



CONFECCIÓN DE DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS ASOCIADOS A LA MIXTURA AMONÍACO-AGUA EN LA FASE LÍQUIDO-VAPOR

DIOVANA APARECIDA DOS SANTOS NAPOLEÃO¹, JOSE LUZ SILVEIRA²,
ALONSO BERNABÉ AGUIRRE RETO²

¹Escola de Engenharia de Lorena –EEL- USP/Lorena

Campus I – Estrada Municipal do Campinho – CEP 12602810 - Lorena – SP-Brasil

²Departamento de Energia – UNESP – Universidade Estadual Paulista

Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333 – CEP 12516-410 – Guaratinguetá – SP-Brasil

(Recibido 14 de junio de 2005, para publicación 18 de septiembre de 2006)

Resumen – El objetivo de este trabajo es determinar la entalpía y la entropía relacionadas a un sistema de refrigeración por absorción, empleando mixturas de amoníaco y agua. El conocimiento de la termodinámica de mezclas, así como la utilización de los diagramas de entalpía-concentración y entropía-concentración son fundamentales para comprender el funcionamiento de los sistemas de refrigeración por absorción. Para proyectos industriales que signifiquen análisis energéticos y exergéticos, simulación y optimización de procesos relacionados a la refrigeración por absorción, es importante la determinación del valor exacto de las propiedades termodinámicas de estas mixturas. El modelo matemático empleado, posibilitó determinar los valores de las propiedades termodinámicas asociadas a un sistema de refrigeración por absorción, así como la confección del diagrama de entropía versus concentración de amoníaco para mixturas en las fases líquida y de vapor correspondiente a un rango de temperaturas de -40 °C a 80 °C y de presión entre 1 atm. y 20 atm.

Palabras clave – Sistema de refrigeración por absorción, propiedades termodinámicas, mixturas de amoníaco y agua.

1. INTRODUCCIÓN

La mixtura amoníaco-agua es un fluido muy importante para los ciclos de refrigeración por absorción. Recientemente, esta mixtura fue también considerada como fluido de trabajo en plantas de generación de potencia basadas en el ciclo Kalina. Para el análisis del desempeño y simulación de sistemas utilizando mixturas amoníaco-agua, se debe realizar una descripción bastante precisa de las propiedades termodinámicas asociadas, considerando un amplio rango de presión, temperatura y concentración [1].

Diversos modelos termodinámicos fueron publicados; algunas fuentes científicas correlacionan datos experimentales a través de métodos gráficos [2, 3] y citan tablas para las propiedades en la fase de saturación. Varios autores desarrollaron métodos para la determinación de propiedades termodinámicas de la mixtura amoníaco-agua, dentro de ellos se puede citar: [4] que utiliza la ecuación de exceso de la energía de Gibbs, relacionando con las correlaciones empíricas de [5]; [6] presenta un modelo para determinar las propiedades de la mixtura amoníaco-agua utilizando una ecuación de estado cúbica; [7] utiliza ecuaciones para calcular la relación de equilibrio líquido-vapor de multicomponentes de un sistema de refrigeración por absorción y [8] presenta un modelo para un sistema de absorción solar utilizado para el almacenamiento de productos agrícolas perecibles.

Existen otros modelos matemáticos de la mixtura amoníaco-agua reportados en la literatura científica, pero algunos son aplicables solamente en un rango restringido de temperatura y presión, lo que sólo permite efectuar el cálculo de un número limitado de las propiedades termodinámicas asociadas. En este estudio, las propiedades termodinámicas para la mixtura amoníaco-agua fueron correlacionadas con la ecuación de estado presentada por [5] para el cálculo correspondiente a la fase líquida y de vapor de la mixtura, como también el cálculo de las propiedades para la sustancia pura amoníaco y agua.

2. MODELO MATEMÁTICO PARA EL CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS EN LA FASE LÍQUIDA

2.1. Método de cálculo de la entalpía de exceso

La entalpía de exceso (H^E) a determinada presión y temperatura puede ser expresada a través de las siguientes ecuaciones:

$$H^E = H_{MIST.REAL} - H_{MIST.IDEAL} \quad (1)$$

$$H_{MIST.IDEAL} = x_i h_i + x_j h_j \quad (2)$$

donde $H_{MIST.REAL}$ corresponde a la entalpía de mixtura real, $H_{MIST.IDEAL}$ a la entalpía de mixtura ideal, x_i a la fracción molar del amoníaco en la fase líquida, x_j a la fracción molar del amoníaco en la fase vapor, h_i a la entalpía en la fase líquida y h_j a la entalpía en la fase vapor.

2.2. Metodología de cálculo de la entropía de exceso

A través de los valores de la entalpía de exceso (H^E) y de la energía libre de Gibbs (G^E) en exceso, se obtiene la entropía de exceso (S^E) a través de la siguiente ecuación:

$$S^E = \frac{H^E - G^E}{T} \quad (3)$$

$$S^E = S_{MIST.REAL} - S_{MIST.IDEAL} \quad (4)$$

siendo $S_{MIST.REAL}$ correspondiente a la entropía de mixtura real y $S_{MIST.IDEAL}$ a la entropía de mixtura ideal.

$$S_{MIST.IDEAL} = x_i s_i + x_j s_j - R(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j) \quad (5)$$

donde s_i corresponde a la entropía del amoníaco en la fase líquida, s_j a la entropía del agua en la fase líquida y R a la constante de gas ideal.

2.3. Método de cálculo de la entropía real

El objetivo principal de este trabajo consiste en la determinación de la entropía real de la mixtura amoníaco-agua. La entropía real y la entropía de exceso de la mixtura son presentadas por las siguientes ecuaciones:

$$S_{MIST.REAL} = x_i s_i + x_j s_j - R(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j) + S^E \quad (6)$$

$$S^E = \frac{H^E - G^E}{T} \quad (7)$$

La concentración de la fracción molar de amoníaco es representada por x_i , la entalpía de exceso por H^E y la energía de Gibbs en exceso por G^E , como anteriormente.

3. MÉTODO MATEMÁTICO PARA EL CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS EN LA FASE VAPOR

3.1. Ecuación de estado para el componente puro

La ecuación fundamental de la energía libre de Gibbs (G) de un componente puro puede ser derivada de relaciones conocidas para el volumen y la capacidad calorífica como una función de temperatura y presión. La ecuación fundamental de la energía de Gibbs puede ser expresada en la forma integral como, [4]:

$$G = h_0 - Ts_0 + \int_{T_0}^T C_p dT + \int_{P_0}^P v dP - T \int_{T_0}^T (C_p / T) dT \quad (8)$$

donde h_0 , s_0 , T_0 y P_0 son la entalpía, entropía, temperatura y presión respectivamente a un estado de referencia. Para la fase de vapor la relación empírica correspondiente a energía libre de Gibbs puede ser escrita en la forma de:

$$\begin{aligned} G_r^g = & h_{r,0}^g - T_r S_{r,0}^g + D_1 T_r - D_1 T_{r,0} + \frac{D_2}{2} T_r^2 - \frac{D_2}{2} T_{r,0}^2 + \frac{D_3}{3} T_r^3 - \frac{D_3}{3} T_{r,0}^3 - D_1 T_r (\ln T_r - \ln T_{r,0}) - \\ & D_2 T_r^2 + D_2 T_r T_{r,0} - \frac{D_3}{2} T_r^3 + \frac{D_3}{2} T_r T_{r,0}^2 + T_r (\ln P_r - \ln P_{r,0}) + C_1 (P_r - P_{r,0}) + C_2 \frac{P_r}{T_r^3} - \frac{4C_2 P_{r,0}}{T_r^3} + \\ & \frac{3C_2 P_{r,0} T_r}{T_{r,0}^4} + \frac{C_3 P_r}{T_r^{11}} - \frac{12C_3 P_{r,0}}{T_{r,0}^{11}} + \frac{11C_3 P_{r,0} T_r}{T_{r,0}^{12}} + \frac{C_4 P_r^3}{3T_r^{11}} - \frac{C_4 12P_{r,0}^3}{3T_{r,0}^{11}} + \frac{11C_4 P_{r,0}^3 T_r}{3T_{r,0}^{12}} \end{aligned} \quad (9)$$

Dividiendo la ecuación (9) por la temperatura reducida (T_r):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left(\frac{G_r}{T} \right)}{\partial T} = & -h_{r,0}^g T_r^{-2} + D_1 T_{r,0} T_r^{-2} + \frac{D_2 T_r}{2} + \frac{D_2 T_{r,0}^2 T_r^{-2}}{2} + \frac{2D_3 T_r}{3} + \frac{D_3 T_{r,0}^3 T_r^{-2}}{3} - D_1 \ln \left(\frac{1}{T_r} \right) - \\ & D_2 - D_3 T_r + \frac{D_3}{2} T_{r,0}^2 T_r^{-2} - C_1 (P_r - P_{r,0}) T_r^{-2} - 4C_2 P_r T_r^{-5} + 16C_2 P_{r,0} T_r^{-5} - 12C_3 P_r T_r^{-13} + \\ & \frac{12C_3 P_{r,0} T_r^{-2}}{T_{r,0}^{11}} - 4C_4 P_r^3 T_r^{-13} + \frac{4C_4 P_{r,0}^3 T_r^{-2}}{T_{r,0}^{11}} \end{aligned} \quad (10)$$

En la ecuación (9) el superíndice **g** corresponde a la fase vapor para el gas en el estado ideal. Las propiedades termodinámicas reducidas, estando expresadas con el subíndice **r**, siendo presentadas por las siguientes expresiones:

$$T_r = \frac{T}{T_B}, \quad P_r = \frac{P}{P_B}, \quad G_r = \frac{G}{RT_B}, \quad h_r = \frac{h}{RT_B}, \quad s_r = \frac{s}{R} \quad (11)$$

Los valores de referencia de las propiedades reducidas son $R = 8,314 \text{ kJ/kmolK}$, $T_B = 100 \text{ K}$ e $P_B = 0,1 \text{ MPa}$. La determinación de la entropía molar específica, está relacionada con la energía libre de Gibbs por:

$$s = -R \left[\frac{\partial G_r}{\partial T_r} \right]_P \quad (12)$$

El cálculo de la entropía en la fase vapor asociada a la mixtura amoníaco-agua es expresada a través de la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
s = & s_{r,0}^g RT_r^{-2} - D_1 T_{r,0} T_r^{-2} R - \frac{D_2}{2} RT_r - \frac{D_2}{2} RT_{r,0}^2 T_r^{-2} - \frac{2}{3} D_3 RT_r - \frac{D_3}{3} RT_{r,0}^3 T_r^{-2} + D_1 R \ln \frac{1}{T_r} + \\
& D_2 R + D_3 RT - \frac{D_3}{2} RT_{r,0}^2 T_r^{-2} + C_1 R (P_r - P_{r,0}) T_r^{-2} + 4C_2 RP_r T_r^{-5} - 16C_2 RP_{r,0} T_r^{-5} + 12C_3 RP_r T_r^{-13} - \\
& \frac{12C_3 RP_{r,0} T_r^{-2}}{T_{r,0}^{11}} + 4C_4 RP_r^3 T_r^{-13} - \frac{4C_4 RP_{r,0}^3 T_r^{-2}}{T_{r,0}^{11}}
\end{aligned} \quad (13)$$

3.2. Ecuación de la entropía de mixtura en la fase vapor

Para la mixtura amoníaco-agua en la fase vapor se asume comportamiento de solución ideal. La entropía de la mixtura en la fase vapor es representada a través de la siguiente ecuación, [9]:

$$s_{MIST.}^g = x_g s_a^g + (1 - x_g) s_w^g + s_{MIST.} \quad (14)$$

$$s_{MIST.} = -R \{ x \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x) \} \quad (15)$$

donde la entropía de mixtura en la fase vapor es $s_{MIST.}^g$, la fracción molar del agua es x_g , la entropía del amoníaco en la fase vapor es s_a^g , la entropía del agua en la fase vapor es s_w^g y la entropía de mixtura es $s_{MIST.}$.

4. RESULTADOS

El modelo de ecuacionamiento utilizado presentó relaciones con la energía libre de Gibbs para la determinación de las propiedades puras del amoníaco y del agua, así como también de la mixtura. La Fig. 1 presenta el diagrama termodinámico de la Entropía *versus* Concentración de amoníaco en la fase líquida y la Fig. 2 presenta el diagrama Entropía *versus* Concentración de amoníaco en la fase vapor.

4.1. Comparaciones con datos de la literatura

Algunos datos de este trabajo, relativos a la presión, fueron comparados con los presentados por [10], que correlaciona la presión *versus* concentración de amoníaco para las temperaturas correspondientes a 305,16 K, 341,8 K y 355,7 K, en la determinación de los cálculos de propiedades termodinámicas en sistemas de refrigeración por absorción, conforme presentado en la Fig. 3.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó los diagramas Entropía *versus* Concentración de la mixtura amoníaco-agua en la fase líquida y de vapor. En el diagrama Entropía *versus* Concentración de amoníaco en la fase líquida, los valores calculados no se inician a partir de concentración cero, teniendo en vista el modelo matemático utilizado para efectuar los cálculos, conforme se observa en la Fig. 1. Para la fase vapor, fueron necesarios ajustes de datos, con el objetivo de un mejor ordenamiento de los puntos entre las temperaturas de -40 °C e 80 °C para la confección del diagrama de entropía. Los resultados obtenidos fueron comparados con datos experimentales de la literatura y presentaron una buena precisión, pudiendo contribuir para el análisis de sistemas de refrigeración por absorción.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la **FAPESP** – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - Brasil, al **CNPq** – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil, por el soporte financeiro que posibilitó la ejecución de este trabajo.

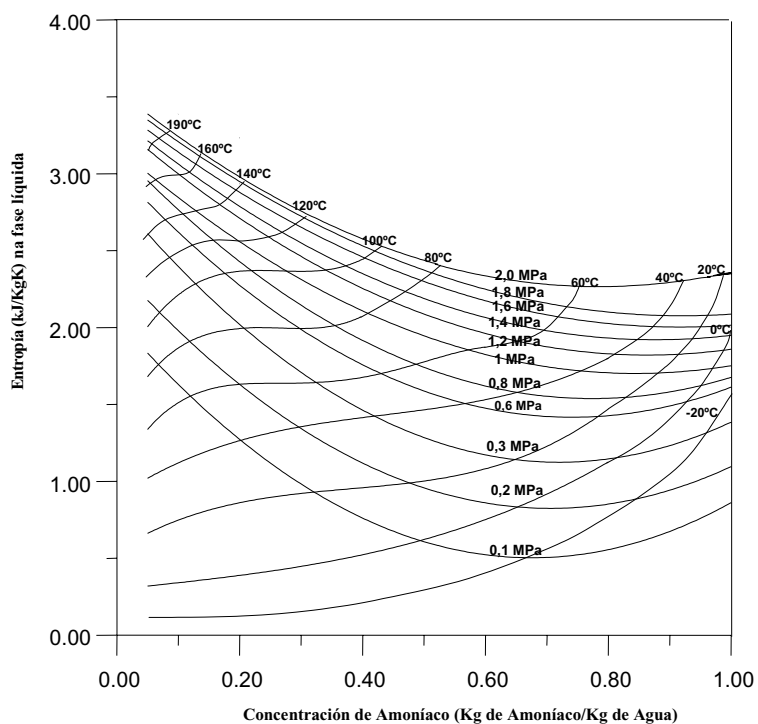


Fig. 1. Diagrama Entropía *versus*. Concentración de Amoníaco (Fase Líquida de la Mixtura).

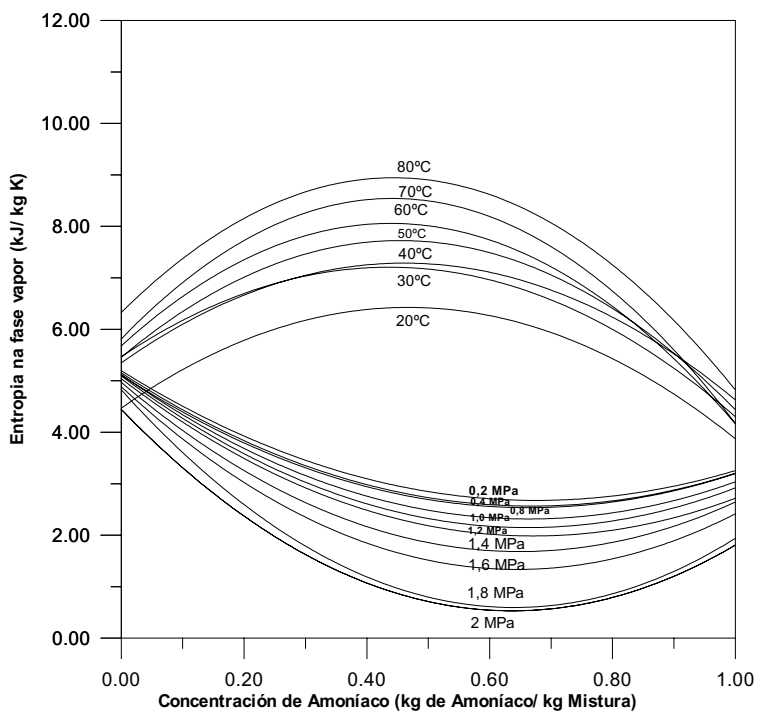


Fig. 2. Diagrama Entropía *versus*. Concentración de Amoníaco (Fase Vapor de la Mixtura).

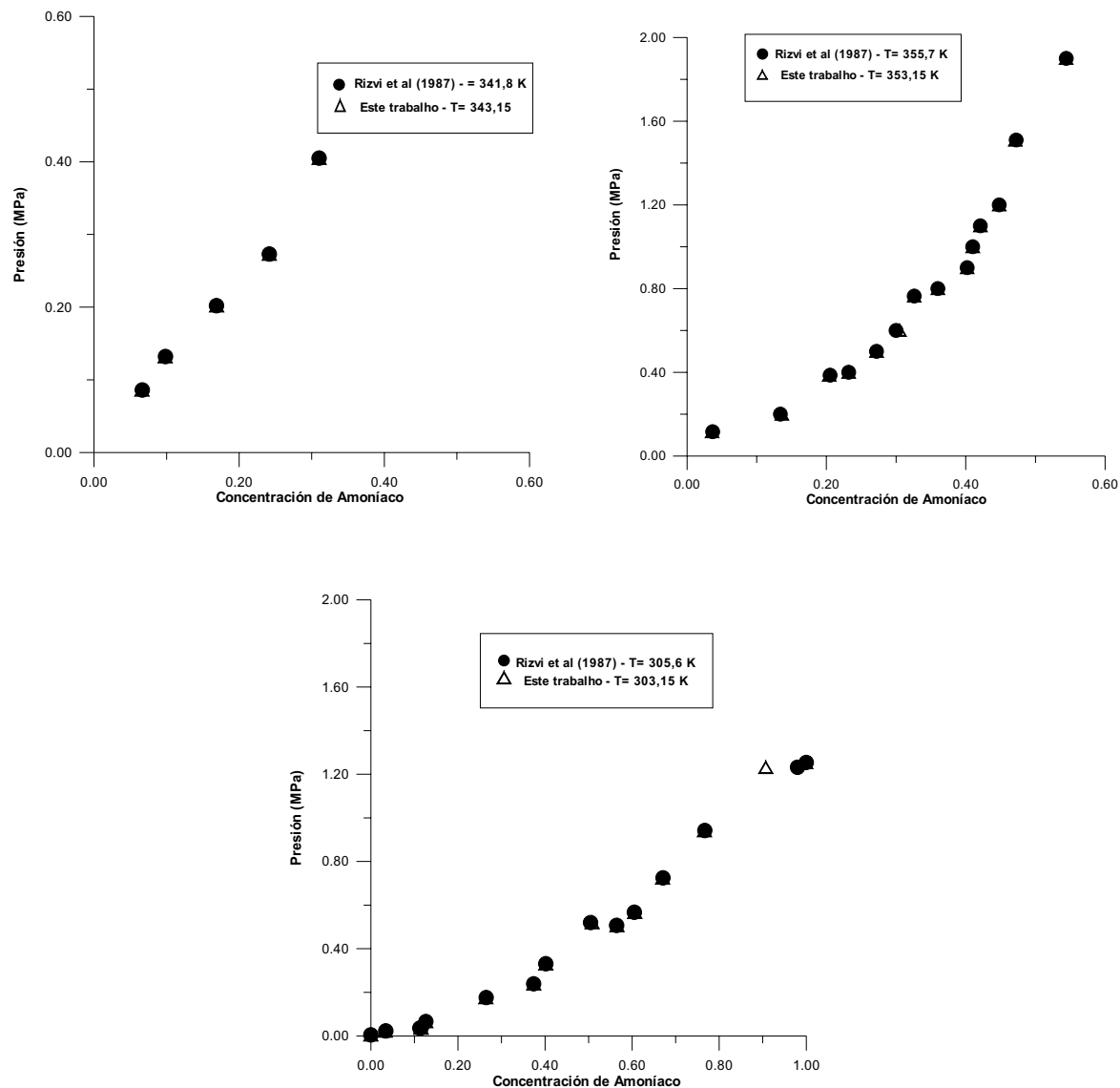


Fig. 3. Comparación de la presente correlación de presión con los datos de [10].

6. REFERENCIAS

- [1] Roth-Tillner, R., Fiend, D. G., "A Helmholtz free energy formulation of the thermodynamic properties of the mixture (water + ammonia)", *J. Phys. Ref. Data*, Vol. 27, N° 1 (1998)
- [2] Scatchard, G. L. F., Epstein, J., Warburton, Jr., Cody, P. J., "Thermodynamic properties-saturated liquid and vapor of ammonia-water mixtures", *Refrigeration Engineering*, Vol. 53, N° 413 (1947)
- [3] Thorin, E., "Comparison of correlations for predicting thermodynamics properties of ammonia-water mixture", *Int. J. thermophysic*, Vol. 21, N° 4 (2000)
- [4] Ibrahim, O. M., Klein, S. A., "Thermodynamic properties of ammonia-water mixtures", *ASHRAE Transactions: Symposia*, (CH-93-21-2), 1495-1502 (1993)
- [5] Ziegler, B., Trepp, C., "Equation of state for ammonia-water mixtures", *Int. J. Refrig.*, 7(2), 101-106 (1984)
- [6] Renon, H., Guillevic, J. L., Richon, D., Boston, J., Britt, A., "A cubic equation of state representation of ammonia-water vapour-liquid equilibrium data", *Int. Refrig.*, 9, 70-73 (1986)

- [7] Napoleão, D. A. S., Silveira, J. L., “Cálculo de propiedades termodinámicas de exceso relacionadas a energía libre de Gibbs, entalpía e entropía associadas a un sistema de refrigeración por absorción amoníaco/agua”, *CONBRAVA-VII Congresso Brasileiro de Refrigeración, Ventilação e Condicionamento de Ar* (2001)
- [8] Zuritz, C. A., Perez-Blanco, H., “Solar-Assisted absorption-refrigeration system for cold storage of perishable agricultural products”, *FPEI NEWS-ASAE*, N° 2, Vol. 27 (1993)
- [9] Xu, F., Goswami, D. Y., “Thermodynamic properties of ammonia-water mixtures for power-cycle applications”, *Elsevier Science – Energy*, **24**, 525-536 (1999)
- [10] Rizvi, S. S. H., Heldemann, R. A., “Vapor-Liquid equilibria in the ammonia-water system”, *J. Chem. Eng. Data*, **32**, 183-191 (1987)

CONFECTION OF THERMODYNAMIC DIAGRAMS ASSOCIATES THE MIXTURE AMMONIA-WATER IN THE PHASE LIQUID-VAPOR

Abstract – The objective of this work is stipulating the enthalpy and entropy linked to a absorption refrigeration system, using ammonia and water mixtures. The knowledge about thermodynamic of mixtures, just as the utilization of the enthalpy-concentration and entropy-concentration diagrams are necessary to understand the functioning of the absorption refrigeration systems. In industrial projects wich to develop energy and exergetics analysis, simulation and optimization of projects linked to absorption by refrigeration, it becomes importantthe determination of the right value of these mixtures thermodynamic properties.The mathematical model used, enables the determination of the thermodynamic properties values linked to absorption refrigeration system, just as the development of the entropy versus ammonia concentration diagram used for mixture in liquid and vapour phases correspondent to a range of temperatures 40°C and 80°C and pressure between 1 atm and 20 atm.

Keywords – Absorption refrigeration system, thermodynamic properties, ammonia and water mixtures.