitar o escopo da presente invenção.

#### **MÉTODOS GERAIS E MATERIAIS**

O 1-etil-3-metilimidazólio tetrafluorborato ([emim][BF<sub>4</sub>], C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>B, com um peso molecular de 197,98 g mol<sup>-1</sup>, Lot and Filling Code, 1167450 50705116), foi obtido pela Fluka Chemika (pode ser obtido pela  
 25 Sigma- Aldrich, St. Louis, Missouri) com uma pureza maior a 97%.

A seguinte nomenclatura e abreviações são utilizadas:

a<sub>i</sub> = parâmetro RK EOS genérico nas espécies i-th (m<sup>6</sup>.MPa.mol<sup>-2</sup>)

b<sub>i</sub> = parâmetro RK EOS genérico nas espécies i-th (m<sup>3</sup>. mol<sup>-1</sup>)

$C_i$  = coeficientes da capacidade de calor do gás ideal

$C_{pi}^0$  = capacidade de calor do gás ideal das espécies i-th ( $J. mol^{-1}.K^{-1}$ )

COP = coeficiente de desempenho

$f$  = razão da taxa de fluxo de massa

5  $f(T)$  = termo dependente de temperatura do parâmetro de interação binária,  $1 = \tau_{ij}/T$

$H_i$  = entalpia no ponto i ( $J.Kg^{-1}$ )

$K_{ij}, K_{ji}, l_{ij}, l_{ji}$  = parâmetros de interação binária

$m_{ij}$  = parâmetro de interação binária

10  $m_s$  = taxa de fluxo de massa da solução ( $Kg.s^{-1}$ )

$m_r$  = taxa de fluxo de massa do refrigerante ( $Kg.s^{-1}$ )

$P$  = pressão (MPa)

$P_{ci}$  = pressão crítica das espécies i-th (MPa)

$Q_i$  = calor (KW)

15  $R$  = constante dos gases ( $8,31434 m^3.Pa.mol^{-1}.K^{-1}$ )

$T_{ci}$  = temperatura crítica das espécies i-th (K)

$T$  = temperatura (K)

$V_i$  = volume das espécies i-th ( $m^3$ )

$V$  = volume molar ( $m^3.mol^{-1}$ )

20  $W$  = trabalho (kW)

$x_i$  = fração molar das espécies i-th

$\alpha$  = EOS parâmetro dependente de temperatura

$\beta_k$  = coeficiente do parâmetro dependente de temperatura

$\rho_g$  = densidade do gás ( $kg.m^{-3}$ )

25  $\varphi$  = coeficiente de fugacidade (MPa)

$\eta$  = razão do calor, saída da força dividido pela força de entrada

$\tau_{ij}$  = parâmetro de interação binária (K) para o termo dependente

de temperatura,  $f(T)$

**UNIDADES**

Pa = Pascal

MPa = Mega Pascal

mol = mole

5 m = metro

cm = centímetro

kW = kilowatt

K = Kelvin

N = Newton

10 J = Joule

kJ = kilojoule

kg = quilograma

mg = miligrama

 $\mu\text{g}$  = micrograma

15 T = temperatura

P = pressão

mbar = milibar

min = minuto

 $^{\circ}\text{C}$  = graus Celsius

20 s = segundo

**EXEMPLOS****EXEMPLO 1****PROCESSO DE RESFRIAMENTO POR ABSORÇÃO****TABELA 1****CONSTANTES DOS REFRIGERANTES PUROS E ABSORVENTES**

Composto	Massa Molar	$T_c$ (K)	$P_c$ (kPa)	$\beta_0$	$B_1$	$B_2$	$B_3$
NH <sub>3</sub>	17,03	405,40	11333	1,0018	0,46017	-0,06158	0,00168
H <sub>2</sub> O	18,02	647,10	22064	1,0024	0,54254	-0,08667	0,00525

Composto	Massa Molar	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (kPa)	β <sub>0</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>
[emim][BF <sub>4</sub> ]	198,0	860,97	3553	1,0	1,05910	-	-

**TABELA 2****COEFICIENTES PARA A CAPACIDADE DE CALOR DO GÁS IDEAL [J.MOL<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>] NA****EQUAÇÃO 14**

Composto	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
NH <sub>3</sub>	27,31	0,02383	1,707 x 10 <sup>-5</sup>	-1,185 x 10 <sup>-8</sup>
H <sub>2</sub> O	32,24	1,924 x 10 <sup>-3</sup>	1,055 x 10 <sup>-5</sup>	-3,596 x 10 <sup>-9</sup>
[emim][BF <sub>4</sub> ]	-20,91	94,28 x 10 <sup>-2</sup>	-6,410 x 10 <sup>-4</sup>	0,1591 x 10 <sup>-6</sup>

**TABELA 3**

5

**PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA DOS PARES DE REFRIGERANTE –  
ABSORVENTES DETERMINADOS A PARTIR DOS DADOS EXPERIMENTAIS PTX****CONFORME MOSTRADO NO EXEMPLO 2**

Sistemas Binários (1) / (2)	l <sub>12</sub>	l <sub>21</sub>	m <sub>12,21</sub>	ζ <sub>12,21</sub>	β <sub>1</sub> (absorvente)
[emim][BF <sub>4</sub> ]	-0,0880	-0,0880	0,0313	0	1,05910
NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	-0,316	-0,316	-0,0130	0	0,54254

**TABELA 4****COMPARAÇÕES DOS DESEMPENHOS DO CICLO TEÓRICO<sup>(A)</sup>**

Sistemas Binários (1) / (2)	P <sub>cons</sub> , P <sub>g</sub> kPa	P <sub>eva</sub> , Pa kPa	f	x <sub>g</sub> % da massa	x <sub>a</sub> % da massa	Q <sub>e</sub>	COP
H <sub>2</sub> O / [emim][BF <sub>4</sub> ]	7,55	1,23	18,2	98,56	93,14	2354	0,525
NH <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O	1548	615	2,54	59,5	36,1	11112	0,646
H <sub>2</sub> O / LiBr	7,38	1,23	4,08	66,3	50,0	2502	0,833

10

(a) Condições do ciclo: T<sub>g</sub>/ T<sub>con</sub>/ T<sub>a</sub>/ T<sub>eva</sub> = 100 / 40 / 30 / 10°C e m<sub>r</sub>  
= 1 kg.s<sup>-1</sup>.

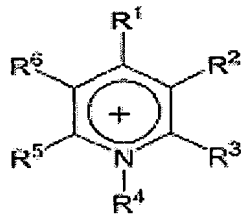
**EXEMPLO 2****SOLUBILIDADE DA ÁGUA EM 1-ETIL-3-METILIMIDAZÓLIO TETRAFLUORBORATO****([EMIN][BF<sub>4</sub>])**

Os dados de solubilidade para [emin][BF<sub>4</sub>] em água foram  
5 modelos utilizando as equações do estado conforme descrito acima sobre um  
intervalo de temperatura de 40 a 130°C e um intervalo de composição de 0 a  
100% em mol em [emin][BF<sub>4</sub>] (vide Figura 2). Os pontos dos dados observados  
a 100 e 130°C são de M. Seiler, et al., (AIChE J. (2004) vol. 50, 2429).

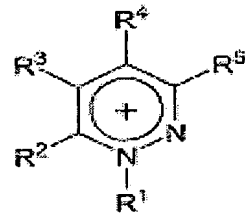
**REIVINDICAÇÕES**

1. COMPOSIÇÃO, caracterizada pelo fato de que compreende água e pelo menos um líquido iônico que absorve água.

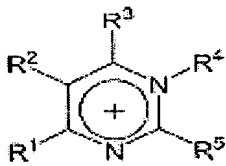
2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que um líquido iônico compreende um cátion selecionado a partir do grupo que consiste dos seguintes onze cátions:



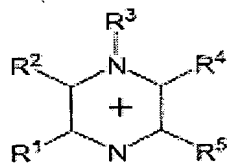
Piridínio



Piridazínio



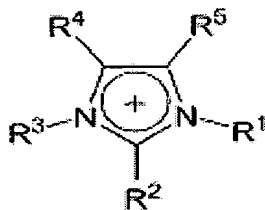
Pirimidínio



Pirimidínio



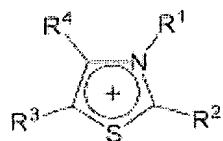
Pirazínio



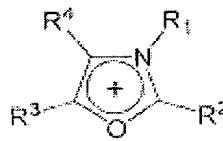
Imidazólio



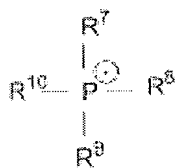
Pirazólio



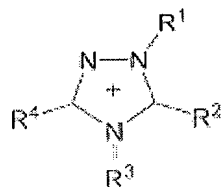
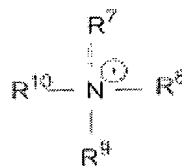
Tiazólio



Oxazólio



e



Triazólio

Fosfônio

Amônio

em que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  e  $R^6$  são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em:

(i) H,

(ii) halogênio,

5 (iii)  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  ou alcano ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica  $C_3$  a  $C_{25}$  opcionalmente substituído por pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH,  $NH_2$  e SH;

10 (iv)  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  ou alcano ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica  $C_3$  a  $C_{25}$  que compreende um ou três heteroátomos selecionado a partir do grupo que consiste em O, N, Si e S e opcionalmente substituídos com pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH,  $NH_2$  e SH;

(v) arila não substituída C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub> ou heteroarila não substituída C<sub>3</sub> a C<sub>25</sub> que possui de um a três heteroátomos selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em O, N, Si e S; e

(vi) arila substituída C<sub>6</sub> a C<sub>25</sub> ou heteroarila substituída C<sub>3</sub> a C<sub>25</sub> que possui de um a três heteroátomos selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em O, N, Si e S, e em que dita arila substituída ou heteroarila substituída possui um a três substituintes selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em:

(1) -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ou alcano ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica C<sub>3</sub> a C<sub>25</sub> opcionalmente substituídos por pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH, NH<sub>2</sub> e SH;

(2) OH,

(3) NH<sub>2</sub>, e

(4) SH;

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> e R<sup>10</sup> são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em:

(vii) -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ou alcano ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica C<sub>3</sub> a C<sub>25</sub>, opcionalmente substituídos por pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH, NH<sub>2</sub> e SH;

(viii) -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ou alcano ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica C<sub>3</sub> a C<sub>25</sub>, que compreende um ou três heteroátomos selecionados a partir do grupo que consiste em O, N, Si e S, e opcionalmente substituído por pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH, NH<sub>2</sub> e SH;

(ix) arila não substituída C<sub>6</sub> a C<sub>25</sub> ou heteroarila não substituída C<sub>3</sub> a C<sub>25</sub> que possui de um a três heteroátomos selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em O, N, Si e S; e

(x) arila substituída C<sub>6</sub> a C<sub>25</sub> ou heteroarila substituída C<sub>3</sub> a C<sub>25</sub>

que possui de um a três heteroátomos selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em O, N, Si e S, e em que dita arila substituída ou heteroarila substituída possui de um a três substituintes selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em:

5 (1)  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ , ou alcano ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_{25}$ , opcionalmente substituídos por pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH,  $\text{NH}_2$  e SH;

(2) OH,

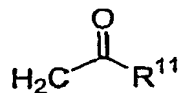
(3)  $\text{NH}_2$ , e

10 (4) SH; e

em que, opcionalmente, pelo menos dois do  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  e  $\text{R}^{10}$  podem formar juntos um grupo alcanila ou alquenila cíclico ou bicíclico.

15 3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que pelo menos um dos  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  e  $\text{R}^{10}$  compreende  $\text{F}^-$ .

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o líquido iônico compreende um ânion que possui a fórmula:



20 em que  $\text{R}^{11}$  é selecionado a partir do grupo que consiste em:

(i)  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ , ou alcano ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_{10}$  opcionalmente substituído por pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH,  $\text{NH}_2$  e SH;

25 (ii)  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ , ou alcano ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_{10}$  que compreende de um ou três heteroátomos selecionado a

partir do grupo que consiste em O, N, Si e S, e opcionalmente substituídos com pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH, NH<sub>2</sub> e SH;

(iii) arila não substituída C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub> ou heteroarila não substituída C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub> que possui de um a três heteroátomos selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em O, N, Si e S; e

(iv) arila substituída C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub> ou heteroarila substituída C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub> que possui de um a três heteroátomos selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em O, N, Si e S, e em que dita arila substituída ou heteroarila substituída possui de um a três substituintes selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em:

(1) -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, ou alcano ou alceno de cadeia linear, ramificada ou cíclica C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>, opcionalmente substituídos por pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em Cl, Br, F, I, OH, NH<sub>2</sub> e SH;

15 (2) OH,

(3) NH<sub>2</sub>, e

(4) SH.

5. EQUIPAMENTO PARA AJUSTE DE TEMPERATURA, caracterizado pelo fato de que compreende (a) um absorvedor que forma uma mistura de um refrigerante e um absorvente; (b) um gerador que recebe a mistura a partir de um absorvedor e aquece a mistura para separar o refrigerante, na forma de vapor, a partir do absorvente e aumenta a pressão do vapor refrigerante; (c) um condensador que recebe o vapor a partir do gerador e condensa o vapor sob pressão em um líquido; (d) um dispositivo de redução da pressão através do qual o líquido refrigerante que deixa o condensador passa para reduzir a pressão do líquido para formar uma mistura do líquido e do refrigerante de vapor; (e) um evaporador que recebe a mistura do líquido e do vapor refrigerante que passa através do dispositivo de redução da pressão

20

25

para evaporar o líquido remanescente para formar o vapor refrigerante; e (f) um canal que passa o vapor refrigerante deixando o evaporador de volta para o absorvedor, em que o absorvente compreende um líquido iônico e o refrigerante compreende a água.

5           6.    EQUIPAMENTO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que (i) o condensador está localizado na proximidade de um objeto, meio ou espaço a ser aquecido, ou (ii) o evaporador está localizado na proximidade de um objeto, meio ou espaço a ser resfriado.

10           7.    EQUIPAMENTO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que um líquido iônico compreende um cátion conforme descrito na reivindicação 2 e/ou um ânion conforme descrito na reivindicação 4.

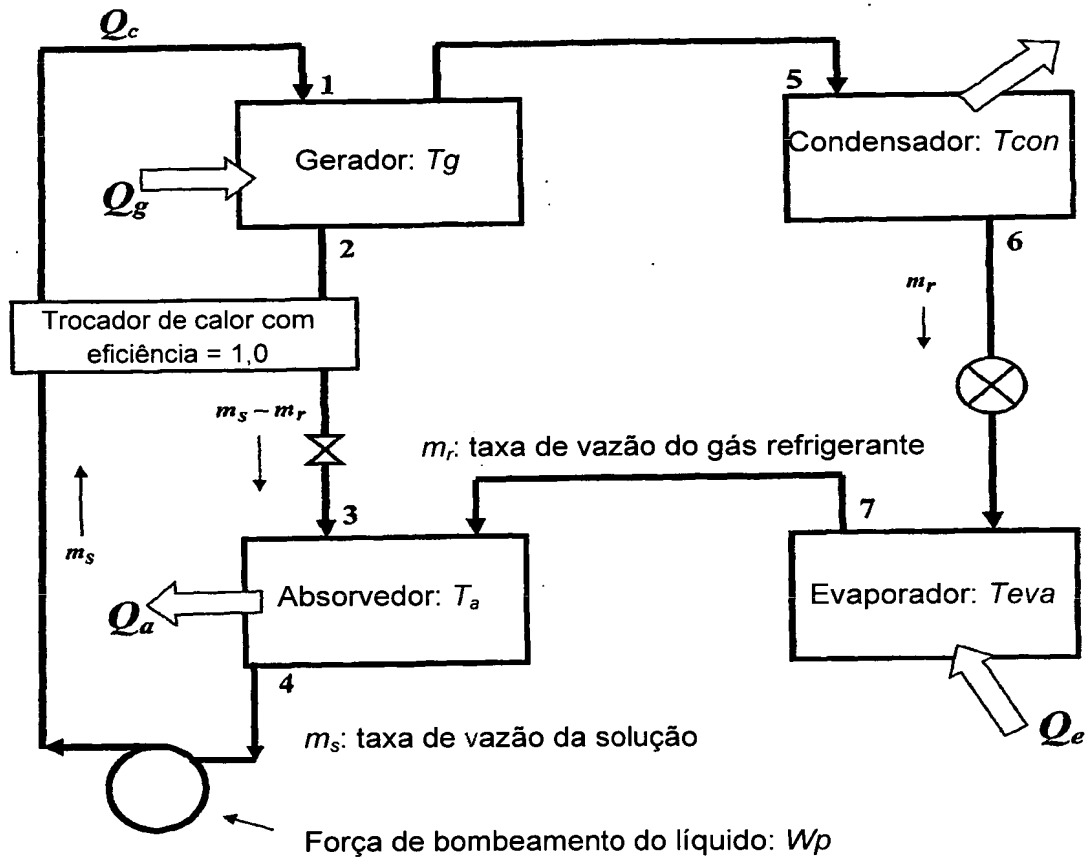
15           8.    PROCESSO PARA AJUSTE DE TEMPERATURA de um objeto, meio ou espaço, caracterizado pelo fato de que compreende (a) absorver o vapor refrigerante com um absorvente para formar uma mistura; (b) aquecer a  
20           mistura para separar o refrigerante, na forma de vapor, a partir do absorvente e aumentar a pressão do vapor refrigerante; (c) condensar o vapor refrigerante sob pressão em um líquido; (d) reduzir a pressão do refrigerante líquido e evaporar o refrigerante para formar o vapor refrigerante; e (e) repetir a etapa (a) para re-absorver, com o absorvente, o vapor refrigerante, em que o absorvente  
25           compreende um líquido iônico e o refrigerante que compreende a água.

          9.    PROCESSO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que (i) o vapor refrigerante é condensado em um líquido na proximidade de um objeto, meio ou espaço a ser aquecido, ou (ii) o líquido refrigerante é evaporado para formar o vapor refrigerante na  
30           proximidade de um objeto, meio ou espaço a ser resfriado.

          10.   PROCESSO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o líquido iônico com um cátion conforme descrito na reivindicação 2 e/ou um ânion conforme descrito na reivindicação 4.

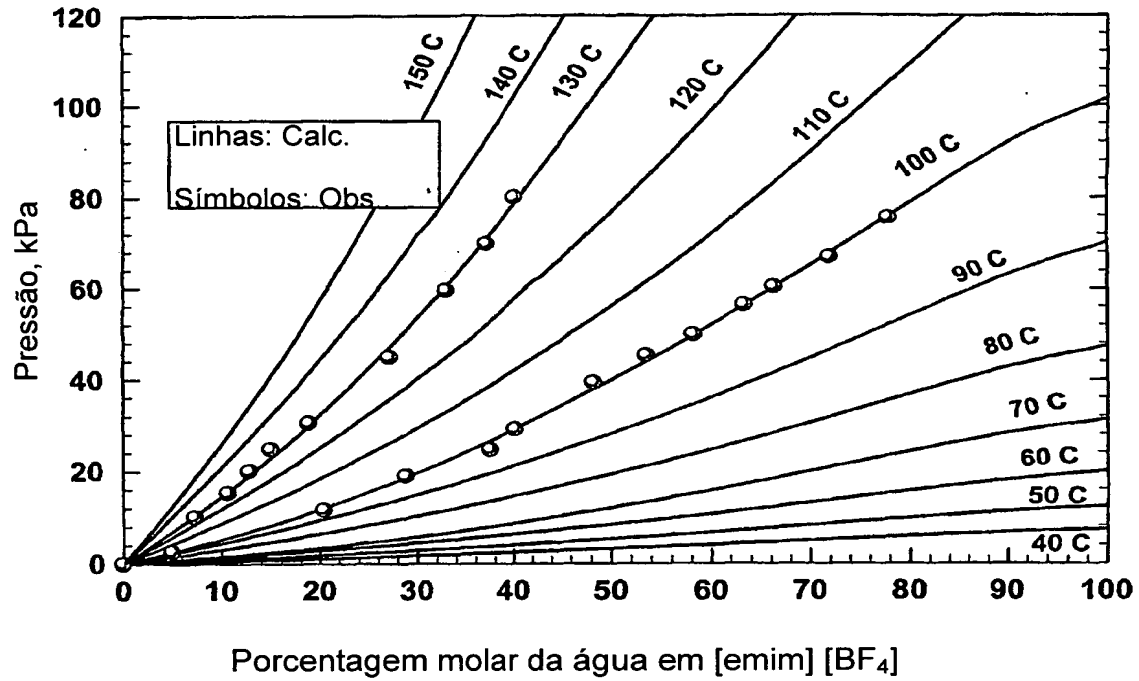
Um diagrama esquemático de um ciclo simples de absorção e refrigeração de absorção simples

Taxa de vazão do gás refrigerante



**Fig. 1**

Diagrama de solubilidade do tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio em água de 40 a 130°C



**Fig. 2**

**RESUMO****“COMPOSIÇÃO, EQUIPAMENTO PARA O AJUSTE DA TEMPERATURA E  
PROCESSO PARA AJUSTE DE TEMPERATURA”**

A presente invenção se refere a uma composição que compreende  
5 a água e pelo menos um líquido iônico, bem como a dispositivos capazes de  
executar o ciclo de absorção utilizando tais composições como o par de  
refrigerante. A presente invenção também fornece um método para o resfriamento  
utilizando um ciclo de absorção que compreende a água como o refrigerante e  
pelo menos um líquido iônico como o absorvente. A presente invenção também  
10 apresenta um método de aquecimento utilizando um ciclo de absorção que  
compreende a água como o refrigerante e pelo menos um líquido iônico.