



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – SOLAR FOTOTÉRMICA

PROPUESTA METODOLÓGICA DE PREDICCIÓN DE PROPIEDADES
TERMODINÁMICAS PARA EL DISEÑO DE BOMBAS DE CALOR POR
ABSORCIÓN OPERANDO CON UN PROCESO DE RECTIFICACIÓN DE
COMPONENTES VOLÁTILES

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
LUIS ROMEO GUILLÉN PALACIO

TUTOR PRINCIPAL
ISAAC PILATOWSKY FIGUEROA
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

MÉXICO, D. F. MAYO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Best y Brown Roberto
Secretario: Dr. Rivera Gómez Franco Wilfrido
Vocal: Dr. Pilatowsky Figueroa Isaac
1 er. Suplente: Dr. Romero Domínguez Rosenberg Javier
2 d o. Suplente: Dr. Cerezo Román Jesús

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Energías Renovables
I.E.R.-UNAM
Priv. Xochicalco, S/N
Temixco, Morelos

TUTOR DE TESIS:

NOMBRE

FIRMA

Índice

Introducción.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.1.1 Análisis de la problemática energética de México.	1
1.1.2 Impacto ambiental.	2
1.1.3 Soluciones al problema energético.	3
1.2 Bombas de calor.....	5
1.2.1 Concepto de bomba de calor.	5
1.2.2 Modos de funcionamiento.	7
1.2.3 Clasificación de las bombas de calor.	8
1.2.3.1 Bomba de calor por compresión mecánica de vapor.....	9
1.2.3.2 Bomba de calor por absorción (líquido-gas).	10
1.3 Medidas de la efectividad de las bombas de calor.	11
1.3.1 Concepto de COP.....	12
1.3.2 Incremento de temperatura.....	12
1.3.3 Relación de Flujo.	12
1.4 Diversas fuentes energéticas eficientes para aplicaciones a ciclos de bombeo de calor. Tipos, ventajas y nuevos horizontes.	13
1.4.1 Introducción.	13
1.4.2 El aire.....	13
1.4.3 El agua.	13
1.4.4 El suelo.	14
1.4.5 La energía solar.	15
1.4.6 La energía geotérmica.	15
1.4.7 El calor de desecho industrial.....	15
1.4.8 La energía eléctrica.	16
1.5 Conceptos básicos de modelación de soluciones.	16
1.5.1 El concepto de mezcla.....	17
1.5.2 Propiedades termodinámicas de mezclas.	17
1.5.3 Modelo de mezcla de gases ideales.	18
1.5.4 Modelo de solución ideal.	18
1.5.5 Propiedad de mezclado.....	19
1.5.6 Propiedad residual.	19
1.5.7 Propiedad de exceso.	20
1.6 Objetivo de la Tesis.	21

1.6.1 Objetivos específicos.....	22
1.7 Capitulación.	22
Bombas de calor: Termodinámica, ciclos ideales y reales.....	25
2.1 Máquinas térmicas.....	25
2.1.1 Introducción.	25
2.1.2 La máquina térmica de Carnot.	26
2.1.2.1 Ciclo de Carnot para un generador de potencia.	29
2.1.2.2 Termodinámica del ciclo de Carnot. Definición de eficiencia térmica.	32
2.2 Bombas de calor.....	34
2.2.1 Introducción.	34
2.2.2 Ciclo inverso de Carnot para una bomba de calor.	35
2.2.3 Eficiencia de una bomba de calor. Definición del COP.	38
2.2.4 COP (Coeficiente de Operación).....	39
2.2.4.1 COP y PER.....	39
2.2.4.2 Diferencias en el COP de una bomba de calor que opera para calentamiento y una que opera para enfriamiento.	41
2.3 El Ciclo Rankine.	43
2.3.1 Introducción.	43
2.3.2 El Ciclo Rankine ideal.....	46
2.3.3 Eficiencia térmica y COP del ciclo Rankine.	46
2.3.4 Acerca de la irreversibilidad del ciclo Rankine.	51
2.4 Bomba de calor por sistemas de sorción.	52
2.4.1 Introducción.	52
2.4.2 Generalidades.	53
Bombas de calor: Sistemas de sorción.....	57
3.1 El ciclo de absorción.....	57
3.1.1 Introducción e historia.	57
3.2 Bomba de calor por absorción.....	58
3.2.1 Introducción.	58
3.2.2 Descripción del sistema de bomba de calor por absorción.....	58
3.2.3 La relación de flujo.	61
3.2.4 La bomba de calor por absorción como una combinación de dos ciclos Rankine.....	61
3.2.5 El COP de una bomba de calor por absorción.	63
3.2.5.1 COP Teórico.	63

3.2.5.2	Análisis de tendencias en el COP.	65
3.2.6	El ciclo real de absorción.	65
3.2.6.1	Límites de temperatura y propiedades de los fluidos.	65
3.2.6.2	Equilibrio de fases en sistemas de absorción.	67
3.2.6.2.1	Equilibrio de fases en bombas de calor por absorción.	69
3.2.6.2.2	Equilibrio de fases en transformadores térmicos por absorción.	71
3.2.6.3	Problemas de irreversibilidad.	73
3.2.7	Análisis de irreversibilidad para un ciclo de absorción.	74
3.2.7.1	Los procesos de transferencia de calor.	74
3.2.7.2	El análisis de procesos a temperaturas variables. La media entrópica de la temperatura.	75
3.2.7.3	El modelo del ciclo de absorción de orden cero.	76
3.2.7.3.1	Antecedentes.	76
3.2.7.3.2	Generalidades del modelo.	76
3.2.7.3.3	COP del modelo de absorción de orden cero.	78
3.2.7.3.4	Determinación de la temperatura mínima T_{GEX} de arranque.	79
3.2.8	Optimización en el diseño de los ciclos por absorción.	79
3.3	Comparación entre el ciclo de absorción y el ciclo de compresión mecánica de vapor.	80
3.3.1	Introducción.	80
3.3.2	Análisis.	80
3.4	Transformadores térmicos.	81
3.4.1	Introducción.	81
3.4.2	Descripción y generalidades.	81
3.4.3	Características distintivas del transformador térmico.	82
3.4.4	COP de un transformador térmico.	84
3.4.5	Semejanzas y diferencias entre el transformador térmico y la bomba de calor por absorción.	85
3.5	Bombas de calor por absorción sólido-gas.	87
3.5.1	Introducción.	87
3.5.2	Generalidades de la absorción sólido-gas.	87
3.5.3	Sistemas de reacción heterogénea sólido-gas.	90
3.5.4	Bombas de calor termoquímicas.	91
3.5.4.1	COP para los ciclos de bomba de calor y transformador térmico termoquímicos.	94
3.5.5	Propiedades del sistema sólido-gas.	95
3.6	Bombas de calor por adsorción sólido-gas.	97
3.6.1	Introducción.	97
3.6.2	Generalidades de la adsorción sólido-gas.	98

3.6.2.1 Adsorción química (quimisorción activada).....	98
3.6.3 Bombas de calor por adsorción.....	101
3.6.3.1 COP para los ciclos de bomba de calor y transformador térmico por adsorción.	105
3.7 El ciclo de sorción sólido-gas y su carácter intermitente de operación.	106
3.7.1 Introducción.	106
3.7.2 La operación real de un ciclo intermitente.	106
Bombas de calor: Sistemas de ciclo múltiple.....	109
4.1 Sistemas de ciclo simple o una sola etapa.	109
4.1.1 Introducción.	109
4.1.2 Sistemas de ciclo múltiple.	110
4.1.3 Diseño de sistemas de ciclo múltiple.....	112
4.1.3.1 Introducción.....	112
4.1.3.2 Conceptos básicos.....	112
4.1.3.3 El concepto de etapa.	113
4.1.3.4 El concepto de efecto.	113
4.1.3.5 Bases de la metodología de diseño de ciclos avanzados.	114
4.1.3.6 COP teórico de los ciclos de sorción por etapa sencilla.	115
4.1.3.7 La relación de incrementos de temperatura ($R\Delta T$).....	116
4.2 Sistemas de ciclo avanzado operando a dos niveles de presión.	116
4.2.1 Introducción.	116
4.2.2 Configuración Tipo I: La bomba de calor por arreglo T_H y el transformador térmico por arreglo T_M	118
4.2.2.1 Introducción.....	118
4.2.2.2 La bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor.	121
4.2.2.3 El transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor.	122
4.2.2.4 La bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos.....	124
4.2.2.5 El transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos.....	125
4.2.2.6 La bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor.	126
4.2.2.7 El transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor.	128

4.2.2.8 La bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales.	129
4.2.3 Configuración Tipo II: La bomba de calor por arreglo T_M y el transformador térmico por arreglo T_H	131
4.2.3.1 Introducción.....	131
4.2.3.2 La bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor.	135
4.2.3.3 El transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor.	136
4.2.3.4 La bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos.....	137
4.2.3.5 El transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos.....	139
4.2.3.6 La bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor.	140
4.2.3.7 El transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor.	141
4.2.3.8 La bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales.	143
4.3 Sistemas de ciclo avanzado operando a tres niveles de presión.	144
4.3.1 Introducción.	144
4.3.2 Configuración Tipo I: La bomba de calor por arreglo T_H y el transformador térmico por arreglo T_M	146
4.3.2.1 Introducción.....	146
4.3.2.2 La bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor.	150
4.3.2.3 El transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor.	151
4.3.2.4 La bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos.....	152
4.3.2.5 El transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos.....	154
4.3.2.6 La bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor.	155
4.3.2.7 El transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor.	156
4.3.2.8 La bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales.	158
4.3.3 Configuración Tipo II: La bomba de calor por arreglo T_M y el transformador térmico por arreglo T_H	160

4.3.3.1	Introducción.....	160
4.3.3.2	La bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor.	164
4.3.3.3	El transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor.	165
4.3.3.4	La bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos.....	166
4.3.3.5	El transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos.....	168
4.3.3.6	La bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor.	169
4.3.3.7	El transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor.	170
4.3.3.8	La bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales.....	172
4.4	Comparaciones y análisis.	174
4.4.1	Análisis de COP.....	174
4.4.1.1	Medidas de efectividad de las bombas de calor y los transformadores térmicos por arreglo Tipo I operando a dos y tres niveles de presión.....	174
4.4.1.2	Medidas de efectividad de las bombas de calor y los transformadores térmicos por arreglo Tipo II operando a dos y tres niveles de presión.....	175
4.4.2	Análisis de Coeficiente de Superficie de Transferencia.	176
4.4.2.1	Comparación de arreglos avanzados de bombas de calor.....	176
4.4.2.2	Comparación de arreglos avanzados de transformadores de calor.	178
4.4.3	Consideraciones finales.....	180
	Modelación de sistemas por absorción líquido-vapor.....	183
5.1	Propiedades termodinámicas.	183
5.1.1	Introducción.	183
5.1.2	Modelos de estado. Relaciones P-V-T.	184
5.1.2.1	Relaciones termodinámicas.....	184
5.1.2.2	Modelos de estado a partir de ecuaciones fundamentales.....	187
5.1.2.3	Ecuaciones cúbicas de estado.....	189
5.1.3	Modelos de mezclas y soluciones.....	193
5.1.3.1	Modelo de mezcla de gas ideal.....	194
5.1.3.2	Modelo de solución ideal.....	197
5.1.3.3	Modelo de solución real.	199

5.2 Equilibrio de fases.....	201
5.2.1 Introducción.....	201
5.2.2 Coeficientes de fugacidad y actividad.....	202
5.2.2.1 Por ecuaciones cúbicas de estado.....	202
5.2.2.2 Por modelo UNIFAC.....	206
5.2.3 Presiones de vapor.....	209
5.2.3.1 Ecuaciones tipo Antoine.....	209
5.2.3.2 Regla de las áreas de Maxwell.....	211
5.2.3.3 Forma rigurosa con fugacidades de componente puro.....	214
5.2.4 Ecuaciones de equilibrio de fases.....	214
5.2.4.1 Equilibrio de fases de un componente puro.....	214
5.2.4.2 Equilibrio de fases de una mezcla multicomponente.....	215
5.3 Balances de materia y energía para las operaciones de los ciclos de absorción.....	218
5.3.1 Definición del estado de referencia.....	218
5.3.2 Correcciones por efecto de presión, temperatura y concentración.....	220
5.3.2.1 Correcciones por efecto de presión y temperatura.....	220
5.3.2.2 Correcciones por efecto de la concentración.....	224
5.3.3 Ecuaciones de los balances de materia y energía.....	225
5.3.3.1 Equipos o procesos de cambio de presión.....	226
5.3.3.2 Equipos o procesos de transferencia de calor.....	229
5.3.3.3 Equipos o procesos de sorción.....	235

Ejemplo de aplicación de las bombas de calor por absorción líquido-vapor operando con la mezcla mono-metil-amina y agua 245

6.1 Bomba de calor por absorción ciclo sencillo o de una sola etapa.....	245
6.1.1 Introducción.....	245
6.1.2 Suposiciones para la resolución del modelo.....	246
6.2 Resultados del modelo.....	250
6.2.1 Propiedades y constantes.....	250
6.2.2 Modelo de ϕ - ϕ por Van der Waals.....	252
6.2.2.1 Estado de referencia del modelo de ϕ - ϕ por Van der Waals.....	252
6.2.2.2 Condiciones de las corrientes del ejemplo del modelo ϕ - ϕ por Van der Waals.....	253
6.2.2.3 Condiciones de las corrientes en el rectificador del ejemplo del modelo ϕ - ϕ por Van der Waals.....	254

6.2.2.4	Parámetros de operación del modelo de ϕ - ϕ por Van der Waals.	258
6.2.3	Modelo de ϕ - γ por Van der Waals con UNIFAC.	258
6.2.3.1	Estado de referencia del modelo de ϕ - γ por Van der Waals con UNIFAC.	258
6.2.3.2	Condiciones de las corrientes del ejemplo del modelo ϕ - γ por Van der Waals con UNIFAC.	259
6.2.3.3	Condiciones de las corrientes en el rectificador del ejemplo del modelo ϕ - γ por Van der Waals con UNIFAC.	260
6.2.3.4	Parámetros de operación del modelo de ϕ - γ por Van der Waals con UNIFAC.	261
6.2.4	Modelo de ϕ - ϕ por Redlich-Kwong.	262
6.2.4.1	Estado de referencia del modelo de ϕ - ϕ por Redlich-Kwong.	262
6.2.4.2	Condiciones de las corrientes del ejemplo del modelo ϕ - ϕ por Redlich-Kwong.	262
6.2.4.3	Condiciones de las corrientes en el rectificador del ejemplo del modelo ϕ - ϕ por Redlich-Kwong.	264
6.2.4.4	Parámetros de operación del modelo de ϕ - ϕ por Redlich-Kwong.	265
6.2.5	Modelo de ϕ - γ por Redlich-Kwong con UNIFAC.	265
6.2.5.1	Estado de referencia del modelo de ϕ - γ por Redlich-Kwong con UNIFAC.	265
6.2.5.2	Condiciones de las corrientes del ejemplo del modelo ϕ - γ por Redlich-Kwong con UNIFAC.	266
6.2.5.3	Condiciones de las corrientes en el rectificador del ejemplo del modelo ϕ - γ por Redlich-Kwong con UNIFAC.	267
6.2.5.4	Parámetros de operación del modelo de ϕ - γ por Redlich-Kwong con UNIFAC.	268
6.2.6	Modelo de ϕ - ϕ por Soave.	269
6.2.6.1	Estado de referencia del modelo de ϕ - ϕ por Soave.	269
6.2.6.2	Condiciones de las corrientes del ejemplo del modelo ϕ - ϕ por Soave.	269
6.2.6.3	Condiciones de las corrientes en el rectificador del ejemplo del modelo ϕ - ϕ por Soave.	271
6.2.6.4	Parámetros de operación del modelo de ϕ - ϕ por Soave.	272
6.2.7	Modelo de ϕ - γ por Soave con UNIFAC.	272
6.2.7.1	Estado de referencia del modelo de ϕ - γ por Soave con UNIFAC.	272
6.2.7.2	Condiciones de las corrientes del ejemplo del modelo ϕ - γ por Soave con UNIFAC.	273
6.2.7.3	Condiciones de las corrientes en el rectificador del ejemplo del modelo ϕ - γ por Soave con UNIFAC.	274

6.2.7.4 Parámetros de operación del modelo de ϕ - γ por Soave con UNIFAC.	275
6.2.8 Modelo de ϕ - ϕ por Peng-Robinson.	275
6.2.8.1 Estado de referencia del modelo de ϕ - ϕ por Peng-Robinson.....	275
6.2.8.2 Condiciones de las corrientes del ejemplo del modelo ϕ - ϕ por Peng-Robinson.....	276
6.2.8.3 Condiciones de las corrientes en el rectificador del ejemplo del modelo ϕ - ϕ por Peng-Robinson.	277
6.2.8.4 Parámetros de operación del modelo de ϕ - ϕ por Peng-Robinson.	278
6.2.9 Modelo de ϕ - γ por Peng-Robinson con UNIFAC.	279
6.2.9.1 Estado de referencia del modelo de ϕ - γ por Peng-Robinson con UNIFAC.....	279
6.2.9.2 Condiciones de las corrientes del ejemplo del modelo ϕ - γ por Peng-Robinson con UNIFAC.	279
6.2.9.3 Condiciones de las corrientes en el rectificador del ejemplo del modelo ϕ - γ por Peng-Robinson con UNIFAC.....	281
6.2.9.4 Parámetros de operación del modelo de ϕ - γ por Peng-Robinson con UNIFAC.....	282
6.3 Comentarios acerca de los resultados del ejemplo.	282
Conclusiones	293
Índice de ilustraciones	299
Índice de tablas	305
Bibliografía	313
Libros.....	313
Tesis	313
Artículos.	314
Bibliografía complementaria.....	315
Libros.....	315

Introducción

1.1 Introducción.

1.1.1 Análisis de la problemática energética de México.

Si analizáramos el desarrollo tecnológico de los últimos siglos nos podríamos percatar de que los grandes avances que hemos realizado nos han beneficiado increíblemente; desde nuevos fármacos y procedimientos médicos con los cuales nos es posible tratar enfermedades y padecimientos que hace relativamente poco eran incurables, hasta el desarrollo de los medios masivos de comunicación que nos permiten encontrarnos de forma virtual e instantánea en cualquier parte del mundo.

Es obvio que dicho avance tecnológico se ha logrado a través del aprovechamiento y consumo cada vez mayor de nuestros recursos naturales, ya sean como materias primas o como energéticos. Así, el uso racional de la energía es primordial para el desarrollo sustentable, tanto económico como social de una comunidad; por lo cual la optimización de este valioso recurso genera amplios beneficios dentro de una población dada.

México ha basado su economía de abasto energético en la extracción y explotación de sus ricos recursos petrolíferos. Actualmente, dichos recursos deben aprovecharse de forma medida, ordenada y responsable dado que independientemente de su gran riqueza y disponibilidad, estos son limitados; además su empleo desmedido acarrea su propia problemática en cuestiones de contaminación ambiental. Considerando además el problema de la explosión demográfica en México y por ende la creciente demanda energética, en breve tiempo estos recursos petroleros se verán seriamente afectados y serán insuficientes; es por esto que la necesidad de racionalizar estos recursos es una acuciante necesidad de nuestro mundo moderno.

A partir de esta problemática, en muchas industrias del país se ha comenzado a considerar seriamente la opción del empleo de fuentes energéticas no tradicionales, las cuales básicamente incluyen los recursos energéticos renovables y la recuperación de la energía de desecho. Esto es el aprovechamiento y uso de energías que tienen una menor densidad energética que los combustibles fósiles o presentan alguna consideración particular, como disponibilidad geográfica o estacional limitada y/o bajo potencial térmico.

Aun cuando es posible argumentar que los recursos energéticos renovables fueron las primeras fuentes energéticas aprovechadas por la humanidad, el desarrollo de nuevos esquemas y procesos productivos en la revolución industrial dio lugar al consumo preferente y desmedido de los combustibles fósiles; el carbón mineral en primera instancia y el petróleo y sus derivados de forma subsecuente.

Así, lo que ahora llamamos fuentes alternas o no tradicionales de energía son recursos energéticos que no se han explotado de forma considerable en los últimos siglos debido a que la alta disponibilidad y bajo costo de los combustibles fósiles los volvían poco

atractivos a nivel económico; siendo éstos recursos energéticos alternos, a la larga, mayormente desaprovechados o desechados por su bajo nivel energético. Como se puede fácilmente apreciar, una estrategia de aprovechamiento integral de fuentes no tradicionales de energía optimiza el consumo integral de los recursos energéticos disponibles.

La política de optimización energética a nivel industrial es aún una práctica no frecuente en nuestro país. Aun cuando existen diversos antecedentes sentados por las potencias internacionales como Japón, Estados Unidos y diversos países de la Unión Europea en los cuales se emplean diversos sistemas (los cuales incluyen a las bombas de calor y los transformadores térmicos) para la recuperación y el aprovechamiento de energía de desecho o energía de tipo alterna (solar, geotérmica, etc.), la industria mexicana no ha tomado grandes iniciativas al respecto; por lo cual existe una gran área de desarrollo para este campo así como un gran potencial energético que puede ser aprovechado en beneficio de la industria, la economía y la conservación de los recursos existentes.

En la comunidad internacional, una de las opciones tecnológicas actuales para la recuperación de energía de desecho y aprovechamiento de fuentes alternas de calor son las bombas de calor. En particular:

- Las *bombas de calor* propiamente dichas en sus múltiples y variadas modalidades: estas operan al transportar calor de una fuente de baja temperatura a un destino de mayor temperatura consumiendo algún tipo de energía o trabajo de alto potencial en el proceso. Además, una bomba de calor produce de forma simultánea un efecto de calentamiento y otro de enfriamiento (refrigerador).
- Los *transformadores térmicos*, los cuales son arreglos específicos de bombas de calor por absorción y se caracterizan por incrementar el nivel de temperatura de una fuente de calor dada aprovechando la energía de la fuente original, pero requieren de un efecto de enfriamiento en su nivel de temperatura de operación menor.

Estas tecnologías aumentan la eficiencia de los procesos y disminuyen la emisión de contaminantes a la atmósfera, produciendo así en su uso y operación múltiples beneficios a la industria y a la comunidad en general, [10].

1.1.2 Impacto ambiental.

Además del aspecto económico, otro aspecto que ha contribuido en gran medida en el desarrollo, investigación y aplicación de estos equipos, es el factor ambiental. Como ya es bien conocido, la quema indiscriminada de combustibles incrementa la concentración de CO₂ y otros gases de efecto invernadero en la atmósfera, y el resultado directo de este incremento es la potenciación de dicho efecto.

Aun cuando el efecto invernadero producido de forma natural es parte fundamental de los procesos bioquímicos que regulan la temperatura y concentración atmosférica de la biósfera, sustentando así las condiciones que permiten la proliferación

de la vida en la tierra, un incremento excesivo del mismo produce serios trastornos climáticos y daños ecológicos a todo lo largo del globo. Es por esto que la recuperación de calor y el aprovechamiento de las fuentes de energía alterna, son medidas efectivas y directas que pueden ayudar a disminuir este problema al disminuir las concentraciones excesivas del CO₂ y otros gases de efecto invernadero a nivel atmosférico, [10].

1.1.3 Soluciones al problema energético.

Existen en la actualidad un sinnúmero de instalaciones tales como refinerías, plantas termoeléctricas e industrias de proceso en general que desechan calor a la atmósfera. Este calor se disipa a la atmósfera ya sea por efecto de su bajo nivel térmico (como es el caso del calor del agua de retorno que pasa a través de una torre de enfriamiento), por su alto costo de recuperación (como puede ser el caso de gases de chimenea, que aun cuando se trata de recuperar el mayor calor posible, no siempre resulta muy costeable el hacerlo) o debido a dificultades técnicas asociadas a su extracción (por ejemplo, una pieza moldeada de plástico puede requerir altas temperaturas para fundir la resina en el molde; más adelante para poder desmoldar la pieza, el molde es enfriado, pero no es posible extraer la totalidad del calor en la pieza y esta termina disipándolo en contacto directo con el aire).

Además, en todas las industrias de proceso, complejos habitacionales, edificios de oficinas, centros comerciales, teatros, cines y todo inmueble en el que se congregue un número considerable de personas, existen requerimientos de enfriamiento, acondicionamiento de aire o refrigeración, ya sea de equipos, procesos, productos o espacios. Normalmente los servicios de enfriamiento o refrigeración requieren del empleo de un fluido refrigerante, seleccionado específicamente para absorber energía térmica de un proceso, aplicación o espacio, logrando así el efecto de refrigeración o enfriamiento buscado y consumiendo, adicionalmente, energía de alto potencial en su operación. Comúnmente la energía que consumen los sistemas de enfriamiento o refrigeración es de tipo eléctrica pero en principio puede ser cualquier tipo de energía, ya sea mecánica, térmica, termoquímica o eléctrica.

Por otro lado existen una diversa serie de energías alternas o fuentes naturales de calor (aire, cuerpos de agua, energía solar, energía geotérmica, calor del suelo, etc.) que pueden ser potencialmente aprovechadas por las bombas de calor y los transformadores térmicos pero que no cuentan con una aplicación directa debido a su bajo nivel térmico, baja densidad energética o a los problemas asociados con la variabilidad en su disponibilidad de acuerdo a la zona geográfica, hora del día o estación del año.

Es por lo anterior que las bombas de calor y los transformadores térmicos tienen un futuro muy promisorio a nivel industrial y doméstico dada su capacidad para elevar el potencial térmico (temperatura) del calor de las fuentes de desecho o alternas a niveles de temperatura útiles para aplicaciones de toda índole, [10,11].

Específicamente a nivel industrial, las bombas de calor y los transformadores térmicos pueden ser empleados en la recuperación de calor, con beneficios finales reales que incluyen:

- Reducción de potencias térmicas en torres de enfriamiento: Dado que el agua de retorno de los procesos industriales se utilizaría como fuente de calor de desecho, dichas corrientes de agua de retorno, al reintegrar su energía al proceso productivo, disminuirían su energía térmica y se encontrarían a un nivel de temperatura menor a la entrada de la torre de enfriamiento. Así, la potencia térmica que debe de disipar la torre de enfriamiento al medio sería menor, la dimensión o tamaño del equipo se reduce y el impacto térmico de la misma también disminuiría.
- Reducción de servicios de combustible en sistemas de calentamiento y precalentamiento de corrientes de proceso: Debido a que es posible recuperar calor de las corrientes de bajo nivel térmico y reintegrarlo al proceso o aplicación a un nivel de temperatura mayor, se puede emplear dicho calor recuperado en lugar de un servicio de calentamiento; obviamente esta medida disminuye la cantidad requerida de combustible de un proceso cualquiera.
- Reducción de servicios de refrigeración en operaciones de proceso o almacenamiento de productos en la planta: Si el proceso de producción o almacenamiento requiere forzosamente del consumo de un servicio de refrigeración, la sustitución del consumo eléctrico de compresión de los equipos de refrigeración industrial por el aprovechamiento de corrientes de calor de bajo nivel térmico disminuye el consumo total de energía eléctrica del proceso.
- Reducción en la emisión de contaminantes: La disminución de los requerimientos de combustible y energía eléctrica de un proceso a nivel industrial conlleva de forma directa a una disminución proporcional de los contaminantes emitidos.

Si además se desea incorporar el aprovechamiento de una fuente energética alternativa en su operación los beneficios incluyen:

- Reducción de consumo de energéticos en sistemas de calentamiento, precalentamiento, enfriamiento y refrigeración de corrientes de proceso: Dado que la energía de las fuentes alternativas se emplea en lugar del gas natural o de la energía eléctrica que normalmente emplean los generadores de vapor y los sistemas de refrigeración por compresión de vapor, el consumo de dichos energéticos disminuirá impactando de forma positiva el costo de operación del proceso.
- Reducción en la emisión de contaminantes: La disminución de los requerimientos de combustible y electricidad conlleva de forma directa a una disminución proporcional de los contaminantes emitidos ya sea in situ en el generador de vapor o en las plantas de generación termoeléctrica.

Por otro lado, es evidente que si un sistema de bomba de calor o transformador térmico recupera tanto el calor de desecho industrial como aprovecha fuentes energéticas alternativas, los beneficios serán aún mayores, [10].

1.2 Bombas de calor.

1.2.1 Concepto de bomba de calor.

Las bombas de calor fueron empleadas desde principios del siglo XIX, pero no fue sino hasta finales del XX que su número se incrementó a gran escala debido al bajo costo y amplia disponibilidad de la energía eléctrica. El principal uso que se les dio fue para enfriamiento en la conservación de productos perecederos; sin embargo, en últimas fechas han comenzado a utilizarse como alternativas en la optimización del consumo energético de un hogar o de una industria. Ahora, para entender el concepto de *bomba de calor* es imprescindible conocer algo sobre la segunda ley de la termodinámica y la relación que tienen entre sí.

De acuerdo a la segunda ley de la termodinámica la energía térmica siempre seguirá la tendencia natural, en tanto nada se lo impida, de fluir desde una zona de alto potencial (alta temperatura) hacia una de bajo potencial (baja temperatura); a ésta transferencia de energía térmica por efecto de una diferencia de potencial térmico (temperatura) entre un cuerpo o sistema y sus alrededores le llamamos *calor*. Cabe resaltar que la transferencia de calor de un cuerpo de alta temperatura a uno de baja temperatura es totalmente espontánea, esto es, sucede sin que algo o alguien tenga que iniciarla, propiciarla o mantenerla.

Ahora, la transferencia de calor de una zona o cuerpo de alta temperatura a uno de baja no es la única transferencia de energía que es espontánea; de hecho, la segunda ley de la termodinámica se podría resumir diciendo que *cualquier tipo de energía que se encuentre concentrada tenderá de forma espontánea a dispersarse*. Así, un sistema con mucha energía concentrada como un resorte comprimido, un gas caliente a presión en un recipiente, un cuerpo a una gran altura o moviéndose muy rápidamente e inclusive un cuerpo con gradientes de concentración tenderá, por si solo y sin que haya ninguna alteración o influencia externa a un estado de equilibrio, a la inmovilidad, a la igualdad de presiones, de temperaturas, de alturas, de energías e inclusive de concentraciones disipando dicha energía que tenía en exceso.

Desde tiempo inmemorial el hombre se dio cuenta de que por cada proceso espontáneo que tenía lugar en la naturaleza existía una dispersión energética y que era posible aprovechar y extraer energía útil de la dispersión; así, una cascada que dispersa su energía potencial puede acoplarse a una rueda de molino y extraer energía mecánica, lo mismo sucede con los molinos de viento e inclusive con las reacciones químicas¹. Por otro lado también descubrieron que era posible ir en contra del flujo natural y espontáneo de las transferencias de energía, esto es, transferir la energía de una zona de bajo potencial a uno de alto (lo cual equivaldría a levantar un cuerpo, calentarlo, imprimirle una

¹ Una combustión es una reacción química de oxidación la cual se caracteriza por liberar grandes cantidades de calor, un fenómeno semejante sería el de una celda electro voltaica, pero en lugar de calor se aprovecha el potencial eléctrico de la celda, [7,9].

aceleración, comprimir un resorte o sintetizar un combustible) pero para lograrlo forzosamente se requería un consumo energético adicional.

Los dos conceptos anteriores son la base de las *máquinas térmicas*. Como tal, se puede decir que una *máquina térmica* es el dispositivo capaz de realizar transformaciones energéticas entre calor y trabajo. Así, un *generador de potencia* es el dispositivo que aprovecha un flujo espontáneo de energía de alto potencial a bajo potencial para obtener trabajo útil y una *bomba de calor* es el dispositivo que crea un flujo no espontáneo de energía de una zona de bajo potencial a una de alto consumiendo trabajo en el proceso (Figura 1).

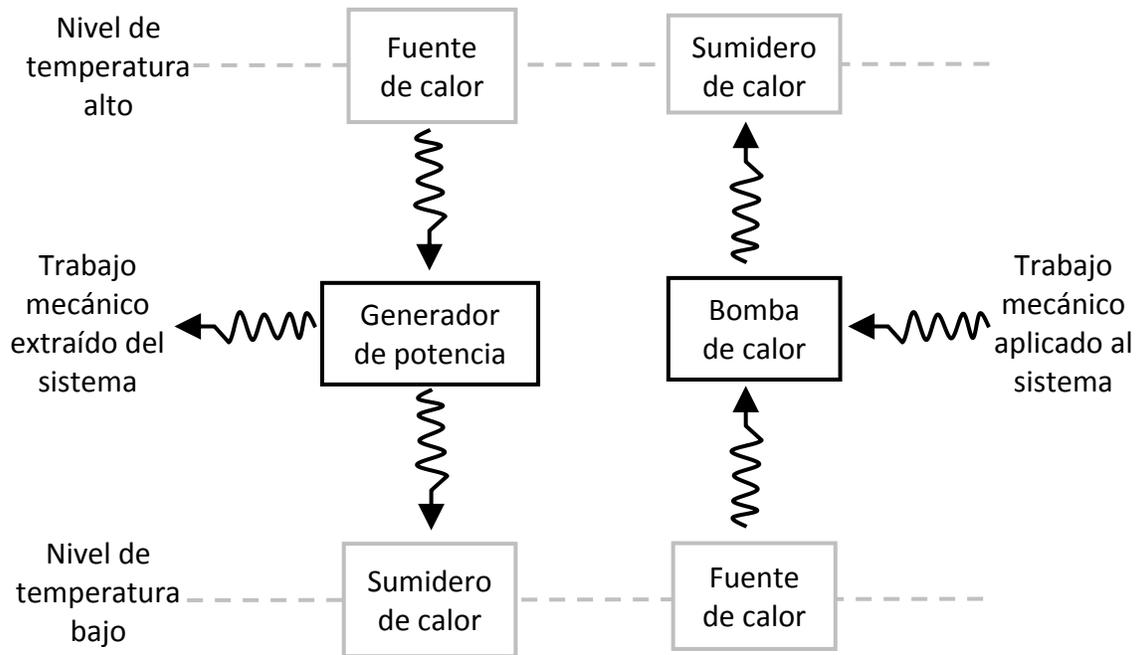


Figura 1. Representación esquemática comparativa entre dos máquinas térmicas: Un generador de potencia y una bomba de calor, [1,7,9].

Además, de acuerdo a la primera ley de la termodinámica, la energía total de un sistema es conservativa y no puede 'aparecer' o 'desaparecer' de la nada; en lugar de ello se transforma, transfiere y almacena. Así, si un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico y su energía total es constante, todo el calor y trabajo que absorbe dicho sistema tiene que ser en cantidad igual a todo el calor y trabajo que disipa.

Esto quiere decir, para un generador de potencia, que de la totalidad de la energía que entra como calor a alta temperatura, parte se extrae como trabajo útil y el resto se desecha como calor de bajo nivel de temperatura. Una bomba de calor recibe calor de una fuente de baja temperatura y lo descarga a una de mayor temperatura, pero para lograrlo convierte (consume) trabajo en calor; esto quiere decir que una bomba de calor descarga a alta temperatura tanto el calor que absorbió a baja temperatura como la energía que consumió en forma de trabajo para lograrlo, (Figura 1).

Así una bomba de calor requiere un suministro de trabajo para poder ‘bombear’ el calor de una fuente de bajo potencial hacia un sumidero de alto potencial; además, dada la versatilidad de estos equipos, de acuerdo a la aplicación puede ser de mayor importancia el efecto de refrigeración (absorción de calor) producido por el calor extraído de la fuente de baja temperatura o el efecto de calentamiento (disipación de calor) producido por el calor cedido a la fuente de mayor temperatura.

La bomba de calor es por tanto un sistema capaz de recuperar calor y elevar la temperatura de recursos de bajo aprovechamiento a niveles útiles o de refrigerar un espacio o corriente utilizando para su funcionamiento una cantidad relativamente baja de energía de alta calidad. Aun cuando las bombas de calor, de acuerdo al tipo empleado, consumen energía mecánica o térmica generalmente en forma de combustible o electricidad, también pueden incorporarse a sistemas de aprovechamiento de energías alternativas existiendo, por ejemplo, refrigeradores de tipo solar, [6,7,9,11].

1.2.2 Modos de funcionamiento.

En su operación, una bomba de calor absorbe energía térmica a baja temperatura y la disipa, junto con la energía adicional que consumió en forma de trabajo, a un nivel de temperatura mayor; generando al mismo tiempo un efecto de enfriamiento y calentamiento. Debido a lo anterior, una bomba de calor puede operar como sistema de enfriamiento, calentamiento, enfriamiento-calentamiento de forma simultáneo o como transformador térmico, dependiendo del tipo de aplicación que se le quiera dar.

Enfriamiento: Una bomba de calor opera como sistema de refrigeración cuando el nivel de temperatura al cual absorbe calor (nivel de bajo potencial) se encuentra por debajo de la temperatura ambiente, manteniendo un cuerpo o espacio cerrado a dicha temperatura de refrigeración.

Calentamiento: Una bomba de calor opera como sistema de calentamiento, cuando está diseñada para extraer calor de alguna fuente de energía de temperatura cercana a la ambiente y cederla para su empleo a un nivel de temperatura mayor.

Una bomba de calor que opera como sistema de calentamiento es básicamente la misma a una que lo hace como sistema de enfriamiento, ambas tienen los mismos equipos y las mismas operaciones, las principales diferencias entre ambas son el objetivo de la aplicación y los intervalos de temperatura a los cuales operan. Un sistema de refrigeración se ocupa sobre todo del efecto de temperatura baja producido en la operación de absorción de calor, mientras que el sistema de calentamiento se concentra en el efecto de calentamiento producido en el proceso de disipación de calor (Figura 1). De igual forma, para una bomba que funciona como refrigerador, la fuente de calor se encuentra por debajo de la temperatura ambiente y el sumidero de calor cercano a la temperatura ambiente; en tanto una bomba de calor que funciona como calentador, la fuente de calor se encuentra cerca de la temperatura ambiente y el sumidero de calor se encuentra por arriba de la temperatura ambiente.

Enfriamiento-calentamiento (de manera simultánea): Este tipo de funcionamiento se aplica a un sistema que puede operar como sistema de enfriamiento o como sistema de calentamiento de acuerdo a las necesidades propias del momento. En la actualidad dichos sistemas se utilizan en la calefacción y acondicionamiento de los espacios habitacionales y operan de acuerdo a las necesidades propias de los ciclos estacionales que se dan a lo largo del año.

Esto es, cuando opera como sistema de enfriamiento, la bomba de calor extrae calor del interior del espacio que se desea enfriar y lo expulsa junto con el calor equivalente del trabajo de operación de la bomba hacia un sumidero de calor externo (el aire del exterior). De forma inversa, cuando la bomba de calor está operando como un sistema de calefacción, se toma calor de una fuente externa, como el aire del exterior, y se introduce junto con el calor equivalente del trabajo de operación de la bomba en el espacio interior, calentándolo de esta forma.

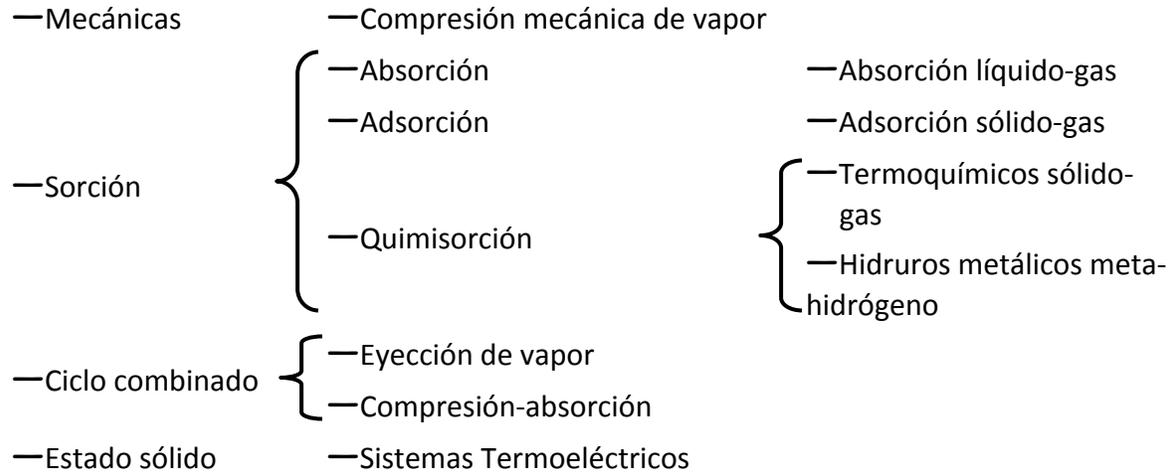
El ciclo de la bomba de calor enfriamiento-calentamiento es, en realidad, el mismo que el ciclo de enfriamiento o calentamiento mencionado antes; la única diferencia radica en que este sistema tiene mayor versatilidad ya que los intercambiadores de calor situados dentro y fuera del espacio habitacional pueden alternar su funciones y absorber o liberar calor de acuerdo al caso, [6,7,9,11].

Transformador térmico: Una bomba de calor opera como transformador térmico, cuando ésta tiene la capacidad de aprovechar calor de alguna fuente de energía de baja calidad y lo transforma en calor a una temperatura mayor que la temperatura de suministro. La principal diferencia que existe entre una bomba de calor y un transformador térmico es que un transformador térmico no requiere un suministro de energía de alta calidad para su operación, ya que emplea para su funcionamiento interno una fracción dada de la energía de bajo potencial presente en la corriente de suministro térmico, [1,11].

Cabe notar que no cualquier bomba de calor puede operar como transformador térmico. De hecho un transformador térmico es una configuración especial de una bomba de calor por sorción, generalmente absorción líquido-gas; además, en concepto, se asemeja más a la definición de un generador de potencia que una bomba de calor. En realidad podría conceptualizarse que un transformador térmico es un generador de potencia por sorción, sólo que en vez de producir trabajo útil genera calor de mayor nivel térmico que el suministrado.

1.2.3 Clasificación de las bombas de calor.

Existen diversas formas en que se pueden clasificar las bombas de calor, sin embargo la norma empleada por diversos autores es según su modo de funcionamiento. Entre los modos de funcionamiento se encuentran, ya sea por su gran aplicación o por su potencial de desarrollo, los siguientes, [11]:



Aun cuando existe una extraordinaria diversidad en los tipos de bombas de calor reportados a nivel bibliográfico y dicha diversidad se traduce en múltiples aplicaciones distintas posibles para estos equipos; para fines del presente trabajo se estudiarán principalmente los sistemas de sorción, en particular los sistemas de absorción líquido-gas.

Cabe resaltar que la gran mayoría de los conceptos teóricos fundamentales revisados para los sistemas de absorción líquido-gas pueden aplicarse directamente a los sistemas de sorción en general; aun así las particularidades del equilibrio líquido-vapor en los sistemas de absorción ameritan su propio estudio a detalle. De igual forma se menciona, como punto de comparación y referencia, los sistemas de compresión mecánica de vapor ya que representan las aplicaciones de bombas de calor más difundidas y conocidas a nivel doméstico e industrial, [1,11].

1.2.3.1 Bomba de calor por compresión mecánica de vapor.

La bomba de calor por compresión mecánica de vapor es la bomba de calor más común ya que se encuentra presente virtualmente en todos los hogares en forma de un refrigerador eléctrico.

Se caracteriza por lograr el nivel de alta presión del refrigerante a través de la compresión mecánica de un fluido, de allí su nombre; sus componentes básicos son un compresor, dos intercambiadores de calor y una válvula de expansión.

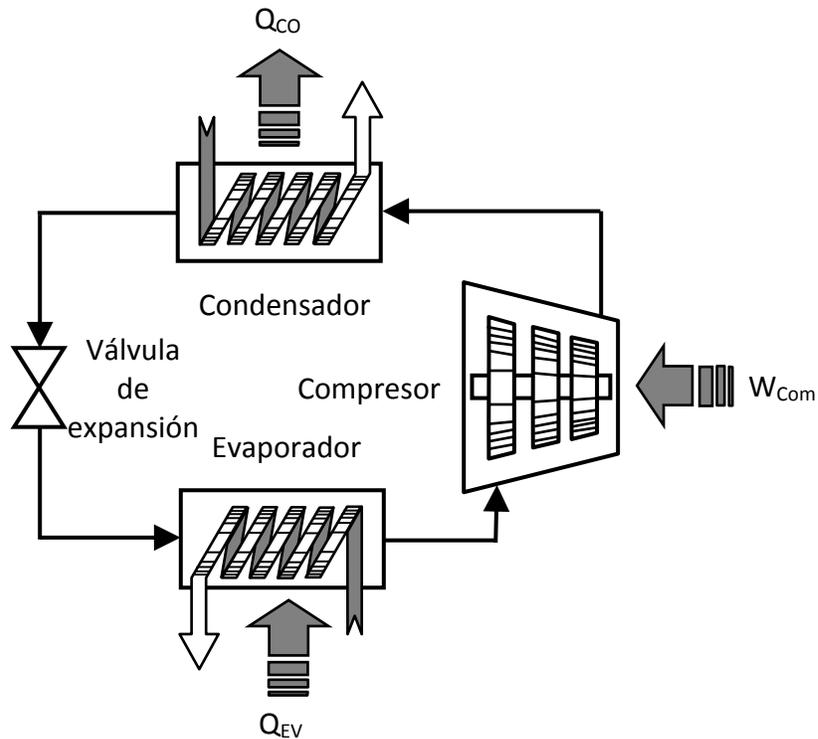


Figura 2. El ciclo de compresión mecánica de vapor. Esquema de proceso, [1,7,9].

La Figura 2 muestra esquemáticamente los principales componentes del ciclo mecánico de compresión de vapor. Un sistema de bomba de calor por compresión mecánica opera con un fluido de trabajo puro a dos niveles de temperatura y presión de saturación, [1,2,7,9,11].

1.2.3.2 Bomba de calor por absorción (líquido-gas).

Las bombas de calor por absorción tienen 4 características principales:

- En lugar de emplear un compresor para lograr la compresión mecánica del fluido de trabajo, realizan un fenómeno de absorción para tener el fluido de trabajo en solución y así, a través del uso de una bomba, incrementar su presión.
- Debido a lo anterior utilizan un par de sustancias afines químicamente, llamadas fluido de trabajo y absorbente. El objetivo del fluido absorbente es absorber al fluido de trabajo creando una solución líquida.
- La energía principal suministrada al sistema es de tipo térmico.
- Los procesos de absorción y desorción son fenómenos fisicoquímicos relacionados con el equilibrio de fases de la solución líquida formada por el fluido absorbente y de trabajo.

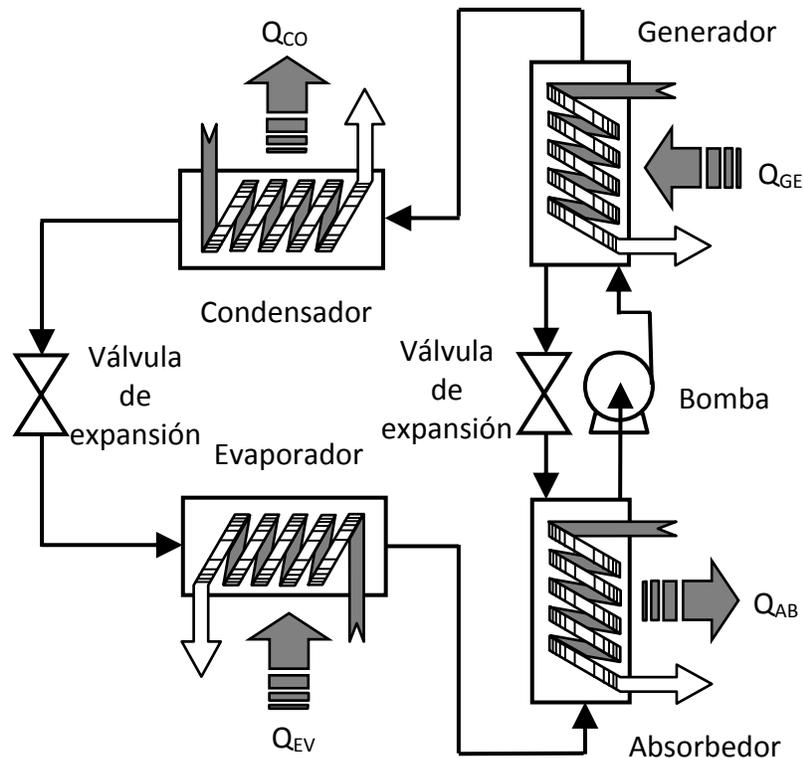


Figura 3. Esquema de proceso de una bomba de calor por absorción, [1].

Los elementos principales de una bomba de calor por absorción son un generador de vapor, un condensador, un evaporador, un absorbedor, dos válvulas de expansión y una bomba. En la Figura 3 se muestran esquemáticamente: una bomba de calor por absorción con los elementos mencionados anteriormente. Todos los sistemas simples de bomba de calor por absorción operan a tres niveles diferentes de temperatura y dos de presión como mínimo.

El funcionamiento de esta bomba de calor es similar al de la bomba de calor por compresión en los procesos de condensación, expansión, y evaporación; sin embargo el ciclo de absorción substituye al compresor con un circuito secundario en el cual se utiliza una bomba para circular el líquido absorbente. La energía mecánica requerida para bombear los líquidos dentro de este tipo de equipos es generalmente pequeña en comparación con la cantidad de energía térmica suministrada a la bomba para su operación (Q_{GE} y Q_{EV}) y el trabajo mecánico para comprimir el vapor (W_{comp}) en un ciclo por compresión mecánica de vapor equivalente (Figura 2), [3,10,11].

1.3 Medidas de la efectividad de las bombas de calor.

Considerando que las bombas de calor tienen la capacidad de producir enfriamiento, recuperar calor o aprovechar recursos energéticos alternativos, resulta útil poder tener una medida de que tan efectivas son para poder caracterizarlas y comparar entre ellas.

Estas comparaciones se hacen por medio de tres conceptos básicos que se han establecido entre los investigadores, diseñadores y constructores de estos equipos: el coeficiente global de operación (COP), el incremento de temperatura (ΔT_{Bomba}) y la relación de flujo (FR). Cabe notar que el concepto de relación de flujo sólo se emplea para los sistemas por sorción líquido-gas, [3,7,9,10].

1.3.1 Concepto de COP.

El rendimiento de una bomba de calor en general se expresa mediante el coeficiente global de operación (COP Coefficient Overall of Performance por sus siglas en inglés), que es la relación que existe entre las energías que entrega y recibe la bomba de calor. Como toda medida de eficiencia o rendimiento, el COP se puede entender como la relación entre la energía útil producida por el sistema y la energía que consumió para obtenerla; los generadores de potencia tienen una medida semejante de la eficiencia y se le llama *eficiencia térmica* (η).

Para el caso particular del COP, ya que éste relaciona la capacidad de recuperación del calor o la eficiencia de transformación de la energía suministrada a calor *útil*, se tiene la particularidad de que dependiendo del modo de operación de la bomba de calor, lo que se considera como *calor útil* varía. Esto es, el calor útil es el calor que absorbe a baja temperatura *si* la bomba de calor opera para refrigeración o el calor que disipa a alta temperatura *si* la bomba de calor opera para calentamiento, recuperación de energía térmica de desecho o de un recurso energético alternativo. Así, en forma sencilla se puede definir cómo, [1,6,7,9]:

$$\text{COP} = \text{Energía útil recuperada del sistema} / \text{Energía suministrada al sistema}$$

1.3.2 Incremento de temperatura.

Una característica de los sistemas de bomba de calor es el incremento de temperatura (ΔT_{Bomba} o *lift* en inglés). Este se define cómo la diferencia de valores que existe entre la temperatura que se obtiene en la zona de alto potencial térmico (en dónde se recupera la energía o se da el efecto de calentamiento) y aquella de bajo potencial térmico (dónde se suministra la energía o se da el efecto de enfriamiento).

Para sistemas por absorción existen dos o más incrementos de temperatura; ya que estos sistemas manejan tres niveles de temperatura ($T_L - T_M - T_H$ que son temperaturas baja, media y alta) o inclusive más si son sistemas de etapa múltiple. Para una bomba de calor por absorción el ΔT estará dado por $T_M - T_L$ donde T_H es la temperatura de la energía de alto potencial consumida. Para un transformador térmico, ΔT es $T_H - T_M$ y T_L es la temperatura a la cual se disipó el calor de potencial medio, [10,11].

1.3.3 Relación de Flujo.

La relación de flujo (FR) para un ciclo por absorción se define como la razón del flujo másico que va del absorbedor al generador entre el flujo másico del fluido de trabajo, [10,11]:

$$FR = \frac{M_{FT} + M_{FS}}{M_{FT}} \quad (\text{ecuación 1})$$

1.4 Diversas fuentes energéticas eficientes para aplicaciones a ciclos de bombeo de calor. Tipos, ventajas y nuevos horizontes.

1.4.1 Introducción.

Una bomba de calor es más eficiente en tanto que la fuente de calor y el sumidero tengan la mínima diferencia de temperatura posible entre ellos. En consecuencia es conveniente buscar la fuente de calor de mayor potencial térmico y de fácil acceso o disponibilidad. Vale la pena recordar que el calor se encontrará disponible a una temperatura menor que la requerida para su utilización directa, de lo contrario no habría necesidad de la bomba. Las fuentes más comúnmente utilizadas son el sol, aire, agua, mantos freáticos o calor geotérmico. Estos son ejemplos de fuentes limpias y naturales que pueden ser complementadas por corrientes de proceso, calor de desecho industrial o aire de descarga de sistemas de ventilación mecánicos. De estos, la atmósfera es la fuente más comúnmente empleada, [2].

1.4.2 El aire.

En una bomba de calor que utiliza aire como fuente de calor, dicho aire exterior fluye sobre los serpentines del evaporador, los cuales cuentan generalmente con superficies extendidas para incrementar el área total de intercambio de calor del lado del aire. Dada su fácil disponibilidad e universalidad, el aire es una fuente de calor eminentemente apropiada para aplicaciones de aprovechamiento energético; por ende el equipo requerido es de un tamaño razonable y con costos de instalación y operación relativamente bajos. Además, el diseño de bombas de calor con aire como fuente térmica se adapta fácilmente para un diseño estándar unitario y una producción industrial en serie.

La desventaja del aire como fuente de calor radica en el hecho de que su temperatura varía rápidamente siendo particularmente baja en invierno cuando la demanda normal de calor suele ser mayor. Además, la atmósfera contiene grandes cantidades de vapor de agua y ésta, a bajas temperaturas, puede congelarse sobre los serpentines del evaporador. El COP de la bomba de calor será menor a temperaturas menores (para la misma temperatura de condensación) y así la descarga de calor de la unidad será menor, [2].

1.4.3 El agua.

El agua es otra fuente de calor ampliamente utilizada; siendo los mantos freáticos o acuíferos del subsuelo la fuente térmica a base de agua más eficiente que puede emplearse. La principal ventaja de este tipo de agua como fuente de calor es que su temperatura a lo largo del año permanece relativamente constante con muy pocas variaciones estacionales. Así, los problemas relativos a las variaciones diarias o estacionales de temperatura correspondientes a otras fuentes térmicas son eliminados y el factor de operación y carga térmica se asemejan más el patrón de un sistema de calefacción convencional.

Cuando se elige un cuerpo extenso de agua como fuente térmica los problemas de condensación y congelación externa en los serpentines se eliminan debido a que la inercia térmica del mismo le impide variar su temperatura de forma apreciable, alejándolo del punto de fusión; además, el coeficiente de transferencia de calor del agua es mejor que el del aire, siendo así la transferencia de calor entre el refrigerante y el agua mucho más eficiente que la que existe entre el refrigerante y el aire. Nótese que el diseño del evaporador puede ser más eficiente y ciertamente más compacto. Como desventaja, sin embargo, es cierto que la instalación, operación y mantenimiento es más costosa para un sistema de bombeo de calor que utiliza agua del subsuelo como fuente energética que para una máquina que utiliza aire. Además, el diseño particular de unidades subterráneas es difícilmente estandarizado, y por ende dificulta la producción de equipos en serie. Esta dificultad surge de la problemática propia de cada fuente y las condiciones del subsuelo, ya que cada caso y diseño es único.

Los mismos factores también se aplican a cualquier otra fuente de agua así como a todas las bombas de calor que utilizan agua como fuente térmica. El agua de ríos o lagos (cuerpos acuíferos superficiales) llega a presentar variaciones estacionales con respecto a su temperatura pero aun así es mucho mejor fuente de calor que el aire si ambos se encuentran en condiciones de disponibilidad semejantes, [2].

1.4.4 El suelo.

El uso del suelo como una fuente térmica requiere un gran número de serpentines enterrados bajo tierra y por ende el costo del sistema es considerable. Estos serpentines pueden contener el refrigerante del sistema aun cuando el costo y las desventajas obvias de manejar un refrigerante presurizado en tuberías subterráneas han llevado al diseño de sistemas que manejan una solución de salmuera entre los serpentines y el evaporador. Los serpentines enterrados de las bombas de calor aprovechan la energía solar almacenada en el suelo, así que este también se encuentra sujeto a variaciones estacionales en tanto la profundidad a la cual se encuentren enterrados los serpentines sea menor a los 30 metros, a profundidades mayores la temperatura no presenta ya variaciones estacionales apreciables. La principal ventaja del suelo como fuente de calor es que aun cuando disminuye a lo largo del año su temperatura, este cambio es mucho más gradual y controlado que el del aire pero el costo y las dificultades de instalación del equipo lo vuelven un sistema de empleo restringido, [2].

Como ejemplos de investigación y aplicación en este campo se cita el trabajo desarrollado por la Universidad de Alabama. Se reportan los costos comparativos para este tipo de bombas de calor, estudiando primeramente los costos asociados al equipo e instalación y comparándolo al costo de sistemas de bombas de calor convencionales a nivel industrial. Actualmente, la aplicación de estos sistemas resulta muy costosa, aproximadamente de 3.5 a 5.0 dólares por pie de tubería de serpentín enterrado (aproximadamente de 1250 a 1550 dólares más por tonelada de refrigeración que un sistema de compresión mecánica de vapor equivalente), pero el reporte presentado señala hacia los componentes o áreas más propicias para minimizar costos y enfatiza la

necesidad de mayor investigación en la construcción y el diseño de los serpentines, [13,14].

Así mismo, Charters y Piechowski de la Universidad de Melbourne desarrollaron un análisis para estos sistemas presentando su modelo termodinámico de comparación entre una bomba de calor cuya fuente es el suelo y otra cuya fuente es el aire de la atmósfera. Además, simulan la operación de ambos sistemas en un computador, calculan los consumos energéticos estimados para ambos sistemas, dimensionan los serpentines enterrados, comparan el consumo energético de diversos sistemas reales y reportan sus estimados para los costos de instalación de sistemas de esta naturaleza en función a su carga y al tipo de serpentines utilizados. Su análisis es para una aplicación a nivel doméstico, [12].

1.4.5 La energía solar.

Con el desarrollo que ha tenido la tecnología solar en los últimos años se ha considerado a ésta como una buena fuente de energía para su empleo en las bombas de calor por absorción (sistemas térmicos), ya que con colectores de relativamente bajo costo se puede suministrar calor al generador o evaporador a temperaturas mayores que aquellas obtenidas normalmente del aire o agua obteniéndose con esto valores de COP mayores, [11].

Existen múltiples trabajos de investigación para aprovechar al máximo el potencial de la energía solar. Uno de tales trabajos es el realizado por la Universidad de Melbourne (Charters, Lu Aye y Brey. Noviembre 1997), en el cuál se revisan los sistemas de hidruros metálicos como un medio eficiente de almacenamiento de energía solar para una posterior aplicación al calentamiento de agua a nivel doméstico. La ventaja de esta aplicación de hidruros metálicos consiste en que la energía solar captada es utilizada como potencial energético para revertir la reacción de hidruración y separar el hidrógeno de la red metálica del hidruro. Así el hidrógeno liberado puede ser almacenado en un tanque a temperatura ambiente (sin pérdidas de calor con la atmósfera) hasta que la energía captada (de esta forma almacenada) sea requerida. La energía captada se libera en la reacción de hidruración entre el hidrógeno libre y el metal del sistema, [15,16].

1.4.6 La energía geotérmica.

La energía geotérmica en sus diferentes formas tales como pozos de aguas termales, mezclas de vapor, agua y salmuera calientes etc., puede ser utilizada como fuente de calor para sistemas de absorción logrando valores altos de COP. En muchos países no se cuenta con energía geotérmica o esta se encuentra localizada en pequeñas regiones que generalmente se encuentran muy alejadas de los centros de población, [11].

1.4.7 El calor de desecho industrial.

El reaprovechamiento de calor de desecho como fuente térmica ha ocasionado que se tenga un fuerte interés en el desarrollo tecnológico de las bombas de calor, ya que el empleo de estas podría aumentar significativamente el rendimiento global de ciertas industrias, tales como refinerías, plantas termoeléctricas e industrias de proceso en

general. El problema es por supuesto la disponibilidad de tanto una fuente de calor y una carga térmica compatibles como para poderlas acoplar y llevar a cabo un proceso de bombeo. En la recuperación de calor industrial un calor de baja calidad se degrada aún más (con la ventaja adicional de un menor impacto ambiental de los efluentes térmicos de la planta) mientras una porción significativa del mismo es llevado a una temperatura útil y es reintegrado al proceso. La aplicación de tecnologías de bombas de calor y transformadores térmicos permite este aprovechamiento adicional del calor de bajo potencial térmico, [2,11].

1.4.8 La energía eléctrica.

La electricidad ha sido hasta hoy la fuente de energía más utilizada en las bombas de calor principalmente por dos razones:

- Su gran disponibilidad a nivel mundial y su facilidad para transportarse grandes distancias de forma eficiente.
- Los sistemas de compresión mecánica de vapor son lo que reportan los mayores valores de COP, [11].

1.5 Conceptos básicos de modelación de soluciones.

Las bombas de calor por compresión mecánica de vapor son las más comunes y numerosas y se caracterizan por emplear una sustancia pura como fluido de trabajo. A su paso por el equipo, el fluido de trabajo de una bomba de calor por compresión mecánica experimenta varios procesos, desde cambios de temperatura hasta vaporizaciones y condensaciones. En contraste y como ya se mencionó anteriormente, las bombas de calor por absorción, las cuales son el foco de estudio de éste trabajo, se caracterizan por emplear dos sustancias en su operación, un fluido de trabajo y un absorbente, las cuales llegan a formar soluciones de diferente concentración entre ambas.

Aun cuando se desea que el fluido de trabajo se encuentre como sustancia pura en una parte del ciclo de absorción, se requiere que se combine con el fluido absorbente y forme una solución en el resto del ciclo; así el estudio y caracterización de las mezclas formadas por la combinación del par fluido de trabajo y absorbente son de vital importancia para el cálculo, modelación y diseño de los ciclos por absorción.

Por desgracia, una de las principales limitantes en la aplicación de las bombas de calor por absorción a nivel doméstico o industrial es la concerniente a la escasa información existente sobre el comportamiento termodinámico de las mezclas de trabajo. Esto es, existe un número pequeño de mezclas de trabajo que se encuentran ampliamente caracterizadas y reportadas bibliográficamente; en oposición, hay un sinnúmero de mezclas que no se han estudiado y que, potencialmente, podrían tener mejores rendimientos que las mezclas tradicionales o ser propicias para operar a niveles extremos de presión o temperatura en donde no es posible aplicar las mezclas convencionales.

Así, un aspecto clave en el desarrollo y posterior aplicación de las tecnologías de bombas de calor y transformadores térmicos por absorción líquido-vapor es la modelación y predicción del comportamiento de las mezclas de trabajo. A nivel termodinámico existen

diversos modelos y simplificaciones que pueden emplearse para predecir el comportamiento de una mezcla dada, los cuales incluyen los modelos de mezcla de gases ideales y de solución ideal, así como las propiedades de mezclado, residuales y de exceso, [3,7,9].

1.5.1 El concepto de mezcla.

Se entiende por *substancia pura* aquella que es única e invariable en su estructura química; esto es, que está formada por los mismos átomos, si es un elemento, o por las mismas moléculas, si es un compuesto.

Así, una *mezcla* es un sistema compuesto por más de una *substancia pura*. Las mezclas pueden ser heterogéneas u homogéneas de acuerdo a si están en una o más fases², [7,9].

1.5.2 Propiedades termodinámicas de mezclas.

Si se define como $\underline{\theta}$ a cualquier propiedad termodinámica molar (volumen molar, entropía molar, entalpía molar, etc.), entonces:

$\underline{\theta}$: Propiedad θ molar del sistema o mezcla como un todo (no para cada compuesto por separado).

$n\underline{\theta}$: Propiedad θ total del sistema. Se calcula del producto de n , las moles del sistema, y la propiedad θ molar del sistema o mezcla como un todo. También puede representarse por Θ (mayúscula y en negrita).

$\underline{\theta}_i$: Propiedad θ molar del componente i como puro. Obviamente para un sistema formado por un solo componente puro $\underline{\theta} = \underline{\theta}_i$.

$\bar{\theta}_i$: Propiedad θ molar parcial del componente i . Representa una propiedad conceptual θ molar del componente i que tiene como constituyente de una mezcla particular a las condiciones exactas de presión, temperatura y concentración de dicha mezcla.

El concepto de una propiedad molar parcial no es sencillo. Su definición matemática está dada por:

$$\bar{\theta}_i = \left. \frac{\partial(n\underline{\theta})}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{ecuación 2})$$

La cual quiere decir que la propiedad θ molar parcial de i dentro de una mezcla es la variación de la propiedad total θ de la mezcla con respecto a un cambio diferencial en la cantidad de moles del compuesto i , manteniendo la presión, temperatura y todos los demás números de moles distintos al componente i , esto es n_j , constantes. La $\bar{\theta}_i$ no representa el valor de θ molar de i (que sería su valor de componente puro), sino la

² Se entiende por *fase* una región continua de materia que es uniforme en su composición química y su estructura física, esto es que está formada por la misma substancia (si es una substancia pura) o tiene la misma concentración (si es una mezcla) y que además tiene las mismas propiedades físicas en cualquier punto o región del sistema, [7,9].

dependencia conceptual que tiene θ molar de la mezcla con respecto a i como parte constituyente de dicha mezcla, por tanto, el concepto de $\bar{\theta}_i$ no tiene sentido fuera de una mezcla.

La importancia fundamental de las propiedades molares parciales reside en que:

$$\underline{\theta} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \bar{\theta}_i \quad (\text{ecuación 3})$$

$$n\underline{\theta} = \sum_{i=1}^{comp} n_i \bar{\theta}_i \quad (\text{ecuación 4})$$

Esto es que una propiedad termodinámica θ molar de una mezcla siempre va a ser la suma del promedio ponderado de la propiedad molar parcial de i en la mezcla por la fracción mol del componente i en dicha mezcla. Así, las propiedades molares parciales se emplean para predecir el comportamiento de las variables termodinámicas en las mezclas, [7].

1.5.3 Modelo de mezcla de gases ideales.

Se define como una *mezcla de gases ideal* (mgi) a aquella compuesta única y exclusivamente por *gases ideales* (gi). Una mezcla de gases ideales cumple las siguientes condiciones, [7]:

Un gas ideal tiene como *ecuación de estado*:

$$P\underline{V} = \underline{R}T \quad (\text{ecuación 5})$$

La *energía interna* de un gas ideal es *únicamente función de la temperatura*:

$$\underline{U} = f(T)$$

El *volumen total de una mezcla de gases ideales* es:

$$P\underline{V}^{mgi} = (\sum_{i=1}^{comp} n_i) \underline{R}T = n\underline{R}T \quad (\text{ecuación 6})$$

La *energía interna de una mezcla de gases ideales* es:

$$\underline{U}^{mgi} = \sum_{i=1}^{comp} n_i \underline{U}_i^{gi} \quad (\text{ecuación 7})$$

1.5.4 Modelo de solución ideal.

Se define como *solución ideal* (si) a aquella mezcla líquida o vapor que cumple las siguientes condiciones:

$$\bar{H}_i^{si} = \underline{H}_i \quad (\text{ecuación 8})$$

$$\bar{V}_i^{si} = \underline{V}_i \quad (\text{ecuación 9})$$

Esto quiere decir que la entalpía y el volumen molar parcial del componente i de una solución ideal son exactamente iguales a la entalpía y volumen molar del componente i como componente puro. Así, debido a la ecuación 3:

$$\begin{aligned} \underline{H}^{si} &= \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{H}_i \\ \underline{V}^{si} &= \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{V}_i \end{aligned}$$

Lo cual quiere decir que una solución ideal se caracteriza porque su entalpía y su volumen molar de la mezcla son simplemente la suma del promedio ponderado de sus

entalpías y volúmenes de cada componente puro por sus fracciones molares en la mezcla, [7].

1.5.5 Propiedad de mezclado.

Para una mezcla real cualquiera, la propiedad θ molar de la mezcla NO es la suma del promedio ponderado de las propiedades θ de cada componente i por su fracción molar dentro de la mezcla. Esto es:

$$\underline{\theta} \neq \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{\theta}_i \quad (\text{ecuación 10})$$

Pero, como ya se dijo anteriormente (ecuación 3), SI es la suma del promedio ponderado de las propiedades θ molares parciales de cada componente i por su fracción molar dentro de la mezcla:

$$\underline{\theta} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \bar{\theta}_i \quad (\text{ecuación 3})$$

Ahora, en la sección anterior se acaba de afirmar que para el caso de una *solución ideal* (si) la ecuación 10 es una igualdad, pero eso es precisamente lo que diferencia a una solución ideal de una mezcla real. Debido a que no todas las mezclas se pueden caracterizar o modelar como ideales se requiere definir el concepto de una *propiedad de mezclado*.

Se entiende por *propiedad de mezclado* ($\Delta \underline{\theta}_{mez}$) a la diferencia entre la propiedad θ molar de una mezcla y la suma del promedio ponderado de la propiedad θ molar de cada componente i por su fracción mol. Esto es:

$$\Delta \underline{\theta}_{mez} = \underline{\theta} - \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{\theta}_i \quad (\text{ecuación 11})$$

Aplicando la ecuación 3 en la definición anterior:

$$\begin{aligned} \Delta \underline{\theta}_{mez} &= \sum_{i=1}^{comp} x_i \bar{\theta}_i - \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{\theta}_i \\ \Delta \underline{\theta}_{mez} &= \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{\theta}_i - \underline{\theta}_i) \end{aligned} \quad (\text{ecuación 12})$$

Como se puede apreciar en la ecuación 12, $\Delta \underline{\theta}_{mez}$ representa la suma del promedio ponderado de la diferencia entre el comportamiento molar de la propiedad θ del componente i en la mezcla y su comportamiento como componente puro; esto es, el distanciamiento de su comportamiento en una mezcla con referencia a su comportamiento como sustancia pura, [7].

1.5.6 Propiedad residual.

En las secciones previas se han mencionado los sistemas ideales, tanto las mezclas de gases ideales como las soluciones ideales; pero, en el más estricto sentido del término, los sistemas verdaderamente ideales no existen. Esto es, si estudiamos su comportamiento, aun cuando existen sistemas que se pueden acercar al comportamiento ideal al punto de *aparentar* serlo, siempre existirán diferencias que los alejan de la idealidad teórica.

Esto puede llevar a cuestionarnos la utilidad de los modelos ideales, más aun considerando que son sistemas que como tal no existen en nuestro universo y que, en el mejor de los casos, presentan un comportamiento aproximado a la realidad, pero que en el peor de ellos presentan fuertes desviaciones con respecto al comportamiento real de los mismos. De hecho, la verdadera utilidad de los modelos ideales radica en su simplicidad. Esto es, los modelos ideales son simplificaciones del comportamiento real de un sistema, de fácil implementación y de resolución sencilla en tanto que los sistemas reales suelen ser matemáticamente complejos al punto de que las soluciones analíticas no siempre son posibles.

Debido a lo anterior resulta útil describir el comportamiento de los sistemas reales como una 'corrección' o 'desviación' del comportamiento ideal. De aquí surge el concepto de una *propiedad de desviación* (*departure* en inglés) o *propiedad residual*.

Se define a la propiedad θ molar residual del componente i puro como:

$$\theta_{res} = \theta_{des} = \underline{\theta} - \underline{\theta}^{gi} \quad (\text{ecuación 13})$$

Se define a la propiedad θ molar parcial residual del componente i en una mezcla como:

$$\bar{\theta}_{i res} = \bar{\theta}_{i des} = \bar{\theta}_i - \bar{\theta}_i^{mgi} \quad (\text{ecuación 14})$$

El concepto de propiedad molar parcial residual (o de desviación) de un componente i en una mezcla se vuelve particularmente importante porque fundamenta la definición de la fugacidad del componente i en una mezcla (\bar{f}_i), la cual es indispensable en el cálculo del equilibrio líquido-vapor de la solución formada por el absorbente y el fluido de trabajo, [7,8].

1.5.7 Propiedad de exceso.

Como se vio en la sección anterior, el enfoque de las propiedades residuales consiste en el poder predecir el comportamiento real de un sistema a partir de un estado de referencia simplificado (gas ideal o mezcla de gases ideales para el caso particular) y de allí, poder estimar la desviación o distanciamiento que tiene el estado real del estado simplificado de referencia.

La ventaja de dicho acercamiento es que nos permite, debido a todas las simplificaciones consideradas, predecir las propiedades del estado inicial de referencia de forma muy sencilla; ya de allí es mucho más simple tratar de estimar cómo se afectan las propiedades por el hecho de no ser ideales que tratar de predecir el valor de cada propiedad en el estado real. Es obvio resaltar que mientras más cercano sea el estado inicial de referencia al estado real, más pequeña será la desviación en las propiedades y más exacta será la estimación que se haga de ellas.

Es por lo anterior que para el caso de soluciones líquidas, emplear una mezcla de gases ideales como estado de referencia no es del todo recomendable, ya que es un estado inicial que puede llegar a ser demasiado diferente al estado real. Debido a lo

anterior, para el caso de soluciones líquidas se prefiere partir del modelo de solución ideal.

El modelo de solución ideal también cuenta con una variable que mide la desviación del comportamiento real con respecto al de solución ideal y se le conoce como *propiedad de exceso de mezclado*.

Se define la propiedad θ molar de exceso de mezclado de una mezcla como:

$$\underline{\theta}^{ex} = \Delta\underline{\theta}_{mez} - \Delta\underline{\theta}_{mez}^{si} \quad (\text{ecuación 15})$$

De la ecuación 12 se puede deducir fácilmente que:

$$\underline{\theta}^{ex} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \bar{\theta}_i - \sum_{i=1}^{comp} x_i \bar{\theta}_i^{si} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{\theta}_i - \bar{\theta}_i^{si}) \quad (\text{ecuación 16})$$

De donde se define la propiedad θ molar parcial de exceso de mezclado del componente i en una mezcla como:

$$\bar{\theta}_i^{ex} = \bar{\theta}_i - \bar{\theta}_i^{si} \quad (\text{ecuación 17})$$

Cabe señalar que debido a la ecuación 8 y ecuación 9, $\bar{\theta}_i^{si} = \theta_i$ aplica únicamente para las variables termodinámicas molares volumen (V), entalpía (H) y energía interna (U). Para las variables molares entropía (S), energía libre de Gibbs (G) y energía libre de Helmholtz (E) los resultados son diferentes.

El concepto de propiedad molar parcial de exceso de mezclado de un componente i en una mezcla se vuelve particularmente importante porque fundamenta la definición del coeficiente de actividad de i en una mezcla (γ_i), el cual es indispensable en el cálculo del equilibrio líquido-vapor de la solución formada por el absorbente y el fluido de trabajo, [7,8].

1.6 Objetivo de la Tesis.

De acuerdo a la problemática energética actual, existe la necesidad de un aprovechamiento eficiente tanto de la energía de desecho como de la energía de los recursos renovables. Considerando que las bombas de calor y los transformadores térmicos que operan por fenómenos de absorción líquido-vapor presentan una alternativa real y de gran potencial de aplicación para dicha recuperación energética se propone como objetivo general de la tesis.

“La modelación termodinámica de las bombas de calor por absorción líquido-gas como una tecnología eficiente para el aprovechamiento de la energía térmica de corrientes de desecho y otras fuentes alternativas o renovables.”

Se encuentran como temas ajenos al estudio de la tesis, pero aun así de capital importancia para el diseño, operación y optimización de los sistemas de bombas de calor por absorción líquido-vapor en el aprovechamiento de recursos energéticos, la aplicación,

estudio económico y de factibilidad de propuestas de implementación de estas tecnologías a nivel doméstico e industrial; quedando estas áreas como campos abiertos para nuevas investigaciones o desarrollos a futuro.

1.6.1 Objetivos específicos.

Como objetivos específicos de este trabajo, se encuentran:

- El integrar la teoría y conceptos básicos de diseño de las tecnologías aquí presentadas como parte fundamental de las alternativas propias de aprovechamiento y recuperación de calor de desecho y otras fuentes alternas.

- El presentar una introducción a la teoría termodinámica y a los modelos de diseño de las bombas de calor por absorción líquido-vapor, ya sean de ciclo sencillo o múltiple; así como al modelado de la mezcla absorbente y de fluido de trabajo y sus fenómenos de equilibrio de fases por medio de ecuaciones de estado y modelos de coeficientes de actividad.

- El proporcionar una alternativa útil y funcional a la modelación termodinámica de mezclas de trabajo; particularmente cuando existe poca o nula información previa sobre el comportamiento particular de dichas mezclas en sistemas de absorción líquido-vapor. Esto a su vez se ejemplifica con una aplicación de una mezcla de trabajo desconocida; dicha aplicación pretende mostrar un esquema básico de los pasos requeridos para el diseño y selección de condiciones de operación de sistemas de bombas de calor por absorción poniendo énfasis en las dificultades adicionales que tiene una mezcla formada por dos componentes volátiles.

- El análisis de las diferentes configuraciones utilizadas en las bombas de calor por absorción y las posibles ventajas que podrían tener en cuestiones de eficiencia y nivel de temperatura alcanzado por los diferentes arreglos de ciclo múltiple de dichos equipos.

1.7 Capitulación.

Índice: Se presentan el índice de la tesis.

Capítulo I. Introducción: Se presentan los conceptos principales involucrados en el trabajo: bombas de calor, clasificación de las bombas de calor, sistemas mecánicos, sistemas de absorción y termodinámica de mezclas.

Capítulo II. Bombas de calor: Termodinámica, ciclos ideales y reales: Se presentan los principios termodinámicos básicos del ciclo de Carnot y del ciclo Rankine.

Capítulo III. Bombas de calor: Sistemas de sorción: Se presentan los principios termodinámicos de las bombas de calor y transformadores térmicos por absorción.

Capítulo IV. Bombas de calor: Sistemas de ciclo múltiple: Se presenta los arreglos o configuraciones de ciclo múltiple para las bombas de calor y los transformadores térmicos así como una metodología para modelar ciclos avanzados.

Capítulo V. Modelación de sistemas por absorción líquido-vapor: Se presenta un análisis de los modelos y relaciones termodinámicas involucradas con la predicción de las condiciones del equilibrio de fases de los sistemas por absorción líquido vapor; así como de cada equipo que conforma un ciclo de absorción líquido-vapor, ya sea de ciclo sencillo o múltiple. El análisis incluye balances de materia y energía de cada equipo así como las consideraciones necesarias para calcular los cambios en sus variables termodinámicas.

Capítulo VI. Ejemplo de aplicación de las bombas de calor por absorción líquido-vapor operando con la mezcla mono-metil-amina y agua: Se presenta una aplicación teórica del modelo de diseño de una bomba de calor por absorción a un proceso dado de recuperación de calor o aprovechamiento de calor de fuentes alternas empleando en particular la mezcla mono-metil-amina (MMA) como ejemplo de una mezcla de operación de poca difusión a nivel industrial pero que se encuentra ya documentada a nivel de investigación experimental.

Conclusiones: Se presentan las conclusiones a las que se llegó en este trabajo así como posibles ideas para trabajos de desarrollo futuro sobre temas relacionados con el presente.

Índice de ilustraciones y tablas: Se presenta una lista de todas las figuras y tablas presentes en el trabajo así como la página en la cual se encuentran.

Bibliografía y referencias: Se presentan las diversas fuentes de consulta y referencia bibliográficas.

Bombas de calor: Termodinámica, ciclos ideales y reales

2.1 Máquinas térmicas.

2.1.1 Introducción.

Entre los siglos XVIII y XIX se presentó en Europa un periodo conocido como la revolución industrial, dicho periodo se caracterizó por un súbito cambio de los modelos de producción manual o artesanal, los cuales se habían practicado sin cambio por cientos de años, hacia la inclusión de maquinaria, herramientas y máquinas de vapor en los procesos industriales a gran escala. Otros cambios que ocurrieron durante éste periodo fueron el desarrollo de nuevos procesos químicos y metalúrgicos en la industria manufacturera, el crecimiento tanto de la capacidad productiva como de la demanda de mano de obra, así como el empleo y subsecuente dependencia de los combustibles fósiles, en especial del carbón, en los procesos industriales.

Uno de los principales problemas que concernía a los pioneros del campo de la termodinámica fue el del desarrollo, diseño, operación y eficiencia de estas nuevas máquinas y maquinarias que la reciente expansión e industrialización de los procesos productivos habían hecho necesarias. Es en ésta época que se acuñó el término de *máquina térmica*.

Se entiende por *máquina térmica* cualquier tipo de aparato capaz de realizar conversiones entre calor (energía térmica) y trabajo útil. De hecho, existen dos formulaciones de la segunda ley de la termodinámica establecidas en términos de la posibilidad de dicha conversión³; siendo el principio universal del incremento global de la entropía generada de un sistema la principal limitante termodinámica a la completa conversión de calor en trabajo para un sistema dado cualquiera.

La definición de máquina térmica se enuncia primeramente para una máquina generadora de potencia (conversión de calor en trabajo) dado que los motores y máquinas de vapor fueron las primeras máquinas térmicas estudiadas. Posteriormente, se desarrolló una forma alterna de operación y se le llamó bomba de calor, (Figura 1), [1,2,4,5,6,7,8,9].

³ Dichas formulaciones de la segunda ley de la termodinámica serían el postulado de Clausius y el postulado de Kelvin-Planck que tratan sobre la posibilidad de la conversión de calor en trabajo y la naturaleza de los dispositivos (máquinas térmicas) capaces de realizarlas, [9].

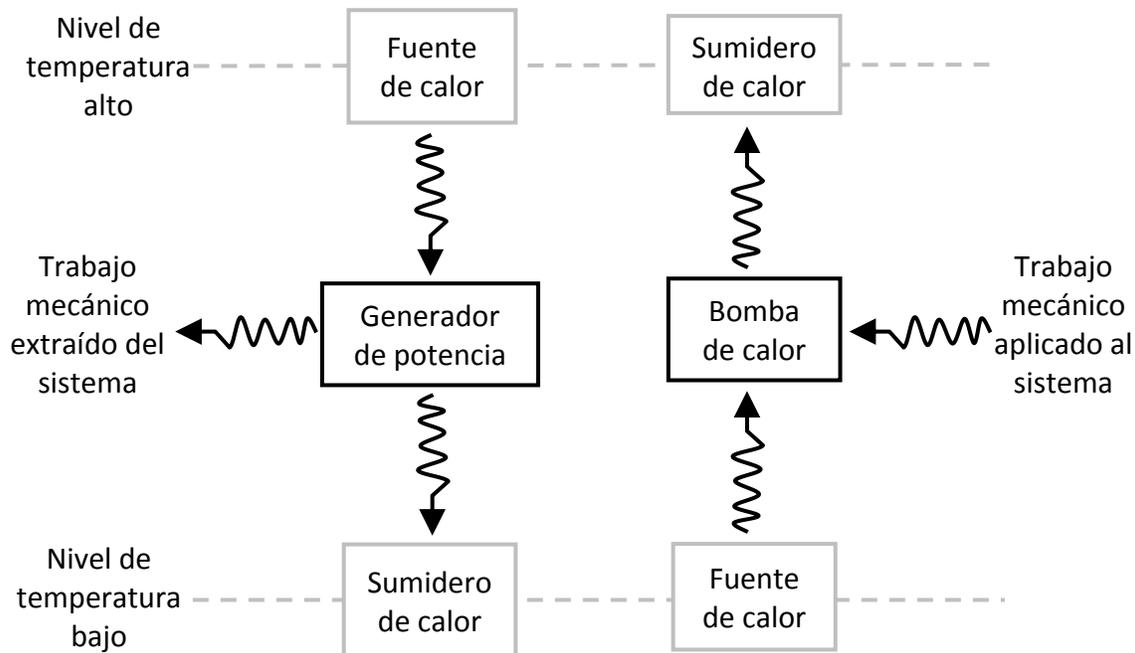


Figura 1. Representación esquemática comparativa entre dos máquinas térmicas: Un generador de potencia y una bomba de calor, [1,7,9].

A continuación se analiza el ciclo de Carnot como un concepto termodinámico fundamental en la teoría, diseño, aplicación y estudio de las diversas máquinas térmicas.

2.1.2 La máquina térmica de Carnot.

Para el estudio de las máquinas térmicas es útil visualizar un sistema formado por un pistón y un cilindro con gas como un fluido de trabajo en su interior. Así, si una máquina térmica es cualquier dispositivo capaz de realizar transformaciones entre calor y trabajo, entonces el simple hecho de calentar el gas en el interior del cilindro y permitirle expandirse empujando el pistón hacia afuera es un ejemplo de la conversión de calor en trabajo y por tanto de un generador de potencia.

De igual manera, empujar fuertemente el émbolo produciría un efecto de calentamiento en el gas contenido en el sistema y una subsecuente transferencia de calor con su entorno, siendo esto un ejemplo de una bomba de calor ya que se está transformando el trabajo mecánico que entra al sistema al comprimirlo en una transferencia de energía térmica hacia el exterior.

Estos ejemplos simples de generadores de potencia y bombas de calor tienen la característica de contar con una sola transferencia de calor entre el sistema y su entorno, además de un carácter finito en su operación. Esto es, existe un límite a la distancia que puede recorrer el émbolo del pistón hacia afuera o adentro en el cilindro y una vez que ha alcanzado dicho límite, la conversión entre calor y trabajo cesa. Pasado este punto, si se desea continuar con la transformación entre calor y trabajo, el sistema pistón y cilindro debe de ser regresado a su posición inicial para empezar de nuevo el proceso. Se les

puede llamar *máquinas mono termas* porque intercambian energía térmica únicamente con una sola fuente o sumidero de calor.

Alrededor de 1824 Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832) fue el primero que se sirvió de un ciclo termodinámico para describir la operación de una máquina térmica, lo cual le permite a esta operar de forma continua. El ciclo que él concibió es una herramienta comparativa fundamental para evaluar la eficiencia de una bomba de calor, ya que este ciclo determina el límite teórico de eficiencia de cualquier máquina térmica, [1,7,9].

La máquina térmica de Carnot, ya sea un generador de potencia o una bomba de calor, consiste principalmente de:

- *Dos reservas de calor*: Una reserva caliente que mantiene constante un nivel de temperatura alto (T_H) y una reserva fría que mantiene siempre un nivel de temperatura bajo (T_L). Las reservas de calor también se llaman *fuentes de calor* y *sumidero de calor* y su función es intercambiar energía térmica con la máquina térmica, entregando o recibiendo grandes cantidades de calor sin cambiar su nivel de temperatura independientemente de cuánta energía térmica pierdan o ganen en el proceso.
- *Operación cíclica*: La máquina opera transportando una sustancia o fluido de trabajo a través de una serie de procesos (ciclo termodinámico) que realizan transformaciones entre el calor y el trabajo del sistema. Al final del ciclo de operación, el fluido de trabajo ha regresado a su estado inicial y por ende un nuevo ciclo puede comenzar. El carácter cíclico de operación de la máquina térmica es una necesidad fundamental si se requiere que la máquina opere de forma continua.
- *Un fluido de trabajo*: La máquina térmica de Carnot es una idealización y como tal fue diseñada para operar con un fluido que no cambia de fase, particularmente un gas ideal. La mayoría de las aplicaciones reales de las máquinas térmicas basadas en el ciclo de Carnot (tanto generadores de potencia como bombas de calor) emplean un fluido que cambia de fase a lo largo del ciclo, esto es un fluido de trabajo que evapora y condensa en la máquina, aun cuando en principio podría ser cualquier tipo de sustancia.

Para lograr el carácter continuo de operación de su máquina térmica, Carnot decidió operarla a partir de un ciclo termodinámico de cuatro procesos. En la máquina térmica de Carnot existen dos procesos isotérmicos y dos procesos adiabáticos y cada uno de ellos se lleva a cabo de forma termodinámicamente reversible (Figura 4 y Figura 5):

Dos transformaciones isotérmicas: Se entiende por transformación isotérmica al proceso de expansión o compresión del fluido de trabajo por efecto de una transferencia de calor a temperatura constante (Figura 4). Se supone que sólo el fluido de trabajo transfiere calor (no así el pistón y el cilindro los cuales deben de encontrarse a la misma temperatura que el fluido de trabajo) y que el movimiento del pistón en el cilindro es sin fricción.

Cabe notar que si se quisiera realizar una expansión o compresión isotérmica tal como se encuentra representada en la Figura 4, la transferencia de calor o en su defecto el movimiento del émbolo en el pistón deberá de realizarse muy lentamente. Lo anterior es con el fin de evitar los fenómenos disipativos asociados a las transferencias internas de calor y masa en el gas si se forman gradientes de temperatura y presión en su interior por efecto de un cambio de volumen y presión súbito, así como los producidos por la fricción mecánica del movimiento del pistón. Todo lo anterior se encuentra contemplado en la naturaleza *termodinámicamente reversible* del proceso.

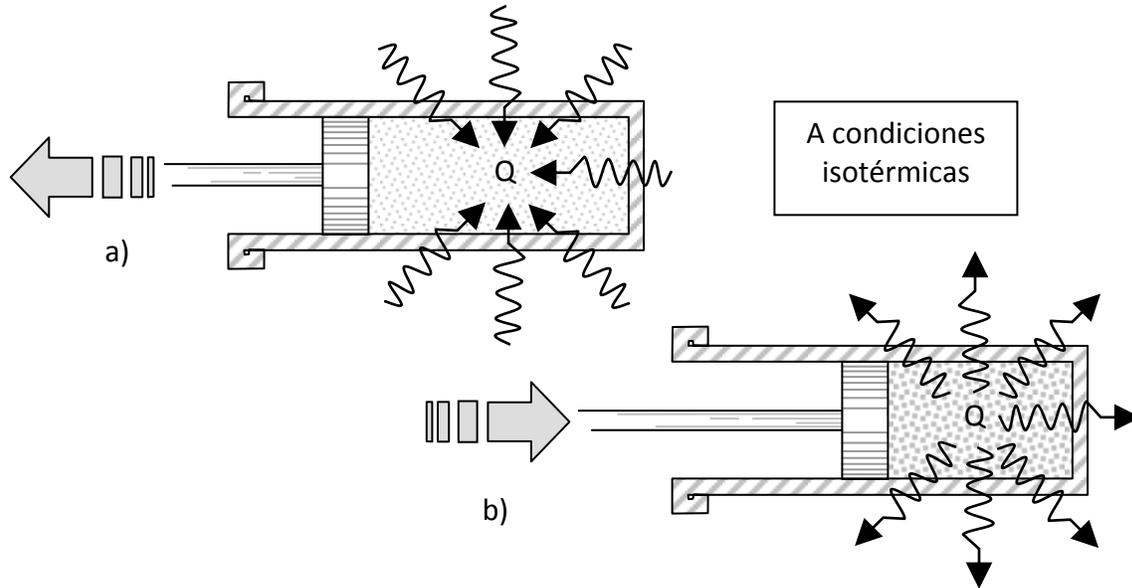


Figura 4. Transformaciones isotérmicas de un fluido en un sistema pistón-cilindro. a) Transformación de calor en trabajo mecánico. b) Transformación de trabajo mecánico en calor, [4,5,7,9].

Si se extrae muy lentamente el pistón del cilindro, el volumen se incrementará y la presión interna disminuirá. Dado que para un gas ideal tanto la energía interna (U) como la entalpía (H) son función única y exclusiva de la temperatura, en un proceso isotérmico la energía del sistema debe de permanecer constante. Así, si existe una extracción de trabajo del sistema por efecto de la expansión del pistón deberá de existir una entrada de energía en forma de calor y el sistema absorberá calor del exterior (Figura 4, inciso a).

Si se empuja muy lentamente el pistón hacia el cilindro, el volumen disminuirá y la presión interna se incrementará. De igual forma que en el inciso anterior, para mantener su nivel de energía y temperatura constante y dado que el sistema está recibiendo trabajo en la compresión del pistón, deberá de existir una salida de energía en forma de calor y el sistema disipará calor al exterior, (Figura 4, inciso b).

Dos procesos adiabáticos: El fluido de trabajo se expande y comprime respectivamente (Figura 5). Ya que el fluido se encuentra aislado térmicamente, éste no absorbe ningún tipo de energía térmica durante este paso, y dado que el gas realiza o le es

aplicado un trabajo mecánico sin poder transferir calor a cambio, su energía interna así como su temperatura se modifican de acuerdo al caso.

Si el fluido de trabajo se expande adiabáticamente, su volumen se incrementa y su presión interna disminuye, además produce trabajo, pero para lograrlo dicha energía debe de extraerla de sí mismo, por tanto su energía interna y su temperatura disminuyen (Figura 5, inciso a).

Si el fluido de trabajo se comprime adiabáticamente su volumen disminuye, su presión interna se incrementa y recibe energía en forma de trabajo que almacena en su interior, por tanto su energía interna y temperatura se incrementan (Figura 5, inciso b).

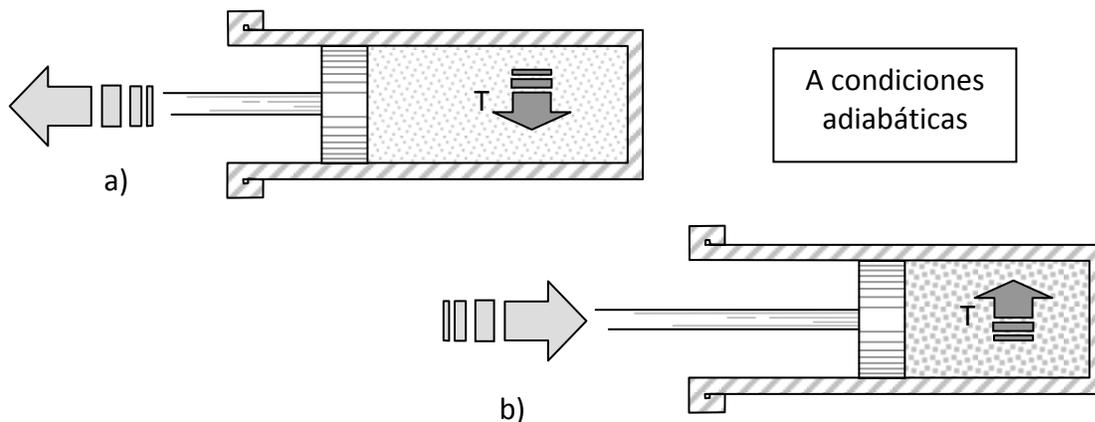


Figura 5. Procesos adiabáticos de compresión y expansión de un fluido en un sistema pistón-cilindro. a) Disminución de temperatura debido a una expansión adiabática. b) Incremento de temperatura debido a una compresión adiabática, [4,5,7,9].

Ahora, los cuatro procesos anteriores, *expansión adiabática*, *expansión isotérmica*, *compresión adiabática* y *compresión isotérmica* son los mismos en una máquina térmica de Carnot que opere como un *generador de potencia* o una *bomba de calor*; la diferencia va a ser la secuencia en que dichos procesos se lleven a cabo y por tanto, los niveles de temperatura (alta o baja) a los cuales se realicen las transferencias de calor del sistema, [4,5,7,9].

2.1.2.1 Ciclo de Carnot para un generador de potencia.

El generador de potencia de Carnot consiste principalmente en:

- *Una fuente de calor a alta temperatura (T_H)*. En un generador de potencia actual, esta fuente de calor bien podría ser un reactor nuclear, una caldera, un quemador o un horno.
- *Un sumidero de calor, o reserva fría, a temperatura baja (T_L)*. Este sumidero de calor recibe cualquier potencia térmica que puede ser disipada por la máquina durante su operación. En una aplicación real esta reserva fría bien podría ser la atmósfera, un lago o un servicio de agua de enfriamiento.

En el ciclo existen cuatro procesos y cada uno de ellos se lleva a cabo de forma termodinámicamente reversible (Figura 6 y Figura 7):

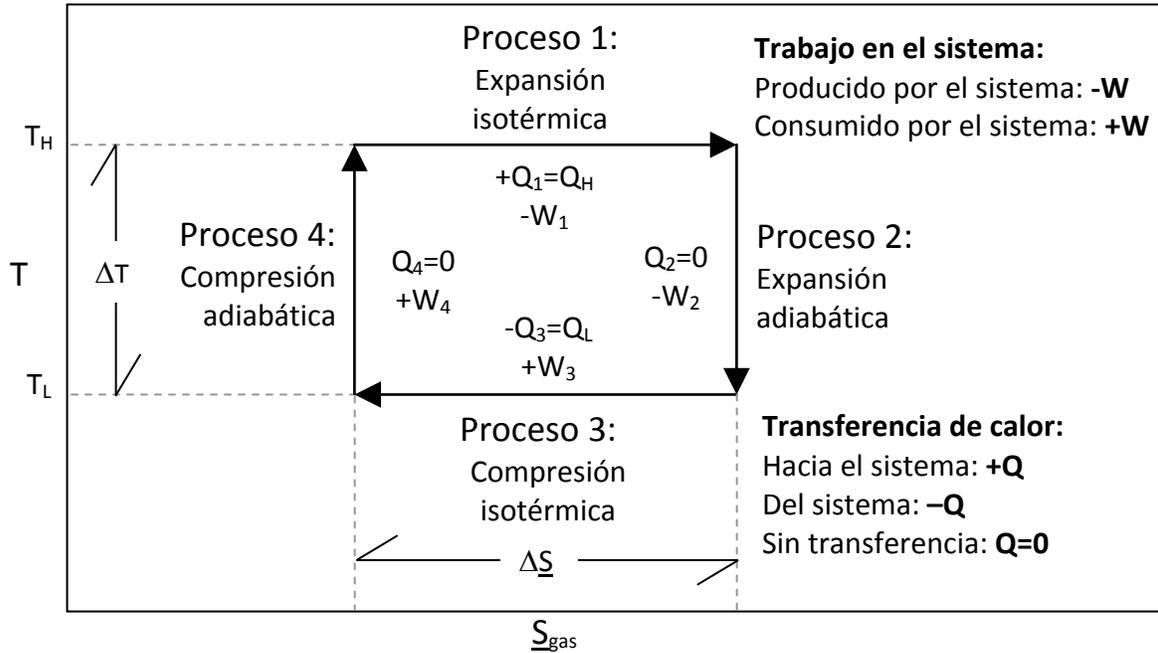


Figura 6. Diagrama temperatura – entropía de los procesos involucrados en un ciclo de Carnot para una máquina térmica generadora de potencia, [4,7,9].

1.- El fluido de trabajo absorbe Q_1 unidades de calor de la reserva caliente; al hacerlo, el gas se expande de forma isotérmica y realiza un trabajo W_1 en los límites del sistema. (Figura 6 y Figura 7, Proceso 1).

$$\Delta U_1 = 0 \quad (\text{ecuación 18})$$

$$\Delta H_1 = 0 \quad (\text{ecuación 19})$$

$$\Delta S_1 = R \ln \frac{V_f}{V_i} = -R \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (\text{ecuación 20})$$

$$Q_1 = R T \ln \frac{V_f}{V_i} = -R T \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (\text{ecuación 21})$$

$$W_1 = -R T \ln \frac{V_f}{V_i} = R T \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (\text{ecuación 22})$$

2.- El sistema se aísla, así el fluido de trabajo es separado de su entorno térmico pero la unión mecánica se mantiene en los límites del sistema. Es entonces que el gas se expande adiabáticamente, realizando un trabajo W_2 . Ya que el fluido se encuentra aislado térmicamente, éste no absorbe ningún tipo de energía calorífica durante este paso, y por ende $Q_2=0$. Debido a que el gas realiza un trabajo sin recibir calor a cambio, su energía interna así como su temperatura decrecen. La expansión adiabática continúa hasta que la temperatura del gas decrece de T_H a T_L , la cual es la temperatura de la reserva fría. (Figura 6 y Figura 7, Proceso 2).

$$\Delta U_2 = \int_{T_H}^{T_L} C_v dT \quad (\text{ecuación 23})$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_H}^{T_L} C_p dT \quad (\text{ecuación 24})$$

$$\Delta S_2 = 0 = \int_{T_H}^{T_L} \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} \frac{R}{P} dP \quad (\text{ecuación 25})$$

$$Q_2 = 0 \quad (\text{ecuación 26})$$

$$W_2 = \Delta U_2 = \int_{T_H}^{T_L} C_v dT \quad (\text{ecuación 27})$$

3.- El gas es llevado a contacto directo con la reserva fría y posteriormente es comprimido isotérmicamente. Este proceso cede calor a la reserva fría de tal forma que Q_3 , el calor disipado por el gas se asocia con un signo negativo; lo que representa un flujo de energía que *sale* del sistema. Dado que se realiza un trabajo en el gas mientras este es comprimido, W_3 es una magnitud positiva, esto representa que el sistema *consume* trabajo (Figura 6 y Figura 7, Proceso 3).

$$\Delta U_3 = 0 \quad (\text{ecuación 28})$$

$$\Delta H_3 = 0 \quad (\text{ecuación 29})$$

$$\Delta S_3 = R \ln \frac{V_f}{V_i} = -R \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (\text{ecuación 30})$$

$$Q_3 = R T \ln \frac{V_f}{V_i} = -R T \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (\text{ecuación 31})$$

$$W_3 = -R T \ln \frac{V_f}{V_i} = R T \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (\text{ecuación 32})$$

4.- En el proceso final del ciclo, el gas nuevamente se aísla térmicamente y se comprime adiabáticamente. Por lo tanto $Q_4=0$ y W_4 es una magnitud positiva. Durante la compresión, la temperatura del gas se eleva hasta T_H . (Figura 6 y Figura 7, Proceso 4).

$$\Delta U_4 = \int_{T_L}^{T_H} C_v dT \quad (\text{ecuación 33})$$

$$\Delta H_4 = \int_{T_L}^{T_H} C_p dT \quad (\text{ecuación 34})$$

$$\Delta S_4 = 0 = \int_{T_L}^{T_H} \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} \frac{R}{P} dP \quad (\text{ecuación 35})$$

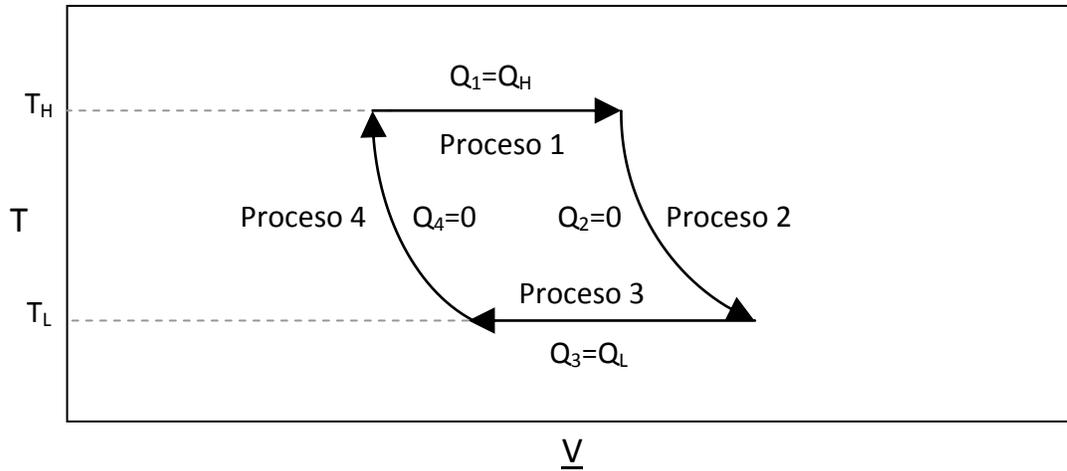
$$Q_4 = 0 \quad (\text{ecuación 36})$$

$$W_4 = \Delta U_4 = \int_{T_L}^{T_H} C_v dT \quad (\text{ecuación 37})$$

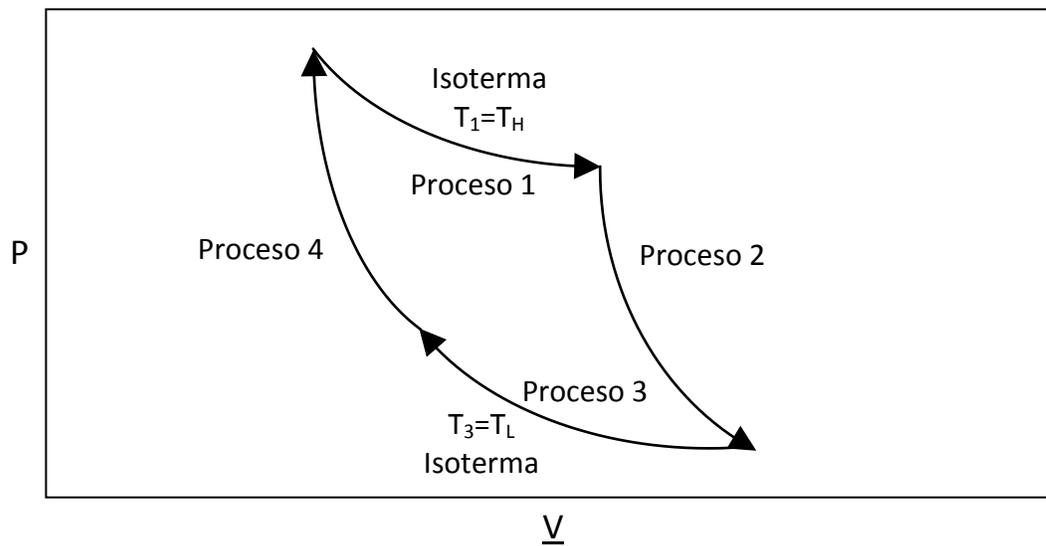
El gas ha regresado a su estado inicial al final del ciclo y por tanto sus cambios totales de entropía, entalpía y energía interna son cero ($\Delta S_{\text{ciclo}}=0$, $\Delta H_{\text{ciclo}}=0$ y $\Delta U_{\text{ciclo}}=0$). El balance de energía total del sistema es:

$$Q_1 + Q_3 = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = W \quad (\text{ecuación 38})$$

Donde W es el trabajo neto realizado por el gas a lo largo del ciclo, [4,7,9].



a) Diagrama temperatura – volumen.



b) Diagrama presión – volumen.

Figura 7. Representaciones alternativas (T - \underline{V} y P - \underline{V}) de los procesos involucrados en el ciclo de Carnot para una máquina térmica, [4,7,9].

2.1.2.2 Termodinámica del ciclo de Carnot. Definición de eficiencia térmica.

Es práctica común representar los ciclos termodinámicos en diagramas P - \underline{V} y T - \underline{S} ya que las áreas bajo las curvas de dichos diagramas representan sus transferencias de energía. Para todo proceso reversible, el área bajo la curva de un diagrama P - \underline{V} representa el trabajo de dicho proceso ya que $W = -\int_{V_i}^{V_f} P d\underline{V}$ y el área bajo la curva de un diagrama T - \underline{S} representa el calor ya que $Q = \int_{S_i}^{S_f} T d\underline{S}$. De igual forma la ecuación de Clausius, la cual es un balance de entropía nos dice que:

$$\Delta \underline{S} = \int_{Estado\ 1}^{Estado\ 2} \frac{\delta Q}{T} + \sigma \quad (\text{ecuación 39})$$

Dónde:

δQ : Diferencial del calor, el signo δ para indicar la diferencial solo se debe a que Q es una cantidad y no una función de estado.

Q : Todas las transferencias de calor del sistema.

T : Temperatura de la frontera a través de la cual se dan las transferencias de calor Q.

σ : Generación de entropía. Este término es siempre positivo para sistemas no reversibles y cero para sistemas termodinámicamente reversibles.

Ahora, si consideramos los cambios de entropía involucrados durante el ciclo, de acuerdo a la segunda ley de la termodinámica y la definición matemática de la entropía (ecuación 39), para un proceso reversible dichos cambios de entropía se deben únicamente a las transferencias de calor; esto es, los sistemas transfieren entropía a la par que absorben o disipan calor. La entropía no se transfiere con el trabajo y dado que los procesos son reversibles, la entropía no se genera. Así para los procesos isotérmicos del ciclo de Carnot $\Delta S = \frac{Q}{T}$ y obviamente para los procesos adiabáticos $\Delta S = 0$ ya que $Q = 0$.

Dado que los ciclos termodinámicos se caracterizan por regresar a su estado inicial, al final del ciclo el cambio en la entropía del gas que actúa como fluido de trabajo es cero⁴. Ahora, dado que el gas recibe entropía al recibir calor y disipa entropía al disipar calor, pero al mismo tiempo tiene un $\Delta S_{\text{ciclo}} = 0$, podemos deducir que la entropía que recibe tiene que ser igual a la que dispersa y por tanto el cambio total de entropía en las dos reservas deberá ser cero si todo el ciclo se lleva a cabo de forma termodinámicamente reversible:

$$\Delta S_{\text{ciclo}} + \Delta S_{\text{res}} = 0 \quad (\text{ecuación 40})$$

Dónde:

ΔS_{ciclo} : El cambio total de entropía del gas en el ciclo.

ΔS_{res} : El cambio total de entropía de las reservas.

En el ciclo de Carnot para un generador de potencia, en el proceso 1 (Figura 6 y Figura 7), la reserva a alta temperatura pierde Q_1 unidades de calor así que el cambio entrópico para la reserva caliente será $-Q_1/T_H$. En el proceso 3 (Figura 6 y Figura 7), la reserva a baja temperatura gana Q_3 unidades de calor. El cambio de entropía de la reserva fría será entonces $-(-Q_3)/T_L$ y por ende se puede escribir como:

$$-\frac{Q_1}{T_H} - \frac{(-Q_3)}{T_L} = 0$$

Pero la ecuación 38, que es el balance global de energía del generador de potencia de Carnot establece que:

$$Q_1 + (-Q_3) = W$$

⁴ Lo mismo aplica para cualquiera de sus otras variables termodinámicas. El cambio total a lo largo de todo el ciclo de la presión, volumen, temperatura, energía interna, entalpía, entropía, etc., de un fluido en un ciclo termodinámico reversible es de cero, [7,9].

Entonces, al combinar las dos ecuaciones anteriores encontramos que:

$$\left| \frac{W}{Q_1} \right| = \frac{(Q_1 - Q_3)}{Q_1} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \equiv \eta \quad (\text{ecuación 41})$$

La cantidad $|W/Q_1|$ es el trabajo neto realizado en los alrededores del sistema dividido entre el calor extraído de la fuente de alta temperatura. De esta manera, este cociente es la fracción del calor Q_1 que es convertido a trabajo, y es llamado eficiencia térmica (η) de la máquina térmica (generador de potencia) reversible de Carnot. Otra forma de visualizar este concepto de eficiencia es que W representa el trabajo neto útil producido por el generador de potencia y Q_1 el calor consumido; así la eficiencia térmica es lo que el generador de potencia produce (trabajo W) entre lo que consume (calor Q_1).

La ecuación 41 tiene dos aspectos muy importantes. Primero muestra que para que la eficiencia de la máquina térmica se aproxime a uno, T_H debería ser tan grande como se pudiese (tender a infinito) o T_L debería aproximarse a cero. Inclusive la eficiencia de una máquina sin pérdidas disipativas o por fricción es siempre menor a la unidad en tanto que dicha máquina opere entre dos temperaturas finitas. Este hecho es una consecuencia directa de la segunda ley de la termodinámica, la cual requiere que mientras la máquina opere de forma termodinámicamente reversible, la entropía del universo deberá permanecer constante (esto es, la entropía no se generará, solo se transferirá). Dado que el fluido de trabajo de la máquina regresa a su estado inicial al final de cada ciclo de operación, su entropía permanece constante y por consecuencia directa de la ecuación 40 la entropía de las reservas deberá permanecer constante también.

En segundo lugar, analizando el primer proceso del ciclo de Carnot (Figura 6 y Figura 7), la reserva a T_H pierde calor Q_1 , y su entropía disminuye por $-Q_1/T_H$. Si la máquina térmica tuviera como eficiencia la unidad, Q_1 unidades de calor deberían convertirse completamente a trabajo y la entropía del universo disminuiría ya que Q_3 y Q_3/T_L serían ambas cero y el efecto entrópico total de las reservas sería *únicamente* la disminución de entropía en la reserva a T_H . Esto contradice directamente el postulado de la segunda ley de la termodinámica. Sin embargo, si una cantidad del calor Q_1 es desechada a la reserva T_L en el proceso 3 (Figura 6 y Figura 7), el incremento entrópico $-(-Q_3)/T_L$ de esta reserva fría compensa en su totalidad al decremento entrópico de la reserva caliente. Por ende, dado que parte del calor Q_1 debe ser descargado a la reserva fría, no todo podrá ser convertido a trabajo y la máquina siempre tendrá una eficiencia menor a la unidad, [4,7,9].

2.2 Bombas de calor.

2.2.1 Introducción.

Por definición una bomba de calor es una máquina térmica que transfiere calor de una fuente de baja temperatura a otra de alta temperatura. Conforme a la segunda ley de la termodinámica, para que esto pueda suceder, se requiere un suministro exterior de trabajo al sistema.

En forma simplificada, podemos considerar que una bomba de calor es una máquina térmica generadora de potencia operando en 'reversa' (Figura 1). Es importante no confundir términos y recordar que conceptos como 'sumidero de calor' y 'fuente de calor' solo aluden a la función de origen y destino de la corriente térmica independientemente del nivel de temperatura al cual se encuentran. En el caso del generador de potencia el origen del calor (o su fuente) se encuentra a una temperatura mayor que su sumidero, pero para una bomba de calor la situación es la contraria, ya que el calor será descargado a un nivel de temperatura mayor al que fue suministrado, siendo esto posible a través de la aplicación de trabajo en el sistema, [1,6,7,9].

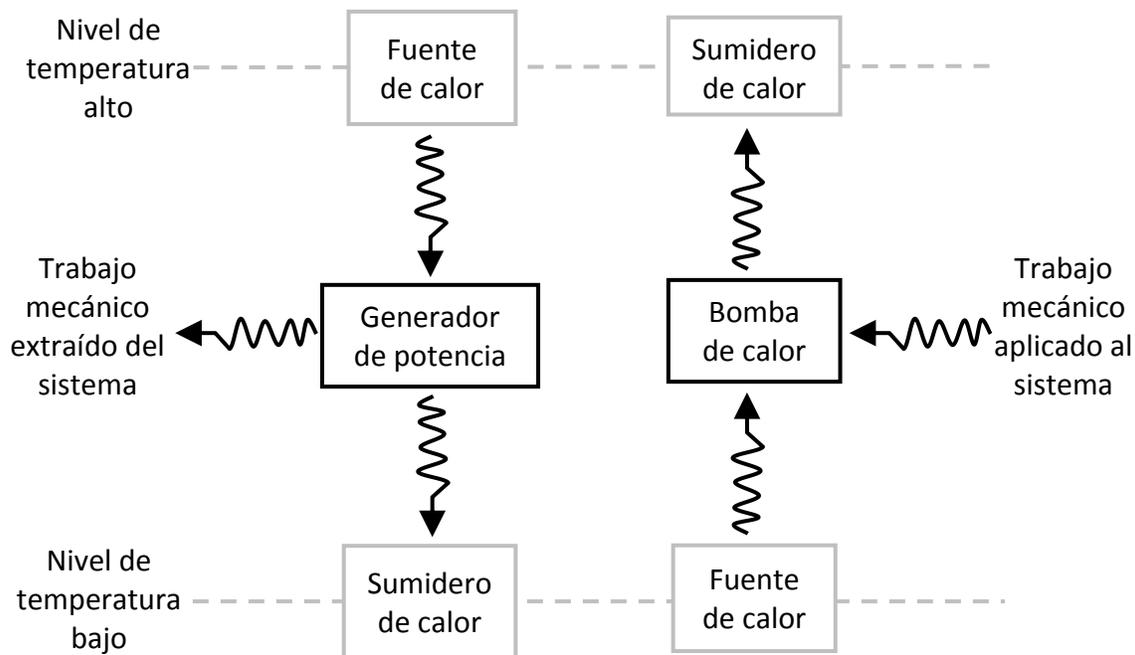


Figura 1. Representación esquemática comparativa entre dos máquinas térmicas: Un generador de potencia y una bomba de calor, [1,7,9].

2.2.2 Ciclo inverso de Carnot para una bomba de calor.

Así como un generador de potencia tiene asociado un ciclo termodinámico que lo describe y este ciclo es el ciclo de Carnot; una bomba de calor tiene también a su vez asociado un ciclo termodinámico para su descripción y este es el ciclo inverso de Carnot. Este ciclo de refrigeración es análogo al del generador de potencia de Carnot y representa el comportamiento ideal termodinámico de una bomba de calor, que consiste principalmente en:

- *Un sumidero de calor a alta temperatura (T_H).* Este sumidero de calor recibe cualquier energía térmica que disipa la bomba de calor durante su operación. En una aplicación real este sumidero bien podría ser la atmósfera, un espacio habitacional o un tanque de agua.
- *Una fuente de calor, o reserva fría a temperatura baja (T_L).* En una aplicación real esta reserva fría bien podría ser un espacio a refrigerar para un sistema que opera

para enfriamiento o alguna otra fuente de calor de tipo alterno (cuerpos de agua, suelo, solar, geotermia, etc.) para uno que opera para calentamiento.

El ciclo inverso de Carnot consta a su vez también de cuatro procesos y cada uno de ellos se lleva a cabo de forma termodinámicamente reversible (Figura 8):

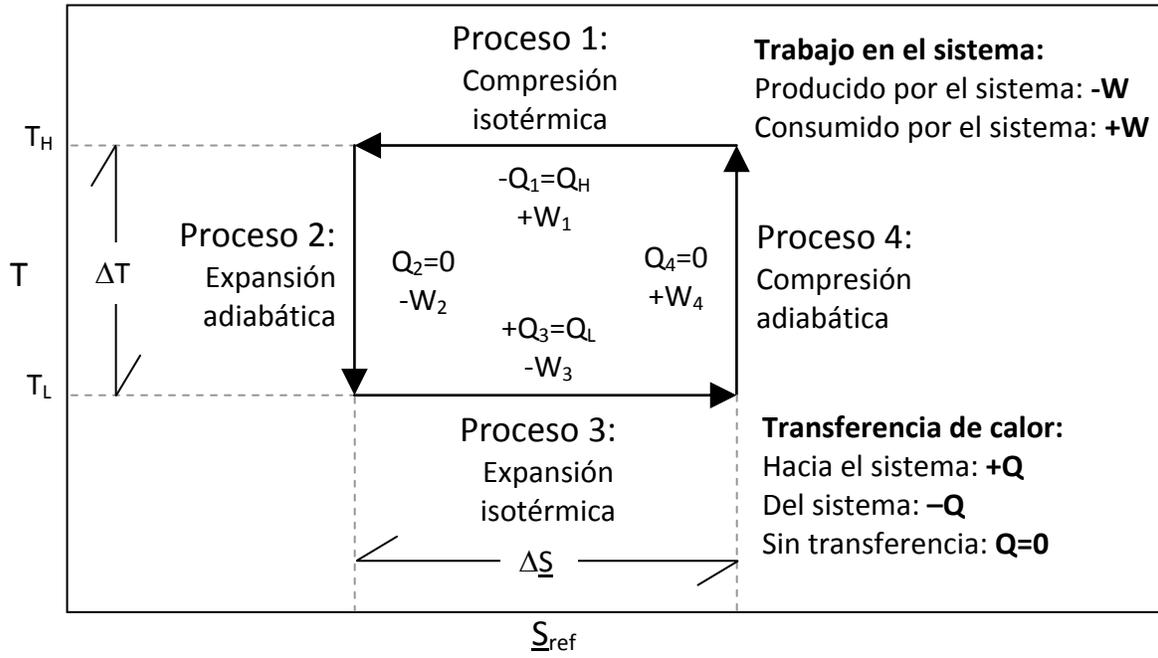


Figura 8. Diagrama temperatura – entropía de los procesos involucrados en un ciclo inverso de Carnot para una máquina térmica operando como bomba de calor, [5,7,9].

1.- En el primer proceso, el fluido de trabajo (o refrigerante si la bomba de calor opera en modalidad de refrigerador) caliente cede Q_1 unidades de calor a la reserva caliente (temperatura T_H); para lograrlo, el fluido de trabajo/refrigerante debe ser comprimido de forma isotérmica. Debido a esto, se realiza un trabajo W_1 en el fluido de trabajo/refrigerante (Figura 8, Proceso 1).

$$\Delta U_1 = 0 \quad (\text{ecuación 42})$$

$$\Delta H_1 = 0 \quad (\text{ecuación 43})$$

$$\Delta S_1 = R \ln \frac{V_f}{V_i} = -R \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (\text{ecuación 44})$$

$$Q_1 = R T \ln \frac{V_f}{V_i} = -R T \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (\text{ecuación 45})$$

$$W_1 = -R T \ln \frac{V_f}{V_i} = R T \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (\text{ecuación 46})$$

2.- El fluido de trabajo/refrigerante se aísla, para evitar cualquier tipo de fenómeno de transferencia de calor con su entorno, pero mantiene su enlace mecánico con los límites del sistema. El fluido de trabajo/refrigerante se expande adiabáticamente, realizando un trabajo W_2 . Una vez que el fluido se encuentra aislado térmicamente, este no transfiere ningún tipo de energía térmica en el proceso y $Q_2=0$. Debido a que el fluido de

trabajo/refrigerante realiza un trabajo sin recibir calor a cambio, su energía interna y su temperatura decrecen. Su temperatura disminuye desde una temperatura T_H hasta la temperatura de la reserva fría (T_L) (Figura 8, Proceso 2).

$$\Delta \underline{U}_2 = \int_{T_H}^{T_L} C_v dT \quad (\text{ecuación 47})$$

$$\Delta \underline{H}_2 = \int_{T_H}^{T_L} C_p dT \quad (\text{ecuación 48})$$

$$\Delta \underline{S}_2 = 0 = \int_{T_H}^{T_L} \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} \frac{R}{P} dP \quad (\text{ecuación 49})$$

$$Q_2 = 0 \quad (\text{ecuación 50})$$

$$W_2 = \Delta \underline{U}_2 = \int_{T_H}^{T_L} C_v dT \quad (\text{ecuación 51})$$

3.- El fluido de trabajo/refrigerante frío se pone en contacto con la reserva a temperatura fría (T_L) y absorbe Q_3 unidades de calor de la misma. Al hacerlo, se expande isotérmicamente y realiza un trabajo W_3 en los límites del sistema (Figura 8, Proceso 3).

$$\Delta \underline{U}_3 = 0 \quad (\text{ecuación 52})$$

$$\Delta \underline{H}_3 = 0 \quad (\text{ecuación 53})$$

$$\Delta \underline{S}_3 = R \ln \frac{V_f}{V_i} = -R \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (\text{ecuación 54})$$

$$Q_3 = R T \ln \frac{V_f}{V_i} = -R T \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (\text{ecuación 55})$$

$$W_3 = -R T \ln \frac{V_f}{V_i} = R T \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (\text{ecuación 56})$$

4.- En el último proceso del ciclo, el fluido de trabajo/refrigerante se aísla térmicamente y se comprime de forma adiabática. Por tanto $Q_4=0$ y W_4 es una magnitud positiva. El fluido de trabajo/refrigerante se lleva desde T_L a T_H , regresando a las condiciones iniciales del ciclo (Figura 8, Proceso 3), [1,2,5,7,9].

$$\Delta \underline{U}_4 = \int_{T_L}^{T_H} C_v dT \quad (\text{ecuación 57})$$

$$\Delta \underline{H}_4 = \int_{T_L}^{T_H} C_p dT \quad (\text{ecuación 58})$$

$$\Delta \underline{S}_4 = 0 = \int_{T_L}^{T_H} \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} \frac{R}{P} dP \quad (\text{ecuación 59})$$

$$Q_4 = 0 \quad (\text{ecuación 60})$$

$$W_4 = \Delta \underline{U}_4 = \int_{T_L}^{T_H} C_v dT \quad (\text{ecuación 61})$$

Al final del ciclo el fluido de trabajo/refrigerante ha regresado a su estado inicial y por tanto su cambio total de entropía, entalpía y energía interna son cero ($\Delta \underline{S}_{\text{ciclo}}=0$, $\Delta \underline{H}_{\text{ciclo}}=0$ y $\Delta \underline{U}_{\text{ciclo}}=0$). De igual manera, la ecuación general de balance de energía es:

$$Q_1 + Q_3 = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = W \quad (\text{ecuación 38})$$

Donde W es el trabajo neto consumido por el fluido de trabajo/refrigerante en el ciclo, [4,7,9].

2.2.3 Eficiencia de una bomba de calor. Definición del COP.

Al igual que para una máquina térmica, si una bomba de calor opera de forma termodinámicamente reversible, siempre existirá un límite finito a la efectividad de su operación. De hecho la relación $|Q_1/W|$, que representa el calor transferido con la reserva caliente entre el trabajo total consumido o producido, es la misma para ambos casos ya que si esto no fuera así, una máquina de movimiento perpetuo podría construirse al juntar dos máquinas térmicas, un generador de potencia y una bomba de calor.

Esta relación entre la energía (calor o trabajo) que la máquina térmica produce entre lo que consume para el caso de un generador de potencia se expresa como $|W/Q_1|$ (cantidad de trabajo suministrado por el sistema entre el calor total extraído de la reserva caliente por el generador) y se le conoce como η o eficiencia térmica. En el caso particular de una bomba de calor, se expresa como $|Q_1/W|$ (cantidad de calor a alta temperatura suministrado por el sistema entre el trabajo requerido por la bomba de calor) y se denomina COP o coeficiente de operación.

$$COP = \left| \frac{Q_1}{W} \right| = \frac{Q_1}{(Q_1 - Q_3)} = \frac{T_H}{(T_H - T_L)} = \frac{T_L}{(T_H - T_L)} + 1 \quad (\text{ecuación 62})$$

Es de notar que al igual que para el término de eficiencia térmica (η) de la ecuación 41, los términos energéticos de calor transferidos con las reservas calientes y frías pueden substituirse por los valores de temperatura (T) de dichas reservas. Esta simplificación se debe al carácter reversible del ciclo de Carnot y el ciclo inverso de Carnot. Debido a esto, cuando los términos de eficiencia (η) o coeficiente de operación (COP) se estiman únicamente a partir de las temperaturas se les conoce también *como eficiencia (η) o COP de Carnot*.

Este COP de Carnot representa el desempeño máximo que a nivel teórico puede alcanzar una bomba de calor, ya que ninguna bomba de calor construida dentro de los límites de nuestro universo físico podrá excederlo. Así, el paradigma en su diseño es el tratar de acercarse lo más posible a su desempeño ideal (COP de Carnot) a la vez que se equilibran variables como el costo, el tamaño de la unidad, los problemas de operación y mantenimiento, así como otros parámetros operativos y de diseño.

Dado que tanto las de bombas de calor como los generadores de potencia son en principio máquinas térmicas, las etapas y procesos que los definen son análogos y se corresponden mutuamente. Dichas operaciones se presentan en la Tabla 1, [1,2,5,7,9].

Máquina térmica	Generador de potencia	Bomba de calor
Ciclo teórico representativo.	Ciclo ideal de Carnot.	Ciclo ideal inverso de Carnot.
Fluido de trabajo se denomina comúnmente:	Gas.	Fluido de trabajo cuando opera como calentador.
		Refrigerante cuando opera como refrigerador.

Fuente de calor.	Reserva a alta temperatura T_H .	Reserva a baja temperatura T_L .
Sumidero de calor.	Reserva a baja temperatura T_L .	Reserva a alta temperatura T_H .
Etapa 1: Etapa de intercambio entre el fluido de trabajo y la reserva a alta temperatura T_H .	El gas recibe calor de la fuente a T_H . Q_H es un número positivo y W_1 es trabajo entregado por el sistema.	El fluido de trabajo cede calor al sumidero a T_H . Q_H es un número negativo y W_1 es trabajo aplicado al sistema.
Etapa 2: Etapa de expansión adiabática del fluido de trabajo.	El gas se expande adiabáticamente. $Q_2=0$ y W_2 es trabajo entregado por el sistema.	El fluido de trabajo se expande adiabáticamente. $Q_2=0$ y W_2 es trabajo entregado por el sistema.
Etapa 3: Etapa de intercambio entre el fluido de trabajo y la reserva a baja temperatura T_L .	El gas cede calor al sumidero a T_L . Q_L es un número negativo y W_3 es trabajo aplicado al sistema.	El fluido de trabajo recibe calor de la fuente a T_L . Q_L es un número positivo y W_3 es trabajo entregado por el sistema.
Etapa 4: Etapa de compresión adiabática del fluido de trabajo.	El gas se comprime adiabáticamente. $Q_4=0$ y W_4 es trabajo aplicado al sistema.	El fluido de trabajo se comprime adiabáticamente. $Q_4=0$ y W_4 es trabajo aplicado al sistema.
Medida de la eficiencia asociada.	Eficiencia térmica.	Coeficiente de operación.
Denominación.	η	COP
Expresión matemática.	$\left \frac{W}{Q_H} \right = 1 - \frac{T_L}{T_H}$	$COP_{CAL} = \left \frac{Q_H}{W} \right = \frac{T_H}{(T_H - T_L)}$ $COP_{ENF} = \left \frac{Q_L}{W} \right = \frac{T_L}{(T_H - T_L)}$

Tabla 1. Tabla comparativa entre dos máquinas térmicas, un generador de potencia y una bomba de calor.

2.2.4 COP (Coeficiente de Operación).

2.2.4.1 COP y PER.

El COP de un ciclo inverso de Carnot se ha analizado hasta ahora en el caso específico de que el ciclo sea termodinámicamente reversible; lo cual trae consigo ciertas limitaciones y restricciones. Por ejemplo, la expansión y compresión isotérmica deben ser exactamente eso, y no es posible lograrlo en la práctica debido a que cualquier intercambiador de calor real requiere de una diferencia finita de temperatura entre el fluido de trabajo (T_i para el elemento i) y la fuente de calor (T_{iEX} para el elemento i) si espera operar eficientemente. Por desgracia, la segunda ley de la termodinámica establece que si se desea que una transferencia de calor opere de forma reversible, ésta necesitará tanto de un área de transferencia infinita así como de un diferencial de

temperatura mínimo entre los intercambiadores de calor de la bomba y las reservas térmicas ($\Delta T = T_{EX} - T_i = 0$).

Esto lleva a un distanciamiento entre el ciclo ideal y uno real, generando un estado de irreversibilidad termodinámica en el sistema. Este estado de irreversibilidad termodinámica involucra a su vez un incremento en la entropía global del sistema y un incremento correspondiente en la energía necesaria requerida por la bomba de calor, disminuyendo a la vez el coeficiente de operación de la misma. Todos estos factores dan lugar a la necesidad de encontrar un sistema lo suficientemente eficiente, tratando de aproximarse en la medida de lo posible a la idealidad y que a la vez pueda satisfacer criterios tan diversos como los económico-financieros, mecánicos, termodinámicos, así como los relacionados directamente con el diseño y dimensionamiento de los equipos involucrados.

El COP da una medida de la utilidad de la bomba de calor en su capacidad para entregar calor a partir de una cantidad de trabajo dada. Sin embargo, no expresa el hecho de que la energía disponible como trabajo normalmente tiene un valor mayor (mayor potencial exergético) que la energía disponible como calor. Esto se vuelve especialmente aparente en los sistemas por compresión, al momento de tratar de decidir cuál es la mejor forma de accionar el compresor. Si se emplea un motor eléctrico se utiliza una energía que en sí misma es de alto potencial exergético pero que fue generada de forma ineficiente; si en cambio se utiliza una máquina térmica, tan solo es posible aprovechar como trabajo una porción del calor disponible en el combustible de la fuente de calor.

Idealmente, en el diseño de sistemas de bombas de calor, se deberán contemplar arreglos que permitan un suministro virtualmente gratuito de la energía (energía solar, eólica o hidráulica por ejemplo) o en su defecto energía que no se aprovecha, como es el caso del calor de desecho, pero por desgracia, debido a consideraciones múltiples de diseño, costo y operación esto no siempre es posible.

El *PER* o *Primary Energy Ratio* (por sus siglas en inglés) es una medida para poder comparar entre sí a diferentes sistemas de bombas de calor que utilicen para su operación diversas fuentes energéticas o combustibles categorizándolas de acuerdo a su *consumo energético primario*. Se entiende por un *recurso energético primario* a cualquier forma o fuente de energía que se encuentre tal cual en la naturaleza y no haya sufrido procesamiento, transformación o conversión energética alguna.

La función básica del PER es la de servir como marco de referencia para poder evaluar de manera estandarizada cualquier sistema de bomba de calor sin importar la energía que utilice como suministro de trabajo al sistema. El PER toma en cuenta no solamente el COP sino también a la eficiencia de conversión entre el recurso energético primario y el trabajo requerido por el sistema para su operación. El PER se define como sigue:

$$\text{PER} = \text{Calor útil entregado por la bomba de calor} / \text{Consumo de energía primaria.}$$

En el caso particular de que se utilice una maquina térmica con eficiencia η como elemento primario de movimiento en la unidad de compresión se tendrá la siguiente simplificación:

$$PER = \eta * COP \quad (\text{ecuación 63})$$

Cuando se utiliza una bomba de calor para calentamiento doméstico o para calentamiento de procesos o en cualquier otra aplicación en donde el único beneficio es el del abastecimiento de calor, es entonces cuando el PER muestra que tanto beneficio adicional se obtendría con la bomba de calor en comparación con sistemas que empleen combustible. Así es posible comparar el rendimiento energético de una bomba de calor junto con quemadores a flama directa para procesos industriales, hervidores de agua a nivel doméstico y generadores de vapor (calderas) para sistemas industriales de calentamiento de procesos con vapor de servicio, [1].

2.2.4.2 Diferencias en el COP de una bomba de calor que opera para calentamiento y una que opera para enfriamiento.

Una bomba de calor opera absorbiendo una cantidad de calor dada de una reserva a baja temperatura y descargándola a una de alta temperatura. Como se puede apreciar fácilmente en la Figura 1, una bomba de calor produce un efecto de enfriamiento en la reserva fría al absorber calor de la fuente a baja temperatura (T_L) y un efecto de calentamiento en la reserva caliente al disipar calor al sumidero de alta temperatura (T_H).

De hecho el nombre de bomba de calor hace referencia a este comportamiento. Así como la tendencia natural del agua es de fluir espontáneamente de una zona de alto potencial (altura) a una de bajo potencial (altura) de igual forma la tendencia natural del flujo de calor es de ir espontáneamente de una zona de alto potencial (temperatura) a una de bajo potencial (temperatura). Una bomba hidráulica opera llevando (bombeando) el agua en *contra* de su tendencia de flujo natural; de la zona de bajo potencial (altura) a la de alto potencial (altura) y para lograr ir en contra de su tendencia de flujo natural, debe consumir trabajo en su operación. Una bomba de calor hace lo mismo, transfiere energía de una zona de bajo potencial (temperatura) a una de alto potencial (temperatura) consumiendo trabajo para lograr dicha transferencia en *contra* de la tendencia natural y espontánea del flujo de calor.

Cualquier bomba de calor produce en su operación, independientemente de la aplicación para la cual fue diseñada, tanto un efecto de calentamiento en la reserva a alta temperatura como un efecto de enfriamiento en la reserva a baja temperatura; pero de acuerdo al caso particular de cada sistema, uno de estos efectos puede resultar de mucha mayor importancia que el otro. Algunos autores realizan a nivel aplicación una distinción entre sistemas de acuerdo al efecto deseado que debe producir la bomba (y por tanto también de las temperaturas a las que se encuentran la fuente y el sumidero de la aplicación). Esta clasificación es la siguiente:

- *Una bomba de calor que opera para enfriamiento:* como su nombre lo indica el efecto deseado es la disminución de la carga térmica en la reserva fría, tiene

comúnmente su fuente de calor a una temperatura T_L abajo de la temperatura atmosférica, y disipa calor generalmente como desecho a la atmósfera. Un ejemplo de esto sería cualquier sistema frigorífico doméstico o aire refrigerado que se encuentre operando en condiciones de estado estacionario.

- *Una bomba de calor que opera para calentamiento:* el efecto deseado en esta aplicación es el incremento de la carga térmica en la reserva caliente, tiene su fuente de calor generalmente a temperatura atmosférica (bajo nivel térmico), siendo este recurso de baja aplicación pero de gran disponibilidad (cuerpos de agua, calor atmosférico, calor del suelo, etc.). Este sistema descarga a un sumidero a temperatura T_H mayor que la ambiente.

Hasta ahora se ha manejado el concepto de que el COP de una bomba de calor es el calor descargado en la reserva caliente (Q_H) entre el trabajo aplicado al sistema. Esto significa que esta expresión para el COP determina que tan eficiente es una bomba de calor al calentar la reserva caliente en razón del trabajo requerido para su operación.

$$COP = \left| \frac{Q_1}{W} \right| = \frac{Q_1}{(Q_1 - Q_3)} = \frac{T_H}{(T_H - T_L)} = \frac{T_L}{(T_H - T_L)} + 1 \quad (\text{ecuación 62})$$

Pero así como existen dos posibles modos de operación del sistema (enfriamiento o calentamiento) basados en cuál de los dos efectos de la bomba de calor se desea obtener; así existen dos expresiones del COP, una para cada caso. El COP reportado hasta ahora en el presente trabajo (ecuación 62) es en rigor el COP de un sistema que opera para calentamiento dado que mide la eficiencia del sistema en producir este efecto. Por tanto la ecuación 62 será replanteada de la siguiente forma:

$$COP_{CAL} = \left| \frac{Q_H}{W} \right| = \frac{T_H}{(T_H - T_L)} \quad (\text{ecuación 62})$$

A su vez, existe una expresión de COP que determina que tan eficiente es una bomba de calor al enfriar la reserva fría (extracción del calor Q_L) en razón del trabajo requerido para su operación; este es el COP de un sistema que opera para enfriamiento y se expresa de la siguiente forma:

$$COP_{ENF} = \left| \frac{Q_L}{W} \right| = \frac{T_L}{(T_H - T_L)} \quad (\text{ecuación 64})$$

Como se puede apreciar cualquier bomba de calor reportará dos valores de COP diferentes (enfriamiento y calentamiento) de acuerdo a la perspectiva (o reserva) desde la cual se analice; pero estas diferencias existen únicamente como un efecto del cambio en la perspectiva del análisis ya que ambos valores de COP reflejan la operación del mismo sistema.

Ahora, siendo que para ambos casos el término W es idéntico (es la misma bomba) y de acuerdo a la primera y segunda ley de la termodinámica, Q_H siempre será mayor a Q_L en tanto se trate de un mismo sistema de bomba de calor; es fácil notar que siempre será mayor COP_{CAL} que COP_{ENF} . Además a través de una deducción matemática sencilla se podrá comprobar que $COP_{CAL} = COP_{ENF} + 1$. La anterior expresión relaciona el valor de COP_{CAL}

como función del COP_{ENF} y viceversa para el caso ideal, dado que en sistemas reales existan pérdidas de calor que impiden que el calor útil entregado sea la suma del calor absorbido y el trabajo aplicado.

En lo particular, se considera conveniente el seguir refiriéndose al COP como una medida adimensional del desempeño operativo de una bomba de calor porque en concepto eso es lo que el COP es, un parámetro de eficacia de operación. La particularización entre COP_{CAL} Y COP_{ENF} existe únicamente como una diferencia de criterios de análisis. Ambos conceptos se encuentran íntimamente ligados pero a la vez representan formas diferentes de estudiar el mismo sistema. En el presente trabajo se seguirá aludiendo al COP como medida conceptual de desempeño operativo, pero a la vez, se reportarán las expresiones matemáticas propias para el COP_{CAL} y COP_{ENF} de cada uno de los sistemas propuestos, [1,2,6,7,9,11].

2.3 El Ciclo Rankine.

2.3.1 Introducción.

La aplicación en procesos reales de un ciclo de Carnot, o un ciclo inverso de Carnot conlleva una serie de dificultades prácticas severas en la operación y diseño del equipo involucrado. En general, el ciclo de Carnot se conceptualiza para un *sistema cerrado* que pasa por cuatro procesos sucesivos, por eso normalmente se le representa con un sistema en un conjunto pistón-cilindro (Figura 4 y Figura 5). Un generador de potencia o bomba de calor que opere siguiendo el ciclo de Carnot no podrá operar de forma continua por completo. La operación del ciclo es discontinua (intermitente) por el hecho mismo de que el sistema (fluido de trabajo) se encuentra en un sistema cerrado y por tanto debe de pasar por los cuatro procesos del ciclo de forma consecutiva no pudiendo ocurrir más de un proceso en un tiempo cualquiera.

Dado que es mucho más deseable una máquina que pueda operar de forma continua se requiere modificar el ciclo de Carnot para lograrlo; son los procesos isotérmicos, en particular, los que requieren mayor consideración. En el ciclo de Carnot, un gas al pasar por una compresión isotérmica disminuye su volumen e incrementa su presión a temperatura constante; el caso contrario es la expansión isotérmica, donde incrementa su volumen y disminuye su presión a temperatura constante. Ambas operaciones plantean al menos dos problemas serios en la construcción y diseño de sistemas que puedan operar de forma continua:

- *El carácter isotérmico de la operación:* Es bastante complicado realizar una operación isotérmica tal y como la requiere el ciclo de Carnot en un equipo de diseño simple y que realice dicha operación en un tiempo corto⁵.

⁵ Si la transferencia de calor con la reserva en cuestión fuera lenta y la diferencia entre la temperatura de la reserva y el fluido de trabajo fuera mínima, se podría garantizar el carácter isotérmico en una operación continua y asemejarla a las requeridas por el ciclo de Carnot. Ambas son alternativas indeseables en un sistema aplicado. Otra alternativa sería tener un sistema de control extraordinariamente sofisticado que permitiera regular el flujo del fluido de trabajo de tal forma que tuviera un comportamiento cuasi

- *El cambio de presión en la compresión isotérmica:* La operación de compresión isotérmica continua para un fluido en una sola fase requiere que el fluido se transfiera de una zona de baja presión a una de alta presión *sin* cambiar su temperatura. Esto es extraordinariamente difícil de realizar para un fluido vapor si se desea mantener el carácter continuo de operación de la máquina.

Debido a todas las razones expuestas con anterioridad, al momento de implementar el ciclo de Carnot o el ciclo inverso de Carnot a un equipo que opere de forma continua, se modifica la selección de fluido de trabajo y se elige un fluido que cambia de fase durante la operación de la máquina. Esto es, para lograr las compresiones y expansiones isotérmicas, se elige un fluido que vaporiza y condensa a lo largo del ciclo.

El razonamiento detrás de dicha selección es bastante sencillo, por un lado las vaporizaciones o condensaciones son expansiones y compresiones isotérmicas ya que el fluido cambia drásticamente su volumen (al cambiar de fase) a temperatura constante; además es mecánicamente simple, a nivel diseño y operación, extraer en un equipo de condensación o evaporación solo el líquido o el vapor de la operación. La diferencia básica entre las expansiones y compresiones isotérmicas del ciclo de Carnot y los cambios de fase de una sustancia pura es que dichos cambios de fase son tanto isotérmicos como isobáricos, esto es, dichas operaciones ocurren no solo a temperatura sino también a presión constante. Cabe recordar que lo anterior es cierto en tanto el fluido sea una sustancia pura, una mezcla no se comporta así.

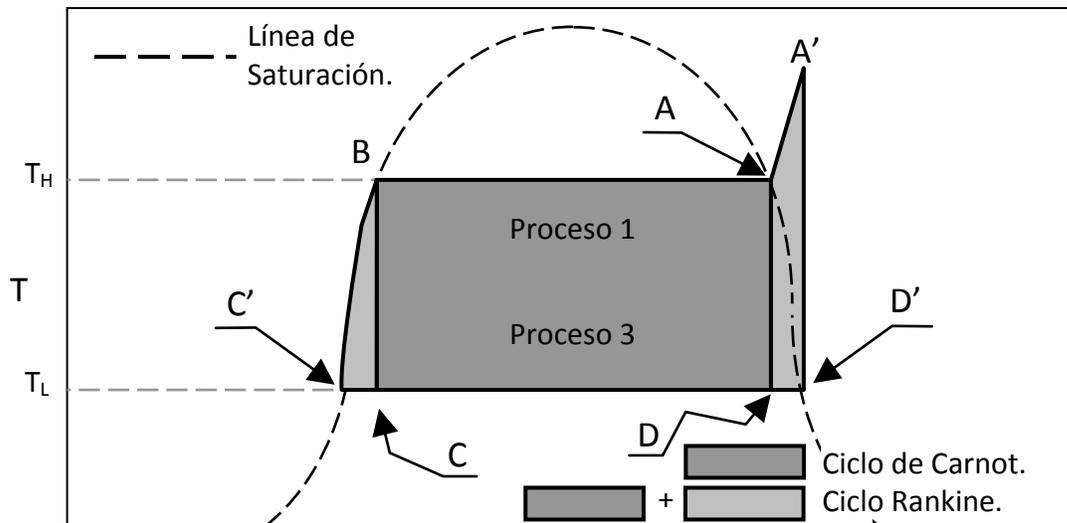


Figura 9. Diagrama temperatura-entropía comparativo para un ciclo de Carnot y un ciclo Rankine, [1,2,7,9].

isotérmico. Tal sistema solo agregaría un nivel de complejidad y costo a un equipo cuya aplicación no lo justifica [7,9].

Todas las consideraciones anteriores dan lugar a que al momento de construir una máquina generadora de potencia o bomba de calor basada en el ciclo de Carnot que opere de forma continua, el ciclo en cuestión se modifica tanto y de tal forma que inclusive lleva otro nombre. Dicho ciclo es el ciclo Rankine o el ciclo Rankine inverso, de acuerdo al caso. El ciclo Rankine es así la aplicación real, con equipos en lugar de procesos, del ciclo de Carnot, el cual se considera ideal y reversible.

En la Figura 9 se encuentra representado en un diagrama temperatura-entropía tanto el ciclo de Carnot como el ciclo Rankine. Un generador de potencia de Carnot estaría formado por el ciclo ADCBA donde el proceso 1 que es la expansión isotérmica es BA, el proceso 2 que es la expansión adiabática es AD, el proceso 3 que es la compresión isotérmica es DC y el proceso 4 que es la compresión adiabática es CB. Una bomba de calor de Carnot o un ciclo de Carnot inverso sería el ciclo ABCDA donde el proceso 1 que es la compresión isotérmica es AB, el proceso 2 que es la expansión adiabática es BC, el proceso 3 que es la expansión isotérmica es CD y el proceso 4 que es la compresión adiabática es DA.

Un generador de potencia Rankine estaría formado por el ciclo A'D'C'BA' donde el proceso 1 que es la expansión isotérmica es BA', el proceso 2 que es la expansión adiabática es A'D', el proceso 3 que es la compresión isotérmica es D'C' y el proceso 4 que es la compresión adiabática es C'B. Una bomba de calor Rankine o un ciclo Rankine inverso sería el ciclo A'BC'D'A' donde el proceso 1 que es la compresión isotérmica es A'B, el proceso 2 que es la expansión adiabática es BC', el proceso 3 que es la expansión isotérmica es C'D' y el proceso 4 que es la compresión adiabática es D'A'.

Considerando la Figura 9 se puede apreciar que los procesos de mayor divergencia en la operación entre los dos ciclos son el 2 y 4; estos son los procesos de expansión y compresión adiabáticos. Como se mencionó anteriormente, una vez incorporados los cambios de fase (vaporización y condensación) del fluido de trabajo los procesos 1 y 3, la compresión y expansión isotérmica se asemejan más entre sí. Nótese también la región de equilibrio líquido-vapor (también conocida como domo o campana de equilibrio líquido-vapor) y la ubicación de las líneas de saturación con respecto a las condiciones de operación del ciclo Rankine.

Para un generador de potencia que opere por ciclo Rankine, el seguir la trayectoria del ciclo de Carnot durante la etapa de expansión adiabática requeriría que la turbina tome vapor saturado y entregue un flujo de salida con alto contenido líquido; debido a los impactos a alta velocidad de las gotas de condensado que se forman, la presencia de condensado dentro de una turbina daña rápida e irremediablemente los álabes de la misma. Por otra parte la etapa de compresión presupone la existencia de una bomba la cual tome un flujo en dos fases y entregue una corriente de líquido saturado.

Para una bomba de calor que opere por ciclo Rankine inverso, la etapa de expansión es casi siempre asociada a una válvula y ésta no presenta problema alguno si maneja un flujo líquido-vapor a su salida; sin embargo, si existiera una turbina hidráulica en el ciclo, ésta también tendría los problemas de operación asociados al manejo de un

flujo en dos fases. El compresor, requerido para la etapa de compresión adiabática, no puede recibir una mezcla en dos fases y entregar vapor saturado, o esto es al menos si se quiere evitar una larga serie de graves problemas en su operación, [1,2,7,9].

2.3.2 El Ciclo Rankine ideal.

Es a causa de la incapacidad de los equipos reales por ajustarse a las condiciones de operación del ciclo ideal de Carnot que se toma como patrón un modelo alterno del ciclo y a este se le llama ciclo Rankine ideal; difiriendo del ciclo de Carnot en dos aspectos principales:

- En el proceso 1 (Figura 9) el punto de vapor saturado del ciclo de Carnot (A) pasa de ser en el punto de saturación a un punto de vapor sobrecalentado (A'), esto para manejar concentraciones pequeñas de líquido en los equipos correspondientes (compresor para la bomba de calor y turbina para el generador de potencia).
- En el proceso 3 (Figura 9) el punto de mezcla líquido-vapor rica en líquido del ciclo de Carnot (C) pasa de un flujo en dos fases al punto de líquido saturado (C'), (esto principalmente para no manejar vapor en la bomba correspondiente al ciclo de generación de potencia), [1,2,7,9].

Además, es de notar que así como existe el ciclo ideal de Carnot para describir la operación de una máquina térmica generadora de potencia y el ciclo ideal inverso de Carnot para describir la operación de una bomba de calor; así existen a su vez un ciclo Rankine ideal y un ciclo inverso Rankine ideal para describir la operación de generadores de potencia y bombas de calor respectivamente. De igual forma, el carácter de 'ideal' del ciclo Rankine ideal surge de considerar al ciclo en su totalidad como termodinámicamente reversible (lo cual también se supone para el ciclo de Carnot ideal); el ciclo Rankine 'real' es aquel que considera las múltiples irreversibilidades termodinámicas asociadas con efectos disipativos en cada etapa y proceso del ciclo, [1,2,7,9].

2.3.3 Eficiencia térmica y COP del ciclo Rankine.

En el análisis de la eficiencia del ciclo de Carnot, independientemente de la modalidad de su operación (bombeo de calor o generación de potencia), el término de eficiencia y desempeño (η o COP de acuerdo al caso) se encuentra definido por un cociente entre el calor Q involucrado en el ciclo y el trabajo W asociado al sistema, ya sea producido o aplicado al mismo.

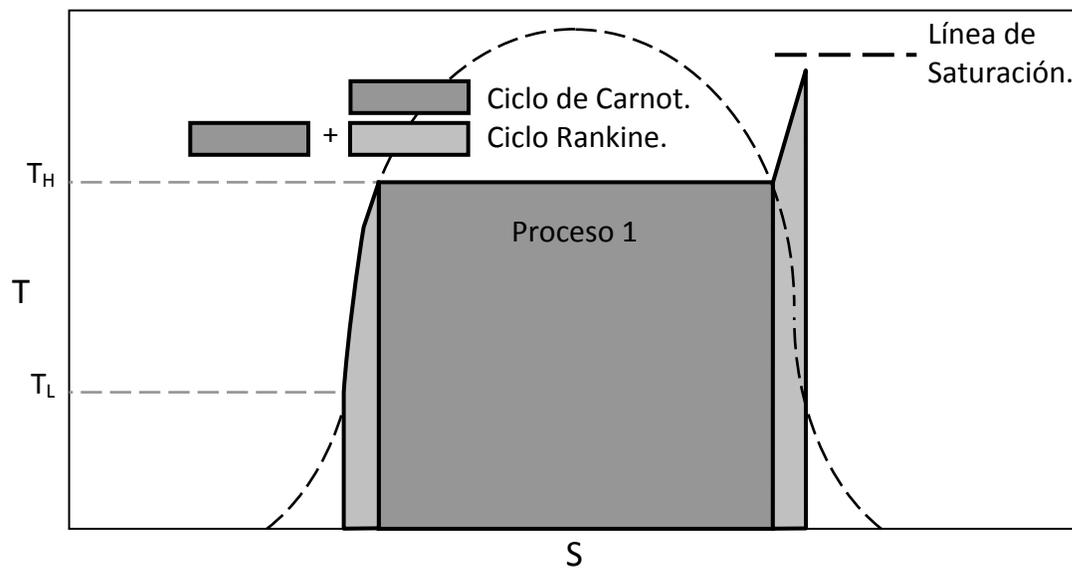
Como ya se ha mencionado anteriormente en las secciones 2.2.4.2 y 2.1.2.2 la η de una máquina térmica es el cociente del trabajo producido por el sistema entre el calor Q_H tomado de la fuente a alta temperatura T_H (ecuación 41). En cambio el COP de una bomba de calor es el cociente del calor Q_H entregado al sumidero de alta temperatura T_H , para el cálculo del COP_{CAL} (ecuación 62) o del calor Q_L absorbido de la fuente a bajo temperatura T_L , para el cálculo del COP_{ENF} (ecuación 64) entre el trabajo aplicado al sistema. En ambos casos los términos de eficiencia térmica (η) y coeficiente de operación (COP) son cocientes del efecto producido por el ciclo (calentamiento, enfriamiento o trabajo) entre el recurso energético consumido, (calor o trabajo).

De acuerdo a la ecuación 38, el trabajo asociado al sistema o W es igual a la sumatoria de los términos de calor involucrados en el ciclo, Q_H y Q_L o lo que es lo mismo $Q_H - Q_L$ ya que ambas transferencias de calor siempre presentan sentidos de aplicación contrarios para un mismo sistema; esto es, Q_H es calor que entra al sistema y Q_L es calor que sale del sistema para una máquina térmica generadora de potencia, mientras que para una bomba de calor Q_H es calor que sale del sistema y Q_L es calor que entra al sistema. De aquí surgen:

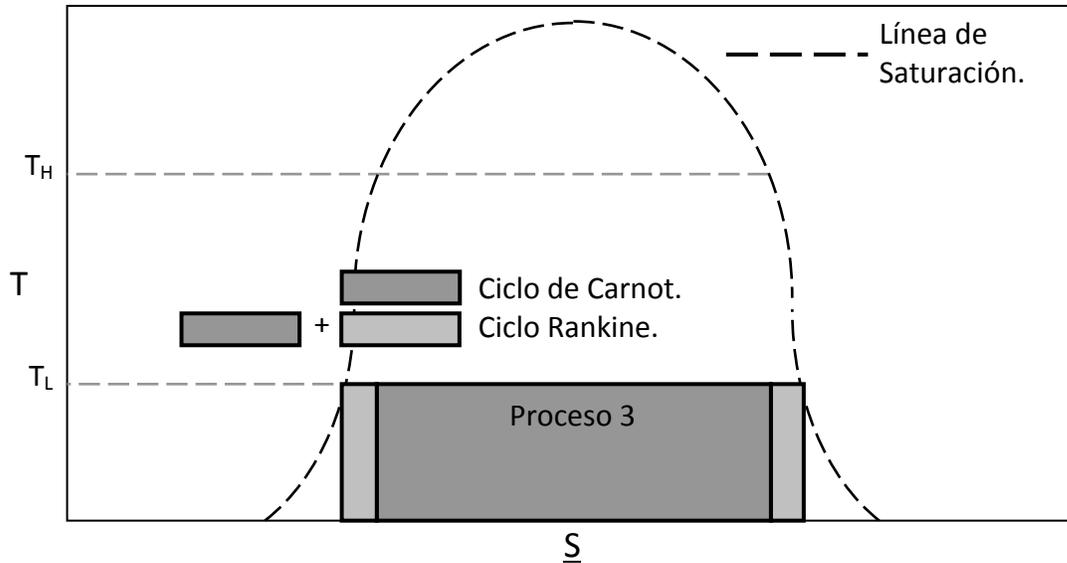
$$COP = \left| \frac{Q_1}{W} \right| = \frac{Q_1}{(Q_1 - Q_3)} \quad \text{y} \quad \eta \equiv \left| \frac{W}{Q_1} \right| = \frac{(Q_1 - Q_3)}{Q_1} \quad (\text{ec. 62 y ec. 41})$$

Por ende es fácil observar que el principal problema para poder determinar la eficiencia de estos sistemas radica en el conocer y predecir los valores de los términos de calor Q involucrados. Debido a la consideración de 'idealidad' de los sistemas todos los procesos se consideran reversibles, con una generación entrópica $\sigma=0$. Debido a lo anterior, de acuerdo a la ecuación 39 para un proceso isotérmico:

$$\delta Q_H = \int_{S_i}^{S_f} T_H dS_H \quad \text{y} \quad \delta Q_L = \int_{S_i}^{S_f} T_L dS_L \quad (\text{ecuación 65})$$



a) Q_H para un ciclo de Carnot y un ciclo Rankine en un diagrama $T-S$.



b) Q_L para un ciclo de Carnot y un ciclo Rankine en un diagrama $T - \underline{S}$.

Figura 10. Representación esquemática de los valores de los calores Q_H y Q_L involucrados en el cálculo de la eficiencia para un ciclo Rankine, [1,2,7,9].

Los valores de Q_H y Q_L se encuentran representados de forma gráfica en la Figura 10, incisos a y b respectivamente, ya que para un proceso reversible, el término de calor es el área bajo la curva de un proceso representado en un diagrama $T-\underline{S}$. Expresado en forma matemática para un ciclo de Carnot y considerando que los procesos son isotérmicos y T se integra como una constante:

$$\eta = \frac{(Q_H - Q_L)}{Q_H} = \frac{\Delta \underline{S}(T_H - T_L)}{\Delta \underline{S} T_H} = \frac{(T_H - T_L)}{T_H} \quad (\text{ecuación 41})$$

$$COP = \frac{Q_H}{(Q_H - Q_L)} = \frac{\Delta \underline{S} T_H}{\Delta \underline{S}(T_H - T_L)} = \frac{T_H}{(T_H - T_L)} \quad (\text{ecuación 62})$$

Esto significa que el calor asociado al ciclo (ya sea Q_H o Q_L) se encuentra definido por el producto de la temperatura y el cambio de entropía (ΔS) (ecuación 65); pero de acuerdo a las condiciones particulares del ciclo de Carnot, los cambios de entropía para ambas reservas son iguales ($\Delta \underline{S} = \Delta \underline{S}_H = \Delta \underline{S}_L$) y por tanto se simplifica el término de calor al reducirse el concepto de eficiencia a una función de las temperaturas de operación, [1,7,9].

Para el caso particular del ciclo Rankine, las áreas de Q_H y Q_L ya no son rectángulos de base $\Delta \underline{S}$ equivalente para ambos casos; tanto que el área de Q_H es ahora un polígono irregular. Estas áreas adicionales con las que cuenta el ciclo Rankine son, como ya se había mencionado, el área de saturación completa de líquido y el área de vapor sobrecalentado. Ahora, dado que matemáticamente no es posible simplificar los cambios de entropía de ambos términos de calor tenemos, (Figura 10):

- Para los cambios de fase, esto es las vaporizaciones y condensaciones a una temperatura de saturación (T^{sat}) dada, la entalpía de vaporización (ΔH_{vap}) y la entropía de vaporización (ΔS_{vap}) deben de seguir la ecuación de Clapeyron:

$$\Delta \underline{H}_{vap}^{T^{sat}} = T^{sat} \Delta \underline{V}_{vap}^{T^{sat}} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{vap} \quad (\text{ecuación 66})$$

$$\Delta \underline{S}_{vap}^{T^{sat}} = \frac{\Delta \underline{H}_{vap}^{T^{sat}}}{T^{sat}} = \Delta \underline{V}_{vap}^{T^{sat}} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{vap} \quad (\text{ecuación 67})$$

Dónde:

$\Delta \underline{H}_{vap}^T$: Entalpía de vaporización a una temperatura de saturación (T^{sat}) dada.

$\Delta \underline{S}_{vap}^T$: Entropía de vaporización a una temperatura de saturación (T^{sat}) dada.

$\Delta \underline{V}_{vap}^T$: Cambio de volumen de vaporización a una temperatura de saturación (T^{sat}) dada. Esto es, es la diferencia entre el volumen de vapor saturado y el volumen de líquido saturado a una temperatura de saturación dada (T^{sat}). $\underline{V}_V^{sat} - \underline{V}_L^{sat}$. Los volúmenes de líquido y vapor saturado se pueden estimar con una ecuación cúbica de estado evaluada a las condiciones de presión y temperatura de saturación (P^{sat} y T^{sat}).

$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{vap}$: Pendiente de la línea de vaporización. Se puede calcular de una ecuación tipo Antoine, del teorema de la igualdad de áreas de Maxwell aplicado a una ecuación cúbica de estado o inclusive a partir de datos del coeficiente de fugacidad de la sustancia (ϕ_i), evaluado también por una ecuación cúbica de estado.

- Para cualquier cambio de temperatura (T) y presión (P) en zonas homogéneas de una zona fase, esto es sin cambios de fase, los cambios de entalpía ($\Delta \underline{H}$) y entropía ($\Delta \underline{S}$) son:

$$\Delta \underline{H} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{P_i}^{P_f} \left[\underline{V} - T \left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (\text{ecuación 68})$$

$$\Delta \underline{S} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} \left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial T} \right)_P dP \quad (\text{ecuación 69})$$

Dónde:

$\Delta \underline{H}$: Cambio de entalpía debido a un proceso que va de una temperatura y presión inicial (T_i y P_i) a una temperatura y presión final (T_f y P_f) sin cambiar de fase.

$\Delta \underline{S}$: Cambio de entropía debido a un proceso que va de una temperatura y presión inicial (T_i y P_i) a una temperatura y presión final (T_f y P_f) sin cambiar de fase.

C_p : Capacidad calorífica de la sustancia. Es diferente si la sustancia es sólida, líquida o vapor.

\underline{V} : Volumen molar de la sustancia. Debido a que el proceso involucra un cambio entre un estado inicial (T_i y P_i) y un estado final (T_f y P_f) el volumen NO permanece constante y debe ser substituido en la ecuación 68 y ecuación 69 por una relación $\underline{V}=f(T,P)$ adecuada como bien puede ser una ecuación cúbica de estado.

$\left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial T} \right)_P$: Dentro de una región homogénea de una sola fase para un fluido puro es la variación del volumen molar (\underline{V}) de dicho fluido con respecto al cambio de temperatura (T) a presión (P) constante. Dicho de otro modo, para una región homogénea de una sola fase, es la pendiente de una isobara en un diagrama \underline{V} -T. Requiere forzosamente de una relación $\underline{V}=f(T,P)$ para calcularse, comúnmente se emplea una ecuación cúbica de estado.

Así, considerando la Figura 10 para un ciclo Rankine o un ciclo Rankine inverso, el proceso 1 que para Carnot era una expansión/compresión isotérmica se vuelve una expansión/compresión isobárica. Es de notar que dicho proceso isobárico tiene, tanto en su ΔH como ΔS , una contribución debida al cambio de temperatura de un líquido subenfriado, el cambio de fase entre un líquido y un vapor saturado y el cambio de temperatura de un vapor sobrecalentado. Además, considerando que para un proceso isobárico $Q=\Delta H$ tenemos que:

$$\Delta H = Q_H = \int_{T_i}^{T^{sat}} C_p^L dT + \Delta H_{vap}^{T^{sat}} + \int_{T^{sat}}^{T_f} C_p^V dT \quad (\text{ecuación 70})$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T^{sat}} \frac{C_p^L}{T} dT + \frac{\Delta H_{vap}^{T^{sat}}}{T^{sat}} + \int_{T^{sat}}^{T_f} \frac{C_p^V}{T} dT \quad (\text{ecuación 71})$$

El proceso 3, de igual forma pasa a ser un proceso isobárico para Rankine en lugar de un proceso isotérmico como en Carnot. Si los procesos 2 y 4 se escogen de tal forma que el proceso 3 sucede exactamente entre los estados de líquido y vapor saturado, entonces dicho proceso normalmente no tiene contribuciones de líquido subenfriado o vapor sobrecalentado, solo la parte de cambio de fase. Así tenemos:

$$\Delta H = Q_L = \Delta H_{vap}^{T^{sat}} \quad (\text{ecuación 72})$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{vap}^{T^{sat}}}{T^{sat}} \quad (\text{ecuación 73})$$

Los procesos 2 y 4 son la compresión y expansión adiabáticas. Sus ecuaciones son:

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p^{LoV} dT + \int_{P_i}^{P_f} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (\text{ecuación 74})$$

$$\Delta S = 0 = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p^{LoV}}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (\text{ecuación 75})$$

$$Q = 0$$

Para los procesos adiabáticos 2 y 4 es de notar que de acuerdo a si el ciclo es un Rankine o Rankine inverso dichas expansiones o compresiones serán de un líquido subenfriado o de un vapor sobrecalentado. La diferencia radica únicamente en el Cp empleado, líquido o vapor de acuerdo al caso y a la raíz de volumen requerido de las ecuaciones cúbicas de estado, de nuevo, líquido o vapor de acuerdo al caso. Es importante constatar que *los procesos adiabáticos deben de cumplir la restricción de la ecuación 75, esto determina los niveles de temperatura a los que opera el resto del ciclo, en particular la compresión y expansión isobáricas* (proceso 1 y proceso 3).

De las consideraciones anteriores podemos concluir que:

- El ciclo Rankine, con respecto al ciclo de Carnot, al graficarse en un diagrama T-S (Figura 10) presenta dos áreas adicionales, una correspondiente al líquido saturado y otra al vapor sobrecalentado las cuales se consideran reversibles pero no son isotérmicas.
- Para el área adicional de líquido saturado, el término entálpico adicional sería $\int_{T_i}^{T^{sat}} C_p^L dT$ y el término entrópico adicional sería $\int_{T_i}^{T^{sat}} \frac{C_p^L}{T} dT$ si la desviación del

comportamiento de Carnot opera de forma isobárica y sin vaporización, de lo contrario la entalpía y entropía adicional presentarían una complejidad mayor en su estimación.

- Para el área adicional de vapor sobrecalentado, el término entálpico adicional sería $\int_{T_{sat}}^{T_f} C_p^V dT$ y el término entrópico adicional sería $\int_{T_{sat}}^{T_f} \frac{C_p^V}{T} dT$. Para el caso del área de vapor sobrecalentado el comportamiento isobárico es la norma los ciclos Rankine aplicados.

Para el cálculo de eficiencias térmicas (η) o COP se utiliza la ecuación 41, la ecuación 62 y la ecuación 64 expresadas en función de los términos entálpicos de calor Q_H y Q_L . La única diferencia es que ahora estos términos de calor involucran las áreas adicionales que presenta el ciclo Rankine con respecto al ciclo de Carnot, pero debido a que no son isotérmicas su cálculo no es trivial, en particular la región correspondiente a la saturación del líquido.

Es digno de notarse que en lo relativo al sobrecalentamiento (A' en la Figura 7), la eficiencia del ciclo es mayor dado que la temperatura de sobrecalentado es más alta que la temperatura de saturación. Como ya se ha visto, para el caso del ciclo Rankine no existen simplificaciones de los términos de entropía (ΔS), ya que de acuerdo a la zona en la cual se localice depende de si es un cambio entrópico asociado a un calor sensible o latente. Esto conlleva a que los valores de eficiencia para un ciclo Rankine no pueden ser únicamente función de los niveles de temperatura del ciclo ni ser independientes del fluido de trabajo utilizado, [2,7].

2.3.4 Acerca de la irreversibilidad del ciclo Rankine.

Hasta ahora se ha considerado al ciclo Rankine como un ciclo ideal y termodinámicamente reversible y por tanto no se han tomado en cuenta factores como el desempeño de los diversos equipos involucrados, los problemas de irreversibilidad originados por los efectos disipativos, el ΔT mínimo requerido entre el fluido de trabajo y las reservas en los intercambiadores de calor y el comportamiento no adiabático de la expansión y la compresión. Además, dada la complejidad de la determinación de los términos de eficiencia en los diagramas T-S utilizados, el diagrama P-H presenta una serie de ventajas adicionales en su uso, siempre y cuando el fluido de trabajo sea un compuesto puro. Estas ventajas involucran el poder leer fácilmente los valores de los términos de calor o entalpía, así como el representar los procesos de un ciclo como líneas horizontales o verticales a los ejes ortogonales del diagrama.

A partir del estudio de ciclos reales y sus problemas de irreversibilidad termodinámica, algunos de estos términos pueden cobrar un mayor interés que otros. Por ejemplo, en un generador de potencia por ciclo cerrado de turbina de vapor, la compresión es de un líquido y por tanto el trabajo suministrado por la bomba al fluido es despreciable y el consumo energético por efecto de bombeo reducido; la turbina opera entregando trabajo de expansión (isentrópico para el caso ideal y sujeto a una eficiencia mecánica para el caso real) siendo este trabajo el principal recurso aprovechable del ciclo.

En comparación, para una bomba de calor por ciclo de compresión mecánica de vapor, la expansión es isoentálpica y por tanto el trabajo producido por dicha expansión es cero. Aun cuando se podría ajustar un sistema de turbina hidráulica (o motor de expansión) para recuperar ese trabajo, su costo de instalación, operación y mantenimiento no justifican la recuperación del trabajo obtenido. En cambio, la compresión tiende a ser isentrópica en el caso ideal y sujeta a una eficiencia del compresor en el caso real, siendo el trabajo requerido por dicha expansión un factor crítico en la selección, diseño y operación de los sistemas de compresión mecánica de bombeo de calor.

Esta nueva medida de la eficiencia de los compresores se le conoce como eficiencia isentrópica de un compresor y es el cociente entre el trabajo de compresión ideal del ciclo y el real; W/W' . Los compresores recíprocos a nivel industria pueden tener valores de eficiencia del orden de 0.7, [1,2,7,9].

$$\eta_{compresor} = \frac{W}{W'} \quad (\text{ecuación 76})$$

2.4 Bomba de calor por sistemas de sorción.

2.4.1 Introducción.

Como se ha visto anteriormente, un ciclo por compresión mecánica de vapor consiste básicamente en un fluido de trabajo (o refrigerante) que circula de forma continua por un ciclo cerrado compuesto por cuatro procesos diferentes (Figura 2). Dicho arreglo permite aprovechar la condensación y evaporación del fluido de trabajo a niveles diferentes de temperatura y presión de saturación logrando así, a través de sus transferencias de calor con las reservas, el efecto de bombeo de calor de una fuente de baja temperatura a una de alta, consumiendo, para lograrlo, trabajo mecánico en un equipo de compresión.

Aun cuando el ciclo de compresión mecánica de vapor tiene una eficiencia alta, la principal desventaja de dicho arreglo es la gran variación en el volumen específico del fluido de trabajo como vapor sobrecalentado a su paso por el compresor. Dicho efecto de compresión se traduce en tres grandes inconvenientes:

- La energía requerida por el ciclo para operar debe suministrarse como trabajo mecánico (W).
- El trabajo mecánico requerido por el ciclo debe de suministrarse en cantidades relativamente grandes.
- La mayoría de los compresores que operan en ciclos de bomba de calor por compresión mecánica son accionados por motores eléctricos; esto es, que el alto requerimiento de energía mecánica del ciclo se traduce en un alto consumo de energía eléctrica por el compresor y en un mayor consumo de la fuente energética primaria a partir de la cual se produce dicha potencia eléctrica.

Una forma sencilla de producir un vapor sobrecalentado a alta presión a partir de un vapor saturado a baja presión sin emplear un compresor mecánico (con lo cual

obviamente se evitan los problemas del alto consumo energético de trabajo mecánico y electricidad) es el empleo de un sistema por sorción, [1,2,18].

2.4.2 Generalidades.

Los ciclos de bomba de calor por sorción presentan grandes semejanzas con el ciclo de compresión de vapor, ya que ambos ciclos presentan operaciones análogas de condensación, expansión y evaporación de un *componente puro* conocido como fluido de trabajo o refrigerante (Figura 11). La principal diferencia entre los ciclos consiste en el proceso de compresión del vapor saturado a condiciones de sobrecalentamiento; el ciclo de compresión mecánica emplea un compresor en tanto que los ciclos por sorción aprovechan ciertos fenómenos fisicoquímicos propios de la interacción y equilibrio entre dos fases. Dichos fenómenos incluyen los fenómenos de superficie entre las fases, la difusión y transferencia de masa de una fase en otra y las posibles reacciones químicas entre los compuestos que forman las fases.

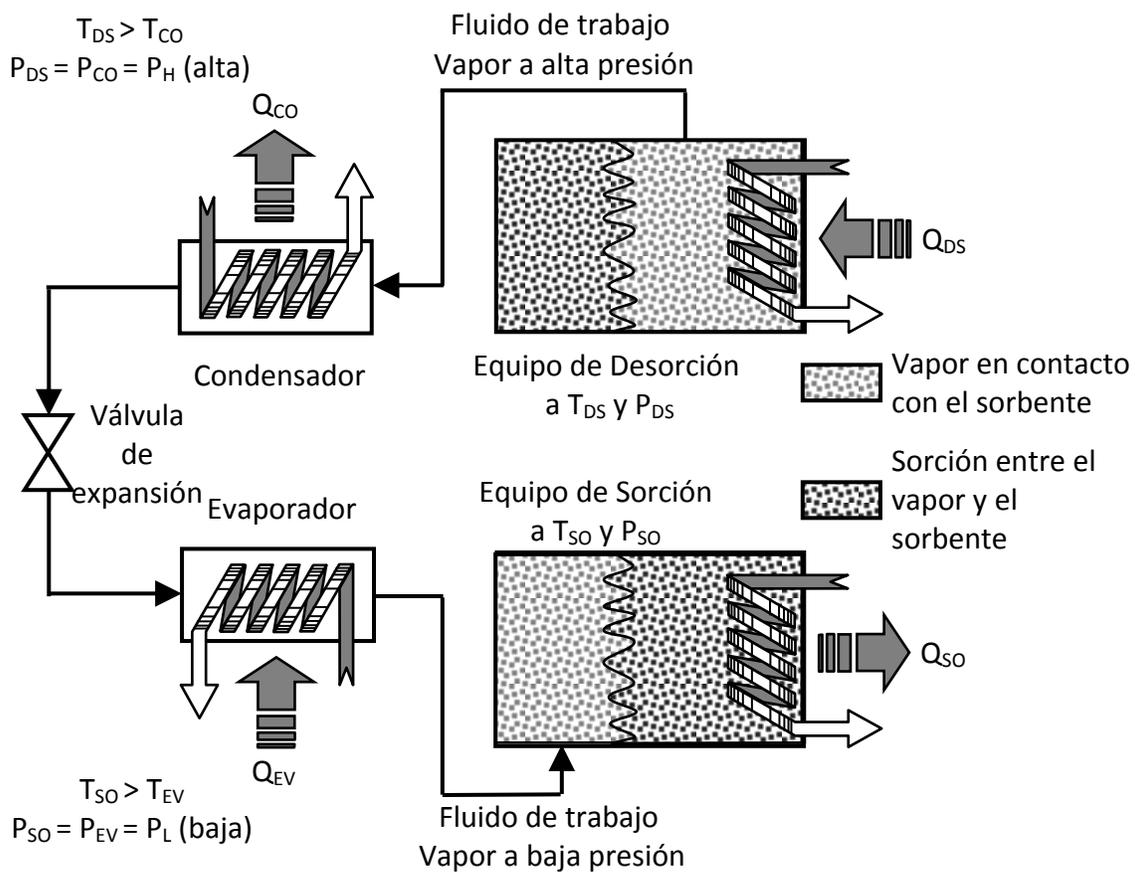


Figura 11. Diagrama esquemático de una bomba de calor por sorción, [18].

A nivel general (Figura 11), un ciclo por sorción consta de los tres procesos comunes al fluido de trabajo en la bomba de calor, esto es la condensación (condensador), la expansión (válvula de expansión) y la evaporación (evaporador). Pero, el ciclo por sorción substituye al compresor por dos procesos propios de los fenómenos de

sorción; un equipo de sorción y un equipo de desorción. El equipo de sorción recibe el fluido de trabajo como vapor saturado a baja presión y lo pone en contacto con otra fase o compuesto (un líquido o un sólido) llamado sorbente; el fluido de trabajo, al entrar en contacto con este sorbente líquido o sólido experimenta un fenómeno de sorción (absorción, adsorción o quimiosorción) y se une al sólido o líquido en cuestión, liberando una cantidad dada de calor Q_{SO} de sorción a condiciones T_{SO} y P_{SO} en el proceso.

El equipo de desorción libera (como vapor sobrecalentado) el fluido de trabajo sorbido en el sorbente sólido o líquido al adicionar una cantidad de calor Q_{DS} de desorción a condiciones de T_{DS} y P_{DS} . Si P_{SO} es el nivel de baja presión de la bomba de calor y P_{DS} es el nivel de alta presión (donde por supuesto $P_{DS} > P_{SO}$) se tiene un sistema sencillo de bomba de calor por sorción.

En el caso de los sistemas de sorción se deben considerar los siguientes puntos:

- Los fenómenos de sorción así como las condiciones de presión, temperatura y concentración o saturación a las cuales se llevan a cabo, se encuentran regidos por el equilibrio termodinámico (químico o físico) existente entre las fases.
- Los sistemas por sorción operan térmicamente. Esto es que el trabajo requerido por el ciclo para operar es de tipo calorífico. La bomba de calor no consume trabajo mecánico y el gasto de potencia eléctrica se encuentra restringida a los equipos de medición, control y si el sorbente es líquido, de bombeo.
- Los sistemas de bomba de calor por sorción requieren de un consumo de energía calorífica de alto potencial (temperatura) en el desorbedor. Así, en el desorbedor, para poder liberar el fluido de trabajo de la fase o sorbente al cual se encuentra unido, se requiere del suministro de calor a un nivel *mayor* de temperatura que el que se disipa en el condensador. Es por ello que los sistemas por sorción operan a dos niveles de presión y tres de temperatura.
- En su arreglo más simple, las bombas de calor por sorción operan de forma intermitente para sistemas sólido-gas; esto es debido a la dificultad mecánica asociada al transporte físico del sorbente sólido de un equipo a otro, el equipo tiene una operación intermitente. En ciclos intermitentes el equipo de sorción y el equipo de desorción son el mismo, e intercambian sus funciones de forma periódica. Así, el recipiente opera como desorbedor liberando el fluido de trabajo de una cama fija de sorbente sólido, eventualmente esta operación cesa cuando no queda más fluido de trabajo que desorber. Una vez que todo el fluido de trabajo ha sido desorbido y ha circulado por el condensador, válvula y evaporador regresa al mismo recipiente; sólo que en este caso opera como equipo de sorción y el fluido de trabajo, a partir de un fenómeno de sorción, se une al sólido presente en la cama del recipiente.

- Para sistemas líquido-gas (Figura 3), el ciclo puede operar de forma continua al integrarse una bomba y una válvula adicionales que conformaran el circuito secundario de solución entre absorbedor y generador de vapor.
- Los sistemas por sorción son: la absorción líquido-gas (absorción), la absorción sólido-gas (termoquímica) y la adsorción sólido-gas (adsorción). Estos sistemas, así como sus fundamentos y particularidades son analizados a fondo en el capítulo III, Bombas de calor: Sistemas de sorción, [1,2,18].

Bombas de calor: Sistemas de sorción

3.1 El ciclo de absorción.

3.1.1 Introducción e historia.

El ciclo de bomba de calor por absorción más sencillo que existe fue el desarrollado en 1810 por Sir John Leslie. El ideó un ciclo consistente en dos recipientes unidos por un ducto y una válvula (Figura 12). El sistema contenía un fluido de trabajo en el recipiente A y un absorbente en el recipiente B; para el caso del experimento de Sir John Leslie, él utilizó agua como fluido de trabajo y ácido sulfúrico como absorbente. Al abrir la válvula, una cantidad de fluido de trabajo vaporizado se difunde del recipiente A al B, dado que la presión de vapor del fluido de trabajo es mayor que la del absorbente (el fluido de trabajo siempre es el componente más volátil). El vapor de fluido de trabajo se condensa en B disolviéndose en el absorbente, desprendiendo una cantidad de calor latente y de solución en el proceso; esto eleva la temperatura del recipiente B.

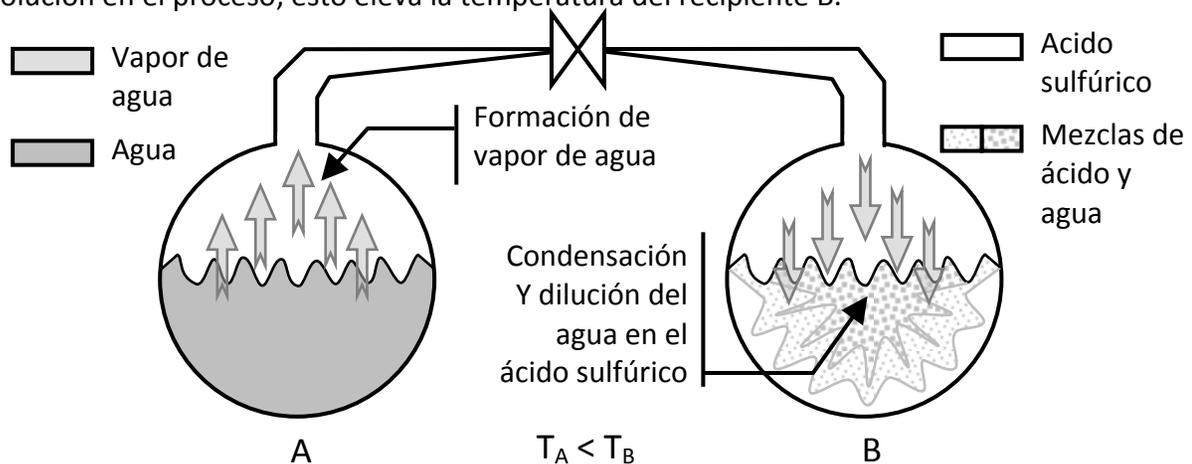


Figura 12. La bomba de calor intermitente por absorción desarrollado por Sir John Leslie en 1810, [2].

En el recipiente A sucede lo contrario, esto es, una disminución de la temperatura y una absorción de calor al vaporizarse una mayor cantidad de fluido de trabajo para substituir aquel perdido por fenómenos de transferencia entre los recipientes. La temperatura y la presión del sistema cambian hasta alcanzar las nuevas condiciones de equilibrio; siendo el resultado neto una diferencia de nivel de temperatura entre los dos recipientes. Si además se aplica una cantidad de calor al recipiente A, el equilibrio del sistema se desestabiliza y el proceso comienza de nuevo siendo el calor bombeado de A a B a la vez que el fluido de trabajo se condensa en el absorbente.

Es de notar que el sistema es limitado y el equilibrio se alcanzará tarde o temprano, deteniéndose así el funcionamiento de la bomba de calor. Esto sucede cuando se alcanza el límite máximo de solubilidad de fluido de trabajo en absorbente para las condiciones de equilibrio del sistema; de ahí que el ciclo sea intermitente. Para poder regenerar y operar de nuevo el sistema se requiere separar de nuevo los fluidos de trabajo

y absorbente, revertiendo las condiciones de operación del ciclo. Esto es posible lograrlo al calentar el recipiente B y enfriar el A, invirtiendo así la operación de la bomba de calor. Para poder desarrollar una bomba de calor por absorción competitiva con aquellas que operan a partir del ciclo de compresión mecánica de vapor, se requiere un sistema que opere de forma continua, [2].

3.2 Bomba de calor por absorción.

3.2.1 Introducción.

Las bombas de calor por absorción comenzaron a utilizarse desde principios del siglo pasado, sin embargo, su desarrollo fue moderado debido a que su rendimiento era menor que los sistemas de compresión mecánica de vapor y fue hacia esta tendencia que evolucionaron los sistemas actuales. En la actualidad se está tomando nuevo interés en las bombas de calor por absorción debido a que estas pueden ser utilizadas en regiones donde se carece o es limitado el suministro de energía eléctrica, ya que pueden emplear para su funcionamiento energía térmica como la solar, geotérmica o de otras fuentes alternativas.

El ciclo de absorción se manifiesta mayormente en aplicaciones de enfriamiento, pero en aplicaciones de calentamiento su uso se encuentra todavía limitado por efecto del alto costo de inversión requerido. Además, estos sistemas pueden operar como transformadores térmicos, los cuales son sistemas de gran potencial en el ahorro energético ya que utilizan calor de desecho o de otras fuentes alternativas para transformarlo en calor útil de un mayor potencial térmico o temperatura, [1,2,11].

3.2.2 Descripción del sistema de bomba de calor por absorción.

En la Figura 13 se puede ver una esquematización de un ciclo de absorción comparado a uno de compresión mecánica de vapor; se observa claramente como una bomba de calor por absorción cuenta también con un evaporador y un condensador, los cuales operan de forma idéntica a aquellos de un sistema de compresión mecánica de vapor. El calor Q_L o Q_{EV} (*evaporador*) es aplicado al evaporador, causando la evaporación del fluido de trabajo a baja presión y temperatura (T_L , P_L) y el calor Q_H o Q_{CO} (*condensador*) es cedido por el sistema en el condensador al licuarse el fluido de trabajo a alta presión y temperatura (T_H , Q_H), [1,2,18].

En el ciclo de absorción existe además un circuito secundario en el cual fluye una mezcla formada por el fluido de trabajo y un fluido absorbente o solvente. El fluido de trabajo vaporizado descargado por el evaporador es llevado al absorbedor, en donde es absorbido por una mezcla líquida de fluido de trabajo y absorbente a una cierta concentración dada; esta absorción se lleva a cabo al nivel de presión baja (P_{EV}) y produce una disipación de calor Q_{AB} (*absorbedor*) a P_{EV} y T_{AB} .

La absorción del fluido de trabajo en la mezcla tiene como efecto adicional un cambio de concentración de la misma, ya que la mezcla original, por efecto de la absorción incorpora una cantidad adicional de fluido de trabajo a su composición inicial,

formándose así una solución concentrada en fluido de trabajo o diluida en absorbente. Dicha solución diluida de absorbente (mezcla de fluido de trabajo y absorbente con un exceso de fluido de trabajo absorbido) se lleva al nivel de alta presión (P_{CO}) por medio de una bomba hidráulica y se descarga al generador.

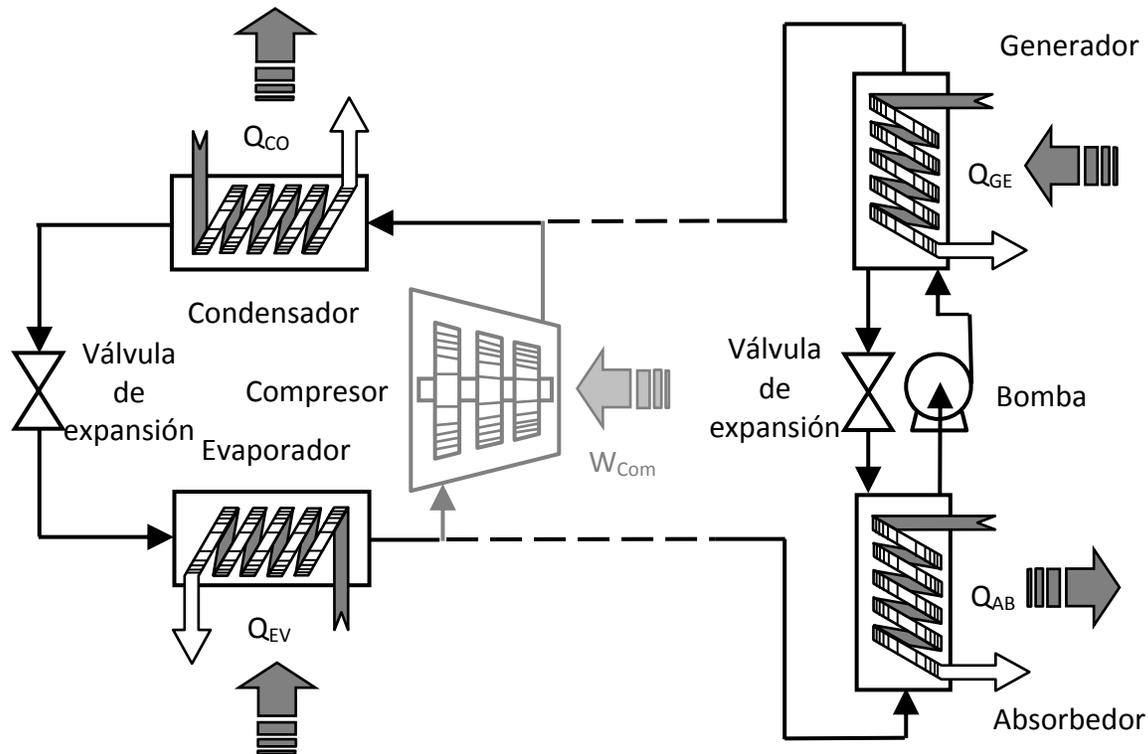


Figura 13. Esquema comparativo entre un ciclo de compresión mecánica de vapor y una bomba de calor por absorción. [1]

En el generador, se adiciona calor Q_{GE} (*generador*) a esta solución diluida de absorbente para separar una cierta cantidad (la misma que fue absorbida en el absorbedor) de fluido de trabajo vaporizado de la solución diluida de absorbente al nivel de presión alta del condensador (P_{CO}) y la temperatura del generador (T_{GE}). El fluido de trabajo, ahora vaporizado, completa la parte común del ciclo (condensación, expansión y evaporación) mientras que la solución, ahora concentrada en absorbente por la disminución en su concentración de fluido de trabajo, se lleva de regreso al absorbedor por medio de una válvula de expansión entre el absorbedor y el generador; esto para asegurar que el absorbente en la solución concentrada de absorbente se encuentre al mismo nivel de presión que el fluido de trabajo vaporizado en el absorbedor, [1,2].

Como se ha podido observar, las bombas de calor por absorción tienen varias características principales que las distinguen:

- El ciclo por absorción tiene grandes semejanzas con el de compresión mecánica de vapor. Su diferencia principal estriba en el método empleado por el ciclo para elevar la presión del fluido de trabajo a la salida del evaporador para entregarlo al condensador. El ciclo de compresión mecánica emplea un compresor; en el ciclo

por absorción, éste es substituido por el absorbedor, el generador y el circuito secundario de mezcla de fluido de trabajo y absorbente.

- Dado que la mezcla líquida de fluido de trabajo y absorbente es virtualmente incompresible el trabajo efectuado por la bomba hidráulica puede considerarse despreciable. La fuente primaria de energía para este sistema es el calor requerido en el generador de vapor (Figura 14), por tanto se considera que es un sistema que opera de forma térmica; substituyendo el alto consumo energético requerido en la compresión mecánica de un vapor con fenómenos fisicoquímicos de equilibrio de fases y la aplicación de calor.
- A nivel térmico el generador de vapor siempre es el equipo que opera a un mayor nivel de temperatura del ciclo y el calor liberado por el absorbedor se suma al calor disipado por el condensador dando por resultado que el COP de la bomba de calor siempre sea mayor a la unidad.
- La bomba de calor emplea un par de sustancias afines químicamente llamadas fluido de trabajo y absorbente, siendo esta última la encargada de transportar al fluido de trabajo en forma líquida de la zona de absorción (baja presión) a la zona de generación de vapor (alta presión), [1].

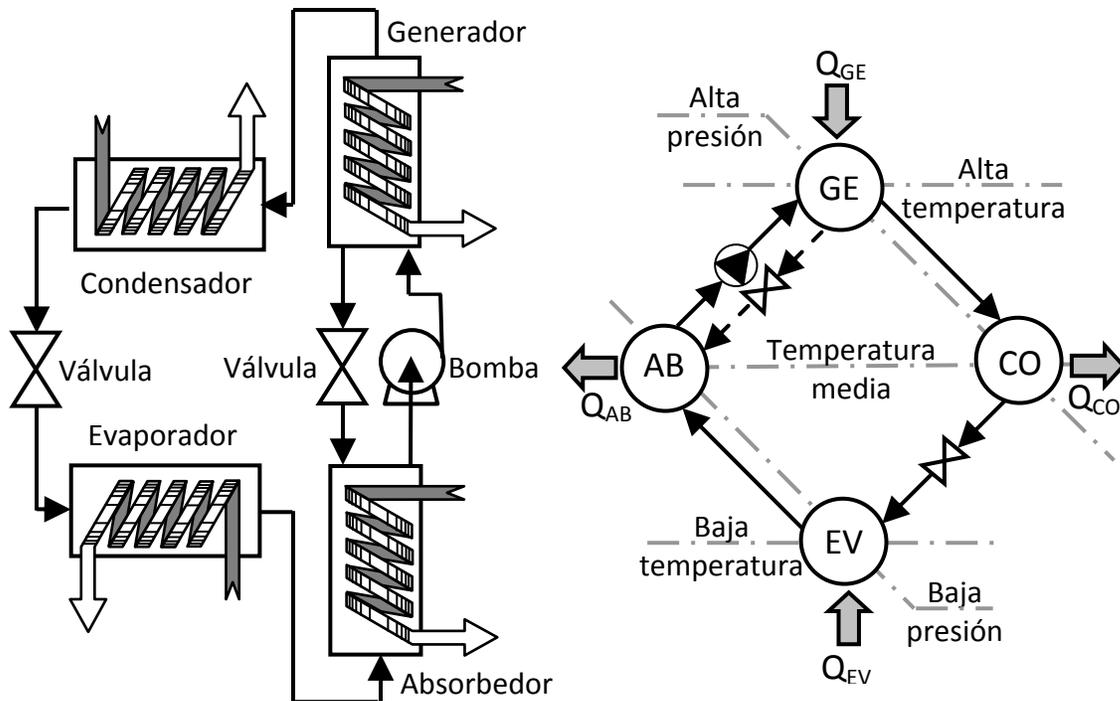


Figura 14. Bomba de calor por absorción. Esquema de proceso y esquema de operación. [10]

Así, una bomba de calor por absorción opera entre dos niveles de presión (presión alta y baja) y tres de temperatura (temperatura alta, media y baja). Operan a alta presión

el generador y el condensador y a baja presión el evaporador y el absorbedor; operan a temperatura alta el generador, a temperatura media el condensador y el absorbedor y a baja temperatura el evaporador (Figura 14). Nótese como en este sistema se alimentan una cantidad de calor dada Q_{GE} y Q_{EV} a alto y bajo nivel de temperatura respectivamente y se produce una cantidad de calor $Q_{CO}+Q_{AB}$ a un nivel medio de temperatura, [10].

3.2.3 La relación de flujo.

En los sistemas de absorción existe un parámetro adimensional que es fundamental en el cálculo y diseño de los mismos y es la relación de flujo (RF). La relación de flujo es un parámetro relacionado con el tamaño y costo de algunos de los componentes del equipo como el generador, el absorbedor y los intercambiadores de calor internos; en general todos los equipos que tienen contacto directo con la mezcla de fluido de trabajo y absorbente. La relación de flujo está definida como la relación de flujo másico que va del absorbedor al generador (M_{AB-GE}) entre el flujo másico del fluido de trabajo (M_{FT}):

$$FR = \frac{M_{FT}+M_{FS}}{M_{FT}} = \frac{M_{AB-GE}}{M_{FT}} \quad (\text{ecuación 1})$$

En función de las concentraciones puede escribirse como: [5]

$$FR = \frac{X_{EV}-X_{GE}}{X_{AB}-X_{GE}} \quad (\text{ecuación 77})$$

3.2.4 La bomba de calor por absorción como una combinación de dos ciclos Rankine.

La Figura 15 muestra los componentes de un ciclo Rankine para bombeo de calor y un ciclo Rankine para producir trabajo. Estudiando la dirección de las corrientes del fluido de trabajo es aparente que los dos ciclos pueden ser combinados en uno solo; además, cuando las siguientes condiciones se encuentran satisfechas, el compresor y la turbina se podrán eliminar:

- Si la corriente que sale del hervidor, en el ciclo de generación de potencia, tiene el mismo nivel de alta presión y velocidad de flujo que la corriente que entra al condensador en el ciclo de bombeo de calor.
- Si la corriente que deja el evaporador, en el ciclo de bombeo de calor, tiene el mismo nivel de baja presión y velocidad de flujo que la corriente que entra al condensador en el ciclo de generación de potencia.

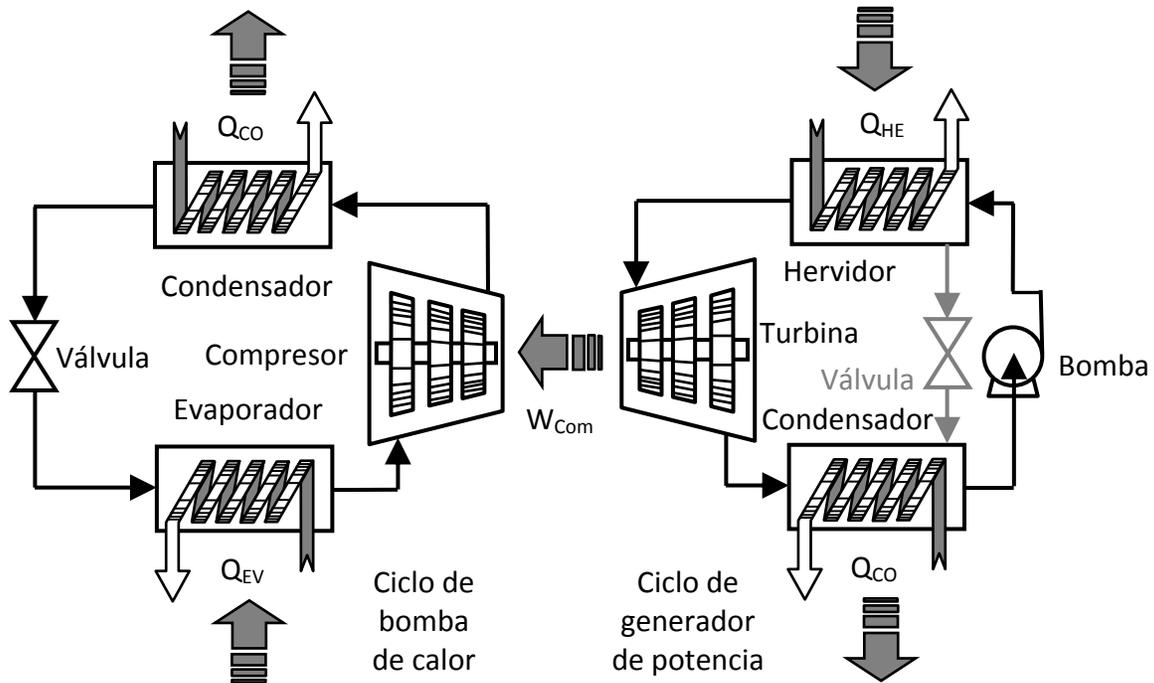


Figura 15. Esquema de la combinación de dos ciclos Rankine, (bomba de calor y generación de potencia) en un sistema combinado como es el caso de un sistema por absorción. [3]

Cumpliendo estas dos condiciones el compresor y la turbina podrán eliminarse, resultando en una bomba de calor por absorción. Así, como ya se ha mencionado con anterioridad, un ciclo de bomba de calor por absorción es un ciclo operado térmicamente; y puede ser considerado como un ciclo de potencia que produce el trabajo necesario para la operación de una bomba de calor, pero todo combinado en una sola máquina.

Con el objeto de satisfacer las condiciones anteriores y tener distintos niveles de temperatura para el hervidor del ciclo de potencia y el condensador del ciclo de bombeo de calor (ya que ambos se encuentran a la misma presión, Figura 15), el fluido en el hervidor deberá evaporarse a una temperatura mayor que la del condensador. Este efecto se logra cuando el vapor en el hervidor se genera de una mezcla entre dos compuestos diferentes (uno volátil y el otro no o al menos uno más volátil que el otro)⁶. El compuesto más volátil es el fluido de trabajo y el menos volátil se denomina absorbente o solvente. Solamente con una mezcla tal de absorbente y fluido de trabajo en el hervidor del ciclo de

⁶ Una solución formada por un compuesto volátil y uno no volátil hierve a temperaturas más elevadas que la del componente volátil puro. La diferencia entre los puntos de ebullición de la solución y del componente puro para una presión constante establecida se conoce como *elevación del punto de ebullición*; ésta es una propiedad coligativa y depende de la naturaleza y concentración del compuesto volátil en una solución formada por un compuesto volátil y uno no volátil. De lo contrario, si ambos compuestos son volátiles por necesidad uno tendrá que ser más volátil que el otro y entonces las presiones de vapor de la solución así como las concentraciones y temperaturas a las cuales la solución hierve o condensa se encuentran reguladas por el equilibrio de fases entre ambos compuestos. (Levine. Fisicoquímica)

generación de potencia, es cuando el proceso de bombeo de calor en un ciclo por absorción es posible.

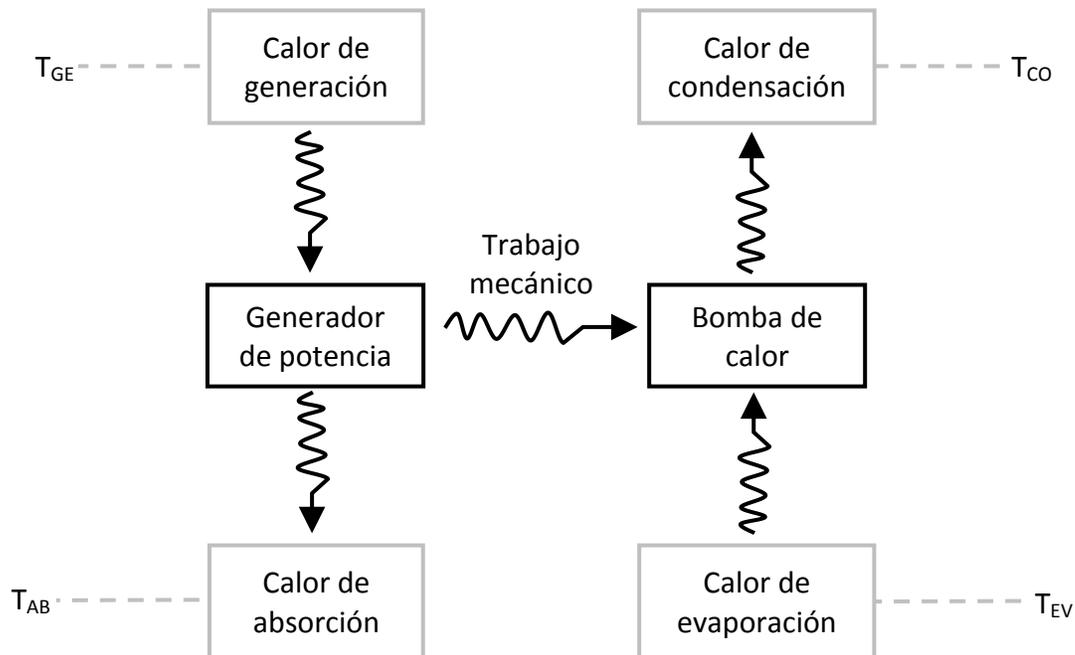


Figura 16. Ciclo de absorción de Carnot visualizado como el acoplamiento de un generador de potencia y una bomba de calor. [1]

La mezcla de fluido de trabajo y absorbente sobrante en el hervidor después del proceso de vaporización deberá recircularse en su propio ciclo. Para este propósito, existe un circuito adicional entre el hervidor y el condensador, caracterizado por una válvula de expansión como se muestra por la línea más clara en la Figura 15. Esta conceptualización hace plausible que el ciclo de absorción pueda ser visualizado como una combinación de dos ciclos de Carnot (Figura 16), [3].

3.2.5 El COP de una bomba de calor por absorción.

3.2.5.1 COP Teórico.

Al igual que con el ciclo Rankine, se pueden establecer semejanzas entre el ciclo de absorción y la eficiencia teórica reportada por Carnot. Como ya se ha mencionado, la bomba de calor por absorción es solo una máquina generadora de potencia operando una bomba de calor (Figura 16).

Para el cálculo del COP, sabemos que en el caso particular de una bomba de calor por absorción, se trata del ciclo de generación de potencia y del ciclo de bombeo de calor asociados en un mismo sistema. Por tanto, asumiendo que los niveles de temperatura del absorbedor y del condensador son semejantes, que el trabajo producido por el generador de potencia es justamente el que se consume por la bomba de calor y que ambos son ciclos de Carnot ideales y reversibles; una bomba de calor por absorción puede ser representada como la combinación de dos ciclos ideales de Carnot (una para generación

de potencia y el otro para bomba de calor) en el mismo diagrama temperatura-entropía, [1,3]:

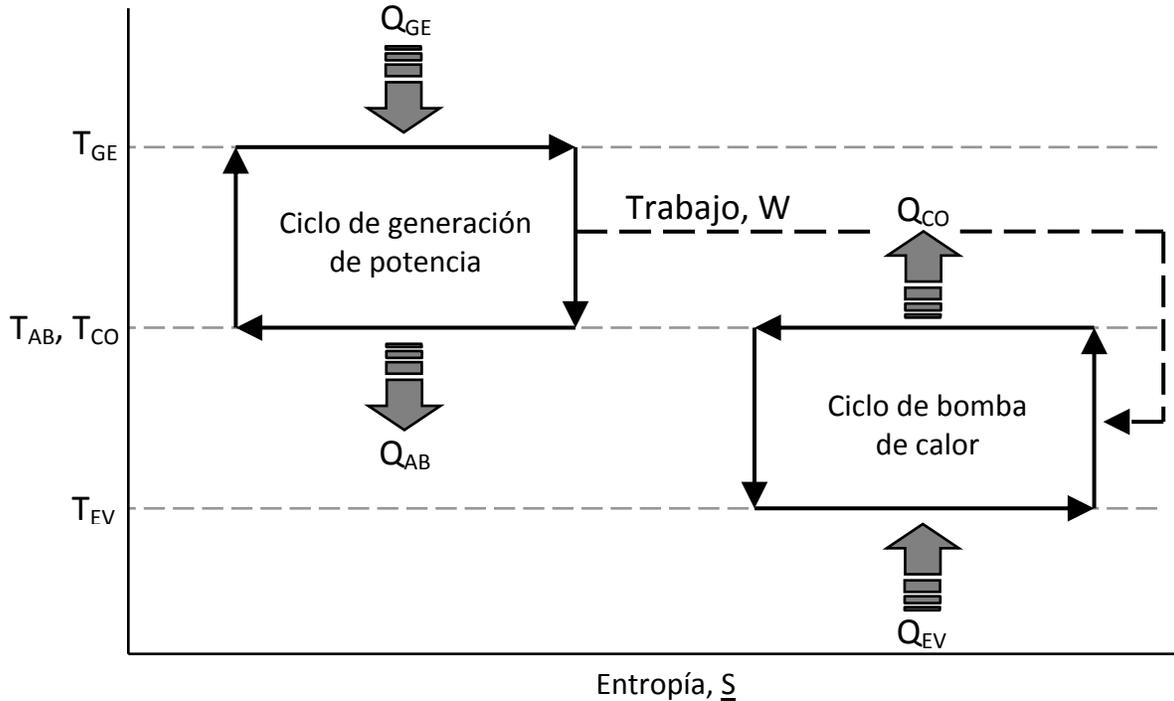


Figura 17. Representación en un diagrama temperatura-entropía de una bomba de calor por absorción como una combinación de dos ciclos de Carnot. [3]

En este sistema (Figura 17) se absorbe y se descarga calor en los niveles de temperatura T_{EV} y T_{CO} , aprovechando, como trabajo mecánico, la energía térmica del calor a alta temperatura aplicado al nivel T_{GE} . El calor disipado por el ciclo de máquina térmica generadora de potencia o Q_{AB} , también es descargado al nivel intermedio T_{AB} . Así la suma total de calor descargado al nivel T_{CO} o T_{AB} es $Q_{AB} + Q_{CO}$.

Este ciclo combinado representa una bomba de calor que opera de manera térmica únicamente; esto es que el único recurso requerido por el sistema para operar es calor. El COP_{CAL} está definido por el calor disipado al nivel de alta temperatura de la parte de bomba de calor del ciclo (T_{CO}) entre el trabajo aplicado al sistema. En este caso particular, el trabajo aplicado al sistema es el calor Q_{GE} , del nivel de alta temperatura del ciclo de generación de potencia, y el calor disipado por el sistema al nivel T_{CO} es la suma del calor disipado por ambos ciclos. Por tanto:

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{CO} + Q_{AB}}{Q_{GE}} \quad (\text{ecuación 78})$$

Para el caso del COP_{ENF} está dado por el calor absorbido por el sistema a la fuente de baja temperatura del ciclo de bomba de calor (T_{EV}) entre el trabajo aplicado al sistema, [3,11]:

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV}}{Q_{GE}} \quad (\text{ecuación 79})$$

Ambas expresiones cumplen la ecuación general de balance $COP_{CAL}=COP_{ENF}+1$. Si se aplica la primera ley de la termodinámica (el trabajo generado por el primer ciclo es igual al trabajo consumido por el segundo o $Q_{GE} + Q_{AB} = Q_{CO} + Q_{EV}$) y la expresión matemática de la segunda ley de la termodinámica (ecuación 39), se pueden deducir expresiones de COP en función de los niveles de temperatura a los cuales operan los equipos del ciclo, [3].

$$COP_{CAL} = \frac{T_{GE}-T_{EV}}{T_{GE}} \frac{T_{AB,CO}}{T_{AB,CO}-T_{EV}} \quad (\text{ecuación 80})$$

$$COP_{ENF} = \frac{T_{GE}-T_{AB,CO}}{T_{GE}} \frac{T_{EV}}{T_{AB,CO}-T_{EV}} \quad (\text{ecuación 81})$$

3.2.5.2 Análisis de tendencias en el COP.

Reay & MacMichael [1] muestran en la Tabla 2 distintos valores de COP_{CAL} para una bomba de calor por absorción. Los valores de temperatura reportados en la tabla, se consideran dentro del dominio de valores característicos para aplicaciones domésticas convencionales de calentamiento por medio de una bomba de calor por absorción. Los valores de COP_{CAL} se calcularon con la ecuación 80, donde las temperaturas se deben emplear para el cálculo en unidades absolutas.

		$T_{AB,CO}, (^{\circ}C).$		
		80	60	40
T_{EV}	$T_{GE} = 150, (^{\circ}C).$	10	0	-10
	1.669	2.205	3.454	
	1.565	1.968	2.775	
	1.484	1.800	2.368	

		$T_{AB,CO}, (^{\circ}C).$		
		80	60	40
T_{EV}	$T_{GE} = 200, (^{\circ}C).$	10	0	-10
	2.026	2.676	4.192	
	1.866	2.347	3.309	
	1.742	2.112	2.780	

Tabla 2. Tabla comparativa del cambio de COP_{CAL} con respecto a cada nivel de temperatura particular de un sistema reversible ideal. [1]

En la Tabla 2 puede apreciarse fácilmente que en un análisis paramétrico, el COP_{CAL} se incrementa a mayor T_{GE} y T_{EV} , y a menor $T_{AB,CO}$. Esto es, que el COP_{CAL} será mayor mientras mayor sea la temperatura en el generador, menor la del absorbedor y condensador y menor la diferencia entre esta y la temperatura del evaporador; o dicho de forma matemática, mientras mayor sea T_{GE} , mayor $T_{GE}-T_{AB,CO}$ y menor $T_{AB,CO}-T_{EV}$. Obviamente debe de cumplirse que $T_{GE}>T_{AB,CO}>T_{EV}$, [1].

3.2.6 El ciclo real de absorción.

3.2.6.1 Límites de temperatura y propiedades de los fluidos.

Los principales elementos que alejan un ciclo real del comportamiento de uno ideal y afectan el valor del COP de un sistema son:

- *Niveles de temperatura del sistema:* Como ya se ha visto anteriormente en la Tabla 2, el COP teórico de estos sistemas no es muy alto. Una medida fácil para elevar este valor sería el incrementar el valor de T_{GE} , pero este límite máximo en muchas ocasiones se encuentra restringido por diversas consideraciones relativas al material de construcción del equipo, así como por los esfuerzos asociados a los niveles de presión de operación del mismo o inclusive a la fuente energética o combustible empleado. Por desgracia, en muchos sistemas reales, alguno de los niveles de temperatura de operación, si no es que todos, se encuentran determinados por las condiciones particulares del sistema y los requerimientos de calor y temperatura que debe de satisfacer; siendo la limitante última de cada sistema las condiciones reales de temperatura de las fuentes energéticas disponibles y los niveles prácticos requeridos a los cuales se requiere el bombeo de calor.
- *Los efectos de afinidad y propiedades características de la mezcla de fluido de trabajo y absorbente:* Las propiedades del par de sustancias empleadas así como los efectos de equilibrio y afinidad que presentan pueden modificar de forma drástica el desempeño y los niveles de temperatura propios de cada sistema. En capítulos posteriores se realizará un análisis detallado de la metodología de cálculo de las propiedades termodinámicas de una solución de trabajo (mezcla de fluido de trabajo y absorbente) y su problemática asociada.
- *Límites debidos al equilibrio de fases:* Los límites prácticos que restringen a un ciclo de absorción se analizarán en la siguiente sección y dependen de los fenómenos de fases asociados a la mezcla de fluido de trabajo y absorbente (Figura 18 y Figura 19), [1,3,11].

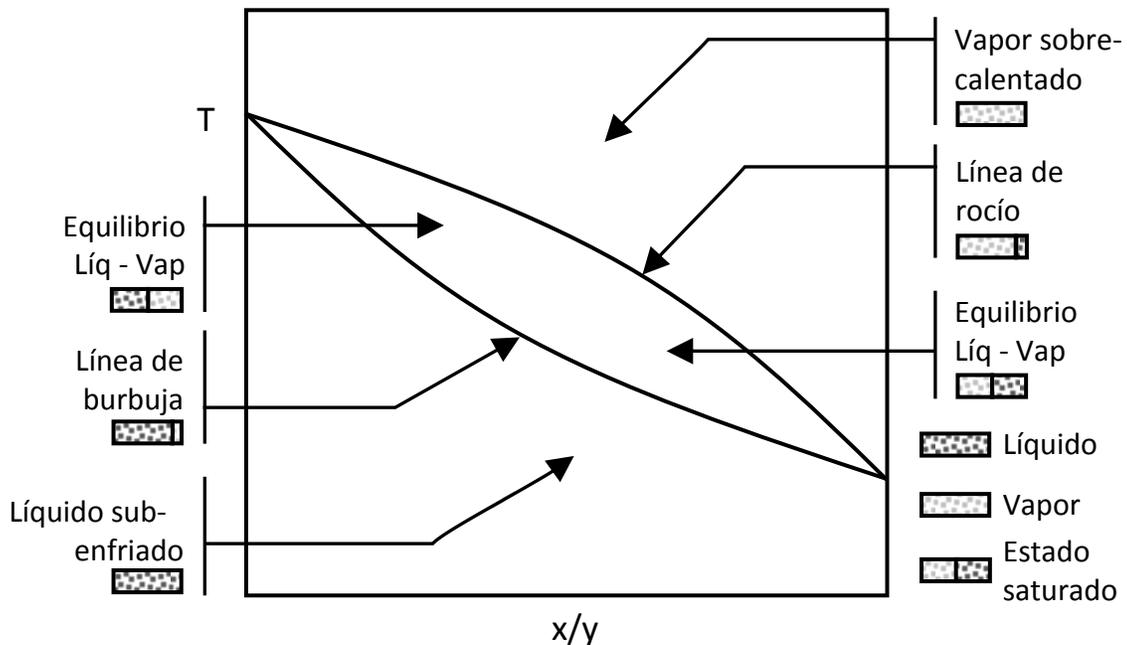


Figura 18. Diagrama T-x de una mezcla binaria. Líneas y estados saturados, [3,7,9].

3.2.6.2 Equilibrio de fases en sistemas de absorción.

Los procesos de absorción y desorción de las bombas de calor y transformadores térmicos son básicamente fenómenos de equilibrio de fases. Consideremos que nuestro sistema consiste en una mezcla líquida formada por dos o más componentes volátiles a ciertas condiciones de presión (P), temperatura (T) y concentraciones de todos sus constituyentes (x). Si esta mezcla líquida se calienta a presión constante tendrá un momento en que se encontrará saturada y estará en el umbral del cambio de fase, apunto de formar su primera burbuja de vapor; a ésta condición de presión y temperatura se le conoce como *punto de burbuja* y es el equilibrio entre una solución líquida saturada y una cantidad diferencial de vapor.

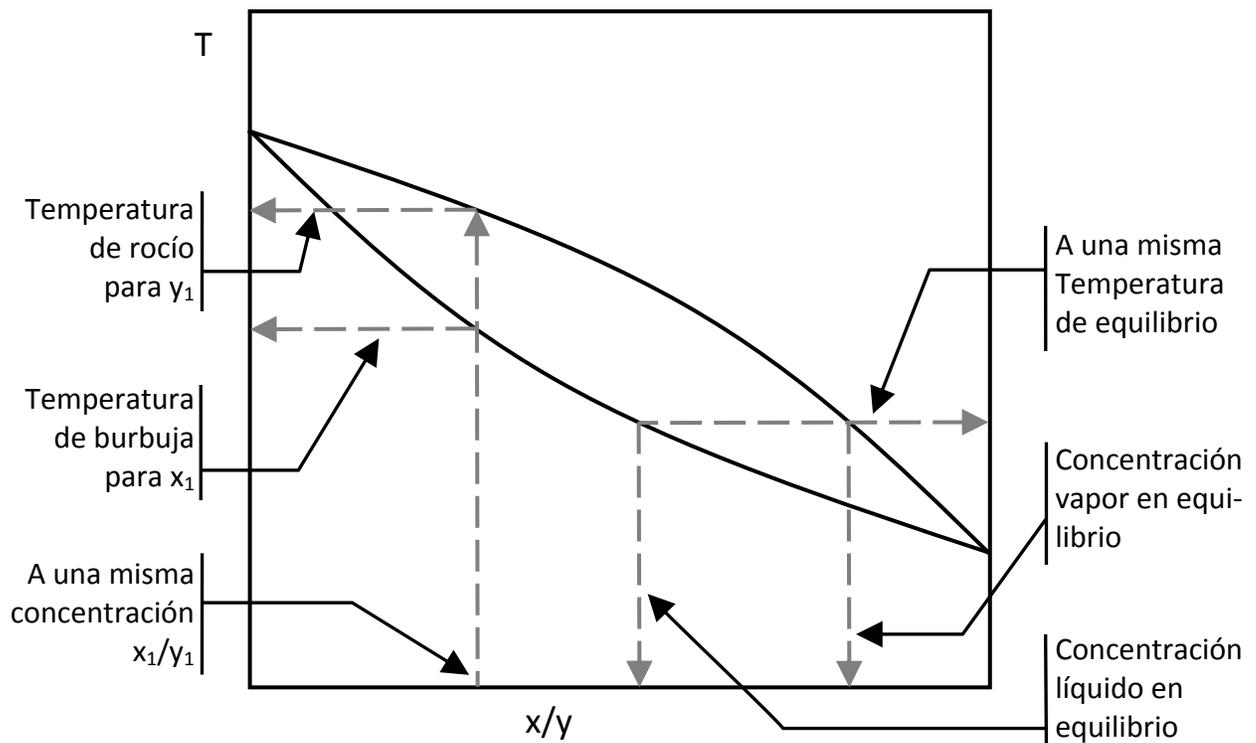


Figura 19. Diagrama T-x de una mezcla binaria. Concentraciones y temperaturas de equilibrio, [3,7,9].

Por otro lado, si el sistema original fuera una mezcla vapor a ciertas condiciones de presión (P), temperatura (T) y concentración (y) y se enfriara de forma isobárica, llegaría también a un punto en que se encuentre como una mezcla vapor saturada, en el umbral del cambio de fase, a punto de formar su primera gota de condensado. Este es el *punto de rocío* y es el equilibrio entre una mezcla vapor saturada y una cantidad diferencial de solución líquida. Se entiende por equilibrio de fases a los fenómenos de transferencia de materia y energía que suceden entre los estados de saturación (burbuja y rocío) a una condición dada de presión y temperatura para una mezcla formada por dos o más componentes que coexisten en más de una fase (Figura 18 y Figura 19).

Cabe aclarar que para una sustancia pura a una misma presión, la temperatura del punto de líquido saturado y de vapor saturado es la misma, o dicho de otro modo, su cambio de fase es tanto isotérmico como isobárico; pero para una mezcla, los puntos de rocío y burbuja no se encuentran a las mismas condiciones de presión y temperatura. Esto es, una mezcla líquida formada por compuestos volátiles tendrá una temperatura a la que iniciará su vaporización (temperatura de burbuja) y otra mayor a la que la terminará (temperatura de rocío).

Como ya se ha mencionado con anterioridad, cuando se tiene una mezcla formada por varios componentes volátiles en dos fases a ciertas condiciones de presión (P), temperatura (T) y concentración (\underline{x}) dadas, ésta tenderá, si nada se lo impide, a alcanzar el equilibrio de forma espontánea. Esto es, el sistema experimentará transferencias espontáneas de materia y energía hasta que sea totalmente homogéneo en su presión y temperatura y cada componente se encuentren en equilibrio en cada fase, esto es:

$$\begin{aligned} T^L &= T^V \\ P^L &= P^V \\ \bar{f}_i^L &= \bar{f}_i^V \end{aligned}$$

Hasta ahora las gráficas que se han presentado son de condiciones de equilibrio para un sistema binario a presión constante (Figura 18 y Figura 19). El efecto de la presión sobre dichos diagramas de equilibrio es que la región de equilibrio líquido-vapor, el *ojal* compuesto por las líneas de burbuja y rocío (de líquido y vapor saturado) se desplaza hacia arriba localizándose a mayores temperaturas a mayores presiones de saturación; de igual forma, se desplaza hacia menores temperaturas a menores presiones de saturación (Figura 20). Lo anterior se debe a la relación que existe entre la presión y la temperatura de saturación, [3,7,9,11].

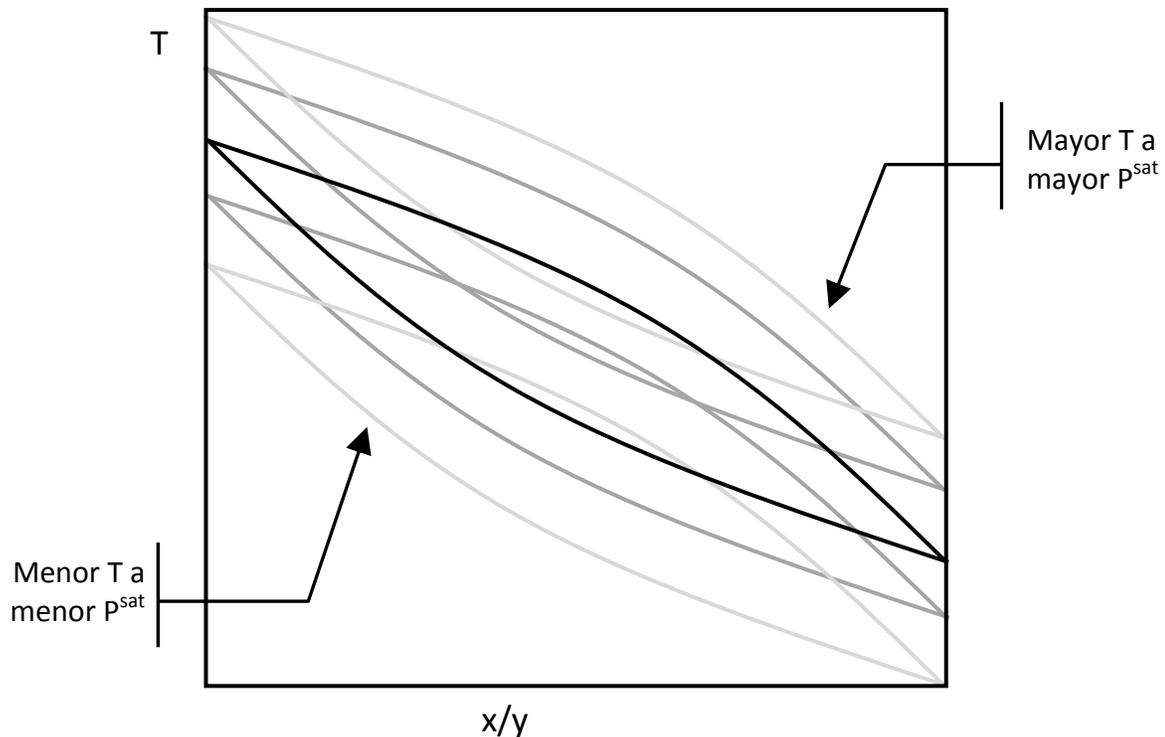


Figura 20. Diagrama T-x de una mezcla binaria. Relación entre la presión y la temperatura de equilibrio, [3,7,9].

3.2.6.2.1 Equilibrio de fases en bombas de calor por absorción.

Una bomba de calor por absorción (Figura 21) opera básicamente a tres niveles de temperatura y dos de presión. Los niveles de presión se encuentran relativamente fijos por las temperaturas de operación del evaporador (presión baja) y condensador (presión alta); lo anterior debido a que en dichos equipos se tiene fluido de trabajo o refrigerante puro sujeto a las restricciones de diseño impuestas por la naturaleza y temperatura de las reservas térmicas.

En un diagrama T-x (Figura 21) dichos niveles de presión y temperatura de operación del condensador y evaporador corresponden a las soluciones con una concentración de $x_1=1.0$ y las presiones de operación del evaporador (P_{EV} o P_L) y la del condensador (P_{CO} o P_H), ya que suele elegirse como componente 1 al más volátil (el cual sería el refrigerante, ya que es el que tiene, a una presión dada, la menor temperatura de saturación). La solución a la salida del generador debe de tener una baja concentración del fluido de trabajo (ya que en la operación de desorción tuvo que haber liberado grandes cantidades de fluido de trabajo) y ser una solución diluida en fluido de trabajo; la solución a la salida del absorbedor tiene que tener una alta concentración del fluido de trabajo (ya que en la operación de absorción tuvo que haber disuelto grandes cantidades de fluido de trabajo) y ser una solución concentrada en fluido de trabajo. Dicho de otra manera para una bomba de calor por absorción:

$$x_{AB} > x_{GE} \quad \text{(ecuación 82)}$$

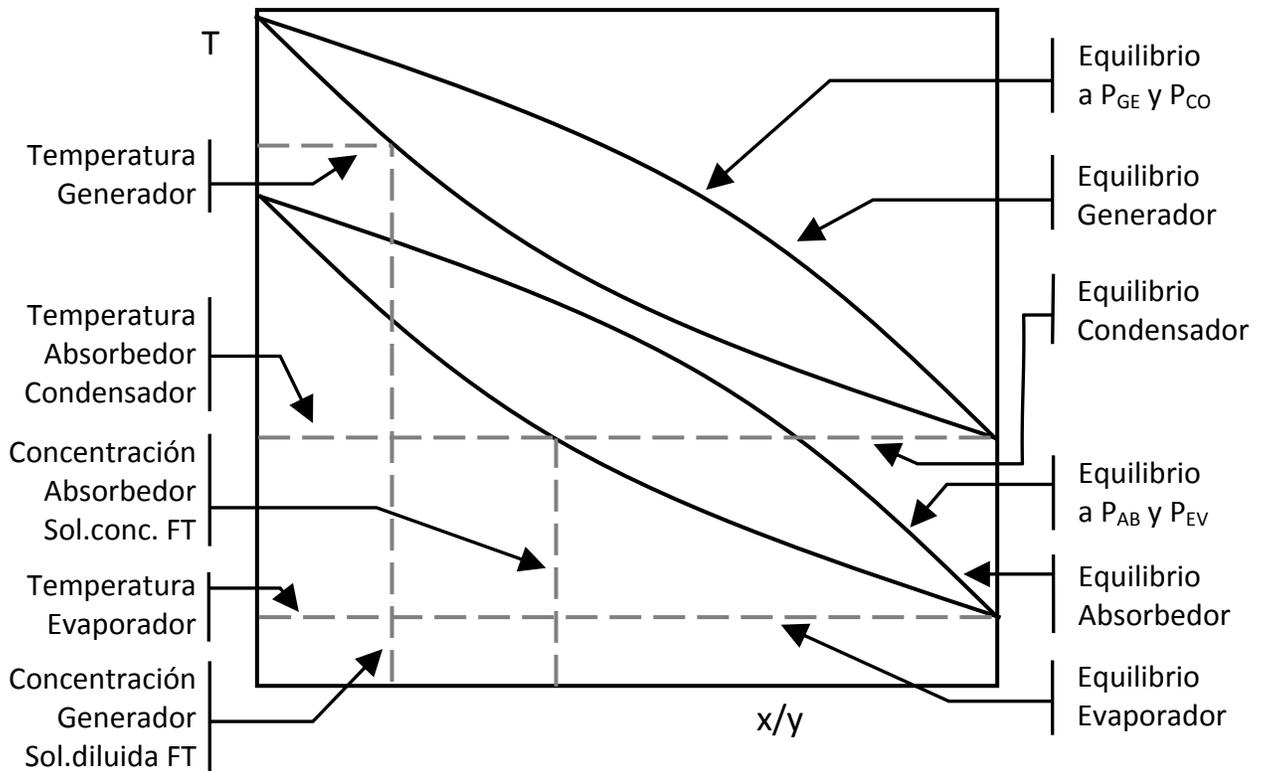


Figura 21. Diagrama T-x de una bomba de calor por absorción. Presiones, temperaturas y concentraciones en el equilibrio, [3].

Como ya se mencionó anteriormente (Figura 21), los niveles de presiones de operación del sistema están dados por la presión de vapor de una solución 100% pura de fluido de trabajo a las condiciones de temperatura del evaporador y del condensador (líneas horizontales punteadas) que también corresponden a las temperaturas de operación del evaporador y condensador ya que al contener estos equipos fluido de trabajo puro, su equilibrio líquido-vapor es tanto isotérmico como isobárico. Las dos líneas verticales representan las concentraciones que se obtendrían en las soluciones líquidas a la salida del absorbedor y el generador (que es donde se pueden suponer condiciones de equilibrio para dichos equipos⁷) a esas condiciones de presión y temperatura. *Nótese como x_{AB} es la concentración de la solución concentrada de fluido de trabajo y tiene que ser forzosamente mayor a x_{GE} , la concentración de la solución diluida de fluido de trabajo⁸; esto limita las condiciones de operación de la temperatura de operación del generador y es una consideración sumamente importante en el diseño de sistemas por absorción.*

⁷ Para un absorbedor real, es cierto que la solución que lo abandona se encuentra en equilibrio (saturada) pero en un generador real, de acuerdo a su diseño no siempre es posible asegurar que la solución a la salida se encuentre en equilibrio (saturada) pero la corriente vapor que se forma si se encuentra siempre en equilibrio (saturada). Si es necesario, revisar la sección 5.3.3.3 Equipos o procesos de sorción., [3].

⁸ Es importante resaltar que si en vez se decide hablar de soluciones concentradas o diluidas en el fluido absorbente, entonces las relaciones se invierten y la solución a la salida del generador es la concentrada en el fluido absorbente y la solución a la salida del absorbedor es la diluida en el fluido absorbente, [3].

Ahora, si se disminuyera la temperatura de operación en el evaporador (T_{EV}), la presión de vapor del fluido de trabajo disminuye y por tanto también disminuiría el nivel $P_{AB,EV}$ de presión de operación (de lo contrario, si disminuyera la temperatura en el evaporador pero no la presión de operación, el fluido de trabajo no entraría al evaporador como líquido saturado sino como líquido subenfriado y el intercambio de calor en el ciclo no sería isotérmico). Al disminuir el nivel bajo de presión $P_{AB,EV}$, es menor la cantidad de fluido de trabajo que puede absorberse en el absorbente, las concentraciones del absorbedor y del generador se vuelven más semejantes entre sí y el ciclo es más ineficiente al generarse una menor cantidad de fluido de trabajo por cada cantidad dada de absorbente circulante en el sistema. El mismo efecto puede producirse si se eleva presión de operación del generador P_{GE} , (ambos efectos pueden apreciarse en el análisis de COP de la sección anterior en la Tabla 2 y en la Figura 21), [1,3].

3.2.6.2.2 Equilibrio de fases en transformadores térmicos por absorción.

Los transformadores térmicos por absorción (3.4 Transformadores térmicos.) pueden considerarse como configuraciones alternativas de los arreglos de bombas de calor por absorción y como tal tienen varias similitudes entre sí; operando también a tres niveles de temperatura y dos de presión (Figura 22). Los niveles de presión también se encuentran relativamente fijos por las temperaturas de operación, pero para los transformadores térmicos, la temperatura del condensador determina el nivel de baja presión y la temperatura del evaporador el nivel de alta presión.

En un diagrama T-x (Figura 22) dichos niveles de presión y temperatura de operación del evaporador y condensador corresponden a las soluciones con una concentración de $x_1=1.0$ y las presiones de operación del condensador (P_{CO} o P_L) y la del evaporador (P_{CO} o P_H). Al igual que para una bomba de calor por absorción, la solución a la salida del generador tiene que tener una baja concentración del fluido de trabajo (ya que en la operación de desorción tuvo que haber liberado grandes cantidades de fluido de trabajo) y ser una solución diluida en el fluido de trabajo; la solución a la salida del absorbedor tiene que tener una alta concentración del fluido de trabajo (ya que en la operación de absorción tuvo que haber disuelto grandes cantidades de fluido de trabajo) y ser una solución concentrada en el fluido de trabajo. Así, para un transformador térmico por absorción también aplica la relación entre las concentraciones de los equipos de sorción, esto es:

$$x_{AB} > x_{GE} \quad \text{(ecuación 82)}$$

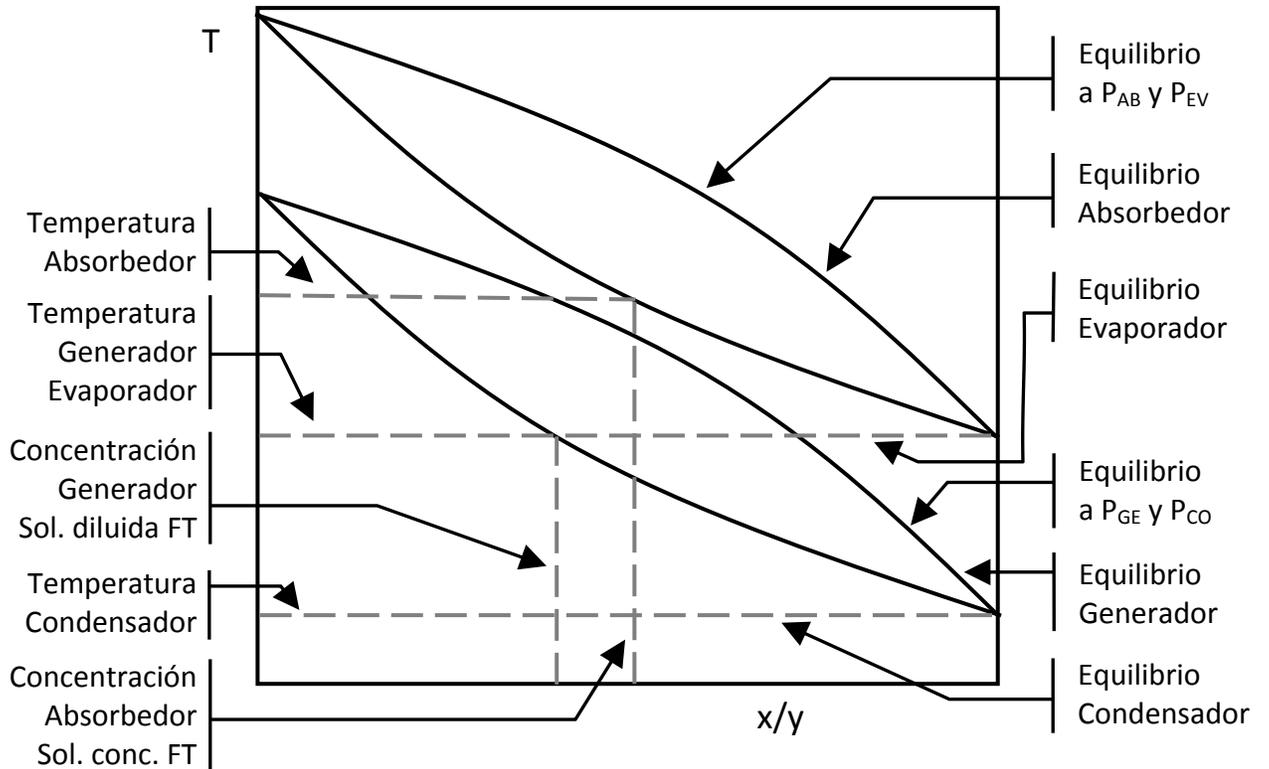


Figura 22. Diagrama T-x de un transformador térmico por absorción. Presiones, temperaturas y concentraciones en el equilibrio, [3].

Como ya se mencionó anteriormente (Figura 22), los niveles de presiones de operación del sistema están dados por la presión de vapor de una solución 100% pura de fluido de trabajo a las condiciones de temperatura del evaporador y del condensador (líneas horizontales punteadas) que también corresponden a las temperaturas de operación del evaporador y condensador ya que al contener estos equipos fluido de trabajo puro, su equilibrio líquido-vapor es tanto isotérmico como isobárico. Las dos líneas verticales representan las concentraciones que se obtendrían en las soluciones líquidas a la salida del absorbedor y el generador (que es donde se pueden suponer condiciones de equilibrio para dichos equipos⁹) a esas condiciones de presión y temperatura. *Nótese como x_{AB} es la concentración de la solución concentrada en el fluido de trabajo y tiene que ser forzosamente mayor a x_{GE} , la concentración de la solución diluida en el fluido de trabajo; esto limita las condiciones de operación de la temperatura de operación del absorbedor y es una consideración sumamente importante en el diseño de sistemas por absorción.*

Ahora, si disminuyera la temperatura de operación en el condensador (T_{CO}), la presión de vapor del fluido de trabajo disminuye y por tanto también disminuiría el nivel

⁹ Para un absorbedor real, es cierto que la solución que lo abandona se encuentra en equilibrio (saturada) pero en un generador real, de acuerdo a su diseño no siempre es posible asegurar que la solución a la salida se encuentre en equilibrio (saturada) pero la corriente vapor que se forma si se encuentra siempre en equilibrio (saturada). Si es necesario, revisar la sección 5.3.3.3 Equipos o procesos de sorción., [3].

$P_{GE,CO}$ de presión de operación (de lo contrario, si disminuyera la temperatura en el condensador pero no la presión de operación, el fluido de trabajo no saldría del condensador como líquido saturado sino como líquido subenfriado y el intercambio de calor en el ciclo no sería isotérmico). Al disminuir el nivel bajo de presión $P_{GE,CO}$, es mayor la cantidad de fluido de trabajo que puede desprenderse del absorbente en el generador, las concentraciones del absorbedor y del generador se alejan más y el ciclo es más eficiente al generarse una mayor cantidad de fluido de trabajo por cada cantidad dada de absorbente circulante en el sistema. El mismo efecto puede producirse si se eleva la presión de operación del absorbedor P_{AB} , (ambos efectos pueden apreciarse en la Figura 22), [1,3].

3.2.6.3 Problemas de irreversibilidad.

Las limitantes asociadas a un ciclo, por efecto de la mezcla de fluido de trabajo y absorbente empleada, los componentes físicos del sistema y las condiciones de operación que debe satisfacer, pueden considerarse límites físicos que el sistema debe sobrellevar al operar y lo alejan de su máxima eficiencia ideal (esto es, cuando su operación se puede considerar termodinámicamente reversible). Independientemente de estos límites, el ciclo conlleva una serie de irreversibilidades termodinámicas que lo alejan aún más del comportamiento ideal; estas irreversibilidades termodinámicas siempre se encuentran asociadas a los fenómenos de transporte (masa, momentum y calor) y los efectos disipativos que estos conllevan.

Fenómeno.	Ejemplo real.
Fricción viscosa.	Todos los flujos vapor y líquido de los fluidos absorbente y de trabajo.
Mezclado térmico.	Entrada de flujos a los equipos de sorción.
Mezclado másico.	Entrada de flujos a los equipos de sorción.
Transferencia de calor.	Cada elemento del sistema.
Pérdida de potencial a través de una expansión.	Válvula de expansión.

Tabla 3. Tabla de causas de irreversibilidad asociadas a un ciclo de absorción, [1].

Además, los fenómenos de transferencia siempre se presentan a través de un gradiente de potencial (por ejemplo, la diferencia de temperatura entre dos cuerpos da lugar a una transferencia de calor, las diferencias de concentraciones dan lugar a la difusión y las diferencias de presión a los flujos o turbulencias). La irreversibilidad termodinámica asociada a un proceso específico es una función de la magnitud del transporte y la diferencia de potencial a través de la cual se lleva a cabo (Tabla 3); esto es, siempre que exista una transferencia espontánea de masa, momentum o calor a través de un gradiente finito de potencial, existirá una dispersión energética y por ende una causa de irreversibilidad termodinámica.

Alefeld en 1987 desarrolló un análisis termodinámico de irreversibilidades para sistemas de bombas de calor por absorción a través del cálculo de los términos de

generación de entropía (σ) propios de cada elemento del ciclo a partir de la ecuación general de balance de entropía.

$$\Delta \underline{S} = \int_{Estado\ 1}^{Estado\ 2} \frac{\delta Q}{T} + \sigma \quad (\text{ecuación 39})$$

Dónde:

- δQ : Diferencial del calor, el signo δ para indicar la diferencial solo se debe a que Q es una cantidad y no una función de estado.
- Q : Todas las transferencias de calor del sistema.
- T : Temperatura de la frontera a través de la cual se dan las transferencias de calor Q.
- σ : Generación de entropía. Este término es siempre positivo para sistemas no reversibles y cero para sistemas termodinámicamente reversibles.

La definición tradicional de irreversibilidad termodinámica (I) es la generación de entropía multiplicada por una temperatura de referencia ($T_o\sigma$). Alefeld encontró que esta temperatura de referencia (T_o) introducía mucha confusión ya que cada análisis de irreversibilidad termodinámica dependía de la temperatura arbitraria que se designase; por tanto Alefeld analizó las condiciones a la entrada y a la salida de cada componente, y por medio de ciertas suposiciones inherentes al proceso que se realizaba en ese componente, calculaba la generación de entropía (σ) de cada elemento por separado. Al comparar estos términos de generación de entropía (σ), se puede alcanzar un mejor conocimiento sobre qué elementos causan un mayor distanciamiento con la idealidad (generan mayores irreversibilidades termodinámicas) y en cuales elementos deben invertirse recursos para mejorar su desempeño, [3,7].

3.2.7 Análisis de irreversibilidad para un ciclo de absorción.

3.2.7.1 Los procesos de transferencia de calor.

En general, se ha descubierto en este tipo de análisis que para una bomba de calor por absorción de buen diseño, las mayores irreversibilidades termodinámicas son aquellas asociadas con los procesos de transferencia de calor. Estos procesos incluyen el intercambiador de calor de la solución (un intercambiador de calor que precalienta la solución diluida que entra el generador y enfría la solución concentrada de salida al intercambiar calor entre ellas) y los intercambiadores de calor del sistema con los alrededores. Para el caso de los intercambiadores de calor externos del sistema, el proceso del lado de la solución es un fenómeno de transferencia de calor y de masa; las irreversibilidades termodinámicas asociadas con un fenómeno como este se atribuyen únicamente a la transferencia de calor, por considerar a las irreversibilidades termodinámicas ocasionadas por la transferencia de masa despreciables en comparación. Esto es, en una máquina típica, todos los otros procesos de transporte acarrear consigo irreversibilidades termodinámicas, pero las densidades de flujo (masa y momentum) y las diferencias de potencial son tan pequeñas que los vuelven insignificantes en comparación con los fenómenos de transferencia de calor.

Esta tendencia es importante, no solo porque señala los procesos más susceptibles para posibles mejoras futuras, sino que además apunta hacia la estructura de los modelos necesarios para predecir el desempeño de las bombas de calor por absorción; ya que mientras mejor sea el modelo para predecir de forma precisa el comportamiento de las irreversibilidades termodinámicas de mayor magnitud, mejor será para predecir de forma adecuada su comportamiento, desempeño y rendimiento, [3].

3.2.7.2 El análisis de procesos a temperaturas variables. La media entrópica de la temperatura.

El ciclo teórico analizado parte del supuesto de que todos los procesos de transferencia de calor ocurren a niveles fijos y constantes de temperatura, o dicho de otra forma, que los procesos de transferencia de calor son isotérmicos. Esta suposición facilita el análisis y genera modelos matemáticos que detallan el comportamiento termodinámico del sistema en general. Sin embargo, los procesos reales de transferencia de calor ocurren en un dominio dado de temperaturas para cada uno de los componentes del ciclo. El fluido de trabajo experimenta cambios de temperatura al pasar por estos componentes debido a efectos de cambios de presión, cambios en su composición, sobrecalentamiento y subenfriamiento. Para poder llevar a cabo un análisis de reversibilidad termodinámica adecuado, se determina una temperatura promedio que representa el dominio de temperaturas al cual se lleva a cabo el proceso de intercambio de calor en ese componente. El promedio más adecuado para este fin es la media entrópica de la temperatura.

Para un proceso de intercambio de calor a temperatura variable, el cambio total de entropía del sistema reversible puede definirse, de acuerdo a la ecuación 39, como:

$$\Delta \underline{S} = \int_{Estado\ 1}^{Estado\ 2} \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{ecuación 39})$$

Donde la cantidad diferencial de calor δQ se transfiere a los alrededores a una temperatura T . Nótese que la temperatura T corresponde a la temperatura en los límites del sistema seleccionados para el análisis, esto es, en la frontera del sistema. La media entrópica de la temperatura (T_{ME}) puede ser definida como la temperatura constante a la cual se da la transferencia de calor y que a la vez reporta el mismo cambio entrópico del sistema reversible:

$$T_{ME} = \frac{Q}{\Delta \underline{S}} = \frac{Q}{\int_{Estado\ 1}^{Estado\ 2} \frac{\delta Q}{T}} \quad (\text{ecuación 83})$$

La T_{ME} (ecuación 83) refleja la 'calidad' termodinámica de un proceso de intercambio de calor que ocurre a temperatura variable. Por tanto la T_{ME} es la temperatura más apropiada para el análisis de procesos a temperatura variable cuando dicho análisis se estudia bajo suposiciones de temperatura constante. Ya que el requerimiento de transferencia de calor a condiciones isotérmicas es una suposición fundamental del modelo termodinámicamente reversible de operación de una bomba de calor por absorción, la media entrópica de la temperatura (T_{ME}) permite mantener la

simplicidad de un modelo de procesos isotérmicos pero generaliza su aplicación a sistemas con procesos de transferencia de calor de carácter no isotérmico, [3].

3.2.7.3 El modelo del ciclo de absorción de orden cero.

3.2.7.3.1 Antecedentes.

Para el correcto diseño de un sistema de bomba de calor por absorción es indispensable contar con las herramientas que permitan predecir de forma precisa el comportamiento y desempeño de un sistema dado cualquiera, trabajando con un par específico de fluido de trabajo y absorbente. Como ya se ha mencionado anteriormente, una forma adecuada de predecir el desempeño de un sistema de absorción es el de predecir las irreversibilidades termodinámicas de sus elementos (las cuales son pérdidas de la exergía del fluido); dado que las mayores irreversibilidades termodinámicas generadas por el ciclo son aquellas de los intercambiadores de calor externos del sistema, se puede generalizar que la suma total de estas irreversibilidades termodinámicas externas, (despreciando aquellas generadas de forma interna por el ciclo) son las que determinan el acercamiento real del ciclo al comportamiento teórico ideal.

El modelo del orden cero se basa en esta simplificación y por tanto no se consideran las pérdidas internas del sistema; por tanto, supone que el sistema es termodinámicamente reversible en su operación interna. El resultado final es un modelo de fácil solución y aplicación que predice de forma acertada la tendencia general de la eficiencia del ciclo; pero para predecir de forma absoluta, definitiva y libre de incertidumbre el desempeño del sistema, se requerirá un modelo que considere todas las pérdidas del sistema, [3].

3.2.7.3.2 Generalidades del modelo.

El modelo de orden cero se basa en el esquema representado en la Figura 23 y son de notar los siguientes puntos:

- El bloque correspondiente a la bomba de calor representa un sistema termodinámicamente reversible.
- El esquema enfatiza las pérdidas de los intercambiadores de calor externos entre la bomba de calor y los alrededores.
- Las pérdidas se encuentran representadas en el esquema por resistencias térmicas R_i .
- El nivel medio de temperatura representa la temperatura del absorbedor y del condensador, la resistencia térmica y el calor son la suma de las aportaciones de ambos elementos.
- Las temperaturas T_{iEX} representan la temperatura de un elemento del ciclo más el ΔT de intercambio de calor. Esto es, T_i representa la temperatura del elemento i , y T_{iEX} la temperatura externa del medio con la cual el elemento i intercambia calor. $T_{iEX} - T_i$ es el gradiente de potencial para esta transferencia de calor.

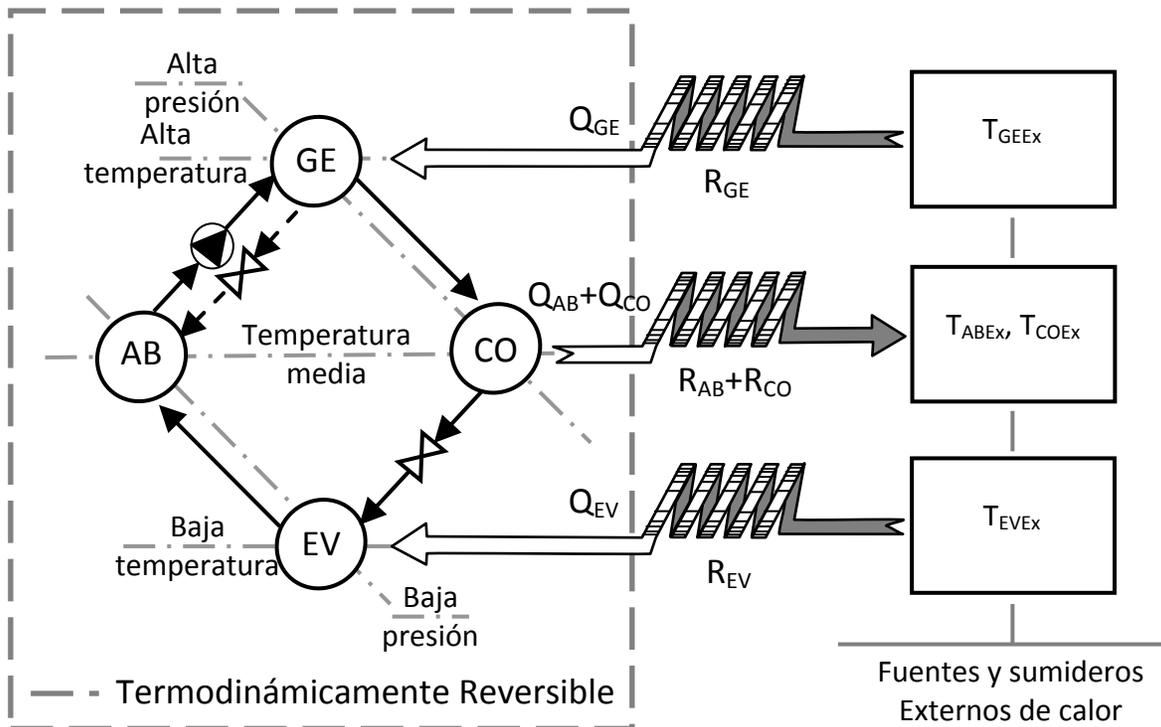


Figura 23. Esquema del modelo de orden cero para una bomba de calor por absorción. [3]

Además existen tres ecuaciones de transferencia para las tres resistencias térmicas involucradas en el modelo, estas ecuaciones son de la forma:

$$Q_i = \frac{T_i - T_{iEx}}{R_i} \quad (\text{ecuación 84})$$

Existen además dos ecuaciones más del sistema, la definición del COP (ecuación 80 y ecuación 81) y la primera ley de la termodinámica ($Q_{GE} + Q_{EV} = Q_{AB} + Q_{CO}$). El sistema así modelado presenta cinco ecuaciones y seis incógnitas, las cuales son los tres Q_i y las tres T_i . Se requiere de una ecuación adicional para poder cerrar el sistema y la nueva ecuación deberá de provenir de las condiciones de operación propias de la bomba de calor.

La última ecuación asume que la diferencia de temperatura del fluido entre el generador y el absorbedor o condensador y entre estos últimos y el evaporador es la misma:

$$T_{GE} - T_{AB,CO} = T_{AB,CO} - T_{EV} \quad (\text{ecuación 85})$$

Esta suposición es una aproximación válida para ciclos de una sola etapa, si se requiriera modelar sistemas de mayor complejidad como ciclos de doble absorción o absorción en doble etapa, esta ecuación deberá ser corregida para el caso particular en cuestión. El sistema presentado puede ser resuelto de forma iterativa, su solución da lugar a un modelo de absorción simple que predice de forma bastante adecuada el desempeño general del ciclo y la tendencia global de este desempeño. El modelo además ayuda a

comprender la mecánica que rige el comportamiento real de la curva del COP para los sistemas de absorción, [3].

3.2.7.3.3 COP del modelo de absorción de orden cero.

El COP_{ENF} de un sistema de una sola etapa (Figura 24) se graficó con respecto a la temperatura del calor de entrada (T_{GEX}). Como se puede ver en la figura, el COP es prácticamente insensible a los cambios en la temperatura *externa* del generador. Basándose en el modelo de Carnot, el COP del sistema debería de incrementarse a la par que se incrementa esta temperatura, pero la experiencia del comportamiento de los modelos reales muestra que la curva de COP tiene un comportamiento casi lineal.

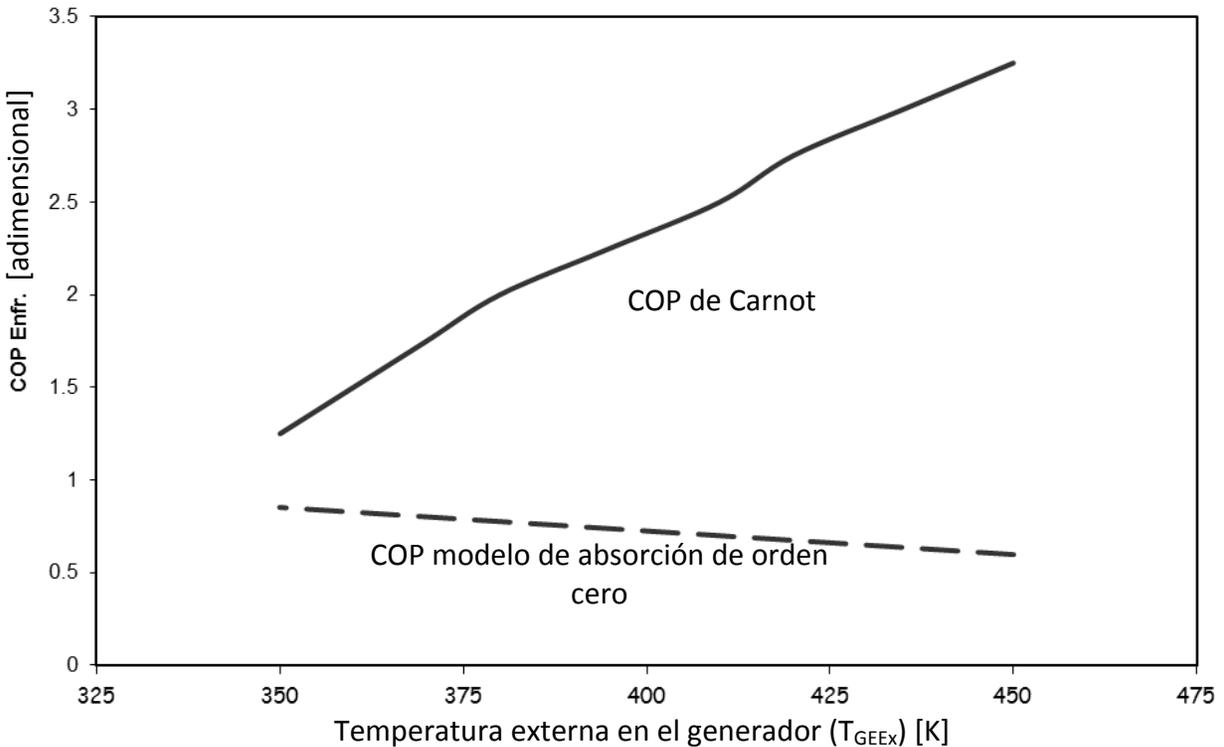


Figura 24. Comparación entre el COP_{ENF} para un ciclo de absorción de una sola etapa calculado por la eficiencia de Carnot y el reportado por el modelo de absorción de orden cero. [3]

Este comportamiento resulta del hecho de que las irreversibilidades termodinámicas generadas por los procesos de transferencia externa de calor se incrementan de forma significativa al elevarse la temperatura; las irreversibilidades termodinámicas se incrementan debido a que tanto la densidad de flujo como la diferencia de potencial térmico son mayores a la vez que la temperatura de operación interna del generador T_{GE} no se incrementa. El modelo predice que así como en la práctica, un incremento en la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de transferencia de calor se traduce en un cambio en las condiciones de operación de todo el

ciclo, dando lugar a una desviación del comportamiento del COP con respecto al COP ideal supuesto por el modelo de Carnot. Resulta repetitivo el remarcar que el modelo predice de forma acertada el comportamiento del COP observado en los equipos reales analizados, [3].

3.2.7.3.4 Determinación de la temperatura mínima T_{GEEEx} de arranque.

Otro aspecto práctico del ciclo es que permite determinar la temperatura mínima T_{GEEEx} a la cual debe de operar para funcionar de manera adecuada (Figura 23). Si definimos el $\Delta T_{BombaEx}$ como el incremento de temperatura del calor bombeado fuera del sistema, $\Delta T_{BombaEx} = T_{CO,ABEX} - T_{EVEX}$ y además sabemos que $T_{iEX} = T_i + \Delta T_i$ y suponemos que ΔT_i es la misma para cada elemento¹⁰ (aun cuando en realidad estos ΔT_i o diferencias de potencial térmico de transferencia dependen del tamaño del intercambiador de calor en cuestión para cada nivel de temperatura, es conveniente para fines de diseño el considerarlos iguales), se substituyen estas relaciones para la ecuación 85 y se obtiene:

$$T_{GEEEx} = \Delta T_{BombaEX} + 4\Delta T_i + T_{CO,ABEX} \quad (\text{ecuación 86})$$

Así, por ejemplo, si tenemos un sistema de bomba de calor cuya temperatura de evaporación T_{EV} sea de -10°C y una temperatura de condensación T_{CO} de 35°C , de acuerdo a la ecuación 85 debería de tener una temperatura de generación T_{GE} de 80°C . Si consideramos un ΔT_i de 15°C para la transferencia entre los elementos externos e internos de la bomba de calor eso nos daría que, $T_{CO,ABEX}$ debe de ser 20°C , ya que el sumidero externo de calor debe de encontrarse a un ΔT_i *menor* que $T_{CO,AB}$ para que la transferencia de calor sea *de la bomba hacia el sumidero*. Por otra parte, tanto para T_{EVEX} como T_{GEEEx} , la temperatura debe ser ΔT_i *mayor* que T_{EV} y T_{GE} para que la transferencia de calor sea *de la fuente externa hacia la bomba*; esto es 5°C para T_{EVEX} y 95°C para T_{GEEEx} respectivamente.

Con los datos anteriores, $\Delta T_{BombaEx}$ es de 15°C , ΔT_i es de 15°C y $T_{CO,ABEX}$ es de 20°C . De acuerdo a la ecuación 86 T_{GEEEx} es de 95°C , lo cual concuerda con lo ya establecido, [3].

3.2.8 Optimización en el diseño de los ciclos por absorción.

En el campo de las aplicaciones comerciales e industriales de un equipo o sistema cualquiera, es de fundamental importancia el concepto del diseño óptimo. Para el caso particular de un sistema de bomba de calor por absorción, una solución sencilla es suponer que el diseño óptimo se encuentra en el COP más alto y por tanto fijar como filosofía de operación la maximización del COP para así volver más eficiente el aprovechamiento energético de las fuentes disponibles a la vez que se produce el menor impacto ambiental por efecto de la operación de la máquina. Sin embargo, esta filosofía cuenta con tres grandes desventajas:

- No considera ningún costo asociado a la instalación, la operación o el mantenimiento de la bomba de calor.

¹⁰ Es importante recordar que dado que las transferencias de calor en el generador y el evaporador son de los alrededores al sistema, por tanto $T_{GEEEx} > T_{GE}$ y $T_{EVEX} > T_{EV}$ y por tanto el término $\Delta T_i = T_{iEX} - T_i$ será positivo. En oposición, para la transferencia de calor en el absorbedor y condensador, $T_{CO,ABEX} < T_{CO,AB}$ ya que la transferencia es del sistema a los alrededores. Así el término $\Delta T_i = T_{iEX} - T_i$ será negativo, [3].

- Además la capacidad del sistema se encuentra relacionada de forma inversamente proporcional con el COP y por tanto el COP será máximo cuando la máquina tienda a una capacidad de cero.
- De manera semejante, por efecto de que a menores flujos térmicos y diferencias de temperaturas existirán menores irreversibilidades termodinámicas, el COP será más cercano al ideal cuando la máquina, de nuevo, tienda a una capacidad de cero.

Otra opción sería el considerar la vida útil de un sistema propuesto, calcular los costos asociados con la instalación, el mantenimiento y la operación y calcular un costo total anual para cada diseño. Obviamente el diseño que reporte el menor costo se considera el mejor; en este tipo de análisis es posible introducir factores como costos asociados por efectos como el impacto ambiental y la recuperación de energía o el ahorro de recursos.

Otra opción más, la cual sería más adecuada para sistemas de absorción y otros sistemas que reportan altos costos de instalación, sería fijar una cifra dada de costo total anual y elegir el diseño que maximice la capacidad del sistema. Esta opción se relaciona con la tendencia actual de la literatura que es la maximización de la capacidad del ciclo de generación de potencia. Este acercamiento fue desarrollado por Klein (1992) y su concepto fue el de designar el área de intercambio de los intercambiadores de calor, basado en un estimado del área total (y del costo total) para maximizar la capacidad de una bomba de calor, [3].

3.3 Comparación entre el ciclo de absorción y el ciclo de compresión mecánica de vapor.

3.3.1 Introducción.

Antes de poder desarrollar una comparación adecuada entre los dos sistemas descritos con anterioridad, se requiere establecer cuál será el criterio de evaluación seleccionado para compararlos. Es indudable que el factor más importante a considerar será la capacidad de la bomba de calor para proveer la cantidad requerida de calor al nivel de temperatura deseado. Establecida ya de antemano esta premisa, el sistema más adecuado será aquel que reporte el menor costo total sobre el periodo de su vida útil; siendo los factores más importantes aquellos relacionados con la instalación, el mantenimiento y el combustible (o fuente energética primaria) que requiera, [1,3].

3.3.2 Análisis.

Las bombas de calor se encuentran entre las opciones más atractivas porque reportan un bajo índice de costos de combustible en comparación a los sistemas de calentamiento directo; pero como ya se ha visto con anterioridad, existen diferentes formas de estimar su eficiencia y éste es un factor importante a considerar a la hora de realizar una decisión.

Es común que los ciclos por absorción se calienten por medio de la combustión de gas, gasolina o algún otro combustible semejante, por lo cual utilizan energía primaria en

su operación; en cambio los ciclos de compresión mecánica de vapor suelen utilizar un motor eléctrico o un motor de gasolina como elemento accionador primario del compresor. Dado que el COP se calcula a partir del trabajo aplicado al compresor y el calor suministrado por la bomba, en el caso del motor eléctrico el COP representa la eficiencia del sistema, pero en el caso del motor de gasolina, el COP no considera la eficiencia propia de este motor ni la recuperación de calor que se obtiene de su operación (en la mayoría de las instalaciones típicas, aproximadamente el 30% del calor entregado por el sistema proviene de la recuperación de calor del motor de gasolina). Por tanto, se requiere de una medida de la energía primaria alimentada al motor para compararla al calor entregado por la bomba (este es el caso del PER). Para el caso de un ciclo por absorción, el COP y el PER son idénticos.

Cabe notar que ambas formas de estimar la eficiencia o el COP, aun cuando reporten valores diferentes, no son incorrectas; solamente reflejan atributos diferentes de los diversos sistemas analizados. En general se puede afirmar que los sistemas por absorción y la compresión mecánica por motor de gasolina son opciones más recomendadas cuando se busca la conservación de otros recursos, pero esto solo puede ser de interés práctico si el precio del combustible refleja este potencial de conservación. Como regla heurística se estima que una bomba de calor eléctrica será más barata si el costo por Joule de electricidad no es mayor que aproximadamente el doble del costo por Joule de combustible. Además, es recomendable el considerar que un ciclo por absorción es mecánicamente muy simple y a excepción de la bomba hidráulica de solución no presenta partes móviles, lo cual lo lleva a funcionar durante largos periodos de vida útil con el mínimo mantenimiento. En cambio, los sistemas de compresión, tanto eléctricos como de motor de gasolina, son mecánicamente más complejos en su operación y mantenimiento (debido a la interacción de todas las piezas móviles dentro del compresor y a la mecánica misma del proceso de compresión de un vapor), siendo el compresor de motor de gasolina el más complejo de todos, dados todos los servicios adicionales asociados con la operación de motores de combustión interna, [1].

3.4 Transformadores térmicos.

3.4.1 Introducción.

El transformador térmico es una máquina térmica capaz de emplear calor a relativamente baja temperatura para transformarlo en calor de mayor temperatura; siendo su operación básicamente de carácter térmico, [1,3,10,11].

3.4.2 Descripción y generalidades.

La descripción de la operación de un transformador de calor es la siguiente (Figura 25): una mezcla de fluido de trabajo y absorbente se introduce en el generador donde se le suministra una cantidad de calor Q_{GE} , para separar en forma de vapor el fluido de trabajo del absorbente a una temperatura intermedia T_{GE} y una presión baja. Una vez que se ha vaporizado el fluido de trabajo, éste pasa a través del condensador donde se licua mediante la extracción de calor Q_{CO} a una temperatura baja T_{CO} . Posteriormente, el fluido es bombeado a la región de alta presión, donde es evaporado mediante el suministro de

una cantidad de calor Q_{EV} en el evaporador a una temperatura intermedia T_{EV} . Por último, el fluido de trabajo en fase vapor es absorbido por la solución concentrada (alta concentración de absorbente) proveniente del generador en el absorbedor, disipándose una cantidad de calor Q_{AB} el cual se encuentra a una temperatura T_{AB} mayor que las temperaturas de suministro. La solución diluida así formada (baja concentración de absorbente) pasa hacia el generador a través de la válvula de expansión dando inicio nuevamente al ciclo. La solución concentrada que se forma en el generador al vaporizarse el fluido de trabajo se bombea de regreso al absorbedor (línea punteada, Figura 25), [1,3,10,11].

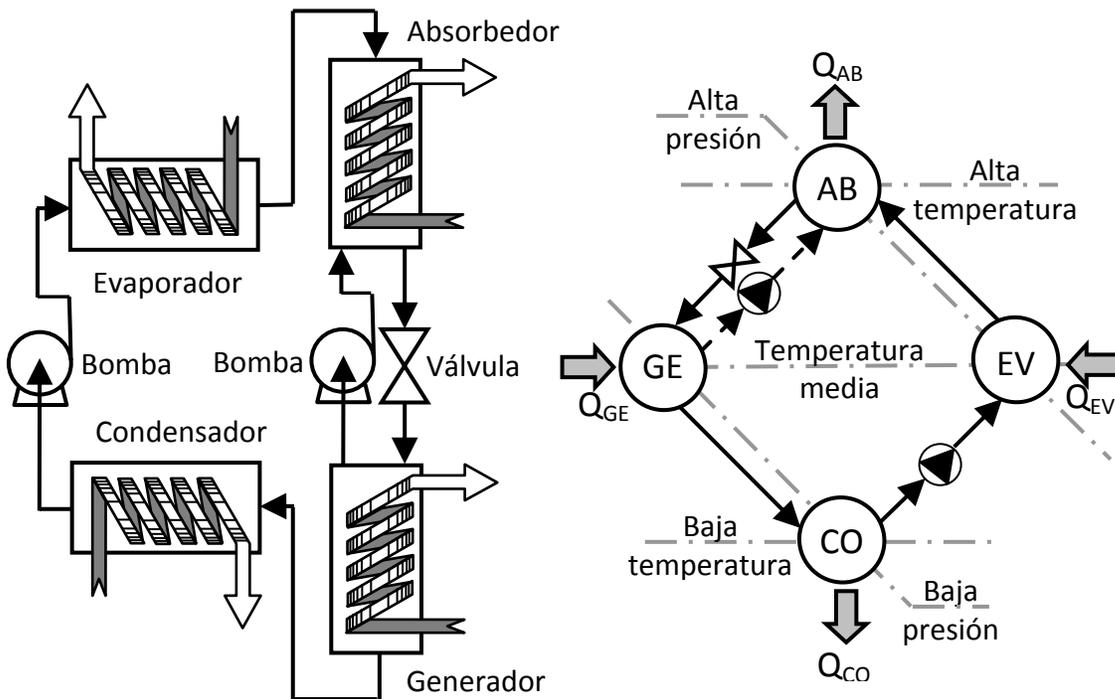


Figura 25. Transformador térmico. Esquema de proceso y esquema de operación, [1,10].

3.4.3 Características distintivas del transformador térmico.

Los transformadores térmicos son sólo una particularización de los ciclos de absorción. Actualmente dichos ciclos son el objeto de múltiples estudios e investigación por parte de expertos en el campo. El transformador térmico puede considerarse como una bomba de calor por absorción operando 'al revés'. En un sistema convencional de bomba de calor (Figura 14 y Figura 17) se tienen dos ciclos dependientes, uno de generación de potencia y otro de bombeo de calor, dos niveles de presión y tres niveles diferentes de temperatura.

Para el ciclo de bombeo de calor:

- El calor a mayor temperatura (T_M) es el descargado por el condensador ($T_M = T_{CO}$) y corresponde al nivel medio de temperatura.
- El calor a menor temperatura (T_L) es utilizado por el evaporador ($T_L = T_{EV}$) y corresponde al nivel de baja temperatura.

- Corresponde a la operación del refrigerante como componente puro.

Para el ciclo de generación de potencia:

- El calor a baja temperatura (T_M) es el descargado por el absorbedor y corresponde además al nivel medio temperatura ($T_M = T_{AB} = T_{CO}$).
- El calor a mayor temperatura (T_H) es el aplicado al generador y corresponde al máximo nivel de temperatura ($T_H = T_{GE}$).
- Corresponde a la operación de la mezcla de refrigerante y absorbente.

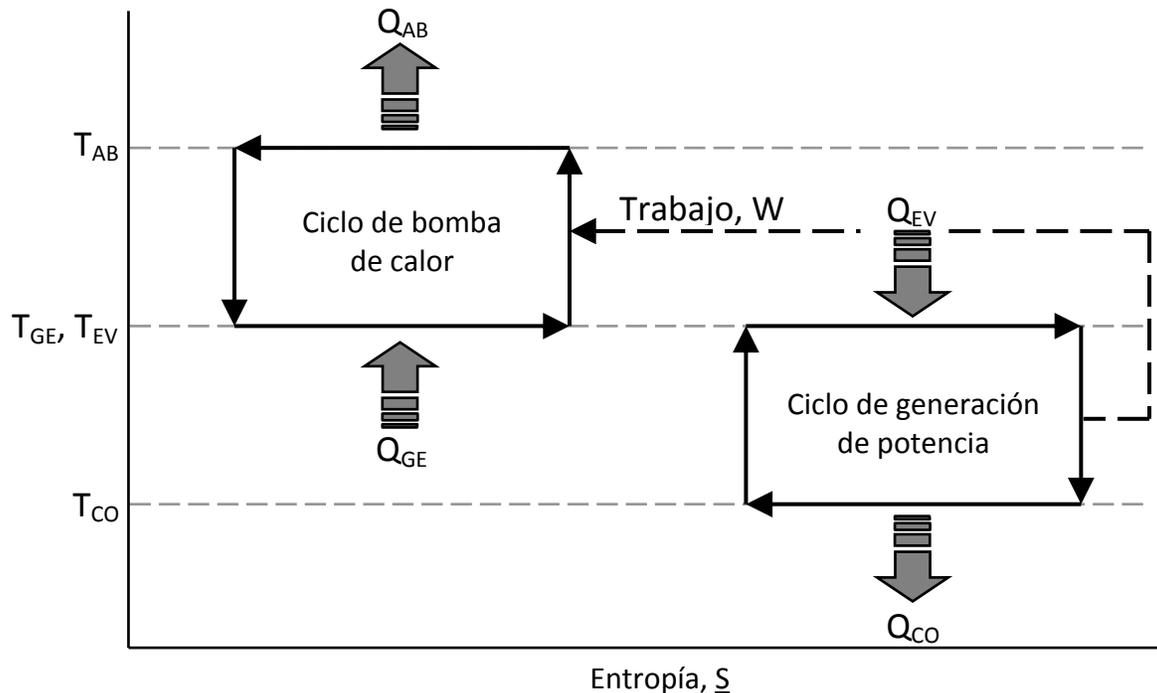


Figura 26. Representación en un diagrama temperatura-entropía de un transformador térmico como una combinación de dos ciclos de Carnot. [1,3]

En el caso de la operación de un transformador térmico (Figura 26) también se tienen tres niveles diferentes de temperatura y dos de presión pero:

Para el ciclo de bombeo de calor:

- El calor a mayor temperatura (T_H) es el descargado por el absorbedor ($T_H = T_{AB}$) y corresponde al nivel máximo de temperatura.
- El calor a menor temperatura (T_M) es utilizado por el generador ($T_M = T_{GE}$) y corresponde al nivel medio de temperatura.
- Corresponde a la operación de la mezcla de fluido de trabajo y absorbente.

Para el ciclo de generación de potencia:

- El calor a mayor temperatura (T_M) es el aplicado al evaporador y corresponde al nivel medio de temperatura ($T_M = T_{EV} = T_{GE}$).

- El calor a baja temperatura (T_L) es el descargado por el condensador y corresponde además al mínimo nivel de temperatura ($T_L = T_{CO}$).
- Corresponde a la operación del fluido de trabajo como componente puro.

Además, podemos agregar la siguiente consideración:

- El calor a un nivel intermedio (T_M), el cual normalmente proviene de una fuente de desecho, se aplica tanto al generador como al evaporador ($T_{GE} = T_{EV}$).

En el caso de un sistema de bomba de calor (Figura 14 y Figura 17), el calor descargado por el sistema es la suma del calor del absorbedor y el calor del condensador; de éstos sólo el calor del condensador corresponde al ciclo de bombeo de calor y por tanto se daba la situación de que el calor útil descargado por el sistema era mayor al suministrado al ciclo de bombeo de calor (Q_{EV} suministrado, $Q_{AB} + Q_{CO}$ entregado). El transformador térmico, por el contrario sólo es capaz de convertir una fracción del calor aplicado al nivel de temperatura media en el evaporador y el generador al nivel de alta temperatura en el absorbedor ($Q_{GE} + Q_{EV}$ suministrado, Q_{AB} entregado).

La proporción entre calor suministrado y calor entregado en un transformador térmico depende mucho del diseño específico del sistema y de la mezcla de trabajo utilizada; como ejemplo se puede citar el transformador térmico desarrollado por MAN New Technology en Alemania, en el cual aproximadamente el 30% del calor disponible en una fuente de desecho a 100 °C fue transformado a calor útil a 135 °C. Esta conversión es tan baja porque como se puede apreciar en la Figura 26, parte del calor de desecho suministrado (Q_{EV}) no entra en el ciclo de bombeo de calor sino que entra a un ciclo de generación de potencia donde se consume para proporcionar el trabajo térmico requerido por el ciclo de bombeo de calor. Además, si consideramos que podemos conceptualizar a los transformadores térmicos como generadores de potencia por absorción, la eficiencia reportada no es tan baja en comparación a otros generadores de potencia por ciclos termodinámicos simples, [1,3,9,10,11].

3.4.4 COP de un transformador térmico.

La eficiencia para un ciclo de transformador térmico está definida, al igual que para un sistema de bomba de calor por absorción, por el calor útil disipado por el sistema (Q_{AB} del ciclo de bombeo de calor) entre el calor total aplicado al sistema. Esta definición en realidad representa la eficiencia del transformador térmico ya que es el cociente del calor transformado al nivel de máxima temperatura entre el calor que consume el sistema; por tanto:

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB}}{Q_{GE} + Q_{EV}} \quad (\text{ecuación 87})$$

En donde Q_{GE} y Q_{EV} representan las dos aplicaciones de calor al sistema, uno el que será transformado (o bombeado) del nivel de temperatura media al nivel de temperatura alta y el otro que será consumido en el ciclo de generación de potencia para lograr la potencia requerida para esta transformación. Si aplicamos la primera ley de la termodinámica (el trabajo consumido por uno de los ciclos es igual al trabajo generado por el otro o $Q_{GE} - Q_{AB} = Q_{CO} - Q_{EV}$) y la expresión matemática de la segunda ley de la

termodinámica (ecuación 65), podemos obtener una expresión del COP que se encuentre en función de los niveles de temperatura a los cuales operan los equipos del ciclo.

$$COP_{TT} = \frac{T_{GE,EV} - T_{CO}}{T_{GE,EV}} \frac{T_{AB}}{T_{AB} - T_{CO}} \quad (\text{ecuación 88})$$

Cabe notar aquí que la adición de etapas a un sistema simple de absorción puede llevar a un mejoramiento del COP y a mayores incrementos en la temperatura alcanzada por el nivel de máxima temperatura, pero esto será contemplado más ampliamente y en detalle en capítulos posteriores, [3,10,11].

3.4.5 Semejanzas y diferencias entre el transformador térmico y la bomba de calor por absorción.

Tanto las bombas de calor por absorción como los transformadores térmicos tienen una serie de semejanzas y diferencias que los caracterizan. Las semejanzas provienen del hecho de ser ambos derivados de los ciclos de absorción e involucran en su mayor parte los componentes físicos del ciclo; las diferencias se encuentran asociadas con las condiciones de operación del sistema.

Entre las semejanzas de ambos sistemas, se encuentran:

- Ambos sistemas tienen los mismos componentes: Dos componentes de sorción (*absorbedor* y *generador*), dos componentes de intercambio de calor (*condensador* y *evaporador*) y componentes de expansión (*válvulas*) y de compresión de bombeo (*bombas*).
- Ambos sistemas trabajan con una mezcla de fluido de trabajo y absorbente conocida como mezcla de trabajo.
- Ambos sistemas operan a dos niveles de presión (*alta* y *baja*) y a tres niveles de temperatura (*alta* T_H , *intermedia* T_M y *baja* T_L).
- Ambos sistemas se definen termodinámicamente como el acoplamiento de un ciclo de bombeo de calor y un ciclo de potencia.
- Ambos sistemas son máquinas térmicas que operan únicamente con energía térmica y una cantidad mínima de energía eléctrica para los equipos de bombeo, medición y control.

Entre las diferencias se encuentran:

Para la bomba de calor por absorción (Figura 14 y Figura 17):

-*Ciclo de generación de potencia:*

Formado por: Generador y absorbedor (componentes de sorción).

Dominio de temperatura: Temperatura alta (T_H) y temperatura media (T_M).

-*Ciclo de bombeo de calor:*

Formado por: Condensador y evaporador (componentes de intercambio de calor).

Dominio de temperatura: Temperatura media (T_M) y temperatura baja (T_L).

-*Niveles de temperatura:*

Temperatura alta: Generador (absorbe calor).

Temperatura media: Absorbedor y condensador (disipan calor).

Temperatura baja: Evaporador (absorbe calor).

-Niveles de presión:

Presión alta: Generador y condensador.

Presión baja: Absorbedor y evaporador.

-Comentarios:

- El sistema cuenta con dos válvulas, una entre el condensador y el evaporador y otra entre el generador y el absorbedor, la cual es componente constitutivo del circuito secundario de solución concentrada. La única bomba se encuentra entre el absorbedor y el generador.
- El sistema absorbe calor a un nivel alto y bajo de temperatura y lo descarga a uno intermedio; además, dado que el ciclo de potencia suministra el trabajo necesario para el ciclo de bombeo de calor y siendo el calor requerido por el ciclo de potencia el suministrado en el generador (alta temperatura), se considera que una bomba de calor por absorción bombea calor de un nivel bajo a uno intermedio (o del evaporador al condensador) requiriendo para su operación una pequeña cantidad de energía de alta calidad (calor de alto nivel de temperatura en el generador). El calor descargado por el ciclo de potencia (absorbedor) se suma al entregado por el ciclo de bombeo de calor (condensador) para incrementar el COP (ecuación 78, ecuación 79, ecuación 80 y ecuación 81) del sistema.

Para el transformador térmico (Figura 25 y Figura 26):

-Ciclo de bombeo de calor:

Formado por: Generador y absorbedor (componentes de sorción).

Dominio de temperatura: Temperatura alta (T_H) y temperatura media (T_M).

-Ciclo de generación de potencia:

Formado por: Condensador y evaporador (componentes de intercambio de calor).

Dominio de temperatura: Temperatura media (T_M) y temperatura baja (T_L).

-Niveles de temperatura:

Temperatura alta: Absorbedor (disipa calor).

Temperatura media: Generador y evaporador (absorben calor).

Temperatura baja: Condensador (disipa calor).

-Niveles de presión:

Presión alta: Absorbedor y evaporador.

Presión baja: Generador y condensador.

-Comentarios:

- El sistema cuenta con dos bombas, una entre el condensador y el evaporador y otra entre el generador y el absorbedor, la cual recircula la solución concentrada en el absorbente entre los equipos de sorción. La única válvula se encuentra entre el absorbedor y el generador.
- El sistema disipa calor a un nivel alto y bajo de temperatura y lo absorbe a uno intermedio; además, dado que el ciclo de potencia suministra el trabajo necesario para el ciclo de bombeo de calor y siendo el calor requerido por el ciclo de potencia el suministrado en el evaporador (temperatura intermedia), se considera que un transformador térmico bombea calor de un nivel intermedio a uno alto (o

del generador al absorbedor) requiriendo para su operación energía de mediana calidad (calor de nivel medio de temperatura en el evaporador). El calor absorbido por el ciclo de potencia (evaporador) se suma al requerido por el ciclo de bombeo de calor (generador) y su efecto conjunto es una disminución del COP (ecuación 87 y ecuación 88) del sistema.

3.5 Bombas de calor por absorción sólido-gas.

3.5.1 Introducción.

Las bombas de calor y los transformadores térmicos por absorción hasta ahora descritos son estrictamente hablando, sistemas por absorción líquido-gas y han sido estudiados desde principios del siglo XIX. Dichos sistemas por absorción líquido-gas y sus diversas mezclas de trabajo, han sido ampliamente estudiados en las décadas pasadas; implementándose sistemas de bombas de calor y transformadores térmicos de etapa sencilla (Figura 14 y Figura 25) a nivel investigación, planta piloto y aplicación industrial.

Existen a su vez sistemas por sorción diferentes a los sistemas de absorción líquido-vapor, ya sea que sea distinto el proceso de sorción (absorción, adsorción o quimisorción) o inclusive las fases involucradas (sólida, líquida o gas), los cuales pueden ser acoplados a una bomba de calor o un transformador térmico por sorción. Dichos sistemas de sorción se encuentran hoy en día en su etapa de investigación, desarrollo y análisis piloto de operación; pero prometen diversas ventajas como mayor versatilidad en sus condiciones de operación o un incremento en sus niveles de temperatura de operación y calor de sorción con respecto a los sistemas líquido-gas convencionales, [18].

3.5.2 Generalidades de la absorción sólido-gas.

Se puede generalizar al afirmar que los procesos de absorción, ya sean entre un sólido y un gas o entre un líquido y un gas, son fenómenos de equilibrio, difusión y transferencia de masa entre ambas fases. Dicha transferencia de masa entre las fases de un sistema involucra a su vez un calor asociado (disolución o reacción) a la absorción y desorción de la fase vapor en la otra fase (sólida o líquida). Tanto la absorción húmeda (líquido-gas) y la seca (sólido-gas) pueden ser consideradas como un mismo fenómeno, con pequeñas diferencias relativas a la naturaleza de la fase absorbente (líquida o sólida).

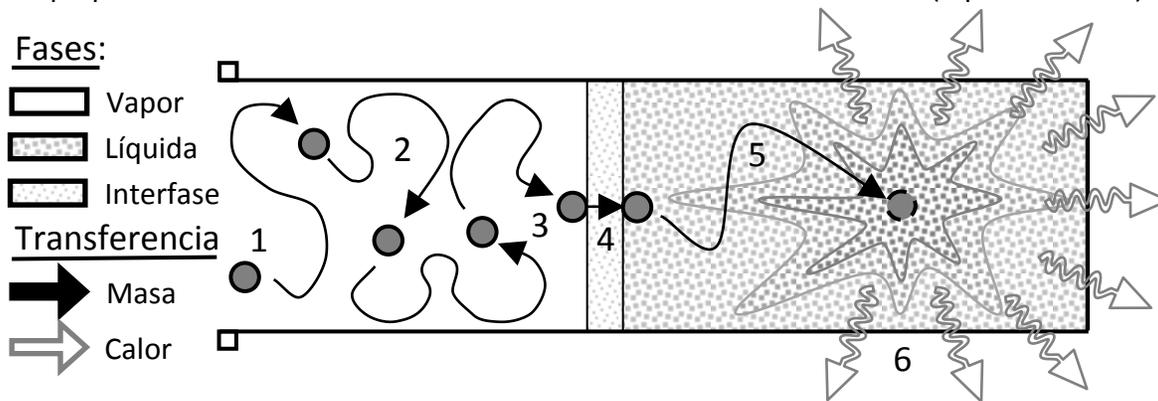


Figura 27. Representación diagramática del fenómeno de absorción líquido-gas. [18]

El caso de la absorción líquido-gas es el más estudiado, difundido y aplicado actualmente a tecnologías de bombas de calor y transformadores térmicos por sorción. El mecanismo de la absorción líquido-gas puede ser esquematizado (Figura 27) por una serie de fenómenos de transferencia de masa y calor entre las fases involucradas:

- *Etapa 1* (todos los números son referidos a la Figura 27): Representa a una partícula cualquiera del gas en la fase vapor. Esta etapa es la etapa inicial del proceso de absorción.
- *Etapa 2*: Proceso de difusión de la partícula de gas en la fase de vapor. A través de un fenómeno de transferencia de masa, la partícula de gas se difunde en la fase vapor hasta alcanzar la interfase entre la fase vapor y la fase líquida.
- *Etapa 3*: Proceso de adsorción física en la interfase. La partícula de gas es adsorbida (fijada a través de un fenómeno de superficie entre las fases) en la interfase entre el vapor y el líquido, liberando una mínima cantidad de Q_{AD} (adsorción). Dicho fenómeno de adsorción física, dado que es producido por las fuerzas débiles de Van Der Waals, es despreciable tanto física como térmicamente con respecto a la difusión del vapor en el líquido y el calor Q_{AB} (absorción) liberado más adelante en el proceso.
- *Etapa 4*: La partícula de vapor en la interfase atraviesa dicha interfase por efectos de fenómenos de superficie y difusión entre las fases.
- *Etapa 5*: Proceso de difusión de la partícula de gas en la fase de líquida. A través de un fenómeno de transferencia de masa, la partícula de gas se difunde en la fase líquida hasta alcanzar el seno de la misma.
- *Etapa 6*: Proceso de *disolución* de la partícula de gas en el seno del líquido. La partícula de gas forma una solución particular con el líquido absorbente; este proceso *desprende* una cantidad de *calor* Q_{AB} . Es de notarse que la partícula cambia de fase, de gas a líquido para posteriormente diluirse en el líquido presente, formando así una solución dada. Por ejemplo, para el sistema NH_3-H_2O , el amoníaco se condensa y luego forma una solución de hidróxido de amonio con el agua presente, en tanto que para el sistema $LiBr-H_2O$, el agua se condensa y diluye aún más la solución absorbente ya presente de agua y bromuro de litio. En el caso de la solución de bromuro de litio, al ser una sal iónica en solución, se disocia en iones de bromo y litio en solución acuosa.

En la realidad, el proceso de absorción tiene una variación con el descrito con anterioridad, ya que los procesos de adsorción, difusión en la interfase y desorción en la fase líquida (etapas 3 y 4, Figura 27) ocurren de forma simultánea en un mismo fenómeno. De igual forma, la difusión, condensación y dilución de la partícula gaseosa en el líquido (etapas 5 y 6, Figura 27) ocurren simultáneamente al absorberse la partícula gas en el seno del absorbente (esto significa que al mismo tiempo que se difunde en el líquido, se condensa y se diluye). La anterior descripción se dividió en etapas y procesos definidos para poder relacionarla y compararla mejor al proceso de absorción sólido-gas.

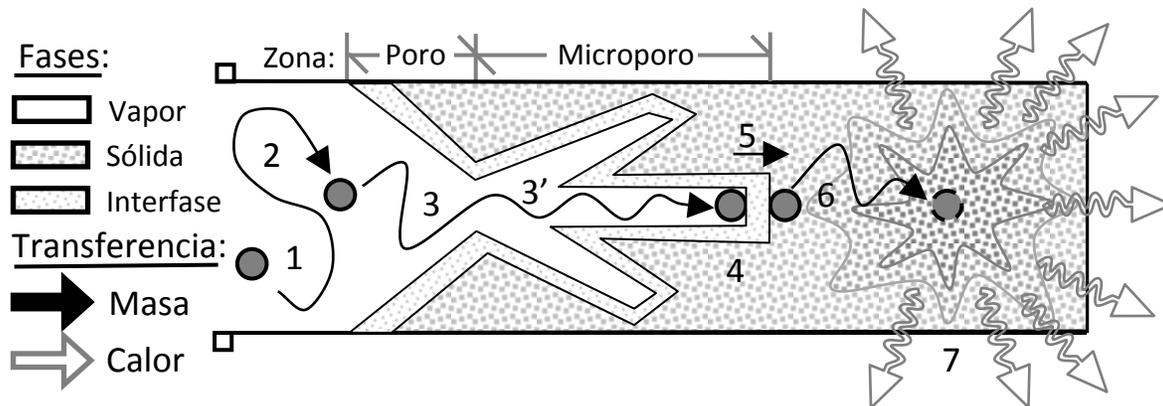


Figura 28. Representación diagramática del fenómeno de absorción sólido-gas. [18]

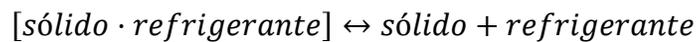
El mecanismo de la absorción sólido-gas, también puede ser esquematizado (Figura 28) por una serie de fenómenos de transferencia de masa y calor entre las fases involucradas:

- *Etapa 1* (todos los números son referidos a la Figura 28): Representa a una partícula cualquiera del gas en la fase vapor. Esta etapa es la etapa inicial del proceso de absorción.
- *Etapa 2*: Proceso de difusión de la partícula de gas en la fase de vapor. A través de un fenómeno de transferencia de masa, la partícula de gas se difunde en la fase vapor hasta alcanzar la interfase entre la fase vapor y la fase sólida (si la fase sólida fuera completamente compacta, esto es sin ningún tipo de poro o microporo).
- *Etapa 3*: Proceso de difusión interna de la partícula de gas en el sólido. Si el cuerpo sólido presente es de naturaleza porosa, y la partícula de gas lo suficientemente pequeña para desplazarse libremente por dichos poros (etapa 3) y microporos (etapa 3'); la partícula de gas circula dentro del sólido hasta alcanzar la interfase entre la fase vapor y la fase sólida. La difusión interna es un fenómeno de difusión o transferencia de masa dentro de las cavidades de la partícula sólida.
- *Etapa 4*: Proceso de adsorción física en la interfase. La partícula de gas es adsorbida (fijada a través de un fenómeno de superficie entre las fases) en la interfase entre el vapor y el sólido, liberando una mínima cantidad de calor Q_{AD} (adsorción). Dicho fenómeno de adsorción física, dado que es producido por las fuerzas débiles de Van Der Waals, es despreciable tanto física como térmicamente con respecto a la difusión del vapor en el sólido y el calor Q_{RE} (reacción) liberado más adelante en el proceso.
- *Etapa 5*: La partícula de vapor en la interfase atraviesa dicha interfase por efectos de fenómenos de superficie y difusión entre las fases.
- *Etapa 6*: Proceso de *difusión* de la partícula de gas en la fase de sólida. A través de un fenómeno de transferencia de masa, la partícula de gas se solubiliza en la fase sólida, ocupando espacios intersticiales en la estructura del sólido. Si es un cristal, se considera que la partícula gas *brinca* entre imperfecciones en el arreglo cristalino.

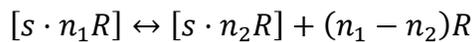
- *Etapa 7:* Proceso de reacción química heterogénea entre la partícula solubilizada en el sólido y el sólido mismo en cuestión; esta reacción *desprende* una cantidad de *calor* Q_{RE} dado. Es de notarse que la reacción es de carácter químicamente reversible y produce compuestos de adición químicamente bien definidos. Por ejemplo, para el sistema $CaCl_2-NH_3$, n moles de amoníaco se solubilizan, para más tarde reaccionar con el cloruro de calcio presente y formar un compuesto de coordinación de la siguiente naturaleza $[CaCl_2 \cdot nNH_3]$, donde el amoníaco es un ligante que forma enlaces covalentes coordinativos al ceder sus electrones libres a la sal para formar un n -ammin cloruro de calcio, así n depende de las condiciones a las cuales se lleve a cabo la reacción, [18].

3.5.3 Sistemas de reacción heterogénea sólido-gas.

Los sistemas por absorción sólido-gas están basados en el empleo de reacciones heterogéneas químicamente reversibles sólido-gas del siguiente tipo:



la cual se puede expresar de la siguiente forma:



El comportamiento termodinámico de los sistemas sólido-gas es diferente a los sistemas líquido-gas. Esta diferencia operacional aparece claramente cuando se trazan isothermas en diagramas del equilibrio de la presión de vapor como una función de la concentración.

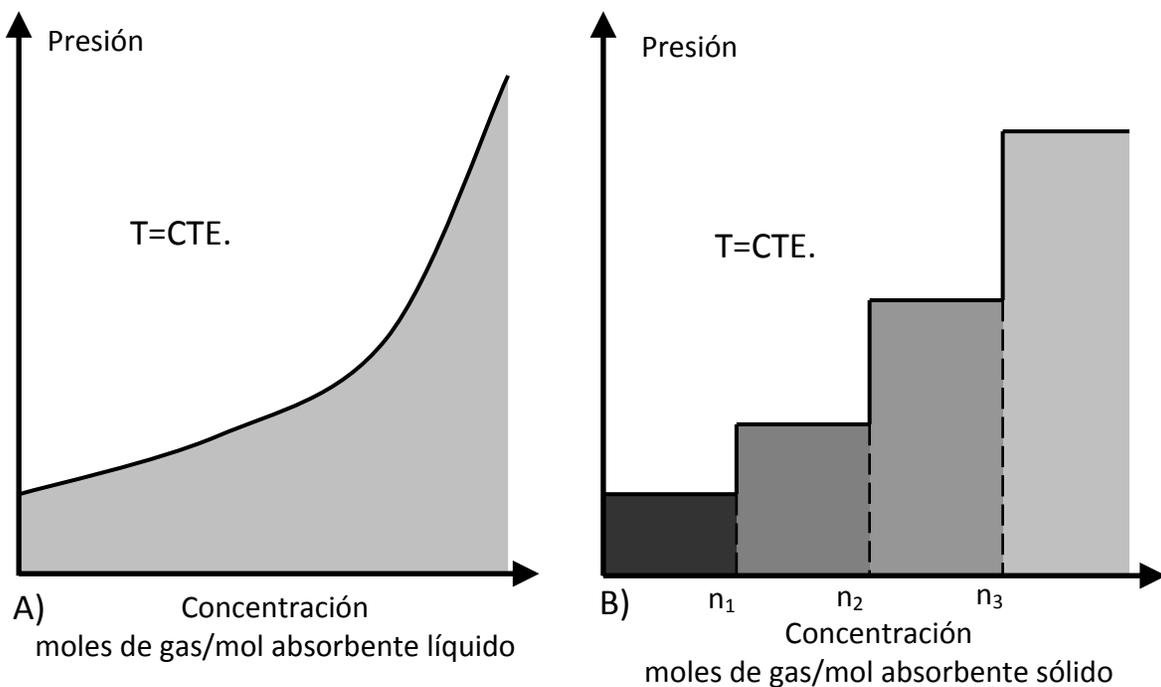
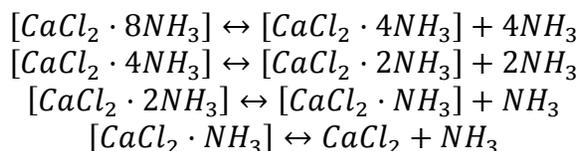


Figura 29. Isothermas para un diagrama de equilibrio presión vs. concentración (número de moles). A) Equilibrio líquido-gas. B) Equilibrio sólido-gas. [18]

En la Figura 29 se pueden observar tanto los diagramas de equilibrio para un sistema sólido-gas como para el sistema tradicional líquido-gas. En el equilibrio líquido-gas, la presión de vapor de una mezcla binaria es una función continua de la concentración; en tanto que para el sistema sólido-gas se presentan una sucesión de escalones a presión constante entre dos valores de concentración. Cada escalón corresponde a un equilibrio monovariante de reacción entre dos compuestos sólidos (el absorbente sólido original y la nueva fase química [absorbente,gas]) y el gas.

En forma general, se puede decir que la absorción de gases y vapores en líquidos es un fenómeno de equilibrio físico, mientras que en el caso de los sólidos se efectúan reacciones de adición, en el curso de las cuales se producen complejos de coordinación químicamente bien definidos. El sistema $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ presenta los siguientes equilibrios químicos y compuestos de adición llamadas respectivamente mono, di, tetra y octo ammin cloruro de calcio:



Las diversas sales metálicas empleadas en los sistemas termoquímicos absorben vapores y gases de acuerdo al carácter químico de la reacción, en general en un número entero de moles. Ciertas sales metálicas tienen una gran tendencia con diferentes gases (amoníaco, aminas, etc.), acrecentándose dicha tendencia cuando el absorbente sólido se encuentra en estado anhidro. La teoría que explica la formación de este tipo de compuestos plantea dos necesidades: por un lado se requiere de la estabilización de una unión entre un elemento de la red estructural del sólido y la molécula del gas refrigerante y por otra parte, de una dilatación de la red para dar lugar a la fijación de la molécula de gas.

Este tipo de reacciones presentan dos puntos de gran interés:

- Son químicamente reversibles, lo cual permite efectuar una recombinación de los productos de descomposición a manera de regenerar las sustancias de partida. Esto es, la reacción no solo permite la formación de productos a partir de reactivos, sino también se puede regresar a los reactivos originales a partir de la descomposición de los productos.
- Se considera al gas absorbido como una fase condensada al igual que el sólido absorbedor. Esto permite desarrollar ecuaciones de estado para las presiones de vapor y calores latentes de este tipo de compuestos en base a la primera y segunda ley de la termodinámica, [18].

3.5.4 Bombas de calor termoquímicas.

Las bombas de calor termoquímicas son sistemas de reacción sólido/gas, en dónde el efecto térmico se debe a la ΔH_R o entalpía de reacción de una o más reacciones

químicamente reversibles entre un sólido y un gas (el término correcto sería *vapor* ya que generalmente se encuentra por debajo de su temperatura crítica T_c y además condensa y evapora a lo largo del proceso pero tradicionalmente se le denomina a dicho equilibrio *sólido/gas*). La unidad básica del proceso consiste en un reactor en el cual se lleva a cabo la reacción sólido/gas, conectado a un condensador y un evaporador. En el reactor existe una relación de equilibrio de fases que gobierna los fenómenos de reacción, transferencia de calor, presión y temperatura de operación.

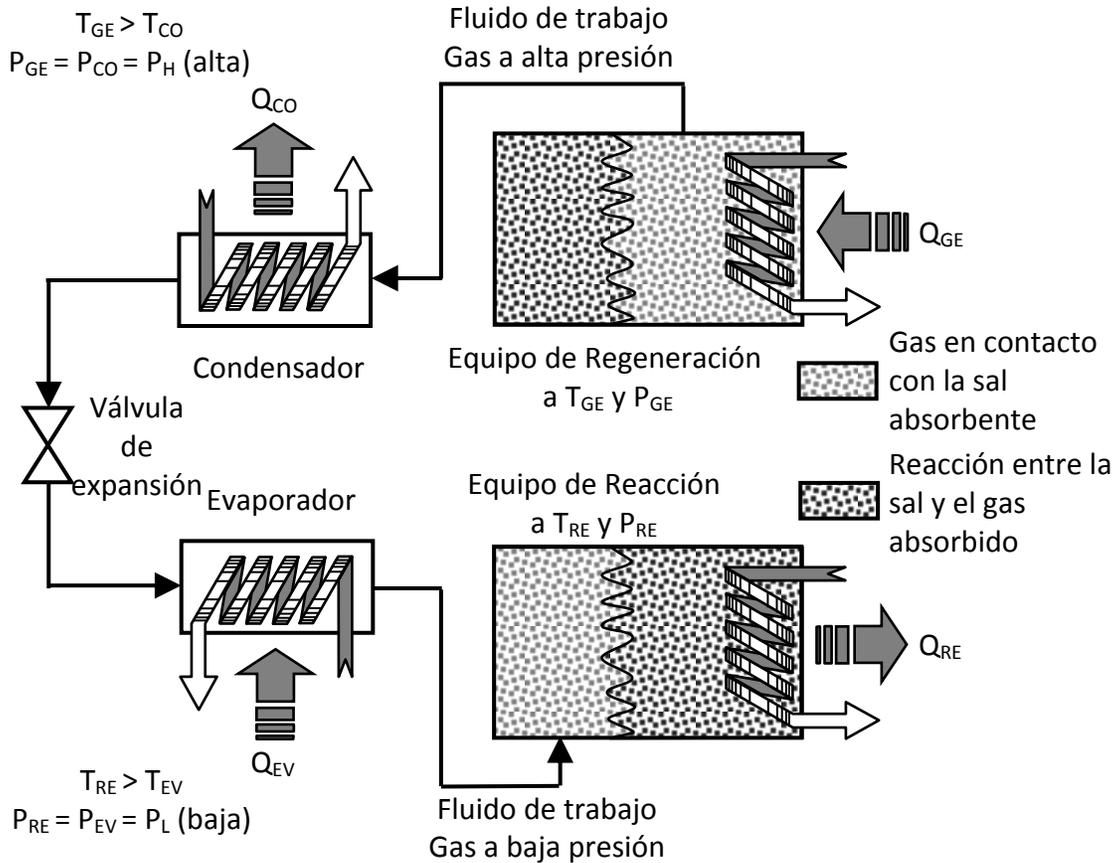


Figura 30. Diagrama esquemático de una bomba de calor termoquímica. [18]

El proceso en general consiste en un reactor en el cual se lleva a cabo una reacción entre una sal y el gas; este gas es el fluido de trabajo del resto del ciclo. El calor removido o aplicado en el reactor es calor de reacción (ΔH_R). En el caso de las bombas de calor y transformadores térmicos por sistemas de sorción sólido-gas existe una dificultad técnica asociada con el transporte continuo de la sustancia sólida entre el equipo de sorción y el de desorción; por tanto su operación es de carácter intermitente y no se puede realizar un ciclo continuo a menos que se cuenten con varios equipos de sorción y desorción por ciclo.

Como se puede apreciar en la Figura 30 y la Figura 31, en una bomba de calor termoquímica de operación periódica; el reactor y regenerador solo pueden operar por un tiempo finito hasta que se alcanza el equilibrio químico correspondiente a sus condiciones

de operación; entonces deben alternar sus funciones para poder continuar el proceso, representado en la Figura 31 por la línea gris punteada. En el reactor, ahora en operación de regeneración, se encuentra el absorbente sólido conteniendo el gas refrigerante absorbido. Mediante el suministro de energía térmica y el control de la presión de este elemento, se lleva a cabo la reacción de desorción del gas a un nivel de presión y temperatura alta (T_{GE} , P_{GE}), el vapor así obtenido completa el ciclo de condensación, expansión y evaporación.

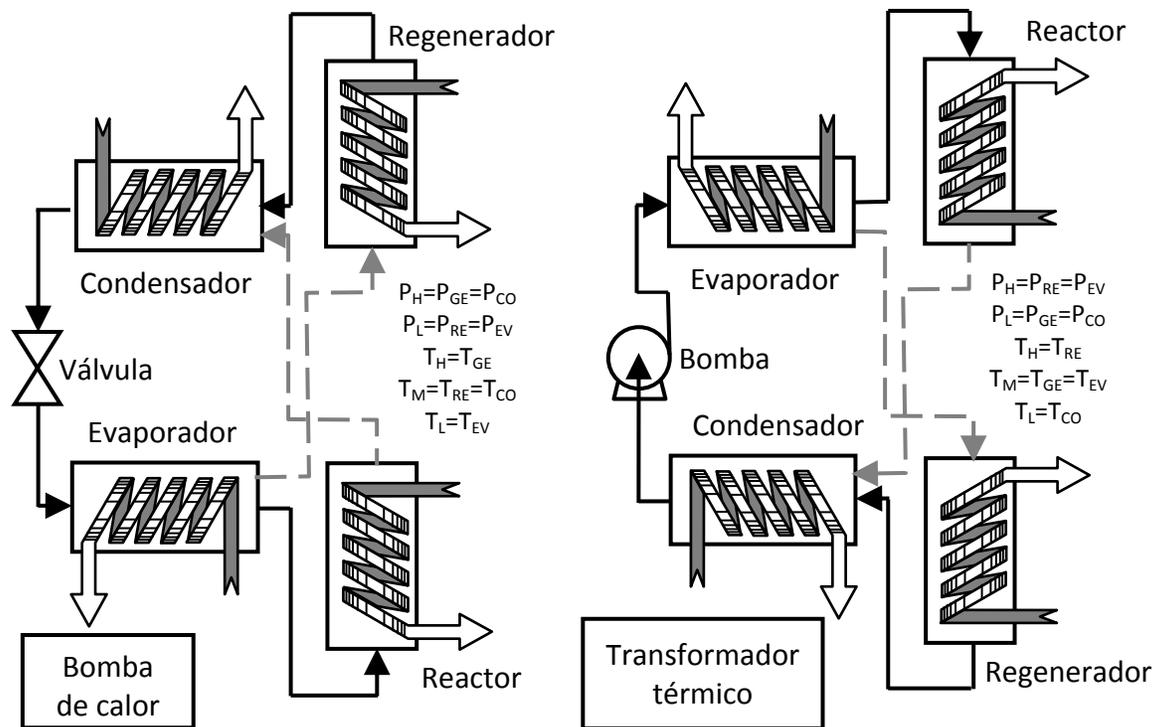


Figura 31. Diagrama esquemático de operación de una bomba de calor y un transformador térmico basado en el sistema de absorción sólido-gas. [18]

El gas refrigerante (Figura 30 y Figura 31) a la salida del evaporador a un nivel de baja presión y temperatura ($P_{AB,EV}$, $T_{AB,EV}$) pasa al antes regenerador que ahora en este punto se convierte en reactor, lográndose la absorción del gas por el absorbente sólido contenido en este elemento. Es necesaria la eliminación de calor con el objeto de mantener un bajo nivel de temperatura y presión para poder llevar a cabo la reacción, ya que en la mayoría de los casos la absorción es exotérmica. Este sistema opera bajo el principio de que la reacción químicamente reversible entre el sólido y el gas se encuentra sujeta a los principios del equilibrio existente entre ambas fases; esto es que la reversibilidad química de la reacción depende de la temperatura del sólido y la presión de vapor del gas presente. Así, los niveles de temperatura de Q_{RE} y Q_{GE} son diferentes.

En la Figura 31 se presentan los diagramas de operación tanto de una bomba de calor como de un transformador térmico para un sistema de absorción sólido-gas. Cada diagrama muestra también los niveles de temperatura y presión a la cual operan cada equipo del ciclo respectivamente. El ciclo termodinámico de bombeo de calor y

transformación térmica puede representarse en un diagrama presión de vapor contra temperatura (Figura 32). La curva A representa el equilibrio del refrigerante como componente puro entre las condiciones de líquido saturado (T_{CO} , P_{CO}) y vapor saturado (T_{EV} , P_{EV}) o *refrigerante(líquido) ↔ refrigerante(gas)*. La curva B representa el equilibrio entre dos estados de absorción del complejo sólido-gas y el refrigerante gaseoso desorbido o $[sólido, (m + n)gas] + p\ gas \leftrightarrow [sólido, (m + n + p)gas]$ donde m , n y p representan los números estequiométricos propios de los diversos equilibrios de absorción del refrigerante gas en el sólido.

Es de notar que es posible substituir el evaporador y condensador por otras dos unidades de regeneración y reacción, en cuyo caso la línea de equilibrio A representa un equilibrio adicional de reacción tal como se planteó para el sistema $CaCl_2-NH_3$ en la sección 3.5.3 Sistemas de reacción heterogénea sólido-gas. La ventaja de dicho arreglo es que permite tener líneas y equilibrios de reacción adicionales, lo cual facilita desarrollar ciclos avanzados de etapa múltiple para sistemas termoquímicos, [18].

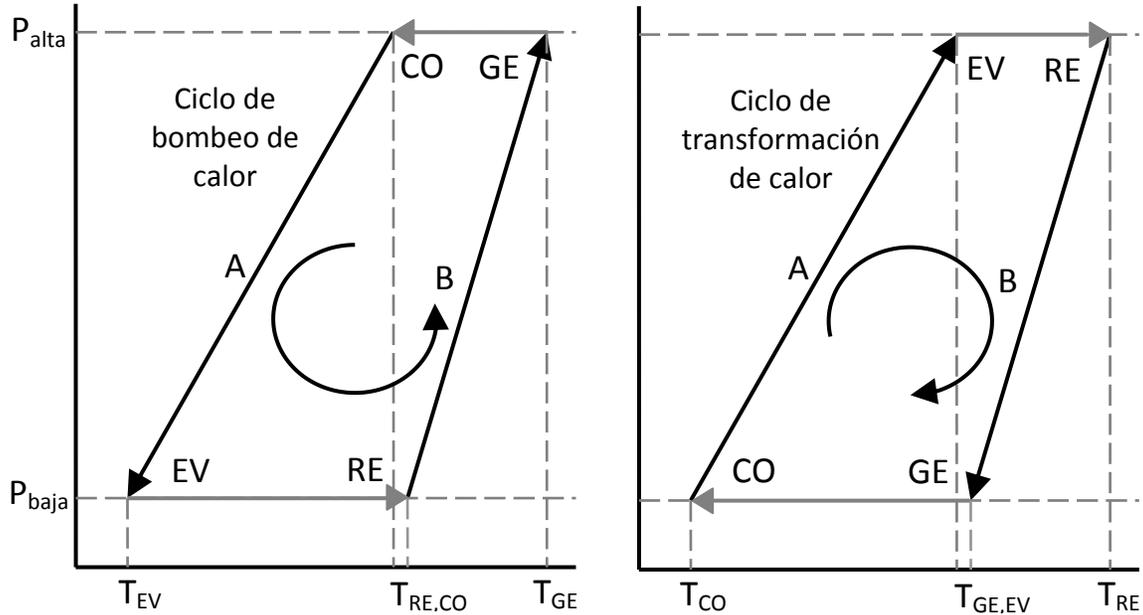


Figura 32. Representación en un diagrama de equilibrio de los ciclos de bomba de calor y transformación térmica para un sistema de absorción sólido-gas. [18]

3.5.4.1 COP para los ciclos de bomba de calor y transformador térmico termoquímicos.

Para el ciclo de bomba de calor, el COP se encuentra definido por las mismas ecuaciones que para la absorción líquido-gas:

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{CO} + Q_{RE}}{Q_{GE}} \quad (\text{ecuación 78})$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV}}{Q_{GE}} \quad (\text{ecuación 79})$$

Y en función de los niveles de temperatura para condiciones reversibles (COP de Carnot):

$$COP_{CAL} = \frac{T_{GE}-T_{EV}}{T_{GE}} \frac{T_{RE,CO}}{T_{RE,CO}-T_{EV}} \quad (\text{ecuación 80})$$

$$COP_{ENF} = \frac{T_{GE}-T_{RE,CO}}{T_{GE}} \frac{T_{EV}}{T_{RE,CO}-T_{EV}} \quad (\text{ecuación 81})$$

De igual forma ocurre para las ecuaciones que definen el COP del ciclo de transformador térmico:

$$COP_{TT} = \frac{Q_{RE}}{Q_{GE}+Q_{EV}} \quad (\text{ecuación 87})$$

Y en función de los niveles de temperatura para condiciones reversibles (COP de Carnot), [18]:

$$COP_{TT} = \frac{T_{GE,EV}-T_{CO}}{T_{GE,EV}} \frac{T_{RE}}{T_{RE}-T_{CO}} \quad (\text{ecuación 88})$$

Se debe notar que el calor asociado a las etapas de absorción (reacción) y desorción (regeneración) involucra dos términos:

- El calor latente de absorción y desorción del refrigerante en el sólido.
- El calor asociado para calentar o enfriar el sistema a sus valores respectivos de temperatura de operación; esto es dado que el sistema opera de forma intermitente. Para la absorción este calor sería el requerido para llevar el sistema de las condiciones de evaporación (T_{EV}) a las de absorción (T_{RE}) y para la generación sería el calor requerido para llevar el sistema de las condiciones de absorción (T_{RE}) a las de generación (T_{GE}).

Por último, la operación de una bomba de calor requiere que $T_{GE}>T_{RE}=T_{CO}>T_{EV}$ en tanto que para un transformador térmico, $T_{RE}>T_{GE}=T_{EV}>T_{CO}$. Para un análisis más detallado de los balances de materia y energía asociados a la operación de una bomba de calor termoquímica, referirse a Pilatowsky [18]. Así el calor asociado al cambio de temperatura del sistema será:

$$Q = (m_{[r,s]} + m_s)Cp_{[s,r]}\Delta T$$

Dónde:

$m_{[r,s]}$: Masa del refrigerante absorbido en el sólido. [kg]

m_s : Masa del sólido involucrado. [kg]

$Cp_{[s,r]}$: Calor específico del complejo sólido-gas. [kJ/kg K]

ΔT : Gradiente de temperatura entre las condiciones de operación, T_{RE} y T_{EV} para la reacción y T_{RE} y T_{GE} para la regeneración. [K]

3.5.5. Propiedades del sistema sólido-gas.

Con el objeto de seleccionar el sistema sólido-gas más adecuado, hay que tomar en cuenta ciertos factores, los cuales determinan las diferentes posibilidades de empleo para las bombas de calor o transformadores térmicos:

- El número más elevado posible de moles libres de refrigerante por mol de sólido, en el dominio de presión y temperatura de operación, durante la saturación

- completa (absorción-reacción) y el menos elevado al final de la disociación (regeneración). Estas moles libres determinan la capacidad de absorción del sólido.
- El refrigerante no debe descomponerse a las presiones de licuefacción ni el absorbente a las temperaturas de disociación.
 - Durante la disociación sólo el refrigerante debe evaporarse, la presión de vapor de la sal debe ser despreciable aún a temperaturas elevadas.
 - La sal no debe licuarse en ninguna etapa del ciclo; en este caso hay que tener especial cuidado ya que cuando se tienen altas concentraciones de refrigerante, los sólidos pueden licuarse y formar soluciones concentradas (licuisencia).
 - El sólido no debe pulverizarse durante la operación normal del ciclo.
 - La capacidad calorífica de la sal debe ser lo más pequeña que se pueda, esto con el objeto de enfriar y calentar lo más rápido posible (con la menor cantidad de calor posible).
 - Es importante el conocimiento de la cinética de reacción, ya que permite calcular o conocer las velocidades de absorción (reacción) y desorción (regeneración) así como su funcionalidad con respecto a las variables de operación (presión, temperatura, tamaño de partícula, etc.).
 - La conductibilidad térmica debe ser elevada con el objeto de mejorar las condiciones de transferencia de calor.
 - El conocimiento de los niveles de presión de vapor a los cuales se lleva a cabo cada reacción en su equilibrio correspondiente; estos valores permiten conocer los niveles de presión y temperatura de operación del ciclo, los cuales fijan los niveles de operación de la aplicación dada.
 - El incremento de volumen del sólido a causa de la absorción del gas. El conocimiento de los límites de la expansión volumétrica es un factor decisivo en el diseño del equipo de sorción.

A modo de referencia, se presenta en la Tabla 4 algunas de las propiedades de los diferentes sistemas sólido-gas empleados para una aplicación de refrigeración (bomba de calor) de 1,000 kcal/ciclo (equivalente a la producción de 10 kg. de hielo). Las condiciones de operación del sistema son 40°C como temperatura de condensación y -10°C como temperatura de evaporación.

Sistema	n_1	n_2	M_D	q_R	M_S	T_{GEMIN}	T_{ABMAX}
SrCl ₂ -NH ₃	8	3	0.644	163	6.12	98	58
CaCl ₂ - NH ₃	8	2	0.919	232	4.29	106	64
MnCl ₂ - NH ₃	6	2	0.54	136	7.30	160	113
SrBr ₂ - NH ₃	8	6	0.13	34	28.7	135	89
LiCl-CH ₃ NH ₂	3	1	1.46	231	4.32	113	37
MnCl ₂ -CH ₃ NH ₂	8	4	1.30	205	4.85	138	99
CaCl ₂ -CH ₃ NH ₂	6	2	1.11	176	5.66	59	27

Tabla 4. Tabla de propiedades específicas de diversos sistemas sólido-gas para una aplicación de refrigeración dada. [18]

Dónde:

n_1, n_2 : Representan las moles de gas absorbidas en el sólido en el equilibrio propio a las condiciones de operación 1 y 2. Esto es, el equilibrio de la reacción se encontrará definido por la siguiente ecuación para los procesos de sorción (adsorción y desorción): $[sól., (n_1 + n_2)refrig.] \leftrightarrow [sól., n_2refrig.] + n_1refrig.$

M_D : Masa de refrigerante gas disociada por cada kilogramo de sólido. [kg refrigerante/kg sólido].

q_R : Potencia frigorífica del sistema. [kcal/kg de sólido puro].

M_S : Masa requerida de sólido puro para la aplicación específica. [kg].

T_{GEMIN} : Temperatura mínima de regeneración. [°C].

T_{ABMAX} : Temperatura máxima de reacción. [°C].

Las principales ventajas de los sistemas termoquímicos son:

- El calor de sorción involucrado en el proceso es calor de reacción: Así, dado que el calor de sorción es calor producido a partir de una reacción química, se puede alcanzar una mayor ΔH por mol de absorbente sólido en comparación a los absorbentes líquidos.
- Debido al punto anterior, se requiere aproximadamente la mitad de volumen de absorbente en un sistema termoquímico que en un sistema líquido-gas para producir la misma potencia térmica a condiciones idénticas de operación.
- El rendimiento termodinámico del sistema es mayor: esto debido a que un sistema termoquímico no requiere rectificador (el absorbente no se evapora, debido a que su presión de vapor es prácticamente despreciable a las condiciones de operación) y se suprimen tanto el intercambiador como la bomba de solución.
- La aplicación de sistemas termoquímicos a operaciones de recuperación de calor de desecho permite alcanzar dominios mayores de temperatura y mayores niveles de potencial térmico para el calor que se reintegra al proceso. Esto es, que un transformador de calor termoquímico podrá alcanzar en su operación, tanto un mayor ΔT como un mayor nivel de temperatura (T_{RE}) del calor reintegrado al proceso, [18].

3.6 Bombas de calor por adsorción sólido-gas.

3.6.1 Introducción.

El estudio de los fenómenos superficiales que ocurren entre los diferentes estados de agregación, en especial las estructuras sólidas y las fases fluidas (líquidos y gases), han permitido el conocimiento de la capacidad que presentan una gran variedad de sólidos para 'fijar' en su superficie uno o varios componentes de la fase fluida. A este fenómeno se le conoce como adsorción, proceso el cual puede ser de naturaleza física (fuerzas intermoleculares de Van der Waals) o química (adsorción activada o quimisorción). Como en el caso particular de la adsorción líquido-gas (húmeda) y la adsorción sólido-gas (sistemas termoquímicos), la adsorción es otro tipo de sorción y por ende otra operación

unitaria que puede ser integrada a un ciclo termodinámico de bomba de calor o transformador térmico, [18].

3.6.2 Generalidades de la adsorción sólido-gas.

La adsorción es un proceso en el cual se obtiene una concentración mayor de cualquier componente en la superficie de una fase sólida o líquida que la existente en el seno de la fase misma. Esta propiedad de selectividad permite fijar uno o más componentes, los cuales se van acumulando en la región interfacial. El proceso de transferencia de masa del componente entre el seno de la fase fluida a la superficie continúa hasta que se alcanza un estado de equilibrio (equilibrio de adsorción). El componente que se acumula en la interfase se denomina adsorbato y el material en cuya superficie se acumulan los componentes de la fase fluida se llama adsorbente.

Los sólidos adsorbentes por lo general se utilizan en forma granular, cuyo tamaño varía desde 12 a 50 mm. Su capacidad de adsorción está relacionada con la naturaleza química y la estructura física del sólido, siendo necesaria una gran superficie por unidad de peso para la mayoría de los adsorbentes. En el caso de la adsorción de gases, no es la superficie total de las partículas granulares lo que se considera, sino, la superficie mucho mayor de los poros y microporos internos de las partículas; dicha superficie interna se conoce como superficie efectiva y es de un orden mucho mayor que la superficie total de la partícula granular.

Los poros y microporos de estas partículas son generalmente pequeños, algunas veces de unos cuantos diámetros moleculares, pero debido a su gran cantidad presentan una enorme superficie de adsorción y por tanto se conocen como sitios activos. Como ejemplos de adsorbentes se tienen: arcillas activadas, alúmina activada, alúmina-gel, bauxita, carbón adsorbente, carbón de colorante, carbón de hueso, carbón activado de malla molecular, mallas moleculares, polímeros sintéticos, sílica-gel, tierras de Fuller, etc.

Existen dos categorías principales de adsorción que dependen de la naturaleza de la asociación entre el gas y la superficie sólida:

- La adsorción de carácter físico.
- La adsorción de carácter químico, [18].

3.6.2.1 Adsorción química (quimisorción activada).

La quimisorción implica fuerzas de naturaleza química, lo cual queda demostrado frecuentemente por el carácter *termodinámicamente irreversible* de ésta adsorción. Es probable que en todos los casos de catálisis de superficie se encuentre implicada la quimisorción, especialmente cuando la energía de activación es notablemente menor que la requerida para la reacción gaseosa homogénea correspondiente. La capacidad adsorbente de sustancias diferentes para un gas dado en particular no solo depende de las superficies activas, sino también de factores de naturaleza química, [18].

3.6.2.2 Adsorción física (tipo Van der Waals).

La adsorción física es un fenómeno *químicamente reversible*, resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida. En el caso de las fuerzas atractivas entre un gas y un sólido mayores que las existentes entre las moléculas del mismo gas, el gas se condensará sobre la superficie del sólido; aunque su presión sea menor que la presión de vapor que corresponde a la temperatura predominante. Debido a la condensación habrá liberación de calor, el cual será algo mayor que el calor latente de vaporización. En la adsorción física los calores de adsorción son relativamente pequeños, unos 5 Kcal/mol aproximadamente.

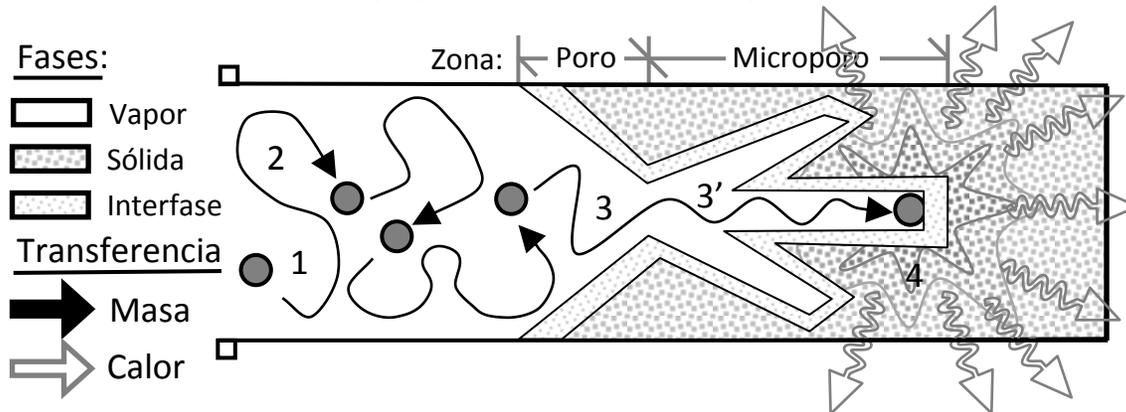


Figura 33. Representación diagramática del fenómeno de adsorción sólido-gas. [18]

El mecanismo de la adsorción sólido-gas, también puede ser esquematizado (Figura 33) por una serie de fenómenos de difusión en la fase fluida y de superficie en la interfase:

- *Etapa 1* (todos los números son referidos a la Figura 33): Representa a una partícula cualquiera del gas en la fase vapor. Esta etapa es la etapa inicial del proceso de adsorción.
- *Etapa 2*: Proceso de difusión de la partícula de gas en la fase de vapor. A través de un fenómeno de transferencia de masa, la partícula de gas se difunde en la fase vapor hasta alcanzar la interfase entre la fase vapor y la fase sólida (si la fase sólida fuera completamente compacta, esto es sin ningún tipo de poro o microporo).
- *Etapa 3*: Proceso de difusión interna de la partícula gas en el sólido. Si el cuerpo sólido presente es de naturaleza porosa, y la partícula de gas lo suficientemente pequeña para desplazarse libremente por dichos poros (etapa 3) y microporos (etapa 3'); la partícula de gas circula dentro del sólido hasta alcanzar la interfase entre la fase vapor y la fase sólida. La difusión interna es un fenómeno de transferencia de masa dentro de las cavidades de la partícula sólida.
- *Etapa 4*: Proceso de adsorción física en la interfase. La partícula de gas es adsorbida (*fijación* a través de un fenómeno de superficie entre las fases, ya sea adsorción física o química) en la interfase entre el vapor y el sólido, *liberando* una cantidad de *calor* Q_{AD} (adsorción); el cual involucra tanto al calor de adsorción propiamente dicho como al calor de condensación de la partícula sobre la superficie del sólido.

Como se puede apreciar en la Figura 33, la sustancia adsorbida no atraviesa la interfase hacia al interior de la red cristalina ni se disuelve en ella, sino que permanece totalmente sobre la superficie. El equilibrio entre un sólido y un gas es químicamente reversible y se alcanza rápidamente cuando se cambian las condiciones de temperatura y presión. Si se considera que la velocidad de adsorción del gas requiere de una energía de activación, entonces el establecimiento rápido del equilibrio a temperatura baja significa que la energía de activación es pequeña. A presiones relativamente bajas, y especialmente a temperaturas moderadamente elevadas, es probable que las moléculas adsorbidas por fuerza de Van der Waals formen una capa monomolecular.

Por lo general, la experiencia muestra que la adsorción física, en la cual las únicas interacciones intermoleculares involucradas son de carácter físico (fuerzas atractivas de Van der Waals) se cumplen los siguientes puntos:

- La capacidad adsorbente de sustancias diferentes para un gas dado depende primariamente de las superficies activas de cada uno de los sólidos.
- Las cantidades de gases diferentes adsorbidos por un sólido dado están relacionadas con sus propiedades físicas.
- En tanto sea más fácil licuar y solubilizar un gas, más fácil será su adsorción por una sustancia cualquiera.

Lo anterior se aplica a temperaturas moderadamente bajas y a presiones que no se encuentren próximas a la presión de vapor de saturación, si ese no fuera el caso:

- Al elevarse la temperatura existe la posibilidad de que se lleva a cabo una quimisorción entre el gas y la sustancia adsorbente.
- Si la temperatura permanece baja pero la presión se acerca al valor de la presión de vapor de saturación, entonces puede tener lugar la condensación del gas.

Por tanto se concluye que las condiciones ideales de operación para una adsorción física son:

- Cuando la temperatura se encuentra por debajo de la temperatura crítica del gas (la temperatura crítica de un gas se encuentra íntimamente relacionada con la temperatura de ebullición y la solubilidad del gas en cuestión.)
- Cuando la presión sea sólo una fracción apreciable de la presión de saturación del gas.
- Cuando el gas presente el menor peso molecular posible.
- Siempre considerando que algunas características químicas de la molécula, como podría ser el caso de su grado de insaturación, influyen sobre la adsorción.
- Además, si las condiciones de temperatura son relativamente bajas y la presión se acerca a la presión de saturación, se pueden originar capas adsorbidas de más de una molécula de espesor (capas multimoleculares de adsorción).

Como se puede apreciar en la Figura 34:

- El equilibrio de adsorción se obtiene cuando el número de moléculas que se fijan a la superficie del sólido es igual al número de moléculas que abandonan la superficie hacia la fase fluida.
- Las características de la adsorción en el equilibrio de un fluido sobre un sólido, son similares a la solubilidad en el equilibrio de un gas en un líquido (Figura 18, Figura 19, Figura 20, Figura 21, Figura 22 y Figura 29. Inciso A).
- Aun cuando las curvas de equilibrio representan fenómenos totalmente reversibles bajo el punto de vista químico, se obtienen diferentes equilibrios (al menos sobre una parte de la isoterma) de acuerdo a si el gas es adsorbido o desorbido. Esto es, se presenta un fenómeno de histéresis de sorción y como ya se mencionó anteriormente, es semejante al equilibrio de fases líquido-vapor y las líneas de rocío y burbuja, [18].

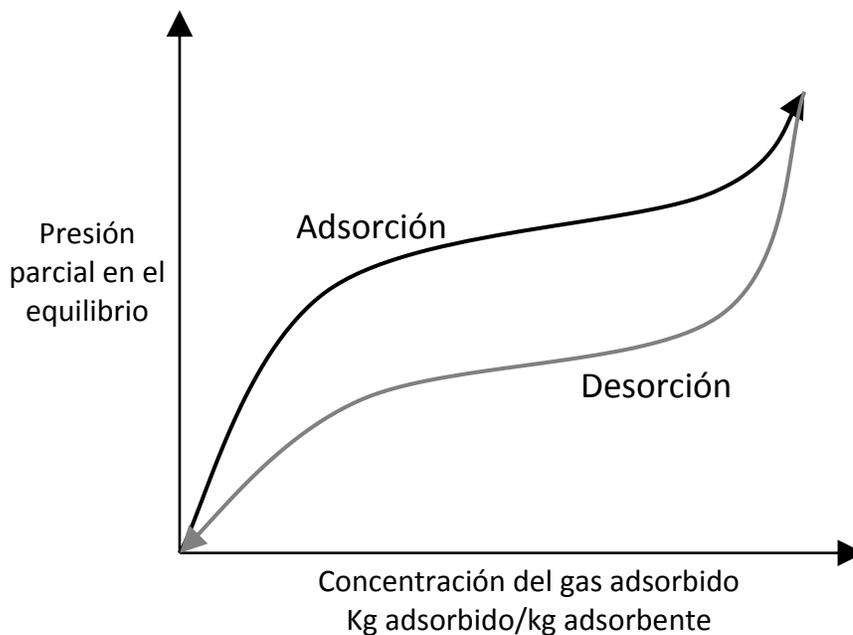


Figura 34. Isoterma de adsorción que muestra el fenómeno de histéresis. [18]

3.6.3 Bombas de calor por adsorción.

Como en el caso de la absorción sólido-gas y líquido-gas, el principio de la adsorción se puede incorporar a un ciclo cerrado de bomba de calor (Figura 35). El ciclo de bomba de calor por adsorción será semejante en concepto y diseño al ciclo de absorción termoquímica (sólido-gas). Dichas semejanzas incluyen:

- Debido a la dificultad técnica en el transporte del sólido dentro del sistema, el ciclo es de carácter intermitente.
- El sistema más sencillo consta de un evaporador, un condensador, una válvula de expansión y un equipo de sorción que cumple las funciones de adsorbedor y desorbedor de forma intermitente.
- El adsorbato liberado del adsorbente (gas) es el fluido de trabajo del resto del ciclo.

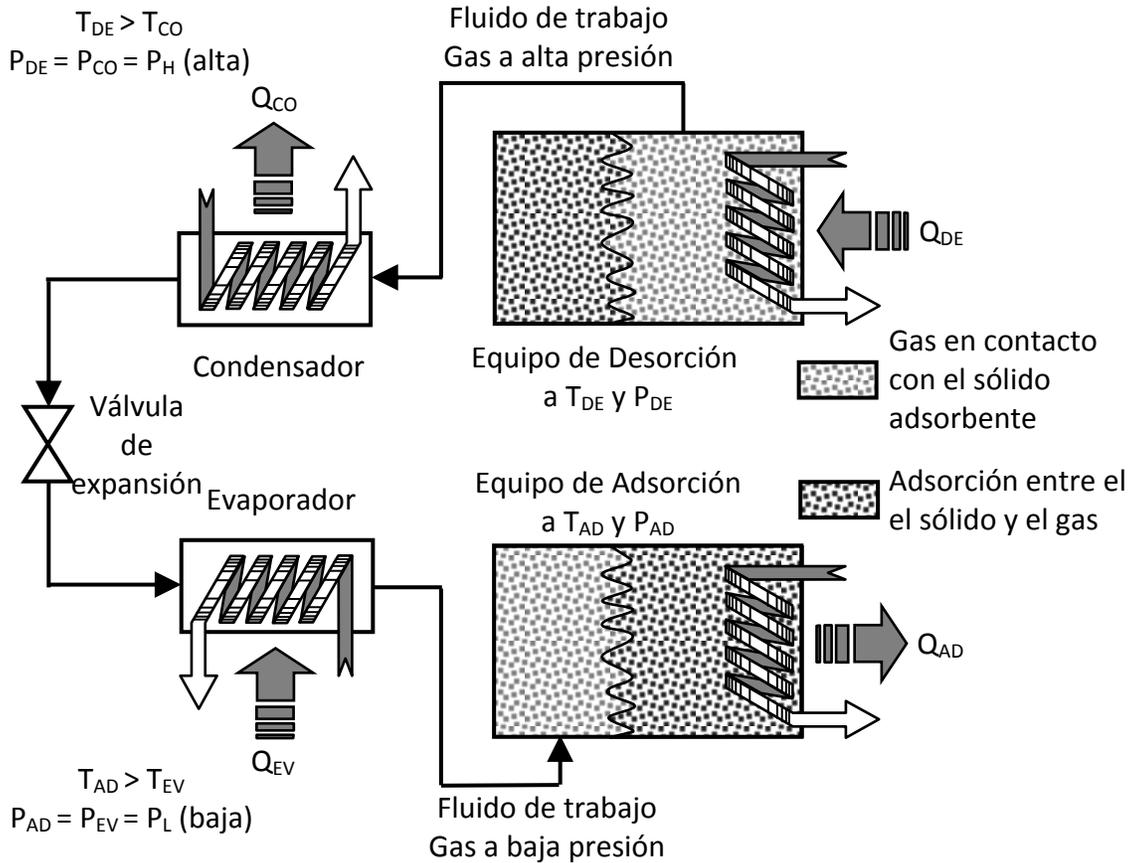


Figura 35. Diagrama esquemático de una bomba de calor por adsorción. [18]

Para un sistema adsorbente-adsorbato es necesario conocer sus propiedades termodinámicas; básicamente las isothermas de adsorción (como la Figura 34) y las curvas isósteras (las cuales son representaciones de los cambios de presión o temperatura requeridos para producir una concentración dada de adsorbato adsorbido a condiciones diferentes de operación). Las isothermas se calculan a partir del conocimiento de la concentración del vapor del adsorbato en el adsorbente, de la temperatura del vapor del adsorbato y de la presión de vapor del adsorbato sobre el adsorbente. Las isósteras se determinan experimentalmente por termogravimetría.

La Figura 36 representa una familia de curvas isósteras, en donde los ejes corresponden tanto a la temperatura del adsorbato como la del adsorbente y las isósteras representan las diferentes masas adsorbidas (en kg de adsorbato/kg de adsorbente). Como se puede fácilmente apreciar en la Figura 34, el equilibrio de la adsorción y desorción del adsorbato en el adsorbente es una *función continua* de una variable de estado (presión ó temperatura) contra la concentración de adsorción.

Así, en la Figura 36 se representa la operación de desorción para una bomba de calor como la línea horizontal a T_{CO} que va de una concentración inicial de adsorbato en adsorbente hasta una concentración final del mismo (conc. inicial > conc. final, dado que

el adsorbato abandona el adsorbente y genera gas libre). El proceso de desorción en cuestión *ocurre en un dominio de temperaturas* comprendido entre T_{DEMIN} y T_{DEFIN} . Esto quiere decir que cuando todo el adsorbato se encuentra adsorbido (conc. inicial), a la temperatura T_{DEMIN} se desorberá la primera molécula; pero al disminuir la concentración del adsorbato adsorbido se requerirá cada vez un mayor nivel de temperatura para continuar la desorción. Para alcanzar la desorción de la última molécula de adsorbato (conc. final) se requerirá de una temperatura T_{DEFIN} dada.

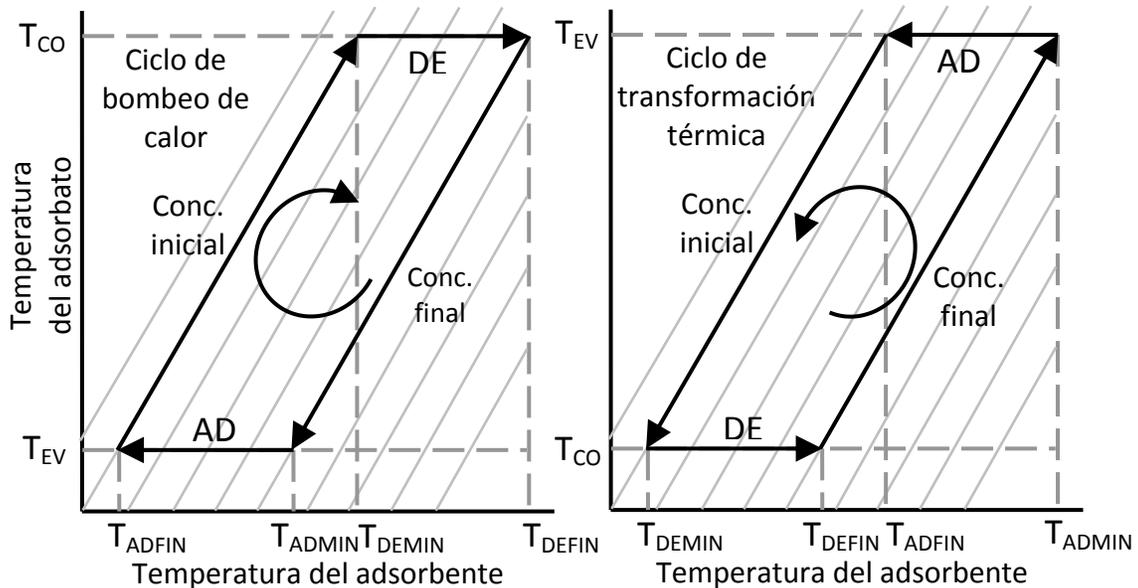


Figura 36. Representación en un diagrama de equilibrio de los ciclos de bomba de calor y transformación térmica para un sistema por adsorción sólido-gas. [18]

La principal diferencia entre los sistemas termoquímicos y los sistemas por adsorción (además de la naturaleza misma del proceso de sorción) consiste en que para los sistemas termoquímicos la transferencia de calor de los procesos de sorción ocurre a condiciones isotérmicas (algo semejante a la transferencia de calor latente para la condensación y evaporación de fluidos puros, Figura 29) mientras que para los sistemas por adsorción ocurre de forma diferencial con respecto a la temperatura del sistema (Figura 34 y Figura 36).

El ciclo de bomba de calor y transformador térmico puede ser fácilmente trazado sobre dichas curvas isóteras para así poder conocer las temperaturas de operación de cada una de las transformaciones del ciclo. Primero se establecen los valores de las temperaturas de operación del condensador y evaporador de la bomba de calor o el transformador térmico (T_{EV} y T_{CO}), normalmente determinados por las condiciones propias de la aplicación (Figura 36). Además:

- Para una bomba de calor: la máxima temperatura disponible para el calor de entrada al sistema (T_{DE}) representa la temperatura final de la desorción (T_{DEFIN}). Los valores de T_{DEFIN} y T_{CO} determinan el valor de la concentración final y este valor junto con T_{EV} determina la temperatura mínima a la cual inicia la adsorción

(T_{ADMIN}). Generalmente la aplicación requiere un valor dado para la temperatura final de la adsorción (T_{ADFIN}), la cual a su vez determina el valor de la concentración inicial y T_{DEMIN} ; cerrándose así el sistema.

- Para un transformador térmico: el calor de entrada al sistema (calor de desecho o de alguna fuente renovable) presenta el mismo potencial térmico tanto para el evaporador como para el desorbedor ($T_{EV}=T_{DE}=T_{DEFIN}$). Los valores de T_{CO} y T_{DEFIN} determinan la concentración final y T_{ADMIN} . El valor T_{ADFIN} se encuentra determinado por la mínima temperatura de adsorción que el sistema puede entregar para satisfacer la aplicación. De tal forma, se pueden obtener los demás valores de las variables de operación (conc. inicial, T_{DEMIN}), lo cual cierra el sistema.

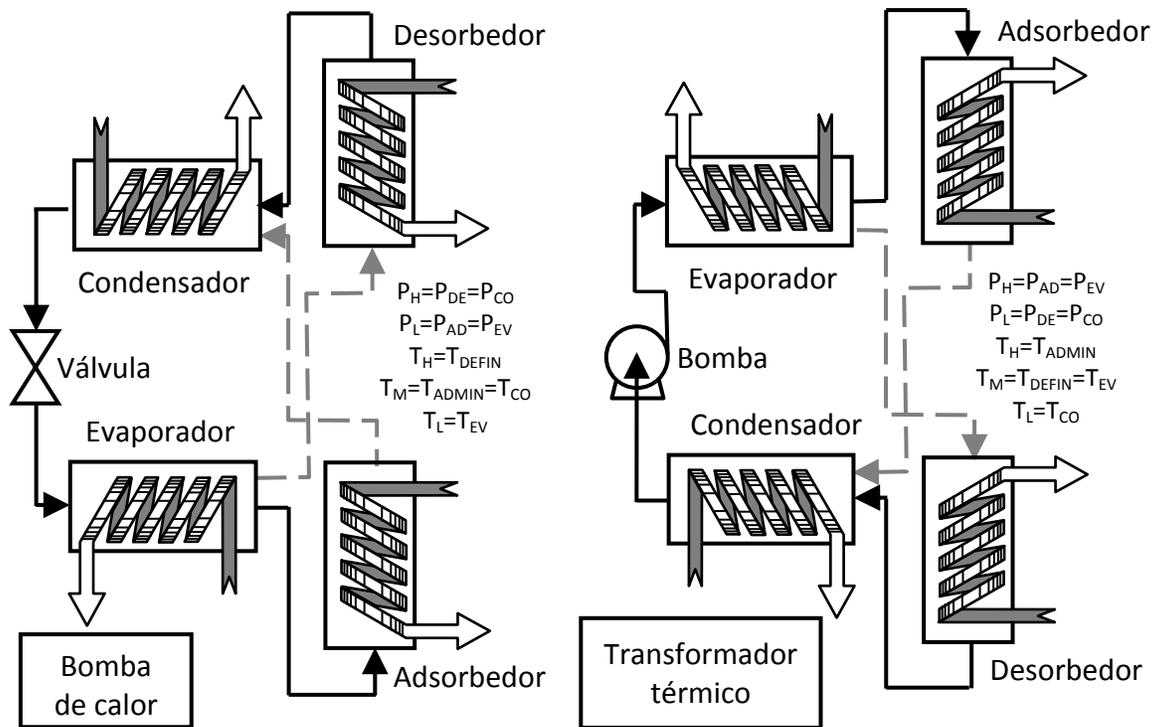


Figura 37. Diagrama esquemático de operación de una bomba de calor y un transformador térmico por sistema de adsorción sólido-gas. [18]

Las curvas isósteras representan las condiciones de operación inicial y final de los equipos de sorción únicamente (adsorbedor y desorbedor). La Figura 37 representa los arreglos propios de bomba de calor y transformador térmico para un sistema de adsorción sólido-gas.

Es de notar cómo, dado que el proceso de sorción no es isotérmico, una condición crítica para el proceso es T_{DEFIN} , ya que determina el máximo nivel de temperatura que alcanza la desorción; y debe de ser menor a T_{DEEX} por un valor ΔT determinado por la aplicación (de lo contrario no existirá transferencia de calor de la fuente externa al desorbedor). De igual manera, la temperatura T_{ADMIN} representa el mínimo valor de temperatura que puede entregar el adsorbedor y este deberá de ser mayor a T_{ADEX} por un

valor ΔT determinado por la aplicación (de lo contrario no existirá transferencia de calor del adsorbedor a los límites del sistema), [18].

3.6.3.1 COP para los ciclos de bomba de calor y transformador térmico por adsorción.

Para el ciclo de bomba de calor, el COP se encuentra definido por:

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{CO} + Q_{AD}}{Q_{DE}} \quad (\text{ecuación 89})$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV}}{Q_{DE}} \quad (\text{ecuación 90})$$

Y en función de los niveles de temperatura para condiciones reversibles (COP de Carnot):

$$COP_{CAL} = \frac{T_{DE} - T_{EV}}{T_{DE}} \frac{T_{AD,CO}}{T_{AD,CO} - T_{EV}} \quad (\text{ecuación 91})$$

$$COP_{ENF} = \frac{T_{DE} - T_{AD,CO}}{T_{DE}} \frac{T_{EV}}{T_{AD,CO} - T_{EV}} \quad (\text{ecuación 92})$$

De igual forma ocurre para las ecuaciones que definen el COP del ciclo de transformador térmico:

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AD}}{Q_{DE} + Q_{EV}} \quad (\text{ecuación 93})$$

Y en función de los niveles de temperatura para condiciones reversibles (COP de Carnot), [18]:

$$COP_{TT} = \frac{T_{DE,EV} - T_{CO}}{T_{DE,EV}} \frac{T_{AD}}{T_{AD} - T_{CO}} \quad (\text{ecuación 94})$$

Donde debemos recordar que el calor asociado a las etapas de adsorción y desorción involucra tanto al calor de adsorción y desorción del refrigerante en el sólido, así como al calor requerido para calentar o enfriar el sistema de las condiciones iniciales a las finales de los procesos de sorción; esto es, de T_{EV} a T_{AD} para la adsorción y de T_{AD} a T_{DE} para la desorción (esto ocurre porque el sistema es de carácter intermitente y en la Figura 36 son las líneas paralelas a concentración constante, conc. inicial y conc. final entre T_{ADFIN} y T_{DEMIN} , y T_{DEFIN} y T_{ADMIN} respectivamente). Además, el calor propio de la adsorción se calcula a partir de la integración matemática de gráficas de isósteras y su relación con la entalpía del sistema. Por último, en la operación de adsorción, el refrigerante en fase vapor se encuentra a un nivel de temperatura menor que el requerido ($T_{ADMIN} > T_{EV}$) y requiere de calentamiento. Para un análisis más detallado de los balances de materia y energía asociados a la operación de una bomba de calor por adsorción, referirse a Pilatowsky [18].

3.7 El ciclo de sorción sólido-gas y su carácter intermitente de operación.

3.7.1 Introducción.

El carácter intermitente de los sistemas por sorción sólido-gas puede resultar una seria desventaja a nivel de selección y competitividad de las bombas de calor y los transformadores térmicos que operan a partir de dichos sistemas. Tal problemática plantea un paradigma en el diseño de sistemas que puedan operar de manera continua a partir de sistemas de operación intermitente. La resolución de dicho paradigma resolvería satisfactoriamente las obvias desventajas de la operación intermitente de un sistema de refrigeración o recuperación de calor, [18].

3.7.2 La operación real de un ciclo intermitente.

Hasta ahora, tanto en la sección 3.5.4 Bombas de calor termoquímicas. y la sección 3.6.3 Bombas de calor por adsorción. (Figura 30, Figura 31, Figura 35 y Figura 37), el sistema intermitente por sorción sólido-gas ha sido esquematizado como un proceso que opera de forma no continua; pero no se ha especificado el carácter de dicha operación. Una bomba de calor (o transformador térmico) intermitente operando a partir de la sorción sólido-gas puede tener uno de tres arreglos diferentes:

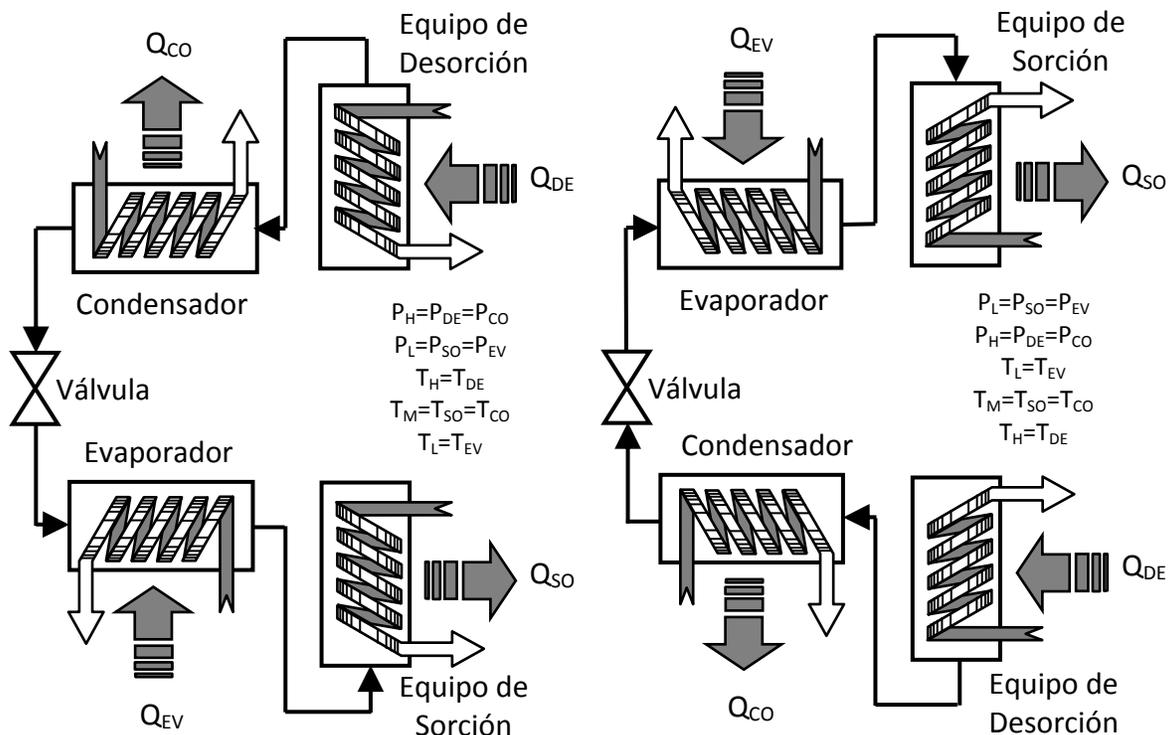


Figura 38. Diagrama esquemático de una bomba de calor por sistema de sorción operando de forma intermitente al intercambiar el sentido del flujo de operación. [18]

- El sistema opera con dos equipos de sorción e intercambia el sentido del flujo de operación: Un sistema de esta naturaleza (Figura 38) presenta dos equipos de sorción, un sorbedor y un desorbedor los cuales, así como el evaporador y el condensador, intercambian sus funciones al invertir el sentido de flujo del fluido de trabajo. Este sistema opera de forma semi-continua, pero tiene como desventaja que tanto el condensador como el evaporador intercambian sus funciones respectivas. El único momento en que el ciclo se detiene es cuando cambia de sentido, ya que para poder intercambiar funciones, el antes equipo de desorción a T_{DS} y P_{DS} deberá ser enfriado a T_{SO} y P_{SO} ; lo mismo ocurre con el antes sorbedor, el cual deberá ser calentado de T_{SO} y P_{SO} a T_{DS} y P_{DS} para así poder operar correctamente.

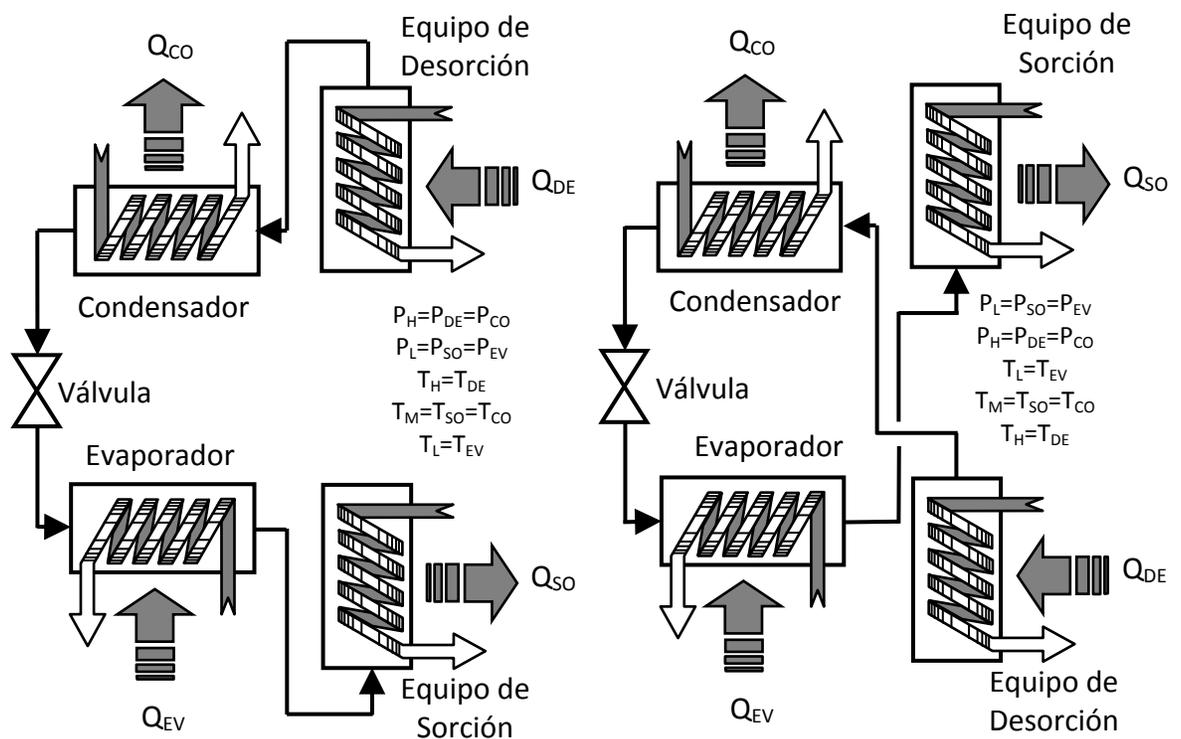


Figura 39. Diagrama esquemático de una bomba de calor por sistema de sorción operando de forma intermitente al intercambiar los equipos de sorción. [18]

- El sistema opera con dos equipos de sorción e intercambia la función de los equipos de sorción: Un sistema de esta naturaleza (Figura 39) presenta dos equipos de sorción, un sorbedor y un desorbedor los cuales intercambian sus funciones al alcanzar el final del ciclo desorción-condensación-expansión-evaporación-sorción. Este sistema opera de forma semi-continua, pero a diferencia del arreglo anterior (Figura 38), el condensador y el evaporador *no* intercambian sus funciones respectivas, sino que se emplea un sistema de derivaciones para reconectar el nuevo arreglo. El único momento en que el ciclo se detiene es cada cambio de función, ya que el antes equipo de desorción a T_{DS} y P_{DS} deberá ser

enfriado a T_{SO} y P_{SO} ; lo mismo ocurre con el antes sorbedor, el cual deberá ser calentado de T_{SO} y P_{SO} a T_{DS} y P_{DS} para así poder operar correctamente.

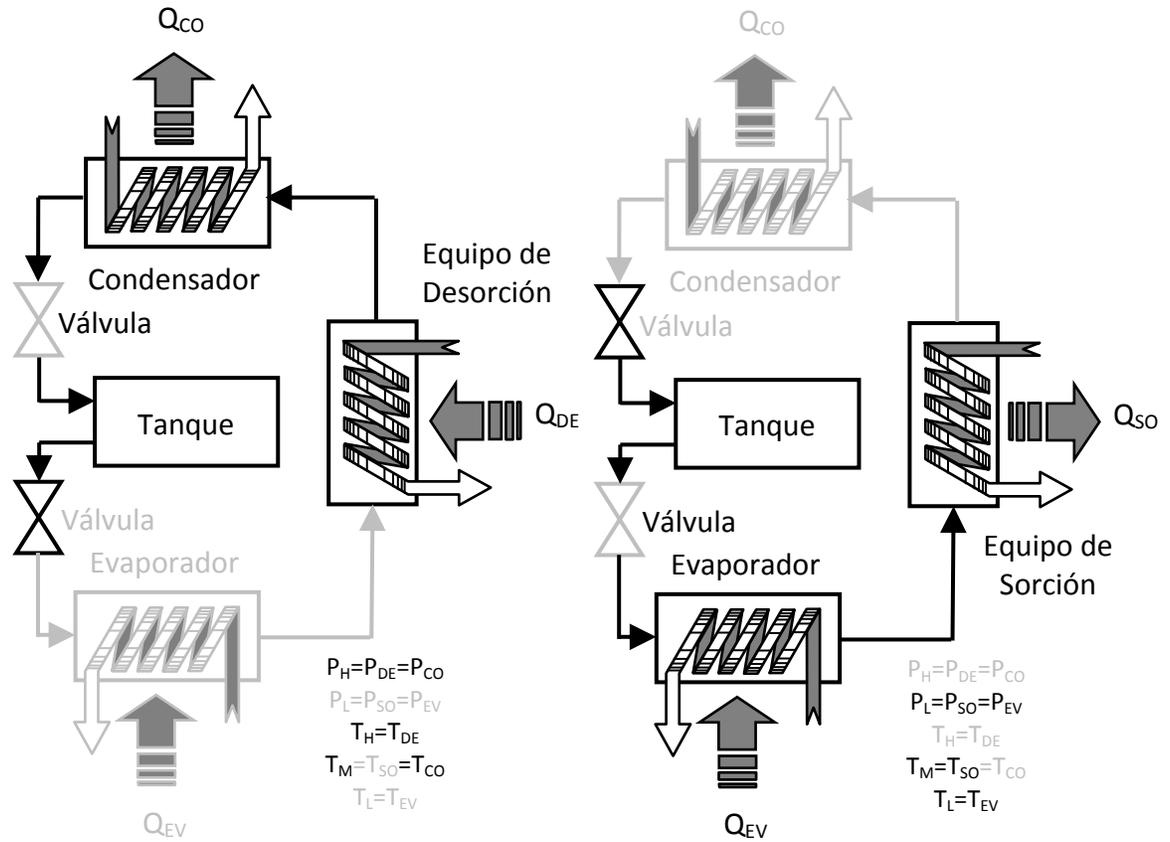


Figura 40. Diagrama esquemático de una bomba de calor por sistema de sorción operando de forma intermitente con un solo equipo de sorción. [18]

- El sistema opera con un equipo de sorción e intercambia su función: Un sistema de esta naturaleza (Figura 40) presenta un equipo de sorción, el cual opera como sorbedor y desorbedor de forma intermitente. El equipo desorbedor intercambia su función al alcanzar el final del ciclo desorción-condensación-almacenamiento. Luego dicho equipo se enfría de condiciones T_{DS} y P_{DS} a condiciones T_{SO} y P_{SO} para luego completar el ciclo almacenamiento-expansión-evaporación-sorción. Este sistema opera de forma intermitente, ya que requiere una pausa entre desorción-condensación y evaporación-sorción así como el periodo requerido para el cambio de función entre sorción-desorción y viceversa. Las válvulas adicionales en el diagrama se emplean para control y regulación del flujo de fluido de trabajo, [18].

Bombas de calor: Sistemas de ciclo múltiple

4.1 Sistemas de ciclo simple o una sola etapa.

4.1.1 Introducción.

Los sistemas de bombas de calor y transformadores térmicos por absorción son ciclos termodinámicos formados por dos equipos de sorción (absorbedor y generador), dos equipos de intercambio de calor (evaporador y condensador), bombas y válvulas (Figura 41).

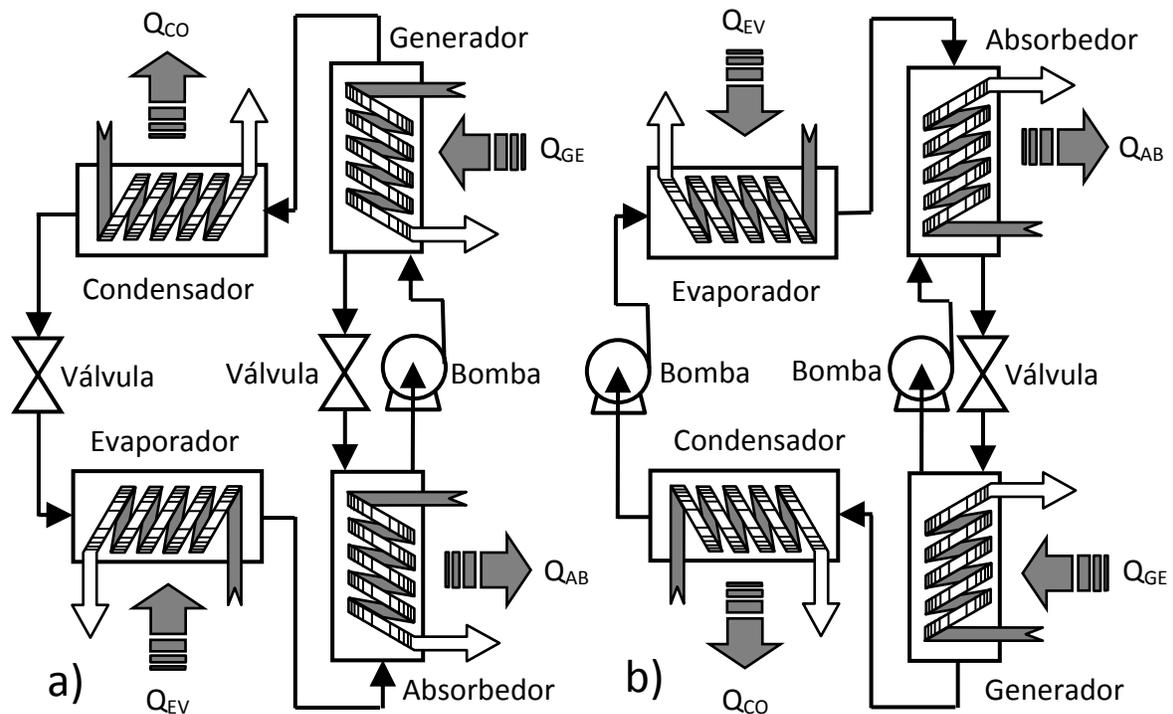


Figura 41. Diagrama comparativo de los equipos que conforman: a) una bomba de calor por absorción y b) un transformador térmico, [1, 3, 10 y 11].

A los ciclos representados en la Figura 41 se les conoce como *ciclos simples* o de *una sola etapa* ya que cuentan con solo un absorbedor, generador, condensador y evaporador y cada uno de ellos, en estado estacionario, opera a una condición de presión y temperatura de equilibrio dando lugar a los dos niveles de presión y tres de temperatura que ya se han mencionado en el capítulo previo.

Un sistema de *ciclo múltiple* o *multietapa* se caracteriza por tener equipos adicionales de sorción o intercambio de calor operando a niveles de presión y temperatura diferentes. La principal ventaja de los sistemas de absorción multietapa es que permiten incrementar el dominio de temperaturas a los que opera el arreglo, lo cual se traduce, directamente para un transformador térmico en un mayor nivel de

temperatura del calor entregado y para una bomba de calor en una mayor eficiencia de operación.

Dado que el concepto de presión y temperatura de operación de los equipos que conforman los sistemas de bomba de calor y transformador térmico es de vital importancia para los arreglos de ciclo múltiple, es conveniente representar los sistemas de sorción en diagramas P-T de operación (Figura 42). Es de notar que en la Figura 42 las válvulas y bombas que realizan los cambios entre los niveles de presión de operación alta (P_H) y baja (P_L) de los sistemas de bombas de calor y transformadores térmicos se omiten y se da por entendido que cada vez que un fluido cambie su nivel de presión de operación requerirá de una bomba para incrementarlo o de una válvula para disminuirlo, [3 y 17].

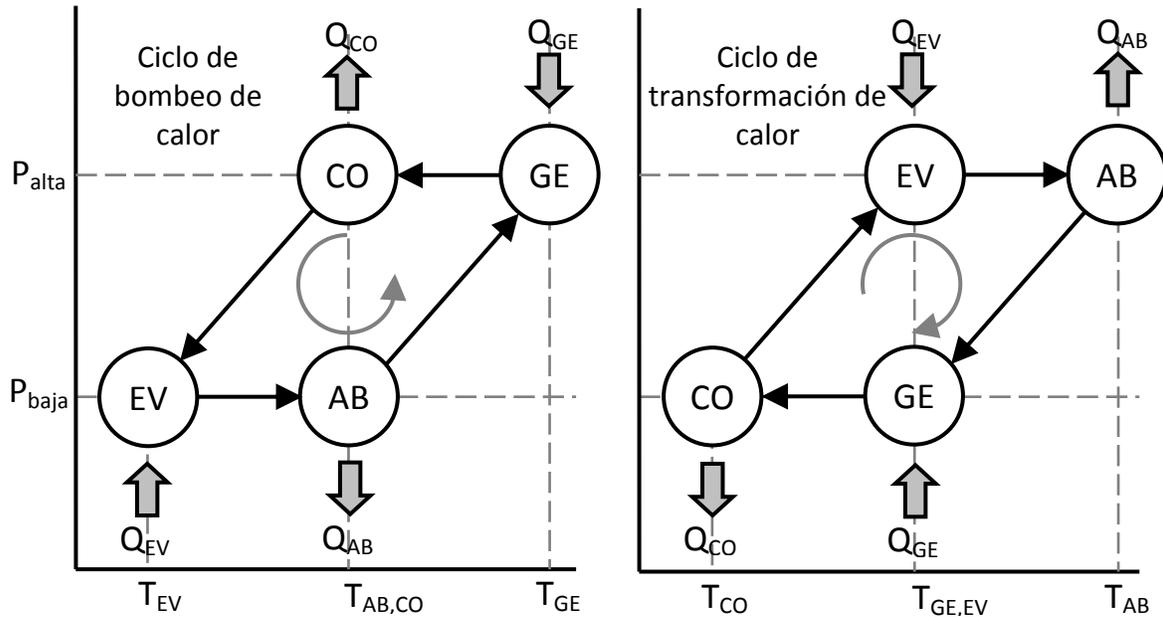


Figura 42. Representación en un diagrama P-T de operación de los equipos que conforman a una bomba de calor y un transformador térmico por etapa sencilla, [3, 17].

4.1.2 Sistemas de ciclo múltiple.

Los arreglos multietapa o sistemas de ciclo múltiple para bombas de calor y transformadores térmicos por sorción pueden conceptualizarse a partir de los ciclos simples representados en la Figura 42. Dado que, como ya se mencionó en la sección anterior, un ciclo multietapa se caracteriza por contar con equipos de sorción o transferencia de calor adicionales operando a niveles diferentes de presión y temperatura que los del ciclo simple, existen dos alternativas en el diseño de sistemas multietapa: operar únicamente a los dos niveles de presión originales (las de saturación del fluido de trabajo puro, esto es el nivel de P_{CO} y P_{EV}) y adicionar equipos de sorción (absorción y generación) a niveles de temperatura mayor (Figura 43) o incrementar los niveles de presión de operación, adicionando equipos de transferencia de calor y sorción a presiones y temperaturas de saturación mayores que las originales (Figura 44).

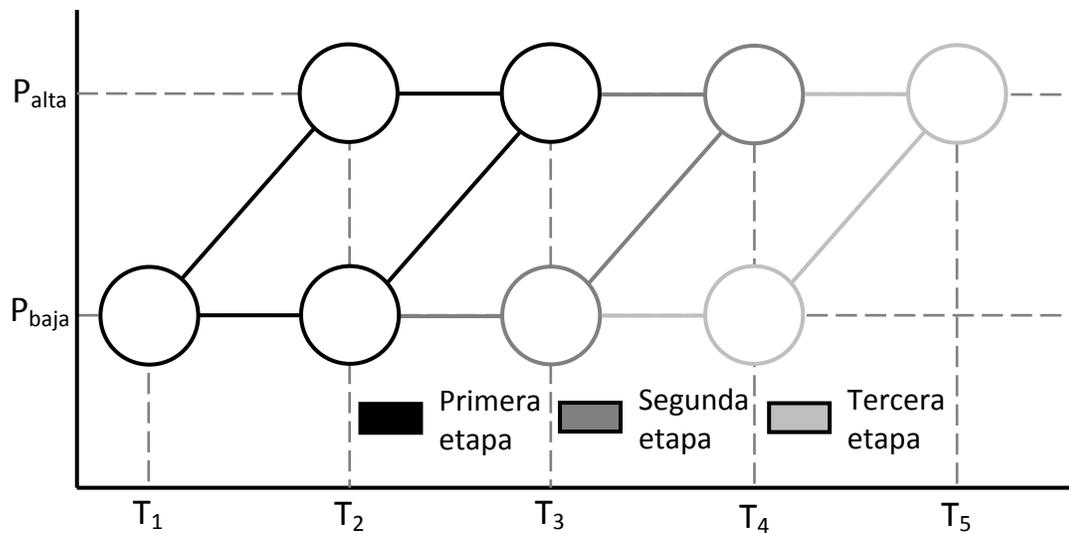


Figura 43. Representación en un diagrama P-T de operación de las etapas que conforman un sistema de etapa múltiple de sorción operando a dos niveles de presión, [3, 17].

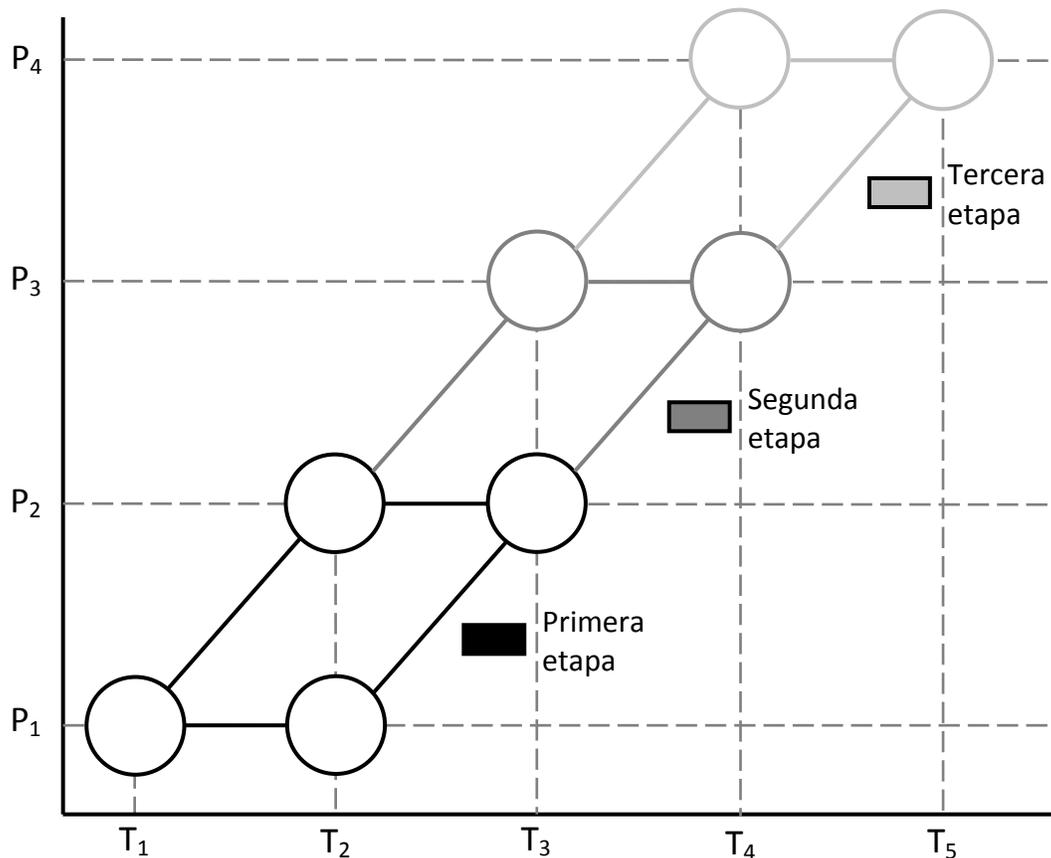


Figura 44. Representación en un diagrama P-T de operación de las etapas que conforman un sistema de etapa múltiple de sorción operando a varios niveles de presión, [3, 17].

Es de notar en las Figura 43 y Figura 44 que los ciclos representados no hacen referencia a los equipos particulares, tampoco a si el arreglo está funcionando como transformador térmico o bomba de calor, lo anterior se debe a que independientemente

del modo de operación, la configuración de los ciclos de etapa múltiple es análoga para ambos, [3 y 17].

4.1.3 Diseño de sistemas de ciclo múltiple.

4.1.3.1 Introducción

La principal consideración al diseñar sistemas avanzados de etapa múltiple es que dichos arreglos nos permiten diversificar el dominio de temperaturas de operación de los equipo de sorción. Con el arreglo adecuado, los sistemas multietapa nos permiten realizar un intercambio entre el COP y el ΔT de operación, esto es entre el calor útil total que transfieren y los niveles de temperatura que alcanzan, mejorando uno a cambio de un sacrificio en el otro. El desarrollo de esquemas eficientes de operación ampliará el área de sectores y procesos industriales en las cuales las bombas de calor y transformadores térmicos por sorción puedan ser aplicados de forma satisfactoria, ya que permitirá una mayor versatilidad en su operación así como mejoras en sus condiciones y parámetros de diseño y efectividad e inclusive permitirá aplicarlos a operaciones de alta temperatura (130° a 180°C).

Así, para dichos equipos de sorción multietapa:

- Se busca un incremento en el ΔT cuando la fuente de calor empleada por el sistema es abundante en el proceso y/o de bajo nivel térmico, como podría ser el caso de calor de desecho industrial o de fuentes renovables de energía.
- Se busca un incremento en el COP cuando la fuente de calor tiene un alto potencial térmico y/o se requiere un empleo más eficiente del mismo, como podría ser el caso de un sistema que opere con combustibles fósiles o en un arreglo de cogeneración, [3 y 17].

4.1.3.2 Conceptos básicos.

El diseño, análisis, modelación y evaluación de arreglos multietapa de bombeo de calor o transformación térmica puede resultar una tarea ardua y compleja. Una metodología simple para poder diseñar ciclos multietapa y evaluar el potencial intrínseco de cada uno se encuentra presente en las reglas propuestas por Alefeld en 1982 para sistemas de transformación térmica. De acuerdo a dichas reglas, se tienen las siguientes consideraciones y conceptos fundamentales:

- Un *ciclo básico* consiste en al menos *cuatro* unidades de intercambio de masa y calor (evaporador, condensador, absorbedor y generador, Figura 42). Además de otro equipos no involucrados directamente en el ciclo tales como bombas, válvulas, y recuperadores de calor internos (intercambiadores de solución y fluido de trabajo). Así, un *ciclo básico* es simplemente un ciclo de absorción de una etapa en su forma más sencilla, operando como bomba de calor o como transformador térmico.
- Cualquier tipo de sistema por absorción *multietapa* o *avanzado* se encuentra constituido por un número de ciclos básicos independientes; o dicho de otra

forma, al acoplar varios ciclos básicos, es posible desarrollar todos los sistemas de etapa múltiple (Figura 43 y Figura 44).

- Una consecuencia lógica de la suposición anterior es que cualquier sistema avanzado puede ser fragmentado o separado en una serie de ciclos básicos sencillos y de operación *independiente* (Figura 43 y Figura 44), [3 y 17].

4.1.3.3 El concepto de etapa.

Se entiende por *etapa* al número de ciclos básicos independientes de los cuales se compone (o en los cuales puede ser fragmentado) un ciclo avanzado. Un ciclo básico es un ciclo de *una etapa*, un ciclo formado por dos ciclos básicos es un ciclo de *dos etapas* y así sucesivamente. Si se desea diseñar un ciclo de un número definido de *etapas*, éstas representan el número de ciclos individuales que se deben combinar.

Como se mencionó anteriormente, al agregar una *etapa* adicional a un ciclo existente se puede hacer de dos formas, manteniendo el mismo intervalo de presión de operación (Figura 43) o creando un nuevo intervalo de presión de operación (Figura 44). Esto es, existe una relación muy estrecha entre el dominio de las presiones de operación y la forma en que se construyen las *etapas* de un ciclo, [3 y 17].

4.1.3.4 El concepto de efecto.

Se entiende por *efecto* al número de veces que se recupera calor de forma interna entre los elementos que forman el ciclo. Esto es, si un elemento del ciclo avanzado descarga calor y otro a un nivel de presión diferente lo requiere y debido a sus niveles de temperatura ambos satisfacen internamente sus requerimientos térmicos; entonces se considera que el ciclo avanzado tiene un *efecto adicional*. Por convención se considera que el ciclo básico es un ciclo de *un efecto*, aún cuando no tenga recuperación interna de calor.

Así, un ciclo básico es un ciclo de *un efecto*, un ciclo de doble etapa (dos ciclos básicos combinados) con una recuperación interna de calor entre dos de sus elementos a diferente presión es un ciclo de *doble efecto*, un ciclo de triple etapa con dos recuperaciones internas de calor entre sus elementos a diferente presión es un ciclo de *triple efecto* y así sucesivamente. Cabe hacer una aclaración, se puede demostrar teóricamente que para que el arreglo opere de forma eficiente, el número de *efectos* de un ciclo avanzado nunca puede ser mayor al número de etapas (ciclos básicos) que conforman dicho ciclo, pero sí puede ser menor. Esto quiere decir que puede existir un ciclo de triple etapa de *efecto sencillo* (sin recuperación interna de calor), *doble efecto* (con una recuperación interna de calor) o inclusive de *triple efecto* (con dos recuperaciones internas de calor) pero nunca de *cuádruple efecto* (con tres recuperaciones internas de calor).

Si uno se empeñara en hacerlo, un ciclo con más *efectos* que etapas puede ser diseñado, pero tales arreglos a nivel aplicación son muy raros ya que operan lejos de su condición óptima; en general, si en un ciclo avanzado, todos los ciclos básicos comparten un mismo valor aproximado para el ΔT o el ΔP y los elementos que intercambian calor de

forma interna lo hacen a niveles de temperatura semejante, entonces no podrá existir un ciclo de más *efectos* que etapas. Para poder diseñar un ciclo de más *efectos* que etapas se requiere que tanto el ΔP como el ΔT de uno de los ciclos sea considerablemente mayor al segundo (lo que equivaldría a trabajar uno de los ciclos a un ΔP y ΔT dado y el otro a un ΔP y ΔT del doble que los del primer ciclo para un ciclo de doble etapa) o que las transferencias de calor internas se realicen entre elementos a temperaturas muy dispares, pero esto representa una disminución en la eficiencia global del ciclo, [3 y 17].

4.1.3.5 Bases de la metodología de diseño de ciclos avanzados.

Las reglas para el diseño de cualquier arreglo básico son las siguientes (Figura 42):

- El ciclo se construye en un diagrama de presión de operación contra temperatura de operación (P-T).
- Los 4 componentes primarios en los cuales hay un cambio de estado del fluido de trabajo (condensador, evaporador, equipos de sorción y desorción) se representan por círculos en el diagrama. Estos equipos representan operaciones de transferencia de calor y cambio de fase (evaporador y condensador) y transferencia de calor y masa (generador y absorberdor).
- Dependiendo de las condiciones propias de la bomba de calor o transformador térmico, pueden existir intercambiadores de calor internos (como el intercambiador de solución o el intercambiador de fluido de trabajo) así como recuperadores internos y rectificadores que no se representan pero que aún así forman parte del ciclo básico.
- Cada círculo representativo de una unidad de intercambio se coloca en el diagrama en su nivel de presión y temperatura de operación.
- Las líneas horizontales indican el flujo del *fluido de trabajo* entre dos unidades que operan al mismo nivel de presión.
- Las líneas perpendiculares representan tanto al fluido de trabajo puro como a la solución de trabajo en sus diversos equilibrios de operación. Estas líneas incluyen bombas, recuperadores internos de calor, válvulas de expansión y los circuitos secundarios de la solución.

Además, de acuerdo a los balances de materia y energía correspondientes para cada ciclo (Figura 42):

- Si la línea horizontal sale del círculo y la línea oblicua entra; el flujo de calor es del exterior hacia el elemento (generador y evaporador).
- Si la línea horizontal entra al círculo y la línea oblicua sale; el flujo de calor sale del elemento hacia el exterior (absorbedor y condensador).
- Si la dirección general del flujo del ciclo es en el sentido de las manecillas del reloj, el ciclo opera como transformador térmico.
- Si la dirección general del flujo del ciclo es contra el sentido de las manecillas del reloj, el ciclo opera como bomba de calor.

Para poder caracterizar adecuadamente un sistema multietapa se consideran:

- El número de niveles de temperatura y presión de operación.
- El número de etapas del ciclo.
- El número de efectos del ciclo.
- El número de equipos del sistema (incluidos los equipos de bombeo, expansión e intercambio interno de calor).

Cabe mencionar que aún cuando a nivel teórico no exista un límite máximo al número de ciclos básicos independientes que puedan formar un arreglo multietapa; existe un límite práctico a su operación. Esto es, que a nivel práctico y de operación, los ciclos de más de tres niveles de presión y cuatro de temperatura (arreglos de dos ciclos básicos, dos etapas) no resultan atractivos en términos económicos; ya que el incremento en el ahorro energético reportado no justifica el alza en los costos de equipos y operación o resultan demasiado complejos en su operación.

Además; los equipos mixtos de sorción-sorción o sorción-cambio de fase requeridos por los ciclos más complejos (absorbedor-generator, absorbedor-evaporador, etc.) son de diseño complejo y de control complicado durante su operación, [3 y 17].

4.1.3.6 COP teórico de los ciclos de sorción por etapa sencilla.

El COP de un sistema de sorción, ya sea que opere como bomba de calor o transformador térmico es básicamente una medida de su desempeño y por tanto es la relación entre la energía útil que el sistema ofrece entre el recurso que consume. Así el COP de un ciclo de bomba de calor se encuentra definido como la relación entre el calor descargado (efecto de calentamiento) al nivel de temperatura media ($T_{AB,CO}$) para el COP_{CAL} (ecuación 78) o el calor absorbido por el evaporador (efecto frigorífico) al nivel de temperatura más baja (T_{EV}) para el COP_{ENF} (ecuación 79) entre el calor consumido por el generador a la temperatura más alta (T_{GE}). El COP de un transformador térmico (ecuación 87) se encuentra definido de forma semejante como la relación entre el calor entregado a la temperatura de termotransformación (T_{AB}) entre el calor consumido por el arreglo a la temperatura de entrada ($T_{EV,GE}$).

Dado que todas las cantidades de calor arriba citadas son proporcionales al flujo neto del fluido de trabajo (M_{FT}) en la unidad en la cual se intercambia calor, y si se desprecian tanto el calor de mezclado de la solución así como las pérdidas asociadas a un intercambio de calor no ideal, considerando, además, que el calor de vaporización y condensación no cambia mucho con el nivel de temperatura de saturación; el COP teórico de los sistemas de etapa sencilla se puede aproximar a¹¹, [3 y 17]:

¹¹ Cabe notar que las simplificaciones que se están haciendo nunca deben de substituir el valor real del COP de un sistema dado. Las consideraciones que se tomaron en la simplificación (despreciar el calor de mezclado, considerar que la absorción y desorción energéticamente son equivalentes a un cambio de fase, despreciar las no idealidades y la dependencia del calor latente con la temperatura, considerar que la magnitud del calor transferido por los equipos es únicamente función del flujo másico) introducen un GRAN factor de error en los cálculos de COP. Esta aproximación únicamente se emplea como criterio de comparación teórica para evaluar los sistemas de etapa múltiple y darnos una idea aproximada de cómo interactúan el COP y ΔT del sistema para cada arreglo, [3 y 17].

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{AB} + Q_{CO}}{Q_{GE}} \sim \frac{2M_{FT}}{M_{FT}} = 2 \quad (\text{ecuación 95})$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV}}{Q_{GE}} \sim \frac{M_{FT}}{M_{FT}} = 1 \quad (\text{ecuación 96})$$

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB}}{Q_{GE} + Q_{EV}} \sim \frac{M_{FT}}{2M_{FT}} = \frac{1}{2} \quad (\text{ecuación 97})$$

4.1.3.7 La relación de incrementos de temperatura ($R\Delta T$).

La relación de incrementos de temperatura ($R\Delta T$) se define como la relación existente entre el ΔT de $T_H - T_M$ y el ΔT de $T_M - T_L$ (Figura 42). Si se desprecian los diferenciales de temperatura en los procesos de transferencia de calor y las variaciones de la pendiente en las curvas de las líneas de concentración constante de los diagramas P-T el incremento de temperatura teórico se puede definir para ambos ciclos por:

$$\text{Para una bomba de calor:} \quad R\Delta T = \frac{T_{GE} - T_{AB,CO}}{T_{AB,CO} - T_{EV}} = 1 \quad (\text{ecuación 98})$$

$$\text{Para un transformador térmico:} \quad R\Delta T = \frac{T_{AB} - T_{GE,EV}}{T_{GE,EV} - T_{CO}} = 1 \quad (\text{ecuación 99})$$

De nuevo, cabe aclarar que estas relaciones no representan el valor real de $R\Delta T$ de un ciclo dado, sino simplemente una simplificación útil (cuando suponemos que las diferencias entre las temperaturas de operación de los equipos T_{GE} , T_{AB} , T_{CO} y T_{EV} son semejantes) con fines comparativos de la relación entre COP y ΔT de un arreglo avanzado; además en la comparación entre dos arreglos, un incremento en la $R\Delta T$ en transformadores térmicos indica que el calor entregado se está llevando a un nivel de temperatura aún mayor, en tanto para bombas de calor indica lo contrario, que no se está alcanzando el mismo nivel de temperatura de refrigeración y bombeo o que existe un mayor potencial de energía que puede ser aprovechada, [3 y 17].

4.2 Sistemas de ciclo avanzado operando a dos niveles de presión.

4.2.1 Introducción.

Como ya se ha mencionado con anterioridad, el ciclo básico de bomba de calor o transformador térmico por sorción opera a dos niveles de presión y tres de temperatura y se encuentra compuesto de cuatro unidades (elementos) de intercambio (Figura 42). El arreglo avanzado más sencillo consiste en mantener dos niveles de presión de operación (P_H y P_L), cuatro de temperatura (T_{HH} , T_H , T_M y T_L) y seis unidades básicas de intercambio (Figura 45).

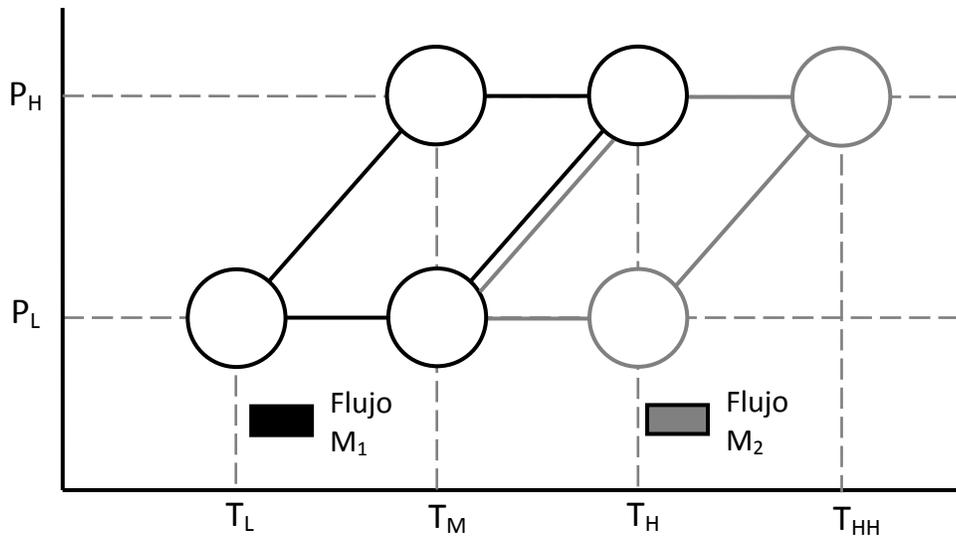


Figura 45. Representación en un diagrama P-T de operación de los ciclos que conforman un sistema de etapa múltiple de sorción operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

De acuerdo a la Figura 45 el ciclo avanzado de 2 niveles de presión consiste en 2 ciclos básicos (por tanto es un ciclo de doble etapa) con los flujos de fluido de trabajo M_1 y M_2 respectivamente. Varios arreglos diferentes de bombas de calor y transformadores de calor por sorción son posibles para operar a dos niveles de presión y cuatro de temperatura:

- Bomba de calor o transformador térmico por arreglo T_M , (esto es, transferencia de calor en T_M y un efecto en T_H).
- Bomba de calor o transformador térmico por arreglo T_H , (esto es, transferencia de calor en T_H y un efecto en T_M).
- Bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto, (sin efectos adicionales).

Además es de notar que los sistemas por arreglo T_M y T_H se pueden diseñar en tres arreglos independientes:

- Como dos ciclos iguales independientes, solo unidos por sus transferencias de calor.
- Como dos ciclos iguales anidados, compartiendo dos equipos.
- Como dos ciclos diferentes (uno de bomba de calor y otro de transformación térmica) anidados, unidos por sus transferencias de calor.

Por último, el arreglo mixto existe como dos ciclos diferentes (uno de bomba de calor y otro de transformación térmica) independientes, solo unidos por sus condiciones de operación, [17].

4.2.2 Configuración Tipo I: La bomba de calor por arreglo T_H y el transformador térmico por arreglo T_M .

4.2.2.1 Introducción.

La bomba de calor y el transformador térmico por configuración Tipo I se encuentran representados en la Figura 46. Algunas de sus características principales son:

- El sistema se encuentra integrado por dos ciclos básicos por tanto es de doble etapa.
- La dirección del flujo en las unidades de intercambio intermedias del arreglo es una expansión del nivel de presión alta (P_H) al bajo (P_L).
- Lo anterior va a dar lugar, y considerando que tienen sentidos de flujo contrarios, a que las bombas de calor por configuración Tipo I tengan una recuperación interna de calor (efecto) en T_M (Figura 47) y los transformadores térmicos en T_H (Figura 48). El arreglo mixto no tiene recuperaciones internas de calor (Figura 49).

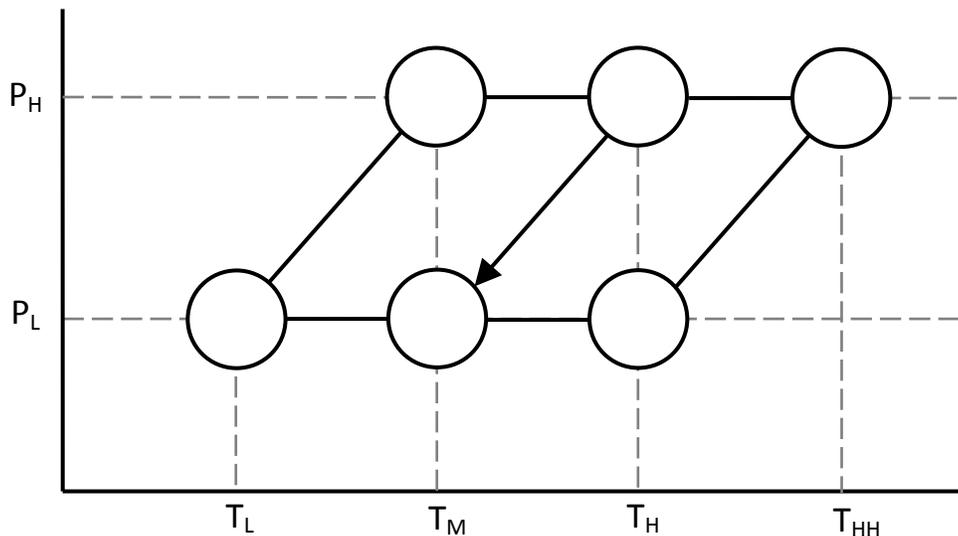


Figura 46. Representación en un diagrama P-T de operación de los ciclos que conforman una configuración Tipo I operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

Se pueden apreciar en la Figura 47 el diseño general de una bomba de calor por configuración Tipo I y en la Figura 48 el diseño general de un transformador térmico por configuración Tipo I. Es de notar como al aplicar la configuración Tipo I (expansión de P_H a P_L en las unidades de intercambio centrales del arreglo), la bomba de calor se ajusta a tener un efecto (transferencia interna de calor) en T_M y el transformador térmico en T_H . De igual forma la bomba de calor disipa calor al medio en T_H y el transformador térmico absorbe calor del medio en T_M .

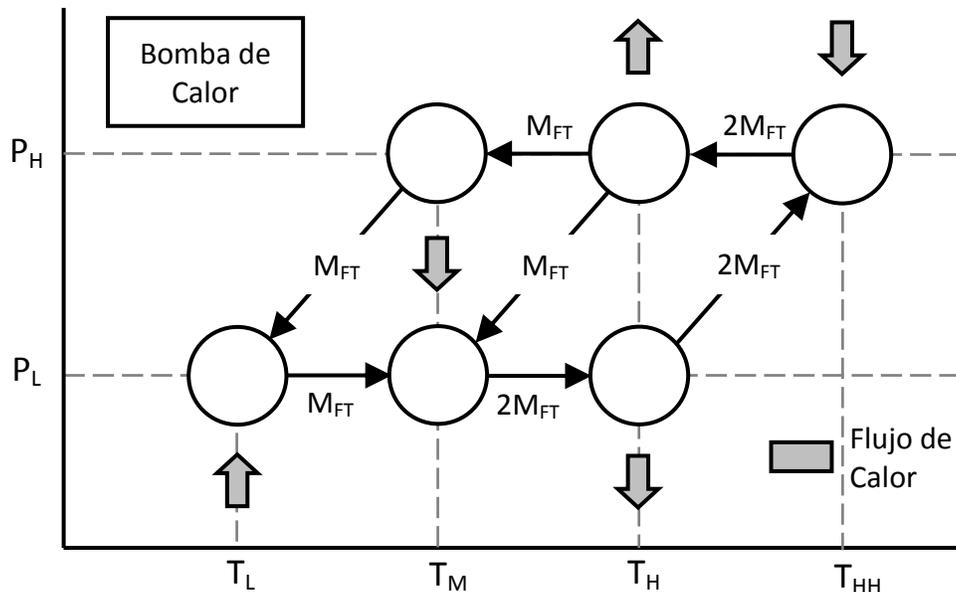


Figura 47. Representación en un diagrama P-T de operación de una bomba de calor configuración Tipo I operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

De acuerdo a la Figura 47 podemos observar que para el caso de una bomba de calor configuración Tipo I por arreglo T_H :

- El calor requerido por el proceso se suministra a T_{HH} .
- El efecto frigorífico se presenta a T_L .
- Existe una transferencia de calor interna a T_M por tanto el ciclo es de doble efecto.
- El calor bombeado por el sistema se entrega al nivel T_H de operación, de ahí el nombre del arreglo.
- Para satisfacer el requerimiento de que el calor transferido internamente a T_M sea semejante, se realiza un balance de materia; siendo el flujo másico en el segundo ciclo el doble que en el primero.

De acuerdo a la Figura 48 podemos observar que para el transformador térmico configuración Tipo I por arreglo T_M :

- El calor reintegrado al proceso se entrega a T_{HH} .
- El sumidero de calor se encuentra a T_L .
- Existe una transferencia de calor interna a T_H por tanto el ciclo es de doble efecto.
- El calor de desecho se suministra al nivel T_M de operación, de ahí el nombre del arreglo.
- Para satisfacer el requerimiento de que el calor transferido internamente a T_H sea semejante, se realiza un balance de materia; siendo el flujo másico del primer ciclo el doble que en el segundo.

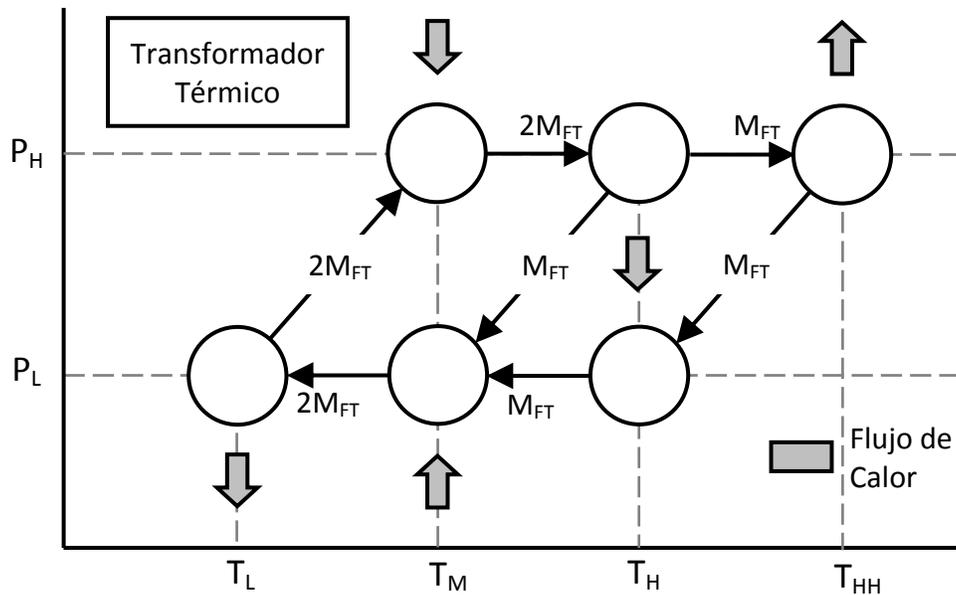


Figura 48. Representación en un diagrama P-T de operación de un transformador térmico configuración Tipo I operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

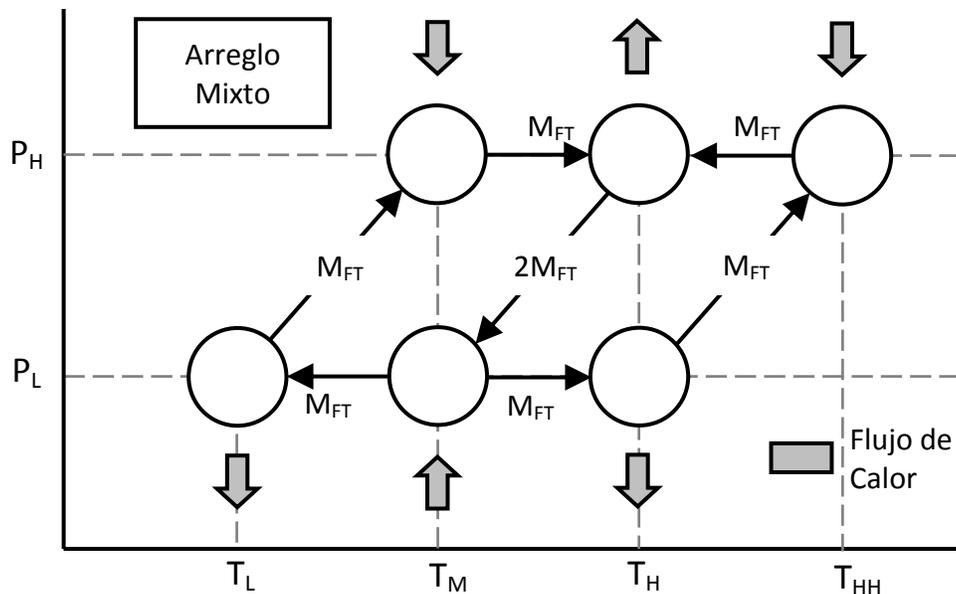


Figura 49. Representación en un diagrama P-T de operación de una bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto configuración Tipo I operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

De acuerdo a la Figura 49 podemos observar que para la bomba de calor y el transformador térmico por arreglo mixto configuración Tipo I:

- El sistema requiere un suministro de calor de alto potencial a T_{HH} .
- El calor reintegrado al proceso se entrega a T_H .
- El calor de desecho se suministra al nivel T_M de operación.
- El sumidero de calor se encuentra a T_L .

- Dado que el sistema está formado por dos ciclos completamente independientes no existen transferencias de calor internas por tanto el ciclo es de efecto sencillo.
- Debido a que no existen intercambios internos de calor entre las unidades del ciclo, no existen restricciones para los balances de materia del fluido de trabajo de cada ciclo y por tanto no existe una relación predeterminada para ellos.
- Como tal éste arreglo, estrictamente hablando, no consiste en un ciclo multietapa de bomba de calor o transformador térmico, sino en un ciclo mixto de una bomba de calor y un transformador térmico operando, únicamente, a niveles semejantes de presión y temperatura.

Las figuras anteriores (Figura 47 y Figura 48) también incluyen balances de masa aproximados de los flujos de fluido de trabajo o de solución entre los elementos que componen el ciclo avanzado; al igual que los cálculos concernientes a la relación entre COP, ΔT y $R\Delta T$ de los ciclos, estos balances sirven únicamente con fines de comparación y para poder darnos una idea aproximada de la relación de flujo entre los elementos de los diversos ciclos individuales, [3 y 17].

4.2.2.2 La bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor.

El ciclo avanzado de bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor se encuentra representado en la Figura 50. Algunas de sus características son:

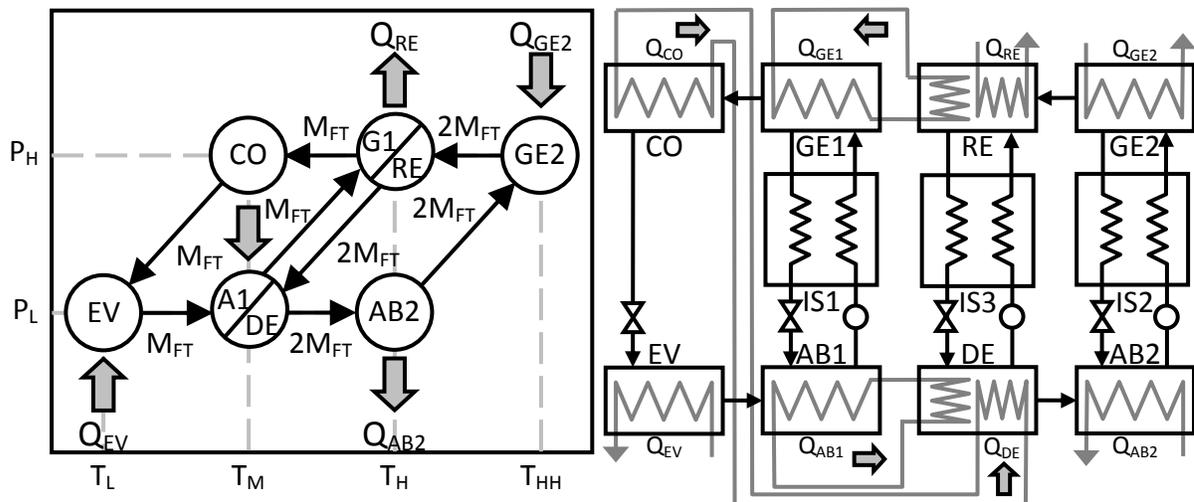


Figura 50. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan como bombas de calor independientes, unidos por fenómenos de transferencia de calor entre las unidades A1 y DE, así como G1 y RE. Los términos DE y RE representan a un desorbedor (DE) y un resorbedor (RE); unidades de sorción adicionales para el

segundo ciclo, ya que para dos niveles de presión dadas (P_L y P_H) el fluido de trabajo puro sólo puede tener dos temperaturas de saturación correspondientes a T_{CO} y T_{EV} del primer ciclo.

- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades A1/DE y G1/RE se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El desorbedor del segundo ciclo (DE) recibe una parte de su calor de desorción del condensador del primer ciclo (CO), el cual opera a la temperatura de condensación T_M , además recibe el resto de su calor de desorción del calor que libera el absorbedor del primer ciclo (AB1). El resorbedor del segundo ciclo (RE) transfiere parte de su calor al generador del primer ciclo (GE1) y el resto lo disipa al medio, junto con el calor del absorbedor del segundo ciclo (AB2) al nivel de temperatura T_H .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, tres intercambiadores de recuperación interna de calor, tres bombas y cuatro válvulas.
- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{RE} + Q_{AB2}}{Q_{GE2}} \propto \frac{M_{FT} + 2M_{FT}}{2M_{FT}} = \frac{3}{2}$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV}}{Q_{GE2}} \propto \frac{M_{FT}}{2M_{FT}} = \frac{1}{2}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_H}{T_H - T_L} = \frac{\Delta T}{2\Delta T} = \frac{1}{2}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo. Si los ciclos operan con fluidos de trabajo diferentes y estos se seleccionan cuidadosamente, en el segundo ciclo de bomba de calor se puede substituir el resorbedor (RE) por un segundo condensador (CO2) y el desorbedor (DE) por un segundo evaporador (EV2); dicho arreglo ahorraría un equipo de recuperación interna de calor (IS3), así como una bomba. Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo no es posible tener una segunda unidad de condensación (CO2) y de evaporación (EV2) ya que a una presión dada una substancia pura solo puede tener una y solo una temperatura de saturación, [3 y 17].

4.2.2.3 El transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor.

El ciclo avanzado de transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor se encuentra representado en la Figura 51. Algunas de sus características son:

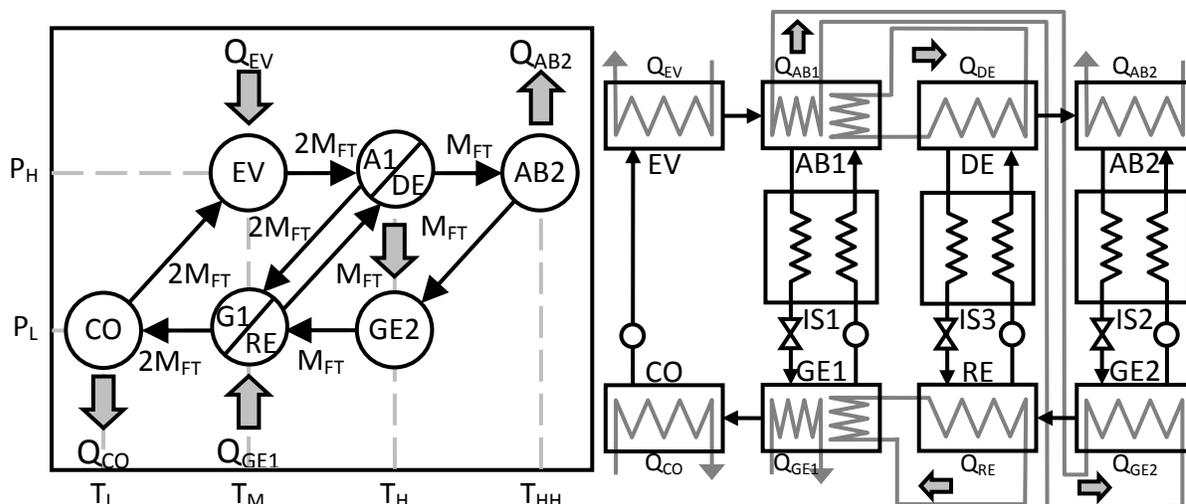


Figura 51. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan como transformadores de calor independientes, unidos por fenómenos de transferencia de calor entre las unidades A1 y DE, así como G1 y RE. Los términos DE y RE representan a un desorbedor (DE) y un resorbedor (RE); unidades de sorción adicionales para el segundo ciclo, ya que para dos niveles de presión dadas (P_L y P_H) el fluido de trabajo puro sólo puede tener dos temperaturas de saturación correspondientes a T_{CO} y T_{EV} del primer ciclo.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades A1/DE y G1/RE se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El absorbedor del primer ciclo (AB1) entrega una parte de su calor de absorción al generador del segundo ciclo (GE2), el cual opera a la temperatura de generación T_H , además disipa el resto de su calor de absorción al desorbedor del segundo ciclo (DE). El generador del primer ciclo (GE1) recibe parte de su calor del calor disipado por el resorbedor del segundo ciclo (RE) y el resto lo recibe del medio, junto con el calor requerido por el evaporador del primer ciclo (EV) al nivel de temperatura T_M .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, tres intercambiadores de recuperación interna de calor, cuatro bombas y tres válvulas.
- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB2}}{Q_{EV} + Q_{GE1}} \propto \frac{M_{FT}}{2M_{FT} + M_{FT}} = \frac{1}{3}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_M}{T_M - T_L} = \frac{2\Delta T}{\Delta T} = \frac{2}{1}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo. Si los ciclos operan

con fluidos de trabajo diferentes y estos se seleccionan cuidadosamente, en el segundo ciclo de transformador térmico se puede substituir el resorbedor (RE) por un segundo condensador (CO2) y el desorbedor (DE) por un segundo evaporador (EV2); dicho arreglo ahorraría un equipo de recuperación interna de calor (IS3), así como una válvula. Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo no es posible tener una segunda unidad de condensación (CO2) y de evaporación (EV2) ya que a una presión dada una substancia pura solo puede tener una y solo una temperatura de saturación, [3 y 17].

4.2.2.4 La bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos.

El ciclo avanzado de bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos se encuentra representado en la Figura 52. Algunas de sus características son:

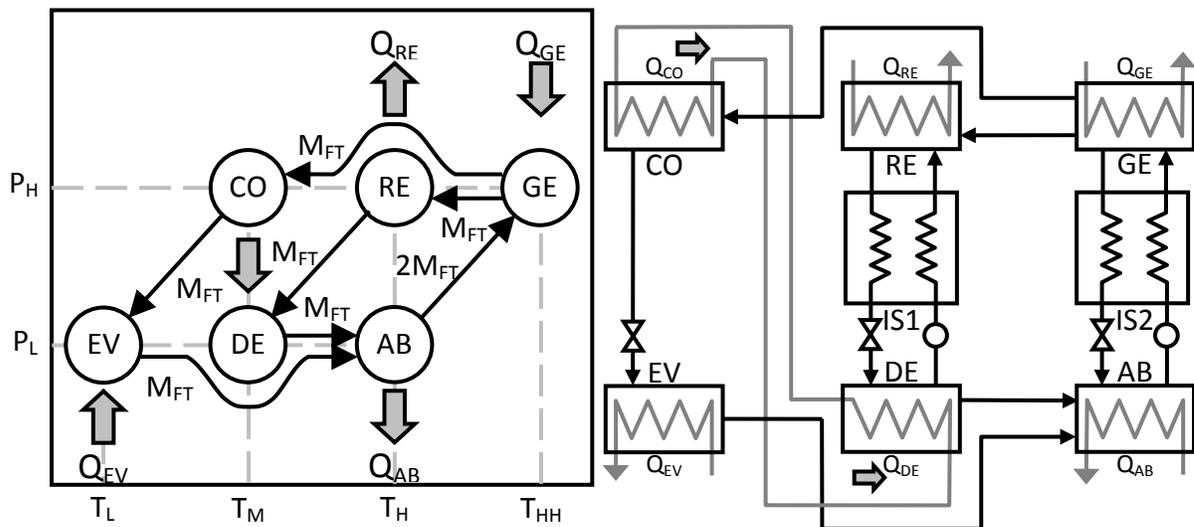


Figura 52. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan como bombas de calor y se traslapan parcialmente. El primer ciclo cubre todo el dominio de temperaturas, de T_L a T_{HH} operando a cuatro niveles de temperatura diferente y el segundo ciclo se encuentra anidado dentro del primero y solo cubre el dominio de T_M a T_{HH} , operando únicamente a tres niveles de temperatura diferente.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Ambos ciclos comparten un solo absorbedor (AB) operando a T_H y un solo generador (GE) operando a T_{HH} .
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El desorbedor del segundo ciclo (DE) recibe todo su calor de desorción del condensador del primer ciclo (CO), el cual opera a la temperatura de condensación T_M .

- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por seis unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, dos bombas y tres válvulas.

- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{RE} + Q_{AB}}{Q_{GE}} \propto \frac{M_{FT} + 2M_{FT}}{2M_{FT}} = \frac{3}{2}$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV}}{Q_{GE}} \propto \frac{M_{FT}}{2M_{FT}} = \frac{1}{2}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_H}{T_H - T_L} = \frac{\Delta T}{2\Delta T} = \frac{1}{2}$$

- **Comentarios:** La bomba de calor por arreglo T_H operando como dos ciclos anidados que comparten equipos es el más sencillo en cuanto a número de equipos totales involucrados, condiciones de operación y operaciones de recuperación interna de calor. Ambos ciclos comparten la misma mezcla de fluido de trabajo y absorbente y no es posible tener una segunda unidad de condensación (CO2) en lugar del resoberdor (RE) ni de evaporación (EV2) en lugar del desorbedor (DE) ya que a una presión dada una sustancia pura solo puede tener una y solo una temperatura de saturación, [3 y 17].

4.2.2.5 El transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos.

El ciclo avanzado de transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos se encuentra representado en la Figura 53. Algunas de sus características son:

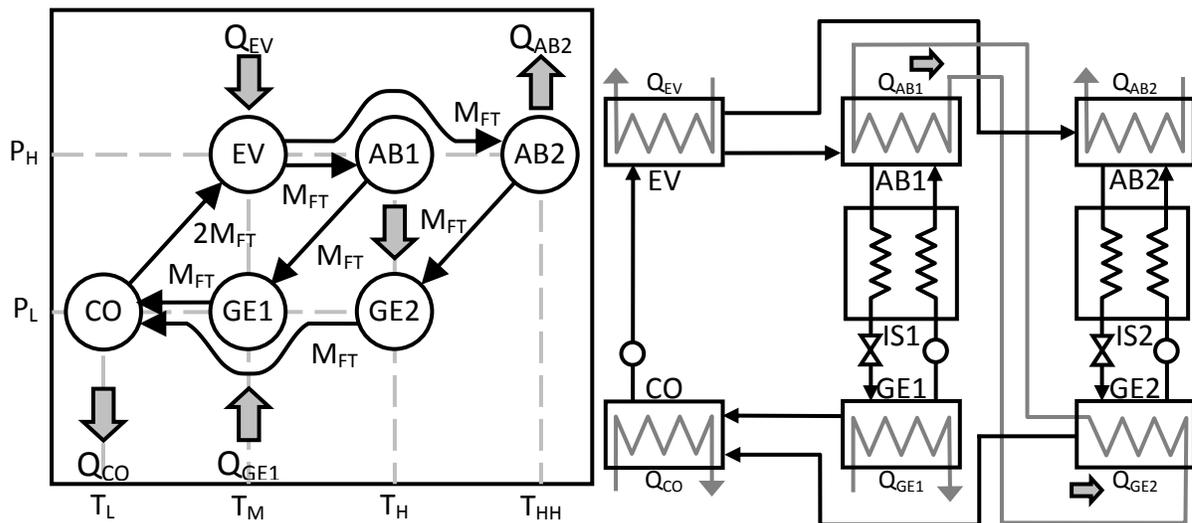


Figura 53. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan como transformadores térmicos y se traslapan parcialmente. El primer ciclo cubre solo el dominio de temperaturas de T_L a T_H operando a únicamente tres niveles de temperatura diferente y se encuentra anidado dentro del segundo ciclo. El segundo ciclo cubre todo el dominio de temperaturas de T_L a T_{HH} , operando a cuatro niveles de temperatura diferente.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Ambos ciclos comparten un solo condensador (CO) operando a T_L y un solo evaporador (EV) operando a T_M .
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El absorbedor del primer ciclo (AB1) entrega todo su calor de absorción al generador del segundo ciclo (GE2), el cual opera a la temperatura de generación T_H .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por seis unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, tres bombas y dos válvulas.
- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB2}}{Q_{EV} + Q_{GE1}} \propto \frac{M_{FT}}{2M_{FT} + M_{FT}} = \frac{1}{3}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_M}{T_M - T_L} = \frac{2\Delta T}{\Delta T} = \frac{2}{1}$$

- **Comentarios:** El transformador térmico por arreglo T_M operando como dos ciclos anidados que comparten equipos es el más sencillo en cuanto a número de equipos totales involucrados, condiciones de operación y operaciones de recuperación interna de calor. Ambos ciclos comparten la misma mezcla de fluido de trabajo y absorbente, [3 y 17].

4.2.2.6 La bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor.

El ciclo avanzado de bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor se encuentra representado en la Figura 54. Algunas de sus características son:

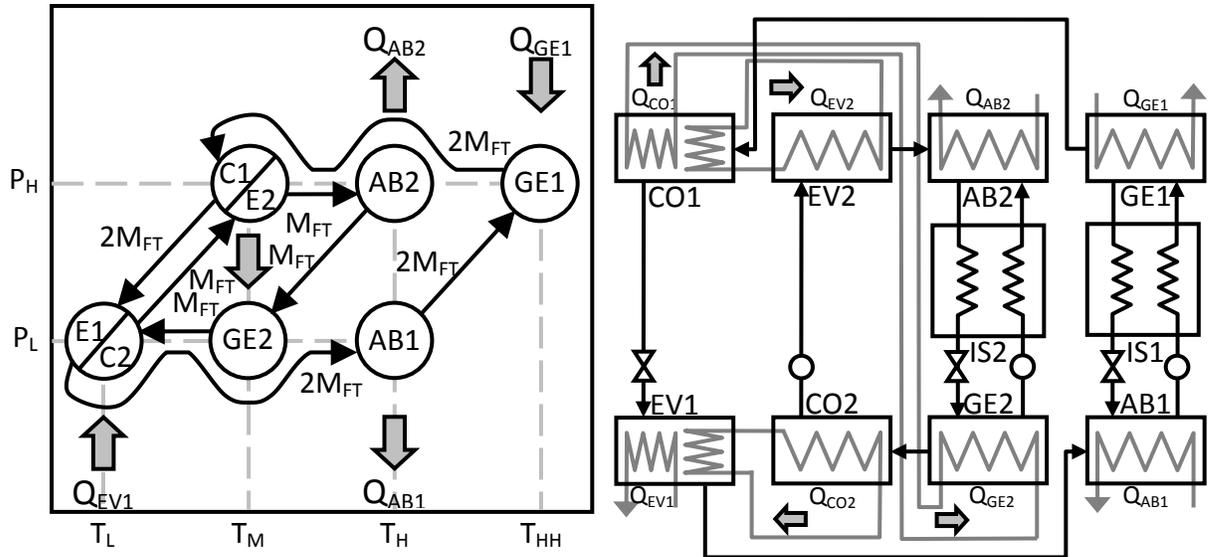


Figura 54. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan independientemente el uno del otro, uno como bomba de calor y el otro como transformador térmico, unidos por fenómenos de transferencia de calor entre las unidades C1 y E2, así como E1 y C2.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades C1/E2 y E1/C2 se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El condensador del primer ciclo (CO1) entrega una parte de su calor de condensación al generador del segundo ciclo (GE2), el cual opera a la temperatura de generación T_M , además disipa el resto de su calor de condensación al evaporador del segundo ciclo (EV2). El evaporador del primer ciclo (EV1) recibe parte de su calor del calor disipado por el condensador del segundo ciclo (CO2) y el resto lo recibe del medio al nivel de temperatura T_L .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, tres bombas y tres válvulas.
- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{AB2} + Q_{AB1}}{Q_{GE1}} \propto \frac{M_{FT} + 2M_{FT}}{2M_{FT}} = \frac{3}{2}$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV1}}{Q_{GE1}} \propto \frac{M_{FT}}{2M_{FT}} = \frac{1}{2}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_H}{T_H - T_L} = \frac{\Delta T}{2\Delta T} = \frac{1}{2}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo. Si los ciclos operan

con fluidos de trabajo diferentes, estos se deben seleccionar cuidadosamente para cuidar las transferencias de calor y los niveles de presión y temperatura en las unidades de condensación y evaporación de ambos ciclos (C1 y E2 así como E1 y C2). En éste arreglo si es posible que ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo ya que la segunda unidad de condensación (CO2) y de evaporación (EV2) operan a las mismas condiciones de presión y temperatura de saturación que las del primer ciclo (C1, E1). El ciclo de transformador térmico opera con un flujo másico de fluido de trabajo correspondiente a la mitad del flujo másico del ciclo de bomba de calor, [3 y 17].

4.2.2.7 El transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor.

El ciclo avanzado de transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor se encuentra representado en la Figura 55. Algunas de sus características son:

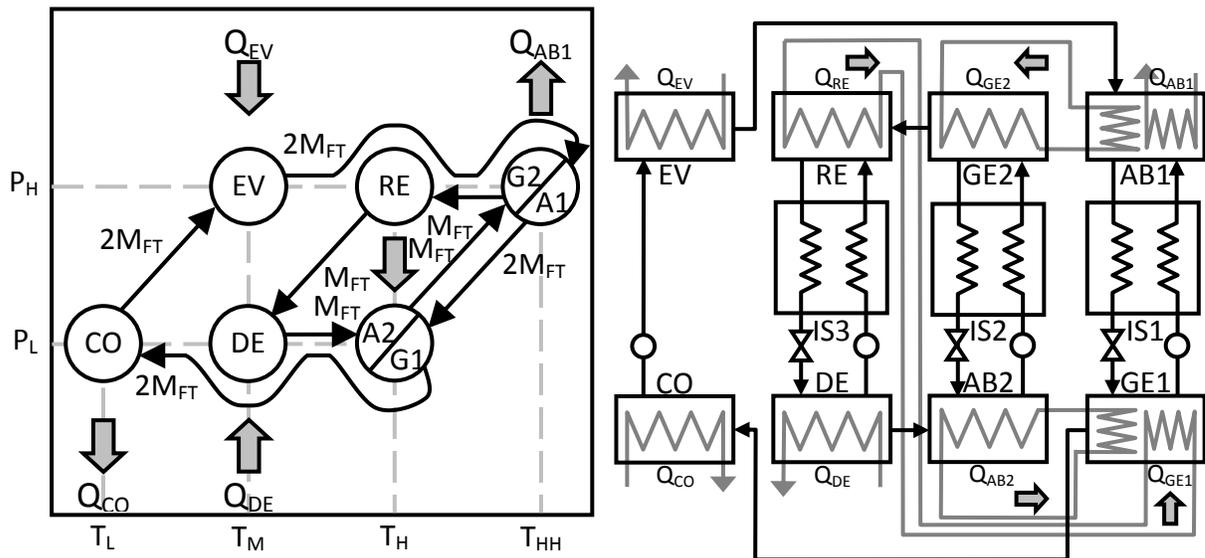


Figura 55. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan independientemente el uno del otro, uno como bomba de calor y el otro como transformador térmico, unidos por fenómenos de transferencia de calor entre las unidades A1 y G2, así como G1 y A2.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades A1/G2 y G1/A2 se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El generador del primer ciclo (GE1) recibe una parte de su calor de generación del resorbedor del segundo ciclo (RE), el cual opera a la temperatura de resorción T_H , además recibe el resto de su calor de generación del calor que libera el absorbedor del segundo ciclo (AB2). El

absorbedor del primer ciclo (AB1) transfiere parte de su calor de absorción al generador del segundo ciclo (GE2) y el resto lo disipa al medio al nivel de temperatura T_{HH} .

- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, tres intercambiadores de recuperación interna de calor, cuatro bombas y tres válvulas.
- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB1}}{Q_{EV} + Q_{DE}} \propto \frac{M_{FT}}{2M_{FT} + M_{FT}} = \frac{1}{3}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_M}{T_M - T_L} = \frac{2\Delta T}{\Delta T} = \frac{2}{1}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo. Si los ciclos operan con fluidos de trabajo diferentes y estos se seleccionan cuidadosamente, en el segundo ciclo de bomba de calor se puede substituir el resorbedor (RE) por un segundo condensador (CO2) y el desorbedor (DE) por un segundo evaporador (EV2); dicho arreglo ahorraría un equipo de recuperación interna de calor (IS3), así como una bomba. Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo no es posible tener una segunda unidad de condensación (CO2) y de evaporación (EV2) ya que a una presión dada una sustancia pura solo puede tener una y solo una temperatura de saturación. El ciclo de transformador térmico opera con un flujo másico de fluido de trabajo correspondiente al doble del flujo másico del ciclo de bomba de calor, [3 y 17].

4.2.2.8 La bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales.

El ciclo avanzado de bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales se encuentra representado en la Figura 56. Algunas de sus características son:

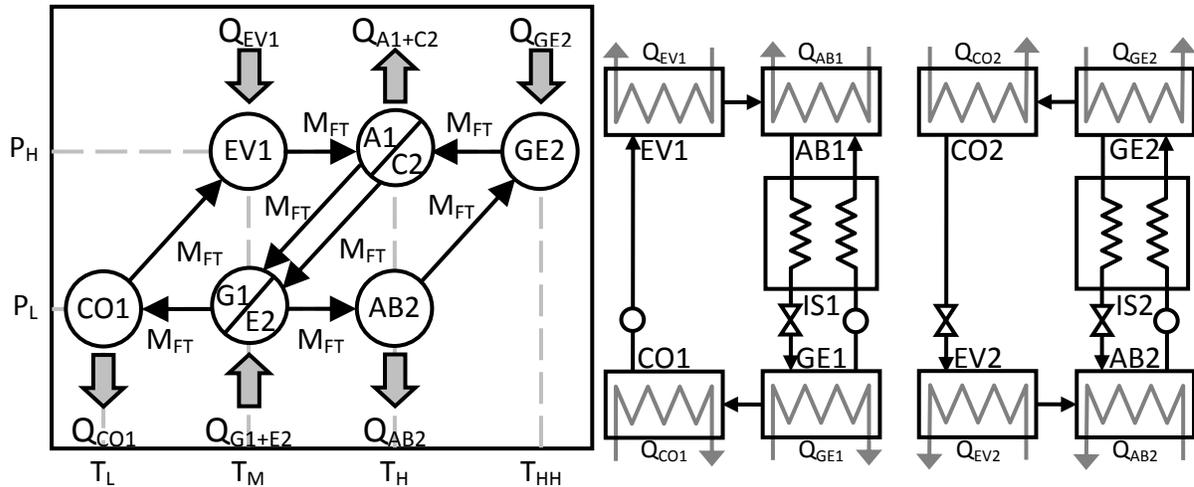


Figura 56. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor y un transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan independientemente el uno del otro, uno como bomba de calor y el otro como transformador térmico, sin transferencias de calor internas y sin interacción alguna.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades A1/C2 y G1/E2 se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** Cada ciclo transfiere calor con el medio de forma independiente. El arreglo tiene dos entradas de calor, una de alto potencial para la bomba de calor en el generador del segundo ciclo (GE2), el cual opera a la temperatura de generación T_{HH} y otra de calor de bajo potencial en el evaporador del primer ciclo (EV1) así como en el generador del primer ciclo (GE1) y el evaporador del segundo ciclo (EV2), los cuales operan a la misma temperatura de generación y evaporación T_M . El arreglo cuenta con dos salidas de calor, una de muy bajo potencial para el transformador térmico en el condensador del primer ciclo (CO1), el cual opera a la temperatura de condensación T_L y otra de calor de alto potencial en el absorbedor del segundo ciclo (AB2), el condensador del segundo ciclo (CO2) y el absorbedor del primer ciclo (AB1) los cuales operan a la misma temperatura de absorción y condensación T_H .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, tres bombas y tres válvulas.
- **Medidas de efectividad:** Considerando que el arreglo no es estrictamente hablando una sola bomba de calor o transformador térmico por arreglo avanzado, no existe una relación dada entre los flujos máxicos de cada ciclo; de forma semejante, no existe una medida única de su desempeño o eficiencia y cada uno de los ciclos tiene su propio valor de COP, COP_{CAL} y COP_{ENF} para la bomba de calor y COP_{TT} para el transformador térmico.

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{AB2} + Q_{CO2}}{Q_{GE2}} \propto \frac{M_{FT} + M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{2}{1}$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV2}}{Q_{GE2}} \propto \frac{M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{1}{1}$$

$$R\Delta T_{BC} = \frac{T_{HH} - T_H}{T_H - T_M} = \frac{\Delta T}{\Delta T} = \frac{1}{1}$$

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB1}}{Q_{EV1} + Q_{GE1}} \propto \frac{M_{FT}}{M_{FT} + M_{FT}} = \frac{1}{2}$$

$$R\Delta T_{TT} = \frac{T_H - T_M}{T_M - T_L} = \frac{\Delta T}{\Delta T} = \frac{1}{1}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, deben operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo y si estos se seleccionan cuidadosamente, se puede lograr que el absorbedor del transformador térmico del primer ciclo (AB1) y el condensador de la bomba de calor del segundo ciclo (CO2) operen al mismo nivel de presión alta (P_H) y al mismo nivel de temperatura alta (T_H). De manera semejante el generador del transformador térmico del primer ciclo (GE1) y el evaporador de la bomba de calor del segundo ciclo (EV2) pueden operar al mismo nivel de presión baja (P_L) y al mismo nivel de temperatura media (T_M). Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo no es posible tener una segunda unidad de condensación (CO2) y de evaporación (EV2) ya que a una presión dada una sustancia pura solo puede tener una y solo una temperatura de saturación, [3 y 17].

4.2.3 Configuración Tipo II: La bomba de calor por arreglo T_M y el transformador térmico por arreglo T_H .

4.2.3.1 Introducción.

La bomba de calor y el transformador térmico por configuración Tipo II se encuentran representados en la Figura 57. Algunas de sus características principales son:

- El sistema se encuentra integrado por dos ciclos básicos por tanto es de doble etapa.
- La dirección del flujo en las unidades de intercambio intermedias del arreglo es una compresión del nivel de presión baja (P_L) al alto (P_H).
- Lo anterior va a dar lugar, y considerando que tienen sentidos de flujo contrarios, a que las bombas de calor por configuración Tipo II tengan una recuperación interna de calor (efecto) en T_H (Figura 58) y los transformadores térmicos en T_M (Figura 59). El arreglo mixto no tiene recuperaciones internas de calor (Figura 60).

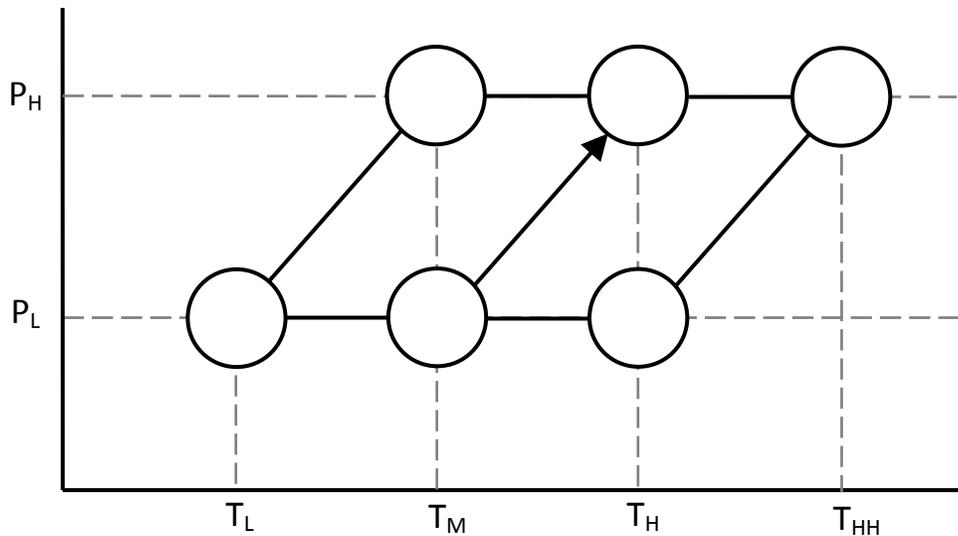


Figura 57. Representación en un diagrama P-T de operación de los ciclos que conforman una configuración Tipo II operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

Se pueden apreciar en la Figura 58 el diseño general de una bomba de calor por configuración Tipo II y en la Figura 59 el diseño general de un transformador térmico por configuración Tipo II. Es de notar como al aplicar la configuración Tipo II (compresión de P_L a P_H en las unidades de intercambio centrales del arreglo), la bomba de calor se ajusta a tener un efecto (transferencia interna de calor) en T_H y el transformador térmico en T_M . De igual forma la bomba de calor disipa calor al medio en T_M y el transformador térmico absorbe calor del medio en T_H .

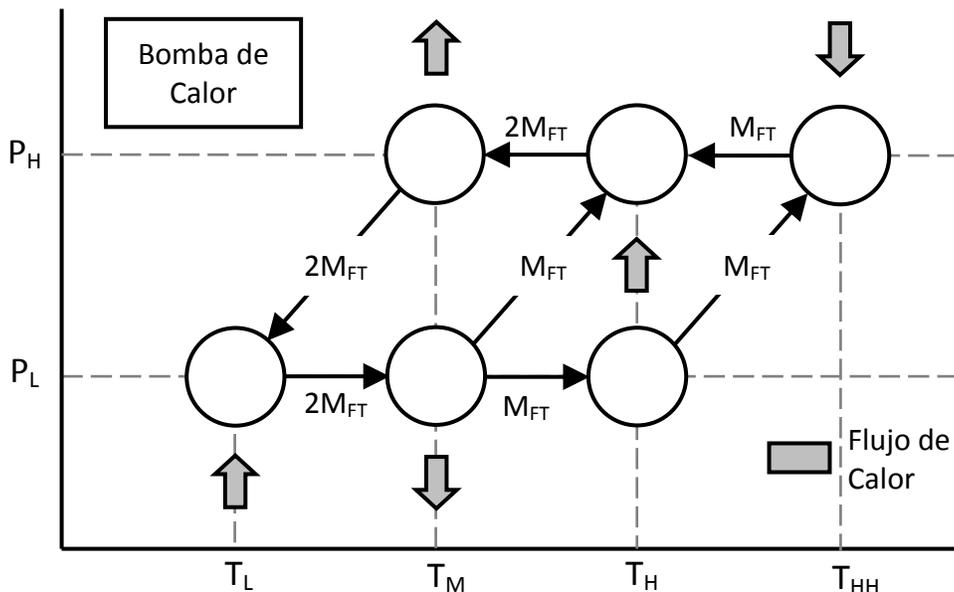


Figura 58. Representación en un diagrama P-T de operación de una bomba de calor configuración Tipo II operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

De acuerdo a la Figura 58 podemos observar que para el caso de una bomba de calor configuración Tipo II por arreglo T_M :

- El calor requerido por el proceso se suministra a T_{HH} .
- El efecto frigorífico se presenta a T_L .
- Existe una transferencia de calor interna a T_H por tanto el ciclo es de doble efecto.
- El calor bombeado por el sistema se entrega al nivel T_M de operación, de ahí el nombre del arreglo.
- Para satisfacer el requerimiento de que el calor transferido internamente a T_H sea semejante, se realiza un balance de materia; siendo el flujo másico en el primer ciclo el doble que en el segundo.

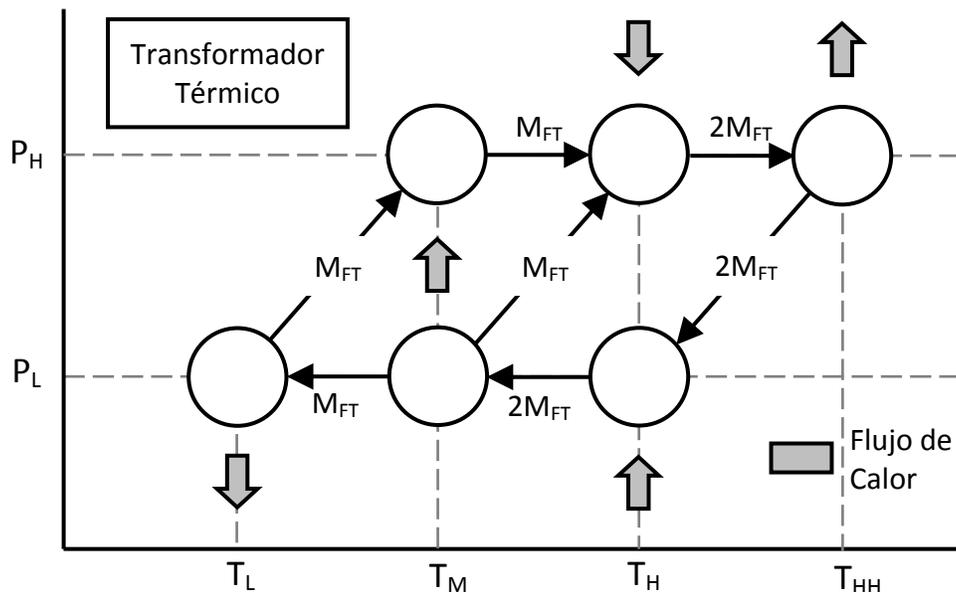


Figura 59. Representación en un diagrama P-T de operación de un transformador térmico configuración Tipo II operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

De acuerdo a la Figura 59 podemos observar que para el transformador térmico configuración Tipo II por arreglo T_H :

- El calor reintegrado al proceso se entrega a T_{HH} .
- El sumidero de calor se encuentra a T_L .
- Existe una transferencia de calor interna a T_M por tanto el ciclo es de doble efecto.
- El calor de desecho se suministra al nivel T_H de operación, de ahí el nombre del arreglo.
- Para satisfacer el requerimiento de que el calor transferido internamente a T_M sea semejante, se realiza un balance de materia; siendo el flujo másico del segundo ciclo el doble que en el primero.

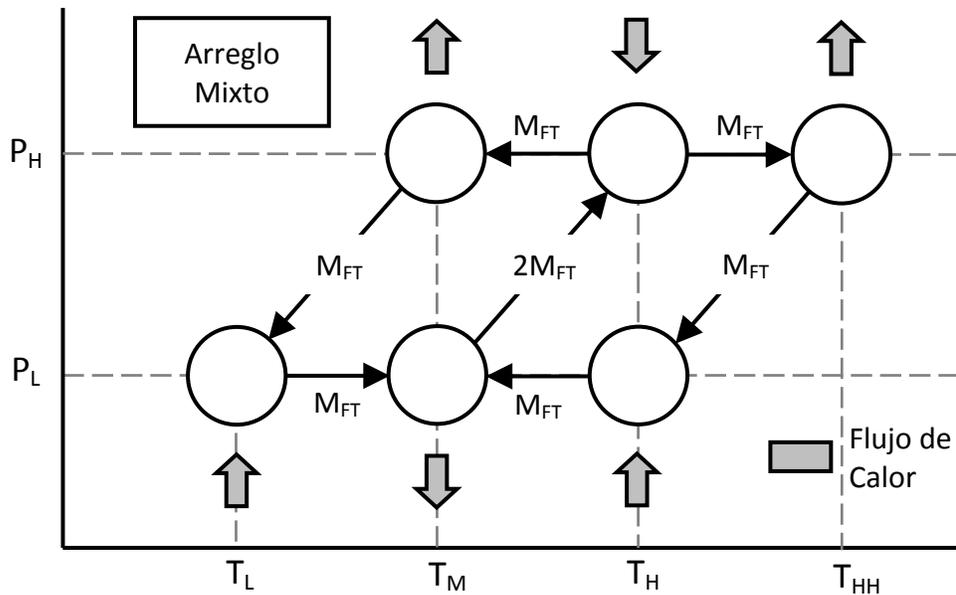


Figura 60. Representación en un diagrama P-T de operación de una bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto configuración Tipo II operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

De acuerdo a la Figura 60 podemos observar que para la bomba de calor y el transformador térmico por arreglo mixto configuración Tipo II:

- El calor reintegrado al proceso se entrega al nivel de alta temperatura T_{HH} .
- El calor de desecho se suministra al nivel T_H de operación.
- El sumidero de calor se encuentra a T_M .
- El sistema produce un efecto frigorífico útil a T_L .
- Dado que el sistema está formado por dos ciclos completamente independientes no existen transferencias de calor internas por tanto el ciclo es de efecto sencillo.
- Debido a que no existen intercambios internos de calor entre las unidades del ciclo, no existen restricciones para los balances de materia del fluido de trabajo de cada ciclo y por tanto no existe una relación predeterminada para ellos.
- Como tal éste arreglo, estrictamente hablando, no consiste en un ciclo multietapa de bomba de calor o transformador térmico, sino en un ciclo mixto de una bomba de calor y un transformador térmico operando, únicamente, a niveles semejantes de presión y temperatura.

Las figuras anteriores (Figura 58 y Figura 59) también incluyen balances de masa aproximados de los flujos de fluido de trabajo o de solución entre los elementos que componen el ciclo avanzado; al igual que los cálculos concernientes a la relación entre COP, ΔT y $R\Delta T$ de los ciclos, estos balances sirven únicamente con fines de comparación y para poder darnos una idea aproximada de la relación de flujo entre los elementos de los diversos ciclos individuales, [3 y 17].

4.2.3.2 La bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor.

El ciclo avanzado de bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor se encuentra representado en la Figura 61. Algunas de sus características son:

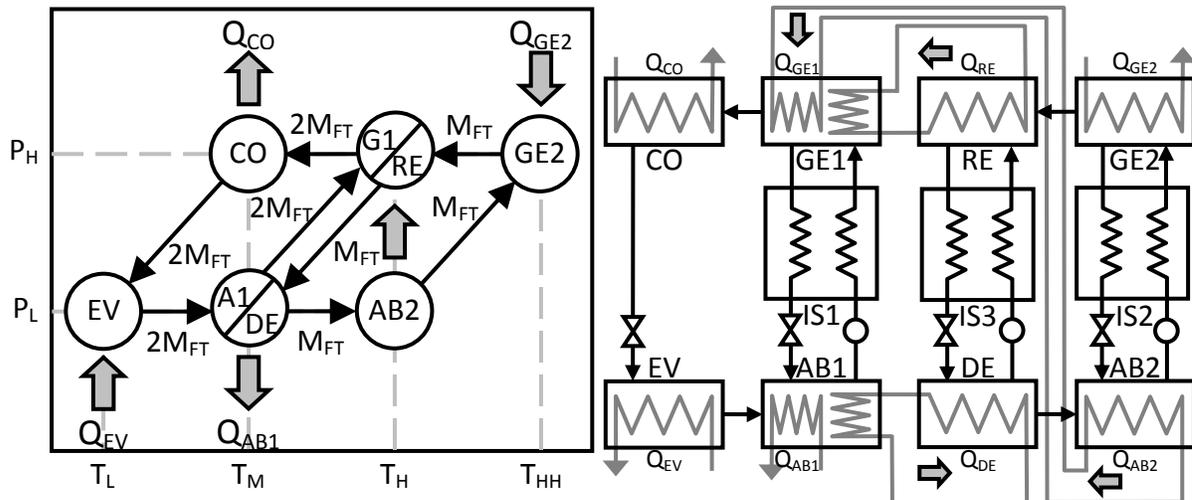


Figura 61. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan como bombas de calor independientes, unidos por fenómenos de transferencia de calor entre las unidades A1 y DE, así como G1 y RE. Los términos DE y RE representan a un desorbedor (DE) y un resorbedor (RE); unidades de sorción adicionales para el segundo ciclo, ya que para dos niveles de presión dadas (P_L y P_H) el fluido de trabajo puro sólo puede tener dos temperaturas de saturación correspondientes a T_{CO} y T_{EV} del primer ciclo.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades A1/DE y G1/RE se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El generador del primer ciclo (GE1) recibe una parte de su calor de generación del absorbedor del segundo ciclo (AB2), el cual opera a la temperatura de absorción T_H , además recibe el resto de su calor de generación del calor que libera el resorbedor del segundo ciclo (RE). El absorbedor del primer ciclo (AB1) transfiere parte de su calor al desorbedor del segundo ciclo (DE) y el resto lo disipa al medio, junto con el calor del condensador del primer ciclo (CO) al nivel de temperatura T_M .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, tres intercambiadores de recuperación interna de calor, tres bombas y cuatro válvulas.

— **Medidas de efectividad:**

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{CO} + Q_{AB1}}{Q_{GE2}} \propto \frac{2M_{FT} + M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{3}{1}$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV}}{Q_{GE2}} \propto \frac{2M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{2}{1}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_M}{T_M - T_L} = \frac{2\Delta T}{\Delta T} = \frac{2}{1}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo. Si los ciclos operan con fluidos de trabajo diferentes y estos se seleccionan cuidadosamente, en el segundo ciclo de bomba de calor se puede substituir el resorbedor (RE) por un segundo condensador (CO2) y el desorbedor (DE) por un segundo evaporador (EV2); dicho arreglo ahorraría un equipo de recuperación interna de calor (IS3), así como una bomba. Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo no es posible tener una segunda unidad de condensación (CO2) y de evaporación (EV2) ya que a una presión dada una sustancia pura solo puede tener una y solo una temperatura de saturación, [3 y 17].

4.2.3.3 El transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor.

El ciclo avanzado de transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor se encuentra representado en la Figura 62. Algunas de sus características son:

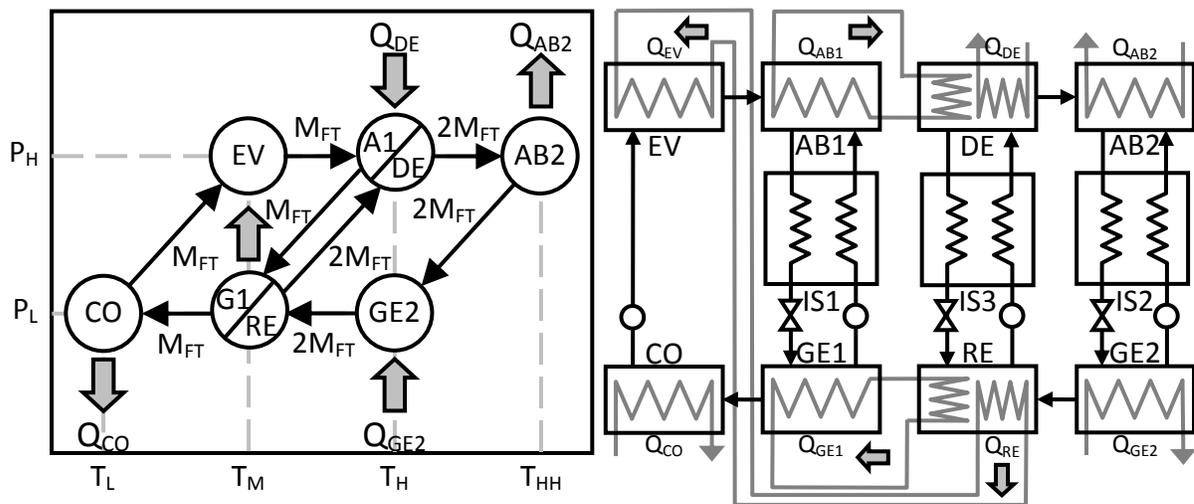


Figura 62. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan como transformadores de calor independientes, unidos por fenómenos de transferencia de calor entre las unidades A1 y DE, así como G1 y RE. Los términos DE y RE representan a un

desorbedor (DE) y un resorbedor (RE); unidades de sorción adicionales para el segundo ciclo, ya que para dos niveles de presión dadas (P_L y P_H) el fluido de trabajo puro sólo puede tener dos temperaturas de saturación correspondientes a T_{CO} y T_{EV} del primer ciclo.

- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades A1/DE y G1/RE se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El resorbedor del segundo ciclo (RE) entrega una parte de su calor de resorción al evaporador del primer ciclo (EV), el cual opera a la temperatura de evaporación T_M , además disipa el resto de su calor de resorción al generador del primer ciclo (GE1). El desorbedor del segundo ciclo (DE) recibe parte de su calor del calor disipado por el absorbedor del primer ciclo (AB1) y el resto lo recibe del medio, junto con el calor requerido por el generador del segundo ciclo (GE2) al nivel de temperatura T_H .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, tres intercambiadores de recuperación interna de calor, cuatro bombas y tres válvulas.
- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB2}}{Q_{DE} + Q_{GE2}} \propto \frac{2M_{FT}}{M_{FT} + 2M_{FT}} = \frac{2}{3}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_H}{T_H - T_L} = \frac{\Delta T}{2\Delta T} = \frac{1}{2}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo. Si los ciclos operan con fluidos de trabajo diferentes y estos se seleccionan cuidadosamente, en el segundo ciclo de transformador térmico se puede substituir el resorbedor (RE) por un segundo condensador (CO2) y el desorbedor (DE) por un segundo evaporador (EV2); dicho arreglo ahorraría un equipo de recuperación interna de calor (IS3), así como una válvula. Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo no es posible tener una segunda unidad de condensación (CO2) y de evaporación (EV2) ya que a una presión dada una sustancia pura solo puede tener una y solo una temperatura de saturación, [3 y 17].

4.2.3.4 La bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos.

El ciclo avanzado de bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos se encuentra representado en la Figura 63. Algunas de sus características son:

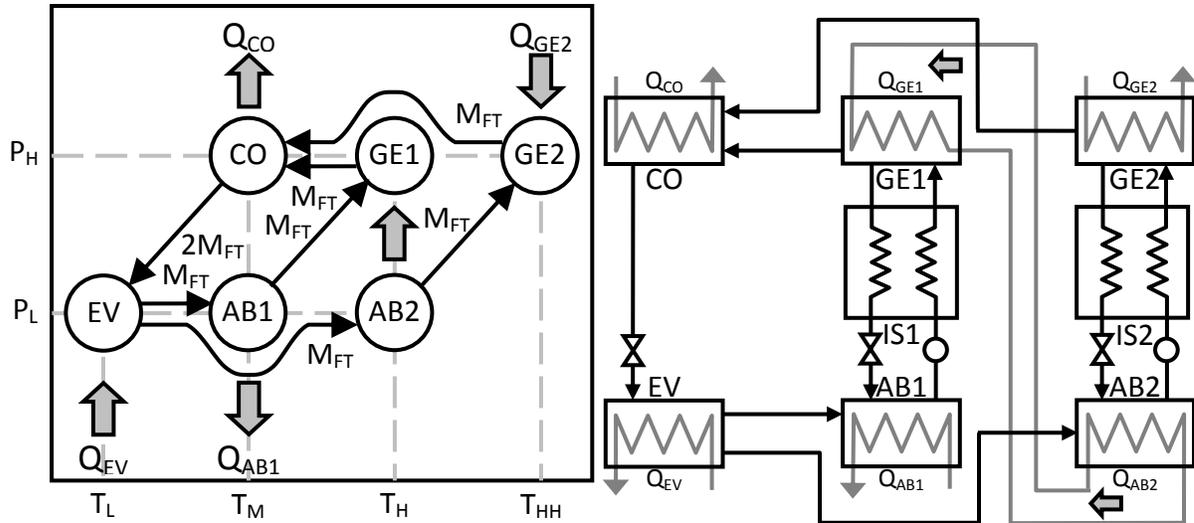


Figura 63. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan como bombas de calor y se traslapan parcialmente. El segundo ciclo cubre todo el dominio de temperaturas, de T_L a T_{HH} operando a cuatro niveles de temperatura diferente y el primer ciclo se encuentra anidado dentro del primero y solo cubre el dominio de T_L a T_H , operando únicamente a tres niveles de temperatura diferente.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Ambos ciclos comparten un solo condensador (CO) operando a T_M y un solo evaporador (EV) operando a T_L .
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El generador del primer ciclo (GE1) recibe todo su calor de generación del absorbedor del segundo ciclo (AB2), el cual opera a la temperatura de absorción T_H .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por seis unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, dos bombas y tres válvulas.
- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{CO} + Q_{AB1}}{Q_{GE2}} \propto \frac{2M_{FT} + M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{3}{1}$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV}}{Q_{GE2}} \propto \frac{2M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{2}{1}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_M}{T_M - T_L} = \frac{2\Delta T}{\Delta T} = \frac{2}{1}$$

- **Comentarios:** La bomba de calor por arreglo T_M operando como dos ciclos anidados que comparten equipos es el más sencillo en cuanto a número de equipos totales involucrados, condiciones de operación y operaciones de recuperación interna de calor. Ambos ciclos comparten la misma mezcla de fluido de trabajo y absorbente, [3 y 17].

4.2.3.5 El transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos.

El ciclo avanzado de transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos se encuentra representado en la Figura 64. Algunas de sus características son:

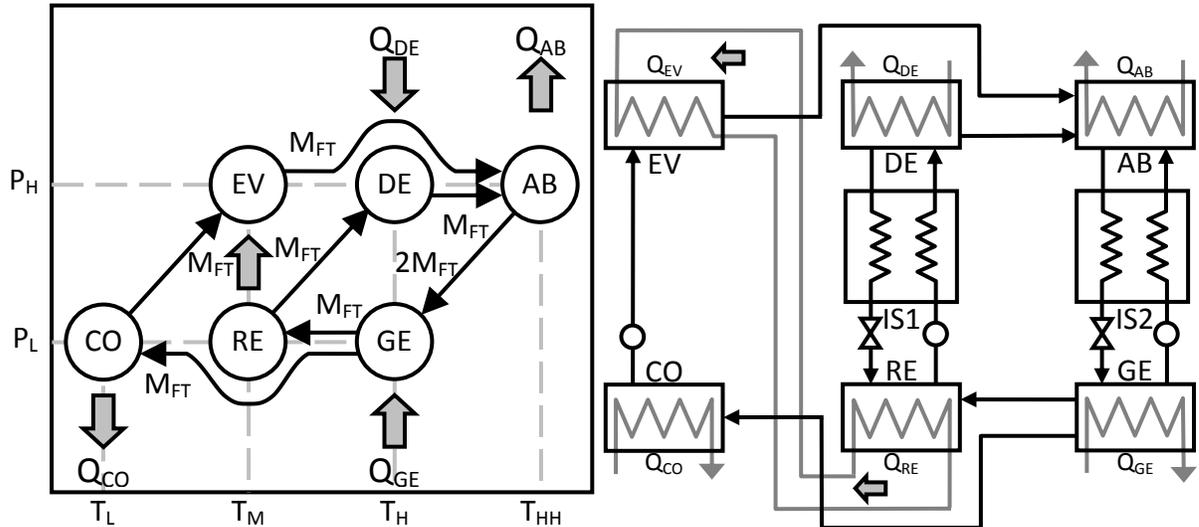


Figura 64. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan como transformadores térmicos y se traslapan parcialmente. El primer ciclo cubre todo el dominio de temperaturas de T_L a T_{HH} operando a cuatro niveles de temperatura diferente. El segundo ciclo se encuentra anidado dentro del primero y solo cubre el dominio de temperaturas de T_M a T_{HH} , operando únicamente a tres niveles de temperatura diferente.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Ambos ciclos comparten un solo absorbedor (AB) operando a T_{HH} y un solo generador (GE) operando a T_H .
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El resorbedor del segundo ciclo (RE) entrega todo su calor de resorción al evaporador del primer ciclo (EV), el cual opera a la temperatura de evaporación T_M .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por seis unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, tres bombas y dos válvulas.
- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB}}{Q_{DE} + Q_{GE}} \propto \frac{2M_{FT}}{M_{FT} + 2M_{FT}} = \frac{2}{3}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_H}{T_H - T_L} = \frac{\Delta T}{2\Delta T} = \frac{1}{2}$$

- **Comentarios:** El transformador térmico por arreglo T_H operando como dos ciclos anidados que comparten equipos es el más sencillo en cuanto a número de equipos totales involucrados, condiciones de operación y operaciones de recuperación interna de calor. Ambos ciclos comparten la misma mezcla de fluido de trabajo y absorbente y no es posible tener una segunda unidad de condensación (CO2) en lugar del resoberdor (RE) ni de evaporación (EV2) en lugar del desorbedor (DE) ya que a una presión dada una sustancia pura solo puede tener una y solo una temperatura de saturación, [3 y 17].

4.2.3.6 La bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor.

El ciclo avanzado de bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor se encuentra representado en la Figura 65. Algunas de sus características son:

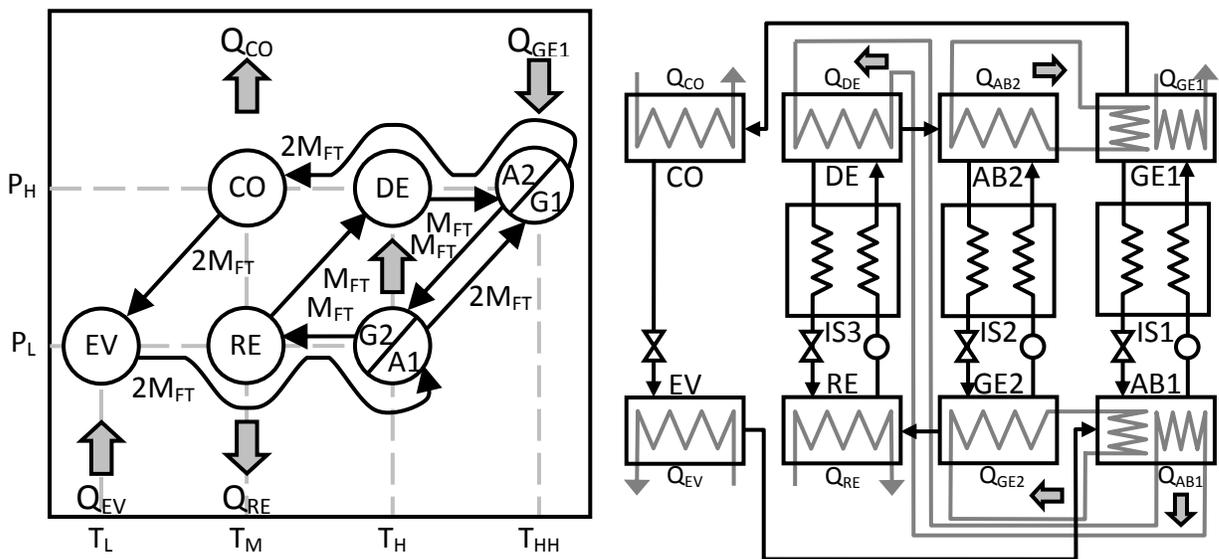


Figura 65. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan independientemente el uno del otro, uno como bomba de calor y el otro como transformador térmico, unidos por fenómenos de transferencia de calor entre las unidades A2 y G1, así como G2 y A1.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades A2/G1 y G2/A1 se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El absorbedor del primer ciclo (AB1) entrega una parte de su calor de absorción al desorbedor del segundo ciclo (DE), el cual opera a la temperatura de desorción T_H , además disipa el resto de su calor de absorción al generador del segundo ciclo (GE2). El generador del primer

ciclo (GE1) recibe parte de su calor del calor disipado por el absorbedor del segundo ciclo (AB2) y el resto lo recibe del medio al nivel de temperatura T_{HH} .

- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, tres intercambiadores de recuperación interna de calor, tres bombas y cuatro válvulas.

- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{CO} + Q_{RE}}{Q_{GE1}} \propto \frac{2M_{FT} + M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{3}{1}$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV}}{Q_{GE1}} \propto \frac{2M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{2}{1}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_M}{T_M - T_L} = \frac{2\Delta T}{\Delta T} = \frac{2}{1}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo. Si los ciclos operan con fluidos de trabajo diferentes y estos se seleccionan cuidadosamente, en el segundo ciclo de transformador térmico se puede substituir el resorbedor (RE) por un segundo condensador (CO2) y el desorbedor (DE) por un segundo evaporador (EV2); dicho arreglo ahorraría un equipo de recuperación interna de calor (IS3), así como una válvula. Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo no es posible tener una segunda unidad de condensación (CO2) y de evaporación (EV2) ya que a una presión dada una sustancia pura solo puede tener una y solo una temperatura de saturación. El ciclo de bomba de calor opera con un flujo másico de fluido de trabajo correspondiente al doble del flujo másico del ciclo de transformador térmico, [3 y 17].

4.2.3.7 El transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor.

El ciclo avanzado de transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor se encuentra representado en la Figura 66. Algunas de sus características son:

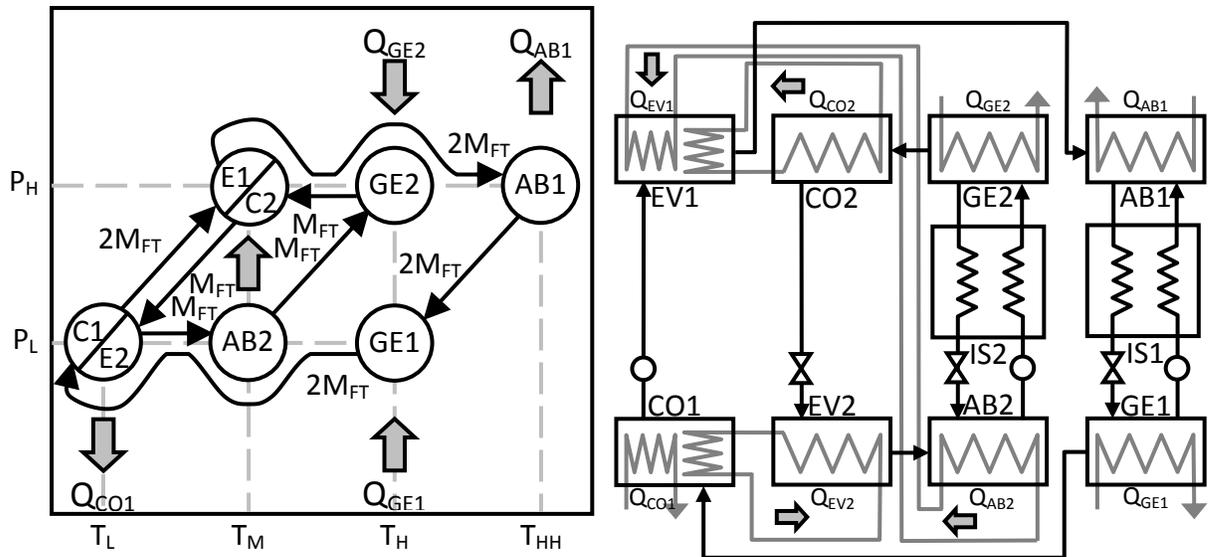


Figura 66. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan independientemente el uno del otro, uno como bomba de calor y el otro como transformador térmico, unidos por fenómenos de transferencia de calor entre las unidades E1 y C2, así como C1 y E2.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades C1/E2 y E1/C2 se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El evaporador del primer ciclo (EV1) recibe una parte de su calor de evaporación del absorbedor del segundo ciclo (AB2), el cual opera a la temperatura de absorción T_M , además recibe el resto de su calor de evaporación del calor que libera el condensador del segundo ciclo (CO2). El condensador del primer ciclo (CO1) transfiere parte de su calor de condensación al evaporador del segundo ciclo (EV2) y el resto lo disipa al medio al nivel de temperatura T_L .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, tres bombas y tres válvulas.
- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB1}}{Q_{GE2} + Q_{GE1}} \propto \frac{2M_{FT}}{M_{FT} + 2M_{FT}} = \frac{2}{3}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_H}{T_H - T_L} = \frac{\Delta T}{2\Delta T} = \frac{1}{2}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo. Si los ciclos operan con fluidos de trabajo diferentes, estos se deben seleccionar cuidadosamente para cuidar las transferencias de calor y los niveles de presión y temperatura en las

unidades de condensación y evaporación de ambos ciclos (C1 y E2 así como E1 y C2). En éste arreglo si es posible que ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo ya que la segunda unidad de condensación (CO2) y de evaporación (EV2) operan a las mismas condiciones de presión y temperatura de saturación que las del primer ciclo (C1, E1). El ciclo de transformador térmico opera con un flujo másico de fluido de trabajo correspondiente al doble del flujo másico del ciclo de bomba de calor, [3 y 17].

4.2.3.8 La bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales.

El ciclo avanzado de bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales se encuentra representado en la Figura 67. Algunas de sus características son:

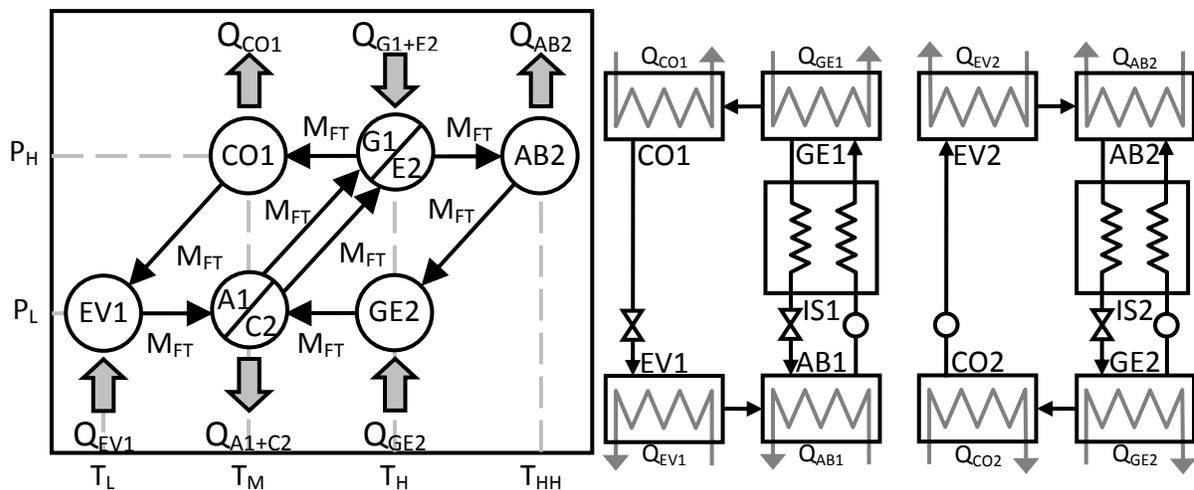


Figura 67. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor y un transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan independientemente el uno del otro, uno como bomba de calor y el otro como transformador térmico, sin transferencias de calor internas y sin interacción alguna.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades A1/C2 y G1/E2 se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** Cada ciclo transfiere calor con el medio de forma independiente. El arreglo tiene dos salidas de calor, una de alto potencial para el transformador térmico en el absorbedor del segundo ciclo (AB2), el cual opera a la temperatura de absorción T_{HH} y otra de calor de bajo potencial en el condensador del primer ciclo (CO1) así como en el absorbedor del primer ciclo (AB1) y el condensador del segundo ciclo (CO2), los cuales operan a la misma temperatura de absorción y condensación T_M . El arreglo cuenta con dos entradas de calor, una de muy bajo potencial para la bomba de calor en el evaporador del

primer ciclo (EV1), el cual opera a la temperatura de evaporación T_L y otra de calor de alto potencial en el generador del segundo ciclo (GE2), el evaporador del segundo ciclo (EV2) y el generador del primer ciclo (GE1) los cuales operan a la misma temperatura de generación y evaporación T_H .

- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, tres bombas y tres válvulas.
- **Medidas de efectividad:** Considerando que el arreglo no es estrictamente hablando una sola bomba de calor o transformador térmico por arreglo avanzado, no existe una relación dada entre los flujos máscos de cada ciclo; de forma semejante, no existe una medida única de su desempeño o eficiencia y cada uno de los ciclos tiene su propio valor de COP, COP_{CAL} y COP_{ENF} para la bomba de calor y COP_{TT} para el transformador térmico.

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{AB1} + Q_{CO1}}{Q_{GE1}} \propto \frac{M_{FT} + M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{2}{1}$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV1}}{Q_{GE1}} \propto \frac{M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{1}{1}$$

$$R\Delta T_{BC} = \frac{T_H - T_M}{T_M - T_L} = \frac{\Delta T}{\Delta T} = \frac{1}{1}$$

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB2}}{Q_{EV2} + Q_{GE2}} \propto \frac{M_{FT}}{M_{FT} + M_{FT}} = \frac{1}{2}$$

$$R\Delta T_{TT} = \frac{T_{HH} - T_H}{T_H - T_M} = \frac{\Delta T}{\Delta T} = \frac{1}{1}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, deben operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo y si estos se seleccionan cuidadosamente, se puede lograr que el generador de la bomba de calor del primer ciclo (GE1) y el evaporador del transformador térmico del segundo ciclo (EV2) operen al mismo nivel de presión alta (P_H) y al mismo nivel de temperatura alta (T_H). De manera semejante el absorbedor de la bomba de calor del primer ciclo (AB1) y el condensador del transformador térmico del segundo ciclo (CO2) pueden operar al mismo nivel de presión baja (P_L) y al mismo nivel de temperatura media (T_M). Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo no es posible tener una segunda unidad de condensación (CO2) y de evaporación (EV2) ya que a una presión dada una substancia pura solo puede tener una y solo una temperatura de saturación, [3 y 17].

4.3 Sistemas de ciclo avanzado operando a tres niveles de presión.

4.3.1 Introducción.

Como ya se ha mencionado en secciones anteriores, los ciclos avanzados de etapa múltiple se diseñan a partir de la combinación de varios ciclos básicos interactuando entre ciertos niveles de presión y temperatura de operación. Hasta ahora se han estudiado los arreglos formados por dos ciclos básicos, seis unidades básicas de intercambio, dos niveles de presión y cuatro de temperatura (Figura 45). La siguiente categoría de ciclos avanzados

(Figura 68) consiste en mantener dos ciclos básicos, seis unidades de intercambio y cuatro niveles de temperatura (T_{HH} , T_H , T_M y T_L), pero interactuando ahora a tres niveles de presión de operación (P_H , P_M y P_L).

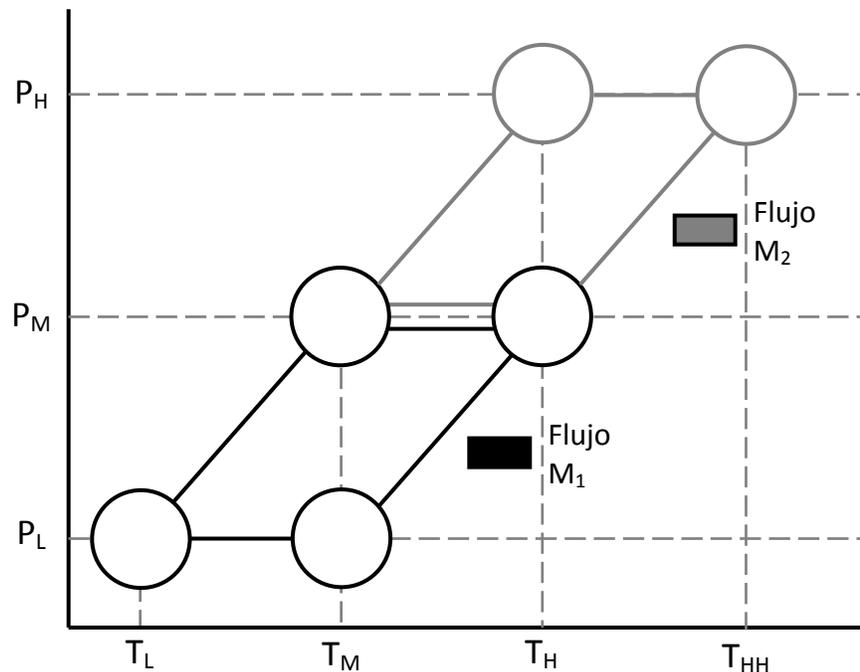


Figura 68. Representación en un diagrama P-T de operación de los ciclos que conforman un sistema de etapa múltiple de sorción operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

De acuerdo a la Figura 68 el ciclo avanzado de 3 niveles de presión consiste en 2 ciclos básicos (por tanto es un ciclo de doble etapa) con los flujos de fluido de trabajo M_1 y M_2 respectivamente. Debido a la semejanza entre estos arreglos, las mismas configuraciones que se tenían para los sistemas de bombas de calor y transformadores térmicos por sorción operando a dos niveles de presión son válidas para los sistemas a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, esto es:

- Bomba de calor o transformador térmico por arreglo T_M , (esto es, transferencia de calor en T_M y un efecto en T_H).
- Bomba de calor o transformador térmico por arreglo T_H , (esto es, transferencia de calor en T_H y un efecto en T_M).
- Bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto, (sin efectos adicionales).

Además es de notar que al igual que para los sistemas operando a dos niveles de presión, los sistemas por arreglo T_M y T_H se pueden diseñar en tres arreglos independientes:

- Como dos ciclos iguales independientes, solo unidos por sus transferencias de calor.
- Como dos ciclos iguales anidados, compartiendo dos equipos.

- Como dos ciclos diferentes (uno de bomba de calor y otro de transformación térmica) anidados, unidos por sus transferencias de calor.

Por último, el arreglo mixto igualmente existe como dos ciclos diferentes (uno de bomba de calor y otro de transformación térmica) independientes, solo unidos por sus condiciones de operación, [17].

4.3.2 Configuración Tipo I: La bomba de calor por arreglo T_H y el transformador térmico por arreglo T_M .

4.3.2.1 Introducción.

La bomba de calor y el transformador térmico por configuración Tipo I se encuentran representados en la Figura 69. Algunas de sus características principales son:

- El sistema se encuentra integrado por dos ciclos básicos por tanto es de doble etapa.
- La dirección del flujo en las unidades de intercambio a nivel medio de presión (P_M) del arreglo es un calentamiento del nivel de temperatura media (T_M) al de temperatura alta (T_H).
- Lo anterior va a dar lugar, y considerando que tienen sentidos de flujo contrarios, a que las bombas de calor por configuración Tipo I tengan una recuperación interna de calor (efecto simple) en T_M (Figura 70) y los transformadores térmicos en T_H (Figura 71). El arreglo mixto no tiene recuperaciones internas de calor (Figura 72).

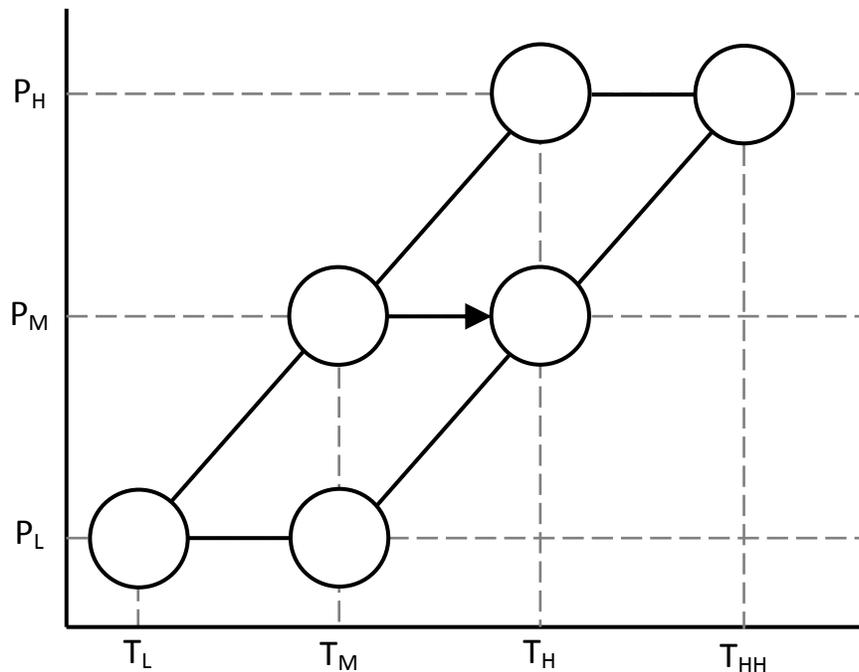


Figura 69. Representación en un diagrama P-T de operación de los ciclos que conforman una configuración Tipo I operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

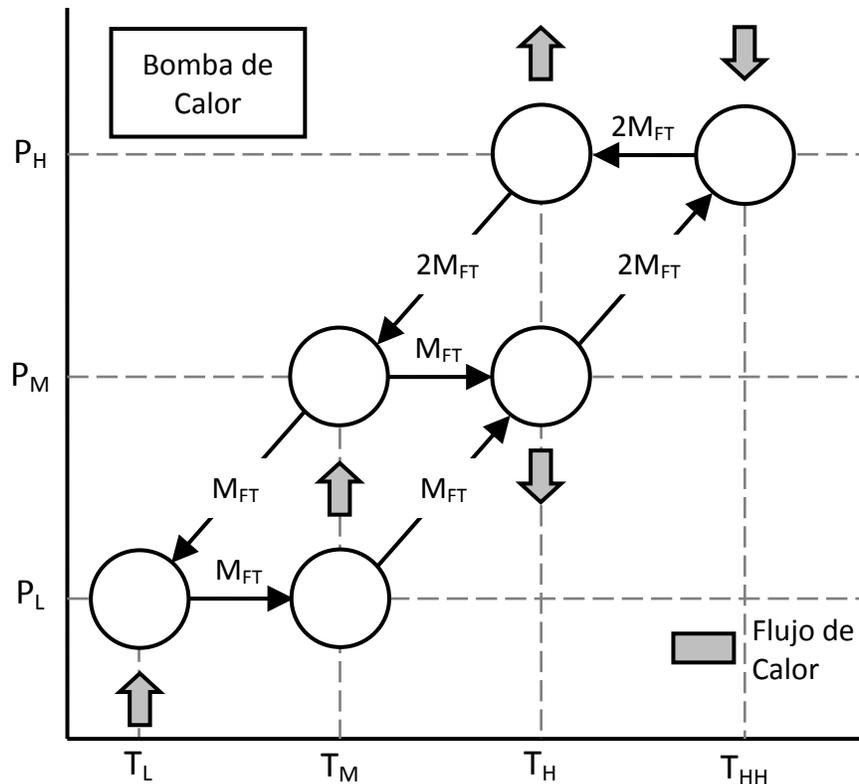


Figura 70. Representación en un diagrama P-T de operación de una bomba de calor configuración Tipo I operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

Se pueden apreciar en la Figura 70 el diseño general de una bomba de calor por configuración Tipo I y en la Figura 71 el diseño general de un transformador térmico por configuración Tipo I. Es de notar como al aplicar la configuración Tipo I (calentamiento de T_M a T_H en las unidades de intercambio operando a P_M del arreglo), la bomba de calor se ajusta a tener un efecto (transferencia interna de calor) en T_M y el transformador térmico en T_H . De igual forma la bomba de calor disipa calor al medio en T_H y el transformador térmico absorbe calor del medio en T_M .

De acuerdo a la Figura 70 podemos observar que para el caso de una bomba de calor configuración Tipo I por arreglo T_H :

- El calor requerido por el proceso se suministra a T_{HH} .
- El efecto frigorífico se presenta a T_L .
- Existe una transferencia de calor interna a T_M por tanto el ciclo es de doble efecto.
- El calor bombeado por el sistema se entrega al nivel T_H de operación, de ahí el nombre del arreglo.
- Para satisfacer el requerimiento de que el calor transferido internamente a T_M sea semejante, se realiza un balance de materia; siendo el flujo másico en el segundo ciclo a mayor presión el doble que en el primero de menor presión.

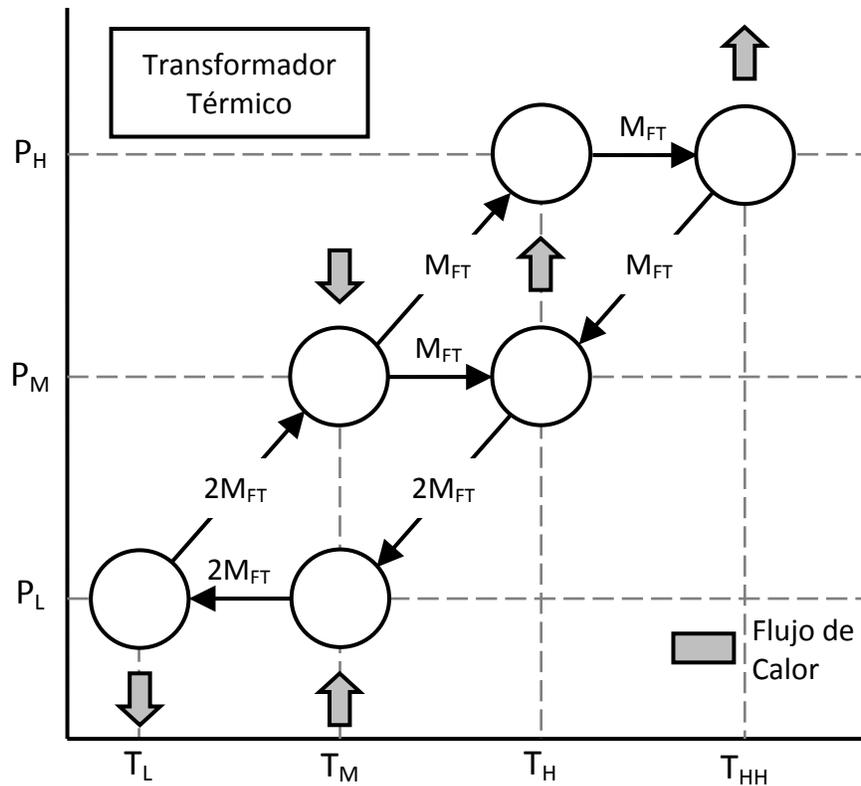


Figura 71. Representación en un diagrama P-T de operación de un transformador térmico configuración Tipo I operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

De acuerdo a la Figura 71 podemos observar que para el transformador térmico configuración Tipo I por arreglo T_M :

- El calor reintegrado al proceso se entrega a T_{HH} .
- El sumidero de calor se encuentra a T_L .
- Existe una transferencia de calor interna a T_H por tanto el ciclo es de doble efecto.
- El calor de desecho se suministra al nivel T_M de operación, de ahí el nombre del arreglo.
- Para satisfacer el requerimiento de que el calor transferido internamente a T_H sea semejante, se realiza un balance de materia; siendo el flujo másico del primer ciclo a menor presión el doble que en el segundo a mayor presión.

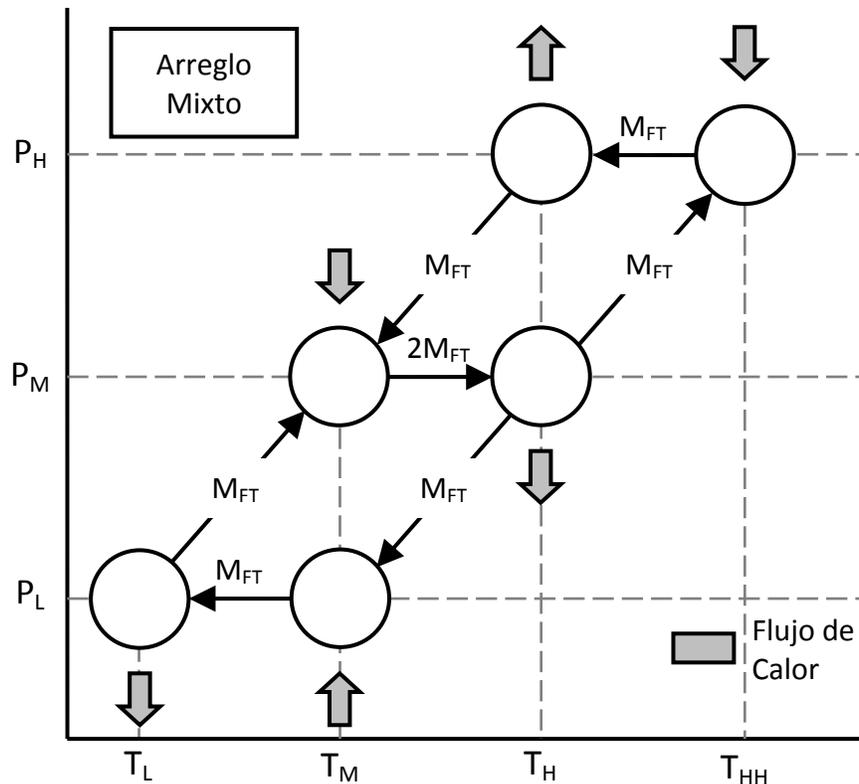


Figura 72. Representación en un diagrama P-T de operación de una bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto configuración Tipo I operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

De acuerdo a la Figura 72 podemos observar que para la bomba de calor y el transformador térmico por arreglo mixto configuración Tipo I:

- El sistema requiere un suministro de calor de alto potencial a T_{HH} .
- El calor reintegrado al proceso se entrega a T_H .
- El calor de desecho se suministra al nivel T_M de operación.
- El sumidero de calor se encuentra a T_L .
- Dado que el sistema está formado por dos ciclos completamente independientes no existen transferencias de calor internas por tanto el ciclo es de efecto sencillo.
- Debido a que no existen intercambios internos de calor entre las unidades del ciclo, no existen restricciones para los balances de masa del fluido de trabajo de cada ciclo y por tanto no existe una relación predeterminada para ellos.
- Como tal éste arreglo, estrictamente hablando, no consiste en un ciclo multietapa de bomba de calor o transformador térmico, sino en un ciclo mixto de una bomba de calor y un transformador térmico operando, únicamente, a niveles semejantes de presión y temperatura.

Las figuras anteriores (Figura 70 y Figura 71) también incluyen balances de masa aproximados de los flujos de fluido de trabajo o de solución entre los elementos que componen el ciclo avanzado; al igual que los cálculos concernientes a la relación entre

COP, ΔT y $R\Delta T$ de los ciclos, estos balances sirven únicamente con fines de comparación y para poder darnos una idea aproximada de la relación de flujo entre los elementos de los diversos ciclos individuales, [3 y 17].

4.3.2.2 La bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor.

El ciclo avanzado de bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor se encuentra representado en la Figura 73. Algunas de sus características son:

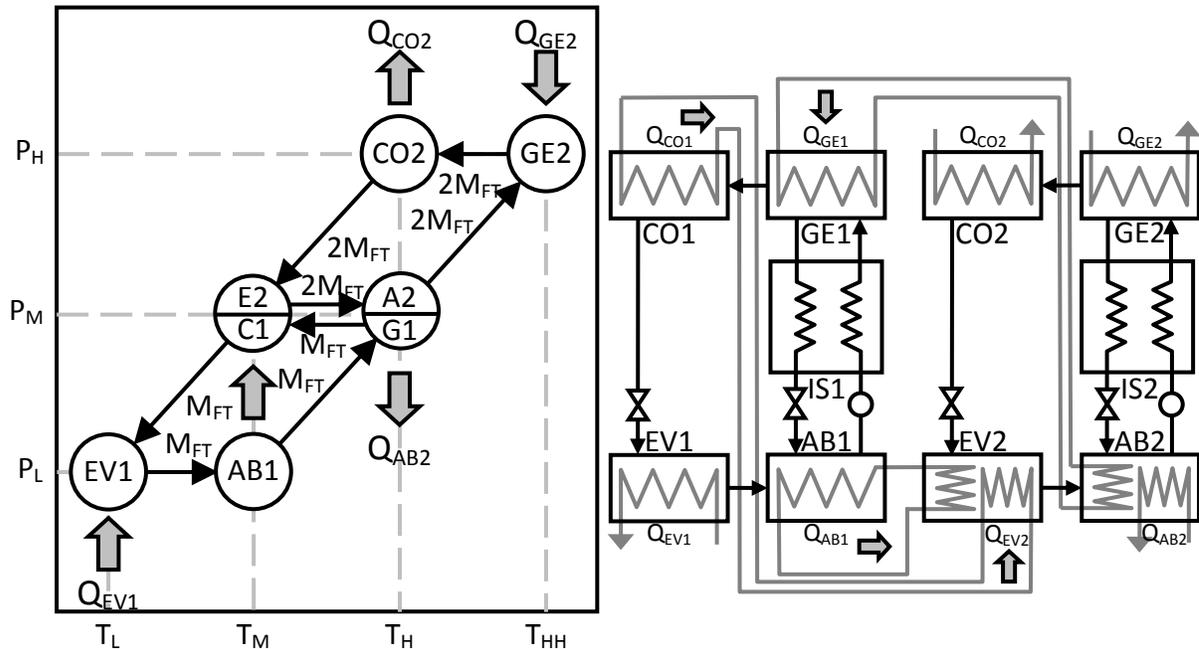


Figura 73. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan como bombas de calor independientes, unidos por fenómenos de transferencia de calor entre las unidades C1 y E2, así como G1 y A2.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades C1/E2 y G1/A2 se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El evaporador del segundo ciclo (EV2) recibe una parte de su calor de evaporación del absorbedor del primer ciclo (AB1), el cual opera a la temperatura de absorción T_M , además recibe el resto de su calor de evaporación del calor que libera el condensador del primer ciclo (CO1). El absorbedor del segundo ciclo (AB2) transfiere parte de su calor al generador del primer ciclo (GE1) y el resto lo disipa al medio, junto con el calor del condensador del segundo ciclo (CO2) al nivel de temperatura T_H .

- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, dos bombas y cuatro válvulas.

- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{CO2} + Q_{AB2}}{Q_{GE2}} \propto \frac{2M_{FT} + M_{FT}}{2M_{FT}} = \frac{3}{2}$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV1}}{Q_{GE2}} \propto \frac{M_{FT}}{2M_{FT}} = \frac{1}{2}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_H}{T_H - T_L} = \frac{\Delta T}{2\Delta T} = \frac{1}{2}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo. Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo no son necesarias otras unidades de desorción (DE) o resorción (RE); esto es debido al hecho de que al operar el arreglo a tres niveles de presión diferentes se tiene tres temperaturas de saturación distintas para el mismo fluido de trabajo puro, [3 y 17].

4.3.2.3 El transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor.

El ciclo avanzado de transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor se encuentra representado en la Figura 74. Algunas de sus características son:

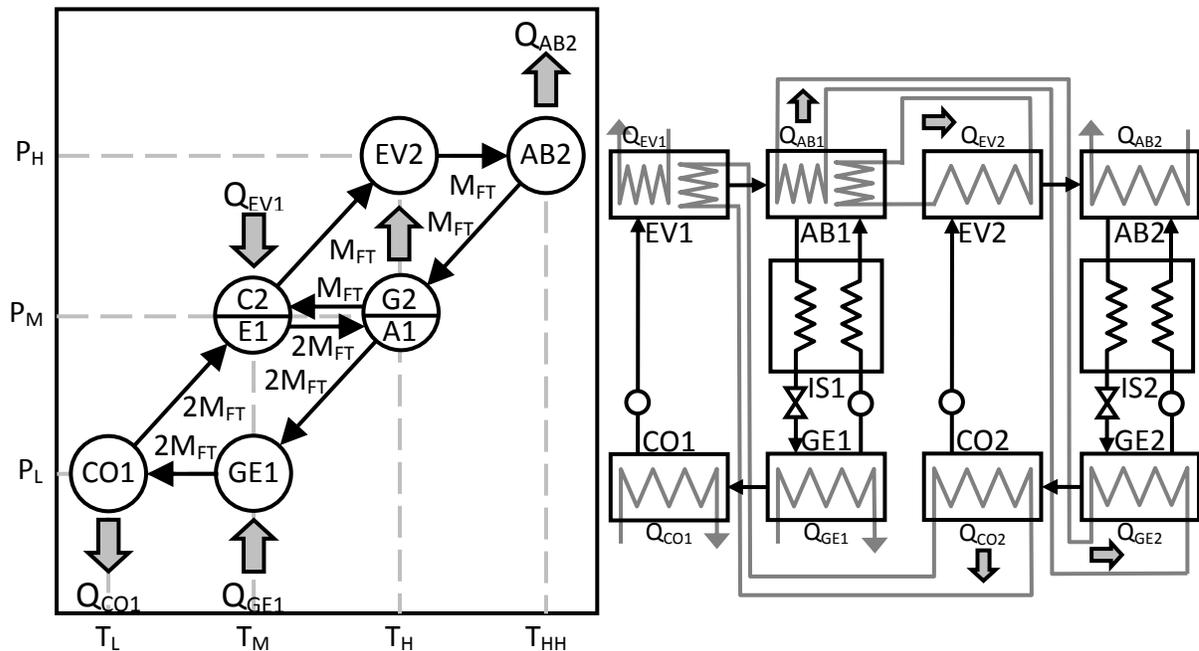


Figura 74. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan como transformadores de calor independientes, unidos por fenómenos de transferencia de calor entre las unidades E1 y C2, así como A1 y GE.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades E1/C2 y A1/G2 se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El absorbedor del primer ciclo (AB1) entrega una parte de su calor de absorción al evaporador del segundo ciclo (EV2), el cual opera a la temperatura de evaporación T_H , además disipa el resto de su calor de absorción al generador del segundo ciclo (GE2). El evaporador del primer ciclo (EV1) recibe parte de su calor del calor disipado por el condensador del segundo ciclo (CO2) y el resto lo recibe del medio, junto con el calor requerido por el generador del primer ciclo (GE1) al nivel de temperatura T_M .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, cuatro bombas y dos válvulas.
- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB2}}{Q_{EV1} + Q_{GE1}} \propto \frac{M_{FT}}{M_{FT} + 2M_{FT}} = \frac{1}{3}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_M}{T_M - T_L} = \frac{2\Delta T}{\Delta T} = \frac{2}{1}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo. Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo no son necesarias otras unidades de desorción (DE) o resorción (RE); esto es debido al hecho de que al operar el arreglo a tres niveles de presión diferentes se tiene tres temperaturas de saturación distintas para el mismo fluido de trabajo puro, [3 y 17].

4.3.2.4 La bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos.

El ciclo avanzado de bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos se encuentra representado en la Figura 75. Algunas de sus características son:

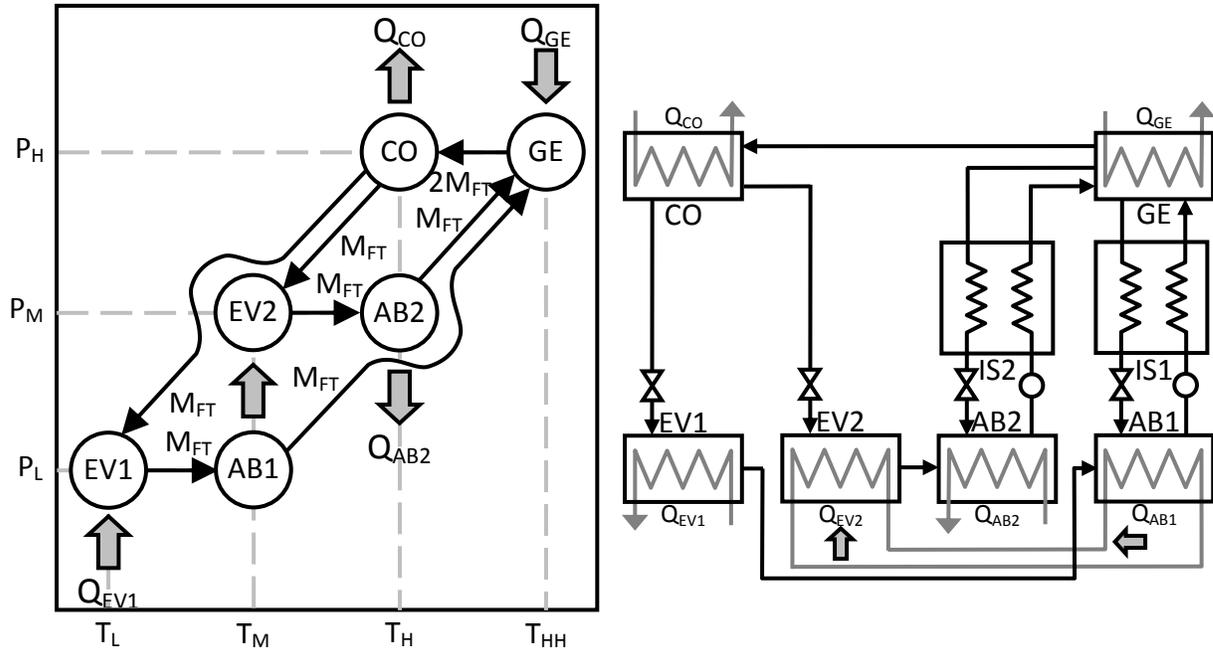


Figura 75. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan como bombas de calor y se traslapan parcialmente. El primer ciclo cubre todo el dominio de temperaturas, de T_L a T_{HH} operando a cuatro niveles de temperatura diferente y el segundo ciclo se encuentra anidado dentro del primero y solo cubre el dominio de T_M a T_{HH} , operando únicamente a tres niveles de temperatura diferente.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Ambos ciclos comparten un solo condensador (CO) operando a T_H y un solo generador (GE) operando a T_{HH} .
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El evaporador del segundo ciclo (EV2) recibe todo su calor de evaporación del absorbedor del primer ciclo (AB1), el cual opera a la temperatura de absorción T_M .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por seis unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, dos bombas y cuatro válvulas.
- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{CO} + Q_{AB2}}{Q_{GE}} \propto \frac{2M_{FT} + M_{FT}}{2M_{FT}} = \frac{3}{2}$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV1}}{Q_{GE}} \propto \frac{M_{FT}}{2M_{FT}} = \frac{1}{2}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_H}{T_H - T_L} = \frac{\Delta T}{2\Delta T} = \frac{1}{2}$$

- **Comentarios:** La bomba de calor por arreglo T_H operando como dos ciclos anidados que comparten equipos es el más sencillo en cuanto a número de equipos totales involucrados, condiciones de operación y operaciones de

recuperación interna de calor. Ambos ciclos comparten la misma mezcla de fluido de trabajo y absorbente y no son necesarias otras unidades de desorción (DE) o resorción (RE); esto es debido al hecho de que al operar el arreglo a tres niveles de presión diferentes se tiene tres temperaturas de saturación distintas para el mismo fluido de trabajo puro, [3 y 17].

4.3.2.5 El transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos.

El ciclo avanzado de transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos se encuentra representado en la Figura 76. Algunas de sus características son:

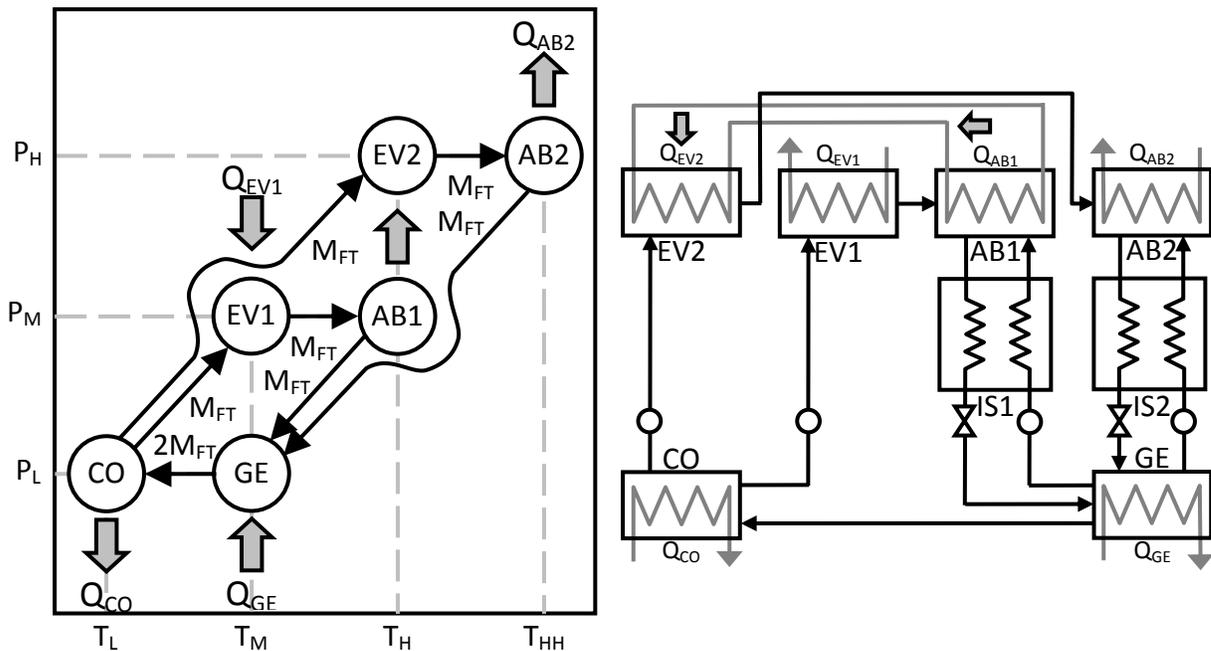


Figura 76. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan como transformadores térmicos y se traslapan parcialmente. El primer ciclo cubre solo el dominio de temperaturas de T_L a T_H operando a únicamente tres niveles de temperatura diferente y se encuentra anidado dentro del segundo ciclo. El segundo ciclo cubre todo el dominio de temperaturas de T_L a T_{HH} , operando a cuatro niveles de temperatura diferente.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Ambos ciclos comparten un solo condensador (CO) operando a T_L y un solo generador (GE) operando a T_M .
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El absorbente del primer ciclo (AB1) entrega todo su calor de absorción al evaporador del segundo ciclo (EV2), el cual opera a la temperatura de evaporación T_H .

- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por seis unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, cuatro bombas y dos válvulas.

- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB2}}{Q_{EV1} + Q_{GE}} \propto \frac{M_{FT}}{M_{FT} + 2M_{FT}} = \frac{1}{3}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_M}{T_M - T_L} = \frac{2\Delta T}{\Delta T} = \frac{2}{1}$$

- **Comentarios:** El transformador térmico por arreglo T_M operando como dos ciclos anidados que comparten equipos es el más sencillo en cuanto a número de equipos totales involucrados, condiciones de operación y operaciones de recuperación interna de calor. Ambos ciclos comparten la misma mezcla de fluido de trabajo y absorbente y no son necesarias otras unidades de desorción (DE) o resorción (RE); esto es debido al hecho de que al operar el arreglo a tres niveles de presión diferentes se tiene tres temperaturas de saturación distintas para el mismo fluido de trabajo puro, [3 y 17].

4.3.2.6 La bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor.

El ciclo avanzado de bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor se encuentra representado en la Figura 77. Algunas de sus características son:

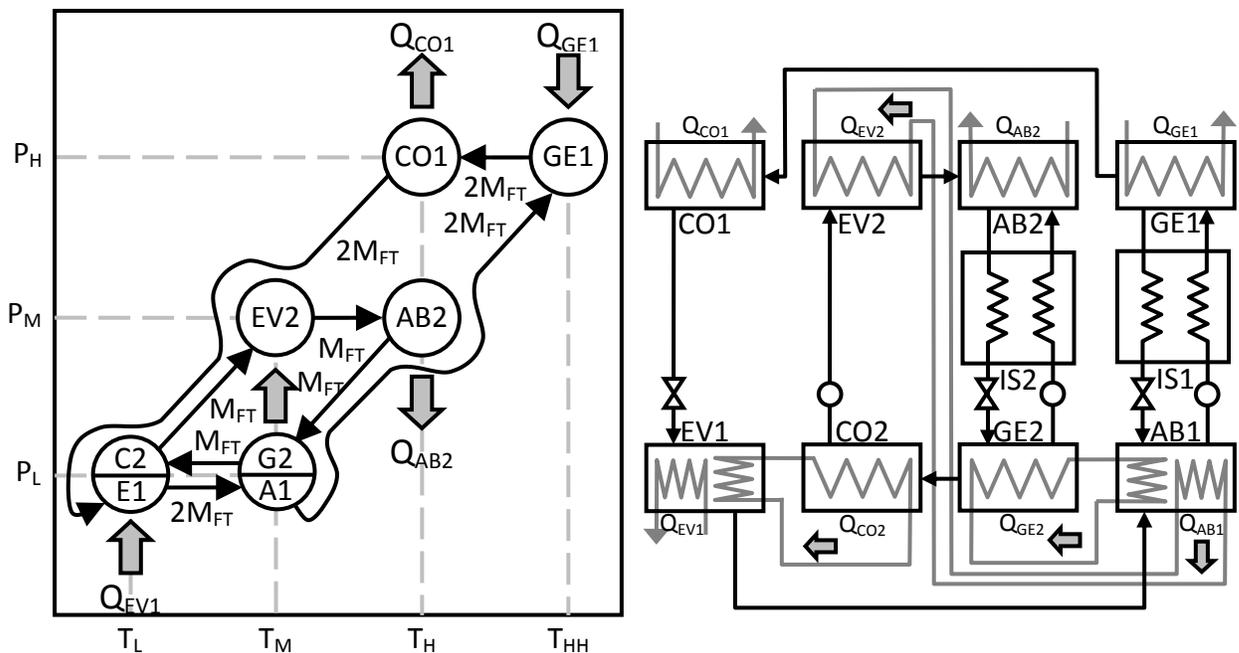


Figura 77. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan independientemente el uno del otro, uno como bomba de calor y el otro como transformador térmico, unidos por fenómenos de transferencia de calor entre las unidades E1 y C2, así como A1 y G2.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades E1/C2 y A1/G2 se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El absorbedor del primer ciclo (AB1) entrega una parte de su calor de absorción al evaporador del segundo ciclo (EV2), el cual opera a la temperatura de evaporación T_M , además disipa el resto de su calor de absorción al generador del segundo ciclo (GE2). El evaporador del primer ciclo (EV1) recibe parte de su calor del calor disipado por el condensador del segundo ciclo (CO2) y el resto lo recibe del medio al nivel de temperatura T_L .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, tres bombas y tres válvulas.
- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{CO1} + Q_{AB2}}{Q_{GE1}} \propto \frac{2M_{FT} + M_{FT}}{2M_{FT}} = \frac{3}{2}$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV1}}{Q_{GE1}} \propto \frac{M_{FT}}{2M_{FT}} = \frac{1}{2}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_H}{T_H - T_L} = \frac{\Delta T}{2\Delta T} = \frac{1}{2}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo. Si los ciclos operan con fluidos de trabajo diferentes, estos se deben seleccionar cuidadosamente, para cuidar las transferencias de calor, niveles de presión y temperatura en las unidades de condensación, evaporación y sorción de ambos ciclos que intercambian calor entre ellas, (esto es E1 y C2 así como A1 y G2). Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo no son necesarias otras unidades de desorción (DE) o resorción (RE); esto es debido al hecho de que al operar el arreglo a tres niveles de presión diferentes se tiene tres temperaturas de saturación distintas para el mismo fluido de trabajo puro. El ciclo de transformador térmico opera con un flujo másico de fluido de trabajo correspondiente a la mitad del flujo másico del ciclo de bomba de calor, [3 y 17].

4.3.2.7 El transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor.

El ciclo avanzado de transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor se encuentra representado en la Figura 78. Algunas de sus características son:

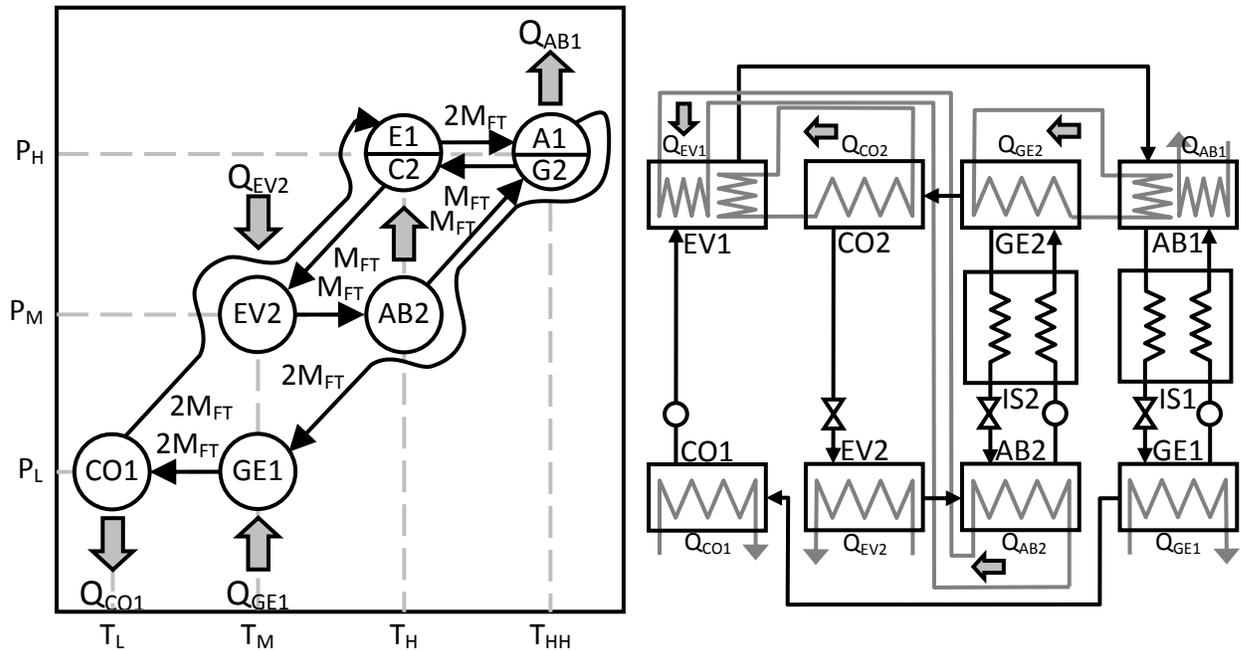


Figura 78. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan independientemente el uno del otro, uno como bomba de calor y el otro como transformador térmico, unidos por fenómenos de transferencia de calor entre las unidades E1 y C2, así como A1 y G2.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades E1/C2 y A1/G2 se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El evaporador del primer ciclo (EV1) recibe una parte de su calor de evaporación del absorbedor del segundo ciclo (AB2), el cual opera a la temperatura de absorción T_H , además recibe el resto de su calor de evaporación del calor que libera el condensador del segundo ciclo (CO2). El absorbedor del primer ciclo (AB1) transfiere parte de su calor de absorción al generador del segundo ciclo (GE2) y el resto lo disipa al medio al nivel de temperatura T_{HH} .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, tres bombas y tres válvulas.
- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB1}}{Q_{EV2} + Q_{GE1}} \propto \frac{M_{FT}}{M_{FT} + 2M_{FT}} = \frac{1}{3}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_M}{T_M - T_L} = \frac{2\Delta T}{\Delta T} = \frac{2}{1}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo. Si los ciclos operan con fluidos de trabajo diferentes, estos se deben seleccionar cuidadosamente, para cuidar las transferencias de calor, niveles de presión y temperatura en las unidades de condensación, evaporación y sorción de ambos ciclos que intercambian calor entre ellas, (esto es E1 y C2 así como A1 y G2). Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo no son necesarias otras unidades de desorción (DE) o resorción (RE); esto es debido al hecho de que al operar el arreglo a tres niveles de presión diferentes se tiene tres temperaturas de saturación distintas para el mismo fluido de trabajo puro. El ciclo de transformador térmico opera con un flujo másico de fluido de trabajo correspondiente al doble del flujo másico del ciclo de bomba de calor, [3 y 17].

4.3.2.8 La bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales.

El ciclo avanzado de bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales se encuentra representado en la Figura 79. Algunas de sus características son:

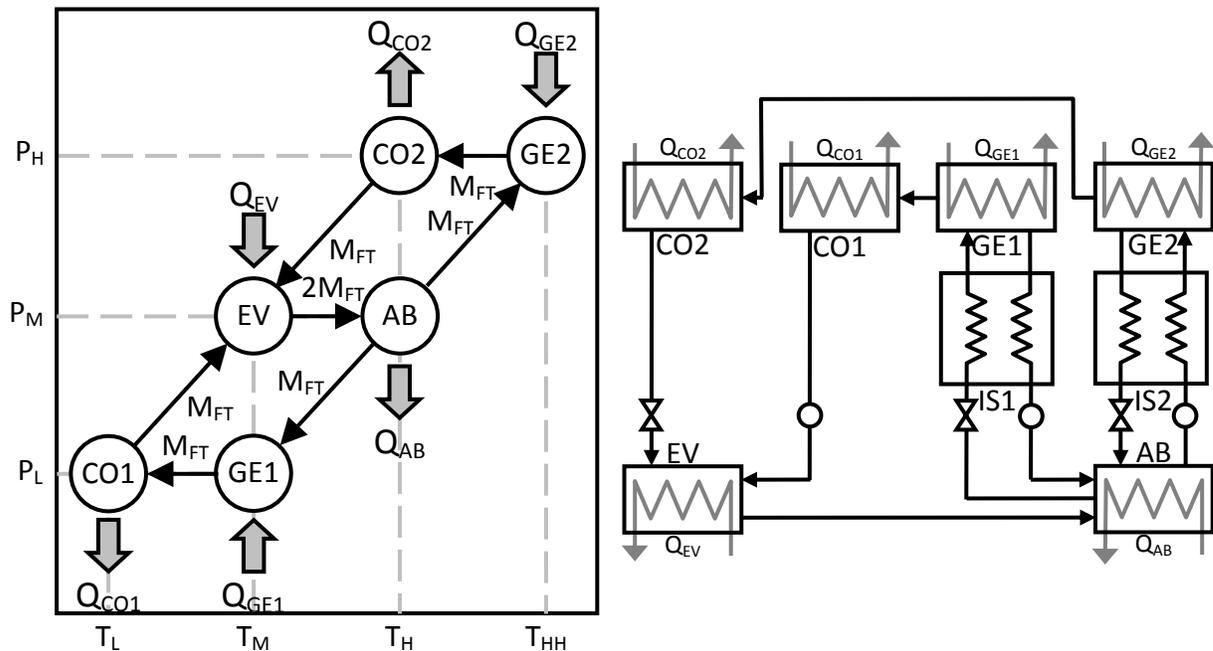


Figura 79. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor y un transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo se traslapan parcialmente, uno como bomba de calor y otro como transformador térmico, sin transferencias de calor internas. El ciclo de transformador térmico cubre el dominio de temperaturas de T_L a T_H operando a tres niveles de temperatura diferente. El ciclo de bomba de

calor cubre el dominio de temperaturas de T_M a T_{HH} , operando también a tres niveles de temperatura diferente.

- **Unidades compartidas por los ciclos:** Ambos ciclos comparte un solo evaporador (EV) operando a T_M y un solo absorbedor (AB) operando a T_H .
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** Cada ciclo transfiere calor con el medio de forma independiente. El arreglo tiene dos entradas de calor, una de alto potencial para la bomba de calor en el generador del segundo ciclo (GE2), el cual opera a la temperatura de generación T_{HH} y otra de calor de bajo potencial en el evaporador de ambos ciclos (EV) así como en el generador del primer ciclo (GE1), los cuales operan a la misma temperatura de generación y evaporación T_M . El arreglo cuenta con dos salidas de calor, una de muy bajo potencial para el transformador térmico en el condensador del primer ciclo (CO1), el cual opera a la temperatura de condensación T_L y otra de calor de alto potencial en el absorbedor de ambos ciclos (AB) y el condensador del segundo ciclo (CO2), los cuales operan a la misma temperatura de absorción y condensación T_H .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por seis unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, tres bombas y tres válvulas.
- **Medidas de efectividad:** Considerando que el arreglo no es estrictamente hablando una sola bomba de calor o transformador térmico por arreglo avanzado y no existe una relación dada entre los flujos máscicos de cada ciclo; de forma semejante, no existe una medida única de su desempeño o eficiencia y cada uno de los ciclos tiene su propio valor de COP, COP_{CAL} y COP_{ENF} para la bomba de calor y COP_{TT} para el transformador térmico.

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{AB2} + Q_{CO2}}{Q_{GE2}} \propto \frac{M_{FT} + M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{2}{1}$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV2}}{Q_{GE2}} \propto \frac{M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{1}{1}$$

$$R\Delta T_{BC} = \frac{T_{HH} - T_H}{T_H - T_M} = \frac{\Delta T}{\Delta T} = \frac{1}{1}$$

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB1}}{Q_{EV1} + Q_{GE1}} \propto \frac{M_{FT}}{M_{FT} + M_{FT}} = \frac{1}{2}$$

$$R\Delta T_{TT} = \frac{T_H - T_M}{T_M - T_L} = \frac{\Delta T}{\Delta T} = \frac{1}{1}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo; en cuyo caso las unidades comunes EV y AB se separan en dos evaporadores (EV1 y EV2) y en dos absorbedores (AB1 y AB2), cada uno perteneciente a su ciclo respectivo. Si el sistema opera con fluidos de trabajo y absorbente diferentes, estos deben seleccionarse cuidadosamente para que ambas unidades de evaporación (EV1 y EV2) y de absorción (AB1 y AB2) operen a las mismas condiciones de T_M y T_H a P_M , respectivamente. Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo sólo requiere una unidad de evaporación (EV) y de absorción (AB) y no son necesarias

otras unidades de (DE) o resorción (RE); esto es debido al hecho de que al operar el arreglo a tres niveles de presión diferentes se tiene tres temperaturas de saturación distintas para el mismo fluido de trabajo puro, [3 y 17].

4.3.3 Configuración Tipo II: La bomba de calor por arreglo T_M y el transformador térmico por arreglo T_H .

4.3.3.1 Introducción.

La bomba de calor y el transformador térmico por configuración Tipo II se encuentran representados en la Figura 80. Algunas de sus características principales son:

- El sistema se encuentra integrado por dos ciclos básicos por tanto es de doble etapa.
- La dirección del flujo en las unidades de intercambio a nivel medio de presión (P_M) del arreglo es un enfriamiento del nivel de temperatura alta (T_H) al de temperatura media (T_M).
- Lo anterior va a dar lugar, y considerando que tienen sentidos de flujo contrarios, a que las bombas de calor por configuración Tipo II tengan una recuperación interna de calor (efecto) en T_H (Figura 81) y los transformadores térmicos en T_M (Figura 82). El arreglo mixto no tiene recuperaciones internas de calor (Figura 83).

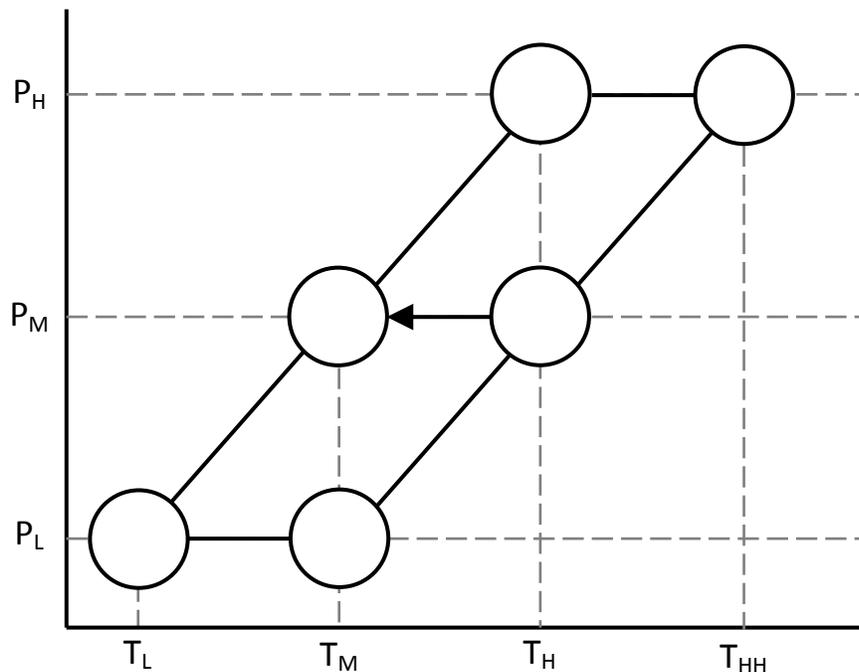


Figura 80. Representación en un diagrama P-T de operación de los ciclos que conforman una configuración Tipo II operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

Se pueden apreciar en la Figura 81 el diseño general de una bomba de calor por configuración Tipo II y en la Figura 82 el diseño general de un transformador térmico por configuración Tipo II. Es de notar como al aplicar la configuración Tipo II (enfriamiento de

T_H a T_M en las unidades de intercambio operando a P_M del arreglo), la bomba de calor se ajusta a tener un efecto (transferencia interna de calor) en T_H y el transformador térmico en T_H y el transformador térmico en T_M . De igual forma la bomba de calor disipa calor al medio en T_M y el transformador térmico absorbe calor del medio en T_H .

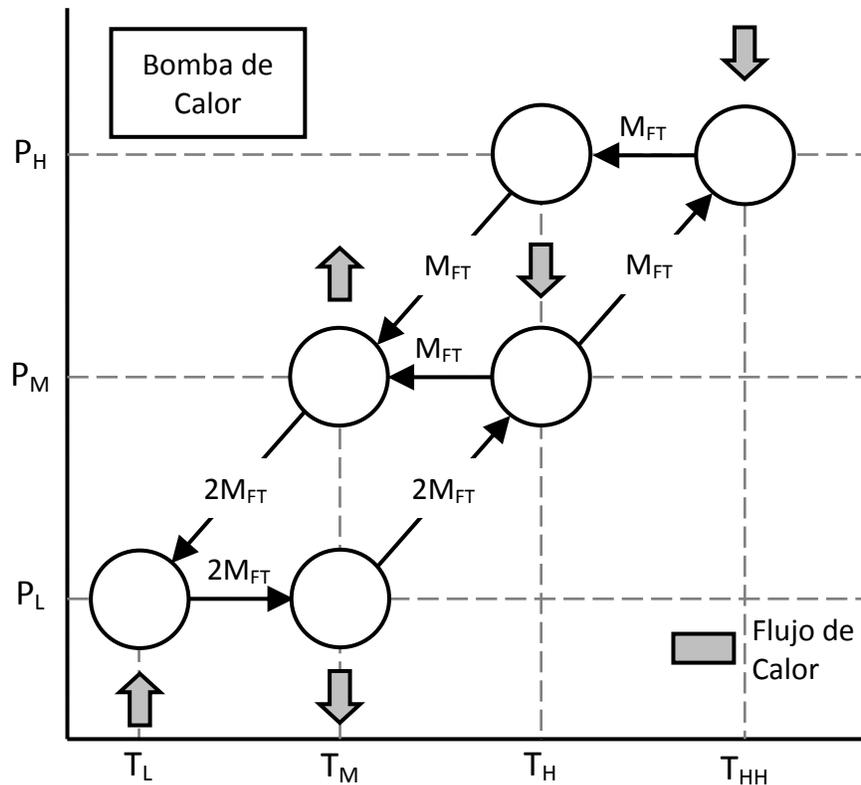


Figura 81. Representación en un diagrama P-T de operación de una bomba de calor configuración Tipo II operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

De acuerdo a la Figura 81 podemos observar que para el caso de una bomba de calor configuración Tipo II por arreglo T_M :

- El calor requerido por el proceso se suministra a T_{HH} .
- El efecto frigorífico se presenta a T_L .
- Existe una transferencia de calor interna a T_H por tanto el ciclo es de doble efecto.
- El calor bombeado por el sistema se entrega al nivel T_M de operación, de ahí el nombre del arreglo.
- Para satisfacer el requerimiento de que el calor transferido internamente a T_H sea semejante, se realiza un balance de materia; siendo el flujo másico en el primer ciclo a menor presión el doble que en el segundo a mayor presión.

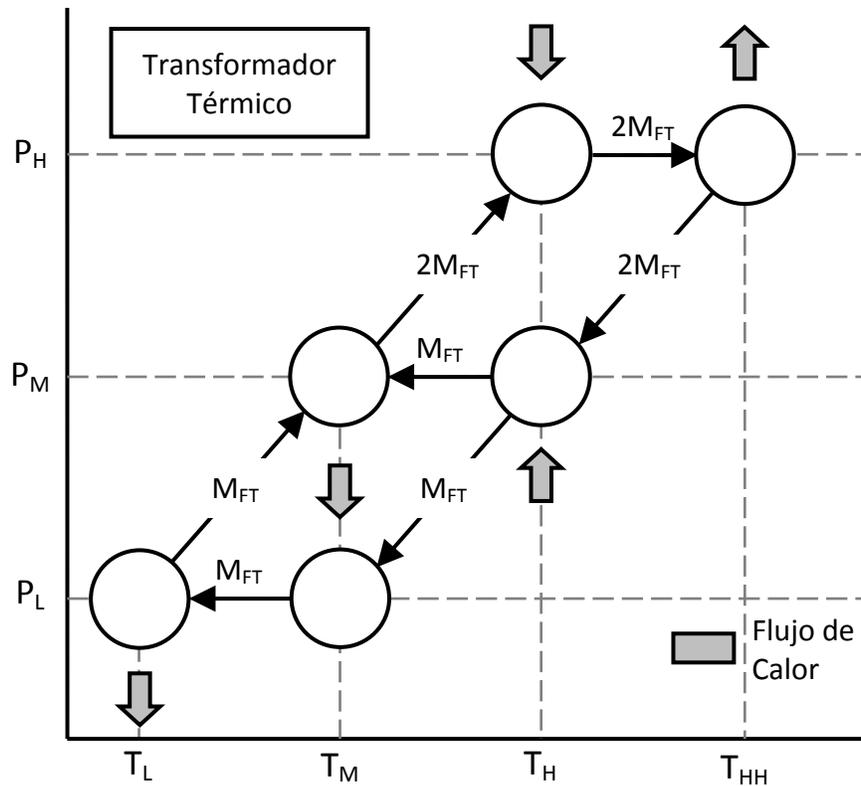


Figura 82. Representación en un diagrama P-T de operación de un transformador térmico configuración Tipo II operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

De acuerdo a la Figura 82 podemos observar que para el transformador térmico configuración Tipo II por arreglo T_H :

- El calor reintegrado al proceso se entrega a T_{HH} .
- El sumidero de calor se encuentra a T_L .
- Existe una transferencia de calor interna a T_M por tanto el ciclo es de doble efecto.
- El calor de desecho se suministra al nivel T_H de operación, de ahí el nombre del arreglo.
- Para satisfacer el requerimiento de que el calor transferido internamente a T_M sea semejante, se realiza un balance de materia; siendo el flujo másico del segundo ciclo a mayor presión el doble que en el primero a menor presión.

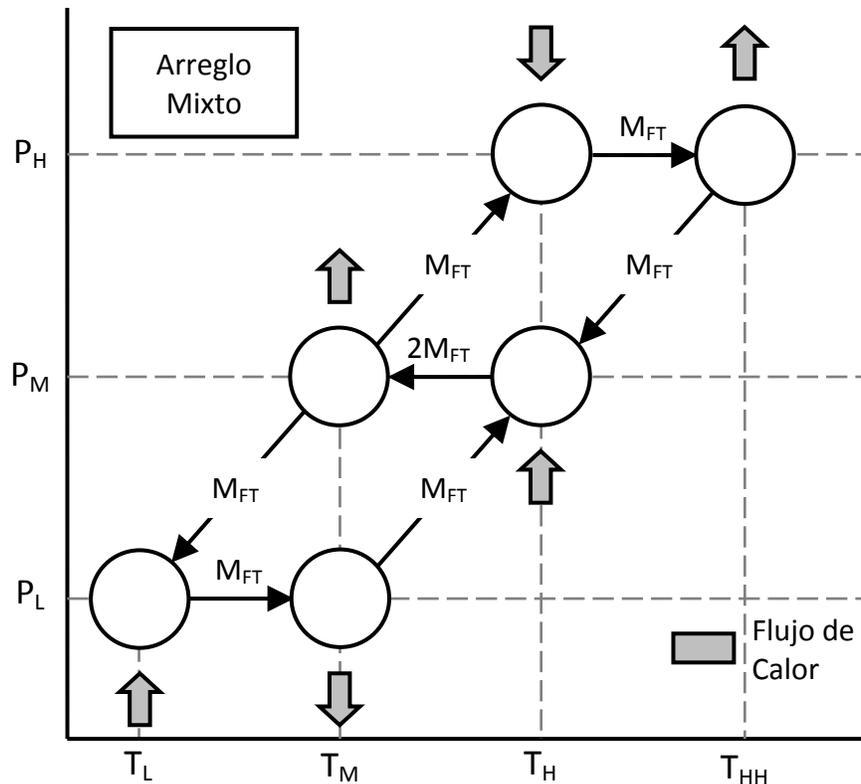


Figura 83. Representación en un diagrama P-T de operación de una bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto configuración Tipo II operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].

De acuerdo a la Figura 83 podemos observar que para la bomba de calor y el transformador térmico por arreglo mixto configuración Tipo II:

- El calor reintegrado al proceso se entrega al nivel de alta temperatura T_{HH} .
- El calor de desecho se suministra al nivel T_H de operación.
- El sumidero de calor se encuentra a T_M .
- El sistema produce un efecto frigorífico útil a T_L .
- Dado que el sistema está formado por dos ciclos completamente independientes no existen transferencias de calor internas por tanto el ciclo es de efecto sencillo.
- Debido a que no existen intercambios internos de calor entre las unidades del ciclo, no existen restricciones para los balances de materia del fluido de trabajo de cada ciclo y por tanto no existe una relación predeterminada para ellos.
- Como tal éste arreglo, estrictamente hablando, no consiste en un ciclo multietapa de bomba de calor o transformador térmico, sino en un ciclo mixto de una bomba de calor y un transformador térmico operando, únicamente, a niveles semejantes de presión y temperatura.

Las figuras anteriores (Figura 81 y Figura 82) también incluyen balances de masa aproximados de los flujos de fluido de trabajo o de solución entre los elementos que componen el ciclo avanzado; al igual que los cálculos concernientes a la relación entre

COP, ΔT y $R\Delta T$ de los ciclos, estos balances sirven únicamente con fines de comparación y para poder darnos una idea aproximada de la relación de flujo entre los elementos de los diversos ciclos individuales, [3 y 17].

4.3.3.2 La bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor.

El ciclo avanzado de bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor se encuentra representado en la Figura 84. Algunas de sus características son:

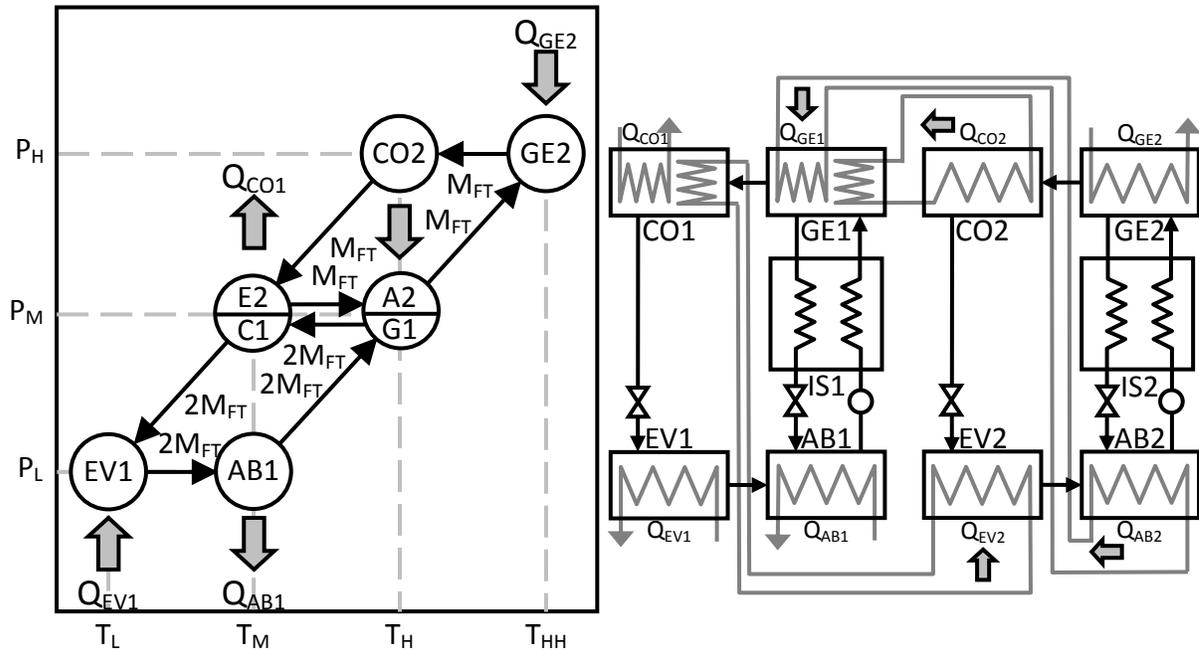


Figura 84. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan como bombas de calor independientes, unidos por fenómenos de transferencia de calor entre las unidades C1 y E2, así como G1 y A2.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades C1/E2 y G1/A2 se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El generador del primer ciclo (GE1) recibe una parte de su calor de generación del condensador del segundo ciclo (CO2), el cual opera a la temperatura de condensación T_H , además recibe el resto de su calor de generación del calor que libera el absorbedor del segundo ciclo (AB2). El condensador del primer ciclo (CO1) transfiere parte de su calor al evaporador del segundo ciclo (EV2) y el resto lo disipa al medio, junto con el calor del absorbedor del primer ciclo (AB1) al nivel de temperatura T_M .

- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, dos bombas y cuatro válvulas.

- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{CO1} + Q_{AB1}}{Q_{GE2}} \propto \frac{M_{FT} + 2M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{3}{1}$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV1}}{Q_{GE2}} \propto \frac{2M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{2}{1}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_M}{T_M - T_L} = \frac{2\Delta T}{\Delta T} = \frac{2}{1}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo. Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo no son necesarias otras unidades de desorción (DE) o resorción (RE); esto es debido al hecho de que al operar el arreglo a tres niveles de presión diferentes se tiene tres temperaturas de saturación distintas para el mismo fluido de trabajo puro, [3 y 17].

4.3.3.3 El transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor.

El ciclo avanzado de transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor se encuentra representado en la Figura 85. Algunas de sus características son:

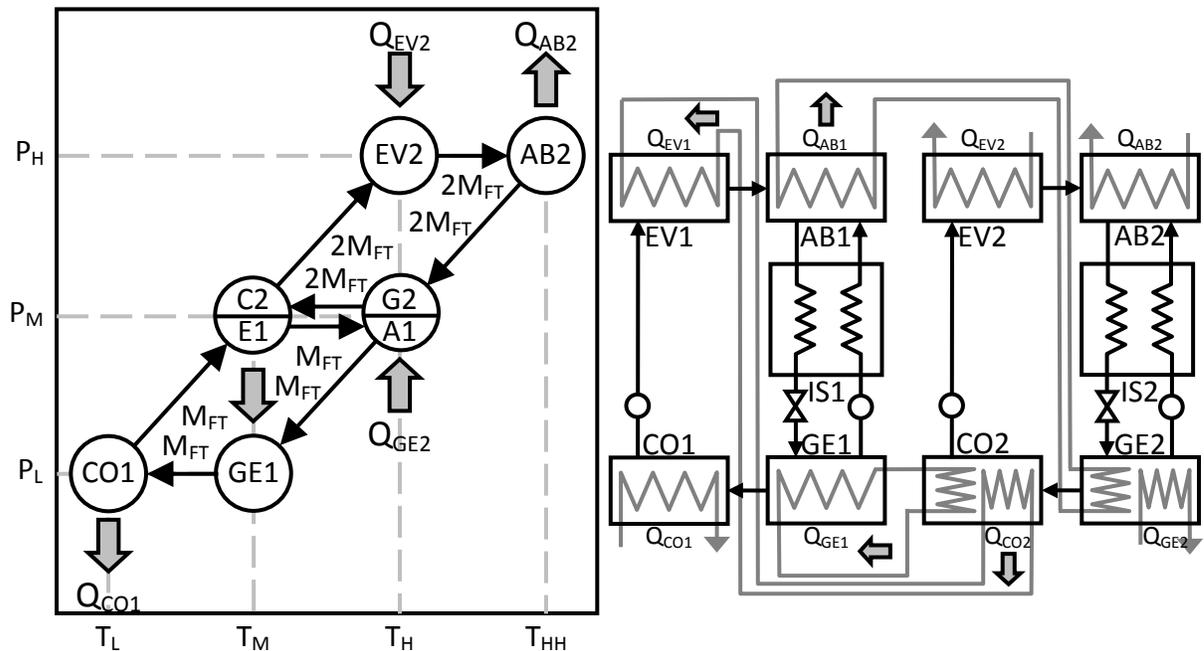


Figura 85. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan como transformadores de calor independientes, unidos por fenómenos de transferencia de calor entre las unidades E1 y C2, así como A1 y G2.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades E1/C2 y A1/G2 se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El condensador del segundo ciclo (CO2) entrega una parte de su calor de condensación al generador del primer ciclo (GE1), el cual opera a la temperatura de generación T_M , además disipa el resto de su calor de condensación al evaporador del primer ciclo (EV1). El generador del segundo ciclo (GE2) recibe parte de su calor del calor disipado por el absorbedor del primer ciclo (AB1) y el resto lo recibe del medio, junto con el calor requerido por el evaporador del segundo ciclo (EV2) al nivel de temperatura T_H .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, cuatro bombas y dos válvulas.
- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB2}}{Q_{EV2} + Q_{GE2}} \propto \frac{2M_{FT}}{2M_{FT} + 1M_{FT}} = \frac{2}{3}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_H}{T_H - T_L} = \frac{\Delta T}{2\Delta T} = \frac{1}{2}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo. Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo no son necesarias otras unidades de desorción (DE) o resorción (RE); esto es debido al hecho de que al operar el arreglo a tres niveles de presión diferentes se tiene tres temperaturas de saturación distintas para el mismo fluido de trabajo puro, [3 y 17].

4.3.3.4 La bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos.

El ciclo avanzado de bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos se encuentra representado en la Figura 86. Algunas de sus características son:

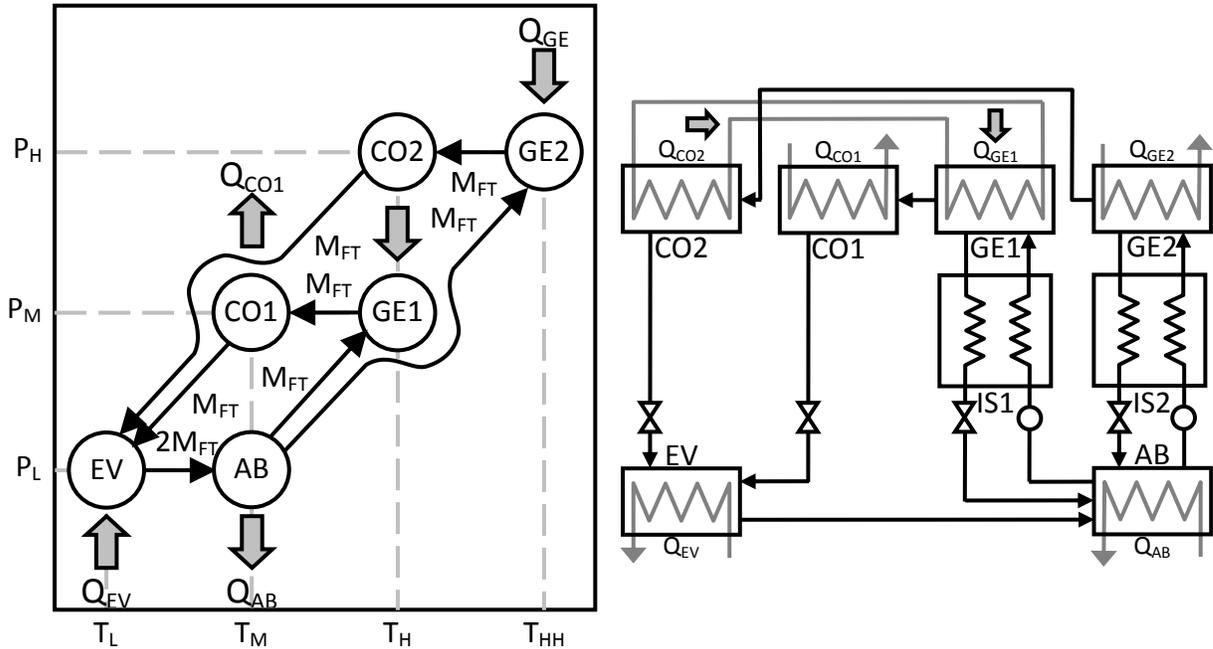


Figura 86. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan como bombas de calor y se traslapan parcialmente. El segundo ciclo cubre todo el dominio de temperaturas, de T_L a T_{HH} operando a cuatro niveles de temperatura diferente y el primer ciclo se encuentra anidado dentro del primero y solo cubre el dominio de T_L a T_H , operando únicamente a tres niveles de temperatura diferente.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Ambos ciclos comparten un solo absorbedor (AB) operando a T_M y un solo evaporador (EV) operando a T_L .
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El generador del primer ciclo (GE1) recibe todo su calor de generación del condensador del segundo ciclo (CO2), el cual opera a la temperatura de condensación T_H .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por seis unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, dos bombas y cuatro válvulas.
- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{CO1} + Q_{AB}}{Q_{GE2}} \propto \frac{M_{FT} + 2M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{3}{1}$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV}}{Q_{GE2}} \propto \frac{2M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{2}{1}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_M}{T_M - T_L} = \frac{2\Delta T}{\Delta T} = \frac{2}{1}$$

- **Comentarios:** La bomba de calor por arreglo T_M operando como dos ciclos anidados que comparten equipos es el más sencillo en cuanto a número de equipos totales involucrados, condiciones de operación y operaciones de

recuperación interna de calor. Ambos ciclos comparten la misma mezcla de fluido de trabajo y absorbente, [3 y 17].

4.3.3.5 El transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos.

El ciclo avanzado de transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos se encuentra representado en la Figura 87. Algunas de sus características son:

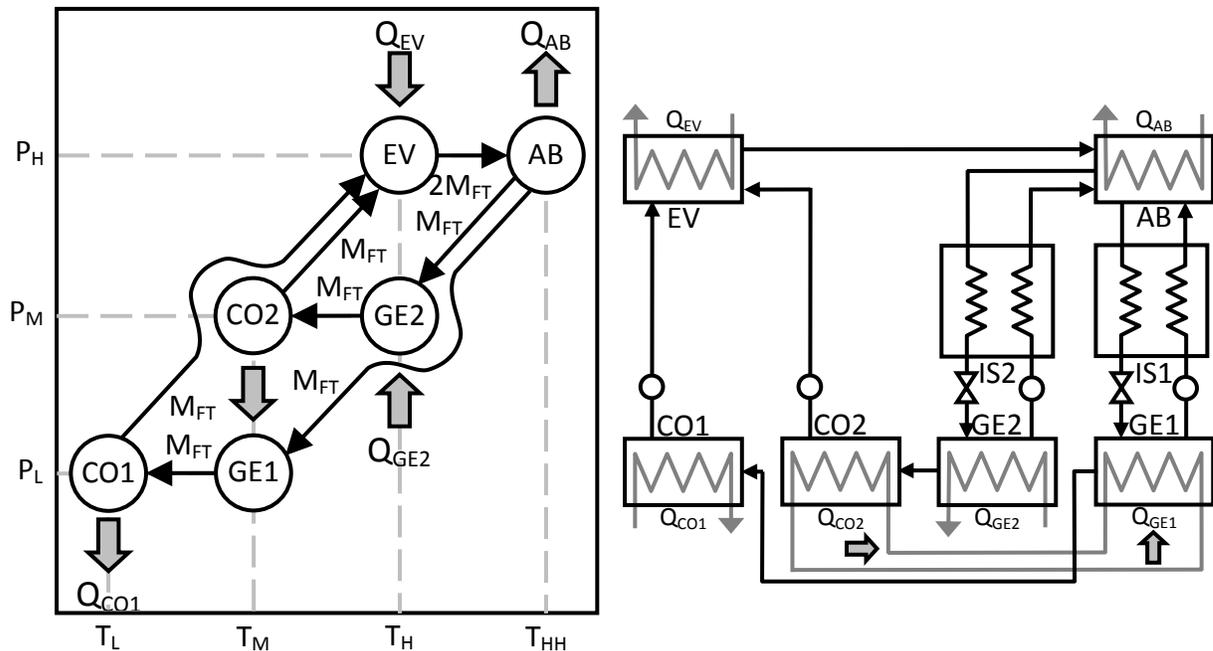


Figura 87. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan como transformadores térmicos y se traslapan parcialmente. El primer ciclo cubre todo el dominio de temperaturas de T_L a T_{HH} operando a cuatro niveles de temperatura diferente. El segundo ciclo se encuentra anidado dentro del primero y solo cubre el dominio de temperaturas de T_M a T_{HH} , operando únicamente a tres niveles de temperatura diferente.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Ambos ciclos comparten un solo absorbedor (AB) operando a T_{HH} y un solo evaporador (EV) operando a T_H .
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El condensador del segundo ciclo (CO2) entrega todo su calor de condensación al generador del primer ciclo (GE1), el cual opera a la temperatura de generación T_M .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por seis unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, cuatro bombas y dos válvulas.

— **Medidas de efectividad:**

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB}}{Q_{EV} + Q_{GE2}} \propto \frac{2M_{FT}}{2M_{FT} + M_{FT}} = \frac{2}{3}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_H}{T_H - T_L} = \frac{\Delta T}{2\Delta T} = \frac{1}{2}$$

- **Comentarios:** El transformador térmico por arreglo T_H operando como dos ciclos anidados que comparten equipos es el más sencillo en cuanto a número de equipos totales involucrados, condiciones de operación y operaciones de recuperación interna de calor. Ambos ciclos comparten la misma mezcla de fluido de trabajo y absorbente, [3 y 17].

4.3.3.6 La bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor.

El ciclo avanzado de bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor se encuentra representado en la Figura 88. Algunas de sus características son:

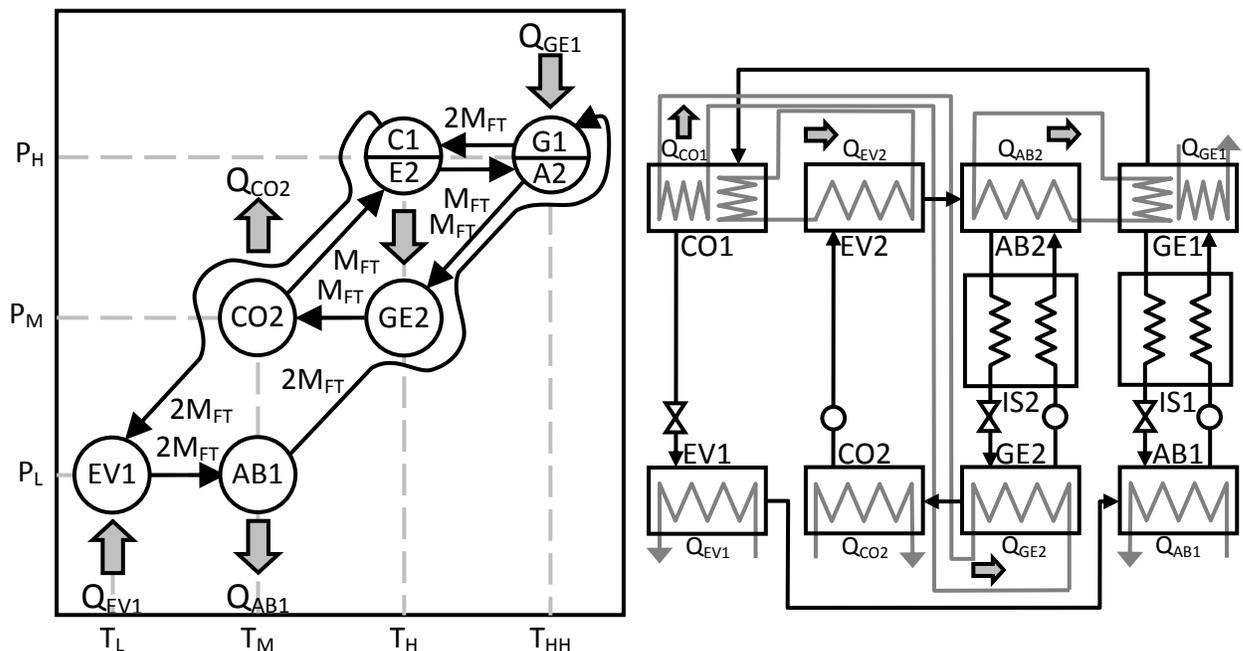


Figura 88. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan independientemente el uno del otro, uno como bomba de calor y el otro como transformador térmico, unidos por fenómenos de transferencia de calor entre las unidades E2 y C1, así como A2 y G1.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades E2/C1 y A2/G1 se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.

- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El condensador del primer ciclo (CO1) entrega una parte de su calor de condensación al generador del segundo ciclo (GE2), el cual opera a la temperatura de generación T_H , además disipa el resto de su calor de condensación al evaporador del segundo ciclo (EV2). El generador del primer ciclo (GE1) recibe parte de su calor del calor disipado por el absorbedor del segundo ciclo (AB2) y el resto lo recibe del medio al nivel de temperatura T_{HH} .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, tres bombas y tres válvulas.
- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{CO2} + Q_{AB1}}{Q_{GE1}} \propto \frac{M_{FT} + 2M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{3}{1}$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV1}}{Q_{GE1}} \propto \frac{2M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{2}{1}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_M}{T_M - T_L} = \frac{2\Delta T}{\Delta T} = \frac{2}{1}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo. Si los ciclos operan con fluidos de trabajo diferentes, estos se deben seleccionar cuidadosamente, para cuidar las transferencias de calor, niveles de presión y temperatura en las unidades de condensación, evaporación y sorción de ambos ciclos que intercambian calor entre ellas, (esto es C1 y E2 así como G1 y A2). Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo no son necesarias otras unidades de desorción (DE) o resorción (RE); esto es debido al hecho de que al operar el arreglo a tres niveles de presión diferentes se tiene tres temperaturas de saturación distintas para el mismo fluido de trabajo puro. El ciclo de bomba de calor opera con un flujo másico de fluido de trabajo correspondiente al doble del flujo másico del ciclo de transformador térmico, [3 y 17].

4.3.3.7 El transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor.

El ciclo avanzado de transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor se encuentra representado en la Figura 89. Algunas de sus características son:

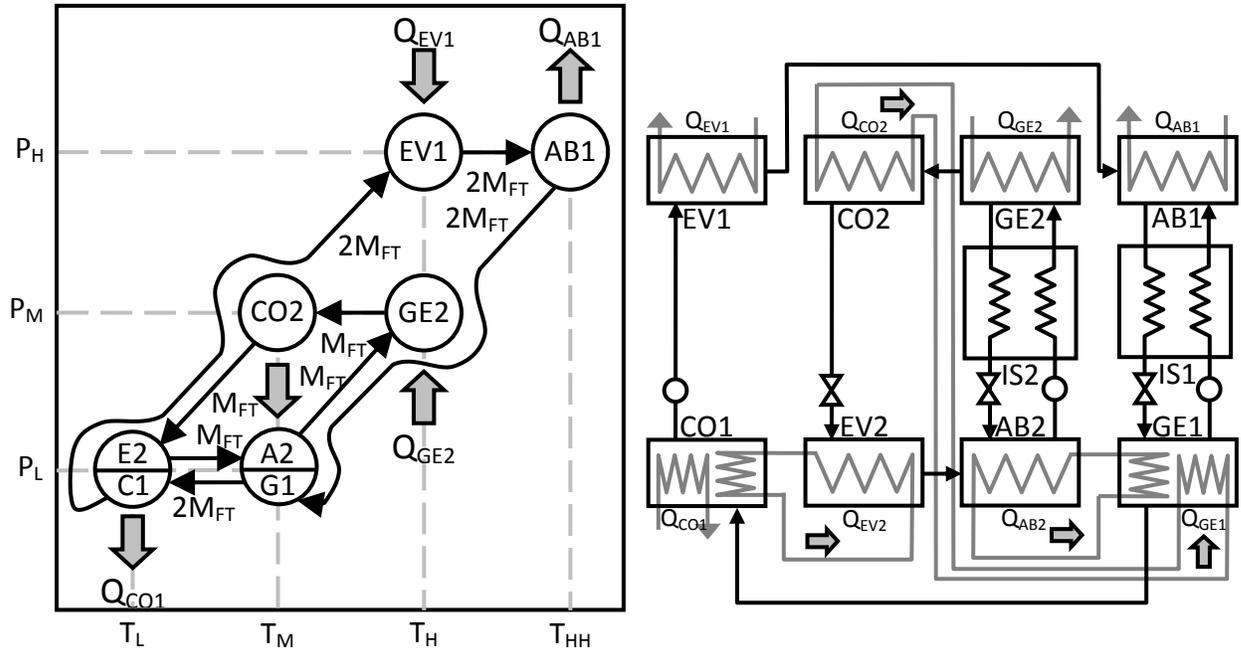


Figura 89. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo operan independientemente el uno del otro, uno como bomba de calor y el otro como transformador térmico, unidos por fenómenos de transferencia de calor entre las unidades C1 y E2, así como G1 y A2.
- **Unidades compartidas por los ciclos:** Las unidades C1/E2 y G1/A2 se separan en cuatro equipos independientes, cada uno perteneciente a su ciclo propio.
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** El generador del primer ciclo (GE1) recibe una parte de su calor de generación del condensador del segundo ciclo (CO2), el cual opera a la temperatura de condensación T_M , además recibe el resto de su calor de generación del calor que libera el absorbedor del segundo ciclo (AB2). El condensador del primer ciclo (CO1) transfiere parte de su calor de condensación al evaporador del segundo ciclo (EV2) y el resto lo disipa al medio al nivel de temperatura T_L .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por ocho unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, tres bombas y tres válvulas.
- **Medidas de efectividad:**

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB1}}{Q_{EV1} + Q_{GE2}} \propto \frac{2M_{FT}}{2M_{FT} + M_{FT}} = \frac{2}{3}$$

$$R\Delta T = \frac{T_{HH} - T_H}{T_H - T_L} = \frac{\Delta T}{2\Delta T} = \frac{1}{2}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo. Si los ciclos operan con fluidos de trabajo diferentes, estos se deben seleccionar cuidadosamente, para cuidar las transferencias de calor, niveles de presión y temperatura en las unidades de condensación, evaporación y sorción de ambos ciclos (C1 y E2 así como G1 y A2). Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo no son necesarias otras unidades de desorción (DE) o resorción (RE); esto es debido al hecho de que al operar el arreglo a tres niveles de presión diferentes se tiene tres temperaturas de saturación distintas para el mismo fluido de trabajo puro. El ciclo de transformador térmico opera con un flujo másico de fluido de trabajo correspondiente al doble del flujo másico del ciclo de bomba de calor, [3 y 17].

4.3.3.8 La bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales.

El ciclo avanzado de bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales se encuentra representado en la Figura 90. Algunas de sus características son:

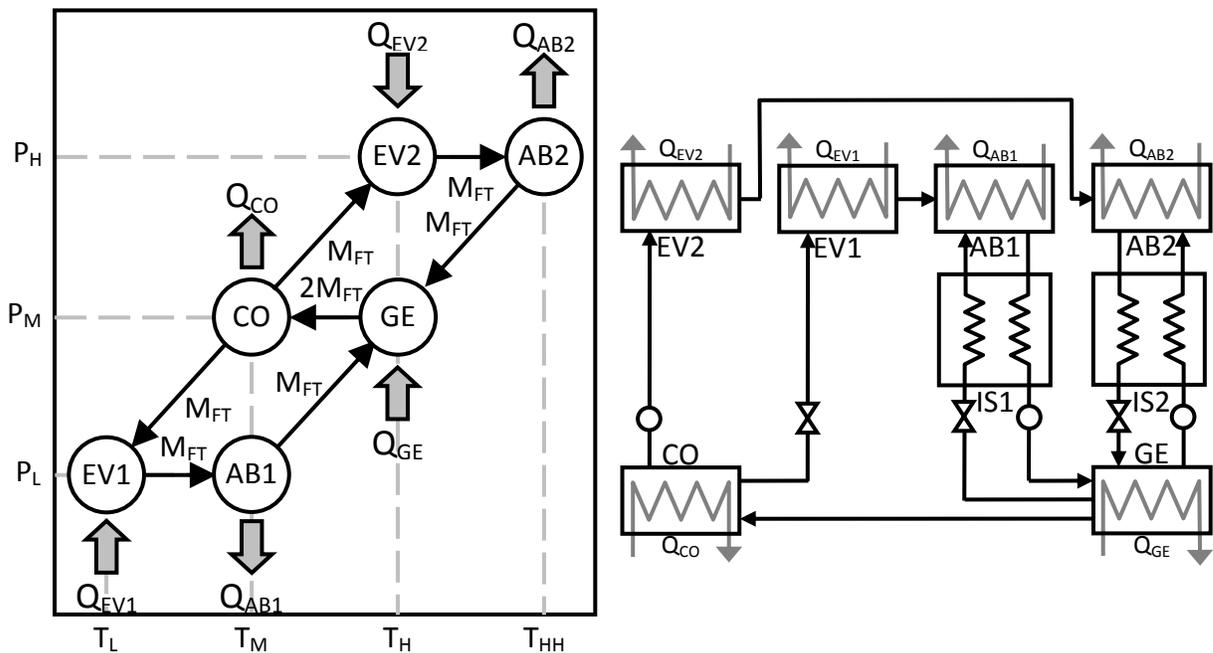


Figura 90. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor y un transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales, [3, 17].

- **Ciclos de operación:** Los dos ciclos del arreglo se traslapan parcialmente, uno como bomba de calor y otro como transformador térmico, sin transferencias de calor internas. El ciclo de transformador térmico cubre el dominio de temperaturas de T_M a T_{HH} operando a tres niveles de temperatura diferente. El ciclo de bomba de

calor cubre el dominio de temperaturas de T_L a T_H , operando también a tres niveles de temperatura diferente.

- **Unidades compartidas por los ciclos:** Ambos ciclos comparte un solo condensador (CO) operando a T_M y un solo generador (GE) operando a T_H .
- **Condiciones de transferencia interna de calor:** Cada ciclo transfiere calor con el medio de forma independiente. El arreglo tiene dos salidas de calor, una de alto potencial para el transformador térmico en el absorbedor del segundo ciclo (AB2), el cual opera a la temperatura de absorción T_{HH} y otra de calor de bajo potencial en el condensador de ambos ciclos (CO) así como en el absorbedor del primer ciclo (AB1), los cuales operan a la misma temperatura de absorción y condensación T_M . El arreglo cuenta con dos entradas de calor, una de muy bajo potencial para la bomba de calor en el evaporador del primer ciclo (EV1), el cual opera a la temperatura de evaporación T_L y otra de calor de alto potencial en el generador de ambos ciclos (GE) y el evaporador del segundo ciclo (EV2), los cuales operan a la misma temperatura de generación y evaporación T_H .
- **Número de equipos totales:** El arreglo se encuentra constituido por seis unidades primarias de intercambio, dos intercambiadores de recuperación interna de calor, tres bombas y tres válvulas.
- **Medidas de efectividad:** Considerando que el arreglo no es estrictamente hablando una sola bomba de calor o transformador térmico por arreglo avanzado y no existe una relación dada entre los flujos máxicos de cada ciclo; de forma semejante, no existe una medida única de su desempeño o eficiencia y cada uno de los ciclos tiene su propio valor de COP, COP_{CAL} y COP_{ENF} para la bomba de calor y COP_{TT} para el transformador térmico.

$$COP_{CAL} = \frac{Q_{AB1} + Q_{CO1}}{Q_{GE1}} \propto \frac{M_{FT} + M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{2}{1}$$

$$COP_{ENF} = \frac{Q_{EV1}}{Q_{GE1}} \propto \frac{M_{FT}}{M_{FT}} = \frac{1}{1}$$

$$R\Delta T_{BC} = \frac{T_H - T_M}{T_M - T_L} = \frac{\Delta T}{\Delta T} = \frac{1}{1}$$

$$COP_{TT} = \frac{Q_{AB2}}{Q_{EV2} + Q_{GE2}} \propto \frac{M_{FT}}{M_{FT} + M_{FT}} = \frac{1}{2}$$

$$R\Delta T_{TT} = \frac{T_{HH} - T_H}{T_H - T_M} = \frac{\Delta T}{\Delta T} = \frac{1}{1}$$

- **Comentarios:** Dado que los ciclos son independientes uno del otro, pueden operar con fluidos de trabajo y absorbente diferentes para cada ciclo; en cuyo caso las unidades comunes CO y GE se separan en dos condensadores (CO1 y CO2) y en dos generadores (GE1 y GE2), cada uno perteneciente a su ciclo respectivo. Si el sistema opera con fluidos de trabajo y absorbente diferentes, estos deben seleccionarse cuidadosamente para que ambas unidades de condensación (CO1 y CO2) y de generación (GE1 y GE2) operen a las mismas condiciones de T_M y T_H a P_M , respectivamente. Si ambos ciclos operan con el mismo fluido de trabajo sólo requiere una unidad de condensación (CO) y de generación (GE) y no son

necesarias otras unidades de (DE) o resorción (RE); esto es debido al hecho de que al operar el arreglo a tres niveles de presión diferentes se tiene tres temperaturas de saturación distintas para el mismo fluido de trabajo puro, [3 y 17].

4.4 Comparaciones y análisis.

4.4.1 Análisis de COP.

Para todo equipo, arreglo o proceso que se desee implantar a nivel industrial se deben de considerar los costos relacionados a la compra, instalación y operación de dichos equipos y arreglos. Uno de los factores primordiales en el desempeño y operación de los sistemas de bombas de calor y transformadores térmicos es el coeficiente de operación (COP). El COP nos indica que tanta energía útil de calentamiento o enfriamiento produce un sistema de bomba de calor o transformador térmico en relación a cuanta energía consume; así el COP está fuertemente relacionado con los costos de operación diaria ya que nos indica que tan eficiente es o cuanta energía tendremos que suministrarle al arreglo en su operación diaria, [1, 2, 3, 5, 7 y 18].

4.4.1.1 Medidas de efectividad de las bombas de calor y los transformadores térmicos por arreglo Tipo I operando a dos y tres niveles de presión.

Para todos los ciclos avanzados de bombas de calor por configuración Tipo I, arreglo T_H operando a dos (Figura 47) y tres (Figura 70) niveles de presión, las medidas de efectividad se presentan a continuación:

- *COP*: El COP representa la relación entre la energía entregada por el arreglo de bomba de calor entre la energía que consume, así:

$$COP_{CAL}(bomba\ de\ calor\ arreglo\ T_H) \approx \frac{3}{2} \quad (\text{ecuación 100})$$

$$COP_{ENF}(bomba\ de\ calor\ arreglo\ T_H) \approx \frac{1}{2} \quad (\text{ecuación 101})$$

- *RΔT*: La $R\Delta T$ representa la relación entre los niveles de transferencia de calor de la bomba con el medio, esto es, la diferencia de temperaturas entre el calor que requiere a alta temperatura y el calor que disipa con respecto a la diferencia de temperaturas entre el calor que disipa y el enfriamiento que produce a baja temperatura, así:

$$R\Delta T(bomba\ de\ calor\ arreglo\ T_H) \approx \frac{1}{2} \quad (\text{ecuación 102})$$

Para todos los ciclos avanzados de transformadores térmicos por configuración Tipo I, arreglo T_M operando a dos (Figura 48) y tres (Figura 71) niveles de presión, las medidas de efectividad se presentan a continuación:

- *COP*: El COP representa la relación entre la energía entregada por el arreglo de transformador térmico entre la energía que consume, así:

$$COP_{TT}(transformador\ térmico\ arreglo\ T_M) \approx \frac{1}{3} \quad (\text{ecuación 103})$$

- $R\Delta T$: La $R\Delta T$ representa la relación entre los niveles de transferencia de calor del transformador térmico con el medio, esto es, la diferencia de temperaturas entre el calor que entrega a alta temperatura y el calor que consume con respecto a la diferencia de temperaturas entre el calor que consume y el que disipa a baja temperatura, así:

$$R\Delta T(\text{transformador térmico arreglo } T_M) \approx \frac{2}{1} \quad (\text{ecuación 104})$$

Para el ciclo avanzado de bomba de calor y transformador térmico por configuración Tipo I, arreglo mixto operando a dos (Figura 49) y tres (Figura 72) niveles de presión, las medidas de efectividad no se reportan porque estrictamente hablando, dicha configuración no corresponde a un ciclo avanzado formado a partir de la integración por ciclos, equipos o transferencias de calor de dos ciclos independientes; dicho arreglo consiste únicamente en dos ciclos independientes que coinciden en sus condiciones de presión y temperatura de operación, [3 y 17].

4.4.1.2 Medidas de efectividad de las bombas de calor y los transformadores térmicos por arreglo Tipo II operando a dos y tres niveles de presión.

Para todos los ciclos avanzados de bombas de calor por configuración Tipo II, arreglo T_M operando a dos (Figura 58) y tres (Figura 81) niveles de presión, las medidas de efectividad se presentan a continuación:

- COP : El COP representa la relación entre la energía entregada por el arreglo de bomba de calor entre la energía que consume, así:

$$COP_{CAL}(\text{bomba de calor arreglo } T_M) \approx \frac{3}{1} \quad (\text{ecuación 105})$$

$$COP_{ENF}(\text{bomba de calor arreglo } T_M) \approx \frac{2}{1} \quad (\text{ecuación 106})$$

- $R\Delta T$: La $R\Delta T$ representa la relación entre los niveles de transferencia de calor de la bomba con el medio, esto es, la diferencia de temperaturas entre el calor que requiere a alta temperatura y el calor que disipa con respecto a la diferencia de temperaturas entre el calor que disipa y el enfriamiento que produce a baja temperatura, así:

$$R\Delta T(\text{bomba de calor arreglo } T_M) \approx \frac{2}{1} \quad (\text{ecuación 107})$$

Para todos los ciclos avanzados de transformadores térmicos por configuración Tipo II, arreglo T_H operando a dos (Figura 59) y tres (Figura 82) niveles de presión, las medidas de efectividad se presentan a continuación:

- COP : El COP representa la relación entre la energía entregada por el arreglo de transformador térmico entre la energía que consume, así:

$$COP_{TT}(\text{transformador térmico arreglo } T_H) \approx \frac{2}{3} \quad (\text{ecuación 108})$$

- $R\Delta T$: La $R\Delta T$ representa la relación entre los niveles de transferencia de calor del transformador térmico con el medio, esto es, la diferencia de temperaturas entre el calor que entrega a alta temperatura y el calor que consume con respecto a la

diferencia de temperaturas entre el calor que consume y el que disipa a baja temperatura, así:

$$R\Delta T(\text{transformador térmico arreglo } T_H) \approx \frac{1}{2} \quad (\text{ecuación 109})$$

Para el ciclo avanzado de bomba de calor y transformador térmico por configuración Tipo II, arreglo mixto operando a dos (Figura 60) y tres (Figura 83) niveles de presión, las medidas de efectividad no se reportan porque estrictamente hablando, dicha configuración no corresponde a un ciclo avanzado formado a partir de la integración por ciclos, equipos o transferencias de calor de dos ciclos independientes; dicho arreglo consiste únicamente en dos ciclos independientes que coinciden en sus condiciones de presión y temperatura de operación, [3 y 17].

4.4.2 Análisis de Coeficiente de Superficie de Transferencia.

El segundo factor importante a considerar en los costos y selección de los sistemas de bombas de calor y transformadores térmicos es la inversión inicial de capital o costo de compra de los equipos. Dado que todos los sistemas de bomba de calor y transformador térmico emplean calor como su fuente energética primaria, la inversión inicial asociada será mayor en tanto mayor sea al área total de transferencia de calor en los elementos primarios del arreglo; así, al comparar dos sistemas que presentan el mismo COP y el mismo $R\Delta T$, el sistema de menor inversión inicial será aquél que tenga una menor área de transferencia de calor en los equipos.

Considerando que el área de transferencia de calor de un equipo es una función de la cantidad de calor transferido en el mismo, es posible estimar un coeficiente de superficie de transferencia (CST) como la relación entre el calentamiento o enfriamiento útil reintegrado al sistema entre el calor total transferido en los elementos primarios. Por lo tanto, para el ciclo de bomba de calor y transformación térmica de una sola etapa (Figura 42):

$$CST_{CAL} = \frac{Q_{AB} + Q_{CO}}{Q_{GE} + Q_{AB} + Q_{CO} + Q_{EV}} = \frac{2M_{FT}}{4M_{FT}} = \frac{1}{2} \quad (\text{ecuación 110})$$

$$CST_{ENF} = \frac{Q_{EV}}{Q_{GE} + Q_{AB} + Q_{CO} + Q_{EV}} = \frac{M_{FT}}{4M_{FT}} = \frac{1}{4} \quad (\text{ecuación 111})$$

$$CST_{TT} = \frac{Q_{AB}}{Q_{AB} + Q_{GE} + Q_{EV} + Q_{CO}} = \frac{M_{FT}}{4M_{FT}} = \frac{1}{4} \quad (\text{ecuación 112})$$

Así, para una aplicación que requiera una cierta cantidad de calor útil suministrado, mientras mayor sea el valor de CST del arreglo propuesto más económico será dicho sistema ya que tendrá una menor área de transferencia o inclusive un menor número de equipos totales, [17].

4.4.2.1 Comparación de arreglos avanzados de bombas de calor.

A continuación se presentan de forma resumida y en tablas los diferentes arreglos avanzados de bomba de calor comparando entre ellos su número de equipos, condiciones de operación y coeficientes de eficiencia y desempeño.

Bomba de calor por etapa sencilla.

Niveles de temperatura de operación: 3

Niveles de presión de operación: 2

Ciclo	Equipos primarios						Eq. auxiliares			Parámetros				
Figura	EV	CO	AB	GE	RE	DE	IS	Bom.	Válv.	COP _{CAL}	COP _{ENF}	RΔT	CST _{CAL}	CST _{ENF}
Figura 42	1	1	1	1	-	-	1	1	2	2	1	1	1/2	1/4

Tabla 5. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros de la bomba de calor por etapa sencilla, [17].

**Bomba de calor multietapa: incremento en el ΔT e incremento del COP o arreglo T_M .
Bomba de calor operando a dos niveles de presión.**

Niveles de temperatura de operación: 4

Niveles de presión de operación: 2

Ciclo	Equipos primarios						Eq. auxiliares			Parámetros				
Figura	EV	CO	AB	GE	RE	DE	IS	Bom.	Válv.	COP _{CAL}	COP _{ENF}	RΔT	CST _{CAL}	CST _{ENF}
Figura 61	1	1	2	2	1	1	3	3	4	3	2	2	1/4	1/6
Figura 63	1	1	2	2	-	-	2	2	3	3	2	2	3/8	1/4
Figura 65	1	1	2	2	1	1	3	3	4	3	2	2	1/4	1/6

Tabla 6. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros de la bomba de calor por arreglo T_M operando a dos niveles de presión, [17].

Bomba de calor operando a tres niveles de presión.

Niveles de temperatura de operación: 4

Niveles de presión de operación: 3

Ciclo	Equipos primarios						Eq. auxiliares			Parámetros				
Figura	EV	CO	AB	GE	RE	DE	IS	Bom.	Válv.	COP _{CAL}	COP _{ENF}	RΔT	CST _{CAL}	CST _{ENF}
Figura 84	2	2	2	2	-	-	2	2	4	3	2	2	1/4	1/6
Figura 86	1	2	1	2	-	-	2	2	4	3	2	2	3/8	1/4
Figura 88	2	2	2	2	-	-	2	3	3	3	2	2	1/4	1/6

Tabla 7. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros de la bomba de calor por arreglo T_M operando a tres niveles de presión, [17].

**Bomba de calor multietapa: decremento en el ΔT y decremento del COP o arreglo T_H .
Bomba de calor operando a dos niveles de presión.**

Niveles de temperatura de operación: 4

Niveles de presión de operación: 2

Ciclo	Equipos primarios						Eq. auxiliares			Parámetros				
Figura	EV	CO	AB	GE	RE	DE	IS	Bom.	Válv.	COP _{CAL}	COP _{ENF}	RΔT	CST _{CAL}	CST _{ENF}
Figura 50	1	1	2	2	1	1	3	3	4	3/2	1/2	1/2	1/4	1/12
Figura 52	1	1	1	1	1	1	2	2	3	3/2	1/2	1/2	3/8	1/8
Figura 54	2	2	2	2	-	-	2	3	3	3/2	1/2	1/2	1/4	1/12

Tabla 8. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros de la bomba de calor por arreglo T_H operando a dos niveles de presión, [17].

Bomba de calor operando a tres niveles de presión.

Niveles de temperatura de operación: 4

Niveles de presión de operación: 3

Ciclo	Equipos primarios						Eq. auxiliares			Parámetros				
Figura	EV	CO	AB	GE	RE	DE	IS	Bom.	Válv.	COP _{CAL}	COP _{ENF}	RΔT	CST _{CAL}	CST _{ENF}
Figura 73	2	2	2	2	-	-	2	2	4	3/2	1/2	1/2	1/4	1/12
Figura 75	2	1	2	1	-	-	2	2	4	3/2	1/2	1/2	3/8	1/8
Figura 77	2	2	2	2	-	-	2	3	3	3/2	1/2	1/2	1/4	1/12

Tabla 9. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros de la bomba de calor por arreglo T_H operando a tres niveles de presión, [17].

4.4.2.2 Comparación de arreglos avanzados de transformadores de calor.

A continuación se presentan de forma resumida y en tablas los diferentes arreglos avanzados de transformadores térmicos comparando entre ellos su número de equipos, condiciones de operación y coeficientes de eficiencia y desempeño.

Transformador térmico por etapa sencilla.

Niveles de temperatura de operación: 3

Niveles de presión de operación: 2

Ciclo	Equipos primarios						Eq. auxiliares			Parámetros		
Figura	EV	CO	AB	GE	RE	DE	IS	Bom.	Válv.	COP _{TT}	RΔT	CST _{TT}
Figura 42	1	1	1	1	-	-	1	2	1	1/2	1	1/4

Tabla 10. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros del transformador térmico por etapa sencilla, [17].

Transformador térmico multietapa: incremento en el ΔT y decremento del COP o arreglo T_M.

Transformador térmico operando a dos niveles de presión.

Niveles de temperatura de operación: 4

Niveles de presión de operación: 2

Ciclo	Equipos primarios						Eq. auxiliares			Parámetros		
Figura	EV	CO	AB	GE	RE	DE	IS	Bom.	Válv.	COP _{TT}	RΔT	CST _{TT}
Figura 51	1	1	2	2	1	1	3	4	3	1/3	2	1/12
Figura 53	1	1	2	2	-	-	2	3	2	1/3	2	1/8
Figura 55	1	2	2	2	1	1	3	4	3	1/3	2	1/12

Tabla 11. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros del transformador térmico por arreglo T_M operando a dos niveles de presión, [17].

Transformador térmico operando a tres niveles de presión.

Niveles de temperatura de operación: 4

Niveles de presión de operación: 3

Ciclo	Equipos primarios						Eq. auxiliares			Parámetros		
Figura	EV	CO	AB	GE	RE	DE	IS	Bom.	Válv.	COP _{TT}	RΔT	CST _{TT}
Figura 74	2	2	2	2	-	-	2	4	2	1/3	2	1/12
Figura 76	2	1	2	1	-	-	2	4	2	1/3	2	1/8
Figura 78	2	2	2	2	-	-	2	3	3	1/3	2	1/12

Tabla 12. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros del transformador térmico por arreglo T_M operando a tres niveles de presión, [17].

Transformador térmico multietapa: decremento en el ΔT e incremento del COP o arreglo T_H.

Transformador térmico operando a dos niveles de presión.

Niveles de temperatura de operación: 4

Niveles de presión de operación: 2

Ciclo	Equipos primarios						Eq. auxiliares			Parámetros		
Figura	EV	CO	AB	GE	RE	DE	IS	Bom.	Válv.	COP _{TT}	RΔT	CST _{TT}
Figura 62	1	1	2	2	1	1	3	4	3	2/3	1/2	1/6
Figura 64	1	1	1	1	1	1	2	3	2	2/3	1/2	1/4
Figura 66	2	2	2	2	-	-	2	3	3	2/3	1/2	1/6

Tabla 13. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros del transformador térmico por arreglo T_H operando a dos niveles de presión, [17].

Transformador térmico operando a tres niveles de presión.

Niveles de temperatura de operación: 4

Niveles de presión de operación: 3

Ciclo	Equipos primarios						Eq. auxiliares			Parámetros		
Figura	EV	CO	AB	GE	RE	DE	IS	Bom.	Válv.	COP _{TT}	RΔT	CST _{TT}
Figura 85	2	2	2	2	-	-	2	4	2	2/3	1/2	1/6
Figura 87	1	2	1	2	-	-	2	4	2	2/3	1/2	1/4
Figura 89	2	2	2	2	-	-	2	3	3	2/3	1/2	1/6

Tabla 14. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros del transformador térmico por arreglo T_H operando a tres niveles de presión, [17].

4.4.3 Consideraciones finales.

Como se puede fácilmente apreciar de las secciones anteriores, para los arreglos multietapa existe una relación entre el COP y el ΔT al cual operan los ciclos; de hecho es útil considerar que los sistemas avanzados por absorción consumen el potencial exergético del calor que reciben para incrementar el nivel de temperatura de alguna otra fuente de calor. En el caso de las bombas de calor, emplean el potencial energético de la energía suministrada en el generador operando a T_{HH} para elevar el nivel de temperatura del calor absorbido en el evaporador operando a T_L y entregarlo a T_M o T_H de acuerdo al arreglo.

En tanto los transformadores térmicos emplean una parte del potencial energético del calor suministrado a T_M o T_H de acuerdo al arreglo para incrementar el nivel de temperatura del resto del calor suministrado y descargarlo a T_{HH} en el absorbedor. Así, para un transformador térmico, en tanto mayor sea T_{HH} y mayor la diferencia con T_H, mayor es la energía que tiene que consumir el sistema para elevar el resto del calor a ese nivel de temperatura y menor la cantidad de calor disponible que queda para ser termotransformado, por tanto a mayor RΔT, menor COP. Para las bombas de calor, en tanto mayor sea T_{HH} y su diferencia con T_H, mayor es el potencial energético de la energía suministrada y mayor el aprovechamiento que se puede hacer de esta, por tanto a mayor RΔT, mayor COP.

Para el caso del análisis del CST, los sistemas más ineficientes son los que operan como dos ciclos de bombas de calor o transformadores térmicos independientes, ya que son los que presentan el mayor número de componentes y el menor valor para CST; su única ventaja es que pueden operar con dos mezclas de trabajo diferentes la una de la otra. Esta aplicación se requiere si una sola mezcla no abarca el dominio completo de presión (P) y temperatura (T) de las condiciones de operación.

Todos los ciclos descritos con anterioridad involucran dos ciclos básicos o seis unidades de intercambio operando a cuatro niveles de temperatura. Existen a su vez un número mayor de ciclos de creciente complejidad, los cuales operan con más de dos ciclos básicos o seis unidades de intercambio, tres niveles de presión o cuatro de temperatura. Alefeld [22], ha demostrado que el COP_{ENF} de una bomba de calor por absorción puede incrementarse de 1.0 para el ciclo sencillo para cuatro unidades de intercambio a 2.0 con seis equipos primarios de operación (condensadores, evaporadores, absorbedores, generadores, desorbedores, resorbedores), a 3.0 con siete equipos primarios de operación o a 4.0 con ocho equipos primarios de operación (con los dominios de presión y temperatura incrementándose de forma correspondiente para cada arreglo). Por desgracia el incremento en la complejidad técnica y operativa de los ciclos de mayor número de etapas aún no ha permitido determinar de forma definitiva las posibles ventajas reales de dichos arreglos aplicados a gran escala y a nivel industrial, [17].

Modelación de sistemas por absorción líquido-vapor

5.1 Propiedades termodinámicas.

5.1.1 Introducción.

Las bombas de calor o transformadores térmicos por absorción son máquinas térmicas que se caracterizan por operar con un sistema binario formado por un fluido de trabajo y un absorbente. La ventaja de los arreglos por absorción es que permiten aprovechar los fenómenos fisicoquímicos del equilibrio de fases de la mezcla binaria empleada para substituir por energía térmica (calor) el requerimiento de energía mecánica de los ciclos por compresión de vapor. Además, el empleo de soluciones o mezclas a diferentes concentraciones entre el fluido de trabajo y el absorbente les permiten a éstos arreglos una gran versatilidad en los niveles de presión y temperatura de operación que pueden alcanzar.

Para los sistemas de bombas de calor y transformadores térmicos por absorción la estimación de la energía libre molar parcial de Gibbs de cada componente en la mezcla es quizá el parámetro de mayor importancia en el cálculo de sus condiciones reales de equilibrio físico y químico. Existen algunos sistemas de mezclas de absorbente y fluido de trabajo que se han estudiado a plenitud con anterioridad y se encuentran extensamente documentados, siendo inclusive empleados como ejemplos de libro de texto para estas aplicaciones; sin embargo, para mezclas nuevas o no tan conocidas esta información es prácticamente nula. Dado que el comportamiento de las propiedades molares parciales de las mezclas no es algo que se pueda encontrar fácilmente en forma tabular o gráfica a menos que se hayan realizado previamente estudios experimentales exhaustivos, se vuelve necesario el tener que evaluar dicha información a partir de modelos de estado de las mezclas y el comportamiento P-V-T que éstas predicen.

La modelación de los sistemas de bombas de calor por absorción inicia con la estimación de las propiedades P-V-T de la mezcla; en seguida se estiman sus variables energéticas como energía interna, entalpía y entropía (\underline{U} , \underline{H} y \underline{S}), las cuales permiten conocer la energía libre de Gibbs (\underline{G}). Posteriormente, a partir de todas estas propiedades de los fluidos puros es posible evaluar las propiedades de la mezcla y las propiedades molares parciales de los componentes en la mezcla. La energía libre molar parcial de Gibbs (\bar{G}_i) de cada componente en la mezcla permite estimar los parámetros que afectan su equilibrio de fases, básicamente la fugacidad (\bar{f}_i) y el coeficiente de actividad (γ_i) de dicho componente en la mezcla. Por último se estiman las condiciones de equilibrio de cada componente en cada fase.

Para cada uno de los pasos en la modelación del comportamiento termodinámico de una bomba de calor o transformador térmico por absorción existen múltiples modelos y ecuaciones que se pueden emplear; siendo la diferencia entre ellos el grado de complejidad y exactitud con que se evalúan los parámetros de operación. Así, es posible emplear desde modelos exclusivamente ideales hasta modelos sumamente complejos que

predicen con gran exactitud las no idealidades de un sistema dado. Por ejemplo, podemos usar modelo de gas ideal o una ecuación cúbica de estado para las relaciones P-V-T, modelo de solución ideal o modelos de solución real para las propiedades de la mezcla y ley de Raoult, modelo ϕ - ϕ (doble fi) o modelo ϕ - γ (fi-gamma) para el equilibrio de fases.

Como siempre, no existe un modelo 'correcto', simplemente modelos con diferentes grados de exactitud y complejidad. Los modelos ideales tienden a ser fáciles de emplear a costa de no incluir interacciones moleculares y particularidades debidas a las diferencias entre la afinidad, forma, propiedades y polaridad de las moléculas entre dos compuestos. Por otro lado los modelos más sofisticados son mucho más exactos a costa de requerir muchos más recursos de cálculo y tiempo en su resolución, [7,9].

5.1.2 Modelos de estado. Relaciones P-V-T.

Se entiende por *modelo de estado* a cualquier ecuación que nos permite determinar el *estado termodinámico* de un sistema. Ahora, *determinar el estado termodinámico de un sistema* quiere decir el conocer el valor de sus variables termodinámicas; así entonces un *modelo de estado* es una ecuación que nos permite estimar el valor sus variables termodinámicas.

Dado que las variables termodinámicas son funciones de estado y por tanto tienen una relación definida entre ellas, los *modelos de estado* establecen la relación entre sus variables termodinámicas y nos permiten calcular a partir de pocos valores todas las demás variables termodinámicas. Esto es, nos permiten definir de forma completa la información termodinámica del sistema.

Por último, considerando que las variables más fáciles de medir son las variables P-V-T, las ecuaciones de estado son entonces, más comúnmente, ecuaciones que predicen el comportamiento y relación de las variables P-V-T de un sistema.

Bajo este concepto existen dos acercamientos a la formulación de ecuaciones de estado. Por un lado se pueden emplear modelos P-V-T empíricos, como las ecuaciones cúbicas de estado y por otro se pueden establecer a partir de las ecuaciones fundamentales o ecuaciones de Gibbs, [3,7,9].

5.1.2.1 Relaciones termodinámicas.

Para poder continuar con nuestro estudio del comportamiento termodinámico de las mezclas es imprescindible conocer las relaciones existentes entre las variables termodinámicas de una mezcla. El punto de partida de todo el análisis es el balance de primera ley de un sistema cerrado:

$$d\underline{U} = \delta Q + \delta W^{12} \quad (\text{ecuación 113})$$

¹²A veces es posible encontrar la ecuación como $d\underline{U} = \delta Q - \delta W$. Este planteamiento viene del origen histórico de la termodinámica como una forma de cuantificar la eficiencia de los sistemas de generación de potencia y se consideraba al calor como *positivo* cuando *entraba* al sistema y al trabajo como *positivo* cuando *salía* del sistema; ya que estas eran las direcciones convencionales de las transferencias de calor y trabajo de una máquina de vapor.

Dónde:

$d\underline{U}$: Es el cambio diferencial de la energía interna molar del sistema cerrado.

δQ : Es el cambio diferencial en todas las transferencias de calor del sistema cerrado. El signo δ de la diferencial es diferente para indicar una cantidad que no es una función de estado.

δW : Es el cambio diferencial en todas las transferencias de trabajo del sistema cerrado. Al igual que para el calor (Q), el signo δ de la diferencial indica una cantidad que no es una función de estado.

Cuando se considera al sistema reversible, las transferencias de energía son $\delta Q = Td\underline{S}$ para el calor y $\delta W = -Pd\underline{V}$ (o $\delta W = Pd\underline{V}$, de acuerdo a la antigua nomenclatura de signos) para el trabajo. Entonces el balance de primera ley se vuelve:

$$d\underline{U} = Td\underline{S} - Pd\underline{V} \quad (\text{ecuación 114})$$

La ecuación 114 es la primera de las ecuaciones fundamentales, también llamadas ecuaciones de Gibbs o ecuaciones $T\underline{S}$ (debido a que en todas ellas se presentan dichas variables). Las otras tres ecuaciones fundamentales surgen de la ecuación 114 y las definiciones de la entalpía (\underline{H}), energía libre de Helmholtz (\underline{F}) y energía libre de Gibbs (\underline{G}):

$$\begin{aligned} \underline{H} &\equiv \underline{U} + P\underline{V} \\ \underline{F} &\equiv \underline{U} - T\underline{S} \\ \underline{G} &\equiv \underline{H} - T\underline{S} \end{aligned}$$

Quedando así:

$$d\underline{H} = Td\underline{S} + \underline{V}dP \quad (\text{ecuación 115})$$

$$d\underline{F} = -\underline{S}dT - Pd\underline{V} \quad (\text{ecuación 116})$$

$$d\underline{G} = -\underline{S}dT + \underline{V}dP \quad (\text{ecuación 117})$$

La importancia de las ecuaciones fundamentales (ecuación 114 - 117) es que representan el comportamiento de las variables energéticas: energía interna (\underline{U}), entalpía (\underline{H}), energía libre de Helmholtz (\underline{F}) y energía libre de Gibbs (\underline{G}) a partir únicamente de las variables P - \underline{V} - T (las más fáciles de medir) y el valor absoluto de la entropía (\underline{S}). Además, las ecuaciones fundamentales nos indican la dependencia y funcionalidad de las variables energéticas, así:

$$\begin{aligned} \underline{U} &= f(\underline{S}, \underline{V}) \\ \underline{H} &= f(\underline{S}, P) \\ \underline{F} &= f(T, \underline{V}) \\ \underline{G} &= f(T, P) \end{aligned}$$

Actualmente la IUPAC considera que la nomenclatura de los signos y direcciones de transferencia de calor y del trabajo deben de ser consistentes, ya que ambas son transferencias de energía. Así, el calor y el trabajo deben de ser *positivos* cuando *entran* al sistema y ambos deben de ser *negativos* cuando *salen* del sistema, lo cual da origen a la ecuación 113. A última instancia el balance de primera ley de un sistema cerrado, ecuación 114, es el mismo independientemente del enfoque que se considere, [7,9].

Lo cual nos permite, al tener una función de la forma $f(x, y)$ y debido a que todas las funciones termodinámicas son funciones de estado y por tanto exactas, aplicar la definición de la derivada $df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$ y la prueba de exactitud $\left(\frac{\partial\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\partial x}\right)_y$ para obtener:

Para la energía interna (\underline{U})

$$d\underline{U} = Td\underline{S} - Pd\underline{V} \quad (\text{ecuación 114})$$

$$\underline{U} = f(\underline{S}, \underline{V})$$

$$d\underline{U} = \left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial \underline{S}}\right)_{\underline{V}} d\underline{S} + \left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial \underline{V}}\right)_{\underline{S}} d\underline{V}$$

$$\left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial \underline{S}}\right)_{\underline{V}} = T \quad (\text{ecuación 118})$$

$$\left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial \underline{V}}\right)_{\underline{S}} = -P \quad (\text{ecuación 119})$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \underline{V}}\right)_{\underline{S}} = -\left(\frac{\partial P}{\partial \underline{S}}\right)_{\underline{V}} \quad (\text{ecuación 120})$$

Para la entalpía (\underline{H})

$$d\underline{H} = Td\underline{S} + \underline{V}dP \quad (\text{ecuación 115})$$

$$\underline{H} = f(\underline{S}, P)$$

$$d\underline{H} = \left(\frac{\partial \underline{H}}{\partial \underline{S}}\right)_P d\underline{S} + \left(\frac{\partial \underline{H}}{\partial P}\right)_{\underline{S}} dP$$

$$\left(\frac{\partial \underline{H}}{\partial \underline{S}}\right)_P = T \quad (\text{ecuación 121})$$

$$\left(\frac{\partial \underline{H}}{\partial P}\right)_{\underline{S}} = \underline{V} \quad (\text{ecuación 122})$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\underline{S}} = \left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial \underline{S}}\right)_P \quad (\text{ecuación 123})$$

Para la energía libre de Helmholtz (\underline{F})

$$d\underline{F} = -\underline{S}dT - Pd\underline{V} \quad (\text{ecuación 116})$$

$$\underline{F} = f(T, \underline{V})$$

$$d\underline{F} = \left(\frac{\partial \underline{F}}{\partial T}\right)_{\underline{V}} dT + \left(\frac{\partial \underline{F}}{\partial \underline{V}}\right)_T d\underline{V}$$

$$\left(\frac{\partial \underline{F}}{\partial T}\right)_{\underline{V}} = -\underline{S} \quad (\text{ecuación 124})$$

$$\left(\frac{\partial \underline{F}}{\partial \underline{V}}\right)_T = -P \quad (\text{ecuación 125})$$

$$\left(\frac{\partial \underline{S}}{\partial \underline{V}}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\underline{V}} \quad (\text{ecuación 126})$$

Para la energía libre de Gibbs (\underline{G})

$$d\underline{G} = -\underline{S}dT + \underline{V}dP \quad (\text{ecuación 117})$$

$$\underline{G} = f(T, P)$$

$$d\underline{G} = \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial T}\right)_P = -\underline{S} \quad (\text{ecuación 127})$$

$$\left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial P}\right)_T = \underline{V} \quad (\text{ecuación 128})$$

$$-\left(\frac{\partial \underline{S}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial T}\right)_P \quad (\text{ecuación 129})$$

Las ecuaciones anteriores (ecuación 118 a ecuación 129), ya sean derivadas de la definición de la diferencial o de la prueba de exactitud se conocen como las *relaciones de Maxwell* y son fundamentales en el cálculo y estimación de las variables termodinámicas a partir de ecuaciones de estado, datos experimentales o correlaciones empíricas.

De hecho, solo para ejemplificar su utilidad e importancia, tomemos como ejemplo la ecuación 68 y ecuación 69:

$$\Delta \underline{H} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{P_i}^{P_f} \left[\underline{V} - T \left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (\text{ecuación 68})$$

$$\Delta \underline{S} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} \left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial T} \right)_P dP \quad (\text{ecuación 69})$$

Las ecuaciones anteriores sirven para calcular los cambios de entalpía ($\Delta \underline{H}$) y entropía ($\Delta \underline{S}$) como consecuencia de un cambio de temperatura (T) y presión (P) dado para sistemas homogéneos de una sola fase, y se pueden deducir fácilmente a partir de las relaciones de Maxwell y las ecuaciones planteadas en su desarrollo, [3,7,9].

5.1.2.2 Modelos de estado a partir de ecuaciones fundamentales.

Como ya se ha mencionado anteriormente, un modelo de estado es una ecuación que permite conocer la información termodinámica de un sistema, esto es, conocer el valor de sus variables termodinámicas de estado. Dado que las ecuaciones fundamentales definen las relaciones que existen entre dichas variables, es lógico pensar que un modelo de estado planteado a partir de una ecuación fundamental permitirá fácilmente calcular el resto de las variables termodinámicas del sistema.

El procedimiento básico a seguir para plantear un modelo de estado a partir de una ecuación fundamental es elegir las variables que se emplearan como independientes para determinar el estado intensivo del sistema; esto es, el estado del sistema para una base de cálculo de una unidad másica o molar. De acuerdo a la regla de las fases de Gibbs (ecuación 130), para sistemas no reaccionantes estas serán dos variables (propias de sistemas de componente puro en una sola fase) más un valor de concentración para cada componente adicional que tenga el sistema. Si el sistema tiene más de una fase en equilibrio, las variables independientes disminuyen en una por cada fase adicional.

$$G.L. = 2 - \pi - M + N \quad (\text{ecuación 130})$$

Dónde:

G.L. : Son los grados de libertad o número de variables independientes que tienen que definirse para fijar el estado termodinámico intensivo del sistema.

π : Número de fases en equilibrio del sistema.

M : Número de reacciones químicas en equilibrio en el sistema.

N : Número de componentes o especies químicas en el sistema.

Lo anterior quiere decir que tanto para sistemas de un componente puro en una sola fase o sistemas binarios en equilibrio de dos fases, el número de variables independientes o grados de libertad es de dos. Para el caso del sistema puro en una sola fase dichas dos variables suelen ser la presión (P) y la temperatura (T); para la mezcla binaria es la presión (P) o la temperatura (T) y la concentración de uno de los componentes en la mezcla (la concentración del segundo componente en la mezcla no se requiere ya que es dependiente de la concentración del primero y se puede calcular con facilidad).

El planteamiento de un modelo de estado generalmente involucra una gran cantidad de datos experimentales del sistema estudiado así como un ajuste numérico de dichos datos, por tanto es común que se elijan, como variables independientes, aquellas de más fácil determinación a nivel experimental, normalmente la presión (P), la temperatura (T), el volumen (\underline{V}) o las concentraciones (x_i). El siguiente paso consiste en elegir una ecuación fundamental que sea función de las variables elegidas.

De las ecuaciones fundamentales, normalmente se elige la energía libre de Gibbs (\underline{G}) o la energía libre de Helmholtz (\underline{E}) debido a que se plantean como funciones de P y T y T y \underline{V} respectivamente. También se puede plantear un modelo de estado a partir de la entalpía (\underline{H}), función de \underline{S} y P o a partir de la energía interna (\underline{U}), función de \underline{S} y V, pero la determinación de la entropía absoluta (\underline{S}) no es un asunto trivial y requiere modelar las sustancias a partir de su estado de cristal perfecto en el cero absoluto (tercera ley de la termodinámica).

Una vez elegida la ecuación fundamental se procede a postular un modelo de estado, ya sea a partir de la integración de la ecuación fundamental o proponiendo un modelo empírico. Naturalmente el modelo propuesto tiene parámetros que deben ajustarse a datos experimentales precisos para asegurar que dicho modelo sea una buena predicción al comportamiento real del sistema estudiado. Una vez que se ha validado la consistencia termodinámica del modelo propuesto, se emplean las relaciones de Maxwell para determinar el resto de las variables termodinámicas del sistema.

Así, al plantear un modelo de estado en función de la energía libre de Gibbs (\underline{G}) o Helmholtz (\underline{E}), para el cálculo de sus propiedades se tiene:

Ecuación fundamental	$\underline{G} = f(T, P)$	$\underline{E} = f(T, \underline{V})$
Variables independientes	T y P	T y \underline{V}

Presión (P)	P	$-\left(\frac{dF}{dV}\right)_T$
Temperatura (T)	T	T
Volumen (\underline{V})	$\left(\frac{dG}{dP}\right)_T$	\underline{V}
Energía interna (\underline{U})	$\underline{G} - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{dG}{dP}\right)_T$	$\underline{F} - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$
Entalpía (\underline{H})	$\underline{G} - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$	$\underline{F} - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - \underline{V}\left(\frac{dF}{dV}\right)_T$
Entropía (\underline{S})	$-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$	$-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$
Energía libre de Helmholtz (\underline{E})	$\underline{G} - P\left(\frac{dG}{dP}\right)_T$	$\underline{F} = f(T, \underline{V})$
Energía libre de Gibbs (\underline{G})	$\underline{G} = f(T, P)$	$\underline{F} - \underline{V}\left(\frac{dF}{dV}\right)_T$

Tabla 15. Relaciones de cálculo para las propiedades termodinámicas de un sistema a partir de \underline{G} o \underline{F} como ecuación fundamental empleada, [3,7,9].

El planteamiento de un modelo de estado específico está muy lejos de los límites y objetivos establecidos en el presente trabajo, más aun considerando que una de las principales filosofías detrás del desarrollo de la presente tesis es el poder evaluar, de forma completamente predictiva y sin necesidad de datos experimentales previos, el comportamiento termodinámico de un ciclo de bomba de calor o transformador térmico por absorción. De forma particular, en el capítulo siguiente se hará un análisis de un sistema binario formado por la mezcla trietilamina-agua y se empleará, para los modelos de estado estudiados, una variante de este planteamiento con el método UNIFAC de cálculo de los coeficientes de actividad.

El método UNIFAC como tal, podría considerarse un modelo de estado, pero en lugar de calcular la energía libre de Gibbs molar de un componente puro (\underline{G}_i) calcula la energía libre de Gibbs molar parcial de exceso para el componente i en una mezcla (\overline{G}_i^{ex}). El resto de las identidades termodinámicas y relaciones de Maxwell aplican de forma idéntica, pero en lugar de calcular las propiedades molares, calculan las propiedades molares parciales en exceso el componente i en la mezcla. Si se quisiera calcular el resto de las variables termodinámicas de la mezcla se requiere el apoyo de ecuaciones adicionales, [3,7,9].

5.1.2.3 Ecuaciones cúbicas de estado.

Las ecuaciones cúbicas de estado (ECE) son modelos matemáticos que se caracterizan por:

- *Predecir el comportamiento real de la relación P-V-T de una sustancia pura:* Una ecuación cúbica de estado es un modelo matemático que describe la relación P-V-T de una sustancia pura. Además, a diferencia de los modelos ideales que son

simplificaciones, buscan predecir las desviaciones de la idealidad de los sistemas estudiados.

- *Ser, en su gran mayoría, modelos empíricos:* De las ecuaciones cúbicas de estado, solo Van der Waals es un modelo con fundamentos completamente teóricos. El modelo de Van der Waals busca predecir la desviación de la idealidad de los fluidos reales a partir de las fuerzas de atracción y repulsión a los cuales están sujetas sus moléculas. El resto de las ecuaciones cúbicas de estado son modificaciones y adecuaciones empíricas a los modelos que les precedieron.
- *Tener tres raíces de solución para los términos de volumen:* El término ecuación cúbica de estado viene del hecho de que la ecuación puede ser escrita en términos de un polinomio cúbico para el volumen (\underline{V}) o el factor de compresibilidad (Z). Esto se traduce en que al resolver la ecuación para \underline{V} o Z pueden existir tres valores reales distintos como raíces del polinomio. Cuando existen tres raíces reales, la de menor magnitud representa un comportamiento semejante al líquido, la de mayor magnitud un comportamiento semejante al vapor y la raíz de en medio no representa físicamente nada, ya que existe en una zona de la función de estado donde se describe un comportamiento termodinámicamente prohibido por el criterio de estabilidad mecánica en el cual se basan las leyes físicas de nuestro universo. Tres raíces reales idénticas representan el punto crítico (\underline{V}_c o Z_c) y raíces imaginarias normalmente indican condiciones supercríticas de presión y/o temperatura.
- *Contar con al menos dos constantes o parámetros propios de cada modelo:* Las ecuaciones cúbicas de estado tienen constantes que les permiten caracterizar de forma particular para cada sustancia estudiada. La ecuación de Van der Waals cuenta con dos parámetros, la constante a o *factor de atracción* y la constante b o *volumen excluido* y representaban las fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas. Las diversas ecuaciones cúbicas de estado subsiguientes conservaron la estructura de las dos constantes, aun cuando los modelos más complejos pueden tener hasta 20 o más constantes. Cuando las constantes de la ecuación se parametrizan en función del punto crítico se dice que la ecuación cúbica de estado o las constantes se encuentran *generalizadas*.
- *Emplear reglas de mezclado para modelar el comportamiento de una mezcla:* De origen una ecuación cúbica de estado sirve para predecir el comportamiento P - \underline{V} - T real de una sustancia pura. Cuando se requiere que prediga el comportamiento de una mezcla, lo que el modelo hace es suponer la existencia de un pseudo componente hipotético puro que tendría las mismas propiedades que la mezcla; así, calculando las propiedades de este pseudo componente hipotético se tienen las de la mezcla. Ya que lo único que caracteriza en una ecuación cúbica de estado a las sustancias individuales son las constantes, entonces son éstas las que tienen que modificarse para representar el comportamiento de la mezcla. A las

ecuaciones que estiman las constantes o parámetros de una mezcla se les llama *reglas de mezclado* y son particulares para cada ecuación cúbica de estado.

- *Tener gran difusión y aplicación a nivel industrial:* Las ecuaciones cúbicas de estado, en particular el modelo de Soave o el de Peng-Robinson cuentan con gran difusión y aceptación a nivel de modelación y diseño industrial. Lo anterior se debe a su gran versatilidad, relativa simplicidad en su resolución y gran exactitud en el valor de sus predicciones. La ventaja que tienen estos modelos es que únicamente requieren de las condiciones críticas de las sustancias para estimar el comportamiento de sus mezclas, al menos con las reglas de mezclado más simples. Si se requiriera modelar el comportamiento de una mezcla fuertemente no ideal se tendrían que emplear reglas de mezclado más sofisticadas que incluyen el ajuste de datos para valores de coeficientes de actividad (γ_i), [7,9].

Las ecuaciones cúbicas de estado más empleadas son:

Nombre de la ecuación cúbica de estado:	Van der Waals (1873)
Forma explícita de P	$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$
Forma polinomial para \underline{V}	$\underline{V}^3 + \left(-\frac{RT}{P} - b\right)\underline{V}^2 + \frac{a}{P}\underline{V} - \frac{ab}{P} = 0$
Forma polinomial para Z	$Z^3 + \left(-1 - \frac{bP}{RT}\right)Z^2 + \frac{aP}{R^2T^2}Z - \frac{abP^2}{R^3T^3} = 0$
a	$\frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$
b	$\frac{1 RT_c}{8 P_c}$
Reglas de mezclado	
a_m	$\sum_{i=1}^{comp} \sum_{j=1}^{comp} x_i x_j \sqrt{a_i a_j}$
b_m	$\sum_{i=1}^{comp} x_i b_i$

Tabla 16. Tabla de la ecuación cúbica de Van der Waals. Forma explícita en P, polinomiales y reglas de mezclado, [20].

Nombre de la ecuación cúbica de estado:	Redlich-Kwong (1949)
Forma explícita de P	$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V(V + b)}$
Forma polinomial para \underline{V}	$\underline{V}^3 - \frac{RT}{P}\underline{V}^2 + \left(\frac{a}{P\sqrt{T}} - \frac{RTb}{P} - b^2\right)\underline{V} - \frac{ab}{P\sqrt{T}} = 0$

Forma polinomial para Z	$Z^3 - Z^2 + \left(\frac{aP}{R^2 T^{5/2}} - \frac{bP}{RT} - \frac{b^2 P^2}{R^2 T^2} \right) Z - \frac{abP^2}{R^3 T^{7/2}} = 0$
a	$0.42748 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c}$
b	$0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$
Reglas de mezclado	
a _m	$\sum_{i=1}^{comp} \sum_{j=1}^{comp} x_i x_j \sqrt{a_i a_j}$
b _m	$\sum_{i=1}^{comp} x_i b_i$

Tabla 17. Tabla de la ecuación cúbica de Redlich-Kwong. Forma explícita en P, polinomiales y reglas de mezclado, [20].

Nombre de la ecuación cúbica de estado:	Soave (1972)
Forma explícita de P	$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a\alpha}{\underline{V}(\underline{V} + b)}$
Forma polinomial para \underline{V}	$\underline{V}^3 - \frac{RT}{P} \underline{V}^2 + \left(\frac{a\alpha}{P} - \frac{RTb}{P} - b^2 \right) \underline{V} - \frac{a\alpha b}{P} = 0$
Forma polinomial para Z	$Z^3 - Z^2 + \left(\frac{a\alpha P}{R^2 T^2} - \frac{bP}{RT} - \frac{b^2 P^2}{R^2 T^2} \right) Z - \frac{a\alpha b P^2}{R^3 T^3} = 0$
a	$0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$
b	$0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$
α	$[1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2$
Reglas de mezclado	
a α _m	$\sum_{i=1}^{comp} \sum_{j=1}^{comp} x_i x_j \left((1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} \right)$ Dónde: k _{ij} : Parámetro de interacción de tablas.
b _m	$\sum_{i=1}^{comp} x_i b_i$

Tabla 18. Tabla de la ecuación cúbica de Soave. Forma explícita en P, polinomiales y reglas de mezclado, [20].

Nombre de la ecuación cúbica de estado:	Peng-Robinson (1976)
---	----------------------

Forma explícita de P	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2Vb - b^2}$
Forma polinomial para \underline{V}	$\underline{V}^3 + \left(b - \frac{RT}{P}\right)\underline{V}^2 + \left(\frac{a\alpha}{P} - \frac{2RTb}{P} - 3b^2\right)\underline{V} + b^3 + \frac{RTb^2}{P} - \frac{a\alpha b}{P} = 0$
Forma polinomial para Z	$Z^3 + \left(\frac{Pb}{RT} - 1\right)Z^2 + \left(\frac{a\alpha P}{R^2T^2} - \frac{2bP}{RT} - \frac{3b^2P^2}{R^2T^2}\right)Z + \frac{b^3P^3}{R^3T^3} + \frac{b^2P^2}{R^2T^2} - \frac{a\alpha bP^2}{R^3T^3} = 0$
a	$0.45724 \frac{R^2T_c^2}{P_c}$
b	$0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$
α	$[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2$
Reglas de mezclado	
$a\alpha_m$	$\sum_{i=1}^{comp} \sum_{j=1}^{comp} x_i x_j \left((1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} \right)$ Dónde: kij: Parámetro de interacción de tablas.
b_m	$\sum_{i=1}^{comp} x_i b_i$

Tabla 19. Tabla de la ecuación cúbica de Peng-Robinson. Forma explícita en P, polinomiales y reglas de mezclado, [20].

5.1.3 Modelos de mezclas y soluciones.

Como ya se ha mencionado anteriormente, el estado termodinámico de una sustancia pura en una sola fase puede ser determinado por completo al conocer o fijar el valor de dos de sus variables intensivas de estado (por ejemplo, T y P o T y \underline{V}); esto se llama determinar el estado intensivo de un sistema. Por otro lado, su estado extensivo, el cual incluye el tamaño total del sistema, se determina por las mismas dos variables intensivas más la masa total o moles totales del sistema (T, P, n o T, \underline{V} , n).

Si se define como $\underline{\theta}$ a cualquier propiedad termodinámica molar (volumen molar, entropía molar, entalpía molar, etc.), entonces tenemos que para una sustancia pura en una sola fase:

$$\underline{\theta} = f(T, P) \quad \text{y} \quad \theta = f(T, P, n)$$

Dónde:

$\underline{\theta}$: Propiedad θ molar de la sustancia pura.

θ : Propiedad θ total de la sustancia pura. Se calcula a partir del producto de n, las moles del sistema, y la propiedad θ molar de la sustancia pura. También puede representarse por $n\underline{\theta}$.

Para una mezcla de c componentes en una sola fase homogénea:

$$\underline{\theta} = f(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{c-1}) \quad \text{y} \quad \boldsymbol{\theta} = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$$

Dónde:

$\underline{\theta}$: Propiedad θ molar del sistema o mezcla como un todo.

$\boldsymbol{\theta}$: Propiedad θ total del sistema o mezcla como un todo. Obviamente se calcula del producto de n , las moles de la mezcla, y la propiedad θ molar del sistema o mezcla como un todo. También puede representarse por $n\underline{\theta}$.

x_i : Fracción molar del componente i en la mezcla.

n_i : Número de moles del componente i en la mezcla.

Es lógico suponer que, de cierta manera, las propiedades termodinámicas de una mezcla en una sola fase están relacionadas con las propiedades termodinámicas de las sustancias que forman dicha mezcla; esto es, si tenemos una mezcla de sustancias conocidas, es razonable esperar que se comporte *de forma semejante* a sus componentes individuales. Obviamente una mezcla muy rica o concentrada en un cierto componente debería de *parecerse* más a ese componente, así, la concentración de cada sustancia también afecta sus propiedades termodinámicas, [7,9].

5.1.3.1 Modelo de mezcla de gas ideal.

En el desarrollo de modelos que predigan el comportamiento de las variables termodinámicas de las mezclas multicomponentes, una alternativa simple es suponer que el valor de una propiedad termodinámica de una mezcla es únicamente la contribución (suma) de los valores de dicha propiedad para cada sustancia pura, evaluadas a las mismas condiciones de presión (P) y temperatura (T) de la mezcla, ponderadas por sus fracciones molares. Esta es la base del modelo de mezcla de gas ideal, el cual ya se revisó con anterioridad.

Se define como una *mezcla de gases ideal* (mg_i) a aquella compuesta única y exclusivamente por *gases ideales* (gi). Una mezcla de gases ideales cumple las siguientes condiciones:

Un gas ideal tiene como *ecuación de estado*:

$$P\underline{V} = \underline{R}T \quad \text{(ecuación 5)}$$

La *energía interna* de un gas ideal es *únicamente función de la temperatura*:

$$\underline{U} = f(T)$$

El *volumen total de una mezcla de gases ideales* es:

$$P\underline{V}^{mg_i} = \left(\sum_{i=1}^{comp} n_i \right) \underline{R}T = n\underline{R}T \quad \text{(ecuación 6)}$$

La *energía interna de una mezcla de gases ideales* es:

$$\underline{U}^{mg_i} = \sum_{i=1}^{comp} n_i \underline{U}_i^{gi} \quad \text{(ecuación 7)}$$

Además dado que $\underline{H} \equiv \underline{U} + P\underline{V}$ y como para gas ideal $P\underline{V} = \underline{R}T$, entonces para gas ideal $\underline{H} = \underline{U} + \underline{R}T$ y por tanto también $\underline{H} = f(T)$ únicamente. Para desarrollar el modelo de mezcla de gases ideales se requiere retomar el concepto de una propiedad molar parcial:

$$\bar{\theta}_i = \left. \frac{\partial(n\theta)}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{ecuación 2})$$

Las propiedades molares parciales son parámetros fundamentales en la predicción de las propiedades termodinámicas de una mezcla, ya que la propiedad θ molar de una mezcla será el promedio, ponderado por las fracciones molares, de las propiedades θ molares parciales de los componentes i en la mezcla. Así:

$$\underline{\theta} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \bar{\theta}_i \quad (\text{ecuación 3})$$

$$n\underline{\theta} = \sum_{i=1}^{comp} n_i \bar{\theta}_i \quad (\text{ecuación 4})$$

Dónde:

$\underline{\theta}_i$: Propiedad θ molar del componente i como puro. Para un sistema formado por un solo componente puro $\underline{\theta} = \underline{\theta}_i$.

$\bar{\theta}_i$: Propiedad θ molar parcial del componente i . Representa una propiedad conceptual θ molar del componente i que tiene como constituyente de una mezcla particular a las condiciones exactas de presión, temperatura y concentración de dicha mezcla.

Conviene recordar el concepto de las propiedades de mezclado vistas con anterioridad. Se entiende por *propiedad de mezclado* ($\Delta\underline{\theta}_{mez}$) a la diferencia entre la propiedad θ molar de una mezcla y la suma del promedio ponderado de la propiedad θ molar de cada componente i como componente puro por su fracción mol. Esto es:

$$\Delta\underline{\theta}_{mez} = \underline{\theta} - \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{\theta}_i \quad (\text{ecuación 11})$$

Aplicando el concepto de una propiedad θ molar parcial (ecuación 3) en la definición anterior, podemos relacionar las propiedades de la mezcla y el cambio de propiedad de mezclado con las propiedades molares parciales:

$$\begin{aligned} \Delta\underline{\theta}_{mez} &= \sum_{i=1}^{comp} x_i \bar{\theta}_i - \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{\theta}_i \\ \Delta\underline{\theta}_{mez} &= \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{\theta}_i - \underline{\theta}_i) \end{aligned} \quad (\text{ecuación 12})$$

Como se puede apreciar en la ecuación 12, la $\Delta\underline{\theta}_{mez}$ representa la suma del promedio ponderado de la diferencia entre el comportamiento molar de la propiedad θ del componente i en la mezcla y su comportamiento como componente puro; esto es, el distanciamiento de su comportamiento como componente en una mezcla con referencia a su comportamiento como sustancia pura.

En base a lo anterior, es posible desarrollar una serie de ecuaciones que representen el comportamiento de las propiedades termodinámicas de mezclado, como función de las propiedades molares parciales y de componente puro, para el modelo de mezcla de gas ideal. Dichas ecuaciones se presentan a continuación en la Tabla 20, [7].

Propiedad	Relaciones
-----------	------------

Volumen	$\Delta \underline{V}_{mez}^{mgi} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{V}_i^{mgi} - \underline{V}_i^{gi})$ $\bar{V}_i^{mgi} = \underline{V}_i^{gi} \therefore \Delta \underline{V}_{mez}^{mgi} = 0$ $\underline{V}^{mgi} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{V}_i^{gi}$
Energía interna	$\Delta \underline{U}_{mez}^{mgi} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{U}_i^{mgi} - \underline{U}_i^{gi})$ $\bar{U}_i^{mgi} = \underline{U}_i^{gi} \therefore \Delta \underline{U}_{mez}^{mgi} = 0$ $\underline{U}^{mgi} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{U}_i^{gi}$
Entalpía	$\Delta \underline{H}_{mez}^{mgi} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{H}_i^{mgi} - \underline{H}_i^{gi})$ $\bar{H}_i^{mgi} = \underline{H}_i^{gi} \therefore \Delta \underline{H}_{mez}^{mgi} = 0$ $\underline{H}^{mgi} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{H}_i^{gi}$
Entropía ¹³	$\Delta \underline{S}_{mez}^{mgi} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{S}_i^{mgi} - \underline{S}_i^{gi})$ $\bar{S}_i^{mgi} = \underline{S}_i^{gi} - \underline{R} \ln x_i \therefore \Delta \underline{S}_{mez}^{mgi} = -\underline{R} \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i$ $\underline{S}^{mgi} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{S}_i^{gi} - \underline{R} \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i$
Energía libre de Helmholtz	$\Delta \underline{F}_{mez}^{mgi} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{F}_i^{mgi} - \underline{F}_i^{gi})$ $\bar{F}_i^{mgi} = \underline{F}_i^{gi} + \underline{R}T \ln x_i \therefore$ $\Delta \underline{F}_{mez}^{mgi} = \underline{R}T \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i$ $\underline{F}^{mgi} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{F}_i^{gi} + \underline{R}T \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i$
Energía libre de Gibbs	$\Delta \underline{G}_{mez}^{mgi} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{G}_i^{mgi} - \underline{G}_i^{gi})$ $\bar{G}_i^{mgi} = \underline{G}_i^{gi} + \underline{R}T \ln x_i \therefore$ $\Delta \underline{G}_{mez}^{mgi} = \underline{R}T \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i$ $\underline{G}^{mgi} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{G}_i^{gi} + \underline{R}T \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i$

¹³ La ecuación $\bar{S}_i^{mgi} = \underline{S}_i^{gi} - \underline{R} \ln x_i$ viene de la integración de la ecuación $\Delta \underline{S} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} \left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial T} \right)_P dP$, (ecuación 69) donde el estado inicial es el compuesto i a T y P como puro y el estado final es el mismo compuesto, a las mismas condiciones T y P pero como parte de la mezcla; entonces su presión no es la presión total de la mezcla P , sino la presión parcial P_i . El término de corrección de presión se integra como $-\underline{R} \ln \frac{P_i}{P} = -\underline{R} \ln x_i$, [7].

Tabla 20. Tabla de las relaciones entre las propiedades molares parciales, las de componente puro y las de mezclado del modelo de mezcla de gas ideal, [7].

Para el desarrollo de las relaciones de las energías libres:

$$\begin{aligned}\overline{G}_i^{mgi} &= \overline{H}_i^{mgi} - T\overline{S}_i^{mgi} \\ \overline{G}_i^{mgi} &= \underline{H}_i^{gi} - T\overline{S}_i^{mgi} \\ \overline{G}_i^{mgi} &= \underline{H}_i^{gi} - T(\underline{S}_i^{gi} - R \ln x_i) \\ \overline{G}_i^{mgi} &= \underline{H}_i^{gi} - T\underline{S}_i^{gi} + \underline{RT} \ln x_i \\ \overline{G}_i^{mgi} &= \underline{G}_i^{gi} + \underline{RT} \ln x_i\end{aligned}$$

El anterior desarrollo para la energía libre de Gibbs aplica de forma semejante para la energía libre de Helmholtz (F), [7].

5.1.3.2 Modelo de solución ideal.

Para estimar el comportamiento real de una sustancia es común recurrir a las ecuaciones de estado o en su defecto a las *funciones de desviación*. El concepto básico detrás de las funciones de desviación consiste en conocer o estimar las propiedades del sistema en un estado de referencia para luego predecir la *desviación* que tendrá el valor real con respecto al valor de referencia.

La fugacidad (\overline{f}_i) y el coeficiente de actividad (γ_i) de un componente i en una mezcla son ejemplos de funciones de desviación, con diferentes estados de referencia cada una. La fugacidad (\overline{f}_i) del componente i en la mezcla tiene como estado de referencia la mezcla de gases ideales y el coeficiente de actividad (γ_i) del componente i en la mezcla tiene de estado de referencia la solución ideal. La justificación de tener estados de referencia diferentes radica en que en tanto más semejante sea el estado de referencia del estado real que se desea predecir, la desviación de su comportamiento será menor y la incertidumbre o inexactitud que introduzca el modelo de predicción será menos significativa.

Así, para sistemas en fase gas, se considera más conveniente un estado de referencia gaseoso y por tanto se elige la mezcla de gases ideales. Para sistemas en solución líquida se prefiere un sistema en estado líquido y de allí surge el modelo de solución ideal.

Como tal, el modelo de solución ideal (si) es semejante al de mezcla de gases ideales. En cuanto a las relaciones que se establecen a partir del modelo, podría decirse que son ecuaciones análogas a las de la Tabla 20. Como ya se mencionó con anterioridad, se define como *solución ideal* (si) a aquella mezcla líquida o vapor que cumple las siguientes condiciones:

$$\overline{H}_i^{si} = \underline{H}_i \quad (\text{ecuación 8})$$

$$\overline{V}_i^{si} = \underline{V}_i \quad (\text{ecuación 9})$$

Es de notar que a diferencia del modelo de mezcla de gases ideales, las propiedades θ molares de los componentes puros NO son ideales, sino reales para un componente puro, [7].

Propiedad	Relaciones
Volumen	$\Delta \underline{V}_{mez}^{si} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{V}_i^{si} - \underline{V}_i)$ $\bar{V}_i^{si} = \underline{V}_i \therefore \Delta \underline{V}_{mez}^{si} = 0$ $\underline{V}^{si} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{V}_i$
Energía interna	$\Delta \underline{U}_{mez}^{si} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{U}_i^{si} - \underline{U}_i)$ $\bar{U}_i^{si} = \underline{U}_i \therefore \Delta \underline{U}_{mez}^{si} = 0$ $\underline{U}^{si} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{U}_i$
Entalpía	$\Delta \underline{H}_{mez}^{si} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{H}_i^{si} - \underline{H}_i)$ $\bar{H}_i^{si} = \underline{H}_i \therefore \Delta \underline{H}_{mez}^{si} = 0$ $\underline{H}^{si} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{H}_i$
Entropía	$\Delta \underline{S}_{mez}^{si} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{S}_i^{si} - \underline{S}_i)$ $\bar{S}_i^{si} = \underline{S}_i - R \ln x_i \therefore \Delta \underline{S}_{mez}^{si} = -R \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i$ $\underline{S}^{si} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{S}_i - R \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i$
Energía libre de Helmholtz	$\Delta \underline{F}_{mez}^{si} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{F}_i^{si} - \underline{F}_i)$ $\bar{F}_i^{si} = \underline{F}_i + RT \ln x_i \therefore$ $\Delta \underline{F}_{mez}^{si} = RT \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i$ $\underline{F}^{si} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{F}_i + RT \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i$
Energía libre de Gibbs	$\Delta \underline{G}_{mez}^{si} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{G}_i^{si} - \underline{G}_i)$ $\bar{G}_i^{si} = \underline{G}_i + RT \ln x_i \therefore$ $\Delta \underline{G}_{mez}^{si} = RT \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i$ $\underline{G}^{si} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{G}_i + RT \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i$

Tabla 21. Tabla de las relaciones entre las propiedades molares parciales, las de componente puro y las de mezclado del modelo de solución ideal, [7].

5.1.3.3 Modelo de solución real.

Como ya se ha mencionado con anterioridad, resulta útil describir el comportamiento de los sistemas reales como una 'corrección' o 'desviación' del comportamiento ideal. De aquí surge el concepto de una *propiedad de desviación* (*departure* en inglés) o *propiedad residual*.

Se define a la propiedad θ molar residual del componente i puro como:

$$\underline{\theta}_{res} = \underline{\theta}_{des} = \underline{\theta} - \underline{\theta}^{gi} \quad (\text{ecuación 13})$$

Se define a la propiedad θ molar parcial residual del componente i en una mezcla como:

$$\bar{\theta}_{i\ res} = \bar{\theta}_{i\ des} = \bar{\theta}_i - \bar{\theta}_i^{mgi} \quad (\text{ecuación 14})$$

Las propiedades de mezclado de exceso son los cambios *adicionales* que ocurren en la variable θ de la mezcla al mezclarse de forma isotérmica e isobárica en comparación a los ocurridos por la formación de una solución ideal. Se define la propiedad θ molar de exceso de mezclado de una mezcla como:

$$\underline{\theta}^{ex} = \Delta\underline{\theta}_{mez} - \Delta\underline{\theta}_{mez}^{si} \quad (\text{ecuación 15})$$

De la ecuación 12 se puede deducir fácilmente que:

$$\underline{\theta}^{ex} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \bar{\theta}_i - \sum_{i=1}^{comp} x_i \bar{\theta}_i^{si} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{\theta}_i - \bar{\theta}_i^{si}) \quad \text{ecuación 16}$$

De donde se define la propiedad θ molar parcial de exceso de mezclado del componente i en una mezcla como:

$$\bar{\theta}_i^{ex} = \bar{\theta}_i - \bar{\theta}_i^{si} \quad (\text{ecuación 17})$$

Como se puede apreciar en la Tabla 22, $\bar{\theta}_i^{si} = \underline{\theta}_i$ SOLO para las variables termodinámicas molares de volumen (\underline{V}), entalpía (\underline{H}) y energía interna (\underline{U}). Para las variables molares entropía (\underline{S}), energía libre de Gibbs (\underline{G}) y energía libre de Helmholtz (\underline{F}) los resultados son diferentes, [7].

Propiedad	Relaciones
Volumen	$\Delta\underline{V}_{mez} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{V}_i - \underline{V}_i)$ $\bar{V}_i^{ex} = \bar{V}_i - \underline{V}_i \therefore \Delta\underline{V}_{mez} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \bar{V}_i^{ex} = \underline{V}^{ex}$ $\underline{V} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{V}_i + \Delta\underline{V}_{mez} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\underline{V}_i + \bar{V}_i^{ex})$
Energía interna	$\Delta\underline{U}_{mez} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{U}_i - \underline{U}_i)$ $\bar{U}_i^{ex} = \bar{U}_i - \underline{U}_i \therefore \Delta\underline{U}_{mez} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \bar{U}_i^{ex} = \underline{U}^{ex}$

	$\underline{U} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{U}_i + \Delta \underline{U}_{mez} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\underline{U}_i + \bar{U}_i^{ex})$
Entalpía	$\Delta \underline{H}_{mez} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{H}_i - \underline{H}_i)$ $\bar{H}_i^{ex} = \bar{H}_i - \underline{H}_i \therefore \Delta \underline{H}_{mez} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \bar{H}_i^{ex} = \underline{H}^{ex}$ $\underline{H} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{H}_i + \Delta \underline{H}_{mez} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\underline{H}_i + \bar{H}_i^{ex})$
Entropía	$\Delta \underline{S}_{mez} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{S}_i - \underline{S}_i)$ $\bar{S}_i^{ex} = \bar{S}_i - \underline{S}_i + \underline{R} \ln x_i \therefore$ $\Delta \underline{S}_{mez} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{S}_i^{ex} - \underline{R} \ln x_i)$ $\underline{S}^{ex} = \Delta \underline{S}_{mez} + \underline{R} \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i$ $\underline{S} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{S}_i + \Delta \underline{S}_{mez}$ $= \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{S}_i + \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{S}_i^{ex} - \underline{R} \ln x_i)$ \therefore $\underline{S} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\underline{S}_i + \bar{S}_i^{ex} - \underline{R} \ln x_i)$ $= \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{S}_i + \underline{S}^{ex} - \underline{R} \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i$
Energía libre de Helmholtz	$\Delta \underline{F}_{mez} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{F}_i - \underline{F}_i)$ $\bar{F}_i^{ex} = \bar{F}_i - \underline{F}_i - \underline{R}T \ln x_i \therefore$ $\Delta \underline{F}_{mez} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{F}_i^{ex} + \underline{R}T \ln x_i)$ $\underline{F}^{ex} = \Delta \underline{F}_{mez} - \underline{R}T \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i$ $\underline{F} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{F}_i + \Delta \underline{F}_{mez}$ $= \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{F}_i$ $+ \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{F}_i^{ex} + \underline{R}T \ln x_i) \therefore$ $\underline{F} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\underline{F}_i + \bar{F}_i^{ex} + \underline{R}T \ln x_i)$ $= \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{F}_i + \underline{F}^{ex} + \underline{R}T \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i$
Energía libre de Gibbs	$\Delta \underline{G}_{mez} = \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{G}_i - \underline{G}_i)$ $\bar{G}_i^{ex} = \bar{G}_i - \underline{G}_i - \underline{R}T \ln x_i \therefore$

$$\begin{aligned}
 \Delta \underline{G}_{mez} &= \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{G}_i^{ex} + \underline{RT} \ln x_i) \\
 \underline{G}^{ex} &= \Delta \underline{G}_{mez} - \underline{RT} \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i \\
 \underline{G} &= \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{G}_i + \Delta \underline{G}_{mez} \\
 &= \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{G}_i \\
 &\quad + \sum_{i=1}^{comp} x_i (\bar{G}_i^{ex} + \underline{RT} \ln x_i) \therefore \\
 \underline{G} &= \sum_{i=1}^{comp} x_i (\underline{G}_i + \bar{G}_i^{ex} + \underline{RT} \ln x_i) \\
 &= \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{G}_i + \underline{G}^{ex} + \underline{RT} \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i
 \end{aligned}$$

Tabla 22. Tabla de las relaciones entre las propiedades molares parciales, las de componente puro, las de mezclado y las de exceso del modelo de solución real, [7].

Además, si se tienen datos experimentales sobre la función θ molar de una solución binaria, como por ejemplo datos de volumen específico o molar a partir de mediciones de densidad o datos de cambios de entalpías de mezclado a partir de calorimetría de disolución, es posible emplear las siguientes relaciones que se deducen de las ecuaciones anteriores, [7].

$$\bar{\theta}_1 - \underline{\theta}_1 = \Delta \underline{\theta}_{mez} - x_2 \left. \frac{\partial(\Delta \underline{\theta}_{mez})}{\partial x_2} \right|_{T,P} \quad (\text{ecuación 131})$$

$$\bar{\theta}_2 - \underline{\theta}_2 = \Delta \underline{\theta}_{mez} - x_1 \left. \frac{\partial(\Delta \underline{\theta}_{mez})}{\partial x_1} \right|_{T,P} \quad (\text{ecuación 132})$$

$$\bar{\theta}_1 = \underline{\theta}_{mez} - x_2 \left. \frac{\partial(\underline{\theta}_{mez})}{\partial x_2} \right|_{T,P} \quad (\text{ecuación 133})$$

$$\bar{\theta}_2 = \underline{\theta}_{mez} - x_1 \left. \frac{\partial(\underline{\theta}_{mez})}{\partial x_1} \right|_{T,P} \quad (\text{ecuación 134})$$

5.2 Equilibrio de fases.

5.2.1 Introducción.

En la operación de los arreglos de bombas de calor y transformadores térmicos por absorción son de vital importancia los fenómenos de equilibrio físico que tienen lugar entre los componentes de la mezcla de trabajo; dado lo anterior, predecirlos de forma adecuada es uno de los problemas más importantes en el desarrollo de estas tecnologías.

Dado que las condiciones de presión, temperatura y concentración de la mezcla de trabajo se encuentran relacionadas con los fenómenos de equilibrio físico que rigen a sus componentes, es a última instancia, el equilibrio físico el que determina los niveles de temperatura de operación que puede alcanzar el arreglo, las presiones a las cuales tendrá que operar, los balances de materia de la mezcla de trabajo en los equipos de sorción y por ende las magnitudes del calor entregado o consumido por el equipo. Todo lo anterior

impacta el diseño de la bomba de calor o transformador térmico por absorción, siendo un factor extraordinariamente importante en la estimación del costo, condiciones de operación y rendimiento del arreglo.

Es debido a lo anterior que predecir correctamente el comportamiento del equilibrio físico de una mezcla de trabajo es un factor de importancia fundamental en el desarrollo de arreglos avanzados de ciclo múltiple y en el estudio y selección de nuevas mezclas de trabajo. Así, el poder contar con modelos que predigan el comportamiento del equilibrio físico de la mezcla de trabajo de forma teórica es una herramienta invaluable en el horizonte de aplicación, investigación e innovación de estas tecnologías.

Es importante recordar que, como se verá en la próxima sección, los fenómenos de equilibrio de fases no aplican exclusivamente a las mezclas de trabajo, sino también a los componentes puros, en especial en lo relativo a sus presiones de vapor y entalpías de vaporización, [3, 7 y 8].

5.2.2 Coeficientes de fugacidad y actividad.

Como ya se ha venido mencionando en secciones anteriores, la fugacidad de un componente puro (f), la fugacidad de un componente i en una mezcla (\bar{f}_i), los correspondientes coeficientes de fugacidad de un componente puro (ϕ) y de un componente i en una mezcla ($\bar{\phi}_i$) así como el coeficiente de actividad del componente i en una mezcla (γ_i) son de vital importancia para el cálculo de las propiedades un sistema binario y sus condiciones de equilibrio en los equipos de absorción y desorción de una bomba de calor o transformador térmico por absorción, [7 y 8].

Así, se define a la fugacidad (f) de una sustancia pura dada como:

$$f = P e^{\left(\frac{G-G^i}{RT}\right)} = P e^{\left(\frac{1}{RT} \int_0^P \left(\underline{V} - \frac{RT}{P}\right) dP\right)} \quad (\text{ecuación 135})$$

Y al coeficiente de fugacidad (ϕ) de una sustancia pura como:

$$\phi = \frac{f}{P} = e^{\left(\frac{G-G^i}{RT}\right)} = e^{\left(\frac{1}{RT} \int_0^P \left(\underline{V} - \frac{RT}{P}\right) dP\right)} \quad (\text{ecuación 136})$$

5.2.2.1 Por ecuaciones cúbicas de estado.

Considerando que las ecuaciones cúbicas de estado (Tabla 16, Tabla 17, Tabla 18 y Tabla 19) son explícitas para la presión (P) pero no para el volumen molar (\underline{V}), es más conveniente expresar las ecuaciones para el cálculo de la fugacidad (f) y el coeficiente de fugacidad (ϕ) en términos de una integral sobre el volumen molar (\underline{V}) en lugar de la presión (P). Así, el coeficiente de fugacidad (ϕ) se calcula como:

$$\ln(\phi) = \ln\left(\frac{f}{P}\right) = \frac{1}{RT} \int_{\underline{V}=\infty}^{\underline{V}} \left(\frac{RT}{\underline{V}} - P\right) d\underline{V} - \ln(Z) + Z - 1 \quad (\text{ecuación 137})$$

De forma semejante, para mezclas, se define a la fugacidad (\bar{f}_i) de una sustancia i en la mezcla como:

$$\bar{f}_i = y_i P e^{\left(\frac{\bar{G}_i - \bar{G}_i^{mgi}}{RT}\right)} = y_i P e^{\left(\frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V}_i - \bar{V}_i^{mgi}) dP\right)} \quad (\text{ecuación 138})$$

Y al coeficiente de fugacidad ($\bar{\phi}_i$) de una sustancia i en la mezcla como:

$$\bar{\phi}_i = \frac{\bar{f}_i}{y_i P} = e^{\left(\frac{\bar{G}_i - \bar{G}_i^{mgi}}{RT}\right)} = e^{\left(\frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V}_i - \bar{V}_i^{mgi}) dP\right)} \quad (\text{ecuación 139})$$

Al igual que el caso de la ecuación 137, es posible expresar las ecuaciones para el cálculo de la fugacidad (\bar{f}_i) de i en la mezcla y el coeficiente de fugacidad ($\bar{\phi}_i$) de i en la mezcla en términos de una integral sobre el volumen molar (\underline{V}) en lugar de la presión. Así, el coeficiente de fugacidad ($\bar{\phi}_i$) se calcula como:

$$\ln(\bar{\phi}_i) = \ln\left(\frac{\bar{f}_i}{y_i P}\right) = \frac{1}{RT} \int_{\underline{V}=\infty}^{\underline{V}} \left(\frac{RT}{\underline{V}} - n \left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}}\right) d\underline{V} - \ln(Z) \quad (\text{ecuación 140})$$

Es de notar como, de acuerdo a las ecuaciones anteriores, los diferentes términos de fugacidad se encuentran relacionados con la energía libre de Gibbs. La fugacidad de una sustancia pura está relacionada con la diferencia entre la energía libre de Gibbs molar de la sustancia (\underline{G}) y su energía libre de Gibbs molar si fuera un gas ideal (\underline{G}^{gi}), siendo así una función de la energía libre de Gibbs molar residual (\underline{G}_{res}).

La fugacidad de una sustancia i en una mezcla está relacionada con la diferencia entre la energía libre de Gibbs molar parcial de la sustancia i en la mezcla (\bar{G}_i) y su energía libre de Gibbs molar parcial de la sustancia i en una mezcla de gases ideales (\bar{G}_i^{mgi}), siendo así una función de la energía libre de Gibbs molar parcial residual (\bar{G}_i^{res}). De forma semejante, el coeficiente de actividad de una sustancia i en una mezcla líquida (γ_i) se encuentra relacionada con la energía libre de Gibbs molar parcial de exceso de mezclado (\bar{G}_i^{ex}). No es coincidencia que todas estas propiedades se encuentren relacionadas, de una u otra manera, con la energía libre de Gibbs, ya que es el parámetro fundamental en los cálculos de las condiciones de equilibrio químico y físico de un sistema.

Así, de acuerdo al párrafo anterior, se define el coeficiente de actividad de una sustancia i en una mezcla líquida (γ_i) como:

$$\underline{RT} \ln(\gamma_i) = \bar{G}_i^{ex} = \left(\frac{\partial n \bar{G}^{ex}}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \int_0^P (\bar{V}_i - \underline{V}_i) dP \quad (\text{ecuación 141})$$

Y su relación con la fugacidad se encuentra definida por:

$$\gamma_i = \frac{\bar{f}_i^{liq}}{x_i \bar{f}_i^{liq}} = \frac{\bar{\phi}_i}{\phi_i} \quad (\text{ecuación 142})$$

Las ecuaciones propias para el cálculo de los coeficientes de fugacidad para sustancias puras y mezclas para cada ecuación cúbica de estado se presentan a continuación, [7]:

Ecuación de estado	Fugacidad de componente puro
Van der Waals (vapor)	$\ln(\phi_{vap}) = \ln\left(\frac{V_{vap}}{V_{vap} - b}\right) - \frac{a}{RTV_{vap}} - \ln(Z_{vap}) + Z_{vap} - 1$
Van der Waals (líquido)	$\ln(\phi_{liq}) = \ln\left(\frac{V_{liq}}{V_{liq} - b}\right) - \frac{a}{RTV_{liq}} - \ln(Z_{liq}) + Z_{liq} - 1$
Redlich-Kwong (vapor)	$\ln(\phi_{vap}) = \ln\left(\frac{V_{vap}}{V_{vap} - b}\right) + \frac{a}{RT\sqrt{T}b} \ln\left(\frac{V_{vap}}{V_{vap} + b}\right) - \ln(Z_{vap}) + Z_{vap} - 1$
Redlich-Kwong (líquido)	$\ln(\phi_{liq}) = \ln\left(\frac{V_{liq}}{V_{liq} - b}\right) + \frac{a}{RT\sqrt{T}b} \ln\left(\frac{V_{liq}}{V_{liq} + b}\right) - \ln(Z_{liq}) + Z_{liq} - 1$
Soave (vapor)	$\ln(\phi_{vap}) = \ln\left(\frac{V_{vap}}{V_{vap} - b}\right) + \frac{a\alpha}{RTb} \ln\left(\frac{V_{vap}}{V_{vap} + b}\right) - \ln(Z_{vap}) + Z_{vap} - 1$
Soave (líquido)	$\ln(\phi_{liq}) = \ln\left(\frac{V_{liq}}{V_{liq} - b}\right) + \frac{a\alpha}{RTb} \ln\left(\frac{V_{liq}}{V_{liq} + b}\right) - \ln(Z_{liq}) + Z_{liq} - 1$
Peng-Robinson (vapor)	$\ln(\phi_{vap}) = \ln\left(\frac{V_{vap}}{V_{vap} - b}\right) + \frac{a\alpha}{2\sqrt{2}RTb} \ln\left(\frac{V_{vap} + b(1 - \sqrt{2})}{V_{vap} + b(1 + \sqrt{2})}\right) - \ln(Z_{vap}) + Z_{vap} - 1$
Peng-Robinson (líquido)	$\ln(\phi_{liq}) = \ln\left(\frac{V_{liq}}{V_{liq} - b}\right) + \frac{a\alpha}{2\sqrt{2}RTb} \ln\left(\frac{V_{liq} + b(1 - \sqrt{2})}{V_{liq} + b(1 + \sqrt{2})}\right) - \ln(Z_{liq}) + Z_{liq} - 1$

Tabla 23. Ecuaciones para el cálculo del coeficiente de fugacidad (ϕ_i) de una sustancia pura líquida y vapor generadas a partir de aplicar la ecuación 137 con cada ecuación cúbica de estado estudiada, [7].

Ecuación de estado	Fugacidad de una sustancia i en una mezcla
Van der Waals (vapor)	$\ln(\bar{\phi}_{i,vap}) = \ln\left(\frac{V_{vap}}{V_{vap} - b}\right) + \frac{b_i}{(V_{vap} - b)} - \frac{2 \sum_{j=1}^{comp} x_j \sqrt{a_i a_j}}{RTV_{vap}} - \ln(Z_{vap})$

Van der Waals (líquido)	$\ln(\bar{\phi}_{i liq}) = \ln\left(\frac{V_{liq}}{V_{liq} - b}\right) + \frac{b_i}{(V_{liq} - b)} - \frac{2 \sum_{j=1}^{comp} x_j \sqrt{a_i a_j}}{RT V_{liq}} - \ln(Z_{liq})$
Redlich-Kwong (vapor)	$\ln(\bar{\phi}_{i vap}) = \ln\left(\frac{V_{vap}}{V_{vap} - b}\right) + \frac{b_i}{(V_{vap} - b)} + \frac{2 \sum_{j=1}^{comp} x_j \sqrt{a_i a_j}}{RT \sqrt{T} b} \ln\left(\frac{V_{vap}}{V_{vap} + b}\right) - \frac{a b_i}{RT \sqrt{T} b^2} \left(\ln\left(\frac{V_{vap}}{V_{vap} + b}\right) + \frac{b}{V_{vap} + b} \right) - \ln(Z_{vap})$
Redlich-Kwong (líquido)	$\ln(\bar{\phi}_{i liq}) = \ln\left(\frac{V_{liq}}{V_{liq} - b}\right) + \frac{b_i}{(V_{liq} - b)} + \frac{2 \sum_{j=1}^{comp} x_j \sqrt{a_i a_j}}{RT \sqrt{T} b} \ln\left(\frac{V_{liq}}{V_{liq} + b}\right) - \frac{a b_i}{RT \sqrt{T} b^2} \left(\ln\left(\frac{V_{liq}}{V_{liq} + b}\right) + \frac{b}{V_{liq} + b} \right) - \ln(Z_{liq})$
Soave (vapor)	$\ln(\bar{\phi}_{i vap}) = \ln\left(\frac{V_{vap}}{V_{vap} - b}\right) + \frac{b_i}{(V_{vap} - b)} + \frac{2 \sum_{j=1}^{comp} x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}}{RT b} \ln\left(\frac{V_{vap}}{V_{vap} + b}\right) - \frac{a \alpha b_i}{RT b^2} \left(\ln\left(\frac{V_{vap}}{V_{vap} + b}\right) + \frac{b}{V_{vap} + b} \right) - \ln(Z_{vap})$
Soave (líquido)	$\ln(\bar{\phi}_{i liq}) = \ln\left(\frac{V_{liq}}{V_{liq} - b}\right) + \frac{b_i}{(V_{liq} - b)} + \frac{2 \sum_{j=1}^{comp} x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}}{RT b} \ln\left(\frac{V_{liq}}{V_{liq} + b}\right) - \frac{a \alpha b_i}{RT b^2} \left(\ln\left(\frac{V_{liq}}{V_{liq} + b}\right) + \frac{b}{V_{liq} + b} \right) - \ln(Z_{liq})$

Peng-Robinson (vapor)	$\begin{aligned} & \ln(\bar{\phi}_{i \text{ vap}}) \\ &= \ln\left(\frac{V_{\text{vap}}}{V_{\text{vap}} - b}\right) + \frac{b_i}{(V_{\text{vap}} - b)} \\ &+ \frac{\sum_{j=1}^{\text{comp}} x_j(1 - k_{ij})\sqrt{a\alpha_i a\alpha_j}}{\sqrt{2}RTb} \ln\left(\frac{V_{\text{vap}} + b(1 - \sqrt{2})}{V_{\text{vap}} + b(1 + \sqrt{2})}\right) \\ &+ \frac{a\alpha b_i}{2\sqrt{2}RTb^2} \left(\ln\left(\frac{V_{\text{vap}} + b(1 + \sqrt{2})}{V_{\text{vap}} + b(1 - \sqrt{2})}\right) \right. \\ &\left. - \frac{2\sqrt{2}bV_{\text{vap}}}{(V_{\text{vap}} + b(1 + \sqrt{2}))(V_{\text{vap}} + b(1 - \sqrt{2}))} \right) - \ln(Z_{\text{vap}}) \end{aligned}$
Peng-Robinson (líquido)	$\begin{aligned} & \ln(\bar{\phi}_{i \text{ liq}}) \\ &= \ln\left(\frac{V_{\text{liq}}}{V_{\text{liq}} - b}\right) + \frac{b_i}{(V_{\text{liq}} - b)} \\ &+ \frac{\sum_{j=1}^{\text{comp}} x_j(1 - k_{ij})\sqrt{a\alpha_i a\alpha_j}}{\sqrt{2}RTb} \ln\left(\frac{V_{\text{liq}} + b(1 - \sqrt{2})}{V_{\text{liq}} + b(1 + \sqrt{2})}\right) \\ &+ \frac{a\alpha b_i}{2\sqrt{2}RTb^2} \left(\ln\left(\frac{V_{\text{liq}} + b(1 + \sqrt{2})}{V_{\text{liq}} + b(1 - \sqrt{2})}\right) \right. \\ &\left. - \frac{2\sqrt{2}bV_{\text{liq}}}{(V_{\text{liq}} + b(1 + \sqrt{2}))(V_{\text{liq}} + b(1 - \sqrt{2}))} \right) - \ln(Z_{\text{liq}}) \end{aligned}$

Tabla 24. Ecuaciones para el cálculo del coeficiente de fugacidad ($\bar{\phi}_i$) de una sustancia i en una mezcla líquida y vapor generadas a partir de aplicar la ecuación 140 con cada ecuación cúbica de estado estudiada¹⁴, [7].

Con respecto a los coeficientes de actividad de una sustancia i en una mezcla líquida (γ_i), aparte de estimarlos a partir de una ecuación cúbica de estado (ecuación 142) se pueden emplear modelos de predicción de coeficientes de actividad por contribución de grupos funcionales, como UNIFAC, [7 y 9].

5.2.2.2 Por modelo UNIFAC.

Los modelos por contribución de grupos suponen el concepto de que las moléculas, en especial las moléculas orgánicas complejas, se encuentran constituidas por la suma y combinación de diferentes elementos básicos de construcción llamados *grupos funcionales*. Dichos *grupos funcionales* son responsables de las propiedades e

¹⁴ Es muy importante notar que la ecuación 140 requiere que la ecuación cúbica de estado pertinente se derive parcialmente con respecto a las moles del componente i (n_i) y por tanto **la expresión para el coeficiente de fugacidad ($\bar{\phi}_i$) depende la forma de la regla de mezclado empleada**. Esto es, si la regla de mezclado cambia o se emplea otra, las ecuaciones de la Tabla 24 deben de modificarse de acuerdo a dichos cambios, [7].

interacciones de las moléculas, así el volumen (R_k) y el área superficial (Q_k) de un grupo funcional k dado (por ejemplo un grupo metilo, $-\text{CH}_3$) serán aproximadamente el mismo en cada molécula sin importar la naturaleza de dicha molécula o la posición que ocupe en su estructura química. De igual forma, el volumen total (R_i) de la molécula i y su área superficial (Q_i) dependerán únicamente de la contribución total de cada grupo funcional k a la molécula en la cual aparecen; esto es, para una molécula de la sustancia i , dependerán de la suma de los parámetros R_k y Q_k de cada grupo funcional que forme parte de dicha molécula.

La principal ventaja de los modelos por contribución de grupos es que partiendo de un número relativamente pequeño de grupos funcionales es posible predecir el comportamiento de la totalidad de los compuestos orgánicos, ya que se parte del supuesto de que es posible predecir todas las interacciones entre dos moléculas diferentes a partir de las interacciones entre sus grupos funcionales. Así, una mezcla multicomponente se reduce a una mezcla de grupos funcionales varios.

El método UNIFAC (UNIquac Funcional-group Activity Coefficient) se basa en el método UNIQUAC de grupos funcionales y por tanto, al igual que el método UNIQUAC, supone que el coeficiente de actividad (γ_i) de una sustancia i en una mezcla se encuentra formado por dos contribuciones diferentes (ecuación 143):

- *La contribución combinatorial*: la cual depende del volumen y área superficial de cada molécula con respecto a las demás presentes en la mezcla.
- *La contribución residual*: la cual depende de las energías de interacción de cada molécula con respecto a las demás presentes en la mezcla.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i(\text{combinatorial}) + \ln \gamma_i(\text{residual}) \quad (\text{ecuación 143})$$

Donde:

γ_i : Coeficiente de actividad del componente i en la mezcla.

La *contribución combinatorial* para el componente i en la mezcla se calcula de la siguiente forma:

$$\ln \gamma_i(\text{combinatorial}) = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} Q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{\text{comp}} x_j l_j \quad (\text{ecuación 144})$$

$$R_i = \sum_{k=1}^{\text{g.f.en } i} v_k^i R_k \quad (\text{ecuación 145})$$

$$Q_i = \sum_{k=1}^{\text{g.f.en } i} v_k^i Q_k \quad (\text{ecuación 146})$$

$$\phi_i = \frac{x_i R_i}{\sum_{j=1}^{\text{comp}} x_j R_j} \quad (\text{ecuación 147})$$

$$\theta_i = \frac{x_i Q_i}{\sum_{j=1}^{\text{comp}} x_j Q_j} \quad (\text{ecuación 148})$$

$$l_i = \frac{z}{2} (R_i - Q_i) - (R_i - 1) \quad (\text{ecuación 149})$$

Donde:

x_i : Fracción mol del componente i en la mezcla. [Adimensional].

z : El número de coordinación promedio. Dado que el modelo es poco sensible a las variaciones en el valor de z , suele considerarse como 10 a menos que requiera ajustarse para darle mayor precisión.

- R_k : Parámetro de volumen del grupo funcional k . Se busca en tablas especiales para UNIFAC.
- Q_k : Parámetro de área superficial del grupo funcional k . Se busca en tablas especiales para UNIFAC.
- v_k^i : Número de veces que aparece el grupo funcional k en la molécula química de la sustancia i .
- R_i : Parámetro de volumen de la especie i en la mezcla. Se calcula, de acuerdo a la ecuación 145, como la suma del número de veces que aparece cada grupo funcional k de la molécula química de la sustancia i por su parámetro de volumen de grupo funcional (R_k).
- Q_i : Parámetro de área superficial de la especie i en la mezcla. Se calcula, de acuerdo a la ecuación 146, como la suma del número de veces que aparece cada grupo funcional k de la molécula química de la sustancia i por su parámetro de área superficial de grupo funcional (Q_k).
- ϕ_i : Fracción de volumen de la especie i en la mezcla. Se calcula, de acuerdo a la ecuación 147, como la relación del parámetro de volumen de la especie i (R_i) por la fracción mol del componente i (x_i) entre la suma para toda la mezcla ($\sum_{j=1}^{comp} x_j R_j$).
- θ_i : Fracción de área superficial de la especie i en la mezcla. Se calcula, de acuerdo a la ecuación 148, como la relación del parámetro de área superficial de la especie i (Q_i) por la fracción mol del componente i (x_i) entre la suma para toda la mezcla ($\sum_{j=1}^{comp} x_j Q_j$).

La *contribución residual* para el componente i en la mezcla se calcula de la siguiente forma:

$$\ln \gamma_i(\text{residual}) = \sum_{k=1}^{g.f.en i} v_k^i [\ln \Gamma_k^i - \ln \Gamma_k^{i \text{ puro}}] \quad (\text{ecuación 150})$$

$$\ln \Gamma_k^i = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{g.f.en i} \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_{m=1}^{g.f.en i} \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_{n=1}^{g.f.en i} \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (\text{ecuación 151})$$

$$X_m = \frac{v_m^i}{\sum_{n=1}^{g.f.en i} v_n^i} \quad (\text{ecuación 152})$$

$$\theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_{n=1}^{g.f.en i} X_n Q_n} \quad (\text{ecuación 153})$$

$$\Psi_{mn} = e^{\left(\frac{-a_{mn}}{T} \right)} \quad (\text{ecuación 154})$$

Donde:

- v_k^i : Número de veces que aparece el grupo funcional k en la molécula química de la sustancia i .
- Q_k : Parámetro de área superficial del grupo funcional k . Se busca en tablas especiales para UNIFAC.
- a_{mn} : Parámetro binario de interacción energética entre el grupo m y el grupo n . Se busca en tablas especiales para UNIFAC. Hay que considerar que el orden de interacción de los parámetros si es relevante y por tanto $a_{mn} \neq a_{nm}$.
- T : Temperatura de la mezcla. [Kelvin].

- X_m : Fracción mol del grupo m en la mezcla. Se calcula, de acuerdo a la ecuación 152, como la relación del número de veces que aparece el grupo funcional m en el compuesto i (v_m^i) entre la suma para toda la mezcla ($\sum_{n=1}^{g.f.en i} v_n^i$).
- Θ_m : Fracción de área superficial del grupo m en la mezcla. Se calcula, de acuerdo a la ecuación 153, como la relación del parámetro de área superficial del grupo m (Q_m) por la fracción mol del grupo m (X_m) entre la suma para toda la mezcla ($\sum_{n=1}^{g.f.en i} X_n Q_n$).
- Ψ_{mn} : Parámetro de interacción energética entre el grupo m y el grupo n . Se calcula con la ecuación 154.

Es de notar que, de acuerdo a lo establecido en las ecuaciones anteriores, para poder estimar el coeficiente de actividad de un compuesto i en una mezcla se requiere realizar todos los cálculos de la *contribución residual* del método UNIFAC (ecuación 150 a ecuación 154) más de una vez. Esto es, se realizarán los cálculos una vez por cada una de las sustancias constituyentes de la mezcla como sustancias puras y una vez más para la mezcla como un todo.

Lo anterior se debe al hecho de que, para el método UNIFAC, las sustancias puras se consideran mezclas de los distintos grupos funcionales que conforman las moléculas de dicha sustancia. Esto quiere decir que existirán valores distintos para las fracciones mol de los grupos m en las sustancias puras y la mezcla como un todo (X_m), también habrán valores distintos del número de veces que aparecen los grupos funcionales en las sustancias puras o la mezcla (v_k^i) y de las fracciones del área superficial de los grupos funcionales (Θ_m) para cada una de las sustancias puras y para la mezcla como un todo, [7, 8 y 20].

5.2.3 Presiones de vapor.

Uno de los conceptos más importantes en el cálculo y predicción de las condiciones de equilibrio de una mezcla multicomponente es la *presión de vapor* de una sustancia pura y se puede entender como la presión entre un vapor saturado y su fase condensada en equilibrio. Esto quiere decir que la presión de vapor determina la tendencia que tiene un líquido o sólido saturado a vaporizarse; entre más volátil es el líquido o sólido saturado, menor será la temperatura de vaporización o sublimación y mayor será su presión de vapor.

Es indispensable conocer el valor de la presión de vapor de una sustancia pura para poder estimar el equilibrio de fases que involucra, ya sea como una sustancia pura o como parte de una mezcla. Así, es de suma importancia contar con métodos de predicción de la presión de vapor de los componentes de una mezcla multicomponente [3, 7 y 9].

5.2.3.1 Ecuaciones tipo Antoine.

Uno de los métodos más sencillos para el cálculo de la presión de vapor de una sustancia pura es la ecuación de Antoine (ecuación 155). La ecuación de Antoine fue desarrollada en 1888 y se emplea tanto para predecir el comportamiento de la curva de vaporización (equilibrio entre un líquido saturado y su vapor saturado) de una sustancia

pura como para predecir el valor de su entalpía de vaporización a partir de las ecuaciones de Clapeyron (ecuación 156) o la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 157).

$$\ln P^\circ = a - \frac{b}{T+c-273.15} \quad (\text{ecuación 155})$$

Donde:

P° : Es la presión de vapor de la sustancia pura. [Unidades de presión acorde a los valores de las constantes de Antoine].

T : Temperatura de vaporización de la sustancia pura. [K].

a, b, c : Constantes de Antoine. Se buscan en referencias bibliográficas o tablas de propiedades. Es importante notar que las constantes determinan las unidades que se emplean para la presión de saturación.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} = \frac{\Delta H_{c.f.}^{T_{sat}}}{T_{sat} \Delta V_{c.f.}^{T_{sat}}} \quad (\text{ecuación 156})$$

Donde:

P : Es la presión de saturación de la sustancia pura. [Unidades de presión].

T^{sat} : Temperatura de saturación de la sustancia pura. [K].

$\Delta H_{c.f.}$: Cambio de la entalpía molar por efecto del cambio de fase entre dos fases saturadas. [Energía/mol].

$\Delta V_{c.f.}$: Cambio del volumen molar por efecto del cambio de fase entre dos fases saturadas. [Volumen/mol].

$$\left(\frac{d \ln P}{dT}\right)_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}^{T_{sat}}}{RT^2} \quad (\text{ecuación 157})$$

Donde:

P : Es la presión de vapor de la sustancia pura. [Unidades de presión].

T : Temperatura de vaporización de la sustancia pura. [K].

ΔH_{vap} : Cambio de la entalpía molar por efecto del cambio de fase entre una fase de vapor saturado y otra fase líquida o sólida saturada. [Energía/mol].

R : Constante universal de los gases. [Energía/mol Temperatura].

Es de notar que la ecuación de Clapeyron (ecuación 156) sirve para estimar el valor de la entalpía de cambio de fase ($\Delta H_{c.f.}$) para cualquier cambio de fase; esto es, para una vaporización, fusión o sublimación. Inclusive se puede emplear para cambios de fase de segundo orden, los cuales quedan por completo fuera de los objetivos del presente trabajo. La ecuación de Clapeyron requiere conocer adicionalmente el cambio de volumen asociado al cambio de fase ($\Delta V_{c.f.}$) así como la derivación o pendiente $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat}$ de la curva de saturación del diagrama de fases correspondiente al cambio de fase cuya entalpía se desea conocer; de nuevo, vaporización, sublimación o fusión.

En oposición, la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 157) solo aplica para cambios de fase que involucran a la fase de vapor saturado, esto es, la vaporización o sublimación. Lo anterior se debe a que la ecuación de Clausius-Clapeyron es una particularización de la ecuación de Clapeyron y considera dos simplificaciones:

- Que la fase de vapor saturado se comporta como gas ideal.
- Que la fase condensada, líquida o sólida tiene un volumen molar despreciable en comparación a la fase de vapor saturado.

Es de notar que a bajas temperaturas y presiones de saturación, la ecuación de Clausius-Clapeyron es una aproximación relativamente buena al valor de la entalpía de vaporización (ΔH_{vap}) de una sustancia pura, a pesar de ser menos exacta que la ecuación de Clapeyron. Sin embargo, conforme se incrementan las presiones y temperaturas de vaporización de la sustancia pura, la ecuación de Clausius-Clapeyron decremente progresivamente su exactitud; lo anterior es debido a que conforme se incrementan las presiones y temperaturas de saturación, la sustancia se acerca más al punto crítico y la suposición de que el volumen molar de la fase condensada es despreciable con respecto al de la fase vapor se torna cada vez menos exacta.

La ecuación de Clausius-Clapeyron requiere conocer únicamente el valor de la pendiente o derivada del logaritmo natural de la presión de vapor con respecto a la temperatura de saturación o $\left(\frac{d \ln P}{dT}\right)_{vap}$. Cuando la ecuación de Clausius-Clapeyron se emplea para predecir el cambio de entalpía de una vaporización, se acopla muy bien a las ecuaciones de tipo Antoine (ecuación 155).

Además de la ecuación de Antoine básica, existen modificaciones como la ecuación de Antoine extendida (ecuación 158) desarrollada por el Thermodynamic Research Center del Texas A&M. Esta ecuación incrementa el número de constantes de la ecuación para incrementar el dominio de presiones y temperaturas de saturación, así como la exactitud de la ecuación de Antoine, [7 y 9].

$$\ln P^{\circ} = a - \frac{b}{T+c-273.15} + 0.43429x^n + Ex^8 + Fx^{12} \quad (\text{ecuación 158})$$

Donde:

- P° : Es la presión de vapor de la sustancia pura. [Unidades de presión acorde a los valores de las constantes de Antoine extendida].
- T : Temperatura de vaporización de la sustancia pura. [K].
- a, b, c : Constantes básicas de Antoine extendida. Se buscan en referencias bibliográficas o tablas de propiedades. Es importante notar que las constantes determinan las unidades que se emplean para la presión de saturación.
- E, F, n, t_0 : Constantes adicionales de la ecuación de Antoine extendida. Se buscan en referencias bibliográficas o tablas de propiedades pertinentes.
- X : Función semejante a la temperatura reducida donde $X = (T - t_0 - 273.15) / T_c$. [Adimensional].

5.2.3.2 Regla de las áreas de Maxwell.

Al graficar en un diagrama P - V el comportamiento de las isothermas de una sustancia pura, en particular con respecto a su cambio de fase entre líquido y vapor saturado, se obtiene un diagrama semejante a la Figura 91. La Figura 91 representa, en un diagrama P - V , la campana o línea de saturación que divide las zonas de líquido

subenfriado y vapor sobrecalentado. Si se grafica el comportamiento de una isoterma real, se puede observar que en la zona de líquido subenfriado la isoterma se comporta casi como una línea vertical, lo anterior se debe al hecho de los líquidos son virtualmente incompresibles y requieren de enormes cambios en su presión para evidenciar un cambio mínimo en su volumen molar.

Por otro lado, en la zona de vapor sobrecalentado la isoterma tiene una curva suave descendente, propia de un fluido compresible, ya que a mayor presión de operación menor volumen molar. Dentro de la zona de equilibrio líquido-vapor el comportamiento es una línea horizontal que respresenta el equilibrio entre el vapor saturado y el líquido saturado, ambos a las mismas condiciones de presión y temperatura de saturación.

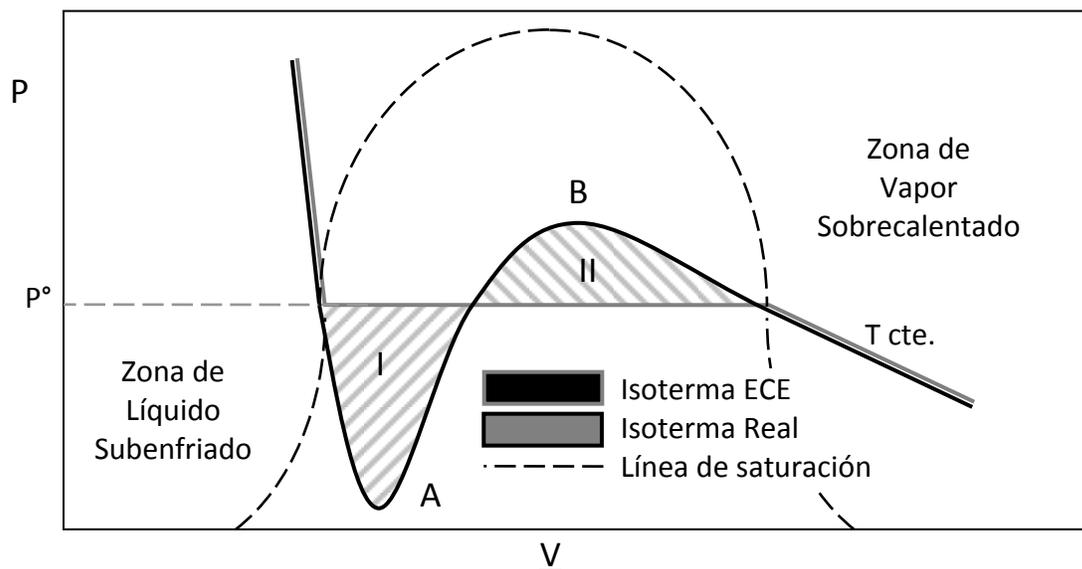


Figura 91. Diagrama P-V comparativo entre el comportamiento de una isoterma real en el equilibrio líquido-vapor saturado así como el pronosticado por una ecuación cúbica de estado (ECE), [5, 7, 8 y 9].

Ahora, si en el diagrama P-V del equilibrio líquido-vapor adicionamos el comportamiento propio de las isothermas de las ecuaciones cúbicas de estado, como son el caso de la ecuación de Van der Waals o de Soave (Tabla 16, Tabla 17, Tabla 18 y Tabla 19) observaremos algo muy peculiar. Las isothermas de las ecuaciones cúbicas (Figura 91) de estado son semejantes a las isothermas registradas experimentalmente en cuanto a su comportamiento en las zonas de líquido subenfriado y vapor sobrecalentado, pero en cuanto al comportamiento que predicen para el equilibrio líquido-vapor, es muy diferente.

Las isothermas de las ecuaciones cúbicas de estado predicen, dentro de la zona o campana de equilibrio líquido-vapor un comportamiento muy distinto al de una línea horizontal, cual es el caso del equilibrio líquido-vapor real, ya que pronostican la existencia de un valor mínimo (punto A, Figura 91) y máximo (punto B, Figura 91) para sus isothermas. En este punto cabe aclarar que dicha forma es propia de las ecuaciones cúbicas y la

responsable de que los modelos cúbicos de estado lleguen a tener hasta tres raíces o soluciones para sus términos de volumen molar.

Lo curioso de las isothermas de las ecuaciones cúbicas de estado es que predicen la existencia de una zona de líquido sobrecalentado (que existe entre el punto de líquido saturado y el mínimo A, Figura 91), así como de una zona de vapor subenfriado (que existe entre el máximo B y el punto de vapor saturado) así como de una zona termodinámicamente prohibida por el criterio de estabilidad mecánica (entre el mínimo A y el máximo B) que predice un fluido que cuando se comprime, se expande. No se profundizará en el tema, ya que dicha discusión sobrepasa los límites del presente trabajo, más allá de indicar que este comportamiento matemático es propio y natural para los modelos cúbicos de estado aún cuando no del todo apegado al de los sistemas reales.

Maxwell, estudiando el problema del comportamiento de las isothermas de las ecuaciones cúbicas de estado (Figura 91), propuso por primera vez el concepto de que las áreas comprendidas entre la isoterma real y las ecuaciones cúbicas de estado (Area I y Area II, Figura 91) debían de tener el mismo valor en el equilibrio líquido-vapor. Así es posible determinar la presión de vapor de una sustancia pura a partir de una ecuación cúbica de estado al encontrar los valores de P y \underline{V} que satisfacen dicha igualdad de áreas, esto es, la ecuación 159. Además la Tabla 25 presenta las ecuaciones propiamente integradas para cada una de las ecuaciones cúbicas de estado revisadas en el presente trabajo, [7, 8, 9 y 20].

$$\int_{\underline{V}_{liq}}^{\underline{V}_{vap}} P d\underline{V} - P^{sat}(\underline{V}_{vap} - \underline{V}_{liq}) = 0 \quad (\text{ecuación 159}).$$

Ecuación de estado	Regla de Maxwell
Van der Waals	$\underline{R}T \ln \left(\frac{\underline{V}_{vap} - b}{\underline{V}_{liq} - b} \right) + a \left(\frac{1}{\underline{V}_{vap}} - \frac{1}{\underline{V}_{liq}} \right) - P^{sat}(\underline{V}_{vap} - \underline{V}_{liq}) = 0$
Redlich-Kwong	$\underline{R}T \ln \left(\frac{\underline{V}_{vap} - b}{\underline{V}_{liq} - b} \right) + \frac{a}{\sqrt{T}b} \ln \left(\frac{\underline{V}_{liq}(\underline{V}_{vap} + b)}{\underline{V}_{vap}(\underline{V}_{liq} + b)} \right) - P^{sat}(\underline{V}_{vap} - \underline{V}_{liq}) = 0$
Soave	$\underline{R}T \ln \left(\frac{\underline{V}_{vap} - b}{\underline{V}_{liq} - b} \right) + \frac{a\alpha}{b} \ln \left(\frac{\underline{V}_{liq}(\underline{V}_{vap} + b)}{\underline{V}_{vap}(\underline{V}_{liq} + b)} \right) - P^{sat}(\underline{V}_{vap} - \underline{V}_{liq}) = 0$
Peng-Robinson	$\underline{R}T \ln \left(\frac{\underline{V}_{vap} - b}{\underline{V}_{liq} - b} \right) + \frac{a\alpha}{2\sqrt{2}b} \ln \left(\frac{(\underline{V}_{vap} + b(1 + \sqrt{2}))(\underline{V}_{liq} + b(1 - \sqrt{2}))}{(\underline{V}_{vap} + b(1 - \sqrt{2}))(\underline{V}_{liq} + b(1 + \sqrt{2}))} \right) - P^{sat}(\underline{V}_{vap} - \underline{V}_{liq}) = 0$

Tabla 25. Tabla de las ecuaciones propias para el cálculo de la presión de vapor de una sustancia pura por regla de las áreas de Maxwell para cada ecuación cúbica de estado estudiada, [7 y 9].

5.2.3.3 Forma rigurosa con fugacidades de componente puro

Existe una forma adicional de estimar las presiones de vapor de una sustancia pura, a través de las fugacidades. Si se recuerda, el coeficiente de fugacidad (ϕ) de una sustancia pura se calcula de acuerdo a la ecuación 137; además, las ecuaciones propias para calcular tanto el coeficiente de fugacidad de líquido como vapor saturado para una sustancia pura por cada ecuación cúbica de estado revisada en el presente trabajo se encuentran presentes en la Tabla 23.

$$\ln(\phi) = \ln\left(\frac{f}{P}\right) = \frac{1}{RT} \int_{V=\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - P\right) dV - \ln(Z) + Z - 1 \quad (\text{ecuación 137})$$

Así, es posible calcular la presión de vapor de una sustancia pura a partir del equilibrio de fases que existe entre el vapor saturado y su fase condensada. Recordemos que a última instancia la presión de vapor es la presión de equilibrio que existe entre un vapor saturado y una fase condensada, por tanto:

$$f_{liq} = f_{vap} \therefore \phi_{liq} = \phi_{vap} \quad (\text{ecuación 160})$$

Ya que se planteó el criterio de equilibrio para una sustancia pura (ecuación 160) encontrar su presión de vapor involucra, para una temperatura dada, calcular la presión que, al aplicarla a las ecuaciones de la Tabla 23 permite satisfacer la igualdad de fugacidades o coeficientes de fugacidad (ecuación 160), [7, 8 y 20].

5.2.4 Ecuaciones de equilibrio de fases.

Como ya se ha mencionado en las secciones anteriores, la presión de vapor de una sustancia pura es la presión en equilibrio entre una fase de vapor saturado y su fase condensada, ambas a la misma presión y temperatura de saturación. El concepto de presión de vapor es crucial para el equilibrio de fases, ya que al encontrarse una fase de vapor saturado fuera del equilibrio físico con su fase condensada, ambas a la misma temperatura de saturación, uno de dos posibles escenarios tiene lugar:

- *Si la presión de la fase vapor es menor a la presión de saturación:* la tendencia que tiene la fase condensada a vaporizarse será mayor a la que tiene la fase vapor a condensarse, así, un mayor número de partículas migrarán (se vaporizarán) de la fase condensada a la fase vapor hasta que la presión de la fase vapor sea la presión de saturación y el sistema alcance el equilibrio de fases.
- *Si la presión de la fase vapor es mayor a la presión de saturación:* la tendencia que tiene la fase condensada a vaporizarse será menor a la que tiene la fase vapor a condensarse, así, un mayor número de partículas migrarán (se condensarán) de la fase vapor a la fase condensada hasta que la presión de la fase vapor sea la presión de saturación y el sistema alcance el equilibrio de fases, [7, 8, 9 y 20].

5.2.4.1 Equilibrio de fases de un componente puro.

Así, para una sustancia pura el equilibrio de fases implica la transferencia entre dos fases saturadas en equilibrio a una misma temperatura y presión de saturación de la sustancia de tal forma que se cumpla la condición general de equilibrio (ecuación 160). Esto es, que la fugacidad de cada una de las fases saturadas sea la misma.

Recordando que:

$$f_{liq} = f_{vap} \quad (\text{ecuación 160})$$

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} \quad (\text{ecuación 136})$$

Tal que:

$$f_i = \phi_i P$$

Por tanto:

$$\phi_{liq} = \phi_{vap} \quad (\text{ecuación 161})$$

Para el caso de un sistema ideal se inicia con la condición de equilibrio para un análisis ϕ - γ (ecuación 165) y particularizarlo a un sistema de un solo componente a temperatura y presión de saturación (ecuación 162):

$$x_i \gamma_i P_i^\circ \phi_i^{L sat} e^{\left[\frac{V_i^{L sat} (P - P_i^\circ)}{RT} \right]} = y_i P \bar{\phi}_i^V \quad (\text{ecuación 165})$$

$$P_i^\circ \phi_i^{L sat} = P \phi_i^{V sat}$$

Que de acuerdo a la ecuación 161 nos permite reducir a, [7, 8, 9 y 20]:

$$P_i^\circ = P \quad (\text{ecuación 162})$$

5.2.4.2 Equilibrio de fases de una mezcla multicomponente.

Como ya se mencionó anteriormente, la presión de vapor de una sustancia va a determinar, a una temperatura dada, la tendencia que tiene dicha sustancia de migrar entre dos fases en equilibrio, una fase de vapor saturado y una fase condensada. Cuando se tiene una mezcla binaria, el equilibrio de fases se ve afectado por la presencia e interacción de varias sustancias distintas.

La primera diferencia entre el equilibrio de fases de una mezcla multicomponente y una sustancia pura es que, a diferencia del equilibrio de fases de una mezcla pura, el proceso de vaporización de una mezcla multicomponente no ocurre a presión y temperatura constante. Esto es, la vaporización, desde líquido saturado hasta vapor saturado de una sustancia pura es un proceso tanto isotérmico como isobárico, en tanto para una mezcla multicomponente se tiene:

- A una presión constante, una mezcla saturada multicomponente líquida de una concentración dada iniciará su ebullición a una temperatura conocida como *temperatura de burbuja* y la terminará, para dar lugar a una mezcla saturada multicomponente vapor de la misma concentración inicial, a una temperatura mayor conocida como *temperatura de rocío*.
- A una temperatura constante, una mezcla saturada multicomponente líquida de una concentración dada iniciará su ebullición a una presión conocida como *presión de burbuja* y la terminará, para dar lugar a una mezcla saturada multicomponente vapor de la misma concentración inicial, a una presión menor conocida como *presión de rocío*.

Lo anterior quiere decir que en una mezcla multicomponente formada por sustancias volátiles de presiones de saturación diferentes *NO* se tendrán diversas etapas de vaporización donde cada una de las sustancias se separa completamente de la mezcla de acuerdo a sus presiones de vapor o volatilidades. Una mezcla multicomponente tendrá una sola temperatura o presión a la que iniciará la vaporización (*punto de burbuja*), y una sola temperatura o presión a la que finalizará su evaporación (*punto de rocío*).

Es de notar que dichos puntos de burbuja o rocío no corresponden a las temperaturas o presiones de saturación de las sustancias puras, pero si dependen de su interacción y por tanto, se irán pareciendo a la temperatura y presión de saturación de los componentes de mayor proporción en la mezcla. Así, el equilibrio líquido-vapor multicomponente a una temperatura dada se dará en el dominio de presiones cercano a las presiones de burbuja y rocío; de igual manera, el equilibrio líquido-vapor multicomponente a una presión dada se dará en el dominio de temperaturas cercano a las temperaturas de burbuja y rocío.

Un aspecto importante del equilibrio líquido-vapor multicomponente es que debido a que cada uno de los componentes de la mezcla tiene una presión de vapor distinta, cuando dicho sistema multicomponente tiende al equilibrio, cada uno de los componentes de la mezcla migrarán en diferente proporción entre las fases en equilibrio; así los componentes más volátiles (mayor presión de vapor) tenderán a concentrarse en la fase vapor y los menos volátiles (menor presión de vapor) tenderán a concentrarse en la fase líquida.

Hay que tener siempre presente que, una mezcla multicomponente líquida de una concentración dada *iniciará* su vaporización en el punto de burbuja y la *terminará* en el punto de rocío, dando lugar a una mezcla multicomponente vapor de la misma concentración con la que inició su vaporización PERO es *durante* la vaporización entre el punto de burbuja y rocío cuando la mezcla multicomponente se separa, al mismo tiempo, en dos fases saturadas, una líquida y otra vapor donde los componentes más volátiles se concentran en la fase vapor y los menos volátiles en la fase líquida.

Si extraemos ambas fases que se forman, antes de que termine la vaporización, podemos lograr la separación de la mezcla en dos fases, una líquida y otra vapor de concentraciones diferentes. Es así, aprovechando el equilibrio de fases, como funcionan las operaciones unitarias de destilación y absorción de mezclas volátiles y es precisamente así como se desarrollan las operaciones de absorción y desorción de las bombas de calor y transformadores térmicos por sorción.

La condición general del equilibrio multicomponente se encuentra dada por la ecuación 163. Esto es, que la fugacidad de cada una de las sustancias sea la misma en cada una de las fases en equilibrio.

$$\bar{f}_i^L = \bar{f}_i^V \quad (\text{ecuación 163})$$

Recordando la ecuación 139, la cual relaciona el coeficiente de fugacidad de un componente en la mezcla ($\bar{\phi}_i$) con su fugacidad (\bar{f}_i):

$$\bar{\phi}_i = \frac{\bar{f}_i}{y_i P} \quad (\text{ecuación 139})$$

De tal forma que:

$$\bar{f}_i = y_i \bar{\phi}_i P$$

Lo cual permite desarrollar:

$$\bar{\phi}_i^L x_i = \bar{\phi}_i^V y_i \quad (\text{ecuación 164})$$

A la ecuación 164 se le conoce como el modelo ϕ - ϕ (doble ϕ) ya que relaciona las condiciones de equilibrio con los coeficientes de fugacidad (ϕ) de cada fase. El modelo ϕ - ϕ se emplea primordialmente con ecuaciones cúbicas de estado ya que requiere calcular los coeficientes de fugacidad de cada componente, como parte de la mezcla, para cada fase, esto es, las ecuaciones de la Tabla 24.

Existe otra alternativa para la modelación de la fase líquida, si iniciamos con la condición general de equilibrio para una mezcla multicomponente (ecuación 163) y empleamos el coeficiente de actividad (γ_i) para describir el comportamiento de la fugacidad de i en la mezcla líquida (\bar{f}_i^{liq} , ecuación 142):

$$\gamma_i = \frac{\bar{f}_i^{liq}}{x_i \bar{f}_i^{liq}} = \frac{\bar{\phi}_i}{\phi_i} \quad (\text{ecuación 142})$$

Y luego empleamos la definición del coeficiente de fugacidad de un componente puro (ecuación 136):

$$\phi = \frac{f}{P} = e^{\left(\frac{G-G^i}{RT}\right)} = e^{\left(\frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP\right)} \quad (\text{ecuación 136})$$

Obtenemos:

$$x_i \gamma_i P_i^\circ \phi_i^{L, sat} e^{\left[\frac{V_i^L(P-P_i^\circ)}{RT}\right]} = y_i P \bar{\phi}_i^V \quad (\text{ecuación 165})$$

A la ecuación 165 se le conoce como el modelo γ - ϕ ya que relaciona las condiciones de equilibrio con el coeficiente de actividad (γ) para la fase líquida y el coeficiente de fugacidad (ϕ) para la fase vapor. Al término exponencial de la ecuación 165 se le conoce como la *corrección de Poynting* y es un factor que corrige el valor de la fugacidad de una sustancia líquida con respecto a los valores de líquido saturado; esto es, la presión de saturación (P_i°) y el coeficiente de fugacidad de líquido saturado ($\phi_i^{L, sat}$). Es de notar que es práctica común no considerar la *corrección de Poynting* cuando se trabaja a bajas presiones, pero para los cálculos del presente trabajo si se considerará.

El modelo γ - ϕ se puede emplear con ecuaciones cúbicas de estado si se calculan los coeficientes de actividad para la fase líquida (γ) con las fugacidades de los componentes, tanto puros como formando parte de la mezcla (ecuación 142), esto es, las ecuaciones de la Tabla 23 y Tabla 24 respectivamente. El modelo γ - ϕ también se puede

emplear con los modelos de predicción de coeficientes de actividad por grupos funcionales, como es el caso del método UNIFAC, en cuyo caso los coeficientes de actividad para la fase líquida (γ) se calculan con las ecuaciones comprendidas entre la ecuación 143 y la ecuación 154.

Para el caso de un sistema ideal podemos iniciar con la condición de equilibrio para un análisis ϕ - γ (ecuación 165) y reducirlo a:

$$x_i P_i^\circ = y_i P \quad (\text{ecuación 166})$$

La cual se conoce como la *Ley de Raoult* para equilibrios líquido-vapor ideales. Existe una última simplificación que a veces puede aplicar y consiste en substituir las fugacidades de un componente i en la mezcla (\bar{f}_i) con las del componente i como puro (f_i); esto es:

$$\bar{f}_i = y_i f_i = y_i \bar{\phi}_i P \quad (\text{ecuación 167})$$

Por tanto:

$$\bar{\phi}_i = \frac{\bar{f}_i}{y_i P} = \frac{f_i}{P} \quad (\text{ecuación 168})$$

A la ecuación 167 y ecuación 168 se le conoce como *regla de Lewis y Randall* y sólo aplica a la fase vapor, esto es, *no debe de aplicarse a la fase líquida* ya que para líquidos presenta una considerable desviación con los valores reales. La ventaja de la *regla de Lewis y Randall* es que permite calcular las fugacidades de un componente i en la mezcla (\bar{f}_i) únicamente con las fugacidades del componente i como puro (f_i).

Lo anterior obedece a que las ecuaciones para calcular la fugacidad de un componente puro (Tabla 23) son mucho más sencillas y únicas para cada ecuación cúbica de estado en tanto que las que se emplean para calcular la fugacidad de un componente en una mezcla (Tabla 24) son considerablemente más complejas y además, como ya se mencionó con anterioridad, requieren de un desarrollo diferente si cambian las reglas de mezclado empleadas, [7, 8, 9 y 20].

5.3 Balances de materia y energía para las operaciones de los ciclos de absorción.

Hasta el momento las ecuaciones presentes en las secciones anteriores permiten estimar las condiciones de presión, volumen y temperatura de cualquier mezcla de trabajo para una bomba de calor o un transformador térmico por absorción. Inclusive se pueden emplear para calcular sus condiciones y concentraciones en el equilibrio; pero para poder evaluar el parámetro más importante de su desempeño, esto es su COP, se requiere información adicional que permita predecir los flujos de calor involucrados en su operación, [3, 7, 8 y 9].

5.3.1 Definición del estado de referencia.

El interés primordial del presente trabajo consiste en la modelación y predicción del comportamiento termodinámico y desempeño de sistemas de bombas de calor y

transformadores térmicos por absorción a partir de modelos predictivos que no dependan de información experimental para una mezcla de fluido de trabajo y absorbente dada cualquiera.

Debido a que el modelado de las operaciones y equipos básicos que componen a los ciclos de absorción requiere del cálculo de los cambios de entalpía y energía interna de una sustancia pura o una mezcla al cambiar su estado termodinámico y considerando que no es posible conocer el valor absoluto de la entalpía o energía interna de una sustancia, es necesario determinar un *estado de referencia* para dichos cálculos.

El *estado de referencia* de una sustancia es un concepto fundamental en la determinación de sus variables termodinámicas, ya que permite definir un punto arbitrario de presión (P) y temperatura (T) a la cual se asigna un valor de cero para la entalpía o energía interna y para su entropía. Así, todos los demás valores de entalpía o energía interna y entropía de la sustancia se reportan con relación al valor del estado de referencia; además, conociendo el valor de estas dos variables termodinámicas y si es una sustancia pura, se fija el estado intensivo del sistema, lo cual permite conocer el valor del resto de sus propiedades termodinámicas; si el sistema es una mezcla multicomponente, para poder fijar su estado termodinámico intensivo se requiere conocer de forma adicional su concentración.

De hecho todas las tablas de propiedades termodinámicas, como las tablas de vapor o los diagramas P-H, H-S o T-S que podemos consultar hacen uso del estado de referencia y aún cuando existen algunas convenciones para ciertas sustancias, es común que diferentes fuentes empleen diferentes estados de referencia para sus cálculos. Para evitar problemas o inconsistencias en el empleo de datos de tablas y gráficas hay que cuidar el ser consistentes con el empleo de datos que tengan el mismo estado de referencia.

Para elegir el estado de referencia a emplear en el presente trabajo se siguió la convención empleada por autores como Keith E. Herold [3] e inclusive Smith & Van Ness [9]. Smith & Van Ness, en sus tablas de vapor emplean como estado de referencia el estado de líquido saturado del agua a 0°C. Esto es, a 0°C, el agua como líquido saturado tiene una energía interna molar (U) de cero J/mol y una entropía molar (S) de cero J/mol K. El caso del 'Absorption chillers and heat pumps' de Keith es aún más interesante, ya que en un diagrama de H-x para el sistema amoníaco-agua claramente puede leerse que como sustancias puras tanto el amoníaco como el agua tienen su cero de entalpía molar (H) a 0°C pero *cada uno a una presión distinta que corresponde a su presión de saturación*.

En base a lo anterior *el estado de referencia del sistema sería líquido saturado a 0°C con un valor de entalpía molar (H) y entropía molar (S) de 0 J/mol y 0 J/mol K respectivamente*. Con el valor de temperatura (0°C) es posible calcular la presión de saturación (P°) a partir de las ecuaciones de la Tabla 25 para cada ecuación cúbica de estado estudiada en el presente trabajo o por medio de una ecuación tipo Antoine (ecuación 155 y ecuación 158). Ahora sí, con los valores de temperatura (0°C) y presión de saturación (P°) es posible emplear uno de las ecuaciones de estado (Tabla 16, Tabla 17,

Tabla 18 y Tabla 19) para determinar tanto el volumen del estado de referencia ($\underline{V}_{\text{sat}}^{\text{liq}}$) así como el del vapor saturado correspondiente ($\underline{V}_{\text{sat}}^{\text{vap}}$) el cual es de suma importancia, como se verá a continuación.

Con los valores de la temperatura (0°C) así como los volúmenes de líquido y vapor saturado ($\underline{V}_{\text{sat}}^{\text{liq}}$ y $\underline{V}_{\text{sat}}^{\text{vap}}$ respectivamente) y la ecuación de Clapeyron (ecuación 156) o Clausius-Clapeyron (ecuación 157) es posible calcular el $\Delta\underline{H}_{\text{vap}}$ del estado de referencia y por tanto la entalpía molar (\underline{H}) del estado de vapor saturado. Si se eligieron las ecuaciones tipo Antoine para evaluar la presión de vapor (ecuación 155 y ecuación 158), sólo se requiere una simple derivación para encontrar el valor de la pendiente de la línea de vaporización ($\frac{dP^{\text{sat}}}{dT}$ o $\frac{d \ln P^{\text{sat}}}{dT}$ de acuerdo a la ecuación) pero si se eligieron las ecuaciones cúbicas de estado (Tabla 25) se requerirá una solución numérica a dicha derivada. A partir de la ecuación 67 se puede calcular el $\Delta\underline{S}_{\text{vap}}$ del estado de referencia y por tanto la entropía molar (\underline{S}) del estado de vapor saturado.

Por último, con las definiciones de la entalpía (\underline{H}), energía libre de Helmholtz (\underline{E}) y energía libre de Gibbs (\underline{G}):

$$\begin{aligned}\underline{H} &\equiv \underline{U} + P\underline{V} \quad \therefore \underline{U} = \underline{H} - P\underline{V} \\ \underline{E} &\equiv \underline{U} - T\underline{S} \\ \underline{G} &\equiv \underline{H} - T\underline{S}\end{aligned}$$

Es posible calcular los valores de la energía interna (\underline{U}), la energía libre de Helmholtz (\underline{E}) y la energía libre de Gibbs (\underline{G}) tanto para el estado de referencia como para su vapor saturado correspondiente; así, tenemos ya la información termodinámica básica tanto para un estado de referencia de líquido y vapor saturado, [3, 7, 8 y 9].

5.3.2 Correcciones por efecto de presión, temperatura y concentración.

Para poder realizar los balances de energía necesarios para calcular la eficiencia y desempeño de un arreglo de bomba de calor o transformador térmico es necesario no solo conocer los valores de las variables termodinámicas en el estado de referencia sino también a cualquier temperatura, presión o concentración, esto es, cuando en lugar de ser sustancias puras forman parte de una mezcla multicomponente, [3, 7, 8 y 9].

5.3.2.1 Correcciones por efecto de presión y temperatura.

Con respecto a las correcciones de presión y temperatura, se cuenta con un par de ecuaciones que predicen los cambios de entalpía ($\Delta\underline{H}$) y entropía ($\Delta\underline{S}$) para una sustancia pura en una sola fase al cambiar su presión y su temperatura:

$$\Delta\underline{H} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{P_i}^{P_f} \left[\underline{V} - T \left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (\text{ecuación 68})$$

$$\Delta\underline{S} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} \left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial T} \right)_P dP \quad (\text{ecuación 69})$$

Debido a que las ecuaciones anteriores no incorporan cambios de fase, *si se requiere calcular un estado de líquido se debe iniciar del estado de referencia (líquido saturado a 0°C) y si se desea calcular un estado de vapor se debe iniciar con el vapor*

saturado asociado al estado de referencia. Además es práctica común separar las ecuaciones anteriores (ecuación 68 y ecuación 69) en dos procesos separados, uno isotérmico y otro isobárico, así los procesos isotérmicos (correcciones por efecto de la presión a temperatura constante) son:

$$\Delta \underline{H}_{IsoT} = \int_{P_i}^{P_f} \left[\underline{V} - T \left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (\text{ecuación 169})$$

$$\Delta \underline{S}_{IsoT} = - \int_{P_i}^{P_f} \left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial T} \right)_P dP \quad (\text{ecuación 170})$$

Y los procesos isobáricos (correcciones por efecto de la temperatura a presión constante) son:

$$\Delta \underline{H}_{IsoP} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \quad (\text{ecuación 171})$$

$$\Delta \underline{S}_{IsoP} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{ecuación 172})$$

Ahora, la *Ley de Hess* predice que dado que la entalpía (\underline{H}) y entropía (\underline{S}) son funciones de estado, es indistinto el orden en que se calculen los procesos, esto es, primero el isotérmico y luego el isobárico o primero el isobárico y luego el isotérmico. Es de notar que considerando que la información perteneciente al C_p de una sustancia generalmente está referida a su C_p de *gas ideal* es *más conveniente empezar primero por el proceso isobárico*, así el sistema se encuentra a una baja presión (presión de saturación de acuerdo al estado de referencia, P°) y su C_p se asemeja más al de gas ideal; de lo contrario tendría que realizarse una laboriosa corrección de C_p para lograr una mayor exactitud en los cálculos.

Con respecto a las correcciones por efecto de la presión a temperatura constante (Ecuaciones 169 y 170) es importante observar que tienen un término que NO es explícito para las ecuaciones cúbicas de estado, esto es, la parcial del volumen molar con respecto a la temperatura a presión constante, $\left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial T} \right)_P$, y aún cuando se pueden resolver de forma numérica, existe una alternativa analítica a su resolución. Aplicando las dos siguientes igualdades:

$$dP = \frac{1}{\underline{V}} d(P\underline{V}) - \frac{P}{\underline{V}} d\underline{V}$$

$$\left(\frac{\partial \underline{V}}{\partial T} \right)_P dP \Big|_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\underline{V} d\underline{V} \Big|_T$$

Es posible aproximar la ecuación 169 y la ecuación 170 a:

$$\Delta \underline{H} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{P_i \underline{V}_i}^{P_f \underline{V}_f} d(P\underline{V}) + \int_{\underline{V}_i}^{\underline{V}_f} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\underline{V} - P \right] d\underline{V} \quad (\text{ecuación 173})$$

$$\Delta \underline{S} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT + \int_{\underline{V}_i}^{\underline{V}_f} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\underline{V} d\underline{V} \quad (\text{ecuación 174})$$

Es extraordinariamente importante recordar que a pesar de haber cambiado su variable de integración y los límites correspondientes de las integrales definidas, siguen

siendo un proceso isotérmico y uno isobárico. Así los procesos isotérmicos (correcciones por efecto de la presión a temperatura constante) son:

$$\Delta \underline{H} = \int_{P_i \underline{V}_i}^{P_f \underline{V}_f} d(P\underline{V}) + \int_{\underline{V}_i}^{\underline{V}_f} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\underline{V}} - P \right] d\underline{V} \quad (\text{ecuación 175})$$

$$\Delta \underline{S} = \int_{\underline{V}_i}^{\underline{V}_f} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\underline{V}} d\underline{V} \quad (\text{ecuación 176})$$

Y los procesos isobáricos (correcciones por efecto de la temperatura a presión constante) continúan siendo:

$$\Delta \underline{H}_{SoP} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \quad (\text{ecuación 171})$$

$$\Delta \underline{S}_{SoP} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{ecuación 172})$$

Con las cuales es posible estimar el valor de entalpía (\underline{H}) y entropía (\underline{S}) de cualquier sustancia pura a cualquier condición de presión y temperatura, recordando que, si la sustancia es líquida se parte del estado de referencia de líquido saturado y si la sustancia es vapor se parte del estado de vapor saturado asociado al estado líquido de referencia. De igual manera se debe recordar que de la ecuación 173 y ecuación 174 es conveniente calcular primero los términos que involucran las correcciones en la temperatura, (ecuación 171 y ecuación 172) para evitar los engorrosos ajustes del C_p de gas ideal a presiones altas para luego realizar las correcciones por efecto de presión (ecuación 175 y ecuación 176).

Como ya se mencionó con anterioridad, si es necesario calcular las otras variables termodinámicas, con las definiciones de la entalpía (\underline{H}), energía libre de Helmholtz (\underline{E}) y energía libre de Gibbs (\underline{G}) es posible hacerlo:

$$\begin{aligned} \underline{H} &\equiv \underline{U} + P\underline{V} \quad \therefore \underline{U} = \underline{H} - P\underline{V} \\ \underline{F} &\equiv \underline{U} - T\underline{S} \\ \underline{G} &\equiv \underline{H} - T\underline{S} \end{aligned}$$

Las ecuaciones propias para el cálculo de las correcciones a la entalpía (\underline{H}) y entropía (\underline{S}) de una sustancia pura por efecto de cambios en la presión y temperatura para cada una de las ecuaciones cúbicas de estado revisadas en el presente trabajo se encuentran presentes en la Tabla 26 y Tabla 27, [3, 7, 8 y 9].

Ecuación de estado	Correcciones de $\Delta \underline{H}$ por efecto de presión y temperatura
Van der Waals	$\int_{T_{Ref}=273.15}^T C_p dT - a \left(\frac{1}{\underline{V}_{@P,T}} - \frac{1}{\underline{V}_{@P_{Ref},T}} \right) + P\underline{V}_{@P,T} - P_{Ref}\underline{V}_{@P_{Ref},T}$
Redlich-Kwong	$\int_{T_{Ref}=273.15}^T C_p dT + \frac{3a}{2\sqrt{T}b} \left[\ln \left(\frac{\underline{V}_{@P,T} (\underline{V}_{@P_{Ref},T} + b)}{\underline{V}_{@P_{Ref},T} (\underline{V}_{@P,T} + b)} \right) \right] + P\underline{V}_{@P,T} - P_{Ref}\underline{V}_{@P_{Ref},T}$

Soave	$\int_{T_{Ref}=273.15}^T Cp dT + \frac{a\alpha - a\alpha'T}{b} \left[\ln \left(\frac{V_{@P,T} (V_{@P_{Ref},T} + b)}{V_{@P_{Ref},T} (V_{@P,T} + b)} \right) \right] + PV_{@P,T} - P_{Ref}V_{@P_{Ref},T}$
α' de Soave	$2[1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})] \left[(0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2) \left(-\frac{1}{2T_c\sqrt{T_r}} \right) \right]$
Peng-Robinson	$\int_{T_{Ref}=273.15}^T Cp dT + \frac{a\alpha - a\alpha'T}{2\sqrt{2}b} \left[\ln \left(\frac{(V_{@P,T} + b(1 - \sqrt{2}))(V_{@P_{Ref},T} + b(1 + \sqrt{2}))}{(V_{@P,T} + b(1 + \sqrt{2}))(V_{@P_{Ref},T} + b(1 - \sqrt{2}))} \right) \right] + PV_{@P,T} - P_{Ref}V_{@P_{Ref},T}$
α' de Peng-Robinson	$2[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})] \left[(0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) \left(-\frac{1}{2T_c\sqrt{T_r}} \right) \right]$

Tabla 26. Tabla de las ecuaciones propias para el cálculo de la corrección a la entalpía (H) por efecto de presión y temperatura a partir del estado de referencia de una sustancia pura para cada ecuación cúbica de estado estudiada, [7 y 9]¹⁵.

Ecuación de estado	Correcciones de ΔS por efecto de presión y temperatura
Van der Waals	$\int_{T_{Ref}=273.15}^T \frac{Cp}{T} dT + R \ln \left(\frac{V_{@P,T} - b}{V_{@P_{Ref},T} - b} \right)$
Redlich-Kwong	$\int_{T_{Ref}=273.15}^T \frac{Cp}{T} dT + R \ln \left(\frac{V_{@P,T} - b}{V_{@P_{Ref},T} - b} \right) + \frac{a}{2T\sqrt{T}b} \left[\ln \left(\frac{V_{@P,T} (V_{@P_{Ref},T} + b)}{V_{@P_{Ref},T} (V_{@P,T} + b)} \right) \right]$
Soave	$\int_{T_{Ref}=273.15}^T \frac{Cp}{T} dT + R \ln \left(\frac{V_{@P,T} - b}{V_{@P_{Ref},T} - b} \right) - \frac{a\alpha'}{b} \left[\ln \left(\frac{V_{@P,T} (V_{@P_{Ref},T} + b)}{V_{@P_{Ref},T} (V_{@P,T} + b)} \right) \right]$

¹⁵ Es de notar como en las ecuaciones de la Tabla 26 ya se consideró que primero se realiza la corrección por efecto de cambio de temperatura para luego aplicar la de cambio de presión.

α' de Soave	$2\left[1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})\right] \left[(0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2) \left(-\frac{1}{2T_c\sqrt{T_r}} \right) \right]$
Peng-Robinson	$\int_{T_{Ref}=273.15}^T \frac{C_p}{T} dT + R \ln \left(\frac{V_{@P,T} - b}{V_{@P_{Ref},T} - b} \right) - \frac{a\alpha'}{2\sqrt{2}b} \left[\ln \left(\frac{(V_{@P,T} + b(1 - \sqrt{2}))(V_{@P_{Ref},T} + b(1 + \sqrt{2}))}{(V_{@P,T} + b(1 + \sqrt{2}))(V_{@P_{Ref},T} + b(1 - \sqrt{2}))} \right) \right]$
α' de Peng-Robinson	$2\left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})\right] \left[(0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) \left(-\frac{1}{2T_c\sqrt{T_r}} \right) \right]$

Tabla 27. Tabla de las ecuaciones propias para el cálculo de la corrección a la entropía (\underline{S}) por efecto de presión y temperatura a partir del estado de referencia de una sustancia pura para cada ecuación cúbica de estado estudiada, [7 y 9]¹⁶.

5.3.2.2 Correcciones por efecto de la concentración.

Para el caso particular de las correcciones por efecto de la concentración, esto es cuando nuestro sistema no es una sustancia pura sino una mezcla multicomponente, requerimos calcular los términos del cambio de entalpía y entropía de mezclado del sistema (ΔH_{mez} y ΔS_{mez} respectivamente). Para lograrlo se empieza por la definición del coeficiente de actividad de una sustancia i en una mezcla (γ_i), calculada ya sea por ecuaciones cúbicas de estado (ecuación 142 con las ecuaciones de la Tabla 23 y la Tabla 24) o por un modelo de predicción como UNIFAC (ecuación 143 con apoyo de las ecuaciones 144 a 154):

$$\gamma_i = \frac{\bar{f}_i^{liq}}{x_i \bar{f}_i^{liq}} = \frac{\bar{\phi}_i}{\phi_i} \quad (\text{ecuación 142})$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i(\text{combinatorial}) + \ln \gamma_i(\text{residual}) \quad (\text{ecuación 143})$$

Después se calcula la energía libre de Gibbs molar parcial de exceso de la sustancia i en una mezcla (\bar{G}_i^{ex}):

$$RT \ln(\gamma_i) = \bar{G}_i^{ex} \quad (\text{ecuación 141})$$

Y junto con la relación entre una propiedad molar parcial y su propiedad molar en la mezcla:

$$\underline{\theta} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \bar{\theta}_i \quad (\text{ecuación 3})$$

¹⁶ Es de notar como en las ecuaciones de la Tabla 27 ya se consideró que primero se realiza la corrección por efecto de cambio de temperatura para luego aplicar la de cambio de presión.

Podemos desarrollar una ecuación para determinar la energía libre de Gibbs molar en exceso de la mezcla (\underline{G}^{ex}):

$$\underline{G}^{ex} = \underline{RT} \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln \gamma_i \quad (\text{ecuación 177})$$

Más adelante calculamos el cambio de la energía libre de Gibbs molar de mezclado ($\Delta \underline{G}_{mez}$) a partir de las ecuaciones de la Tabla 22 del modelo de solución real:

$$\Delta \underline{G}_{mez} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \left(\overline{G}_i^{ex} + \underline{RT} \ln x_i \right) = \underline{G}^{ex} + \underline{RT} \sum_{i=1}^{comp} x_i \ln x_i \quad (\text{ecuación 178})$$

Los cambios de la entalpía y entropía molar de mezclado ($\Delta \underline{H}_{mez}$ y $\Delta \underline{S}_{mez}$, respectivamente) se determinan a partir de:

$$\left(\frac{\partial \Delta \underline{G}_{mez}}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \frac{\Delta \underline{H}_{mez}}{T^2} \quad (\text{ecuación 179})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta \underline{G}_{mez}}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \Delta \underline{S}_{mez} \quad (\text{ecuación 180})$$

Las derivadas parciales de la ecuación 179 y ecuación 180 se resuelven de forma numérica. Por último la entalpía (\underline{H}) y entropía (\underline{S}) de la mezcla se calculan a partir de las de mezclado (ecuación 179 y ecuación 180) y las de componente puro, de acuerdo a las ecuaciones de la Tabla 22:

$$\underline{H} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{H}_i + \Delta \underline{H}_{mez} \quad (\text{ecuación 181})$$

$$\underline{S} = \sum_{i=1}^{comp} x_i \underline{S}_i + \Delta \underline{S}_{mez} \quad (\text{ecuación 182})$$

Si fuera necesario calcular las otras variables termodinámicas, de nuevo, con las definiciones de la entalpía (\underline{H}), energía libre de Helmholtz (\underline{F}) y energía libre de Gibbs (\underline{G}) es posible hacerlo, ya que dichas definiciones son generales y aplican por igual a propiedades de una mezcla, de una una substancia pure e inclusive a las propiedades molares parciales, [3, 7, 8 y 9]:

$$\begin{aligned} \underline{H} &\equiv \underline{U} + \underline{PV} \quad \therefore \underline{U} = \underline{H} - \underline{PV} \\ \underline{F} &\equiv \underline{U} - T\underline{S} \\ \underline{G} &\equiv \underline{H} - T\underline{S} \end{aligned}$$

5.3.3 Ecuaciones de los balances de materia y energía.

Los equipos o procesos básicos que conforman una bomba de calor o transformador térmico por absorción pueden dividirse en tres categorías:

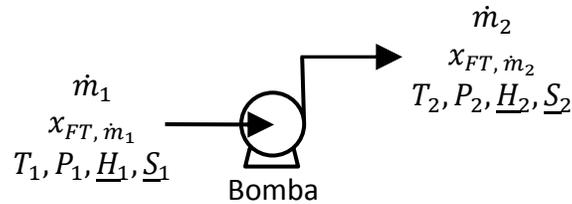
- Equipos o procesos de cambio de presión.
- Equipos o procesos de transferencia de calor.
- Equipos o procesos de sorción.

A continuación se presentarán los balances de materia y energía propios de cada equipo y proceso de una bomba de calor o transformador térmico por absorción para su modelación termodinámica, [3, 7, 9, 10, 11 y 18].

5.3.3.1 Equipos o procesos de cambio de presión.

Los equipos o procesos de cambio de presión involucrados en la operación de ciclos de bombas de calor y transformadores térmicos por absorción son las bombas y las válvulas.

Bombas: En los sistemas de absorción, las bombas se emplean por dos razones. La primera es para desplazar corrientes de solución líquida a través de los equipos, en particular los intercambiadores de solución líquida. La segunda es para llevar una corriente líquida de una zona de baja presión a una zona de alta presión.



Consideraciones:

- Las bombas ideales operan de forma isentrópica.
- Las bombas reales operan sujetas a una eficiencia de la bomba η_{bomba} .
- Las bombas únicamente operan con líquidos subenfriados. Inclusive una mínima presencia de vapor en una corriente de operación de una bomba puede acarrear series problemas de cavitación.

Balances de materia y por componente:

$$\begin{aligned}\dot{m}_1 &= \dot{m}_2 \\ x_{FT, \dot{m}_1} &= x_{FT, \dot{m}_2}\end{aligned}$$

Balances de energía:

$$\begin{aligned}\dot{m}_1 \underline{H}_1 + \dot{m}_1 \Delta \underline{H}_{bomba} &= \dot{m}_2 \underline{H}_2 \\ \underline{H}_1 + \Delta \underline{H}_{bomba} &= \underline{H}_2\end{aligned}$$

Trabajo de la bomba:

$$W_{bomba} = \frac{\Delta \underline{H}_{bomba}}{\eta_{bomba}}$$

Para determinar el $\Delta \underline{H}_{bomba}$ es necesario calcular primero la entalpía a la salida de la bomba (\underline{H}_2) aplicando la ecuación 174 para un proceso adiabático aunada a las ecuaciones de la Tabla 27 para la mezcla de fluido de trabajo y absorbente:

$$\int_{T_i}^{T_f} \frac{c_p}{T} dT = - \int_{\underline{V}_i}^{\underline{V}_f} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\underline{V}} d\underline{V} \quad (\text{ecuación 183})$$

Con la anterior ecuación (ecuación 183) se estima la temperatura a la salida de la bomba (T_2). Ya con las presiones y temperaturas a la entrada y salida de la bomba se calcula, para cada sustancia como pura, su entalpía con la ecuación 173, las ecuaciones de la Tabla 26 y el estado de referencia:

$$\Delta \underline{H} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{P_i}^{P_f} \frac{V_f}{V_i} d(PV) + \int_{V_i}^{V_f} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (\text{ecuación 173})$$

Lo anterior se realiza para cada una de las sustancias en la mezcla de trabajo y luego se estima el cambio de entalpía de mezclado ($\Delta \underline{H}_{mez}$, ecuación 177, ecuación 178, ecuación 179 y ecuación 180).

Válvulas: En los sistemas de absorción, las válvulas se emplean para llevar una corriente de una zona de alta presión a una zona de baja presión.



Consideraciones:

- Las válvulas operan de forma adiabática.
- Las válvulas, dado que no producen o consumen trabajo, operan también de forma isentálpica.
- Si el estado inicial de una expansión se encuentra cerca del estado de líquido saturado es posible que la expansión involucre una vaporización (flasheo) parcial de la corriente.

Balances de materia y por componente:

$$\begin{aligned} \dot{m}_1 &= \dot{m}_2 \\ x_{FT, \dot{m}_1} &= x_{FT, \dot{m}_2} \end{aligned}$$

Balances de energía:

$$\begin{aligned} \dot{m}_1 \underline{H}_1 &= \dot{m}_2 \underline{H}_2 \\ \underline{H}_1 &= \underline{H}_2 \end{aligned}$$

Para determinar el estado termodinámico a la salida de la válvula es necesario calcular primero la temperatura a la salida de la expansión (T_2) aplicando la ecuación 173 para un proceso isentálpico aunada a las ecuaciones de la Tabla 26 para la mezcla de fluido de trabajo y absorbente:

$$\Delta \underline{H} = 0 = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{P_i}^{P_f} \frac{V_f}{V_i} d(PV) + \int_{V_i}^{V_f} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (\text{ecuación 173})$$

Ya con las presiones y temperaturas a la entrada y salida de la válvula se calcula, para cada sustancia como pura, su entalpía, de nuevo con la ecuación 173, las ecuaciones de la Tabla 26 y el estado de referencia:

$$\Delta \underline{H} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{P_i}^{P_f} \frac{V_f}{V_i} d(PV) + \int_{V_i}^{V_f} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (\text{ecuación 173})$$

Lo anterior se realiza para cada una de las sustancias en la mezcla de trabajo y luego se estima el cambio de entalpía de mezclado ($\Delta \underline{H}_{mez}$, ecuación 177, ecuación 178, ecuación 179 y ecuación 180). Debido a que el proceso es isentálpico, se debe de corregir

la temperatura a la salida de la expansión (T_2), para que la entalpía molar de la mezcla sea la misma antes y después de la expansión. Esto se logra con la ecuación 171 para un proceso isobárico:

$$\Delta \underline{H}_{IsoP} = -\Delta \underline{H}_{mez} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \quad (\text{ecuación 171})$$

El proceso es iterativo, ya que con la nueva temperatura se recalcula la entalpía de mezclado ($\Delta \underline{H}_{mez}$, ecuación 177 a la 180) y de allí de nuevo la temperatura hasta que las entalpías antes y después de la válvula sean las mismas.

Si la expansión produce vaporización y cae dentro del equilibrio líquido-vapor entonces a las condiciones de concentración y presión de expansión de la mezcla se estima su temperatura de burbuja. El modelo ϕ - ϕ se emplea con la ecuación 164 y con las fugacidades de los componentes formando parte de la mezcla (Tabla 24). El modelo γ - ϕ se puede emplear con ecuaciones cúbicas de estado si se calculan los coeficientes de actividad para la fase líquida (γ) con las fugacidades de los componentes, tanto puros como formando parte de la mezcla (ecuación 142), esto es, las ecuaciones de la Tabla 23 y Tabla 24 respectivamente. El modelo γ - ϕ también se puede emplear con los modelos de predicción de coeficientes de actividad por grupos funcionales, como es el caso del método UNIFAC, en cuyo caso los coeficientes de actividad para la fase líquida (γ) se calculan con las ecuaciones comprendidas entre la ecuación 143 y la ecuación 154:

$$\bar{\phi}_i^L x_i = \bar{\phi}_i^V y_i \quad (\text{ecuación 164})$$

$$\gamma_i = \frac{\bar{f}_i^{liq}}{x_i f_i^{liq}} = \frac{\bar{\phi}_i}{\phi_i} \quad (\text{ecuación 142})$$

$$x_i \gamma_i P_i^\circ \phi_i^{L, sat} e^{\left[\frac{V_i^L (P - P_i^\circ)}{RT} \right]} = y_i P \bar{\phi}_i^V \quad (\text{ecuación 165})$$

A la presión de expansión y temperatura de burbuja se calculan las entalpías de cada componente como líquido y vapor con la ecuación 173 y el estado de referencia para líquido saturado y su vapor asociado:

$$\Delta \underline{H} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{P_i V_i}^{P_f V_f} d(PV) + \int_{V_i}^{V_f} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (\text{ecuación 173})$$

A continuación inicia el proceso iterativo al estimar el cambio de entalpía de mezclado ($\Delta \underline{H}_{mez}$, ecuación 177 a la 180) para la mezcla tanto líquida como vapor. Por último, con el valor de la entalpía (\underline{H}) antes de la expansión y la regla de la palanca inversa¹⁷ (ecuación 184) se determina la fracción vaporizada (ecuación 185) de la mezcla líquido-vapor. Con dicha fracción vaporizada se calculan de nuevo las entalpías de mezclado ($\Delta \underline{H}_{mez}$) y se respite el procedimiento hasta que la entalpía antes y de después de la válvula sea la misma, [3, 7, 9, 10, 11 y 18]:

¹⁷ La regla de la palanca inversa es el nombre coloquial con el cual se conoce a la ecuación que describe el comportamiento de el volumen molar (\underline{V}), energía interna (\underline{U}), entalpía (\underline{H}) o entropía (\underline{S}) de una mezcla en equilibrio líquido-vapor a partir de las propiedades de sus fases saturadas y las fracciones correspondientes de cada fase en equilibrio, [3, 7, 9, 10, 11 y 18].

$$\underline{H} = v\underline{H}_{sat}^{vap} + (1 - v)\underline{H}_{sat}^{liq} \quad (\text{ecuación 184})$$

$$v = \frac{\underline{H} - \underline{H}_{sat}^{liq}}{\underline{H}_{sat}^{vap} - \underline{H}_{sat}^{liq}} \quad (\text{ecuación 185})$$

Donde:

\underline{H} : Es la entalpía molar de la mezcla líquido-vapor. [Energía/mol].

$\underline{H}_{sat}^{vap}$: Es la entalpía molar de la mezcla como vapor saturado. [Energía/mol].

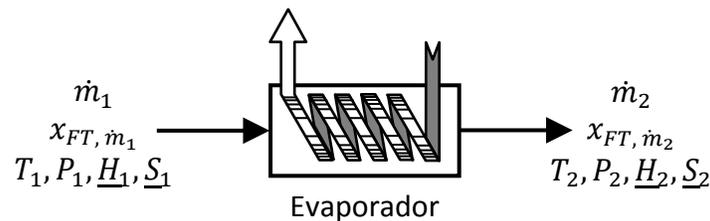
$\underline{H}_{sat}^{liq}$: Es la entalpía molar de la mezcla como líquido saturado. [Energía/mol].

v : Fracción vaporizada. Es la relación entre la cantidad de vapor saturado con respecto al total de la mezcla líquido-vapor. Obviamente (1-v) es la fracción de líquido. [Adimensional].

5.3.3.2 Equipos o procesos de transferencia de calor.

Los equipos o procesos de transferencia de calor involucrados en la operación de ciclos de bombas de calor y transformadores térmicos por absorción son los condensadores, los evaporadores y los intercambiadores de calor.

Evaporadores: En los sistemas de absorción, los evaporadores son intercambiadores de calor que se emplean para evaporar una corriente líquida hasta una condición de saturación o sobrecalentamiento.



Consideraciones:

- Los intercambiadores de calor operan de forma isobárica.
- Los evaporadores intercambian calor con una reserva externa.
- Se considera que el gradiente mínimo entre la temperatura de salida de la corriente de vapor saturado o sobrecalentado y la reserva térmica (ΔT_{Ex}) es de al menos 15 °C.
- La corriente de entrada al evaporador puede ser líquido subenfriado, saturado o una mezcla líquido-vapor.
- Los evaporadores pueden entregar vapor saturado o ligeramente sobrecalentado (aproximadamente 5°C por arriba de su temperatura de saturación).

Balances de materia y por componente:

$$\begin{aligned} \dot{m}_1 &= \dot{m}_2 \\ x_{FT, \dot{m}_1} &= x_{FT, \dot{m}_2} \end{aligned}$$

Balances de energía:

$$\dot{m}_1 \underline{H}_1 + Q_{EV} = \dot{m}_2 \underline{H}_2$$

Calor del evaporador:

$$Q_{EV} = \dot{m}_1(\underline{H}_2 - \underline{H}_1)$$

Para determinar Q_{EV} es necesario calcular primero la entalpía a la salida del evaporador (\underline{H}_2) aplicando juntos el estado de referencia y la ecuación 68 para cambios de entalpía en una sola fase a procesos isobáricos y la ecuación 66 (Ecuación de Clapeyron) para cambios de entalpía por vaporización:

$$\Delta \underline{H} = \int_{T_{subenf}}^{T_{sat}} C_p^{liq} dT + (1 - v) \left(T^{sat} \Delta \underline{V}_{vap}^{T^{sat}} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{vap} \right) + \int_{T_{sat}}^{T_{sobcal}} C_p^{vap} dT \quad (\text{ecuación 186})$$

La ecuación anterior (ecuación 186) se emplea para estimar el cambio de entalpía por efecto de la vaporización, los extremos de la ecuación se emplean si la corriente de entrada se encuentra subenfriada o si se requiere sobrecalentamiento y el término de la fracción líquida (1-v) si la corriente de entrada viene como mezcla líquido vapor.

Es importante considerar que el procedimiento anterior se emplea únicamente si la corriente que atraviesa el evaporador es refrigerante puro. Si es una mezcla, entonces para cada componente se calcula su entalpía con la ecuación 173 aunada a las ecuaciones de la Tabla 26 para las correcciones de presión y el estado de referencia para líquido saturado y su vapor asociado:

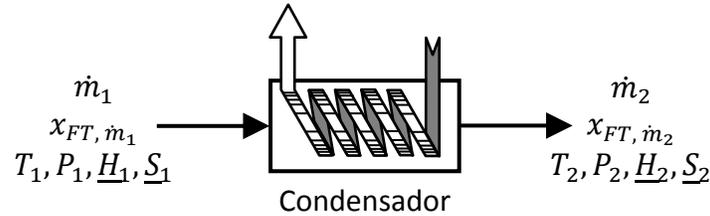
$$\Delta \underline{H} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{P_i}^{P_f} \underline{V}_i d(P\underline{V}) + \int_{\underline{V}_i}^{\underline{V}_f} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\underline{V}} - P \right] d\underline{V} \quad (\text{ecuación 173})$$

Los cálculos se realizan a las condiciones de temperatura y presión a la entrada y salida del evaporador para la mezcla subenfriada como sobrecalentada, si presentaran dichos estados o a la presión y temperatura del evaporador para el estado de líquido saturado de la mezcla y el estado de vapor saturado de la mezcla. Lo anterior se realiza para cada una de las sustancias en la mezcla de trabajo y después se estima el cambio de entalpía de mezclado ($\Delta \underline{H}_{mez}$, ecuación 177 a 180) y por ende las entalpías de la mezcla a la entrada y salida del evaporador.

Por último, con la fracción vaporizada es posible determinar la entalpía (\underline{H} , ecuación 184) de entrada al evaporador si la mezcla se encuentra parcialmente vaporizada, aún cuando generalmente dicho valor ya se tiene del cálculo del balance de energía del equipo o proceso anterior al evaporador.

$$\underline{H} = v \underline{H}_{sat}^{vap} + (1 - v) \underline{H}_{sat}^{liq} \quad (\text{ecuación 184})$$

Condensadores: En los sistemas de absorción, los condensadores son intercambiadores de calor que se emplean para condensar una corriente vapor hasta una condición de saturación o subenfriamiento.



Consideraciones:

- Los intercambiadores de calor operan de forma isobárica.
- Los condensadores intercambian calor con una reserva externa.
- Se considera que el gradiente mínimo entre la temperatura de salida de la corriente de líquido saturado o subenfriado y la reserva térmica (ΔT_{Ex}) es de al menos 15 °C.
- La corriente de entrada al condensador puede ser vapor sobrecalentado o saturado.
- Los condensadores pueden entregar líquido saturado o ligeramente subenfriado (aproximadamente 5°C por debajo de su temperatura de saturación).

Balances de materia y por componente:

$$\begin{aligned}\dot{m}_1 &= \dot{m}_2 \\ x_{FT, \dot{m}_1} &= x_{FT, \dot{m}_2}\end{aligned}$$

Balances de energía:

$$\dot{m}_1 \underline{H}_1 = \dot{m}_2 \underline{H}_2 + Q_{CO}$$

Calor del condensador:

$$-Q_{CO} = \dot{m}_1 (\underline{H}_2 - \underline{H}_1)$$

Para determinar Q_{CO} es necesario calcular primero la entalpía a la salida del condensador (\underline{H}_2) aplicando juntos el estado de referencia y la ecuación 68 para cambios de entalpía en una sola fase a procesos isobáricos y la ecuación 66 (Ecuación de Clapeyron) para cambios de entalpía por vaporización:

$$\Delta \underline{H} = \int_{T_{sobcal}}^{T^{sat}} C_p^{vap} dT + \left(T^{sat} \Delta V_{vap}^{T^{sat}} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{vap} \right) + \int_{T^{sat}}^{T_{subenf}} C_p^{liq} dT \quad (\text{ecuación 186})$$

La ecuación anterior (ecuación 186) se emplea para estimar el cambio de entalpía por efecto de la condensación, los extremos de la ecuación se emplean si la corriente de entrada se encuentra sobrecalentada o si se requiere subenfriamiento. Hay que recordar que como el cambio es de vapor saturado a líquido saturado, el cambio de volumen ($\Delta V_{vap}^{T^{sat}}$) tiene un signo negativo, al igual que los términos de sobrecalentamiento y subenfriamiento, ya que sus límites de integración son de una temperatura mayor a una temperatura menor.

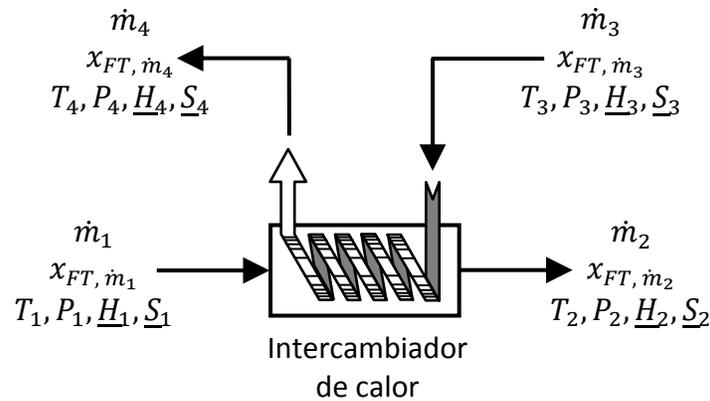
Es importante considerar que el procedimiento anterior se emplea únicamente si la corriente que atraviesa el condensador es refrigerante puro. Si es una mezcla, entonces

para cada componente se calcula su entalpía con la ecuación 173 aunada a las ecuaciones de la Tabla 26 para las correcciones de presión y el estado de referencia para líquido saturado y su vapor asociado:

$$\Delta \underline{H} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{P_i}^{P_f} \frac{V_f}{V_i} d(PV) + \int_{V_i}^{V_f} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (\text{ecuación 173})$$

Los cálculos se realizan a las condiciones de temperatura y presión a la entrada y salida del condensador para la mezcla sobrecalentada como subenfriada, si presentaran dichos estados o a la presión y temperatura del condensador para el estado de vapor saturado de la mezcla y el estado de líquido saturado de la mezcla. Lo anterior se realiza para cada una de las sustancias en la mezcla de trabajo y después se estima el cambio de entalpía de mezclado ($\Delta \underline{H}_{mez}$, ecuación 177 a 180) y por ende las entalpías de la mezcla a la entrada y salida del condensador.

Intercambiadores de calor: En los sistemas de absorción, los intercambiadores de calor se emplean como economizadores, precalentadores o intercambiadores de solución. En general se emplean para intercambiar calor entre dos corrientes de proceso u operación.



Consideraciones:

- Los intercambiadores de calor operan de forma isobárica.
- Los intercambiadores de calor intercambian calor entre dos corrientes de proceso y se considera que no intercambian calor con el medio o las reservas térmicas.
- Se considera que el gradiente mínimo de intercambio entre las corrientes de proceso (ΔT) es de al menos 15 °C.

Balances de materia y por componente:

$$\begin{aligned} \dot{m}_1 &= \dot{m}_2 \\ \dot{m}_3 &= \dot{m}_4 \\ x_{FT, \dot{m}_1} &= x_{FT, \dot{m}_2} \\ x_{FT, \dot{m}_3} &= x_{FT, \dot{m}_4} \end{aligned}$$

Balances de energía:

$$\begin{aligned} \dot{m}_1 \underline{H}_1 &= \dot{m}_2 \underline{H}_2 + Q_{EX} \\ \dot{m}_3 \underline{H}_3 + Q_{EX} &= \dot{m}_4 \underline{H}_4 \end{aligned}$$

Calor del intercambiador:

$$Q_{EX} = \dot{m}_3(\underline{H}_4 - \underline{H}_3) = -\dot{m}_1(\underline{H}_2 - \underline{H}_1)$$

Para determinar Q_{EX} primero es necesario determinar las temperaturas a la salida del intercambiador de calor para ambos fluidos (T_2 y T_4); existen varios métodos para diseñar térmicamente intercambiadores de calor y su explicación se encuentra fuera de los límites del presente trabajo, basta con decir que se debe cuidar que no existan cruces de temperatura y que se mantenga el diferencial mínimo de temperaturas (ΔT) entre la corriente fría y la caliente.

Si ninguna de las corrientes en el intercambiador cambia de fase, entonces para cada componente se calcula su entalpía con la ecuación 173 aunada a las ecuaciones de la Tabla 26 para las correcciones de presión y el estado de referencia para líquido saturado y su vapor asociado:

$$\Delta \underline{H} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{P_i}^{P_f} \frac{V_f}{V_i} d(PV) + \int_{V_i}^{V_f} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (\text{ecuación 173})$$

Los cálculos se realizan a las condiciones de temperatura y presión a la entrada y salida del intercambiador para cada corriente. Lo anterior se realiza para cada una de las sustancias en la mezcla de trabajo y después se estima el cambio de entalpía de mezclado ($\Delta \underline{H}_{mez}$, ecuación 177 a 180) y por ende de la entalpía de todas las corrientes a la entrada y salida del intercambiador.

Si alguna de las corrientes presenta un cambio de fase total o parcial el cálculo se vuelve más complicado. En primer lugar hay que revisar los valores de las temperaturas a la salida del intercambiador (T_2 y T_4) ya que hay que recordar que la temperatura de una mezcla en equilibrio líquido-vapor se encuentra definida por el equilibrio de fases que la rige. Así, es necesario calcular primero la entalpía de la corriente que cambia de fase a la salida del intercambiador (\underline{H}_2 o \underline{H}_4) aplicando juntos el estado de referencia y la ecuación 68 para cambios de entalpía en una sola fase a procesos isobáricos y la ecuación 66 (ecuación de Clapeyron) para cambios de entalpía por vaporización:

$$\begin{aligned} \Delta \underline{H}_{cal} &= \int_{T_{subenf}}^{T_{sat}} C_p^{liq} dT + (1 - v) \left(T^{sat} \Delta \underline{V}_{vap}^{T^{sat}} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{vap} \right) + \int_{T_{sat}}^{T_{sobcal}} C_p^{vap} dT \\ \Delta \underline{H}_{enf} &= \int_{T_{sobcal}}^{T_{sat}} C_p^{vap} dT + (1 - v) \left(T^{sat} \Delta \underline{V}_{vap}^{T^{sat}} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{vap} \right) + \int_{T_{sat}}^{T_{subenf}} C_p^{liq} dT \end{aligned} \quad (\text{ecuación 186})$$

La ecuación anterior (ecuación 186) se emplea para estimar el cambio de entalpía por efecto de la evaporación (si la corriente es líquida, se está calentado y cambia de fase) o condensación (si la corriente es vapor, se está enfriando y cambia de fase), los extremos de la ecuación se emplean si la corriente se encuentra sobrecalentada o si se requiere subenfriamiento.

Es importante considerar que el procedimiento anterior se emplea únicamente si las corrientes que atraviesan el intercambiador de calor son puras. Si es una mezcla y la transferencia de calor en el intercambiador produce un equilibrio líquido-vapor entonces a las condiciones de concentración y presión del intercambiador se estima su temperatura de saturación (burbuja o rocío de acuerdo al caso). El modelo ϕ - ϕ se emplea con la ecuación 164 y con las fugacidades de los componentes formando parte de la mezcla (Tabla 24). El modelo γ - ϕ se puede emplear con ecuaciones cúbicas de estado si se calculan los coeficientes de actividad para la fase líquida (γ) con las fugacidades de los componentes, tanto puros como formando parte de la mezcla (ecuación 142), esto es, las ecuaciones de la Tabla 23 y Tabla 24 respectivamente. El modelo γ - ϕ también se puede emplear con los modelos de predicción de coeficientes de actividad por grupos funcionales, como es el caso del método UNIFAC, en cuyo caso los coeficientes de actividad para la fase líquida (γ) se calculan con las ecuaciones comprendidas entre la ecuación 143 y la ecuación 154:

$$\bar{\phi}_i^L x_i = \bar{\phi}_i^V y_i \quad (\text{ecuación 164})$$

$$\gamma_i = \frac{\bar{f}_i^{liq}}{x_i \bar{f}_i^{liq}} = \frac{\bar{\phi}_i}{\phi_i} \quad (\text{ecuación 142})$$

$$x_i \gamma_i P_i^\circ \phi_i^{L sat} e^{\left[\frac{V_i^L (P - P_i^\circ)}{RT} \right]} = y_i P \bar{\phi}_i^V \quad (\text{ecuación 165})$$

A la presión del intercambiador y la temperatura de saturación se calculan las entalpías de cada componente como líquido y vapor con la ecuación 173 aunada a las ecuaciones de la Tabla 26 y el estado de referencia para líquido saturado y su vapor asociado:

$$\Delta \underline{H} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{P_i V_i}^{P_f V_f} d(PV) + \int_{V_i}^{V_f} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (\text{ecuación 173})$$

Los cálculos se realizan, a las condiciones de temperatura y presión a la entrada y salida del intercambiador de calor, para ambas corrientes que entran y salen del equipo, ya sea como mezclas sobrecalentadas o subenfriadas, si presentaran dichos estados; en su defecto, a la presión y temperatura del estado de vapor saturado y líquido saturado de la mezcla si se encuentran a la salida parcialmente vaporizadas. Lo anterior se realiza para cada una de las sustancias en la mezcla de trabajo y después se estima el cambio de entalpía de mezclado ($\Delta \underline{H}_{mez}$, ecuación 177 a 180) y por ende de la entalpía de la mezcla en su estado de líquido y vapor saturado, sobrecalentamiento o subenfriamiento de cada corriente.

Por último, con la fracción vaporizada es posible determinar la entalpía (\underline{H}_2 o \underline{H}_4 , ecuación 184) de las corrientes a la salida si la mezcla se encuentra parcialmente vaporizada.

$$\underline{H} = v \underline{H}_{sat}^{vap} + (1 - v) \underline{H}_{sat}^{liq} \quad (\text{ecuación 184})$$

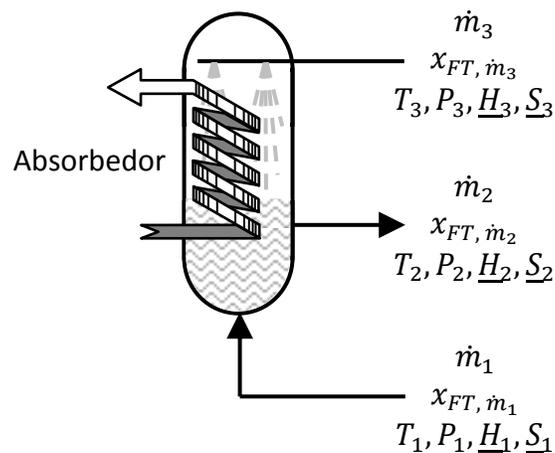
Si alguna de las corrientes presenta cambios de fase hay que tener muy presente que la fracción vaporizada va a depender del calor transferido en el intercambiador y por

tanto del balance de energía del mismo. Si la sustancia es pura, la temperatura se encuentra fija y es la temperatura de saturación del fluido de trabajo a las condiciones de presión del intercambiador, pero si es una mezcla, la temperatura varía con la concentración de la mezcla en equilibrio y el cálculo del intercambiador será de naturaleza iterativa, [3, 7, 9, 10, 11 y 18].

5.3.3.3 Equipos o procesos de sorción.

Los equipos o procesos de sorción involucrados en la operación de ciclos de bombas de calor y transformadores térmicos por absorción son los absorbedores, los generadores y los rectificadores.

Absorbedores: Los absorbedores son equipos de transferencia de calor y masa los cuales permiten el transporte de una mezcla vapor a una mezcla absorbente líquida o sólida. Al igual que en los condensadores existe un cambio de fase, pero a diferencia de ellos la absorción implica la existencia previa de una fase condensada en el equipo al inicio del proceso de absorción.



Consideraciones:

- Los absorbedores operan de forma isobárica.
- El flujo \dot{m}_1 es la corriente de mezcla vaporizada que va a absorberse.
- El flujo \dot{m}_3 es la corriente de mezcla líquida con baja concentración en el fluido de trabajo que va a actuar como absorbente.
- El flujo \dot{m}_2 es la corriente de mezcla líquida con alta concentración del fluido de trabajo absorbido.
- El absorbedor disipa calor a una reserva externa.
- Se considera que el gradiente mínimo entre la temperatura de operación del absorbedor y la reserva térmica (ΔT_{Ex}) es de al menos 15 °C.
- La corriente \dot{m}_2 se encuentra saturada, por tanto existe en su punto de burbuja a las condiciones de presión y temperatura de operación del absorbedor.
- Se define la relación de circulación de la solución como la relación entre la corriente líquida a la salida entre la corriente de vapor a la entrada:

$$f = \frac{\dot{m}_2}{\dot{m}_1}$$

Balances de materia y por componente:

$$\begin{aligned}\dot{m}_1 + \dot{m}_3 &= \dot{m}_2 \\ \dot{m}_1 x_{FT, \dot{m}_1} + \dot{m}_3 x_{FT, \dot{m}_3} &= \dot{m}_2 x_{FT, \dot{m}_2} \\ x_{FT, \dot{m}_1} + \frac{\dot{m}_3}{\dot{m}_1} x_{FT, \dot{m}_3} &= f x_{FT, \dot{m}_2} \\ x_{FT, \dot{m}_1} + (f - 1) x_{FT, \dot{m}_3} &= f x_{FT, \dot{m}_2} \\ f &= \frac{x_{FT, \dot{m}_1} - x_{FT, \dot{m}_3}}{x_{FT, \dot{m}_2} - x_{FT, \dot{m}_3}}\end{aligned}$$

Balances de energía:

$$\dot{m}_1 \underline{H}_1 + \dot{m}_3 \underline{H}_3 = \dot{m}_2 \underline{H}_2 + Q_{AB}$$

Calor del absorbedor:

$$\frac{Q_{AB}}{\dot{m}_1} = \underline{H}_1 + (f - 1) \underline{H}_3 - f \underline{H}_2$$

Para determinar Q_{AB} primero es necesario determinar la entalpía a la salida del absorbedor (\underline{H}_2); lo anterior debido a que las entalpías, temperaturas y concentraciones de las corrientes que entran al absorbedor ya se encuentran definidas por los equipos correspondientes de los cuales salen.

Para el cálculo de la entalpía de la corriente a la salida del absorbedor (\underline{H}_2) sólo se requiere conocer el valor de concentración ya que la presión y temperatura de la corriente se encuentran fijas por las condiciones de operación del mismo. Las condiciones de equilibrio de la corriente líquida a la salida del absorbedor se estiman a partir del modelo ϕ - ϕ , el cual se emplea con la ecuación 164 y con las fugacidades de los componentes formando parte de la mezcla (Tabla 24). También se puede emplear el modelo γ - ϕ con ecuaciones cúbicas de estado si se calculan los coeficientes de actividad para la fase líquida (γ) con las fugacidades de los componentes, tanto puros como formando parte de la mezcla (ecuación 142), esto es, las ecuaciones de la Tabla 23 y Tabla 24 respectivamente. Otra alternativa es emplear el modelo γ - ϕ con los modelos de predicción de coeficientes de actividad por grupos funcionales, como es el caso del método UNIFAC, en cuyo caso los coeficientes de actividad para la fase líquida (γ) se calculan con las ecuaciones comprendidas entre la ecuación 143 y la ecuación 154:

$$\bar{\phi}_i^L x_i = \bar{\phi}_i^V y_i \quad (\text{ecuación 164})$$

$$\gamma_i = \frac{\bar{f}_i^{liq}}{x_i f_i^{liq}} = \frac{\bar{\phi}_i}{\phi_i} \quad (\text{ecuación 142})$$

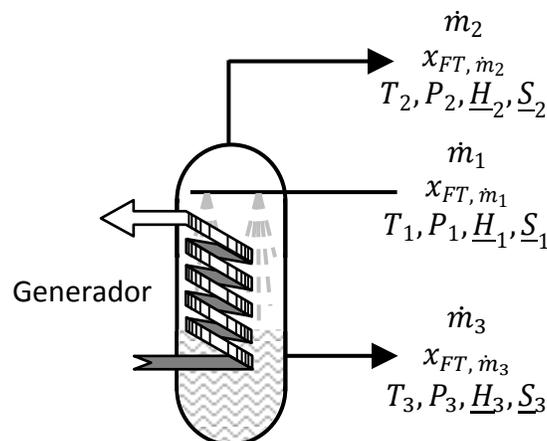
$$x_i \gamma_i P_i^\circ \phi_i^{L, sat} e^{\left[\frac{V_i^L (P - P_i^\circ)}{RT} \right]} = y_i P \bar{\phi}_i^V \quad (\text{ecuación 165})$$

La entalpía de la mezcla se calcula para cada componente con la ecuación 173 aunada a las ecuaciones de la Tabla 26 para las correcciones de presión y el estado de referencia para líquido saturado y su vapor asociado:

$$\Delta \underline{H} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{P_i}^{P_f} \frac{V_f}{V_i} d(PV) + \int_{V_i}^{V_f} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (\text{ecuación 173})$$

Los cálculos se realizan a las condiciones de temperatura y presión de operación del absorbedor, lo anterior se realiza para cada una de las sustancias en la mezcla de trabajo y después se estima el cambio de entalpía de mezclado ($\Delta \underline{H}_{mez}$, ecuación 177 a 180) y por ende la entalpía de la solución líquida saturada a las condiciones de operación del absorbedor.

Generadores: Los generadores son equipos de transferencia de calor y masa los cuales permiten la formación de un vapor a partir de una mezcla líquida o sólida. Al igual que en los evaporadores existe un cambio de fase, pero a diferencia de ellos la generación implica la formación de un vapor compuesto predominantemente por uno solo de los componentes de la mezcla líquida o sólida.



Consideraciones:

- Los generadores operan de forma isobárica.
- El flujo \dot{m}_2 es la corriente de mezcla vaporizada que se genera.
- El flujo \dot{m}_1 es la corriente de mezcla líquida con alta concentración en el fluido de trabajo de la cual se va a desprender el vapor generado.
- El flujo \dot{m}_3 es la corriente de mezcla líquida con baja concentración del fluido de trabajo absorbido que queda después del proceso de generación.
- El generador recibe calor de una reserva externa.
- Se considera que el gradiente mínimo entre la temperatura de operación del generador y la reserva térmica (ΔT_{Ex}) es de al menos 15 °C.
- Las corrientes \dot{m}_2 y \dot{m}_3 se encuentran saturadas, por tanto existen en su punto de rocío y burbuja.
- El flujo \dot{m}_3 se encuentra en su punto de burbuja a las condiciones de presión y temperatura del generador.

- El flujo \dot{m}_2 se encuentra en su punto de rocío a las condiciones de presión del generador y temperatura de saturación del flujo de entrada flujo \dot{m}_1 ¹⁸.
- Se define la relación de circulación de la solución como la relación entre la corriente líquida a la entrada entre la corriente de vapor a la salida:

$$f = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_2}$$

Balances de materia y por componente:

$$\begin{aligned}\dot{m}_1 &= \dot{m}_2 + \dot{m}_3 \\ \dot{m}_1 x_{FT,\dot{m}_1} &= \dot{m}_2 x_{FT,\dot{m}_2} + \dot{m}_3 x_{FT,\dot{m}_3} \\ f x_{FT,\dot{m}_1} &= x_{FT,\dot{m}_2} + \frac{\dot{m}_3}{\dot{m}_2} x_{FT,\dot{m}_3} \\ f x_{FT,\dot{m}_1} &= x_{FT,\dot{m}_2} + (f - 1) x_{FT,\dot{m}_3} \\ f &= \frac{x_{FT,\dot{m}_2} - x_{FT,\dot{m}_3}}{x_{FT,\dot{m}_1} - x_{FT,\dot{m}_3}}\end{aligned}$$

Balances de energía:

$$\dot{m}_1 \underline{H}_1 + Q_{GE} = \dot{m}_2 \underline{H}_2 + \dot{m}_3 \underline{H}_3$$

Calor del generador:

$$\frac{Q_{GE}}{\dot{m}_2} = -f \underline{H}_1 + \underline{H}_2 + (f - 1) \underline{H}_3$$

Para determinar Q_{GE} primero es necesario determinar la entalpía a la salida del generador (\underline{H}_2 y \underline{H}_3); para el cálculo de la entalpía de las corrientes a la salida sólo se requiere conocer el valor de las concentraciones ya que la presión y temperatura de las corrientes se encuentran fijas por las condiciones de operación del mismo. Las condiciones de equilibrio de las corrientes líquida y vapor a la salida del generador se estiman a partir del modelo ϕ - ϕ , el cual se emplea con la ecuación 164 y con las fugacidades de los componentes formando parte de la mezcla (Tabla 24). También se puede emplear el modelo γ - ϕ con ecuaciones cúbicas de estado si se calculan los coeficientes de actividad para la fase líquida (γ) con las fugacidades de los componentes, tanto puros como formando parte de la mezcla (ecuación 142), esto es, las ecuaciones de la Tabla 23 y Tabla 24 respectivamente. Otra alternativa es emplear el modelo γ - ϕ con los modelos de predicción de coeficientes de actividad por grupos funcionales, como es el caso del método UNIFAC, en cuyo caso los coeficientes de actividad para la fase líquida (γ) se calculan con las ecuaciones comprendidas entre la ecuación 143 y la ecuación 154:

$$\overline{\phi}_i^L x_i = \overline{\phi}_i^V y_i \quad (\text{ecuación 164})$$

¹⁸ Asegurar que la corriente de vapor a la salida del generador \dot{m}_2 se encuentre en equilibrio con la concentración de la corriente líquida que entra \dot{m}_1 y no con el seno de la solución que sale \dot{m}_3 se logra con un buen diseño del equipo de generación. A nivel del equilibrio de fases es más provechoso que se encuentre en equilibrio con el flujo \dot{m}_1 ya que como su concentración de fluido de trabajo es mayor (debido a que todavía no pasa por el proceso de desorción), la concentración de su vapor en equilibrio será mayor en el fluido de trabajo. Si estuviera en equilibrio con el flujo \dot{m}_3 la concentración de su vapor en equilibrio sería más pobre en fluido de trabajo, [3].

$$\gamma_i = \frac{\bar{f}_i^{liq}}{x_i \bar{f}_i^{liq}} = \frac{\bar{\phi}_i}{\phi_i} \quad (\text{ecuación 142})$$

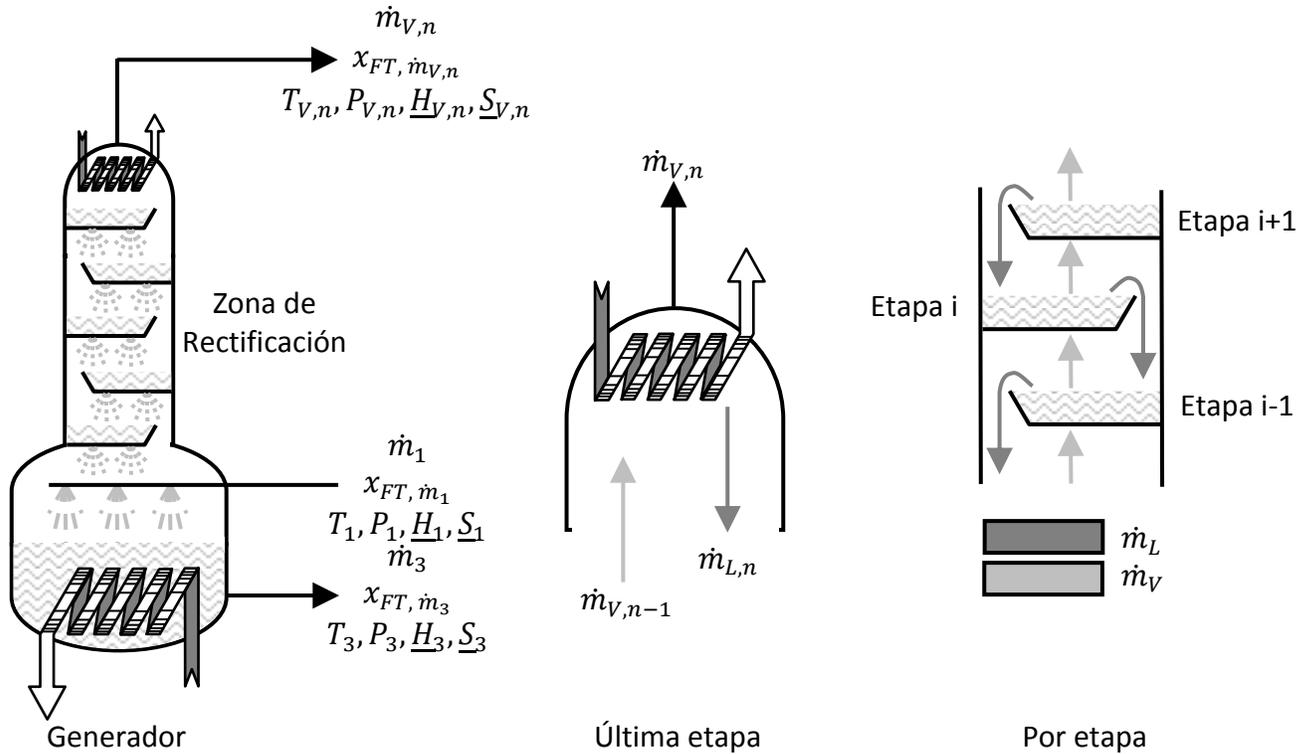
$$x_i \gamma_i P_i^\circ \phi_i^{L sat} e^{\left[\frac{V_i^L (P - P_i^\circ)}{RT} \right]} = y_i P \bar{\phi}_i^V \quad (\text{ecuación 165})$$

La entalpía de la mezcla se calcula para cada componente con la ecuación 173 aunada a las ecuaciones de la Tabla 26 para las correcciones de presión y el estado de referencia para líquido saturado y su vapor asociado:

$$\Delta \underline{H} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{P_i V_i}^{P V_f} d(PV) + \int_{V_i}^{V_f} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (\text{ecuación 173})$$

Los cálculos se realizan a las condiciones de temperatura y presión de operación del generador así como a la presión de operación del generador y la temperatura de equilibrio para la corriente de entrada, lo anterior se realiza para cada una de las sustancias en la mezcla de trabajo y después se estima el cambio de entalpía de mezclado para cada corriente de salida ($\Delta \underline{H}_{mez}$, ecuación 177 a 180) y por ende la entalpía de las corrientes líquido y vapor saturado a la salida a las condiciones de operación del generador.

Rectificadores: En los sistemas de absorción, los rectificadores son generadores que han sido modificados para permitir etapas adicionales de transferencia de calor y masa; generalmente toman la forma de torres empacadas o de platos que se acoplan a la salida del generador. Los rectificadores permiten depurar el vapor a la salida del generador para incrementar la concentración del fluido de trabajo. Debido a la naturaleza particular de las etapas de equilibrio en el rectificador y aunado a su importancia en las bombas de calor y transformadores térmicos por absorción, los balances de materia y energía se realizarán en tres secciones diferentes del rectificador: la columna de rectificación como un todo, una etapa i de transferencia cualquiera y la última etapa n de transferencia:



Consideraciones:

- Los rectificadores operan de forma isobárica.
- El flujo \dot{m}_1 es la corriente de mezcla líquida con alta concentración en el fluido de trabajo de la cual se va a desprender el vapor generado en la sección de generación del rectificador. No se considera para el balance de materia y energía del rectificador.
- El flujo \dot{m}_3 es la corriente de mezcla líquida con baja concentración del fluido de trabajo absorbido que queda después del proceso de generación. No se considera para el balance de materia y energía del rectificador.
- El generador recibe calor de una reserva externa y el rectificador lo disipa a otra reserva externa.
- Se considera que el gradiente mínimo entre la temperatura de operación del generador y el rectificador y sus respectivas reservas térmicas (ΔT_{Ex}) es de al menos 15 °C.
- Todos los flujos molares dentro de la columna de rectificación se encuentran saturados, además, para los flujos molares en el interior de la columna de rectificación se agrega un subíndice para indicar si el flujo es de vapor saturado o de líquido saturado, \dot{m}_V o \dot{m}_L respectivamente.
- El rectificador se encuentra formado por n etapas de rectificación. La primera y última etapa, o la etapa 1 y n , son diferentes al resto.
- La etapa de rectificación 1 es el equilibrio entre el vapor que se genera en la zona de generación (\dot{m}_2 , del análisis del rectificador) y la solución concentrada en fluido de trabajo que viene del absorbedor (\dot{m}_3).

- La etapa de rectificación n es el equilibrio entre el vapor que sale del rectificador ($\dot{m}_{V,n}$) y el líquido que se condensa en los serpentines del intercambiador de calor a la salida del equipo ($\dot{m}_{L,n}$).
- El flujo $\dot{m}_{V,n}$ es la corriente de mezcla vapor a la salida del rectificador, esto es, formada en la etapa n de rectificación.
- Para una etapa de rectificación i dada cualquiera, las corrientes de vapor saturado y líquido saturado que salen de dicha etapa, $\dot{m}_{V,i}$ y $\dot{m}_{L,i}$ respectivamente, se encuentran en equilibrio de fases. Dicho de otro modo, las corrientes líquido y vapor que tengan el mismo valor i para la etapa se encuentran en equilibrio de fases.
- Todas las corrientes ($\dot{m}_{V,i}$ y $\dot{m}_{L,i}$) en tanto se encuentren a las condiciones de presión y temperatura de su etapa i , se encuentran saturadas y por tanto existen en sus puntos de rocío y burbuja.

Balances de materia:

Para toda la columna de rectificación

$$\dot{m}_{V,1} = \dot{m}_{L,2} + \dot{m}_{V,n}$$

$$\dot{m}_{V,1} - \dot{m}_{L,2} = \dot{m}_{V,n}$$

Para la última etapa

$$\dot{m}_{V,n-1} = \dot{m}_{L,n} + \dot{m}_{V,n}$$

$$\dot{m}_{V,n-1} - \dot{m}_{L,n} = \dot{m}_{V,n}$$

$$\therefore \dot{m}_{V,i-1} - \dot{m}_{L,i} = cte = \dot{m}_{V,n}$$

Para una etapa i

$$\begin{aligned} \dot{m}_{V,i-1} + \dot{m}_{L,i+1} \\ = \dot{m}_{L,i} \\ + \dot{m}_{V,i} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_{V,i-1} - \dot{m}_{L,i} = \dot{m}_{V,i} \\ - \dot{m}_{L,i+1} \end{aligned}$$

Balances por componente:

Para toda la columna de rectificación

$$\begin{aligned} \dot{m}_{V,1}x_{FT,\dot{m}_{V,1}} - \dot{m}_{L,2}x_{FT,\dot{m}_{L,2}} \\ = \dot{m}_{V,n}x_{FT,\dot{m}_{V,n}} \end{aligned}$$

Para la última etapa

$$\begin{aligned} \dot{m}_{V,n-1}x_{FT,\dot{m}_{V,n-1}} \\ - \dot{m}_{L,n}x_{FT,\dot{m}_{L,n}} \\ = \dot{m}_{V,n}x_{FT,\dot{m}_{V,n}} \end{aligned}$$

Para una etapa i

$$\begin{aligned} \dot{m}_{V,i-1}x_{FT,\dot{m}_{V,i-1}} \\ - \dot{m}_{L,i}x_{FT,\dot{m}_{L,i}} \\ = \dot{m}_{V,i}x_{FT,\dot{m}_{V,i}} \\ - \dot{m}_{L,i+1}x_{FT,\dot{m}_{L,i+1}} \end{aligned}$$

$$\therefore \dot{m}_{V,i-1}x_{FT,\dot{m}_{V,i-1}} - \dot{m}_{L,i}x_{FT,\dot{m}_{L,i}} = cte = \dot{m}_{V,n}x_{FT,\dot{m}_{V,n}}$$

Balances de energía:

Para toda la columna de rectificación

$$\begin{aligned} \dot{m}_{V,1}H_{\dot{m}_{V,1}} = \dot{m}_{L,2}H_{\dot{m}_{L,2}} \\ + \dot{m}_{V,n}H_{\dot{m}_{V,n}} \\ + Q_{REC} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_{V,1}H_{\dot{m}_{V,1}} - \dot{m}_{L,2}H_{\dot{m}_{L,2}} \\ = \dot{m}_{V,n}H_{\dot{m}_{V,n}} \\ + Q_{REC} \end{aligned}$$

$$\therefore \dot{m}_{V,i-1}H_{\dot{m}_{V,i-1}} - \dot{m}_{L,i}H_{\dot{m}_{L,i}} = cte = \dot{m}_{V,n}H_{\dot{m}_{V,n}} + Q_{REC}$$

Para la última etapa

$$\begin{aligned} \dot{m}_{V,n-1}H_{\dot{m}_{V,n-1}} \\ = \dot{m}_{L,n}H_{\dot{m}_{L,n}} \\ + \dot{m}_{V,n}H_{\dot{m}_{V,n}} \\ + Q_{REC} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_{V,n-1}H_{\dot{m}_{V,n-1}} - \dot{m}_{L,n}H_{\dot{m}_{L,n}} \\ = \dot{m}_{V,n}H_{\dot{m}_{V,n}} \\ + Q_{REC} \end{aligned}$$

Para una etapa i

$$\begin{aligned} \dot{m}_{V,i-1}H_{\dot{m}_{V,i-1}} \\ + \dot{m}_{L,i+1}H_{\dot{m}_{L,i+1}} \\ = \dot{m}_{L,i}H_{\dot{m}_{L,i}} + \dot{m}_{V,i}H_{\dot{m}_{V,i}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_{V,i-1}H_{\dot{m}_{V,i-1}} - \dot{m}_{L,i}H_{\dot{m}_{L,i}} \\ = \dot{m}_{V,i}H_{\dot{m}_{V,i}} \\ - \dot{m}_{L,i+1}H_{\dot{m}_{L,i+1}} \end{aligned}$$

Recirculación líquida en un plato i del rectificador:

$$\begin{aligned}\dot{m}_{V,i-1}x_{FT,\dot{m}_{V,i-1}} &= \dot{m}_{V,n}x_{FT,\dot{m}_{V,n}} + \dot{m}_{L,i}x_{FT,\dot{m}_{L,i}} \\ (\dot{m}_{V,n} + \dot{m}_{L,i})x_{FT,\dot{m}_{V,i-1}} &= \dot{m}_{V,n}x_{FT,\dot{m}_{V,n}} + \dot{m}_{L,i}x_{FT,\dot{m}_{L,i}} \\ \dot{m}_{V,n}(x_{FT,\dot{m}_{V,i-1}} - x_{FT,\dot{m}_{V,n}}) &= \dot{m}_{L,i}(x_{FT,\dot{m}_{L,i}} - x_{FT,\dot{m}_{V,i-1}}) \\ \dot{m}_{L,i} &= \frac{(x_{FT,\dot{m}_{V,i-1}} - x_{FT,\dot{m}_{V,n}})}{(x_{FT,\dot{m}_{L,i}} - x_{FT,\dot{m}_{V,i-1}})} \dot{m}_{V,n}\end{aligned}$$

Por ejemplo, para $\dot{m}_{L,2}$:

$$\dot{m}_{L,2} = \frac{(x_{FT,\dot{m}_{V,1}} - x_{FT,\dot{m}_{V,n}})}{(x_{FT,\dot{m}_{L,2}} - x_{FT,\dot{m}_{V,1}})} \dot{m}_{V,n}$$

Calor del rectificador:

$$\begin{aligned}Q_{REC} &= \dot{m}_{V,1}H_{\dot{m}_{V,1}} - \dot{m}_{L,2}H_{\dot{m}_{L,2}} - \dot{m}_{V,n}H_{\dot{m}_{V,n}} \\ \frac{Q_{REC}}{\dot{m}_{V,n}} &= \frac{\dot{m}_{V,1}}{\dot{m}_{V,n}}H_{\dot{m}_{V,1}} - \frac{\dot{m}_{L,2}}{\dot{m}_{V,n}}H_{\dot{m}_{L,2}} - H_{\dot{m}_{V,n}} \\ \frac{Q_{REC}}{\dot{m}_{V,n}} &= \frac{(\dot{m}_{V,n} + \dot{m}_{L,2})}{\dot{m}_{V,n}}H_{\dot{m}_{V,1}} - \frac{\dot{m}_{L,2}}{\dot{m}_{V,n}}H_{\dot{m}_{L,2}} - H_{\dot{m}_{V,n}} \\ \frac{Q_{REC}}{\dot{m}_{V,n}} &= H_{\dot{m}_{V,1}} - H_{\dot{m}_{V,n}} + \frac{\dot{m}_{L,2}}{\dot{m}_{V,n}}(H_{\dot{m}_{V,1}} - H_{\dot{m}_{L,2}}) \\ \frac{Q_{REC}}{\dot{m}_{V,n}} &= H_{\dot{m}_{V,1}} - H_{\dot{m}_{V,n}} + \frac{(x_{FT,\dot{m}_{V,1}} - x_{FT,\dot{m}_{V,n}})}{(x_{FT,\dot{m}_{L,2}} - x_{FT,\dot{m}_{V,1}})}(H_{\dot{m}_{V,1}} - H_{\dot{m}_{L,2}})\end{aligned}$$

Para determinar Q_{REC} primero es necesario determinar el equilibrio físico, la entalpía y las concentraciones en el equilibrio del generador, lo anterior debido a que se requiere plantear un balance general de materia y energía para toda la columna y las condiciones del generador representan la entrada al rectificador. Para calcular las concentraciones en equilibrio de cada etapa de rectificación se necesita plantear primero un balance de materia, de energía (que en el caso del rectificador se reduce a un balance de entalpía) y por componente en cada plato, así como el balance general de materia, energía y por componente para toda la columna de rectificación. Lo anterior nos permite conocer todos los flujos molares y concentraciones en la columna.

Es de notar que, para cada etapa de rectificación, se requiere emplear los balances de materia global y por componente, así como el balance de energía global y por componente y las consideraciones del equilibrio de fases entre el líquido y vapor saturado de una mezcla para cuadrar los flujos y concentraciones internas de las corrientes en la torre de rectificación. Este proceso es iterativo y se tiene que repetir para cada plato, por separado y de forma consecutiva hasta obtener la concentración deseada de la mezcla vapor a la salida del rectificador. Si no se desea conocer con exactitud el número de etapas de rectificación y la concentración en equilibrio de fluido de trabajo en cada una, se puede optar por un balance general del rectificador.

Las condiciones de equilibrio de las corrientes líquida y vapor en cada etapa de rectificación se estiman a partir del modelo ϕ - ϕ , el cual se emplea con la ecuación 164 y

con las fugacidades de los componentes formando parte de la mezcla (Tabla 24). También se puede emplear el modelo γ - ϕ con ecuaciones cúbicas de estado si se calculan los coeficientes de actividad para la fase líquida (γ) con las fugacidades de los componentes, tanto puros como formando parte de la mezcla (ecuación 142), esto es, las ecuaciones de la Tabla 23 y Tabla 24 respectivamente. Otra alternativa es emplear el modelo γ - ϕ con los modelos de predicción de coeficientes de actividad por grupos funcionales, como es el caso del método UNIFAC, en cuyo caso los coeficientes de actividad para la fase líquida (γ) se calculan con las ecuaciones comprendidas entre la ecuación 143 y la ecuación 154:

$$\bar{\phi}_i^L x_i = \bar{\phi}_i^V y_i \quad (\text{ecuación 164})$$

$$\gamma_i = \frac{\bar{f}_i^{liq}}{x_i f_i^{liq}} = \frac{\bar{\phi}_i}{\phi_i} \quad (\text{ecuación 142})$$

$$x_i \gamma_i P_i^\circ \phi_i^{L, sat} e^{\left[\frac{V_i^L (P - P_i^\circ)}{RT} \right]} = y_i P \bar{\phi}_i^V \quad (\text{ecuación 165})$$

La entalpía de las diversas mezclas líquido y vapor saturado se calculan para cada corriente y cada componente con la ecuación 173 aunada a las ecuaciones de la Tabla 26 para las correcciones de presión y el estado de referencia para líquido saturado y su vapor asociado:

$$\Delta \underline{H} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{P_i}^P \underline{V}_i d(P \underline{V}_i) + \int_{\underline{V}_i}^{\underline{V}_i} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\underline{V}_i} - P \right] d\underline{V}_i \quad (\text{ecuación 173})$$

Los cálculos se realizan a las condiciones de temperatura y presión de operación de cada etapa de rectificación, lo anterior se realiza para cada una de las sustancias en la mezcla de trabajo y después se estima el cambio de entalpía de mezclado para cada corriente involucrada ($\Delta \underline{H}_{mez}$, ecuación 177 a 180) y por ende la entalpía de las corrientes líquido y vapor a las condiciones de operación de la etapa de rectificación.

Es importante notar que el proceso va a ser iterativo por efecto de la temperatura de operación de cada etapa de rectificación. Esto es, la temperatura de cada etapa se determina a partir del balance de energía de la etapa y la columna de rectificación como un todo, aunado a lo anterior, el balance de energía depende de cuantas moles hay de cada sustancia en cada corriente que entra o sale de la etapa de rectificación y por tanto depende del equilibrio de fases así como del flujo másico de dichas corrientes en la etapa; dando por resultado que las condiciones de equilibrio de fases y la entalpía de cada corriente dependen fuertemente de la temperatura de la etapa de rectificación. Así se requiere de iterar la temperatura de operación de cada etapa, calculando con ella las condiciones de equilibrio, concentraciones, flujos y entalpías de las corrientes hasta que cuadren todos los balances de materia y energía de la columna como un todo y de cada etapa de rectificación, [3, 7, 9, 10, 11 y 18].

Ejemplo de aplicación de las bombas de calor por absorción líquido-vapor operando con la mezcla mono-metil-amina y agua

6.1 Bomba de calor por absorción ciclo sencillo o de una sola etapa.

6.1.1 Introducción.

En la Figura 92 se presenta la configuración de bomba de calor por absorción de una sola etapa que se plantea como ejemplo para su resolución y modelación de acuerdo a las ecuaciones, principios y técnicas presentadas con anterioridad.

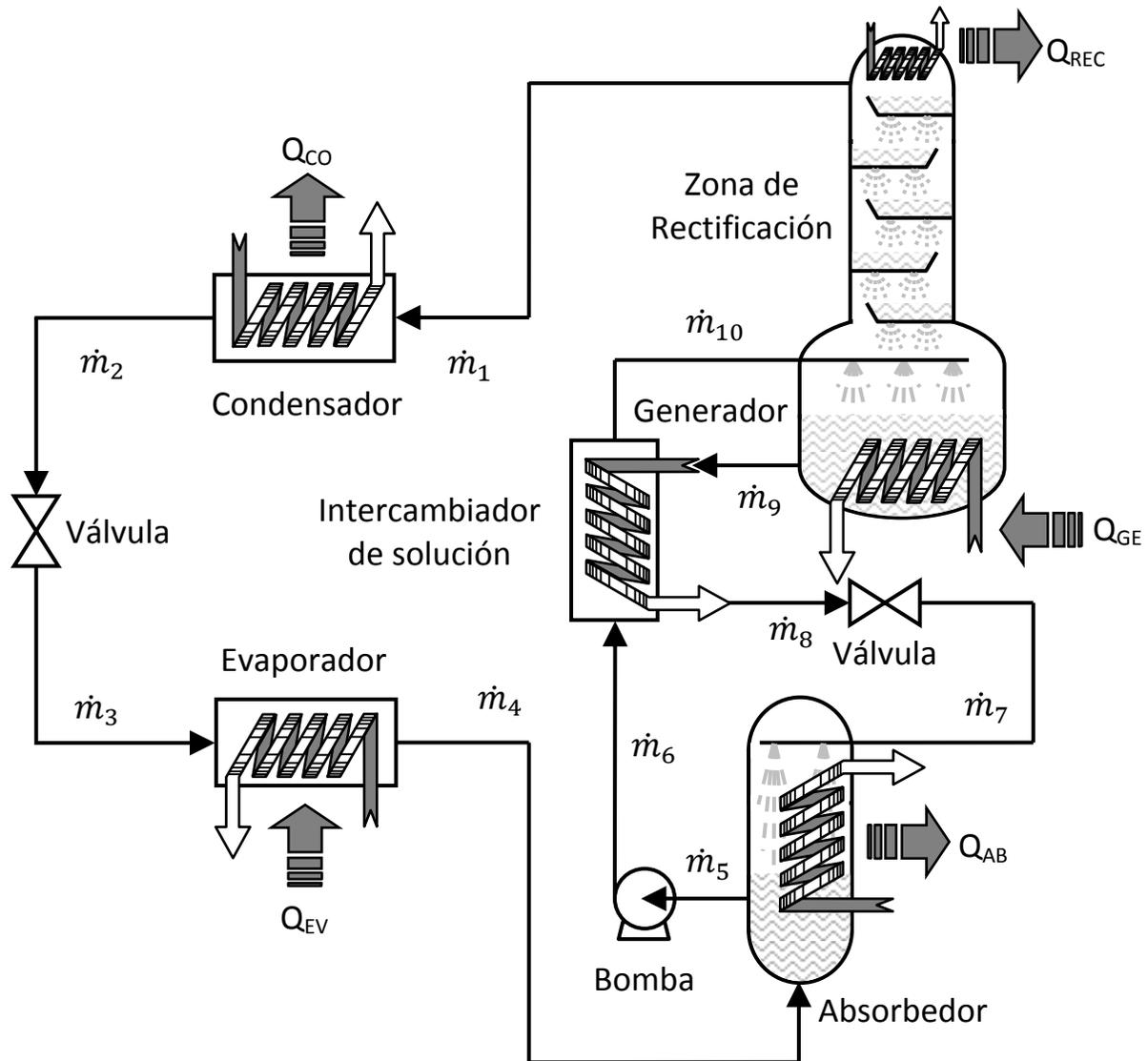


Figura 92. Diagrama esquemático del ciclo de una sola etapa de bomba de calor por absorción que será resuelto como ejemplo, [3, 10, 11 y 18].

Para la resolución del ejemplo se tienen las siguientes consideraciones previas:

- El ciclo es de bomba de calor por absorción de una sola etapa.

- Se emplea como mezcla de trabajo monometilamina y agua. El agua funge como absorbente y la monometilamina como fluido de trabajo. Este sistema se elige como representativo de una mezcla de trabajo no tradicional que no cuenta con gran difusión ni aplicación en los sistemas de absorción pero que si ha sido estudiada ampliamente a nivel experimental en México y cuya información se encuentra disponible en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM, en Temixco, Morelos.
- Debido a que la mezcla de trabajo se encuentra formada por dos substancias volátiles, los principios del equilibrio de fases aplican a las operaciones de generación y absorción; además se requiere el empleo de un rectificador para poder purificar lo más posible la mezcla que abandona el generador.
- Se emplea un intercambiador de solución, pero debido a que es un ciclo básico no se emplean precalentadores, economizadores u otro tipo de intercambiadores de calor. Dichos equipos adicionales de intercambio de calor pueden reportar grandes beneficios al desempeño y operación del arreglo, pero debido a que no se encuentran siempre presentes en los ciclos de absorción, su aplicación e impacto se deben estudiar caso por caso. Esto es, de acuerdo a la mezcla de trabajo empleada, las condiciones de operación y la naturaleza de las reservas térmicas, es posible que dichos intercambiadores sean o no económicamente rentables en una aplicación particular dada, [3, 10, 11 y 18].

6.1.2 Suposiciones para la resolución del modelo.

Las consideraciones de la sección anterior no son suficientes para resolver el ejemplo de aplicación, hacen falta elegir, determinar o fijar algunas condiciones de operación; así para la resolución del ejemplo se tienen las siguientes suposiciones:

Para el condensador, evaporador y válvula de expansión.

- Se considera una base de cálculo de 100 mol/h en el *condensador, válvula y evaporador* (\dot{m}_1).
- Debido a que la aplicación es de una bomba de calor por absorción que opere como *enfriador* (por ejemplo, para acondicionar un espacio habitacional o una bodega), la temperatura en el evaporador, donde se lleva a cabo el efecto de enfriamiento, debe de ser de 10°C .
- De igual manera, la temperatura del condensador y absorbedor debe de ser de 40°C , para que puedan disipar calor al medio ($T_{\text{amb}}=25^\circ\text{C}$).
- La corriente a la salida del generador (\dot{m}_1), la cual se hará circular por el condensador, válvula y evaporador tiene una fracción mol de fluido de trabajo (y_{MMA,\dot{m}_1}) de 0.999. Lo anterior puede ser excesivo, más considerando que es posible que el ciclo opere sin problemas con valores más bajos, pero se desea asemejar el comportamiento de dicha corriente al de *fluido de trabajo puro*, además, se busca estudiar los requerimientos del rectificador para producir una corriente de tan alta concentración.

- Las corrientes a la salida del condensador y evaporador se encuentran como *líquido y vapor saturado* o en sus *puntos de burbuja y rocío*, respectivamente. Considerando que ya hemos definido la temperatura de operación de dichos equipos ($T_{CO}=40^{\circ}\text{C}$, $T_{EV}=10^{\circ}\text{C}$), su fracción de fluido de trabajo ($y_{MMA,\dot{m}_1} = 0.999$) y su estado de saturación, es posible calcular los *dos niveles de presión de operación*, la del *condensador, generador, rectificador* y la del *evaporador y absorbedor*.
- De igual manera, debido a que la corriente a la salida del generador (\dot{m}_1) está en equilibrio con la última etapa de rectificación, se encuentra a su temperatura de saturación como *vapor saturado*, esto es, en su *punto de rocío* a la presión de operación del condensador, generador y rectificador y la concentración $y_{MMA,\dot{m}_1} = 0.999$.
- La corriente a la salida de la válvula (\dot{m}_3) es una mezcla líquido-vapor saturada en una proporción dada por su fracción vaporizada (v), a la presión de operación del evaporador y con la misma entalpía que la corriente \dot{m}_2 , pero que no se encuentra a la temperatura del evaporador ($T_{EV}=10^{\circ}\text{C}$). Lo anterior se debe a que la mezcla se encuentra regida por los principios del equilibrio de fases, así la temperatura de saturación de una corriente de una concentración dada a una presión cualquiera será diferente si la corriente se encuentra como líquido saturado o como vapor saturado (*puntos de burbuja y rocío*).
- La temperatura a la entrada del evaporador (\dot{m}_3) requiere del análisis del flash adiabático en la válvula, el cual incluye la resolución simultánea de los balances de materia y energía de la corriente a la entrada y salida de dicho equipo. Considerando que la expansión ocurre de forma instantánea y dado que ya se conocen los valores de entalpía de la corriente antes y después de la válvula, así como la concentración total de la corriente y su flujo molar, el valor exacto de la temperatura sólo es relevante para el diseño a detalle del evaporador, sus perfiles de temperatura y el cálculo de su área total de transferencia.

Para los equipos de absorción y generación:

- La corriente a la *salida* del absorbedor (\dot{m}_5) se encuentra como líquido saturado a la condición de presión de operación del evaporador y la temperatura del condensador y se le conoce como la *solución concentrada en el fluido de trabajo* ($\dot{m}_5 = \dot{m}_6 = \dot{m}_{10}$).
- La corriente a la *salida* del generador (\dot{m}_9) se encuentra como líquido saturado a la condición de presión de operación del condensador y se le conoce como la *solución diluida en el fluido de trabajo* ($\dot{m}_9 = \dot{m}_8 = \dot{m}_7$).
- La concentración de la solución a la *salida* del absorbedor (x_{MMA,\dot{m}_5}) debe de ser mayor a la concentración de la solución a la *salida* del generador (x_{MMA,\dot{m}_9}) y por tanto, para fines ilustrativos del presente ejemplo de aplicación se *considera que la concentración de la solución diluida es la mitad de la de la solución concentrada* ($x_{MMA,\dot{m}_9} = 0.5x_{MMA,\dot{m}_5}$). Si fuera necesario en la determinación de las concentraciones, para el modelo ϕ - γ se puede recurrir a dos derivaciones de la ecuación 165 que corresponden a las presiones de burbuja y rocío:

$$p_{burbuja} = \sum_{i=1}^{comp} \frac{x_i y_i P_i^{\circ} \phi_i^{L, sat} e^{\left[\frac{V_i^L (P - P_i^{\circ})}{RT} \right]}}{\bar{\phi}_i^V} \quad (\text{ecuación 187})$$

$$p_{procio} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{comp} \frac{y_i \bar{\phi}_i^V}{\gamma_i P_i^{\circ} \phi_i^{L, sat} e^{\left[\frac{V_i^L (P - P_i^{\circ})}{RT} \right]}}} \quad (\text{ecuación 188})$$

Para el modelo ϕ - ϕ se recurre igualmente a la ecuación 164 y se obtiene:

$$\sum_{i=1}^{comp} \frac{\bar{\phi}_i^L x_i}{\bar{\phi}_i^V} = 1 \quad (\text{ecuación 189})$$

$$\sum_{i=1}^{comp} \frac{\bar{\phi}_i^V y_i}{\bar{\phi}_i^L} = 1 \quad (\text{ecuación 190})$$

De igual manera:

$$x_{MMA, \dot{m}_5} = x_{MMA, \dot{m}_8} = x_{MMA, \dot{m}_7}$$

$$x_{MMA, \dot{m}_9} = x_{MMA, \dot{m}_6} = x_{MMA, \dot{m}_{10}}$$

- Así, considerando que la concentración de la solución diluida en el fluido de trabajo a la salida del generador (x_{MMA, \dot{m}_9}) se encuentra en *equilibrio* a la presión de operación del condensador y dado que *ya se conoce dicha concentración*, es posible calcular la temperatura de operación del generador (T_{GE}).
- Para conocer los *flujos molares* de las corrientes a la salida del absorbedor y generador, ya conociendo sus concentraciones (por efecto de las condiciones de equilibrio), se requiere aplicar un *balance de materia por corriente y por componente*¹⁹:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{L,9} + \dot{m}_{V,4} - \dot{m}_{L,5} &= 0 \\ \dot{m}_{L,9} x_{MMA, \dot{m}_{L,9}} + \dot{m}_{V,4} y_{MMA, \dot{m}_{V,4}} - \dot{m}_{L,5} x_{MMA, \dot{m}_{L,5}} &= 0 \end{aligned}$$

Para la bomba de solución:

- Se considera que la bomba de solución opera de forma adiabática, esto es, isentrópica.

Para el intercambiador de solución:

- El intercambiador de solución intercambia calor de la corriente concentrada de fluido de trabajo a la salida del absorbedor a alta presión (\dot{m}_6) con la corriente diluida de fluido de trabajo a la salida del generador a la misma presión (\dot{m}_9), lo anterior con el fin de garantizar que ambas corrientes se mantengan como líquido subenfriado a lo largo de todo el equipo. Esto garantiza una menor área de intercambio, diámetro de los tubos en el intercambiador, mejor coeficiente de transferencia y en general, menor costo asociado al equipo.

¹⁹ Recordando que por su naturaleza de *líquido o vapor saturado* algunas de esas corrientes son líquidas o vapor y su concentración debe de considerarse de acuerdo a lo anterior. Para evitar confusiones esto se indica en las fórmulas, [3, 10, 11 y 18].

Para la válvula de solución:

- Al igual que para la válvula entre el condensador y evaporador, la temperatura de la corriente de concentración diluida de fluido de trabajo a la entrada del absorbedor (\dot{m}_7) requiere del análisis del flash adiabático en la válvula, el cual incluye la resolución simultánea de los balances de materia y energía de la corriente a la entrada y salida de dicho equipo.

Para el rectificador, como un todo:

- El análisis del rectificador es más complejo que la de los equipos que le han precedido. La columna del rectificador está compuesta de platos o etapas de rectificación. Como se puede apreciar en los balances de materia para cada etapa de rectificación del capítulo pasado, una etapa de rectificación i dada tiene cuatro flujos de materia asociados, las corrientes líquido y vapor saturado en equilibrio que salen de la etapa i , esto es L_i y V_i así como la corriente de vapor que asciende de la etapa $i-1$, V_{i-1} y la corriente de líquido que desciende de la etapa $i+1$, L_{i+1} .
- A la columna de rectificación, como un todo, entra la corriente V_0 que es una corriente de vapor que viene de la zona de generación y se encuentra en equilibrio con la corriente \dot{m}_{10} que es la solución concentrada de fluido de trabajo que viene del absorbedor después de pasar por la bomba y el intercambiador de solución. De la columna rectificadora como un todo salen tanto la corriente \dot{m}_1 como la corriente L_1 que desciende desde el primer plato de rectificación.
- Así, primero se resuelve la columna como un todo, se plantea su balance de materia:

$$\dot{m}_{V,1} + L_1 = V_0$$

- Para fines del presente trabajo se supone una corriente en L_1 , por tanto $L_1=250 \text{ mol/h}^{20}$. Con el dato anterior se evalúa V_0 ya que con anterioridad se supuso que $\dot{m}_1=100 \text{ mol/hr}$.
- Se plantea el balance por componente de la torre como un todo:

$$\dot{m}_{V,1}y_{MMA,\dot{m}_{V,1}} + L_1x_{MMA,L_1} = V_0y_{V_0}$$

- Dado que ya se conoce el valor de los flujos másicos (\dot{m}_1 , L_1 y V_0), y_{MMA,\dot{m}_1} se definió anteriormente como 0.999 y el valor de y_{V_0} se calcula como la concentración en vapor en equilibrio si \dot{m}_{10} estuviera en su estado de burbuja, entonces es posible calcular x_{L_1} como:

$$x_{MMA,L_1} = \frac{V_0y_{MMA,V_0} - \dot{m}_{V,1}y_{MMA,\dot{m}_{V,1}}}{L_1}$$

- Dado que ambas corrientes que salen de un plato se encuentran en equilibrio, ya conociendo x_{MMA,L_1} se puede calcular su temperatura de equilibrio (burbuja) y la composición de su vapor en equilibrio y_{MMA,V_1} .
- Por último se realiza el balance de energía del rectificador, el cual se requerirá para cuadrar los balances de energía de cada plato individual:

²⁰ El dato anterior se consideró de 2.5 veces el flujo a la salida del rectificador ($\dot{m}_1=100 \text{ mol/hr}$), lo anterior se considera un criterio heurístico adecuado para un sistema de rectificación de platos.

$$Q_{REC} = V_0 \underline{H}_{V_0} - \dot{m}_{V,1} \underline{H}_{\dot{m}_{V,1}} - L_1 \underline{H}_{L_1}$$

Para cada etapa de rectificación:

- Para cada etapa de rectificación i se conocen, por efecto del cálculo de la etapa previa, los valores de los flujos másicos del líquido que sale de la etapa i y el vapor que asciende a la etapa i , esto es L_i y V_{i-1} . También se conocen sus concentraciones x_{MMA,L_i} y $y_{MMA,V_{i-1}}$.
- Conociendo x_{MMA,L_i} se pueden conocer, por efecto de que se encuentran en equilibrio de fases, tanto el valor de su temperatura de saturación (burbuja) como el valor de concentración de su vapor en equilibrio y_{MMA,V_i} .
- Se plantean el balance general de materia y energía de la columna como un todo a partir del plato i así como el balance por componente del plato i :

$$\begin{aligned} \dot{m}_{V,1} + L_{i+1} &= V_i \\ Q_{REC} + \dot{m}_{V,1} \underline{H}_{\dot{m}_{V,1}} + L_{i+1} \underline{H}_{L_{i+1}} - V_i \underline{H}_{V_i} &= 0 \\ V_{i-1} y_{MMA,V_{i-1}} - L_i x_{MMA,L_i} &= V_i y_{MMA,V_i} - L_{i+1} x_{MMA,L_{i+1}} \end{aligned}$$

- El anterior sistema de tres ecuaciones tiene tres incógnitas (L_{i+1} , V_i y $x_{MMA,L_{i+1}}$), las cuales deben de resolverse de forma simultánea para encontrar el valor de todas las variables involucradas en la etapa i de rectificación.
- Se resuelven tantos platos como sean necesarios hasta que $V_i > 0.999$, esto es, que el vapor producido en dicha etapa de rectificación tenga la misma o mayor pureza que la corriente $\dot{m}_{V,1}$, [3, 7].

6.2 Resultados del modelo.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el ejemplo de simulación planteado. Los resultados se presentarán en formatos de tablas con los números de corrientes referidos a la Figura 92.

6.2.1 Propiedades y constantes.

En esta sección se presentan las constantes y datos bibliográficos de propiedades empleadas en la resolución del modelo.

Compuesto	PM [g/mol]	Pc [bar]	Tc [Kelvin]	ω
Mono metil amina	31.057	74.2	430	0.283
Agua	18.015	220.64	647.14	0.344

Tabla 28. Tabla de propiedades críticas de la mono metil amina y el agua, [19].

Compuesto	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^5$	$d \times 10^8$	$e \times 10^{11}$	Cp liq [J/mol K]
Mono metil amina	4.193	-2.122	4.039	-4.738	1.751	102.09
Agua	4.395	-4.186	1.405	-1.564	0.632	75.29

Tabla 29. Tabla de constantes para el Cp tanto de líquido como de vapor de la mono metil amina y el agua, [19].

La ecuación correspondiente a las constantes del Cp de vapor de la Tabla 29 es $Cp = R(a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4)$, [19].

Compuesto	a	b	c	Tc	to	n	E	F
Mono metil amina	4.213	899.03	220	430	0	2.139	-151.85	7356
Agua	5.11564	1687.537	230.17	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Tabla 30. Tabla de constantes para evaluar la presión de vapor (P°) de la mono metil amina y el agua, [19].

La ecuación de tipo Antoine correspondiente al cálculo de las presiones de vapor (P°_i) de la Tabla 30 se encuentra dada, para el agua por la ecuación 155 y para la mono metil amina por la ecuación 158, [19].

$$\text{Log } P^\circ = a - \frac{b}{T+c-273.15} \quad (\text{ecuación 155})$$

Donde:

P° : Es la presión de vapor de la sustancia pura. [Unidades de presión acorde a los valores de las constantes de Antoine].

T : Temperatura de vaporización de la sustancia pura. [K].

a,b,c : Constantes de Antoine. Se buscan en referencias bibliográficas o tablas de propiedades. Es importante notar que las constantes determinan las unidades que se emplean para la presión de saturación.

$$\text{Log } P^\circ = a - \frac{b}{T+c-273.15} + 0.43429x^n + Ex^8 + Fx^{12} \quad (\text{ecuación 158})$$

Donde:

P° : Es la presión de vapor de la sustancia pura. [Unidades de presión acorde a los valores de las constantes de Antoine extendida].

T : Temperatura de vaporización de la sustancia pura. [K].

a,b,c : Constantes básicas de Antoine extendida. Se buscan en referencias bibliográficas o tablas de propiedades. Es importante notar que las constantes determinan las unidades que se emplean para la presión de saturación.

E,F,n,t₀: Constantes adicionales de la ecuación de Antoine extendida. Se buscan en referencias bibliográficas o tablas de propiedades pertinentes.

X : Función semejante a la temperatura reducida donde $X = (T - t_0 - 273.15) / T_c$. [Adimensional].

Compuesto	Pmin [bar]	Tmin [K]	Pmax [bar]	Tmax [K]
Mono metil amina	2.44	288.15	65.98	423.15
Agua	0.01	273.2	16	473.2

Tabla 31. Dominio de temperaturas y presiones de aplicación de las ecuaciones 155 y 158 para el agua y la mono metil amina, respectivamente, [19].

La Tabla 31 muestra los dominios o intervalos de temperatura y presión dentro de las cuales las ecuaciones 155 y 158 junto con las constantes de la Tabla 30 presentan una

buena aproximación a los datos experimentales determinados para la presión de vapor (P°) de la mono metil amina y el agua. Cabe aclarar que *para fines de la resolución del presente ejemplo, todas las presiones de vapor de las sustancias se evaluaron a través de las ecuaciones cúbicas de estado correspondientes al caso de acuerdo al procedimiento establecido en la sección 5.2.3.3 Forma rigurosa con fugacidades de componente puro.*

Grupo funcional	Mono metil amina	Agua	Rk	Qk
Mono metil amina	1	0	1.5959	1.544
Agua	0	1	0.92	1.4
Total	1	1	n.a.	n.a.

Tabla 32. Tabla que muestra los valores de v_k^i , Rk y Qk para las moléculas de mono metil amina y agua, para emplearse con el método UNIFAC, [20].

a_{mn}	Mono metil amina	Agua
Mono metil amina	0	-330.4
Agua	48.89	0

Tabla 33. Tabla que muestra los valores de la interacción energética a_{mn} para las moléculas de mono metil amina y agua, para emplearse con el método UNIFAC, [20].

Compuesto	R	Q
Mono metil amina	1.5959	1.544
Agua	0.92	1.4

Tabla 34. Tabla que muestra los valores de R y Q para las moléculas de mono metil amina y agua, para emplearse con el método UNIFAC, [20].

Es de notar que dado que para el método UNIFAC tanto la molécula de agua como la de mono metil amina es cada una un solo y único grupo funcional, los parámetros R y Q corresponden exactamente a los de Rk y Qk. Esto no sucede para otras sustancias y en éste caso se debe a una simple serendipia.

6.2.2 Modelo de ϕ - ϕ por Van der Waals.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al resolver el ejemplo por ecuación de estado de Van der Waals empleando el modelo de ϕ - ϕ para su equilibrio físico. Primero se presentan los datos correspondientes a su estado de referencia evaluado y más adelante los de las condiciones de presión, volumen, temperatura, energía y concentración de las corrientes involucradas en el ejemplo.

6.2.2.1 Estado de referencia del modelo de ϕ - ϕ por Van der Waals.

El estado de referencia para líquido saturado evaluado por Van der Waals es:

Substancia	P [bar]	T [Kelvin]	H [J/mol]	U [J/mol]	S [J/mol]	G [J/mol]	F [J/mol]
------------	------------	---------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

Mono metil amina	8.8916	273.15	0	-71.259	0	0	-71.259
Agua	1.76957	273.15	0	-6.3194	0	0	-6.3194

Tabla 35. Resultados obtenidos para el estado de referencia del líquido saturado por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.

Y el estado de referencia para vapor saturado evaluado por Van der Waals es:

Substancia	P [bar]	T [Kelvin]	H [J/mol]	U [J/mol]	S [J/mol]	G [J/mol]	F [J/mol]
Mono metil amina	8.8916	273.15	10683.8	8671.83	39.1131	0	-2011.9
Agua	1.76957	273.15	17681.4	15448.8	64.7315	0	-2232.6

Tabla 36. Resultados obtenidos para el estado de referencia del vapor saturado por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.

6.2.2.2 Condiciones de las corrientes del ejemplo del modelo ϕ - ϕ por Van der Waals.

Las condiciones de presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Van der Waals son:

Corriente	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}
\dot{m}_1	40.0098	18.1394	100	0	0.999	0.99859
\dot{m}_2	40	18.1394	0	100	0.99929	0.999
\dot{m}_3	9.98941	10.8003	30.7227	69.2773	0.99929	0.99887
\dot{m}_4	10	10.8003	100	0	0.999	0.99842
\dot{m}_5	40	10.8003	0	1525.71	0.56192	0.1229
\dot{m}_6	40.1217	18.1394	0	1525.71	0.56192	0.1229
\dot{m}_7	59.855	10.8003	113.861	1311.85	0.31799	0.03918
\dot{m}_8	70.9451	18.1394	0	1425.71	0.32193	0.06145
\dot{m}_9	88.1055	18.1394	0	1425.71	0.32193	0.06145
\dot{m}_{10}	55.9451	18.1394	0	1525.71	0.56192	0.1229
\dot{m}_{10} sat.	76.0535	18.1394	0	1525.71	0.46158	0.1229

Tabla 37. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.

Las condiciones de entalpía, volumen y entropía de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Van der Waals son:

Corriente	$\underline{H}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{V}_{V,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{V}_{L,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{S}_{V,i}$ [J/mol K]	$\underline{S}_{L,i}$ [J/mol K]
\dot{m}_1	12059.3	4105.35	1171.13	86.5258	38.8079	13.8428
\dot{m}_2	12056.9	4103.48	1171.05	86.5472	38.7863	13.817

\dot{m}_3	11033.4	1030.25	1896.32	81.5117	38.9906	3.71238
\dot{m}_4	11035.8	1032.67	1896.43	81.4905	39.0125	3.74201
\dot{m}_5	15219.9	3769.56	2189.75	42.1908	53.9301	14.2849
\dot{m}_6	14783.2	3800.52	1196.23	42.1664	48.7631	14.2849
\dot{m}_7	17511.8	4816.59	2370.69	39.2384	58.2595	16.6339
\dot{m}_8	17600.4	5830.45	1382.23	40.6575	54.6889	19.853
\dot{m}_9	18344.1	7129.35	1475.29	41.3914	56.7978	23.537
\dot{m}_{10}	15537.8	5035	1288.52	42.8435	51.1129	18.1292
\dot{m}_{10} sat.	17055.1	6591.95	1405.17	43.7823	54.771	22.7216

Tabla 38. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.

Las condiciones de energía interna, energía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Van der Waals son:

Corriente	$\underline{U}_{y,i}$ [J/mol]	$\underline{U}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{y,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{y,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{L,i}$ [J/mol]
\dot{m}_1	9934.89	3948.4	-93.815	-229.66	-2218.2	-386.62
\dot{m}_2	9932.68	3946.49	-89.016	-223.32	-2213.2	-380.31
\dot{m}_3	8985.32	942.215	-6.3808	-20.87	-2054.5	-108.91
\dot{m}_4	8987.6	944.654	-10.574	-26.883	-2058.8	-114.9
\dot{m}_5	12854.9	3724	-1668.3	-703.74	-4033.3	-749.31
\dot{m}_6	12613.3	3724.03	-492.86	-674.53	-2662.8	-751.01
\dot{m}_7	14951.4	4774.21	-1888.9	-722.56	-4449.3	-764.94
\dot{m}_8	15093.2	5756.7	-1217.8	-1000.9	-3725	-1074.6
\dot{m}_9	15668	7054.27	-2174.5	-1373.5	-4850.6	-1448.6
\dot{m}_{10}	13200.5	4957.28	-1283.2	-931.25	-3620.5	-1009
\dot{m}_{10} sat.	14506.2	6512.53	-2071.2	-1342.5	-4620.1	-1421.9

Tabla 39. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.

6.2.2.3 Condiciones de las corrientes en el rectificador del ejemplo del modelo ϕ - ϕ por Van der Waals.

Las condiciones de presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Van der Waals son:

Corriente	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{v,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,v_i}	x_{MMA,L_i}
R ₀	76.0535	18.1394	350	n.a.	0.46158	n.a.
R ₁	65.3199	18.1394	385.449	250	0.57733	0.24661
R ₂	57.3808	18.1394	414.624	285.449	0.66961	0.42961

R ₃	52.6315	18.1394	434.246	314.624	0.73564	0.56492
R ₄	49.6255	18.1394	447.856	334.246	0.78425	0.65685
R ₅	47.5806	18.1394	457.764	347.856	0.82125	0.72252
R ₆	46.1115	18.1394	465.255	357.764	0.85018	0.77157
R ₇	45.0126	18.1394	471.09	365.255	0.87329	0.80944
R ₈	44.1651	18.1394	475.736	371.09	0.89207	0.83942
R ₉	43.4957	18.1394	479.503	375.736	0.90755	0.86362
R ₁₀	42.9572	18.1394	482.602	379.503	0.92043	0.88345
R ₁₁	42.5172	18.1394	485.179	382.602	0.93127	0.8999
R ₁₂	42.1534	18.1394	487.343	385.179	0.94045	0.91368
R ₁₃	41.8494	18.1394	489.175	387.343	0.94827	0.92533
R ₁₄	41.5932	18.1394	490.738	389.175	0.95498	0.93524
R ₁₅	41.376	18.1394	492.073	390.738	0.96076	0.94371
R ₁₆	41.1904	18.1394	493.225	392.073	0.96576	0.951
R ₁₇	41.0312	18.1394	494.221	393.225	0.97009	0.9573
R ₁₈	40.8939	18.1394	495.084	394.221	0.97387	0.96276
R ₁₉	40.7751	18.1394	495.73	395.084	0.97716	0.9675
R ₂₀	40.6721	18.1394	496.49	395.73	0.98004	0.97164
R ₂₁	40.5822	18.1394	497.064	396.49	0.98256	0.97525
R ₂₂	40.5039	18.1394	497.565	397.064	0.98477	0.97842
R ₂₃	40.4353	18.1394	498.006	397.565	0.98672	0.9812
R ₂₄	40.3752	18.1394	498.393	398.006	0.98843	0.98364
R ₂₅	40.3225	18.1394	498.734	398.393	0.98994	0.98578
R ₂₆	40.2761	18.1394	499.034	398.734	0.99127	0.98767
R ₂₇	40.2353	18.1394	499.299	399.034	0.99245	0.98934
R ₂₈	40.1993	18.1394	499.532	399.299	0.99349	0.99081
R ₂₉	40.1676	18.1394	499.74	399.532	0.99441	0.99211
R ₃₀	40.1396	18.1394	499.921	399.74	0.99522	0.99326
R ₃₁	40.1148	18.1394	500.083	399.921	0.99594	0.99428
R ₃₂	40.0929	18.1394	500.226	400.083	0.99658	0.99517
R ₃₃	40.0736	18.1394	500.353	400.226	0.99714	0.99597
R ₃₄	40.0564	18.1394	500.465	400.353	0.99764	0.99668
R ₃₅	40.0412	18.1394	500.565	400.465	0.99808	0.9973
R ₃₆	40.0278	18.1394	500.653	400.565	0.99848	0.99786
R ₃₇	40.0159	18.1394	500.731	400.653	0.99883	0.99835
R ₃₈	40.0053	18.1394	500.8	400.731	0.99914	0.99878
R ₃₉	39.9959	18.1394	n.a.	400.8	n.a.	0.99917

Tabla 40. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.

Las condiciones de entalpía, volumen y entropía de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Van der Waals son:

Corriente	$H_{V,i}$ [J/mol]	$H_{L,i}$ [J/mol]	$V_{V,i}$ [cm ³ /mol]	$V_{L,i}$ [cm ³ /mol]	$S_{V,i}$ [J/mol K]	$S_{L,i}$ [J/mol K]
R ₀	17055.1	n.a.	1405.17	n.a.	54.771	n.a.
R ₁	15898.8	6299.61	1341.04	49.1996	52.2942	22.8052
R ₂	14973.4	6073.93	1291.89	57.8155	49.9496	22.9788
R ₃	14342	5765.55	1261.25	64.4208	48.1546	22.3209
R ₄	13895.1	5485.76	1241.17	68.9934	46.7642	21.4452
R ₅	13564	5256.9	1227.12	72.2982	45.6542	20.5968
R ₆	13310.1	5072.5	1216.8	74.7867	44.7466	19.8321
R ₇	13110	4923.16	1208.93	76.7198	43.9906	19.1569
R ₈	12949.2	4801.05	1202.77	78.2574	43.352	18.5637
R ₉	12817.8	4700.17	1197.85	79.5029	42.8064	18.0424
R ₁₀	12709.1	4616.06	1193.84	80.5267	42.336	17.5831
R ₁₁	12618.2	4545.34	1190.54	81.3781	41.9275	17.1772
R ₁₂	12541.5	4485.47	1187.79	82.0929	41.5706	16.8174
R ₁₃	12476.4	4434.45	1185.47	82.698	41.2571	16.4974
R ₁₄	12420.7	4390.74	1183.51	83.2134	40.9806	16.2122
R ₁₅	12372.9	4353.16	1181.84	83.655	40.736	15.9573
R ₁₆	12331.7	4320.66	1180.4	84.0352	40.5187	15.729
R ₁₇	12295.9	4292.49	1179.17	84.3638	40.3253	15.5241
R ₁₈	12264.9	4268	1178.1	84.6488	40.1528	15.34
R ₁₉	12239.5	4246.64	1177.17	84.8969	40.0041	15.1742
R ₂₀	12214.2	4227.98	1176.36	85.1131	39.8606	15.0249
R ₂₁	12193.5	4211.63	1175.66	85.3023	39.7368	14.8901
R ₂₂	12175.4	4197.3	1175.04	85.468	39.6257	14.7685
R ₂₃	12159.5	4184.7	1174.5	85.6134	39.5258	14.6584
R ₂₄	12145.5	4173.61	1174.03	85.7413	39.4359	14.5589
R ₂₅	12133.1	4163.85	1173.61	85.8537	39.355	14.4688
R ₂₆	12122.3	4155.24	1173.24	85.9528	39.282	14.3872
R ₂₇	12112.7	4147.65	1172.92	86.0402	39.2162	14.3132
R ₂₈	12104.2	4140.93	1172.64	86.1174	39.1568	14.246
R ₂₉	12096.7	4135	1172.38	86.1856	39.1031	14.185
R ₃₀	12090.1	4129.76	1172.16	86.2458	39.0547	14.1297
R ₃₁	12084.2	4125.11	1171.97	86.2992	39.0107	14.0793
R ₃₂	12079	4121	1171.79	86.3464	38.9709	14.0335
R ₃₃	12074.4	4117.35	1171.64	86.3882	38.9349	13.9918
R ₃₄	12070.3	4114.13	1171.5	86.4252	38.9022	13.9537
R ₃₅	12066.7	4111.26	1171.38	86.458	38.8724	13.9189
R ₃₆	12063.5	4108.73	1171.27	86.4871	38.8453	13.8871
R ₃₇	12060.7	4106.48	1171.18	86.5129	38.8206	13.8579
R ₃₈	12058.2	4104.48	1171.09	86.5358	38.7979	13.8309
R ₃₉	n.a.	4102.71	n.a.	86.5561	n.a.	13.8059

Tabla 41. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.

Las condiciones de energía interna, energía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Van der Waals son:

Corriente	$\underline{U}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{U}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{L,i}$ [J/mol]
R ₀	14506.2	n.a.	-2071.2	n.a.	-4620.1	n.a.
R ₁	13466.2	6210.36	-1801.2	-1419.3	-4233.8	-1508.5
R ₂	12630	5969.06	-1536.4	-1521.3	-3879.8	-1626.1
R ₃	12054.2	5648.7	-1345.9	-1506.2	-3633.7	-1623
R ₄	11643.7	5360.61	-1199.2	-1436.2	-3450.6	-1561.4
R ₅	11338.1	5125.75	-1078.7	-1349.1	-3304.6	-1480.3
R ₆	11102.9	4936.84	-975.79	-1259.1	-3183	-1394.8
R ₇	10917.1	4784	-886.17	-1171.8	-3079.1	-1311
R ₈	10767.4	4659.1	-807.08	-1089.5	-2988.8	-1231.4
R ₉	10645	4555.95	-736.68	-1012.9	-2909.5	-1157.1
R ₁₀	10543.5	4469.99	-673.65	-942.08	-2839.2	-1088.2
R ₁₁	10458.6	4397.73	-616.97	-876.94	-2776.5	-1024.6
R ₁₂	10387	4336.56	-565.83	-817.11	-2720.4	-966.02
R ₁₃	10326	4284.44	-519.58	-762.23	-2669.9	-912.24
R ₁₄	10273.9	4239.8	-477.66	-711.92	-2624.5	-862.87
R ₁₅	10229.1	4201.41	-439.61	-665.83	-2583.4	-817.58
R ₁₆	10190.5	4168.23	-405.01	-623.59	-2546.2	-776.03
R ₁₇	10157	4139.46	-373.54	-584.89	-2512.5	-737.92
R ₁₈	10127.9	4114.45	-344.87	-549.43	-2481.9	-702.98
R ₁₉	10104.2	4092.64	-318.74	-516.94	-2454.1	-670.94
R ₂₀	10080.4	4073.59	-294.92	-487.18	-2428.8	-641.57
R ₂₁	10061	4056.9	-273.19	-459.89	-2405.8	-614.62
R ₂₂	10044	4042.26	-253.35	-434.89	-2384.8	-589.92
R ₂₃	10029	4029.4	-235.23	-411.97	-2365.7	-567.27
R ₂₄	10015.8	4018.08	-218.68	-390.97	-2348.3	-546.49
R ₂₅	10004.3	4008.12	-203.57	-371.72	-2332.4	-527.45
R ₂₆	9994.06	3999.33	-189.76	-354.07	-2318	-509.98
R ₂₇	9985.06	3991.58	-177.13	-337.89	-2304.7	-493.96
R ₂₈	9977.09	3984.72	-165.58	-323.04	-2292.7	-479.25
R ₂₉	9970.05	3978.66	-155.01	-309.42	-2281.6	-465.76
R ₃₀	9963.84	3973.31	-145.34	-296.93	-2271.6	-453.37
R ₃₁	9958.33	3968.57	-136.48	-285.45	-2262.4	-441.99
R ₃₂	9953.45	3964.37	-128.36	-274.9	-2253.9	-431.52

R ₃₃	9949.13	3960.65	-120.91	-265.19	-2246.2	-421.9
R ₃₄	9945.3	3957.36	-114.07	-256.26	-2239.1	-413.03
R ₃₅	9941.91	3954.43	-107.77	-248.02	-2232.6	-404.85
R ₃₆	9938.9	3951.85	-101.97	-240.4	-2226.6	-397.28
R ₃₇	9936.25	3949.55	-96.597	-233.33	-2221	-390.26
R ₃₈	9933.87	3947.51	-91.599	-226.74	-2215.9	-383.71
R ₃₉	n.a.	3945.7	n.a.	-220.55	n.a.	-377.55

Tabla 42. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.

6.2.2.4 Parámetros de operación del modelo de ϕ - ϕ por Van der Waals.

Los términos de calor y COP del ejemplo de la Figura 92 evaluados por Van der Waals son:

Concepto	Valor
Calor del condensador, [J]:	-795577
Calor del evaporador, [J]:	693232
Calor del absorbedor, [J]:	-3664872
Calor del generador, [J]:	6876815
Calor del rectificador, [J]:	-3188441
Trabajo de la bomba, [J]:	47228.3
COP de calentamiento	0.64862
COP de enfriamiento	0.10081

Tabla 43. Valores de los términos de calor y COP del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.

6.2.3 Modelo de ϕ - γ por Van der Waals con UNIFAC.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al resolver el ejemplo por ecuación de estado de Van der Waals empleando el modelo de ϕ - γ con UNIFAC para su equilibrio físico. Primero se presentan los datos correspondientes a su estado de referencia evaluado y más adelante los de las condiciones de presión, volumen, temperatura, energía y concentración de las corrientes involucradas en el ejemplo.

6.2.3.1 Estado de referencia del modelo de ϕ - γ por Van der Waals con UNIFAC.

El estado de referencia para líquido saturado evaluado por Van der Waals con UNIFAC es:

Substancia	P [bar]	T [Kelvin]	H [J/mol]	U [J/mol]	S [J/mol]	G [J/mol]	F [J/mol]
Mono metil amina	8.8916	273.15	0	-71.259	0	0	-71.259
Agua	1.76957	273.15	0	-6.3194	0	0	-6.3194

Tabla 44. Resultados obtenidos para el estado de referencia del líquido saturado por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.

Y el estado de referencia para vapor saturado evaluado por Van der Waals con UNIFAC es:

Substancia	P [bar]	T [Kelvin]	H [J/mol]	U [J/mol]	S [J/mol]	G [J/mol]	F [J/mol]
Mono metil amina	8.8916	273.15	10683.8	8671.83	39.1131	0	-2011.9
Agua	1.76957	273.15	17681.4	15448.8	64.7315	0	-2232.6

Tabla 45. Resultados obtenidos para el estado de referencia del vapor saturado por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.

6.2.3.2 Condiciones de las corrientes del ejemplo del modelo ϕ - γ por Van der Waals con UNIFAC.

Las condiciones de presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Van der Waals con UNIFAC son:

Corriente	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}
\dot{m}_1	40.4418	18.1257	100	0	0.999	0.99291
\dot{m}_2	40	18.1257	0	100	0.99986	0.999
\dot{m}_3	9.47881	10.6855	31.1403	68.8597	0.99987	0.99861
\dot{m}_4	10	10.6855	100	0	0.999	0.93116
\dot{m}_5	40	10.6855	0	219.482	0.88976	0.62289
\dot{m}_6	40.3683	18.1257	0	219.482	0.88976	0.62289
\dot{m}_7	72.6431	10.6855	0.1847	119.297	0.47951	0.31118
\dot{m}_8	72.8192	18.1257	0	119.482	0.4276	0.31145
\dot{m}_9	107.72	18.1257	0	119.482	0.4276	0.31145
\dot{m}_{10}	57.8192	18.1257	0	219.482	0.88976	0.62289
\dot{m}_{10} sat.	75.8892	18.1257	0	219.482	0.85175	0.62289

Tabla 46. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.

Las condiciones de entalpía, volumen y entropía de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Van der Waals con UNIFAC son:

Corriente	$H_{V,i}$ [J/mol]	$H_{L,i}$ [J/mol]	$V_{V,i}$ [cm ³ /mol]	$V_{L,i}$ [cm ³ /mol]	$S_{V,i}$ [J/mol K]	$S_{L,i}$ [J/mol K]
\dot{m}_1	12084.4	4114.79	1174.95	86.2896	38.8933	14.1901
\dot{m}_2	12054.4	4096.92	1172.16	86.5481	38.7518	13.81
\dot{m}_3	11012.8	969.373	1915.38	81.4232	38.964	3.53511
\dot{m}_4	11044.4	990.055	1920.34	81.0498	39.12	4.06874
\dot{m}_5	13234.4	2597.78	2200.83	66.2226	48.0989	16.5119
\dot{m}_6	12760.4	2648.39	1180.89	66.0914	42.7763	16.5119

\dot{m}_7	17162.4	4717.3	2502.53	53.0454	59.2314	22.7783
\dot{m}_8	17095.3	4736.66	1389.86	52.9816	54.5531	22.716
\dot{m}_9	18695.9	7759.39	1577.75	56.0203	58.96	31.0212
\dot{m}_{10}	13701.9	4252.22	1285.26	68.1921	45.6987	21.4903
\dot{m}_{10} sat.	14900.8	5895.86	1390.39	70.7872	49.5058	26.326

Tabla 47. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.

Las condiciones de energía interna, energía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Van der Waals con UNIFAC son:

Corriente	$\underline{U}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{U}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{L,i}$ [J/mol]
\dot{m}_1	9954.72	3958.39	-112.21	-335.09	-2241.9	-491.5
\dot{m}_2	9929.78	3940.05	-80.736	-227.69	-2205.4	-384.56
\dot{m}_3	8966.11	882.368	0.43686	-29.752	-2046.2	-116.76
\dot{m}_4	8992.37	903.449	-32.478	-162.01	-2084.5	-248.62
\dot{m}_5	10882.7	2527.01	-1827.8	-2572.9	-4179.5	-2643.7
\dot{m}_6	10620	2528.59	-650.74	-2528.4	-2791.2	-2648.2
\dot{m}_7	14488.3	4660.62	-3319.4	-3159.3	-5993.5	-3216
\dot{m}_8	14576.1	4640.62	-1778.4	-3122.4	-4297.6	-3218.4
\dot{m}_9	15836.1	7657.85	-3760.3	-4055.7	-6620	-4157.2
\dot{m}_{10}	11372.3	4128.62	-1422.9	-2860.4	-3752.5	-2984
\dot{m}_{10} sat.	12380.6	5767.55	-2378.7	-3292.9	-4898.8	-3421.2

Tabla 48. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.

6.2.3.3 Condiciones de las corrientes en el rectificador del ejemplo del modelo ϕ - γ por Van der Waals con UNIFAC.

Las condiciones de presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Van der Waals con UNIFAC son:

Corriente	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}
R ₀	75.8892	18.1257	350	n.a.	0.85175	n.a.
R ₁	57.5579	18.1257	394.055	250	0.95026	0.79285
R ₂	44.9724	18.1257	432.417	294.055	0.98914	0.93368
R ₃	40.9353	18.1257	446.083	332.417	0.99802	0.98618
R ₄	40.0915	18.1257	449.027	346.083	0.99968	0.99773

R ₅	39.9366	18.1257	n.a.	349.027	n.a.	0.99988
----------------	---------	---------	------	---------	------	---------

Tabla 49. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.

Las condiciones de entalpía, volumen y entropía de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Van der Waals con UNIFAC son:

Corriente	$\underline{H}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{V}_{V,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{V}_{L,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{S}_{V,i}$ [J/mol K]	$\underline{S}_{L,i}$ [J/mol K]
R ₀	14900.8	n.a.	1390.39	n.a.	49.5058	n.a.
R ₁	13331.2	4915.19	1280.77	77.9127	43.8808	21.6244
R ₂	12397.8	4307.87	1203.4	83.7877	40.2206	16.8345
R ₃	12118	4134.96	1178.07	86.004	39.0438	14.552
R ₄	12060.6	4100.6	1172.74	86.4943	38.7822	13.8976
R ₅	n.a.	4094.38	n.a.	86.5854	n.a.	13.7407

Tabla 50. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.

Las condiciones de energía interna, energía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Van der Waals con UNIFAC son:

Corriente	$\underline{U}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{U}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{L,i}$ [J/mol]
R ₀	12380.6	n.a.	-2378.7	n.a.	-4898.8	n.a.
R ₁	11009.8	4773.97	-1180.5	-2236.2	-3502	-2377.4
R ₂	10216.5	4156	-397.28	-1047.6	-2578.5	-1199.4
R ₃	9982.67	3979.08	-145.09	-435.6	-2280.4	-591.48
R ₄	9934.93	3943.83	-87.609	-252.71	-2213.3	-409.49
R ₅	n.a.	3937.44	n.a.	-207.65	n.a.	-364.59

Tabla 51. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.

6.2.3.4 Parámetros de operación del modelo de ϕ - γ por Van der Waals con UNIFAC.

Los términos de calor y COP del ejemplo de la Figura 92 evaluados por Van der Waals con UNIFAC son:

Concepto	Valor
Calor del condensador, [J]:	-798748
Calor del evaporador, [J]:	694743
Calor del absorbedor, [J]:	-1100200

Calor del generador, [J]:	3980303
Calor del rectificador, [J]:	-2778042
Trabajo de la bomba, [J]:	11108.2
COP de calentamiento	0.47709
COP de enfriamiento	0.17455

Tabla 52. Valores de los términos de calor y COP del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.

6.2.4 Modelo de ϕ - ϕ por Redlich-Kwong.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al resolver el ejemplo por ecuación de estado de Redlich-Kwong empleando el modelo de ϕ - ϕ para su equilibrio físico. Primero se presentan los datos correspondientes a su estado de referencia evaluado y más adelante los de las condiciones de presión, volumen, temperatura, energía y concentración de las corrientes involucradas en el ejemplo.

6.2.4.1 Estado de referencia del modelo de ϕ - ϕ por Redlich-Kwong.

El estado de referencia para líquido saturado evaluado por Redlich-Kwong es:

Substancia	P [bar]	T [Kelvin]	H [J/mol]	U [J/mol]	S [J/mol]	G [J/mol]	F [J/mol]
Mono metil amina	2.69976	273.15	0	-14.764	0	0	-14.764
Agua	0.03387	273.15	0	-0.0812	0	0	-0.0812

Tabla 53. Resultados obtenidos para el estado de referencia del líquido saturado por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

Y el estado de referencia para vapor saturado evaluado por Redlich-Kwong es:

Substancia	P [bar]	T [Kelvin]	H [J/mol]	U [J/mol]	S [J/mol]	G [J/mol]	F [J/mol]
Mono metil amina	2.69976	273.15	20810.7	18642.3	76.188	0	-2168.4
Agua	0.03387	273.15	41003.3	38733.5	150.113	0	-2269.8

Tabla 54. Resultados obtenidos para el estado de referencia del vapor saturado por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

6.2.4.2 Condiciones de las corrientes del ejemplo del modelo ϕ - ϕ por Redlich-Kwong.

Las condiciones de presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Redlich-Kwong son:

Corriente	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}
\dot{m}_1	40.0884	8.97463	100	0	0.999	0.9963
\dot{m}_2	40	8.97463	0	100	0.99973	0.999

\dot{m}_3	9.87998	3.76952	15.2522	84.7478	0.99979	0.99886
\dot{m}_4	10	3.76952	100	0	0.999	0.99441
\dot{m}_5	40	3.76952	0	22295	0.91415	0.00892
\dot{m}_6	40.0157	8.97463	0	22295	0.91415	0.00892
\dot{m}_7	92.4894	3.76952	73.4319	22121.5	0.37513	0.00323
\dot{m}_8	93.4057	8.97463	0	22195	0.21865	0.00446
\dot{m}_9	131.9	8.97463	0	22195	0.21865	0.00446
\dot{m}_{10}	78.4057	8.97463	0	22295	0.91415	0.00892
\dot{m}_{10} sat.	119.816	8.97463	0	22295	0.41868	0.00892

Tabla 55. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

Las condiciones de entalpía, volumen y entropía de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Redlich-Kwong son:

Corriente	$\underline{H}_{Y,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{V}_{Y,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{V}_{L,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{S}_{Y,i}$ [J/mol K]	$\underline{S}_{L,i}$ [J/mol K]
\dot{m}_1	22258.4	4125.14	2583.27	59.9425	72.6805	14.1777
\dot{m}_2	22239.4	4095.42	2582.26	60.0479	72.5949	13.9897
\dot{m}_3	21176.6	1021.28	5880.56	55.7971	75.0416	3.71161
\dot{m}_4	21205.5	1073.84	5883.49	55.6453	75.1665	4.02536
\dot{m}_5	24369.3	3182.12	6606.42	25.0591	85.5905	10.9463
\dot{m}_6	23896.8	3192.55	2582.21	25.0558	78.0229	10.9463
\dot{m}_7	37017.6	7027.55	7836.08	26.2693	114.082	22.2151
\dot{m}_8	39580.4	7126.44	3158.82	26.3298	110.645	22.4864
\dot{m}_9	41188.1	10011.4	3555.69	27.6109	114.672	29.9737
\dot{m}_{10}	26000.1	6079.03	3004.34	26.0365	84.134	19.6442
\dot{m}_{10} sat.	37274.9	9175.94	3433.96	27.3329	108.997	27.9756

Tabla 56. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

Las condiciones de energía interna, energía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Redlich-Kwong son:

Corriente	$\underline{U}_{Y,i}$ [J/mol]	$\underline{U}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{Y,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{Y,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{L,i}$ [J/mol]
\dot{m}_1	19940	4071.35	-507.91	-315.86	-2826.3	-369.65
\dot{m}_2	19921.9	4041.53	-493.68	-285.45	-2811.2	-339.34
\dot{m}_3	18959.9	1000.25	-62.382	-29.218	-2279.1	-50.251
\dot{m}_4	18987.7	1052.87	-77.908	-65.939	-2295.7	-86.915
\dot{m}_5	21879	3172.68	-2433.4	-245.73	-4923.7	-255.17

\dot{m}_6	21579.3	3170.06	-537.31	-235.47	-2854.8	-257.96
\dot{m}_7	34063.7	7017.65	-4695.3	-1095.2	-7649.1	-1105.1
\dot{m}_8	36745.5	7102.81	-977.1	-1116.1	-3812	-1139.7
\dot{m}_9	37997	9986.67	-5259.9	-2129.4	-8451	-2154.2
\dot{m}_{10}	23303.8	6055.66	-3577.7	-826.99	-6274	-850.36
$\dot{m}_{10 \text{ sat.}}$	34193.1	9151.41	-5557.4	-1817.5	-8639.2	-1842.1

Tabla 57. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

6.2.4.3 Condiciones de las corrientes en el rectificador del ejemplo del modelo ϕ - ϕ por Redlich-Kwong.

Las condiciones de presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Redlich-Kwong son:

Corriente	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}
R ₀	119.816	8.97463	350	n.a.	0.41868	n.a.
R ₁	25.3539	8.97463	659.144	250	0.98071	0.18655
R ₂	40.7031	8.97463	632.911	559.144	0.99399	0.97743
R ₃	40.1949	8.97463	634.969	532.911	0.99812	0.99305
R ₄	40.0341	8.97463	635.792	534.969	0.99945	0.99796
R ₅	39.9826	8.97463	n.a.	535.792	n.a.	0.99953

Tabla 58. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

Las condiciones de entalpía, volumen y entropía de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Redlich-Kwong son:

Corriente	$\underline{H}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{V}_{V,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{V}_{L,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{S}_{V,i}$ [J/mol K]	$\underline{S}_{L,i}$ [J/mol K]
R ₀	37274.9	n.a.	3433.96	n.a.	108.997	n.a.
R ₁	21807.5	4372.52	2412.79	29.8101	71.5386	14.3304
R ₂	22389.3	4330.13	2590.24	59.2071	73.2003	15.2209
R ₃	22284.8	4160.84	2584.47	59.8155	72.7884	14.3806
R ₄	22246.7	4106.87	2582.65	60.0073	72.6285	14.0655
R ₅	n.a.	4089.55	n.a.	60.0687	n.a.	13.9476

Tabla 59. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

Las condiciones de energía interna, energía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Redlich-Kwong son:

Corriente	$\underline{U}_{Y,i}$ [J/mol]	$\underline{U}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{Y,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{Y,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{L,i}$ [J/mol]
R ₀	34193.1	n.a.	-5557.4	n.a.	-8639.2	n.a.
R ₁	19642.1	4345.77	452.912	94.8378	-1712.5	68.0844
R ₂	20064.7	4276.99	-584.81	-447.01	-2909.4	-500.15
R ₃	19965.3	4107.16	-523.07	-345.25	-2842.5	-398.93
R ₄	19928.8	4053.02	-499.45	-298.22	-2817.3	-352.07
R ₅	n.a.	4035.64	n.a.	-277.9	n.a.	-331.81

Tabla 60. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

6.2.4.4 Parámetros de operación del modelo de ϕ - ϕ por Redlich-Kwong.

Los términos de calor y COP del ejemplo de la Figura 92 evaluados por Redlich-Kwong:

Concepto	Valor
Calor del condensador, [J]:	-1816298
Calor del evaporador, [J]:	1711006
Calor del absorbedor, [J]:	-89353750
Calor del generador, [J]:	98625145
Calor del rectificador, [J]:	-9727259
Trabajo de la bomba, [J]:	232383.7
COP de calentamiento	0.92440978
COP de enfriamiento	0.01734857

Tabla 61. Valores de los términos de calor y COP del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

6.2.5 Modelo de ϕ - γ por Redlich-Kwong con UNIFAC.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al resolver el ejemplo por ecuación de estado de Redlich-Kwong empleando el modelo de ϕ - γ con UNIFAC para su equilibrio físico. Primero se presentan los datos correspondientes a su estado de referencia evaluado y más adelante los de las condiciones de presión, volumen, temperatura, energía y concentración de las corrientes involucradas en el ejemplo.

6.2.5.1 Estado de referencia del modelo de ϕ - γ por Redlich-Kwong con UNIFAC.

El estado de referencia para líquido saturado evaluado por Redlich-Kwong con UNIFAC es:

Substancia	P [bar]	T [Kelvin]	H [J/mol]	U [J/mol]	S [J/mol]	G [J/mol]	F [J/mol]
------------	------------	---------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

Mono metil amina	2.69976	273.15	0	-14.764	0	0	-14.764
Agua	0.03387	273.15	0	-0.0812	0	0	-0.0812

Tabla 62. Resultados obtenidos para el estado de referencia del líquido saturado por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.

Y el estado de referencia para vapor saturado evaluado por Redlich-Kwong con UNIFAC es:

Substancia	P [bar]	T [Kelvin]	H [J/mol]	U [J/mol]	S [J/mol]	G [J/mol]	F [J/mol]
Mono metil amina	2.69976	273.15	20810.7	18642.3	76.188	0	-2168.4
Agua	0.03387	273.15	41003.3	38733.5	150.113	0	-2269.8

Tabla 63. Resultados obtenidos para el estado de referencia del vapor saturado por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.

6.2.5.2 Condiciones de las corrientes del ejemplo del modelo ϕ - γ por Redlich-Kwong con UNIFAC.

Las condiciones de presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Redlich-Kwong con UNIFAC son:

Corriente	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}
\dot{m}_1	42.2189	8.972	100	0	0.999	0.95124
\dot{m}_2	40	8.972	0	100	0.99998	0.999
\dot{m}_3	5.99437	3.31491	17.008	82.992	0.99999	0.9988
\dot{m}_4	10	3.31491	100	0	0.999	0.88629
\dot{m}_5	40	3.31491	0	327.374	0.96366	0.46751
\dot{m}_6	40.0613	8.972	0	327.374	0.96366	0.46751
\dot{m}_7	77.4933	3.31491	3.15519	224.219	0.69593	0.22725
\dot{m}_8	81.7147	8.972	0	227.374	0.55394	0.23376
\dot{m}_9	122.671	8.972	0	227.374	0.55394	0.23376
\dot{m}_{10}	66.7147	8.972	0	327.374	0.96366	0.46751
\dot{m}_{10} sat.	85.187	8.972	0	327.374	0.91091	0.46751

Tabla 64. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.

Las condiciones de entalpía, volumen y entropía de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Redlich-Kwong con UNIFAC son:

Corriente	$\underline{H}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{V}_{V,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{V}_{L,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{S}_{V,i}$ [J/mol K]	$\underline{S}_{L,i}$ [J/mol K]
\dot{m}_1	22376.5	4097.05	2608.31	58.2957	73.0428	15.8631

\dot{m}_2	22234.8	4083.3	2583.12	60.048	72.5696	13.9736
\dot{m}_3	21036	609.084	6632.38	55.3303	75.4763	2.28515
\dot{m}_4	21252	619.831	6742.33	51.685	76.2724	6.01486
\dot{m}_5	23450.2	2147.44	7555	39.4034	83.8083	15.7216
\dot{m}_6	22941.1	2159.96	2583.72	39.3826	75.1542	15.7216
\dot{m}_7	30424.7	5064.03	8550.27	33.179	102.413	22.8707
\dot{m}_8	32871.7	5416.13	3038.51	33.5974	99.724	23.9426
\dot{m}_9	34893.1	8848.6	3465.37	35.9812	104.957	33.0547
\dot{m}_{10}	24416.7	4526.64	2879.56	41.2256	79.5115	22.9908
\dot{m}_{10} sat.	26441	6157.01	3077.52	42.7568	85.3488	27.6875

Tabla 65. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.

Las condiciones de energía interna, energía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Redlich-Kwong con UNIFAC son:

Corriente	$\underline{U}_{Y,i}$ [J/mol]	$\underline{U}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{Y,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{Y,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{L,i}$ [J/mol]
\dot{m}_1	20036.3	4044.75	-658.93	-905.67	-2999.1	-957.98
\dot{m}_2	19917.2	4029.42	-490.41	-292.54	-2808	-346.42
\dot{m}_3	18837.4	590.743	-32.787	-28.802	-2231.4	-47.144
\dot{m}_4	19017	602.698	-344.55	-1083.3	-2579.6	-1100.4
\dot{m}_5	20945.8	2134.37	-2794.4	-2775.8	-5298.8	-2788.8
\dot{m}_6	20623	2124.63	-598.02	-2764.2	-2916.1	-2799.5
\dot{m}_7	27590.4	5053.03	-5485.7	-2955.4	-8320	-2966.4
\dot{m}_8	30145.5	5385.99	-2516.9	-3080.2	-5243	-3110.4
\dot{m}_9	31784	8816.32	-6651.1	-4235.1	-9760.2	-4267.4
\dot{m}_{10}	21833.1	4489.65	-2606.5	-3287.1	-5190	-3324.1
\dot{m}_{10} sat.	23679.8	6118.65	-4142.7	-3764.4	-6903.8	-3802.8

Tabla 66. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.

6.2.5.3 Condiciones de las corrientes en el rectificador del ejemplo del modelo ϕ - γ por Redlich-Kwong con UNIFAC.

Las condiciones de presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Redlich-Kwong con UNIFAC son:

Corriente	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}
R ₀	85.187	8.972	350	n.a.	0.91091	n.a.

R ₁	46.212	8.972	420.575	250	0.99675	0.87567
R ₂	40.131	8.972	429.792	320.575	0.99993	0.99605
R ₃	39.9558	8.972	n.a.	329.792	n.a.	1.00021

Tabla 67. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.

Las condiciones de entalpía, volumen y entropía de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Redlich-Kwong con UNIFAC son:

Corriente	$\frac{H_{y,i}}{[J/mol]}$	$\frac{H_{L,i}}{[J/mol]}$	$\frac{V_{y,i}}{[cm^3/mol]}$	$\frac{V_{L,i}}{[cm^3/mol]}$	$\frac{S_{y,i}}{[J/mol K]}$	$\frac{S_{L,i}}{[J/mol K]}$
R ₀	26441	n.a.	3077.52	n.a.	85.3488	n.a.
R ₁	22641.3	4164.31	2653.35	55.6044	73.9077	17.9998
R ₂	22243	4083.58	2584.61	59.9385	72.5981	14.1419
R ₃	n.a.	4083.22	n.a.	60.0851	n.a.	13.9014

Tabla 68. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.

Las condiciones de energía interna, energía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Redlich-Kwong con UNIFAC son:

Corriente	$\frac{U_{y,i}}{[J/mol]}$	$\frac{U_{L,i}}{[J/mol]}$	$\frac{G_{y,i}}{[J/mol]}$	$\frac{G_{L,i}}{[J/mol]}$	$\frac{F_{y,i}}{[J/mol]}$	$\frac{F_{L,i}}{[J/mol]}$
R ₀	23679.8	n.a.	-4142.7	n.a.	-6903.8	n.a.
R ₁	20260.7	4114.43	-962.06	-1584.1	-3342.6	-1634
R ₂	19924.1	4029.8	-500.58	-346.81	-2819.5	-400.58
R ₃	n.a.	4029.32	n.a.	-269.37	n.a.	-323.28

Tabla 69. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.

6.2.5.4 Parámetros de operación del modelo de ϕ - γ por Redlich-Kwong con UNIFAC.

Los términos de calor y COP del ejemplo de la Figura 92 evaluados por Redlich-Kwong con UNIFAC son:

Concepto	Valor
Calor del condensador, [J]:	-1829319
Calor del evaporador, [J]:	1716868
Calor del absorbedor, [J]:	-2653630
Calor del generador, [J]:	8743295

Calor del rectificador, [J]:	-5975608
Trabajo de la bomba, [J]:	4101.11
COP de calentamiento	0.51273
COP de enfriamiento	0.19636

Tabla 70. Valores de los términos de calor y COP del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.

6.2.6 Modelo de ϕ - ϕ por Soave.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al resolver el ejemplo por ecuación de estado de Soave empleando el modelo de ϕ - ϕ para su equilibrio físico. Primero se presentan los datos correspondientes a su estado de referencia evaluado y más adelante los de las condiciones de presión, volumen, temperatura, energía y concentración de las corrientes involucradas en el ejemplo.

6.2.6.1 Estado de referencia del modelo de ϕ - ϕ por Soave.

El estado de referencia para líquido saturado evaluado por Soave es:

Substancia	P [bar]	T [Kelvin]	H [J/mol]	U [J/mol]	S [J/mol]	G [J/mol]	F [J/mol]
Mono metil amina	1.35141	273.15	0	-7.1155	0	0	-7.1155
Agua	0.00406	273.15	0	-0.0095	0	0	-0.0095

Tabla 71. Resultados obtenidos para el estado de referencia del líquido saturado por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.

Y el estado de referencia para vapor saturado evaluado por Soave es:

Substancia	P [bar]	T [Kelvin]	H [J/mol]	U [J/mol]	S [J/mol]	G [J/mol]	F [J/mol]
Mono metil amina	1.35141	273.15	25432.9	23219.1	93.1095	0	-2213.8
Agua	0.00406	273.15	48338.1	46067.3	176.965	0	-2270.8

Tabla 72. Resultados obtenidos para el estado de referencia del vapor saturado por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.

6.2.6.2 Condiciones de las corrientes del ejemplo del modelo ϕ - ϕ por Soave.

Las condiciones de presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Soave son:

Corriente	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}
\dot{m}_1	40.17304	5.70969	100	0	0.999	0.99325
\dot{m}_2	40	5.70969	0	100	0.99985	0.999
\dot{m}_3	9.756657	2.00431	12.4421	87.5579	0.9999	0.99887
\dot{m}_4	10	2.00431	100	0	0.999	0.98876

\dot{m}_5	40	2.00431	0	103539	0.97018	0.00192
\dot{m}_6	40.02778	5.70969	0	103539	0.97018	0.00192
\dot{m}_7	102.3252	2.00431	19.712	103419	0.49096	0.00087
\dot{m}_8	102.3108	5.70969	0	103439	0.18813	0.00096
\dot{m}_9	149.6369	5.70969	0	103439	0.18813	0.00096
\dot{m}_{10}	87.31083	5.70969	0	103539	0.97018	0.00192
\dot{m}_{10} sat.	140.1303	5.70969	0	103539	0.3766	0.00192

Tabla 73. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.

Las condiciones de entalpía, volumen y entropía de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Soave son:

Corriente	$\frac{H_{Y,i}}{[J/mol]}$	$\frac{H_{L,i}}{[J/mol]}$	$\frac{V_{Y,i}}{[cm^3/mol]}$	$\frac{V_{L,i}}{[cm^3/mol]}$	$\frac{S_{Y,i}}{[J/mol K]}$	$\frac{S_{L,i}}{[J/mol K]}$
\dot{m}_1	27008.1	4167.97	4219.09	57.0508	87.0911269	14.3307
\dot{m}_2	26979.9	4097.74	4216.19	57.2658	86.97941	13.961
\dot{m}_3	25831.5	1009.35	11334.8	53.5797	91.3667899	3.6621
\dot{m}_4	25863.5	1138.55	11345.5	53.2486	91.4966278	4.30427
\dot{m}_5	28017.6	3057.08	12660.1	24.1522	98.5881969	10.4515
\dot{m}_6	27638.2	3066.03	4215.76	24.1511	89.0712519	10.4515
\dot{m}_7	41398.9	7726.01	15332.7	25.4474	127.182462	24.0304
\dot{m}_8	47442.6	7732.89	5207.77	25.4469	125.176358	24.026
\dot{m}_9	49373.9	11287.6	5951.56	26.8182	130.018869	32.9431
\dot{m}_{10}	30256.4	6625.23	4995.04	25.1156	96.8517158	21.0361
\dot{m}_{10} sat.	45422.7	10592.2	5810.57	26.5417	125.957931	31.3065

Tabla 74. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.

Las condiciones de energía interna, energía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Soave son:

Corriente	$\frac{U_{Y,i}}{[J/mol]}$	$\frac{U_{L,i}}{[J/mol]}$	$\frac{G_{Y,i}}{[J/mol]}$	$\frac{G_{L,i}}{[J/mol]}$	$\frac{F_{Y,i}}{[J/mol]}$	$\frac{F_{L,i}}{[J/mol]}$
\dot{m}_1	24599.1	4135.4	-279.58	-322.18	-2688.6	-354.75
\dot{m}_2	24572.6	4065.05	-257.74	-274.15	-2665	-306.84
\dot{m}_3	23559.6	998.612	-16.802	-26.681	-2288.7	-37.42
\dot{m}_4	23589.5	1127.88	-43.744	-80.204	-2317.7	-90.877
\dot{m}_5	25480.1	3052.24	-2855.3	-215.82	-5392.8	-220.66
\dot{m}_6	25231.1	3052.24	-256.98	-207.16	-2664.1	-220.95
\dot{m}_7	38325.8	7720.91	-6354.9	-1296.8	-9428.1	-1301.9

\dot{m}_8	44469.1	7718.36	443.755	-1287.9	-2529.7	-1302.5
\dot{m}_9	45975.7	11272.3	-5596.4	-2640.3	-8994.6	-2655.6
\dot{m}_{10}	27404.4	6610.89	-4654.8	-957.46	-7506.8	-971.8
\dot{m}_{10} sat.	42105	10577.1	-6633.3	-2346.2	-9950.9	-2361.3

Tabla 75. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.

6.2.6.3 Condiciones de las corrientes en el rectificador del ejemplo del modelo ϕ - ϕ por Soave.

Las condiciones de presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Soave son:

Corriente	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}
R ₀	140.1303	5.70969	350	n.a.	0.3766	n.a.
R ₁	-20.9165	5.70969	780.083	250	0.99986	0.12764
R ₂	39.97032	5.70969	n.a.	680.083	n.a.	0.99998

Tabla 76. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.

Las condiciones de entalpía, volumen y entropía de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Soave son:

Corriente	$\underline{H}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{V}_{V,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{V}_{L,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{S}_{V,i}$ [J/mol K]	$\underline{S}_{L,i}$ [J/mol K]
R ₀	45422.7	n.a.	5810.57	n.a.	125.957931	n.a.
R ₁	23776.1	516.829	3122.51	26.3594	75.6118858	-0.5205
R ₂	n.a.	4085.7	n.a.	57.3026	n.a.	13.8801

Tabla 77. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.

Las condiciones de energía interna, energía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Soave son:

Corriente	$\underline{U}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{U}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{L,i}$ [J/mol]
R ₀	42105	n.a.	-6633.3	n.a.	-9950.9	n.a.
R ₁	21993.3	501.779	4704.26	648.112	2921.41	633.061
R ₂	n.a.	4052.98	n.a.	-260.43	n.a.	-293.15

Tabla 78. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.

6.2.6.4 Parámetros de operación del modelo de ϕ - ϕ por Soave.

Los términos de calor y COP del ejemplo de la Figura 92 evaluados por Soave:

Concepto	Valor
Calor del condensador, [J]:	-2291033
Calor del evaporador, [J]:	2176577
Calor del absorbedor, [J]:	-485893513
Calor del generador, [J]:	497379296
Calor del rectificador, [J]:	-13067915
Trabajo de la bomba, [J]:	926550
COP de calentamiento	0.981513606
COP de enfriamiento	0.004376093

Tabla 79. Valores de los términos de calor y COP del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.

6.2.7 Modelo de ϕ - γ por Soave con UNIFAC.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al resolver el ejemplo por ecuación de estado de Soave empleando el modelo de ϕ - ϕ con UNIFAC para su equilibrio físico. Primero se presentan los datos correspondientes a su estado de referencia evaluado y más adelante los de las condiciones de presión, volumen, temperatura, energía y concentración de las corrientes involucradas en el ejemplo.

6.2.7.1 Estado de referencia del modelo de ϕ - γ por Soave con UNIFAC.

El estado de referencia para líquido saturado evaluado por Soave con UNIFAC es:

Substancia	P [bar]	T [Kelvin]	H [J/mol]	U [J/mol]	S [J/mol]	G [J/mol]	F [J/mol]
Mono metil amina	1.35141	273.15	0	-7.1155	0	0	-7.1155
Agua	0.00406	273.15	0	-0.0095	0	0	-0.0095

Tabla 80. Resultados obtenidos para el estado de referencia del líquido saturado por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.

Y el estado de referencia para vapor saturado evaluado por Soave con UNIFAC es:

Substancia	P [bar]	T [Kelvin]	H [J/mol]	U [J/mol]	S [J/mol]	G [J/mol]	F [J/mol]
Mono metil amina	1.35141	273.15	25432.9	23219.1	93.1095	0	-2213.8
Agua	0.00406	273.15	48338.1	46067.3	176.965	0	-2270.8

Tabla 81. Resultados obtenidos para el estado de referencia del vapor saturado por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.

6.2.7.2 Condiciones de las corrientes del ejemplo del modelo ϕ - γ por Soave con UNIFAC.

Las condiciones de presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Soave con UNIFAC son:

Corriente	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}
\dot{m}_1	45.31266	5.70878	100	0	0.999	0.86813
\dot{m}_2	40	5.70878	0	100	0.99999	0.999
\dot{m}_3	-0.21462	1.33758	16.1494	83.8506	1	0.99881
\dot{m}_4	10	1.33758	100	0	0.999	0.70111
\dot{m}_5	40	1.33758	0	472.367	0.97751	0.34907
\dot{m}_6	40.09959	5.70878	0	472.367	0.97751	0.34907
\dot{m}_7	77.78097	1.33758	10.5927	361.775	0.77178	0.15705
\dot{m}_8	88.20672	5.70878	0	372.367	0.60613	0.17454
\dot{m}_9	132.4615	5.70878	0	372.367	0.60613	0.17454
\dot{m}_{10}	73.20672	5.70878	0	472.367	0.97751	0.34907
\dot{m}_{10} sat.	95.73729	5.70878	0	472.367	0.92044	0.34907

Tabla 82. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.

Las condiciones de entalpía, volumen y entropía de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Soave con UNIFAC son:

Corriente	$\underline{H}_{y,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{V}_{y,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{V}_{L,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{S}_{y,i}$ [J/mol K]	$\underline{S}_{L,i}$ [J/mol K]
\dot{m}_1	27287.5	4044.26	4306.5	52.6125	87.9770652	17.7529
\dot{m}_2	26976.8	4084.12	4216.93	57.2659	86.9645159	13.9456
\dot{m}_3	25424.3	-25.954	16541.4	52.5917	93.1617043	-0.0085
\dot{m}_4	25940.4	23.5484	17204.2	43.642	95.0369068	7.16799
\dot{m}_5	27922.5	1941.23	19137.6	34.163	101.631825	14.7113
\dot{m}_6	27479.8	1956.84	4217.93	34.1592	88.6212522	14.7113
\dot{m}_7	34326.9	5146.67	21546.6	29.5855	117.59375	21.9043
\dot{m}_8	38020.3	5976.19	4997.71	30.4999	112.504832	24.5329
\dot{m}_9	42891.4	9599.33	5700.1	32.4147	122.593891	33.9852
\dot{m}_{10}	29300	4814.24	4767.36	35.6551	94.1427383	23.383
\dot{m}_{10} sat.	31787	6746.85	5129.64	36.9106	100.864089	28.789

Tabla 83. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.

Las condiciones de energía interna, energía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Soave con UNIFAC son:

Corriente	$\underline{U}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{U}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{L,i}$ [J/mol]
\dot{m}_1	24829.1	4014.22	-729.87	-1609.4	-3188.3	-1639.4
\dot{m}_2	24569.4	4051.43	-256.18	-282.96	-2663.5	-315.65
\dot{m}_3	23211.8	-32.989	-2.8143	-23.623	-2215.4	-30.658
\dot{m}_4	23639.2	17.7109	-969.32	-2006.1	-3270.5	-2011.9
\dot{m}_5	25362.7	1936.66	-3903.5	-2665.6	-6463.3	-2670.2
\dot{m}_6	25071.9	1937.34	-280.74	-2651.5	-2688.7	-2671
\dot{m}_7	31444.9	5142.71	-6940.4	-2540.2	-9822.4	-2544.2
\dot{m}_8	35167.2	5958.78	-2634.1	-2888.9	-5487.2	-2906.4
\dot{m}_9	39637.3	9580.82	-6834.1	-4185.5	-10088	-4204
\dot{m}_{10}	26578.4	4793.89	-3307	-3284.6	-6028.6	-3305
\dot{m}_{10} sat.	28858.6	6725.77	-5420.5	-3873.1	-8348.9	-3894.1

Tabla 84. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.

6.2.7.3 Condiciones de las corrientes en el rectificador del ejemplo del modelo ϕ - γ por Soave con UNIFAC.

Las condiciones de presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Soave con UNIFAC son:

Corriente	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}
R ₀	95.73729	5.70878	350	n.a.	0.92044	n.a.
R ₁	44.36407	5.70878	419.367	250	0.99921	0.88902
R ₂	39.98999	5.70878	n.a.	319.367	n.a.	0.99928

Tabla 85. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.

Las condiciones de entalpía, volumen y entropía de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Soave con UNIFAC son:

Corriente	$\underline{H}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{V}_{V,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{V}_{L,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{S}_{V,i}$ [J/mol K]	$\underline{S}_{L,i}$ [J/mol K]
R ₀	31787	n.a.	5129.64	n.a.	100.864089	n.a.

R ₁	27230.8	4040.64	4290.55	53.3361	87.7938945	17.2858
R ₂	n.a.	4084.35	n.a.	57.2762	n.a.	13.928

Tabla 86. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.

Las condiciones de energía interna, energía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Soave con UNIFAC son:

Corriente	$\underline{U}_{Y,i}$ [J/mol]	$\underline{U}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{Y,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{Y,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{L,i}$ [J/mol]
R ₀	28858.6	n.a.	-5420.5	n.a.	-8348.9	n.a.
R ₁	24781.4	4010.19	-645.02	-1447.9	-3094.4	-1478.3
R ₂	n.a.	4051.65	n.a.	-277.07	n.a.	-309.77

Tabla 87. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.

6.2.7.4 Parámetros de operación del modelo de ϕ - γ por Soave con UNIFAC.

Los términos de calor y COP del ejemplo de la Figura 92 evaluados por Soave con UNIFAC son:

Concepto	Valor
Calor del condensador, [J]:	-2320342
Calor del evaporador, [J]:	2185626
Calor del absorbedor, [J]:	-3902613
Calor del generador, [J]:	11415674
Calor del rectificador, [J]:	-7386535
Trabajo de la bomba, [J]:	7372.86
COP de calentamiento	0.54512
COP de enfriamiento	0.19146

Tabla 88. Valores de los términos de calor y COP del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.

6.2.8 Modelo de ϕ - ϕ por Peng-Robinson.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al resolver el ejemplo por ecuación de estado de Peng-Robinson empleando el modelo de ϕ - ϕ para su equilibrio físico. Primero se presentan los datos correspondientes a su estado de referencia evaluado y más adelante los de las condiciones de presión, volumen, temperatura, energía y concentración de las corrientes involucradas en el ejemplo.

6.2.8.1 Estado de referencia del modelo de ϕ - ϕ por Peng-Robinson.

El estado de referencia para líquido saturado evaluado por Peng-Robinson es:

Substancia	P [bar]	T [Kelvin]	H [J/mol]	U [J/mol]	S [J/mol]	G [J/mol]	F [J/mol]
Mono metil amina	1.36803	273.15	0	-6.376	0	0	-6.376
Agua	0.00485	273.15	0	-0.0101	0	0	-0.0101

Tabla 89. Resultados obtenidos para el estado de referencia del líquido saturado por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.

Y el estado de referencia para vapor saturado evaluado por Peng-Robinson es:

Substancia	P [bar]	T [Kelvin]	H [J/mol]	U [J/mol]	S [J/mol]	G [J/mol]	F [J/mol]
Mono metil amina	1.36803	273.15	25026.1	22815.1255	91.6203	0	-2210.9488
Agua	0.00485	273.15	46899.2	44628.4855	171.698	0	-2270.7218

Tabla 90. Resultados obtenidos para el estado de referencia del vapor saturado por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.

6.2.8.2 Condiciones de las corrientes del ejemplo del modelo ϕ - ϕ por Peng-Robinson.

Las condiciones de presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Peng-Robinson son:

Corriente	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}
\dot{m}_1	40.16421	5.670649044	100	0	0.999	0.99357
\dot{m}_2	40	5.670649044	0	100	0.99984	0.999
\dot{m}_3	9.773251	2.017806836	12.6428	87.3572	0.99887	0.99989
\dot{m}_4	10	2.017806836	100	0	0.999	0.98955
\dot{m}_5	40	2.017806836	0	90368.3	0.96717	0.00221
\dot{m}_6	40.02286	5.670649044	0	90368.3	0.96717	0.00221
\dot{m}_7	101.5994	2.017806836	28.4405	90239.9	0.48936	0.00095
\dot{m}_8	101.6307	5.670649044	0	90268.3	0.2054	0.00111
\dot{m}_9	148.2613	5.670649044	0	90268.3	0.2054	0.00111
\dot{m}_{10}	86.63075	5.670649044	0	90368.3	0.96717	0.00221
\dot{m}_{10} sat.	137.6762	5.670649044	0	90368.3	0.40697	0.00221

Tabla 91. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.

Las condiciones de entalpía, volumen y entropía de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Peng-Robinson son:

Corriente	$\underline{H}_{Y,i}$	$\underline{H}_{L,i}$	$\underline{V}_{Y,i}$	$\underline{V}_{L,i}$	$\underline{S}_{Y,i}$	$\underline{S}_{L,i}$
-----------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------

	[J/mol]	[J/mol]	[cm ³ /mol]	[cm ³ /mol]	[J/mol K]	[J/mol K]
\dot{m}_1	26602.4	4161.47	4233.4478	50.3633	85.7827	14.3173
\dot{m}_2	26575.7	4097.21	4230.6737	50.541	85.6753	13.9701
\dot{m}_3	25425.7	1010.44	11240.875	47.3938	89.9308	3.66823
\dot{m}_4	25455.9	1125.81	11250.812	47.1264	90.0547	4.25788
\dot{m}_5	27643.5	3061.09	12556.295	21.4992	97.2544	10.4705
\dot{m}_6	27266.9	3068.94	4230.494	21.4984	87.8736	10.4705
\dot{m}_7	40464.5	7672.29	22.562206	15185.1	124.472	23.8914
\dot{m}_8	45831.3	7683.24	5225.9739	22.5649	121.575	23.9026
\dot{m}_9	47743.4	11185.7	5962.9158	23.6975	126.383	32.711
\dot{m}_{10}	29839.6	6577.7	5002.3878	22.2926	95.5262	20.9152
\dot{m}_{10} sat.	49192.7	10411.3	5802.4091	23.4425	130.591	30.88

Tabla 92. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.

Las condiciones de energía interna, energía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Peng-Robinson son:

Corriente	$\underline{U}_{Y,i}$ [J/mol]	$\underline{U}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{Y,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{Y,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{L,i}$ [J/mol]
\dot{m}_1	24201.8	4132.91	-274.497	-324.352	-2675.1	-352.91
\dot{m}_2	24176.7	4068.55	-253.481	-277.526	-2652.5	-306.19
\dot{m}_3	23157.6	1000.88	-17.7578	-27.3862	-2285.9	-36.949
\dot{m}_4	23185.7	1116.3	-43.1057	-79.8083	-2313.3	-89.318
\dot{m}_5	25109.9	3056.75	-2811.75	-217.75	-5345.4	-222.09
\dot{m}_6	24868	3056.75	-252.699	-210.136	-2651.7	-222.33
\dot{m}_7	40460	4608.24	-6181.39	-1281	-6185.9	-4345
\dot{m}_8	42867.9	7670.44	267.2542	-1274.99	-2696.2	-1287.8
\dot{m}_9	44362	11172.3	-5515.75	-2599.08	-8897.1	-2612.5
\dot{m}_{10}	27003	6565.06	-4528.86	-947.195	-7365.5	-959.84
\dot{m}_{10} sat.	45902.3	10398.1	-4457.41	-2274.96	-7747.8	-2288.3

Tabla 93. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.

6.2.8.3 Condiciones de las corrientes en el rectificador del ejemplo del modelo ϕ - ϕ por Peng-Robinson.

Las condiciones de presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Peng-Robinson son:

Corriente	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}
-----------	-----------	------------	-----------------------------	-----------------------------	---------------	---------------

R ₀	137.6762	5.670649044	350	n.a.	0.40697	n.a.
R ₁	-2.30405	5.670649044	800.967	250	0.99912	0.17016
R ₂	39.99584	5.670649044	n.a.	700.967	n.a.	0.99914

Tabla 94. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.

Las condiciones de entalpía, volumen y entropía de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Peng-Robinson son:

Corriente	$\underline{H}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{V}_{V,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{V}_{L,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{S}_{V,i}$ [J/mol K]	$\underline{S}_{L,i}$ [J/mol K]
R ₀	49192.7	n.a.	5802.4091	n.a.	130.591	n.a.
R ₁	24358.5	2311.7	3486.7319	24.7812	78.0888	5.90758
R ₂	n.a.	4095.59	n.a.	50.5454	n.a.	13.9599

Tabla 95. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.

Las condiciones de energía interna, energía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Peng-Robinson son:

Corriente	$\underline{U}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{U}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{L,i}$ [J/mol]
R ₀	45902.3	n.a.	-4457.41	n.a.	-7747.8	n.a.
R ₁	22381.3	2297.64	3208.497	711.6539	1231.29	697.601
R ₂	n.a.	4066.92	n.a.	-275.898	n.a.	-304.56

Tabla 96. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.

6.2.8.4 Parámetros de operación del modelo de ϕ - ϕ por Peng-Robinson.

Los términos de calor y COP del ejemplo de la Figura 92 evaluados por Peng-Robinson:

Concepto	Valor
Calor del condensador, [J]:	-2250521
Calor del evaporador, [J]:	2135866
Calor del absorbedor, [J]:	-419417238
Calor del generador, [J]:	431939901
Calor del rectificador, [J]:	-13979261
Trabajo de la bomba, [J]:	709654
COP de calentamiento	0.976218587

COP de enfriamiento	0.004944824
---------------------	-------------

Tabla 97. Valores de los términos de calor y COP del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.

6.2.9 Modelo de ϕ - γ por Peng-Robinson con UNIFAC.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al resolver el ejemplo por ecuación de estado de Peng-Robinson empleando el modelo de ϕ - γ con UNIFAC para su equilibrio físico. Primero se presentan los datos correspondientes a su estado de referencia evaluado y más adelante los de las condiciones de presión, volumen, temperatura, energía y concentración de las corrientes involucradas en el ejemplo.

6.2.9.1 Estado de referencia del modelo de ϕ - γ por Peng-Robinson con UNIFAC.

El estado de referencia para líquido saturado evaluado por Peng-Robinson con UNIFAC es:

Substancia	P [bar]	T [Kelvin]	H [J/mol]	U [J/mol]	S [J/mol]	G [J/mol]	F [J/mol]
Mono metil amina	1.36803	273.15	0	-6.376	0	0	-6.376
Agua	0.00485	273.15	0	-0.0101	0	0	-0.0101

Tabla 98. Resultados obtenidos para el estado de referencia del líquido saturado por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.

Y el estado de referencia para vapor saturado evaluado por Peng-Robinson con UNIFAC es:

Substancia	P [bar]	T [Kelvin]	H [J/mol]	U [J/mol]	S [J/mol]	G [J/mol]	F [J/mol]
Mono metil amina	1.36803	273.15	25026.1	22815.1255	91.6203	0	-2210.9488
Agua	0.00485	273.15	46899.2	44628.4855	171.698	0	-2270.7218

Tabla 99. Resultados obtenidos para el estado de referencia del vapor saturado por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.

6.2.9.2 Condiciones de las corrientes del ejemplo del modelo ϕ - γ por Peng-Robinson con UNIFAC.

Las condiciones de presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Peng-Robinson con UNIFAC son:

Corriente	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}
\dot{m}_1	44.93199	5.669700185	100	0	0.999	0.87753
\dot{m}_2	40	5.669700185	0	100	0.99999	0.999
\dot{m}_3	0.689686	1.405911469	16.0777	83.9223	1	0.99881
\dot{m}_4	10	1.405911469	100	0	0.999	0.72551

\dot{m}_5	40	1.405911469	0	452.735	0.97699	0.36148
\dot{m}_6	40.08463	5.669700185	0	452.735	0.97699	0.36148
\dot{m}_7	77.71128	1.405911469	9.47686	343.258	0.77366	0.16437
\dot{m}_8	87.28306	5.669700185	0	352.735	0.61929	0.18074
\dot{m}_9	130.8783	5.669700185	0	352.735	0.61929	0.18074
\dot{m}_{10}	72.28306	5.669700185	0	452.735	0.97699	0.36148
\dot{m}_{10} sat.	93.72986	5.669700185	0	452.735	0.92485	0.36148

Tabla 100. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.

Las condiciones de entalpía, volumen y entropía de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Peng-Robinson con UNIFAC son:

Corriente	$\frac{H_{Y,i}}{[J/mol]}$	$\frac{H_{L,i}}{[J/mol]}$	$\frac{V_{Y,i}}{[cm^3/mol]}$	$\frac{V_{L,i}}{[cm^3/mol]}$	$\frac{S_{Y,i}}{[J/mol K]}$	$\frac{S_{L,i}}{[J/mol K]}$
\dot{m}_1	26861.1	4047.13	4314.9502	46.7578	86.6033	17.57105
\dot{m}_2	26575.3	4084	4231.4489	50.541	85.6688	13.95553
\dot{m}_3	25054.6	66.4703	15756.711	46.6271	91.5037	0.328551
\dot{m}_4	25526.3	96.3007	16332.24	39.3713	93.2181	7.109651
\dot{m}_5	27499.4	1955.29	18174.287	30.6473	99.8005	14.83021
\dot{m}_6	27063	1968.93	4232.4863	30.6445	87.2933	14.83021
\dot{m}_7	33659.1	5128.91	20466.625	26.4387	115.212	21.99981
\dot{m}_8	36897.6	5894.8	5005.8666	27.1789	109.702	24.42637
\dot{m}_9	41440	9470.69	5701.9691	28.7935	118.859	33.78607
\dot{m}_{10}	28828.7	4757.56	4769.4173	31.9055	92.657	23.30478
\dot{m}_{10} sat.	31094.6	6605.32	5117.1531	32.9417	98.8336	28.49456

Tabla 101. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.

Las condiciones de energía interna, energía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz de las corrientes involucradas en el ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Peng-Robinson con UNIFAC son:

Corriente	$\frac{U_{Y,i}}{[J/mol]}$	$\frac{U_{L,i}}{[J/mol]}$	$\frac{G_{Y,i}}{[J/mol]}$	$\frac{G_{L,i}}{[J/mol]}$	$\frac{F_{Y,i}}{[J/mol]}$	$\frac{F_{L,i}}{[J/mol]}$
\dot{m}_1	24414.7	4020.62	-685.854	-1541.903	-3132.3	-1568.4
\dot{m}_2	24176.2	4055.34	-251.829	-286.1748	-2650.9	-314.83
\dot{m}_3	22839.4	59.915	-2.728515	-23.50009	-2218	-30.055
\dot{m}_4	23230.2	90.7654	-868.378	-1916.797	-3164.5	-1922.3
\dot{m}_5	24944.2	1950.98	-3753.165	-2688.787	-6308.3	-2693.1
\dot{m}_6	24663.4	1951.56	-280.2475	-2676.404	-2679.9	-2693.8
\dot{m}_7	30781.7	5125.2	-6764.412	-2589.967	-9641.8	-2593.7

\dot{m}_8	34059.5	5879.4	-2642.418	-2909.268	-5480.6	-2924.7
\dot{m}_9	38207.1	9454.36	-6582.635	-4179.842	-9815.5	-4196.2
\dot{m}_{10}	26124.6	4739.47	-3178.084	-3292.685	-5882.2	-3310.8
\dot{m}_{10} sat.	28193.3	6586.64	-5165.48	-3848.764	-8066.8	-3867.4

Tabla 102. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.

6.2.9.3 Condiciones de las corrientes en el rectificador del ejemplo del modelo ϕ - γ por Peng-Robinson con UNIFAC.

Las condiciones de presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Peng-Robinson con UNIFAC son:

Corriente	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}
R ₀	93.72986	5.669700185	350	n.a.	0.92485	n.a.
R ₁	44.1353	5.669700185	416.36	250	0.99919	0.8952
R ₂	39.99093	5.669700185	n.a.	316.36	n.a.	0.99925

Tabla 103. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.

Las condiciones de entalpía, volumen y entropía de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Peng-Robinson con UNIFAC son:

Corriente	$\underline{H}_{y,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{V}_{y,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{V}_{L,i}$ [cm ³ /mol]	$\underline{S}_{y,i}$ [J/mol K]	$\underline{S}_{L,i}$ [J/mol K]
R ₀	31094.6	n.a.	5117.1531	n.a.	98.8336	n.a.
R ₁	26813.4	4044.62	4301.4971	47.295	86.449	17.16583
R ₂	n.a.	4084.19	n.a.	50.5491	n.a.	13.93975

Tabla 104. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.

Las condiciones de energía interna, energía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz de las corrientes internas del rectificador del ejemplo de la Figura 92 evaluadas por Peng-Robinson con UNIFAC son:

Corriente	$\underline{U}_{y,i}$ [J/mol]	$\underline{U}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{y,i}$ [J/mol]	$\underline{G}_{L,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{y,i}$ [J/mol]	$\underline{F}_{L,i}$ [J/mol]
R ₀	28193.3	n.a.	-5165.48	n.a.	-8066.8	n.a.
R ₁	24374.6	4017.8	-615.5647	-1401.849	-3054.4	-1428.7

R ₂	n.a.	4055.53	n.a.	-280.9119	n.a.	-309.57
----------------	------	---------	------	-----------	------	---------

Tabla 105. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.

6.2.9.4 Parámetros de operación del modelo de ϕ - γ por Peng-Robinson con UNIFAC.

Los términos de calor y COP del ejemplo de la Figura 92 evaluados por Peng-Robinson con UNIFAC son:

Concepto	Valor
Calor del condensador, [J]:	-2277710
Calor del evaporador, [J]:	2144233
Calor del absorbedor, [J]:	-3746928
Calor del generador, [J]:	11058677
Calor del rectificador, [J]:	-7185838
Trabajo de la bomba, [J]:	6175.9
COP de calentamiento	0.544788289
COP de enfriamiento	0.19389601

Tabla 106. Valores de los términos de calor y COP del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.

6.3 Comentarios acerca de los resultados del ejemplo.

Al analizar los datos de la modelación del ejemplo propuesto podemos percatarnos de lo siguiente:

En general, de los cuatro modelos de estado empleados, Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave y Peng-Robinson, tanto Soave como Peng-Robinson reportan los valores más semejantes entre si como ecuaciones de estado. Además, si se comparan con datos de presión de vapor evaluados por ecuaciones de tipo Antoine (ecuaciones 155 y 158), presentan mínimas desviaciones del valor real de su presión de vapor como componentes puros. En oposición los modelos de Redlich-Kwong y Van der Waals presentan fuertes desviaciones en su predicción de presiones de vapor, siendo la peor predicción el modelo de Van der Waals.

Por ejemplo, para la condición a la salida del rectificador, los diferentes modelos de estado presentan las siguientes desviaciones en su predicción de la presión de vapor de componente puro:

Modelo	Presión de vapor MMA [bar] Ec. Antoine / Ecuación de estado	Presión de vapor Agua [bar] Ec. Antoine / Ecuación de estado	% de desviación para la mono metil amina	% de desviación para el agua

Van der Waals	5.72583	0.07402	216.9005	6513.698
	18.1452	4.89538		
Van der Waals con UNIFAC	5.71533	0.07379	217.1853	6525.849
	18.1282	4.88891		
Redlich-Kwong	5.72346	0.07397	56.8659	322.523
	8.97815	0.31252		
Redlich-Kwong con UNIFAC	5.71872	0.07386	56.8885	322.5981
	8.97201	00.31213		
Soave	5.72129	0.07392	-0.20106	-21.3649
	5.70978	0.05813		
Soave con UNIFAC	5.72477	0.074	-0.20132	-21.3595
	5.71325	0.05819		
Peng-Robinson	5.72581	0.07402	-0.88425	-12.8234
	5.67518	0.064453		
Peng-Robinson con UNIFAC	5.72494	0.074	-0.88404	-12.8242
	5.67433	0.06451		

Tabla 107. Tabla de desviaciones por centuales de los valores de presión de vapor estimados por los modelos de estado con respecto a los evaluados por una ecuación de tipo Antoine.

Es de notar que en los datos de la Tabla 107, la desviación de los valores del agua aparenta ser muy grande, pero para los modelos de Soave y Peng-Robinson dicha desviación corresponde a 0.016 y 0.01 bar respectivamente. Esto es, el valor de la presión de vapor del agua es tan pequeño que una mínima variación en su predicción acarrea grandes desviaciones porcentuales de diferencia. Por otra parte las predicciones de Redlich-Kwong y Van der Waals son muy inexactas. Lo anterior se atribuye a que la naturaleza particular del agua es muy difícil de predecir a partir de los modelos de estado propuestos, los cuales son mejores en la modelación de compuestos orgánicos e hidrocarburos que de moléculas fuertemente polares como el agua.

Es posible también comparar los valores de entalpía de vaporización de las sustancias puras pronosticados de acuerdo a cada ecuación cúbica de estado y los valores reportados bibliográficamente. Para comparación se presenta el estado de referencia, que es a 0°C.

Modelo	Presión de vapor MMA [bar]	Presión de vapor Agua [bar]	Entalpía de vaporización MMA [J/mol]	Entalpía de vaporización Agua [J/mol]	% de desviación para la MMA	% de desviación para el Agua
Van der Waals	8.892	1.7696	10683.8	17681.4	-58.2666	-60.76108
Redlich-Kwong	2.700	0.0339	20810.7	41003.3	-18.70802	-9.00482

Soave	1.351	0.0041	25432.9	48338.1	-0.65288	7.27276
Peng-Robinson	1.368	0.0049	25026.1	46899.2	-2.241900	4.079561
Bibliográfico ²¹	1	0.0061	25600	45060.9	n.a.	n.a.

Tabla 108. Tabla de desviaciones por centuales de los valores de entalpía de vaporización estimados por los modelos de estado con respecto a los reportados bibliográficamente.

De nuevo es de notar que los valores pronosticados por los modelos de Soave y Peng-Robinson son mucho más cercanos a los valores bibliográficos que los de los modelos de Van der Waals y Redlich-Kwong, confirmando una vez más lo inadecuado de estos modelos para predecir el comportamiento real de ambas sustancias. Además es importante considerar que el valor de la entalpía de vaporización de la monometil amina es prácticamente la mitad que el del agua. Esto tiene como desafortunada consecuencia que el coeficiente de operación de la bomba de calor (COP) se va a ver impactado de forma negativa.

Lo anterior se debe a que, por cada mol de monometil amina en circulación en la bomba se tiene un calor asociado de cambio de fase en el evaporador y condensador; aún cuando dicha corriente es una mezcla, tiene una pureza mayor a 0.999 en fracción mol y se puede considerar una sustancia pura. Por desgracia, en el evaporador dicha mezcla se va a diluir considerablemente en agua, al menos alrededor de 0.35 en fracción mol (para los modelos de Soave y Peng-Robinson con UNIFAC). Esto quiere decir que en el generador se va a tener un mayor requerimiento térmico por el simple efecto de todas esas moles adicionales de agua que deben de vaporizarse pero que no contribuyen al calor asociado a los proceso de enfriamiento y calefacción de la bomba (Q_{EV} y Q_{CO}). El calor en exceso que se requiere para evaporar el agua se disipa en el rectificador (Q_{RE}). El hecho de que, además, el agua requiera el doble de energía térmica por cada mol presente que la monometilamina para vaporizarse, solo agreva más el problema e incrementa el consumo energético del generador, disminuyendo a su vez el valor del COP.

Una vez que se han mostrado las desviaciones del modelo para predecir las variables más importantes como sustancias puras con respecto a la operación de una bomba de calor por absorción es importante considerar su comportamiento como mezcla y la predicción de sus condiciones de equilibrio. Dada la escasa información con respecto al comportamiento de la mezcla monometil amina-agua se emplea un programa de simulación (HYSYS²² de AspenTech, 2006) para la predicción de dichas propiedades. Además, para ejemplificar mejor dicho comportamiento se eligen los equipos de

²¹ Los datos bibliográficos del agua se tomaron de la tabla de vapor saturado del Sandler, [7] y los de la metil amina son a condiciones normales de ebullición, del Prausnitz, [19]. La tabla no presenta datos de los modelos con UNIFAC porque el modelo solo predice comportamientos de mezclas y en la presente tabla se analizan como sustancias puras..

²² Además, para el empleo del simulador, se elige NRTL (Non Random Two Liquids) como paquete termodinámico. Lo anterior debido a la alta convergencia del método y que es uno de los más empleados en la simulación de mezclas en equilibrio y su subsiguiente separación en torres de desitilación o separadores tipo flash.

absorción y generación (incluyendo como un todo el equipo de rectificación). Así, para estudiar al generador se analizan las corrientes \dot{m}_1 , \dot{m}_9 y \dot{m}_{10} y para el absorbedor las corrientes \dot{m}_4 , \dot{m}_5 y \dot{m}_7 (Figura 92).

	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}	$\underline{H}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	Estado
\dot{m}_1	85.13	18.14	100	0	0.999	0.9742	-21590	-45710	Vapor saturado
\dot{m}_9	197.6	18.14	0	6614.57	0.2213	0.0614	- 187500	-256600	Líquido saturado
\dot{m}_{10}	55.95	18.14	n.a.	6714.57	n.a.	0.1229	n.a.	-253100	Líquido sub-enfriado
\dot{m}_4	64.36	10.8	100	0	0.999	0.9610	-22160	-51400	Vapor saturado
\dot{m}_5	157.7	10.8	0	1467.05	0.5113	0.1229	- 124500	-244800	Líquido saturado
\dot{m}_7	177.3	10.8	109.23	1257.82	0.1472	0.0392	- 204500	-266000	Mezcla L-V

Tabla 109. Resultados obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.

	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}	$\underline{H}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	Estado
\dot{m}_1	85.11	18.13	100	0	0.999	0.9742	-21590	-45720	Vapor saturado
\dot{m}_9	153.5	18.13	0	169.77	0.7838	0.3114	-64770	-199100	Líquido saturado
\dot{m}_{10}	57.82	18.13	n.a.	269.77	n.a.	0.6223	n.a.	-133300	Líquido sub-enfriado
\dot{m}_4	63.98	10.69	100	0	0.999	0.9606	-22170	-51520	Vapor saturado
\dot{m}_5	83.88	10.69	0	251.72	0.9783	0.6223	-25540	-130600	Líquido saturado
\dot{m}_7	118.8	10.69	0.2276	151.49	0.8678	0.3112	-47790	-202300	Mezcla L-V

Tabla 110. Resultados obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals.

	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}	$\underline{H}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	Estado
\dot{m}_1	57.59	8.97	100	0	0.999	0.95500	-22380	-53600	Vapor saturado
\dot{m}_9	174.3	8.97	0	-4068.57	0.0258	0.0045	- 231500	-272400	Líquido saturado
\dot{m}_{10}	78.41	8.97	n.a.	-3968.57	n.a.	0.0089	n.a.	-278700	Líquido sub-enfriado

\dot{m}_4	30.05	3.77	100	0	0.999	0.9164	-23360	-65800	Vapor saturado
\dot{m}_5	138.6	3.77	0	21812.87	0.0859	0.0089	-	219200	Líquido saturado
\dot{m}_7	140.5	3.77	71.65	21641.22	0.0306	0.0032	-	231400	Mezcla L-V

Tabla 111. Resultados obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}	$\underline{H}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	Estado
\dot{m}_1	57.59	8.97	100	0	0.999	0.955	-22380	-53600	Vapor saturado
\dot{m}_9	122.3	8.97	0	287.91	0.8074	0.2338	-60800	-220600	Líquido saturado
\dot{m}_{10}	66.71	8.97	n.a.	387.91	n.a.	0.4675	n.a.	-169500	Líquido sub-enfriado
\dot{m}_4	26.42	3.31	100	0	0.999	0.9089	-23500	-67980	Vapor saturado
\dot{m}_5	48.52	3.31	0	370.09	0.9807	0.4675	-26350	-171300	Líquido saturado
\dot{m}_7	77.2	3.31	3.75	266.33	0.8970	0.2272	-43180	-228600	Mezcla L-V

Tabla 112. Resultados obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}	$\underline{H}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	Estado
\dot{m}_1	42.46	5.71	100	0	0.999	0.9373	-22910	-59610	Vapor saturado
\dot{m}_9	156.7	5.71	0	-5035.1	0.0075	0.001	-	236000	Líquido saturado
\dot{m}_{10}	87.31	5.71	n.a.	-4935.1	n.a.	0.0019	n.a.	-279700	Líquido sub-enfriado
\dot{m}_4	13.46	2	100	0	0.999	0.8748	-24020	-77410	Vapor saturado
\dot{m}_5	119.4	2	0	132208	0.0268	0.0019	-	232800	Líquido saturado
\dot{m}_7	119.9	2	26.29	132082	0.0127	0.0009	-	235900	Mezcla L-V

Tabla 113. Resultados obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.

	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}	$\underline{H}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	Estado
--	--------	---------	--------------------------	--------------------------	---------------	---------------	-------------------------------	-------------------------------	--------

\dot{m}_1	42.46	5.71	100	0	0.999	0.9373	-22900	-59510	Vapor saturado
\dot{m}_9	110.8	5.71	0	450.9	0.7797	0.1745	-67350	-236100	Líquido saturado
\dot{m}_{10}	73.21	5.71	n.a.	550.9	n.a.	0.3491	n.a.	-197400	Líquido sub-enfriado
\dot{m}_4	4.254	1.34	100	0	0.999	0.8421	-24390	-86110	Vapor saturado
\dot{m}_5	28.43	1.34	0	513.72	0.9808	0.3491	-27190	-201300	Líquido saturado
\dot{m}_7	58.18	1.34	11.75	401.97	0.8802	0.1571	-47710	-249800	Mezcla L-V

Tabla 114. Resultados obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave.

	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}	$\underline{H}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	Estado
\dot{m}_1	42.24	5.67	100	0	0.999	0.937	-22910	-59610	Vapor saturado
\dot{m}_9	156.4	5.67	0	-5035.1	0.0083	0.0011	- 235800	-274600	Líquido saturado
\dot{m}_{10}	86.63	5.67	n.a.	-4935.1	n.a.	0.0022	n.a.	-279700	Líquido sub-enfriado
\dot{m}_4	13.7	2.02	100	0	0.999	0.8756	-24010	-77200	Vapor saturado
\dot{m}_5	119.6	2.02	0	88172	0.0308	0.0022	- 232000	-277200	Líquido saturado
\dot{m}_7	120.2	2.02	26.44	88046	0.0133	0.0009	- 235800	-277500	Mezcla L-V

Tabla 115. Resultados obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.

	T [°C]	P [bar]	$\dot{m}_{V,i}$ [mol/hr]	$\dot{m}_{L,i}$ [mol/hr]	y_{MMA,V_i}	x_{MMA,L_i}	$\underline{H}_{V,i}$ [J/mol]	$\underline{H}_{L,i}$ [J/mol]	Estado
\dot{m}_1	42.24	5.67	100	0	0.999	0.937	-22910	-59610	Vapor saturado
\dot{m}_9	109.1	5.67	0	426.84	0.7912	0.1807	-64780	-234700	Líquido saturado
\dot{m}_{10}	72.28	5.67	n.a.	526.84	n.a.	0.3615	n.a.	-194500	Líquido sub-enfriado
\dot{m}_4	5.375	1.41	100	0	0.999	0.8465	-24350	-84940	Vapor saturado
\dot{m}_5	28.93	1.41	0	494.67	0.9815	0.3615	-27010	-198300	Líquido saturado
\dot{m}_7	58.1	1.41	10.62	384.06	0.8876	0.1644	-46110	-247800	Mezcla L-V

Tabla 116. Resultados obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.

	% de desviación T	% de desviación $\dot{m}_{V,i}$	% de desviación $\dot{m}_{L,i}$	% de desviación y_{MMA,V_i}	% de desviación x_{MMA,L_i}
\dot{m}_1	14.41	0	0	0	-2.45
\dot{m}_9	30.31	0	363.95	-31.27	0
\dot{m}_{10}	0	0	340.09	n.a.	0
\dot{m}_4	19.2	0	0	0	-3.75
\dot{m}_5	37.59	0	-3.84	-9.02	0
\dot{m}_7	35.27	-4.07	-4.12	-53.7	0

Tabla 117. Tabla de desviaciones por centuales de los valores obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.

	% de desviación T	% de desviación $\dot{m}_{V,i}$	% de desviación $\dot{m}_{L,i}$	% de desviación y_{MMA,V_i}	% de desviación x_{MMA,L_i}
\dot{m}_1	14.24	0	0	0	-1.89
\dot{m}_9	12.02	0	42.09	83.3	0
\dot{m}_{10}	0	0	22.91	n.a.	0
\dot{m}_4	19.06	0	0	0	3.17
\dot{m}_5	14.01	0	14.69	9.95	0
\dot{m}_7	13.35	23.25	26.99	80.98	0

Tabla 118. Tabla de desviaciones por centuales de los valores obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals.

	% de desviación T	% de desviación $\dot{m}_{V,i}$	% de desviación $\dot{m}_{L,i}$	% de desviación y_{MMA,V_i}	% de desviación x_{MMA,L_i}
\dot{m}_1	5.59	0	0	0	-4.14
\dot{m}_9	10.47	0	-118.33	-88.2	0
\dot{m}_{10}	0	0	-117.8	n.a.	0
\dot{m}_4	7.08	0	0	0	-7.84
\dot{m}_5	31.49	0	-2.16	-90.6	0
\dot{m}_7	13.13	-2.42	-2.17	-91.85	0

Tabla 119. Tabla de desviaciones por centuales de los valores obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

	% de				
--	------	------	------	------	------

	desviación T	desviación $\dot{m}_{V,i}$	desviación $\dot{m}_{L,i}$	desviación y_{MMA,V_i}	desviación x_{MMA,L_i}
\dot{m}_1	4.87	0	0	0	0.4
\dot{m}_9	-0.09	0	26.62	45.77	0
\dot{m}_{10}	0	0	18.49	n.a.	0
\dot{m}_4	5.8	0	0	0	2.55
\dot{m}_5	2.72	0	13.05	1.77	0
\dot{m}_7	-0.08	18.98	18.78	28.89	0

Tabla 120. Tabla de desviaciones por centuales de los valores obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.

	% de desviación T	% de desviación $\dot{m}_{V,i}$	% de desviación $\dot{m}_{L,i}$	% de desviación y_{MMA,V_i}	% de desviación x_{MMA,L_i}
\dot{m}_1	0.73	0	0	0	-5.63
\dot{m}_9	1.67	0	-104.87	-96.01	0
\dot{m}_{10}	0	0	-104.77	n.a.	0
\dot{m}_4	1.22	0	0	0	-11.52
\dot{m}_5	25.36	0	27.69	-97.24	0
\dot{m}_7	4.68	33.37	27.71	-97.41	0

Tabla 121. Tabla de desviaciones por centuales de los valores obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.

	% de desviación T	% de desviación $\dot{m}_{V,i}$	% de desviación $\dot{m}_{L,i}$	% de desviación y_{MMA,V_i}	% de desviación x_{MMA,L_i}
\dot{m}_1	-0.9	0	0	0	7.97
\dot{m}_9	-5.34	0	21.09	28.63	0
\dot{m}_{10}	0	0	16.63	n.a.	0
\dot{m}_4	-2.03	0	0	0	20.1
\dot{m}_5	-3.69	0	8.75	0.33	0
\dot{m}_7	-5.59	10.92	11.11	14.05	0

Tabla 122. Tabla de desviaciones por centuales de los valores obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave.

	% de desviación T	% de desviación $\dot{m}_{V,i}$	% de desviación $\dot{m}_{L,i}$	% de desviación y_{MMA,V_i}	% de desviación x_{MMA,L_i}
\dot{m}_1	0.66	0	0	0	-5.69
\dot{m}_9	1.93	0	-105.58	-95.97	0

\dot{m}_{10}	0	0	-105.46	n.a.	0
\dot{m}_4	1.31	0	0	0	-11.52
\dot{m}_5	25.42	0	-2.43	-96.82	0
\dot{m}_7	4.96	-7.02	-2.43	-97.28	0

Tabla 123. Tabla de desviaciones por centuales de los valores obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.

	% de desviación T	% de desviación $\dot{m}_{V,i}$	% de desviación $\dot{m}_{L,i}$	% de desviación y_{MMA,V_i}	% de desviación x_{MMA,L_i}
\dot{m}_1	-0.85	0	0	0	6.77
\dot{m}_9	-5.39	0	21	27.78	0
\dot{m}_{10}	0	0	16.37	n.a.	0
\dot{m}_4	-1.63	0	0	0	16.68
\dot{m}_5	-3.54	0	9.26	0.47	0
\dot{m}_7	-5.59	12.03	11.89	14.72	0

Tabla 124. Tabla de desviaciones por centuales de los valores obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.

Es de notar que para efectos de las comparaciones anteriores, en el simulador se buscó que las corrientes tuvieran las mismas presiones que su correspondiente valor de los modelos cúbicos de estado así como el mismo estado (líquido saturado, vapor saturado, líquido subenfriado o mezcla L-V). Además las mezclas debían tener la misma fracción mol en la fase relevante (y_{MMA} para el vapor saturado, x_{MMA} para el líquido saturado o subenfriado). Para el caso del líquido subenfriado también debía de tener el mismo valor de temperatura y para la mezcla líquido-vapor la misma fracción vaporizada.

Cabe recalcar que no se muestran valores porcentuales de desviación de la entalpía porque el simulador emplea otro estado de referencia y por tanto los valores no corresponden de forma numérica; pero los datos de entalpía molar (H) de la simulación se emplearon para calcular los flujos molares de las corrientes involucradas. Además se comprobó que todos los balances de materia y energía de las corrientes fueran correctos.

Es importante notar que de acuerdo a nuestras tablas de desviaciones porcentuales con respecto a los datos de simulación (Tabla 117 a la Tabla 124) los modelos de Van der Waals y Redlich-Kwong presentan grandes desviaciones para predecir el comportamiento de la temperatura de saturación de la mezcla. Además, todos los modelos mejoran su predicción de la temperatura de saturación al incorporar el modelo UNIFAC. Por otro lado, la mayor desviación del comportamiento modelado con el pronosticado es en las concentraciones de equilibrio. De acuerdo a lo visto a lo largo de todo el desarrollo del ejemplo de aplicación, los modelos que no incorporan UNIFAC tienen grandes desviaciones del comportamiento de sus concentraciones en equilibrio de los datos modelados por el simulador.

Lo anterior impacta profundamente el pronóstico de datos ya que, al ser los datos de concentración valores tan pequeños (las fracciones mol tienen valores entre cero y uno únicamente) y al impactar dichas concentraciones tan fuertemente en la predicción de la relación de flujos dentro de los equipos de sorción y rectificación, muy pequeñas variaciones en el valor de las fracciones acarrear enormes errores en el valor de los flujos másicos de las corrientes en los equipos de sorción y rectificación. Al tratar de comparar los valores de los modelos cúbicos de estado con los del simulador, esto se evidencia en los valores de flujos negativos. Esto nos indica claramente que es tan alejado el valor de concentración del modelo cúbico de estado del simulado que al realizar el balance de energía, nos entrega un valor que no tiene sentido.

Por otra parte, los modelos que incorporan UNIFAC predicen de forma mucho más acertada las condiciones de equilibrio. Es cierto que Peng-Robinson y Soave llegan a tener errores de hasta 20% en la predicción de algunas de las concentraciones de equilibrio, pero estamos hablando de una diferencia entre 0.73 y 0.85 en fracción mol de monometil amina lo cual, aún cuando considerable, no es una desviación tan grande.

Con respecto a su predicción como mezcla, aunado a las limitaciones presentes en los modelos para predecir el comportamiento de moléculas como el agua, se introduce una desviación adicional en forma de las reglas de mezclado. Las reglas de mezclado empleadas en el presente trabajo se caracterizan por ser las reglas originalmente propuestas por los autores de cada modelo de estado y por tanto son las más simples y menos sofisticadas que existen. En la actualidad hay una gran variedad de estudios sobre modificaciones y ajustes a las reglas de mezclado para permitirles modelar de forma más adecuada el comportamiento de diversas soluciones; siendo algunas de las más avanzadas las que incorporan términos propios del coeficiente de actividad (γ) o la \overline{G}_i^{ex} de la mezcla y por ende se caracterizan ser mucho más exactas en la predicción de las propiedades de una mezcla dada.

Lo anterior no podría ser más evidente que al constatar el comportamiento de los modelos cuando emplean como criterio de equilibrio el de ϕ - ϕ con la ecuación 142 para el modelado del comportamiento de la solución líquida con respecto a los que emplean el criterio de ϕ - γ con UNIFAC (ecuaciones 143 a 154). Las investigaciones recientes en el método UNIFAC han sido desarrolladas por el consorcio UNIFAC en la universidad de Oldenburg y se caracterizan por emplear datos experimentales en la estimación de los parámetros UNIFAC. Así, el modelo de predicción de coeficientes de actividad (γ) por UNIFAC incorpora datos experimentales del comportamiento real de las sustancias en solución y por ende resulta una mejor aproximación al comportamiento termodinámico en el equilibrio del sistema estudiado. Para ver mejor las diferencias, falta únicamente revisar tanto para cada modelo como para su correspondiente modelo con UNIFAC, las concentraciones de mono metil amina en el absorbedor, tanto en la solución diluida y la concentrada así como los flujos requeridos en el rectificador. Es de notar la uniformidad de los datos que emplean UNIFAC, independientemente del modelo empleado, con respecto a los que son únicamente pronosticados por las reglas de mezclado.

Sería un trabajo muy interesante a futuro el poder estudiar el efecto de incorporar modelos de reglas de mezclado más sofisticadas a la predicción y modelación de los sistemas de bombas de calor y transformadores térmicos por absorción, en especial para aquellos sistemas que cuentan con agua como solvente.

Conclusiones

A partir del trabajo realizado en la presente tesis, se llegaron a las siguientes conclusiones:

- La problemática energética y ambiental actual nos impone la acuciante necesidad de optimizar al máximo los recursos energéticos disponibles a la vez que buscamos los medios que nos permitan desarrollarnos de forma sostenible. Lo anterior involucra una no dependencia de las fuentes energéticas finitas e irremplazables, como los combustibles fósiles, a partir de su substitución por recursos alternos y renovables de energía o en su defecto calor de desecho. Esto involucraría no solo una disminución en los costos de operación de los procesos y equipos, sino además contaría con múltiples beneficios ambientales debidos a la disminución de los impactos que el uso indiscriminado de dichos combustibles fósiles acarrea sobre nuestro ambiente y el planeta en general.
- Las bombas de calor, en especial los sistemas por absorción, los cuales incluyen a los transformadores térmicos, son arreglos viables y eficientes que permiten recuperar tanto calor de desecho como de fuentes renovables o alternas de energía, y cuya aplicación tiene beneficios reales que incluyen la disminución de costos, consumos e impactos de los combustibles fósiles en sectores que van desde el industrial de proceso y manufactura hasta el domestico y de servicios municipales.
- Las bombas de calor y los transformadores térmicos por absorción, tanto a nivel industrial como doméstico, son tecnologías que cuentan con poca difusión y aplicación como herramientas útiles en la recuperación y aprovechamiento energético; lo anterior debido al desconocimiento que se tiene de ellos y a la falta de información más precisa sobre el comportamiento termodinámico de las mezclas de fluido de trabajo y absorbente a partir de las cuales operan. Así, un modelo predictivo que pueda estimar el valor de sus propiedades y equilibrio de fases, sin depender de información experimental previa alguna, sería una herramienta invaluable en el estudio de nuevas mezclas de trabajo y su subsecuente aplicación a sistemas reales.
- Las bombas de calor son máquinas térmicas que se caracterizan por transformar el trabajo en calor y se encuentran formadas por ciclos termodinámicos para garantizar su caracter continuo de operación. Esto es, son capaces de ir en contra de la tendencia natural y espontánea de las transferencias de calor al recibir calor a baja temperatura de una reserva fría y entregarlo a un sumidero de calor a una temperatura mayor, consumiendo trabajo para lograr dicho efecto.
- Las bombas de calor, de acuerdo a las limitaciones impuestas por la primera y segunda ley de la termodinámica, requieren consumir trabajo en su operación. Dado que operan de forma cíclica, dicho trabajo consumido lo descargan, junto

con el calor absorbido de la reserva a baja temperatura, al sumidero de calor a alta temperatura.

- A la medida de eficiencia de operación de una bomba de calor se le conoce como COP o coeficiente de operación y se calcula a partir del efecto energético que la bomba de calor produce entre el trabajo que consume. Dado que una bomba de calor produce tanto un efecto de absorción de calor a baja temperatura como uno de disipación de calor a alta temperatura, de acuerdo a cual de estos efectos sea más relevante es como se le nombra a la bomba. Así, una bomba de calor será en específico el sistema en el cual es más relevante el efecto de liberación de calor a alta temperatura hacia el sumidero de calor y un refrigerador será el nombre del arreglo en el cual es más relevante el efecto de absorción de calor a baja temperatura en la reserva de calor. Los términos de COP también se distinguen para una bomba de calor que funciona para calentamiento como una que funciona como refrigerador.
- La aplicación más común de las bombas de calor es a partir de los ciclos de compresión mecánica de vapor, pero como su nombre lo indica, tienen la desventaja de operar a partir de compresores los cuales consumen grandes cantidades de energía eléctrica o trabajo mecánico para producir la compresión del fluido de trabajo entre los dos niveles de operación de la bomba de calor. Una alternativa a este consumo es el empleo de sistemas de sorción que permiten reemplazar el compresor y su requerimiento de energía mecánica o eléctrica por energía térmica a partir de la aplicación de diversos fenómenos fisicoquímicos de equilibrio y difusión entre fases propios de mezclas de un fluido de trabajo y un sorbente.
- Las bombas de calor por absorción son sistemas de bombas de calor por sorción donde el sorbente es un líquido llamado absorbente. Los sistemas por absorción tienen en común con los sistemas mecánicos la operación del condensador, evaporador y válvula de expansión, por otro lado, substituyen al compresor por un circuito secundario de solución entre un absorbedor y un generador. En el circuito secundario de solución se adicionan además un intercambiador de solución, una bomba hidráulica y otra válvula.
- Las bombas de calor por absorción operan a dos niveles de presión y tres de temperatura y los fenómenos de absorción entre el fluido de trabajo y el fluido absorbente que componen la mezcla de trabajo se encuentran regidos por los fenómenos de transferencia de materia y energía entre las fases en equilibrio físico. Para modelar de forma adecuada el comportamiento de dichos sistemas es indispensable modelar satisfactoriamente dichos procesos de equilibrio.
- Los transformadores térmicos por absorción son sistemas que se encuentran formados por los mismos equipos y procesos básicos que las bombas de calor pero que, al igual que los ciclos de Carnot y Carnot inverso así como Rankine y Rankine

inverso, por efecto de una hábil modificación en la secuencia en que se llevan a cabo dichos procesos, pueden operar como un 'generador de potencia' por absorción. Esto es, al igual que las bombas de calor por absorción, operan a dos niveles de presión y tres de temperatura, pero a diferencia de las anteriores, pueden incrementar el potencial térmico del calor que reciben a una temperatura media para entregarlo a un nivel de temperatura mayor consumiendo únicamente una fracción del calor suministrado. Esto es, incrementan el valor de temperatura de una corriente de calor de alimentación SIN recibir otra fuente de energía de mayor calidad exergética que dicha corriente de alimentación.

- Además de las configuraciones de bombas de calor y transformadores térmicos por absorción existen otro tipo de sistemas por fenómenos de sorción los cuales incluyen los arreglos por sorción sólido-gas; dichos arreglos están formados por los sistemas termoquímicos y los sistemas de adsorción los cuales se caracterizan por la naturaleza química o física del proceso de absorción o adsorción entre la fase sólida y el fluido de trabajo gaseoso. Resulta obvio agregar que tanto los sistemas termoquímicos de reacción química entre el sólido y el fluido de trabajo gaseoso, como los sistemas de adsorción física y química (quimisorción) son susceptibles de configurarse en modo de bomba de calor o transformador térmico.
- Debido a su carácter térmico de operación, las bombas de calor y los transformadores térmicos por sorción son particularmente propicios para aprovechar fuentes energéticas renovables o calor de desecho, lo cual les permite ser herramientas útiles en el diseño y operación de procesos e instalaciones sustentables o de proyectos de disminución de emisiones, impactos ambientales y contaminantes.
- Se pueden desarrollar configuraciones avanzadas para los sistemas de bomba de calor y transformador térmico por absorción. Dichas configuraciones avanzadas o ciclos multietapa se caracterizan por operar a más de dos niveles de presión y tres de temperatura y estar conformados por la integración de dos o más ciclos de bomba de calor y transformador térmico de etapa sencilla.
- La principal ventaja de las configuraciones avanzadas de ciclos multietapa es que permiten modificar el COP y ΔT del arreglo, realizando incrementos en uno a costa del otro. Esto es, permiten incrementar el dominio de temperaturas de operación (ΔT) lo cual se traduce en más altas temperaturas de termotransformación para los transformadores de calor o más bajas temperaturas de refrigeración para las bombas de calor a costa del COP del arreglo. En su defecto pueden operar de forma contraria, esto es, disminuyendo los niveles de temperatura de termotransformación o incrementando los de refrigeración a cambio de un incremento en su eficiencia de operación (COP).
- Existen una infinita variedad de arreglos y configuraciones para los ciclos avanzados por absorción, presentando amplias diferencias en el número de

equipos totales, incremento de temperatura (ΔT), coeficiente de superficie de transferencia (CST) o coeficiente de operación (COP) de cada arreglo de acuerdo al tipo de configuración, su número de etapas y efectos. Es obvio considerar que esto representa un vasto campo de investigación en la determinación de cuales arreglos o configuraciones son más adecuados para aplicarse a escala industrial y con que mezclas de trabajo en particular. Dicha investigación, debido a su extensión, queda por mucho lejos del alcance de este proyecto pero presenta un fascinante campo de desarrollo a futuro para poder encontrar mejores y más variadas oportunidades de aplicación de las bombas de calor y los transformadores térmicos por absorción en la recuperación e integración de fuentes renovables o de desecho térmico a procesos a pequeña, mediana y gran escala.

- Es de vital importancia el poder predecir de forma adecuada y certera el comportamiento termodinámico del equilibrio físico y las propiedades termodinámicas de las mezclas de fluido de trabajo y absorbente. Lo anterior con la finalidad de tener una herramienta de cálculo, estimación y predicción del comportamiento, niveles de temperatura, presión y concentración de operación así como coeficientes de operación (COP) de sistemas de bombas de calor y transformadores térmicos por absorción cuando no se cuenta con información experimental previa sobre la mezcla de trabajo empleada. Esto nos facilita enormemente el trabajo e investigación de ciclos y mezclas que no se han estudiado con anterioridad.
- Existe una plétora de modelos de estado, de soluciones y simplificaciones que pueden emplearse para la evaluación de las propiedades termodinámicas de las mezclas de trabajo. Como tal, no existe 'el modelo correcto' para dicha simulación, sino una multitud de opciones que nos permiten acercarnos en mayor o menor medida al valor real del comportamiento de dichas mezclas. Algunos modelos presentan una mayor sencillez en su resolución matemática o numérica a costa de exactitud en su predicción, otros consideran de mejor o peor forma las interacciones, polaridades o particularidades de la mezcla de trabajo estudiada. Entonces, el modelo más adecuado para una simulación debe determinarse caso a caso de acuerdo al grado de exactitud requerido por el cálculo así como la naturaleza fisicoquímica de las interacciones entre el fluido de trabajo y el absorbente.
- Para cada equipo que compone un ciclo simple o avanzado de absorción es posible plantear balances de materia y energía, globales y por componente que a su vez se relacionan fuertemente con las condiciones de equilibrio de fases entre los componentes de la mezcla de fluido de trabajo y absorbente. Así, la modelación de las propiedades termodinámicas de la mezcla así como sus condiciones de equilibrio es el núcleo y centro fundamental de cualquier modelo predictivo que busque estimar las condiciones de operación y desempeño de dichos sistemas. Obviamente sin estas herramientas de predicción es virtualmente imposible

predecir el comportamiento y desempeño de un sistema que cuente con una mezcla de fluido de trabajo y absorbente que no se haya estudiado experimentalmente con anterioridad.

- A través de la resolución de un ejemplo de aplicación para una bomba de calor simple operando con la mezcla mono metil amina-agua se puede demostrar que la simulación y predicción del comportamiento de sus variables termodinámicas, las condiciones de equilibrio físico a la cual están sujetas las fases y la eficiencia y desempeño del arreglo es factible. Por supuesto, al igual que cualquier predicción o simulación de un proceso real, será tan precisa como adecuado es el modelo empleado en predecir las interacciones propias del sistema y acercarse a los valores reales de dicho sistema. Así, la mezcla del ejemplo presenta fuertes desviaciones del comportamiento ideal, en particular por la inclusión del agua, una molécula fuertemente polar y de simulación difícil para los modelos cúbicos de estado. Las ecuaciones propuestas representarían un acercamiento mucho más preciso al comportamiento de un sistema formado por dos sustancias químicamente más semejantes o a una mezcla de dos solventes orgánicos.
- Se ha verificado que los modelos más sofisticados como Soave o Peng-Robinson modelan mejor y de forma más consistente el comportamiento de los sistemas formados por las mezclas de fluido de trabajo y absorbente, así como sus condiciones de equilibrio de fases. Por otra parte los modelos más simples como Van der Waals y Redlich-Kwong no son necesariamente malos, simplemente son demasiado rudimentarios para predecir correctamente el comportamiento de las mezclas con interacciones moleculares más complejas.
- Se ha demostrado que los modelos más sofisticados como Soave o Peng-Robinson modelan de forma satisfactoria el comportamiento P - V - T de las sustancias involucradas en la mezcla de trabajo como sustancias puras e inclusive de la mezcla de trabajo en sí. Además el modelo propuesto predice satisfactoriamente los valores de entalpía de la mezcla de trabajo y las sustancias como puras. Por otra parte, presenta desviaciones con respecto a la predicción de las concentraciones de equilibrio y los pronósticos que de ellas emanan, como las relaciones de flujo en los equipos de sorción y rectificación y el número de etapas de rectificación. Así, la principal prioridad para mejorar el modelo sería el incorporar una mejor predicción de las condiciones de equilibrio de la mezcla de trabajo.
- Se ha comprobado que aunado a las fuertes desviaciones de la idealidad que presenta el sistema mono metil amina-agua, las reglas de mezclado originales de los modelos fallan en predecir de forma más adecuada las interacciones y desviaciones de la idealidad de la fase líquida. Una solución a dicho problema es incluir un modelo que prediga de mejor forma los fenómenos e interacciones de la fase líquida y por ende de los coeficientes de actividad (γ) de los componentes de

la mezcla; lo cual sería, en este caso, el método de UNIFAC para el modelo ϕ - γ del equilibrio físico.

- Para el modelo ϕ - ϕ del equilibrio físico, las reglas de mezclado originales no son una buena aproximación al comportamiento real del sistema. Existen múltiples avances y correcciones a las reglas de mezclado para permitirles modelar de forma más adecuada solventes polares y mezclas fuertemente no ideales; dichas correcciones a las reglas de mezclado suelen incluir parámetros adicionales que están relacionados con las propiedades en exceso de la mezcla (\bar{G}_i^{ex}) y por ende con su desviación del comportamiento de una solución ideal. Esto nos ayudaría también a mejorar la predicción de las concentraciones de equilibrio de la mezcla, lo cual ya se mencionó que es de vital importancia para la factibilidad del modelo propuesto.
- Por último cabe añadir que queda como propuesta de un trabajo posterior a futuro el estudio de las diversas modificaciones de las reglas de mezclado y el impacto que tienen en la simulación y predicción del comportamiento, desempeño, eficiencia y equilibrio de los sistemas de bombas de calor y transformadores térmicos por absorción. Esto sería un avance lógico y natural en nuestra búsqueda de un modelo o metodología completamente predictiva para el comportamiento termodinámico de los sistemas por absorción.

Índice de ilustraciones

Figura 1. Representación esquemática comparativa entre dos máquinas térmicas: Un generador de potencia y una bomba de calor, [1,7,9].	6
Figura 2. El ciclo de compresión mecánica de vapor. Esquema de proceso, [1,7,9].	10
Figura 3. Esquema de proceso de una bomba de calor por absorción, [1].	11
Figura 4. Transformaciones isotérmicas de un fluido en un sistema pistón-cilindro. a) Transformación de calor en trabajo mecánico. b) Transformación de trabajo mecánico en calor, [4,5,7,9].	28
Figura 5. Procesos adiabáticos de compresión y expansión de un fluido en un sistema pistón-cilindro. a) Disminución de temperatura debido a una expansión adiabática. b) Incremento de temperatura debido a una compresión adiabática, [4,5,7,9].	29
Figura 6. Diagrama temperatura – entropía de los procesos involucrados en un ciclo de Carnot para una máquina térmica generadora de potencia, [4,7,9].	30
Figura 7. Representaciones alternativas (T-V y P-V) de los procesos involucrados en el ciclo de Carnot para una máquina térmica, [4,7,9].	32
Figura 8. Diagrama temperatura – entropía de los procesos involucrados en un ciclo inverso de Carnot para una máquina térmica operando como bomba de calor, [5,7,9].	36
Figura 9. Diagrama temperatura-entropía comparativo para un ciclo de Carnot y un ciclo Rankine, [1,2,7,9].	44
Figura 10. Representación esquemática de los valores de los calores Q_H y Q_L involucrados en el cálculo de la eficiencia para un ciclo Rankine, [1,2,7,9].	48
Figura 11. Diagrama esquemático de una bomba de calor por absorción, [18].	53
Figura 12. La bomba de calor intermitente por absorción desarrollado por Sir John Leslie en 1810, [2].	57
Figura 13. Esquema comparativo entre un ciclo de compresión mecánica de vapor y una bomba de calor por absorción. [1]	59
Figura 14. Bomba de calor por absorción. Esquema de proceso y esquema de operación. [10].	60
Figura 15. Esquema de la combinación de dos ciclos Rankine, (bomba de calor y generación de potencia) en un sistema combinado como es el caso de un sistema por absorción. [3].	62
Figura 16. Ciclo de absorción de Carnot visualizado como el acoplamiento de un generador de potencia y una bomba de calor. [1].	63
Figura 17. Representación en un diagrama temperatura-entropía de una bomba de calor por absorción como una combinación de dos ciclos de Carnot. [3]	64
Figura 18. Diagrama T-x de una mezcla binaria. Líneas y estados saturados, [3,7,9].	66
Figura 19. Diagrama T-x de una mezcla binaria. Concentraciones y temperaturas de equilibrio, [3,7,9].	67
Figura 20. Diagrama T-x de una mezcla binaria. Relación entre la presión y la temperatura de equilibrio, [3,7,9].	69
Figura 21. Diagrama T-x de una bomba de calor por absorción. Presiones, temperaturas y concentraciones en el equilibrio, [3].	70

Figura 22. Diagrama T-x de un transformador térmico por absorción. Presiones, temperaturas y concentraciones en el equilibrio, [3].	72
Figura 23. Esquema del modelo de orden cero para una bomba de calor por absorción. [3].	77
Figura 24. Comparación entre el COP_{ENF} para un ciclo de absorción de una sola etapa calculado por la eficiencia de Carnot y el reportado por el modelo de absorción de orden cero. [3].	78
Figura 25. Transformador térmico. Esquema de proceso y esquema de operación, [1,10].	82
Figura 26. Representación en un diagrama temperatura-entropía de un transformador térmico como una combinación de dos ciclos de Carnot. [1,3].	83
Figura 27. Representación diagramática del fenómeno de absorción líquido-gas. [18].	87
Figura 28. Representación diagramática del fenómeno de absorción sólido-gas. [18].	89
Figura 29. Isotermas para un diagrama de equilibrio presión vs. concentración (número de moles). A) Equilibrio líquido-gas. B) Equilibrio sólido-gas. [18].	90
Figura 30. Diagrama esquemático de una bomba de calor termoquímica. [18].	92
Figura 31. Diagrama esquemático de operación de una bomba de calor y un transformador térmico basado en el sistema de absorción sólido-gas. [18].	93
Figura 32. Representación en un diagrama de equilibrio de los ciclos de bomba de calor y transformación térmica para un sistema de absorción sólido-gas. [18].	94
Figura 33. Representación diagramática del fenómeno de adsorción sólido-gas. [18].	99
Figura 34. Isoterma de adsorción que muestra el fenómeno de histéresis. [18].	101
Figura 35. Diagrama esquemático de una bomba de calor por adsorción. [18].	102
Figura 36. Representación en un diagrama de equilibrio de los ciclos de bomba de calor y transformación térmica para un sistema por adsorción sólido-gas. [18].	103
Figura 37. Diagrama esquemático de operación de una bomba de calor y un transformador térmico por sistema de adsorción sólido-gas. [18].	104
Figura 38. Diagrama esquemático de una bomba de calor por sistema de sorción operando de forma intermitente al intercambiar el sentido del flujo de operación. [18].	106
Figura 39. Diagrama esquemático de una bomba de calor por sistema de sorción operando de forma intermitente al intercambiar los equipos de sorción. [18].	107
Figura 40. Diagrama esquemático de una bomba de calor por sistema de sorción operando de forma intermitente con un solo equipo de sorción. [18].	108
Figura 41. Diagrama comparativo de los equipos que conforman: a) una bomba de calor por absorción y b) un transformador térmico, [1, 3, 10 y 11].	109
Figura 42. Representación en un diagrama P-T de operación de los equipos que conforman a una bomba de calor y un transformador térmico por etapa sencilla, [3, 17].	110
Figura 43. Representación en un diagrama P-T de operación de las etapas que conforman un sistema de etapa múltiple de sorción operando a dos niveles de presión, [3, 17].	111
Figura 44. Representación en un diagrama P-T de operación de las etapas que conforman un sistema de etapa múltiple de sorción operando a varios niveles de presión, [3, 17].	111
Figura 45. Representación en un diagrama P-T de operación de los ciclos que conforman un sistema de etapa múltiple de sorción operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	117

Figura 46. Representación en un diagrama P-T de operación de los ciclos que conforman una configuración Tipo I operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	118
Figura 47. Representación en un diagrama P-T de operación de una bomba de calor configuración Tipo I operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	119
Figura 48. Representación en un diagrama P-T de operación de un transformador térmico configuración Tipo I operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	120
Figura 49. Representación en un diagrama P-T de operación de una bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto configuración Tipo I operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	120
Figura 50. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].	121
Figura 51. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].	123
Figura 52. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos, [3, 17].	124
Figura 53. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos, [3, 17].	125
Figura 54. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].	127
Figura 55. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].	128
Figura 56. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor y un transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales, [3, 17].	130
Figura 57. Representación en un diagrama P-T de operación de los ciclos que conforman una configuración Tipo II operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	132
Figura 58. Representación en un diagrama P-T de operación de una bomba de calor configuración Tipo II operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	132
Figura 59. Representación en un diagrama P-T de operación de un transformador térmico configuración Tipo II operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	133
Figura 60. Representación en un diagrama P-T de operación de una bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto configuración Tipo II operando a dos niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	134

Figura 61. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].	135
Figura 62. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].	136
Figura 63. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos, [3, 17].	138
Figura 64. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos, [3, 17].	139
Figura 65. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].	140
Figura 66. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].	142
Figura 67. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor y un transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales, [3, 17].	143
Figura 68. Representación en un diagrama P-T de operación de los ciclos que conforman un sistema de etapa múltiple de sorción operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	145
Figura 69. Representación en un diagrama P-T de operación de los ciclos que conforman una configuración Tipo I operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	146
Figura 70. Representación en un diagrama P-T de operación de una bomba de calor configuración Tipo I operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	147
Figura 71. Representación en un diagrama P-T de operación de un transformador térmico configuración Tipo I operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	148
Figura 72. Representación en un diagrama P-T de operación de una bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto configuración Tipo I operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	149
Figura 73. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].	150
Figura 74. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].	151
Figura 75. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos, [3, 17].	153

Figura 76. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos, [3, 17].	154
Figura 77. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].	155
Figura 78. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].	157
Figura 79. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor y un transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales, [3, 17].	158
Figura 80. Representación en un diagrama P-T de operación de los ciclos que conforman una configuración Tipo II operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	160
Figura 81. Representación en un diagrama P-T de operación de una bomba de calor configuración Tipo II operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	161
Figura 82. Representación en un diagrama P-T de operación de un transformador térmico configuración Tipo II operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	162
Figura 83. Representación en un diagrama P-T de operación de una bomba de calor y transformador térmico por arreglo mixto configuración Tipo II operando a tres niveles de presión y cuatro de temperatura, [3, 17].	163
Figura 84. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].	164
Figura 85. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].	165
Figura 86. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados que comparten equipos, [3, 17].	167
Figura 87. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados que comparten equipos, [3, 17].	168
Figura 88. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor por arreglo T_M como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].	169
Figura 89. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de un transformador térmico por arreglo T_H como dos ciclos anidados independientes unidos por sus transferencias de calor, [3, 17].	171
Figura 90. Representación en un diagrama P-T de operación y por equipos de una bomba de calor y un transformador térmico por arreglo mixto como dos ciclos independientes sin efectos adicionales, [3, 17].	172

Figura 91. Diagrama P-V comparativo entre el comportamiento de una isoterma real en el equilibrio líquido-vapor saturado así como el pronosticado por una ecuación cúbica de estado (ECE), [5, 7, 8 y 9].	212
Figura 92. Diagrama esquemático del ciclo de una sola etapa de bomba de calor por absorción que será resuelto como ejemplo, [3, 10, 11 y 18].	245

Índice de tablas

Tabla 1. Tabla comparativa entre dos máquinas térmicas, un generador de potencia y una bomba de calor.	39
Tabla 2. Tabla comparativa del cambio de COP_{CAL} con respecto a cada nivel de temperatura particular de un sistema reversible ideal. [1]	65
Tabla 3. Tabla de causas de irreversibilidad asociadas a un ciclo de absorción, [1].	73
Tabla 4. Tabla de propiedades específicas de diversos sistemas sólido-gas para una aplicación de refrigeración dada. [18].	96
Tabla 5. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros de la bomba de calor por etapa sencilla, [17].	177
Tabla 6. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros de la bomba de calor por arreglo T_M operando a dos niveles de presión, [17].	177
Tabla 7. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros de la bomba de calor por arreglo T_M operando a tres niveles de presión, [17].	177
Tabla 8. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros de la bomba de calor por arreglo T_H operando a dos niveles de presión, [17].	178
Tabla 9. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros de la bomba de calor por arreglo T_H operando a tres niveles de presión, [17].	178
Tabla 10. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros del transformador térmico por etapa sencilla, [17].	178
Tabla 11. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros del transformador térmico por arreglo T_M operando a dos niveles de presión, [17].	179
Tabla 12. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros del transformador térmico por arreglo T_M operando a tres niveles de presión, [17].	179
Tabla 13. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros del transformador térmico por arreglo T_H operando a dos niveles de presión, [17].	179
Tabla 14. Sumario de las condiciones de operación, equipos y parámetros del transformador térmico por arreglo T_H operando a tres niveles de presión, [17].	180
Tabla 15. Relaciones de cálculo para las propiedades termodinámicas de un sistema a partir de G o F como ecuación fundamental empleada, [3,7,9].	189
Tabla 16. Tabla de la ecuación cúbica de Van der Waals. Forma explícita en P , polinomiales y reglas de mezclado, [20].	191
Tabla 17. Tabla de la ecuación cúbica de Redlich-Kwong. Forma explícita en P , polinomiales y reglas de mezclado, [20].	192
Tabla 18. Tabla de la ecuación cúbica de Soave. Forma explícita en P , polinomiales y reglas de mezclado, [20].	192
Tabla 19. Tabla de la ecuación cúbica de Peng-Robinson. Forma explícita en P , polinomiales y reglas de mezclado, [20].	193
Tabla 20. Tabla de las relaciones entre las propiedades molares parciales, las de componente puro y las de mezclado del modelo de mezcla de gas ideal, [7].	197
Tabla 21. Tabla de las relaciones entre las propiedades molares parciales, las de componente puro y las de mezclado del modelo de solución ideal, [7].	198

Tabla 22. Tabla de las relaciones entre las propiedades molares parciales, las de componente puro, las de mezclado y las de exceso del modelo de solución real, [7].	201
Tabla 23. Ecuaciones para el cálculo del coeficiente de fugacidad (ϕ_i) de una sustancia pura líquida y vapor generadas a partir de aplicar la ecuación 137 con cada ecuación cúbica de estado estudiada, [7].	204
Tabla 24. Ecuaciones para el cálculo del coeficiente de fugacidad (ϕ_i) de una sustancia i en una mezcla líquida y vapor generadas a partir de aplicar la ecuación 140 con cada ecuación cúbica de estado estudiada, [7].	206
Tabla 25. Tabla de las ecuaciones propias para el cálculo de la presión de vapor de una sustancia pura por regla de las áreas de Maxwell para cada ecuación cúbica de estado estudiada, [7 y 9].	213
Tabla 26. Tabla de las ecuaciones propias para el cálculo de la corrección a la entalpía (H) por efecto de presión y temperatura a partir del estado de referencia de una sustancia pura para cada ecuación cúbica de estado estudiada, [7 y 9].	223
Tabla 27. Tabla de las ecuaciones propias para el cálculo de la corrección a la entropía (S) por efecto de presión y temperatura a partir del estado de referencia de una sustancia pura para cada ecuación cúbica de estado estudiada, [7 y 9].	224
Tabla 28. Tabla de propiedades críticas de la mono metil amina y el agua, [19].	250
Tabla 29. Tabla de constantes para el Cp tanto de líquido como de vapor de la mono metil amina y el agua, [19].	250
Tabla 30. Tabla de constantes para evaluar la presión de vapor (P°) de la mono metil amina y el agua, [19].	251
Tabla 31. Dominio de temperaturas y presiones de aplicación de las ecuaciones 155 y 158 para el agua y la mono metil amina, respectivamente, [19].	251
Tabla 32. Tabla que muestra los valores de v_k^i , R_k y Q_k para las moléculas de mono metil amina y agua, para emplearse con el método UNIFAC, [20].	252
Tabla 33. Tabla que muestra los valores de la interacción energética a_{mn} para las moléculas de mono metil amina y agua, para emplearse con el método UNIFAC, [20].	252
Tabla 34. Tabla que muestra los valores de R y Q para las moléculas de mono metil amina y agua, para emplearse con el método UNIFAC, [20].	252
Tabla 35. Resultados obtenidos para el estado de referencia del líquido saturado por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.	253
Tabla 36. Resultados obtenidos para el estado de referencia del vapor saturado por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.	253
Tabla 37. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.	253
Tabla 38. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.	254
Tabla 39. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.	254

Tabla 40. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.	255
Tabla 41. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.	257
Tabla 42. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.	258
Tabla 43. Valores de los términos de calor y COP del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.	258
Tabla 44. Resultados obtenidos para el estado de referencia del líquido saturado por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.	258
Tabla 45. Resultados obtenidos para el estado de referencia del vapor saturado por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.	259
Tabla 46. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.	259
Tabla 47. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.	260
Tabla 48. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.	260
Tabla 49. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.	261
Tabla 50. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.	261
Tabla 51. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.	261
Tabla 52. Valores de los términos de calor y COP del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals con UNIFAC.	262
Tabla 53. Resultados obtenidos para el estado de referencia del líquido saturado por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.	262
Tabla 54. Resultados obtenidos para el estado de referencia del vapor saturado por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.	262

Tabla 55. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.	263
Tabla 56. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.	263
Tabla 57. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.	264
Tabla 58. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.	264
Tabla 59. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.	264
Tabla 60. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.	265
Tabla 61. Valores de los términos de calor y COP del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.	265
Tabla 62. Resultados obtenidos para el estado de referencia del líquido saturado por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.	266
Tabla 63. Resultados obtenidos para el estado de referencia del vapor saturado por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.	266
Tabla 64. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.	266
Tabla 65. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.	267
Tabla 66. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.	267
Tabla 67. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.	268
Tabla 68. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.	268
Tabla 69. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes internas del	

rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.	268
Tabla 70. Valores de los términos de calor y COP del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong con UNIFAC.	269
Tabla 71. Resultados obtenidos para el estado de referencia del líquido saturado por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.....	269
Tabla 72. Resultados obtenidos para el estado de referencia del vapor saturado por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.....	269
Tabla 73. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.	270
Tabla 74. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.	270
Tabla 75. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.	271
Tabla 76. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.....	271
Tabla 77. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.	271
Tabla 78. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.	272
Tabla 79. Valores de los términos de calor y COP del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.	272
Tabla 80. Resultados obtenidos para el estado de referencia del líquido saturado por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.....	272
Tabla 81. Resultados obtenidos para el estado de referencia del vapor saturado por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.....	273
Tabla 82. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.	273
Tabla 83. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.....	274
Tabla 84. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.	274

Tabla 85. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.	274
Tabla 86. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.	275
Tabla 87. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.....	275
Tabla 88. Valores de los términos de calor y COP del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave con UNIFAC.	275
Tabla 89. Resultados obtenidos para el estado de referencia del líquido saturado por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.....	276
Tabla 90. Resultados obtenidos para el estado de referencia del vapor saturado por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.....	276
Tabla 91. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.....	276
Tabla 92. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.	277
Tabla 93. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.	277
Tabla 94. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.	278
Tabla 95. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.	278
Tabla 96. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.	278
Tabla 97. Valores de los términos de calor y COP del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.	279
Tabla 98. Resultados obtenidos para el estado de referencia del líquido saturado por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.	279
Tabla 99. Resultados obtenidos para el estado de referencia del vapor saturado por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.	279

Tabla 100. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.	280
Tabla 101. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.	280
Tabla 102. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes involucradas en el ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.	281
Tabla 103. Resultados obtenidos para las condiciones de la presión, temperatura, concentración y flujos de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.	281
Tabla 104. Resultados obtenidos para las condiciones de la entalpía molar, volumen molar y entropía molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.	281
Tabla 105. Resultados obtenidos para las condiciones de la energía interna molar, energía libre de Gibbs molar y energía libre de Helmholtz molar de las corrientes internas del rectificador del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.	282
Tabla 106. Valores de los términos de calor y COP del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson con UNIFAC.	282
Tabla 107. Tabla de desviaciones por centuales de los valores de presión de vapor estimados por los modelos de estado con respecto a los evaluados por una ecuación de tipo Antoine.	283
Tabla 108. Tabla de desviaciones por centuales de los valores de entalpía de vaporización estimados por los modelos de estado con respecto a los reportados bibliográficamente.	284
Tabla 109. Resultados obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.	285
Tabla 110. Resultados obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals.	285
Tabla 111. Resultados obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.	286
Tabla 112. Resultados obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.	286
Tabla 113. Resultados obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.	286

Tabla 114. Resultados obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave.	287
Tabla 115. Resultados obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.....	287
Tabla 116. Resultados obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.....	288
Tabla 117. Tabla de desviaciones por centuales de los valores obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Van der Waals.	288
Tabla 118. Tabla de desviaciones por centuales de los valores obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Van der Waals.....	288
Tabla 119. Tabla de desviaciones por centuales de los valores obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.	288
Tabla 120. Tabla de desviaciones por centuales de los valores obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Redlich-Kwong.....	289
Tabla 121. Tabla de desviaciones por centuales de los valores obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Soave.....	289
Tabla 122. Tabla de desviaciones por centuales de los valores obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Soave.	289
Tabla 123. Tabla de desviaciones por centuales de los valores obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - ϕ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.	290
Tabla 124. Tabla de desviaciones por centuales de los valores obtenidos por simulador para las condiciones de las corrientes del generador y absorbedor del ejemplo por modelo de ϕ - γ para la ecuación de estado de Peng-Robinson.....	290

Bibliografía

Libros

- 1.- 'Heat Pumps.',
Reay D. A. & Macmichael D. B. A.,
Ed. Pergamon Press. Segunda Edición. Marzo 1, 1988.
- 2.- 'Heat Pumps.',
McMullan J. T.,
Ed. N. H. Lipman. Bristol. Primera Edición. Enero 1, 1981.
- 3.- 'Absorption Chillers and Heat Pumps.',
Harold K. E., Radermacher R. & Klein. S. A.,
CRC Press, Inc. Primera Edición. Marzo 18, 1996.
- 4.- 'Elementary Chemical Thermodynamics.',
Mahan B. H.,
Dover Publications. Marzo 17, 2006.
- 5.- 'Fundamentals of Engineering Thermodynamics.',
Moran M. J., Shapiro H. N., Boettner D. D. & Bailey M. B.,
Ed. Wiley. Octava Edición. Mayo 5, 2014.
- 6.- 'Physics.',
Wilson J. D., Buffa A. J. & Lou B.,
Ed. Prentice Hall College Division. Sexta Edición. Enero 26, 2006.
- 7.- 'Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics.',
Sandler S. I.,
Ed. Wiley. Cuarta Edición. Enero 18, 2006.
- 8.- 'Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.',
Prausnitz J. M., Lichtenthaler R. N. & Gomez de Acevedo E.,
Ed. Prentice Hall. Tercera Edición. Noviembre 1, 1998.
- 9.- 'Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics.',
Smith J. M., Van Ness H. & Abbott M.,
Ed. McGraw-Hill Science/Engineering/Math. Séptima Edición. Noviembre 12, 2004.

Tesis

- 10.- 'Estudio de las mezclas Bromuro de Litio-Agua y Carrol-Agua en Transformadores Térmicos por Absorción de una Etapa.',
Romero Domínguez Rosenberg Javier.,
Tesis de Maestría en Energía Solar, UNAM.,

Laboratorio de Energía Solar del Instituto de Investigación de Materiales. Temixco, Morelos. Noviembre 1996.

- 11.- 'Estudio Teórico de Transformadores de Calor por Absorción operando con la mezcla Bromuro de Litio-Agua.',
Gomez Franco Wilfrido Rivera.,
Tesis de Maestría en Energía Solar, UNAM.,
Laboratorio de Energía Solar del Instituto de Investigación de Materiales. Temixco, Morelos. Enero de 1991.

Artículos.

- 12.- 'A Ground Source Heat Pump system Economics and Environmental.',
William W. S. Charters, M. Piechowski.,
Departament of Energy, Enviroment and Economics, University of Melbourne, Australia. Noviembre 1995.
- 13.- 'Cost Containment for Ground-Source Heat Pumps.',
Reporte Final presentado ante el AUTRC (Alabama Universities-TVA Research Consortium) y las autoridades del Valle de Tennessee.
Steve Kavanaugh & Christopher Gilbreath.,
University of Alabama. Diciembre 1995.
- 14.- 'A Capital Cost comparison of Commercial Ground-Source Heat Pump Systems.',
Geo-Heat Center.,
Oregon Institute of Technology, Klamath Falls, Oregon 97601.
- 15.- 'Metal Hydride Heat Pumps.',
William W. S. Charters, Stefan Brey & Lu Aye.,
Departament of Mechanical and Manufacturing Engineering.,
University of Melbourne, Parkville, Vic 3052, Australia.
- 16.- 'A Metal Hydride Solar Thermal Energy Storage System for Domestic Hot Water Supply.',
Como trabajo presentado a la sesión: 'Solar Thermal (or) Hydrogen Energy.' En la Segunda Conferencia sobre Energia Renovable, Phuket.,
William W. S. Charters, Stefan Brey & Lu Aye.,
Departament of Mechanical and Manufacturing Engineering, University of Melbourne, Parkville, Vic 3052, Australia. Noviembre 1997.
- 17.- 'Multistage Absorption Heat Transformers for Industrial Applications.',
Grossman G.,
ASHRAE Transactions, 91, part 2b, pp. 2047-2061. 1985.

Bibliografía complementaria.

Libros.

- 18.- 'Métodos de producción de frío.',
Dr. Isaac Pilatowsky Figueroa et al.,
Universidad Nacional Autónoma de Mexico. 1993.
- 19.- 'The properties of gases and liquids.',
Poling B. E., J. M. Prausnitz et al.,
Mc Graw-Hill. Quinta Edición. 2001.
- 20.- 'Phase equilibria in chemical engineering.',
Walas S. M.,
Butterworth-Heinemann. Primera Edición. 1985.

Tesis.

- 21.- Proyecto de tesis de un secador de granos por aplicación de bomba de calor.
Desarrollada en el Centro de Investigación en Energía del Instituto de Materiales
de la UNAM. Temixco, Morelos.

Artículos.

- 22.- 'Rules for the design of multistage absorption machines'.
Alefeld, G.,
Brennst.-WärmeKraft, 34, pp. 64-73, 1982.