

## Tema A4. Termofluidos: Energía

# “Comparación en las condiciones termodinámicas de operación de un sistema de refrigeración por absorción amoníaco-agua por primera y segunda Ley”

Vera-Romero I.<sup>a</sup>, Heard-Wade Ch. L.<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, CD de México, CP 07730. México..

<sup>b</sup> Universidad Autónoma Metropolitana, Sede-Cuajimalpa. Avenida Constituyentes 1054, Col. Lomas Altas, CD de México, CP 11950. México.

\*Autor contacto: ivanverar@gmail.com

---

## RESUMEN

*En el presente trabajo, se evalúa por primera y segunda ley de la termodinámica un sistema de refrigeración por absorción (SRA) con una mezcla amoníaco-agua (MAW). Para el cálculo de las propiedades termodinámicas se hizo uso de una correlación de relativa fácil programación, la cual sirve tanto para estudios académicos como para la aplicación industrial. Antes de la evaluación y comparación del SRA, se compararon los resultados de las propiedades termodinámicas obtenidas contra los resultados arrojados por el Software REFPROP v.8.0 del NIST y datos experimentales disponibles en la literatura abierta. Posteriormente, se tomó un SRA como caso base y se comparó por medio de la primera y segunda Ley de La Termodinámica. Los resultados por primera Ley no muestran diferencias significativas entre sí, sin embargo por segunda Ley, se observan diferencias considerables en el Desorbedor e Intercambiador de la Solución, principalmente.*

*Palabras Clave: Mezcla amoníaco-agua, Primera y segunda ley de la termodinámica, Sistema de refrigeración por absorción, propiedades termodinámicas, irreversibilidades.*

## ABSTRACT

*In this work, an absorption refrigeration system (SRA) with an ammonia-water mixture (MAW) was evaluated by the first and second law of thermodynamics. For the calculation of the thermodynamic properties, a correlation of relatively easy programming was used, which serves both academic studies and industrial application. Prior to the evaluation and comparison of the SRA, the results of the thermodynamic properties obtained against the results from the REFPROP v.8.0 Software by NIST and experimental data available in the open literature were compared. Subsequently, a SRA was taken as the base case and compared through the first and second Law of Thermodynamics. The results by first law do not show significant differences between them, however by second Law, considerable differences are observed in the Desorber and Exchanger of the Solution, principally.*

*Keywords: Mixture ammonia-water, First and second law of thermodynamics, absorption refrigeration system, thermodynamic properties, irreversibilities.*

---

## 1. Introducción

La mezcla amoníaco-agua (MAW), ha sido extensamente utilizada en muchos sistemas de refrigeración por absorción (SRA). A partir de la década de los 1970's, el interés por estudiar mas a fondo esta mezcla se intensificó debido a la denominada crisis energética que propició el incrementar los sistemas de ahorro de energía en la industria. La MAW ha tenido una implicación muy interesante e importante en el uso de bombas de calor o como SRA al aplicarse y principalmente al acoplarse a algunos equipos externos, como lo han sido torres de destilación [1], el ciclo Kalina [2,28,29] extensamente estudiado, sistemas de climatización y como medio de enfriamiento de aire para las turbinas de gas [3], entre otras. Aunque se han encontrado trabajos experimentales reportados en la literatura desde la segunda

mitad del siglo XIX [4], las propiedades termodinámicas y la estimación de ellas no ha sido tarea fácil ya que esta mezcla presenta un comportamiento altamente polar, a pesar de ello, es esta última característica la que la hace apta para los SRA.

En un principio se enfrentó el problema de la poca información experimental, sin embargo, conforme siguió avanzando el trabajo en laboratorio, se fue cubriendo una gama más amplia de puntos de comportamiento sobre la mezcla y las presiones de medición fueron incrementándose, no obstante, la estimación siguió siendo limitada.

Actualmente existen varias formas de obtener las propiedades termodinámicas tanto del amoníaco como del agua, sin embargo, la estimación de las propiedades de la mezcla amoníaco-agua no ha sido tan exitosa debido a su alta *no idealidad*. Se han propuesto numerosos métodos para la estimación de las propiedades de esta mezcla a lo largo de su estudio, muchos de los cuales muestran un acercamiento

con deficiencias considerables, principalmente cuando se usan en los límites de la estimación del modelo o cuando la concentración de amoníaco en la mezcla es muy alta y  $x_{\text{amoníaco}} \rightarrow 1$ . Los análisis y diseño de los SRA, en su gran mayoría, en poco más de la primera mitad del siglo pasado se basaron en predicciones gráficas, sin embargo el intervalo de presiones no era tan amplio, basándose en pocos datos experimentales y en deducciones teórico-empíricas para su determinación [5].

Para el año de 1957, el Institute of Gas Technology (IGT) [6] presentó un diagrama basado en el trabajo reportado por George Granger Brown and Associates, el cual fue utilizado hasta antes del trabajo reportado por [5], donde éste último, se enfocó en resolver el problema del no conocimiento de la concentración o cantidad de agua en el vapor a la salida del generador. Este último trabajo amplió la experimentación de 2.068 MPa a 3.45 MPa (300 psia a 500 psia) en todo el intervalo de concentración. Representando hasta entonces y mucho tiempo después la base de consulta por la mayoría de ingenieros e investigadores [4], como base de cálculos para el diseño y evaluación de SRA, debido a que cubría todo el intervalo de concentración a presiones y temperaturas adecuadas para los SRA demandados.

Posteriormente algunos de los trabajos fueron enfocados en la estimación de propiedades para los análisis de sistemas que involucran corrientes no necesariamente de refrigeración, en este caso puede tratarse de procesos en industrias extractivas como carbón o petróleo donde muchas de sus corrientes de procesos en sus diferentes etapas contienen la solución de amoníaco-agua, por lo tanto, su análisis no necesariamente es a temperaturas cercanas a cero [7]. Por otro lado, se encuentran los ciclos Kalina, los cuales se analizan a temperaturas y presiones mayores que un sistema convencional [2], estas modelaciones dejan a un lado las aplicaciones para sistemas más simples o que no manejan condiciones tan extremas o temperaturas de refrigeración por debajo de los 273.15 K.

Algunos trabajos han sido de gran importancia y su aportación ha prevalecido hasta hoy, siendo solo mejoradas a través de la implementación de soluciones matemáticas y consideraciones más profundas de la fisicoquímica [5]. Las propiedades termodinámicas de la mezcla amoníaco-agua son realmente importantes para el cálculo y diseño de equipos de SRA, para la predicción de su funcionamiento así como para saber su estado actual de trabajo y las posibles mejoras. En las últimas décadas, el análisis de estos sistemas, no solo están siendo analizados para saber su desempeño mediante la primera ley de la termodinámica, sino para saber realmente su funcionamiento, esto mediante la implementación del análisis por segunda ley, el cual involucra el valor de la entropía, siendo este fundamental para una mejor predicción del desempeño del ciclo y su optimización [1,2,8]. Para la realización de este trabajo, se tomaron en cuenta análisis donde se han realizado comparaciones importantes entre algunos modelos aplicados a ciclos de potencia [9,10,11], y que ayudaron a la selección de los modelos empleados.

Por tanto, en este trabajo se selecciona, se resuelve y se programa una correlación matemática [14] para la obtención de las propiedades termodinámicas de la MAW, las propiedades se comparan contra los resultados arrojados por el software REFPROP v.8.0 del NIST [23] y datos experimentales de la literatura abierta; con la finalidad de validar y verificar la programación y de contar con una herramienta para la simulación del SRA amoníaco-agua. Se emplea un SRA de simple efecto con pre-enfriador como Caso Base [12], este mismo se resuelve para ambos modelos [14,23] y se comparan entre sí. La primera comparativa se realizó a través de la Primera Ley de la Termodinámica considerando el Caso Base [12], el software [23] y el modelo programado [14]; mientras que la segunda, donde se introduce la propiedad de entropía, solo se comparan los dos modelos sin el Caso Base.

### 1.1. Antecedentes

En cuanto a los trabajos de laboratorio se cuenta con un gran esfuerzo por parte de los investigadores por más de 100 años, contribuyendo a una gran lista, a pesar de ello, pocos se han enfocado a estudiar a fondo la zona crítica, y aún menos, por arriba de ella, aunque no necesariamente se empleen en los SRA convencionales (medianas presiones y temperaturas). Tillner-Roth y Friend en 1998 [4], muestran un resumen de los trabajos de experimentación a lo largo de la historia puntualizando los detalles de cada uno de ellos. Mientras que pocos trabajos se reportan para la determinación de las propiedades termo-físicas de la mezcla [15].

Los trabajos experimentales hasta el momento [4], a pesar de ser numerosos no han sido suficientes para lograr predecir el comportamiento de esta mezcla de manera menos complicada, si se considera que la experimentación comenzó hace más de un siglo. Los trabajos se intensifican en diferentes épocas siendo un detonador la crisis energética.

En la literatura existen diferentes modelos para la estimación de las propiedades termodinámicas amoníaco-agua, donde se pueden catalogar más de 40 metodologías de obtención, las cuales a su vez se han divididos en siete grupos principales [9,14,22,30-35,38,40,43-46]: Ecuación cúbica de estado, Ecuación virial de estado, Energía de Gibbs de exceso, Ley de estados correspondientes, Teoría de perturbación, Método de contribución de grupos y Funciones polinómicas.

De todos los modelos creados hasta este momento se reconoce el realizado por Tillner-Roth y Friend (1998) [13] como el más consistente en su estructura y en sus resultados [10]. Así también se puede mencionar el trabajo de Barhoumi *et al.*, en 2004 [17], mostrando una buena definición en la determinación de la entropía cuando la concentración del amoníaco tiende a la unidad, lo cual ha sido muy difícil de determinar, sin embargo, el intervalo de trabajo es menor al aplicado por el trabajo de Tillner-Roth y Friend [14]. Mientras que la metodología descrita por Xu y Goswami en 1988 [14] es simple y sencilla para su

programación y aplicación mostrando aceptables ajustes en su intervalo de estimación.

### 1.2. Estimación de propiedades termodinámicas

Siendo que la mezcla de agua y amoníaco forman una solución altamente no ideal, se ha hecho complejo el modelado de su comportamiento, principalmente cuando el análisis se extiende cerca de la región crítica o cuando la concentración del amoníaco sobrepasa el 97 % en la mezcla. Por lo anterior, el precisar la cantidad de agua en la fase vapor del refrigerante saliendo del generador (desorbedor), conlleva en su gran mayoría a un sobre diseño o el déficit del mismo [5,15]. Por lo que la estimación de las propiedades de la mezcla estuvo muchas veces limitada debido a los pocos datos experimentales que hasta el momento existían [4].

Actualmente existen varias formas de obtener propiedades termodinámicas de la mezcla amoníaco-agua [9], sin embargo, muchas de ellas solo trabajan dentro de un intervalo muy reducido o al menos no son posibles de evaluar ciclos más complejos. Otra limitante que tienen algunos modelos es la no estimación de la entropía [18]. Actualmente y con la necesidad de predecir balances de exergía se ha recurrido a las ecuaciones cúbicas de estado establecidas en los simuladores comerciales para el análisis de estos sistemas [1,8], sin embargo, no cuentan con las adecuaciones necesarias que exige esta mezcla. Por esta razón, muchos investigadores se han dado a la tarea de modificar o generar ecuaciones especializadas [14,16, 22,30-35,37,38,40,43-46], a pesar de ello son pocos los modelamientos con una gama amplia de aplicación [10]. Ciertos modelos presentan una combinación entre los diferentes grupos mencionados con anterioridad [4,9]. A su vez se hace importante la validación de un método que pueda ser altamente confiable para la evaluación de los SRA por primera y segunda ley de la termodinámica en un intervalo amplio de aplicación.

## 2. Selección del Modelo

De acuerdo a los modelamientos para la estimación de las propiedades termodinámicas de esta mezcla, se consideraron 4 factores determinantes para la selección del modelo empleado en esta simulación: 1) su reproducibilidad, 2) fidelidad, 3) rapidez y 4) sencillez en la obtención de los resultados. Seleccionando la correlación propuesta por [14], ya que es una herramienta fiable dentro de su intervalo de trabajo, además de poseer características de fácil y rápida programación y buena reproducibilidad sin necesidad de recurrir al uso de un simulador comercial. El trabajo de [14] está basado en el trabajo de [19] con una ligera variación en el cálculo del coeficiente de actividad para la determinación de las temperaturas de burbuja y rocío, el cual es sustituido por el trabajo de [20], debido a su

practicidad de aplicación y reproducibilidad. Por lo tanto, la metodología es muy amigable, permitiendo ahorrarse el trabajo de calcular la fugacidad y los coeficientes de actividad de la mezcla para el cálculo de las temperaturas de burbuja, rocío y propiedades críticas (presión y temperatura). Esta metodología es justamente un trabajo de actualización de la metodología propuesta por Stecco y Desideri en 1989 [2], el cual combinó el trabajo de Ziegler y Trepp [21] con el de El-Sayed y Tribus [20, 10]. A continuación se presentan las ecuaciones empleadas en este modelo [14, 19-21,26].

Energía Libre de Gibbs para un componente puro,

$$G = h_0 - Ts_0 + \int_{T_0}^T Cp dT + \int_{P_0}^P v dP - T \int_{T_0}^T (Cp/T) dT \quad (1)$$

Volumen específico y calor específico a presión constante, para ambas fases,

$$v^L = A_1 + A_2P + A_3T + A_4T^2 \quad (2)$$

$$c_p^L = B_1 + B_2T + B_3T^2 \quad (3)$$

$$v^g = \frac{RT}{P} + C_1 + \frac{C_2}{T^3} + \frac{C_3}{T^{11}} + \frac{C_4P^2}{T^{11}} \quad (4)$$

$$c_p^g = D_1 + D_2T + D_3T^2 \quad (5)$$

Fase líquida:

$$G_r^L = h_{r,0}^L - T_r s_{r,0}^L + B_1(T_r - T_{r,0}) + (B_2/2)(T_r^2 - T_{r,0}^2) + (B_3/3)(T_r^3 - T_{r,0}^3) - B_1 T_r \ln(T_r/T_{r,0}) - B_2 T_r (T_r - T_{r,0}) - (B_3/2) T_r (T_r^2 - T_{r,0}^2) + (A_1 + A_3 T_r + A_4 T_r^2)(P_r - P_{r,0}) + (A_2/2)(P_r^2 - P_{r,0}^2) \quad (6)$$

Fase gaseosa:

$$G_r^g = h_{r,0}^g - T_r s_{r,0}^g + D_1(T_r - T_{r,0}) + (D_2/2)(T_r^2 - T_{r,0}^2) + (D_3/3)(T_r^3 - T_{r,0}^3) - D_1 T_r \ln(T_r/T_{r,0}) - D_2 T_r (T_r - T_{r,0}) - (D_3/2) T_r (T_r^2 - T_{r,0}^2) + T_r \ln(P_r/P_{r,0}) + C_1(P_r - P_{r,0}) + C_2(P_r/T_r^3 - 4P_{r,0}/T_{r,0}^3 + 3P_{r,0}T_r/T_{r,0}^4) + C_3(P_r/T_r^{11} - 12P_{r,0}/T_{r,0}^{11} + 11P_{r,0}T_r/T_{r,0}^{12}) + (C_4/3)(P_r^3/T_r^{11} - 12P_{r,0}^3/T_{r,0}^{11} - 11P_{r,0}^3 T_r/T_{r,0}^{12}) \quad (7)$$

donde,

$$T_r = T/T_B$$

$$P_r = P/P_B$$

$$G_r = G/RT_B$$

$$v^E = \frac{RT_B}{P_B} \left[ \frac{\partial G_r^E}{\partial P_r} \right]_{T_r, x} \quad (17)$$

$$h_r = h/RT_B$$

Entalpía, entropía y volumen específico para la mezcla líquida,

$$s_r = s/R$$

$$h_m^L = x_f h_a^L + (1 - x_f) h_w^L + h^E \quad (18)$$

$$v_r = vP_B/T_B$$

$$s_m^L = x_f s_a^L + (1 - x_f) s_w^L + s^E + s^{mix} \quad (19)$$

$$R = 8.314 \text{ kJ/kmol K}$$

$$v_m^L = x_f v_a^L + (1 - x_f) v_w^L + v^E \quad (20)$$

$$T_B = 100 \text{ K}$$

$$P_B = 10 \text{ bar}$$

Entalpía, entropía y volumen específico para mezcla gaseosa,

Propiedades termodinámicas para un componente puro,

$$h_m^g = x_g h_a^g + (1 - x_g) h_w^g \quad (21)$$

$$h = -RT_B T_r^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T_r} (G_r/T_r) \right]_{P_r} \quad (8)$$

$$s_m^g = x_g s_a^g + (1 - x_g) s_w^g + s^{mix} \quad (22)$$

$$s = -R \left[ \frac{\partial G_r}{\partial T_r} \right]_{P_r} \quad (9)$$

$$v_m^g = x_g v_a^g + (1 - x_g) v_w^g \quad (23)$$

$$v = \frac{RT_B}{P_B} \left[ \frac{\partial G_r}{\partial P_r} \right]_{T_r} \quad (10)$$

donde,

$$s^{mix} = -R[x \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x)] \quad (24)$$

Energía libre de Gibbs de Exceso para mezcla líquida de amoníaco-agua,

Para las propiedades de burbuja, rocío y críticas, se emplean las siguientes ecuaciones.

$$G_r^E = (1 - x)x[F_1 + F_2(2x - 1) + F_3(2x - 1)^2] \quad (11)$$

$$T_b = T_c - \sum_{i=1}^7 \left( C_i + \sum_{j=1}^{10} C_{ij} x^j \right) [\ln(P_c/P)]^i \quad (25)$$

donde x es la fracción masa del amoníaco,

$$F_1 = E_1 + E_2 P_r + (E_3 + E_4 P_r) T_r + E_5/T_r + E_6/T_r^2 \quad (12)$$

$$T_d = T_c -$$

$$F_2 = E_7 + E_8 P_r + (E_9 + E_{10} P_r) T_r + E_{11}/T_r + E_{12}/T_r^2 \quad (13)$$

$$\sum_{i=1}^6 \left( a_i + \sum_{j=1}^4 A_{ij} [\ln(1.0001 - x)]^j \right) [\ln(P_c/P)]^i \quad (26)$$

$$F_3 = E_{13} + E_{14} P_r + E_{15}/T_r + E_{16}/T_r^2 \quad (14)$$

donde x es la fracción masa de amoníaco

$$h^E = -RT_B T_r^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T_r} (G_r^E/T_r) \right]_{P_r, x} \quad (15)$$

$$T_c = T_{cw} - \sum_{i=1}^4 a_{crit, i} x^i \quad (27)$$

$$s^E = -R \left[ \frac{\partial G_r^E}{\partial T_r} \right]_{P_r, x} \quad (16)$$

$$P_c = P_{cw} \exp \left( \sum_{i=1}^8 b_{crit, i} x^i \right) \quad (28)$$

Nota: P en psia y T en °F, para las ecuaciones 27 y 28. Mientras que x es la fracción mol de amoniaco en la mezcla. Los coeficientes para las condiciones de la mezcla se pueden apreciar en las Tablas 1 y 2.

**Tabla 1 – Coeficientes y estados de referencia para el amoniaco y agua ecs. (2)-(7).**

Coeficiente	Amoniaco	Agua
A <sub>1</sub>	0.03971423	0.02748796
A <sub>2</sub>	-1.790557E-05	-1.016665E-05
A <sub>3</sub>	-0.01308905	-0.004452025
A <sub>4</sub>	0.003752836	0.000838925
B <sub>1</sub>	16.34519	12.14557
B <sub>2</sub>	-6.508119	-1.898065
B <sub>3</sub>	1.448937	0.2911966
C <sub>1</sub>	-0.01049377	0.02136131
C <sub>2</sub>	-8.288224	-31.69291
C <sub>3</sub>	-664.7257	-46346.11
C <sub>4</sub>	-3045.352	0.0
D <sub>1</sub>	3.673647	4.01917
D <sub>2</sub>	0.09989629	-0.0517555
D <sub>3</sub>	0.03617622	0.01951939
$h_{r,0}^L$	4.878573	21.821141
$h_{r,0}^g$	26.468873	60.965058
$s_{r,0}^L$	1.644773	5.733498
$s_{r,0}^g$	8.339026	13.45343
$T_{r,0}$	3.2252	5.0705
$P_{r,0}$	2.000	3.000

**Tabla 2 – Coeficientes para las propiedades de exceso ecs. (12)-(14).**

E1	-41.733398	E9	0.387983
E2	0.02414	E10	-0.004772
E3	6.702285	E11	-4.648107
E4	-0.011475	E12	0.836376
E5	63.608967	E13	-3.553627
E6	-62.490768	E14	0.000904
E7	1.761064	E15	24.361723
E8	0.008626	E16	-20.736547

### 2.1. Comparación de resultados del Modelo

En esta sección se muestran los resultados de las propiedades termodinámicas obtenidas por medio del modelo seleccionado [14] el cual fue programado en Visual Basic Application (VBA) a través de funciones (sub-rutinas) para poder emplearse en Excel<sup>TM</sup>, y su comparación con los resultados obtenidos con el software REFPROP v.8.0 del NIST y datos experimentales reportados en literatura abierta.

La Figura 1 muestra la comparación entre modelos [13,14,23] y datos experimentales [5,22]. Como se observa, las diferencias son relativamente pequeñas hasta los 10 MPa con diferencias máximas de 13 K, posteriormente las diferencias se incrementan cuando las condiciones se acercan a 15 MPa cercanas a los 14 K entre modelos, mientras que las diferencias en relación a los datos

experimentales llegan a ser de 26 K, siendo el ajuste de Xu y Goswami el menos favorecido.

En cuanto a la presión de saturación de la mezcla la reproducibilidad es aceptable a 333.15 K, la diferencia máxima entre los modelos llega a ser menor de 0.06 MPa. En la diferencia con los datos experimentales [5,24] ninguno de los modelos presentó valores mayores a 0.3 MPa. Para el caso de 405.95 K, las diferencias se incrementan al aumentar la concentración de amoniaco en la solución, principalmente en la zona de presión de burbuja. La diferencia entre modelos a pesar de una notable desviación entre sus curvas no llega a ser mayor de 1.6 MPa en la presión de líquido saturado. A su vez, para cuando la temperatura es cercana a los 423.15 K las diferencias se hacen más notables, dejando de manifiesto que más allá de este valor los resultados pueden afectar los cálculos de evaluación de los SRA (Figura 2).

El valor de la entalpía como se puede apreciar en las figuras siguientes (3-5), posee un comportamiento aceptable con los datos experimentales [22]. En cuanto a la entropía (Figuras 6-8), la comparación no incluyó los datos de [23], debido a que poseen puntos de referencia distintos. Se observa que hay más variación en la zona de líquido saturado que la zona de vapor saturado, la comparación se hace al igual que el caso de las entalpías, entre una base de datos experimental [22]. Mostrando una tendencia aceptable en las 3 presiones estudiadas (5 MPa, 10 MPa y 11 MPa). Sin embargo, las diferencias se hacen más notables cuando se trabaja en las dos últimas presiones, de acuerdo al trabajo de [14], este valor presenta menores diferencias cuando se utilizan los datos obtenidos por Scatchard *et al.* (1947) [14]. Se realizó el análisis de volumen específico de la mezcla tanto para líquido como para vapor saturado. En ambos casos, los modelos presentaron ajustes aceptables entre sí y con datos experimentales [24] (Figuras 9 y 10). El análisis de los errores absolutos obtenidos se muestra en [27].

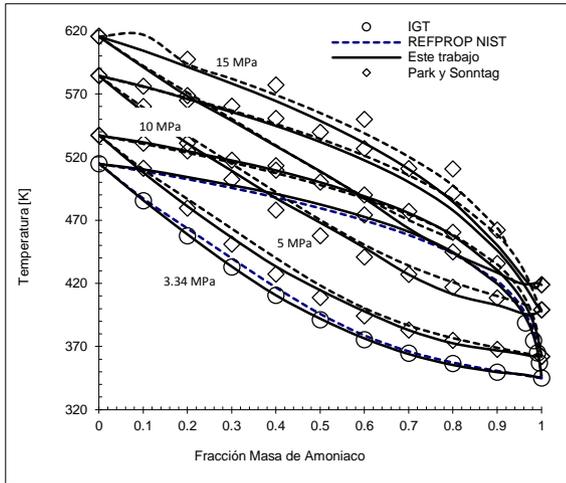


Figura 1 - Temperaturas de burbuja y rocío a cuatro diferentes presiones.

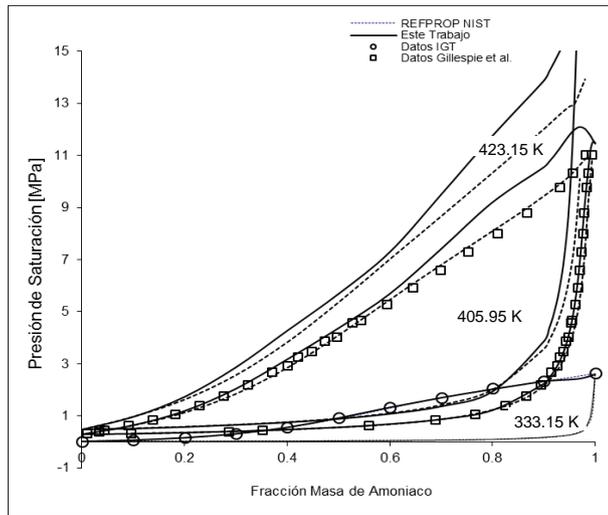


Figura 2 - Presiones de saturación a tres diferentes temperaturas.

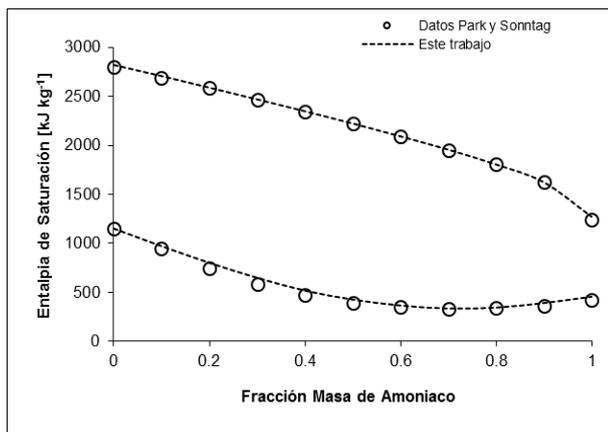


Figura 3 - Entalpía de saturación a 5MPa.

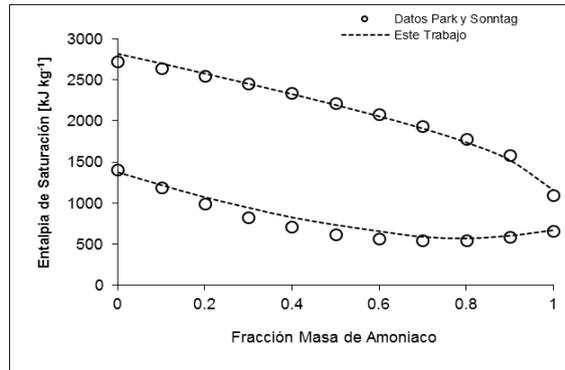


Figura 4 - Entalpía de saturación a 10MPa.

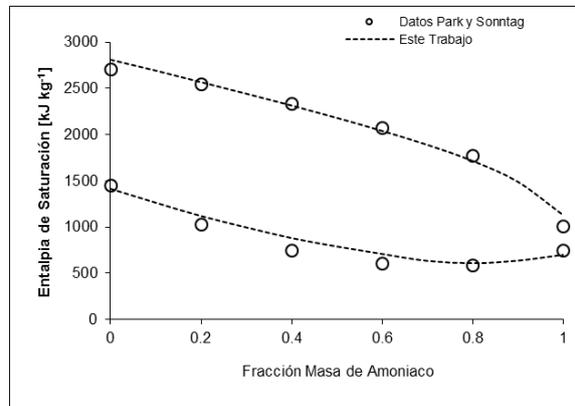


Figura 5.- Entalpía de saturación a 11MPa.

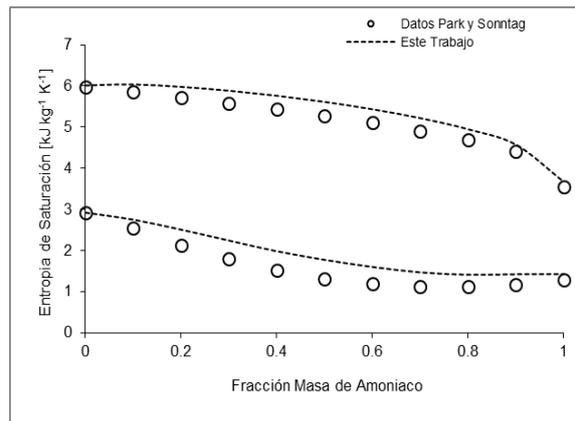


Figura 6 - Entropía de saturación a 5MPa.

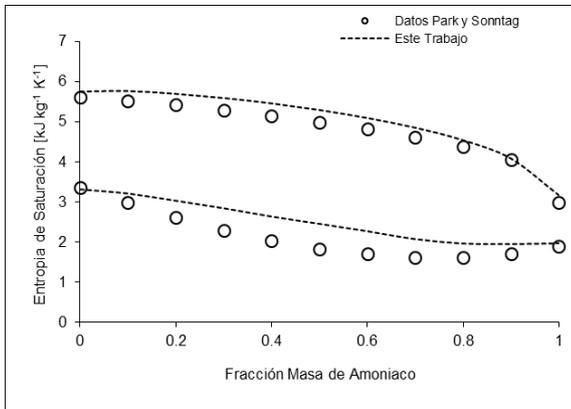


Figura 7 - Entropía de saturación a 10MPa.

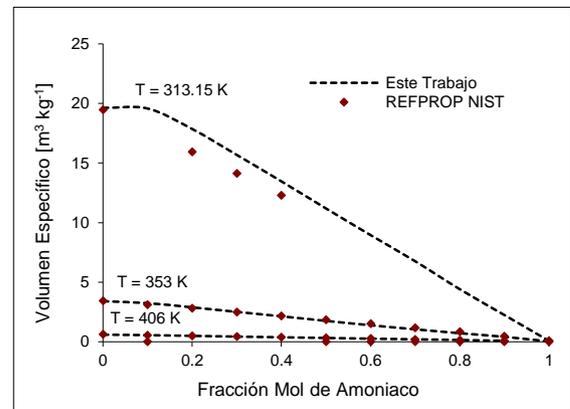


Figura 10 -Volumen específico de vapor a tres temperaturas.

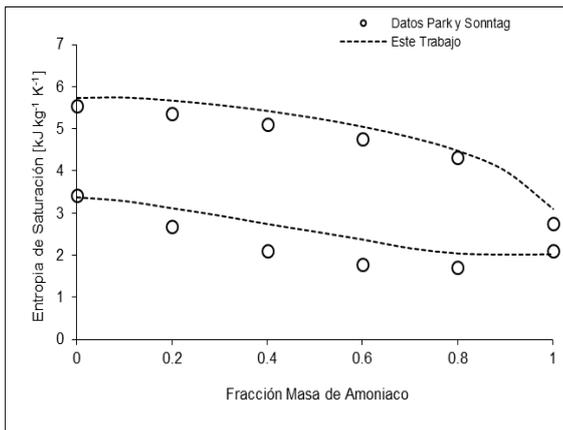


Figura 8 - Entropía de saturación a 11MPa.

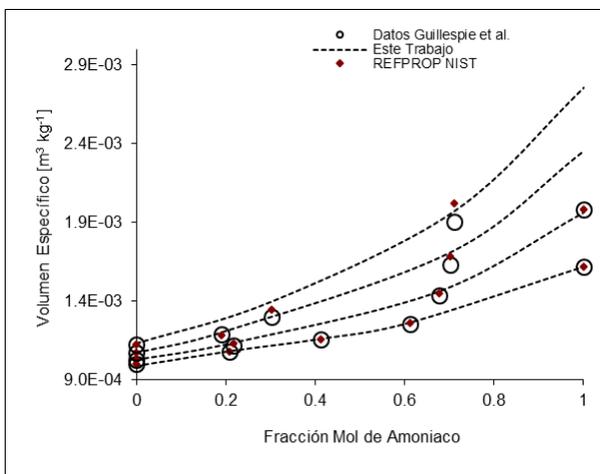


Figura 9 - Volumen específico de líquido a cuatro temperaturas.

### 3. Comparativa del SRA

Se han realizado comparativas entre distintos modelos para determinar las diferencias en la reproducción de ciclos de potencia y SRA [9,10,11], donde los resultados no han sido tan marcados y se podría considerar que cualquier modelo es aplicable siempre y cuando se maneje dentro de su límite de estimación. Sin embargo, estas se han realizado principalmente por primera Ley y poco hay de las diferencias entre sí considerando el análisis por segunda Ley. Por tal motivo, se presenta un análisis por primera y segunda ley de un SRA de simple efecto con pre-enfriador (Figura 11), para observar las diferencias entre sí.

#### 3.1. Análisis por Primera Ley

Los resultados que se aprecian en la Tabla 3, muestran una ligera variación entre los 2 modelos estudiados, [23] y Este Trabajo [14], principalmente en el ICS con una diferencia de -5.32% y en el Qrec con una diferencia de -4.00%. Para el caso de la bomba, la simulación presenta menor diferencia entre sí que al compararlas por separado con el Caso Base [12], mientras que para el ICS la diferencia de Este Trabajo con el Caso Base es menor que el presentado por el [23]. A pesar de ciertas diferencias entre los distintos modelos, el coeficiente de desempeño (COP) no varía sustancialmente entre uno y otro modelo, de tal manera que la evaluación por esta ley es adecuada para los modelos involucrados. Las Tablas 4, 5 y 6 muestran las propiedades para cada punto involucrado en el sistema, notándose que las diferencias puntuales son relativamente pequeñas.

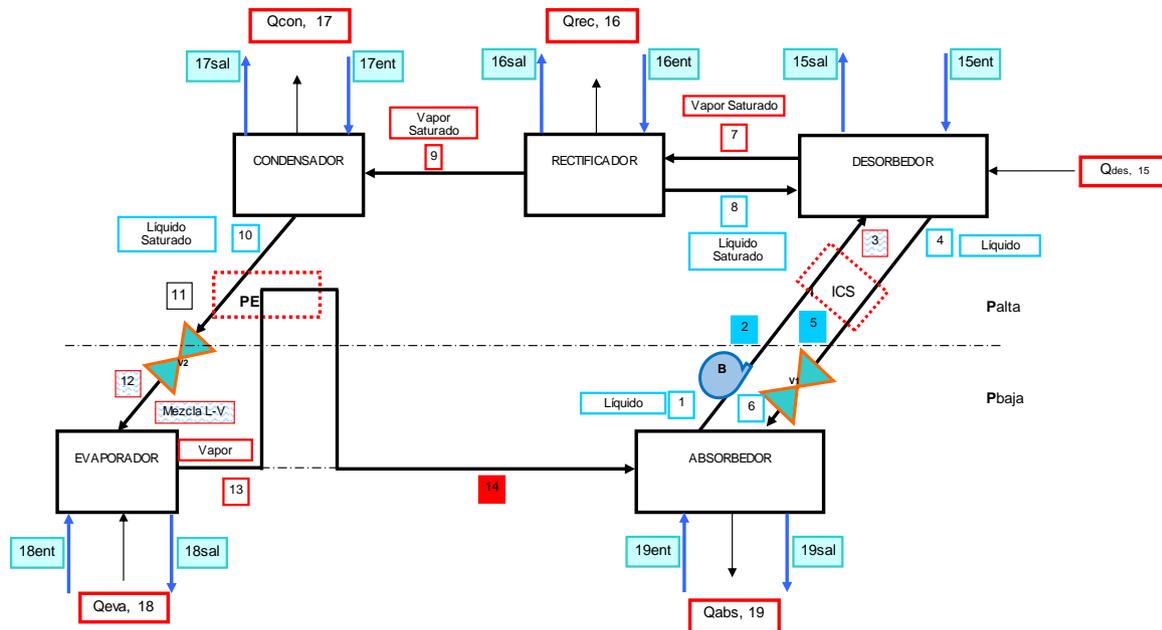


Figura 11 - Diagrama de bloques del SRA de simple efecto con preenfriador [12].

Tabla 3 – Comparación de resultados del SRA y Diferencias porcentuales por Primera Ley.

	[12]	[23]	Este Trabajo	Dif. % [23] vs. [12]	Dif. % [Este Trabajo] vs. [12]	Dif. % [Este Trabajo] vs. [23]
f	7.32	7.23	7.23	-1.23	-1.23	0.00
$Q_{ICS}$	346	357	338	3.18	-2.31	-5.32
$Q_{abs}$	230	231	232	0.43	0.87	0.43
r	0.913	0.913	0.919	-0.04	0.62	0.66
$Q_{rec}$	51	50	48	-1.96	-5.88	-4.00
$Q_{des}$	268	272	270	1.49	0.75	-0.74
$Q_{cond}$	151	154	153	1.99	1.32	-0.65
$Q_{eva}$	161	163	163	1.24	1.24	0.00
$W_B$	3.05	1.53	1.52	-49.84	-50.16	-0.65
COP	0.595	0.598	0.603	0.50	1.34	0.84

Tabla 4 – Propiedades termodinámicas del Caso Base [12].

Flujos	$h_m$ [kJ/kg]	m [kg/s]	$Q_{vap}$	P [MPa]	t [°C]	z [kg/kg]
1	-42.3	1.000	0.000	0.2402	40.000	0.368
2	39.2	1.000	---	1.555	40.500	0.368
3	306.8	1.000	0.022	1.555	110.700	0.368
4	401.6	0.863	0.000	1.555	131.000	0.268
5	0.9	0.863	---	1.555	40.500	0.268
6	0.9	0.863	---	0.2402	40.700	0.268
7	1547	0.150	1.000	1.555	108.000	0.9444
8	264.1	0.013	0.000	1.555	108.000	0.368
9	1294	0.137	1.000	1.555	44.000	0.999634
10	190.1	0.137	0.004	1.555	40.000	0.999634
11	88.5	0.137	---	1.555	17.700	0.999634
12	88.5	0.137	0.119	0.2402	-14.500	0.999634
13	1264	0.137	0.998	0.2402	-10.000	0.999634
14	1372	0.137	---	0.2402	37.500	0.999634

Tabla 5 – Propiedades termodinámicas [23].

Flujos	$h_m$ [kJ/kg]	m [kg/s]	$Q_{vap}$	P [MPa]	t [°C]	z [kg/kg]
1	68.736	1.000	0.000	0.2411	40.000	0.372
2	70.264	1.000	---	1.555	40.102	0.372
3	427.057	1.000	0.023	1.555	110.852	0.372
4	488.011	0.862	0.000	1.555	131.000	0.271
5	73.972	0.862	---	1.555	40.102	0.271
6	73.972	0.862	---	0.2411	40.355	0.271
7	1871.768	0.151	1.000	1.555	108.268	0.9449
8	386.909	0.013	0.000	1.555	108.268	0.372
9	1650.128	0.138	1.000	1.555	44.910	0.999634
10	533.336	0.138	0.000	1.555	40.000	0.999634
11	417.087	0.138	---	1.555	15.823	0.999634
12	417.087	0.138	0.000	0.2411	-14.500	0.999634
13	1593.431	0.138	0.997	0.2411	-10.845	0.999634
14	1709.679	0.138	---	0.2411	37.500	0.999634

Tabla 6 – Propiedades termodinámicas [Este Trabajo].

Flujos	$h_m$ [kJ/kg]	m [kg/s]	$Q_{vap}$	P [MPa]	t [°C]	z [kg/kg]
1	-41.207	1.000	0.000	0.2414	40.000	0.364
2	-39.689	1.000	---	1.553	40.089	0.364
3	297.947	1.000	0.022	1.553	108.592	0.364
4	394.207	0.862	0.000	1.553	129.131	0.262
5	2.332	0.862	---	1.553	40.089	0.262
6	2.332	0.862	---	0.2414	40.360	0.262
7	1532.892	0.151	1.000	1.553	105.870	0.94802
8	254.474	0.012	0.000	1.553	105.870	0.364
9	1295.915	0.138	1.000	1.553	41.344	0.999634
10	190.727	0.138	0.000	1.553	40.000	0.999634
11	81.465	0.138	---	1.553	17.434	0.999634
12	81.465	0.138	0.113	0.2414	-14.501	0.999634
13	1256.171	0.138	0.999	0.2414	-10.000	0.999634
14	1365.434	0.138	---	0.2414	37.500	0.999634

### 3.2. Análisis por Segunda Ley

El análisis de irreversibilidades no incluyó el Caso Base por no contar con valores de entropía, el cual es indispensable para evaluar el desempeño del sistema a través de la introducción de la exergía, y así poder observar y comparar los comportamientos entre modelos.

Una manera de observar las diferencias entre un modelo y otro es la evaluación por equipo (Tabla 7) y su representatividad porcentual en cuanto a irreversibilidades (Tabla 8). Se observa que la diferencia de la irreversibilidad global entre los dos métodos es pequeña (0.895 kW). Sin embargo, de forma puntual sobresale el caso del ICS y el Desorbedor, y en menor medida el Absorbedor, esto probablemente se deba a las propiedades de la entropía obtenidas para cada modelo en la fase vapor cuando la concentración de amoníaco es muy cercana a la unidad. Los resultados de las diferencias absolutas para el resto de los equipos son muy similares, por lo que de forma general se pueden considerar aceptables para efectos de análisis y toma de decisiones con sus respectivas reservas.

**Tabla 7 – Comparativa de irreversibilidades (kW) entre los modelos [23, 14].**

Equipos	REFPROP-NIST [23]	Este Trabajo	Diferencia Absoluta	Dif. % [23]vs.[Este Trabajo]
Absorbedor	33.576	34.971	1.395	4.15
Bomba	2.51E-04	0.104	0.103	41334.26
Válvula 1	1.225	1.080	0.145	11.84
ICS	6.133	10.958	4.824	78.67
Desorbedor	14.776	8.251	6.525	44.16
Rectificador	11.748	11.422	0.326	2.77
Condensador	18.679	18.470	0.209	1.12
Pre-enfriador	0.919	0.839	0.079	8.71
Válvula 2	0.981	1.688	0.708	72.07
Evaporador	7.470	6.829	0.641	8.58
Irr Global	95.507	94.612	0.895	0.94

**Tabla 8 – Comparativa de magnitud de Irreversibilidades (%) por equipo.**

Equipos	REFPROP-NIST [23]	Este Trabajo	Diferencia Absoluta
Absorbedor	35.156	36.963	1.807
Bomba	2.626E-04	1.097E-01	0.109
Válvula 1	1.283	1.141	0.141
ICS	6.422	11.582	5.160
Desorbedor	15.471	8.721	6.751
Rectificador	12.301	12.073	0.228
Condensador	19.558	19.522	0.036
Pre-enfriador	0.962	0.887	0.075
Válvula 2	1.027	1.784	0.758
Evaporador	7.821	7.218	0.603

## 4. Análisis de Resultados

De acuerdo a los resultados obtenidos, es aceptable el uso de la metodología empleada en Este Trabajo [14] para la simulación y análisis de SRA tanto para los balances de energía como de exergía. Dicha metodología brinda algunas ventajas como los son: la creación de algoritmos con facilidad, rapidez en programación y respuesta de resultados, reproducibilidad de datos aceptables para el análisis, diseño y simulación de SRA, proporciona valores de entropía de la mezcla de forma aceptable capaces de emplearse en análisis por segunda Ley, elimina el cálculo de la fugacidad e introduce correlaciones para las propiedades de temperaturas de burbuja y rocío de fácil programación y aceptable ajuste.

Por otro lado, presenta desventajas serias al aproximarse a una presión de trabajo de 11MPa, ya que los valores de entropía presentan variaciones considerables, por lo que se debe tener extremo cuidado para realizar análisis de exergía cercanos a estas condiciones.

## 5. Conclusión

La metodología propuesta por [14] programada en Excel, es una herramienta útil para realizar simulaciones no solo de SRA, como se demostró en este trabajo, sino que es capaz de aplicarse a sistemas de climatización, aire acondicionado, incluso a equipos de potencia como lo es el Ciclo Kalina. Esta herramienta tiene la ventaja de trabajar a través de “funciones”, lo que implica realizar y simular sistemas complejos con alto grado de agregación, además de obtener propiedades puntuales. Todo esto sin necesidad de recurrir a la adquisición de simuladores comerciales para tal efecto. Por otra parte, facilita la evaluación de los SRA en los simuladores comerciales donde es posible programar estas funciones y no utilizar las ecuaciones convencionales que a su vez quedan limitadas en la reproducción de esta mezcla.

En cuanto a los resultados obtenidos, es recomendable su uso para el análisis de SRA por primera y segunda Ley hasta una presión no mayor a 10 MPa. La variación presentada en este trabajo con relación a los valores totales del análisis del SRA fueron casi imperceptibles en cuanto al COP (1.34%). El análisis por segunda Ley muestra variaciones más notables en las irreversibilidades, sin embargo, se respetan de alguna manera los órdenes de magnitud, estas variaciones son aceptables en el sentido que los valores de referencia de la entropía varían de un modelo a otro. Mientras que las irreversibilidades globales muestran una variación muy pequeña menor a 1 kW (menor al 1 % del total).

## NOMENCLATURA

- f Relación de circulación de la solución
- ICS Intercambiador de la solución

r	Relación en el rectificador
$W_B$	Trabajo de la bomba (kW)
COP	Coefficiente de desempeño
Q	Calor (kW)
$Q_{vap}$	Fracción vapor
h	Entalpía
s	Entropía
v	Volumen específico
m	Flujo másico
P	Presión
t	Temperatura (°C)
T	Temperatura (K)
x	Fracción masa y molar de amoníaco
z	Concentración de amoníaco en la mezcla
Irr	Irreversibilidades (kW)
R	Constante universal de los gases

#### Subíndices

m	Mezcla amoníaco-agua
ent	Entrada
sal	Salida
abs	Absorbedor
rec	Rectificador
des	Desorbedor
cond	Condensador
eva	Evaporador
p	Presión constante
r	Propiedad reducida
b	Punto de burbuja
d	Punto de rocío
c	Condición crítica
cw	Condición crítica del agua
0	Estado de referencia
a	Amoníaco
w	Agua
B	Parámetro de base
g	Fase vapor

#### Superíndices

L	Líquido
g	Gas o vapor
E	Propiedad de exceso
mix	Mezcla amoníaco-agua en la fase líquida o gaseosa

#### REFERENCIAS

- [1] A. Rivera, J. Cerezo, R. Rivero, J. Cervantes, R. Best. Single Stage and Double Absorption heat transformers used to recover energy in a distillation column of butane and pentane. *Int J of Energy Research* **27** (2003) 1279-1292.
- [2] A.I., Kalina. Combined cycle and waste-heat recovery power systems based on a novel thermodynamic energy cycle utilizing low-temperature heat for power generation. ASME paper No.83-JPGC-GT-3, (1983).
- [3] J. Hernández, C. Heard, R. Rivero. Exergoeconomic comparison of a combined cycle cogeneration system with absorption refrigeration turbine inlet air cooling., ECOS, 16th International Conference on Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental impact of energy systems, Copenhagen, Denmark, 2003, pp. 793-799.
- [4] R. Tillner-Roth, G. Friend. Survey and Assesment of available measurements on thermodynamic properties of the mixture {Water+Ammonia}. *J Phys Chem Ref Data* **27** (1) (1998) 45-61.
- [5] R.A. Macris, B.E. Eakin, R.T. Ellington, J. Huebler. Physical and thermodynamic properties of ammonia-water mixtures. Research Bulletin No. 14. Inst. of Gas Technology, Chicago. 1964.
- [6] R.T. Ellington, G. Kinst, R.E. Peck, J.F. Reed, The absorption cooling process, Research Bulletin, Institute of Gas Technology. Chicago IL, 1957, No. 14.
- [7] S.H. Risvi, R.A. Heidemann. Vapor-Liquid equilibria in the ammonia-water system. *J Chem Eng Data* **32** (1987) 183-191.
- [8] A. Vidal, R. Best, R. Rivero, J. Cervantes. Analysis of a combined power and refrigeration cycle by the exergy method. *Energy* **31** (2006) 3401-3414.
- [9] E. Thorin, C. Dejfors y G. Svedberg. Thermodynamic properties of ammonia-water mixtures for power cycles. *Int J Thermophys* **19** (2) (1998) 501-510.
- [10] E. Thorin. Comparison of correlations for predicting thermodynamic properties of ammonia-water mixtures. *Int J Thermophys* **21** (4) (2000) 853-870.
- [11] Kh. Mejbri, A. Bellagi. Modelling of the thermodynamic properties of the water-ammonia mixture by three different approaches. *Int J Refrig* **29** (2006) 211-218.
- [12] K.E. Herold, R. Radermacher, S. A. Klein. Absorption chillers and heat pump. CRC Press Inc. Printed in USA, 1996.
- [13] R. Tillner-Roth, G. Friend. A Helmholtz free energy formulation of the thermodynamic properties of the mixture {Water+Ammonia}. *J Phys Chem Ref Data* **27** (1) (1998) 63-96.
- [14] F. Xu, D.Y. Goswami. Thermodynamic properties of ammonia-water mixtures for power-cycle applications. *Energy* **24** (1999) 525-536.
- [15] E. Thorin. Thermophysical properties of ammonia-water mixtures for prediction of heat transfer areas in power cycles. *Int J Thermophys* **22** (1) (2001) 201-214.
- [16] A. Sencan. Artificial intelligent methods for thermodynamic evaluation of ammonia-water refrigeration system. *Energy Conv & Man* **47** (2006) 3319-3332.
- [17] M. Barhoumi, A. Snoussi, N. Ben Ezzine, K. Mejbri, A. Bellagi. Modélisation des données thermodynamiques du mélange ammoniac/eau. *Int J Refrig* **27** (2004) 271-283.
- [18] J. Pátek y J. Klomfar, Simple functions for fast calculations of selected thermodynamic properties of the ammonia-water system. *Int J Refrig* **18** (4) (1995) 228-234.
- [19] O.M. Ibrahim y S.A. Klein. Thermodynamic properties of ammonia-water mixtures. ASHRAE Trans (1993) 1495-1502.
- [20] Y.M. El-Sayed, M. Tribus. Thermodynamic properties of water ammonia mixtures theoretical implementation for use in power cycles analysis. Special publication AES (1) New York, ASME (1985) 89-95.
- [21] B. Ziegler, Ch. Trepp. Equation of state for ammonia-water mixtures. *Int J Refrig* **7** (1984) 101-106.
- [22] Y.M. Park, R.E. Sonntag. Thermodynamic properties of ammonia-water mixtures: a generalized equation-of-state approach. ASME Trans **97** (1991) 150-159.
- [23] Software NIST Standard Referents Database 23.

- [24] P.C. Gillespie, W.V. Wilding, G. M. Wilson. Vapor-Liquid equilibrium measurements on the ammonia-water system from 313 K to 589 K. *AIChE Symp Ser* **83** (256) (1987) 97-127.
- [25] F. Xu, D.Y. Goswami. Erratum to: Thermodynamic properties of ammonia-water mixture for power-cycle applications *Energy* **24** (1999) 525-536. *Energy* **27** (2002) 203.
- [26] C. Martin, Study of cooling production with a combined power and cooling thermodynamic cycle. Ph.D. Thesis. University of Florida 2004.
- [27] I. Vera-Romero, Ch. L. Heard-Wade. Desarrollo de una aplicación para el cálculo de las propiedades de la mezcla amoníaco-agua. *Revista Ingeniería, Investigación y Desarrollo* **17**(2) (2017) 58-72.
- [28] R.C.E. Campos, P.J.C. Escobar, S.C. Rodríguez, M. Leme, J.O. Venturini, L.E.E. Silva, C.V. Melián, dos S.D. Marques, D.F. Lofrano, V. Gialluca. Exergetic and economic analysis of Kalina cycle for low temperature geothermal source in Brazil. *Proceedings of ECOS 2012, 25th International Conference on Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental impact of energy systems*, June 26-29, (2012), Perugia, Italy. pp 345(1)-345(13).
- [29] A. Modi, F. Haglind. A review of recent research on the use of zeotropic mixtures in power generation systems. *Energy Conversion and Management* **138** (2017) 603-626.
- [30] A.A. Zatorskii. Algorithm for calculation of the parameters of the junction points of the cycles of absorption-type water-ammonia refrigeration machines in a digital computer. Plenum Publishing Corporation (1979) 716-719.
- [31] K.E. Herold, K. Hain, M.J. Moran. AMMWAT: A computer program for calculating the thermodynamic properties of ammonia and water mixtures using a Gibbs Free Energy formulation. *ASME* **4** (1988) 65-75.
- [32] S.N. Mumah, S.S. Adefila, E.A. Arinze. Properties generation procedures for first and second law analyses of ammonia-water heat pump system. *Energy Convers Mgmt* **35** (1994) 727-736.
- [33] G.S., Alamdari. Simple functions for predicting the thermodynamic properties of ammonia-water mixture. *IJE Transactions A: Basics* **20**(1) (2007) 95-104.
- [34] A. Nowarski, D.G. Friend. Application of the Extended Corresponding States Method to the Calculation of the Ammonia-Water Mixture Thermodynamic Surface. *International Journal of Thermophysics* **19** (1998) 1133-1142.
- [35] R.M. Enick, G.P. Donahey, M. Holsinger. Modeling the High-Pressure Ammonia-Water System with WATAM and the Peng-Robinson Equation of State for Kalina Cycle Studies. *Ind Eng Chem Res* **37** (1998) 1644-1650.
- [36] L.A. Weber. Estimating the virial coefficients of the ammonia + water mixture. *Fluid Phase Equilibria* **162** (1999) 31-49.
- [37] R. Sharma, D. Singhal, R. Ghosh, A. Dwivedi. Potential applications of artificial neural networks to thermodynamics: vapor-Liquid equilibrium predictions. *Computers and Chemical Engineering* **23** (1999) 385-390.
- [38] R. Lugo, J. Guilpart, L. Fournaison. Calculation method of thermophysical properties of ammonia-water mixtures. *Second Workshop on Ice Slurries*, Paris France. *International Institute of Refrigeration* (2000) 10-19.
- [39] A.A. Vasserman, A.G. Slynko, S.V. Bodyul, Yu.V. Gondarenko, E.S. Bodyul. A Thermophysical Property Databank for Technically Important Gases and Liquids. *International Journal of Thermodynamics* **22** (2001) 477-485.
- [40] R. Lugo, L. Fournaison, J.-M. Chourot, J. Guilpart. An excess function method to model the thermophysical properties of one-phase secondary refrigerants. *International Journal of Refrigeration* **25** (2002) 916-923.
- [41] R. Span, W. Wagner. Equations of State for Technical Applications. I. Simultaneously Optimized Functional Forms for Nonpolar and Polar Fluids. *Int J of Thermophysics* **24** (2003) 1-39.
- [42] R. Span, W. Wagner. Equations of State for Technical Applications. III. Results for Polar Fluids. *Int J of Thermophysics* **24** (2003) 111-162.
- [43] M. Barhoumi, A. Snoussi, N. Ben Ezzine, K. Mejri, A. Bellagi. Modélisation des données thermodynamiques du mélange ammoniac/eau. *Int J Refrig* **27** (2004) 271-283.
- [44] Kh. Mejri, A. Bellagi. Modelling of the thermodynamic properties of the water-ammonia mixture by three different approaches. *Int J Refrig* **29** (2006) 211-218.
- [45] A.H. Farrokh-Niae, H. Moddarress, M. Mohsen-Nia. A three-parameter cubic equation of state for prediction of thermodynamic properties of fluids. *J Chem Thermodynamics* **40** (2008) 84-95.
- [46] N.S. Ganesh, T. Srinivas. Evaluation of thermodynamic properties of ammonia-water mixture up to 100 bar for power application systems. *Journal of Mechanical Engineering Research* **3**(1) (2011) 25-39.