

ESTUDIO DEL CICLO DE ABSORCIÓN DE DOS-ETAPAS DOBLE-EFECTO CON LA DISOLUCIÓN AMONIACO/NITRATO DE LITIO.

VENTAS GARZÓN, Rubén ⁽¹⁾; VEREDA ORTIZ, Ciro ⁽¹⁾;

LECUONA NEUMANN, Antonio ⁽¹⁾; LÓPEZ SILVA, Ricardo ⁽¹⁾

rventas@ing.uc3m.es

⁽¹⁾Universidad Carlos III de Madrid, Escuela Politécnica Superior, Departamento de Ingeniería Térmica, grupo ITEA

RESUMEN

Las máquinas de absorción son equipos de refrigeración que utilizan calor a media y baja temperatura para producir frío. Su rendimiento, *COP*, es bastante menor al de equipos de refrigeración de compresión mecánica, pero su uso se ha enfocado a la utilización de calor residual para producir frío, o utilización de calor proveniente de energías renovables, como la energía solar térmica.

Las máquinas más utilizadas al efecto del aprovechamiento de la energía solar son las de simple efecto, que son aquellas que operan a bajas temperaturas, obteniendo *COPs* menores a la unidad. El fluido de trabajo mayormente utilizado es el agua/bromuro de litio para la producción de frío para aire acondicionado. Si la finalidad es producción de frío bajo 0 °C la disolución más utilizada es amoniaco/agua, puesto que en la de agua/bromuro de litio el agua es el refrigerante y ésta se congelaría a temperaturas menores a 0 °C. Existen otras disoluciones en estudio que mejoran el *COP* de las máquinas de amoniaco/agua, puesto que no necesitan torre de rectificación [1]. Una de estas prometedoras disoluciones es el amoniaco/nitrato de litio, de la que existen varios estudios experimentales y una máquina en desarrollo industrial de 13 kW de capacidad frigorífica [2].

La máquina de simple efecto para la producción de frío a -10 °C con esta disolución, requiere temperaturas a la entrada del generador de menos de 100 °C durante todo el año, más cercanas a ese valor en verano y menores en invierno. Esta temperatura podría ser obtenida mediante colectores planos. En caso de querer utilizar tecnologías de colectores de concentración para la producción de frío a media temperatura, sería necesario utilizar una máquina de doble efecto, aumentando el rendimiento de la instalación, ya que las máquinas de doble efecto tienen un *COP* casi el doble que las de simple efecto [3].

En la actualidad no existen máquinas comerciales de doble efecto con la disolución propuesta y sólo han sido estudiadas algunas configuraciones en las que la presión máxima de trabajo sería muy elevada, en torno a 70 bar [4]. Por tanto, en este trabajo se estudia la viabilidad de un ciclo de dos-etapas y doble-efecto con esta disolución. Permite al ciclo trabajar con las mismas presiones máximas que un ciclo de simple efecto.

Se analiza si durante el trabajo de la máquina se llega a situaciones de cristalización de la disolución.

Palabras clave: Amoniaco/nitrato de litio, ciclo de doble etapa-doble etapa, refrigeración.

1. Introducción

Una de las tecnologías más utilizadas para la producción de frío mediante energía solar son las máquinas de absorción. La gran mayoría de los equipos utilizados en la actualidad son máquinas absorción de simple efecto de amoníaco/agua para refrigerar a temperaturas inferiores a 0 °C y máquinas de simple efecto de agua/bromuro de litio para producción de frío para climatización, temperaturas superiores a 0 °C. Estas tecnologías requieren temperaturas del fluido que calienta el generador de vapor de entre 60-90 °C, dependiendo de la temperatura ambiente, siendo mayor cuanto mayor es la temperatura ambiente [3]. Esas temperaturas de trabajo se pueden obtener fácilmente mediante colectores solares planos. Como inconveniente principal aparecen los bajos rendimientos de la máquina de absorción de simple efecto cuyo *COP* es de 0,6 – 0,7 e incluso menor, dependiendo de las temperaturas de trabajo. El rendimiento solar *SCOP* de toda la instalación sería aún más bajo, ya que hay que añadir el rendimiento del sistema solar con lo que el *SCOP* de la instalación completa para días soleados en verano para climatizar con máquinas de bromuro de litio agua es como máximo 0,4 [5] y en caso de utilizar la temperatura óptima de trabajo.

Una de las maneras de poder aumentar este rendimiento de toda la instalación es utilizar equipos de refrigeración que alcancen mayores *COP*. Para ello se pueden utilizar los llamados ciclos de doble efecto que permiten, trabajando a temperaturas más elevadas del fluido que entra en el generador de vapor, obtener un *COP* en torno a 1,1 [3]. Efecto se denomina a cada una de las veces que el calor consumido produce vapor de refrigerante; por lo tanto, estas máquinas están compuestas de dos generadores de vapor. Uno de ellos es activado con el fluido exterior, que generalmente se encuentra a una temperatura entre 100 y 200 °C; el otro mediante intercambio de calor interno, lo que hace que el *COP* aumente ya que se produce más vapor consumiendo la misma potencia térmica de la fuente.

Para conseguir estas temperaturas se pueden utilizar equipos de captación más avanzados, como los colectores solares planos de vacío o colectores solares de concentración, Fresnel o de canal cilindro-parabólico. Con ellos y con el uso de máquinas de doble efecto, el rendimiento de la instalación solar completa, el *SCOP* aumenta [6].

Existen muchas configuraciones de máquinas de absorción, normalmente analizadas para los fluidos de trabajo agua/bromuro de litio y amoníaco/agua. Las configuraciones de máquina de doble efecto más estudiadas son las de configuración en paralelo o en serie [3], existiendo dentro de cada una de ellas un gran número de posibilidades. Los conectados en serie tienen una mayor capacidad de producción de frío para un mismo gasto másico, mientras que los de configuración en paralelo favorecen el *COP* [3].

Para la producción de frío bajo 0 °C sólo se pueden utilizar las máquinas de amoníaco/agua puesto que el refrigerante es amoníaco, mientras que esto no es posible con las de agua/ bromuro de litio. El gran inconveniente en ciclos de doble efecto operando con amoníaco como refrigerante es la elevada presión que se alcanza en el generador de vapor del circuito de alta temperatura, llegando a alcanzar los 70 bares. Como alternativa para operar a presiones menores existe el ciclo de doble etapa-doble efecto [3] que permite operar a la misma presión que se operaría con una máquina de simple efecto, presiones alrededor de 15 bares. Uno de los problemas con la disolución amoníaco/agua es el bajo *COP*, en torno a 0,5, debido a que son necesarias dos torres de rectificación, una para el circuito de alta temperatura y otra para el de baja.

Existen fluidos de trabajo alternativos que pueden producir frío a temperaturas inferiores a 0 °C ya que utilizan como refrigerante amoníaco. Una de ellas es la prometedor disolución amoníaco/nitrato de litio, cuyas características hacen que no necesite torre de rectificación y cuyo *COP* es mayor que el obtenido con el amoníaco/agua. Por el contrario la disolución es más viscosa y podría producir cristalización, aunque es una disolución que cristaliza con mayor dificultad que la disolución agua/bromuro de litio.

En la literatura se han encontrado dos trabajos donde se utiliza la disolución amoníaco/nitrato de litio en ciclos de doble efecto [4] y [7]. En ambos trabajos se utilizan configuraciones en las que el circuito

de alta temperatura se encuentra a presiones muy elevadas, ya que utilizar el condensador de alta presión/temperatura para dar calor al generador de baja temperatura.

El objetivo de este trabajo es el de estudiar el comportamiento y las posibilidades del ciclo de doble efecto-doble etapa, Fig. 1, con la disolución amoniaco/nitrato de litio, para su funcionamiento con colectores a media temperatura, ya que posibilita trabajar a presiones menores. Uno de los factores que se tendrá en cuenta es el estudio de la cristalización de la disolución ya que estos ciclos adolecen de este problema.

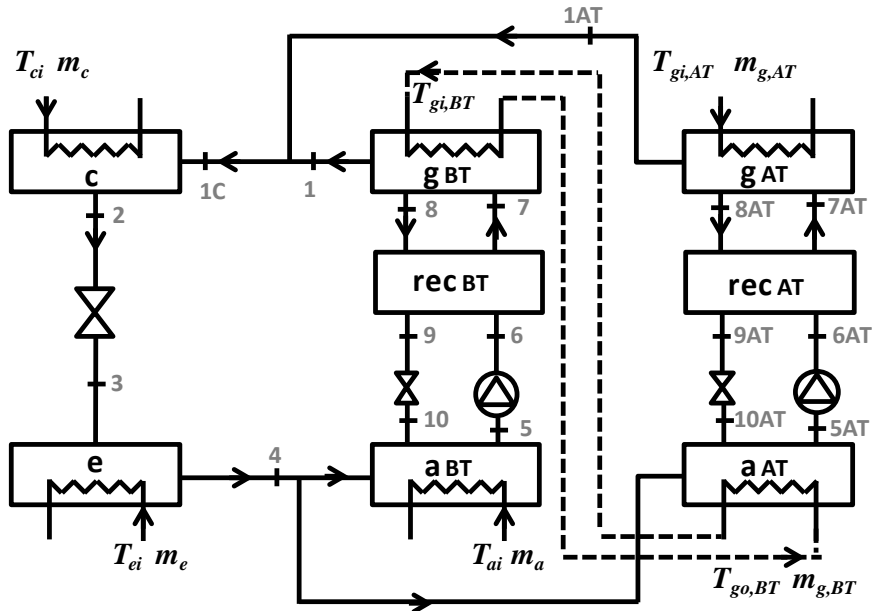


Figura 1: Ciclo de doble-etapa doble-efecto

2. Modelo termodinámico

El ciclo de doble etapa-doble efecto consiste en poner dos compresores termoquímicos en paralelo pero cada uno de ellos funcionando a diferentes temperaturas, uno a alta temperatura AT (derecha en la Fig. 1) y otro a baja temperatura BT (izquierda en la Fig. 1).

El absorbedor de AT cede calor al generador de BT, por lo que se producen dos generaciones de vapor, una a AT y otra a BT. Ambos circuitos funcionan de la misma manera, el vapor de amoniaco procedente del evaporador es dividido y enviado a ambos circuitos, en cada uno de los dos absorbedores es absorbido y para ello es necesario enfriar la disolución.

El absorbedor de BT es enfriado con un fluido exterior que entra a una temperatura $T_{a,i}$ y el de AT con un fluido que irá a ceder ese calor al generador de BT. A la salida del absorbedor la disolución está más concentrada en amoniaco, X_5 y X_{5AT} , y dicha disolución es bombeada a alta presión mediante una bomba. Antes de llegar al generador es precalentada con la disolución menos concentrada en amoniaco, X_8 y X_{8AT} .

Una vez que llega al generador el vapor de amoniaco es desorbido mediante aplicación de calor proveniente de un fluido externo. En el caso del de BT es mediante el fluido que sirvió para enfriar el absorbedor de AT. En el caso de AT mediante un fluido a una temperatura de entrada $T_{g,i}$.

Cabe destacar que la presión de ambos generadores es la misma, lo que hace que la disolución esté menos concentrada en amoniaco en el circuito de AT que en el de BT. La disolución menos concentrada en amoniaco se envía hacia el absorbedor y primero es enfriada en el recuperador de calor y disminuye su presión mediante una válvula. El vapor generado en ambos generadores se mezcla y se envía al condensador, donde cede calor a un fluido externo $T_{c,i}$. Después el refrigerante condensado

disminuye su presión a través de una válvula y entra al evaporador donde se produce el efecto frigorífico deseado, enfriando un fluido externo que entra al evaporador a una temperatura $T_{e,i}$.

El modelo termodinámico está basado en la resolución los balances de energía y de masa en estado estacionario y las ecuaciones de equilibrio mecánico en los componentes del ciclo de doble efecto-doble etapa mostrado en la Fig. 1. El modelo tiene en cuenta las temperaturas de los fluidos externos mediante el esquema $UA-\Delta Tlm$. Se supone líquido saturado a la salida del condensador y vapor saturado a la salida del evaporador.

La correlación de la entalpía de la disolución amoníaco/nitrato utilizada es la aportada en el trabajo [8] y utilizada en el trabajo de máquina de doble efecto [4], mientras que la presión de la disolución se ha obtenido del trabajo [9].

Se desprecian pérdidas de carga en componentes y los valores del gasto másico que circula por el interior y el tamaño de los intercambiadores de calor (UA) son los determinados para una máquina de simple efecto de amoníaco/nitrato de litio [10]. En este caso los valores se han dimensionado para una máquina de potencia de 70 kW, por lo que tanto los gastos másicos como los tamaños de los intercambiadores se han aumentado diez veces, ya que la potencia de la máquina de simple efecto era para una potencia de 7 kW a una $T_{g,i} = 100$ °C .

Se supone inicialmente que el gasto másico de disolución que circula por el circuito de AT es igual al de BT . El fluido externo de los intercambiadores de calor es agua a presión para temperaturas mayores a 100 °C, sin presión para temperaturas entre 0 y 100 °C y con anticongelante para temperaturas menores de 0 °C, en el caso del evaporador. En la Tabla 1 se exponen los parámetros utilizados para el cálculo del ciclo.

Tabla 1: Variables de entrada para el cálculo del modelo

Variable de entrada	Valor	Variable de entrada	Valor
$\dot{m}_5 = \dot{m}_{5AT}$	0,583 kg/s	UA_e	$50 \cdot 10^3$ W/K
\dot{m}_a	3,5 kg/s	$UA_{a,AT} = UA_{a,BT}$	$22,5 \cdot 10^3$ W/K
\dot{m}_c	7 kg/s	$UA_{g,AT} = UA_{g,BT}$	$18 \cdot 10^3$ W/K
\dot{m}_e	8 kg/s	$UA_{rec,AT} = UA_{rec,BT}$	$14 \cdot 10^3$ W/K
$\dot{m}_{gAT} = \dot{m}_{gBT}$	1,7 kg/s	UA_c	$60 \cdot 10^3$ W/K

3. Resultados

En este apartado se muestran los resultados del modelo de máquina de doble etapa-doble efecto en los que se varían las temperaturas del fluido externo de entrada al generador $T_{g,i}$ y manteniendo constante el resto de temperaturas de los fluidos externos al ciclo: entrada al evaporador $T_{e,i}$, entrada al absorbedor y condensador, que en este trabajo es la misma $T_{a,i} = T_{c,i}$.

En la Fig. 1 se muestra la variación del COP en función de $T_{g,i}$ para la misma temperatura de entrada al absorbedor y condensador $T_{a,i} = T_{c,i} = 30$ °C y para cuatro temperaturas de entrada al evaporador $T_{e,i} = -20 ; -10 ; 0 ; 10$ °C. El COP se define ignorando el consumo de trabajo mecánico de las bombas, por ello conocido como COP térmico:

$$COP = \dot{Q}_e / \dot{Q}_{gAT}$$

Se observa cómo, a cuan menor es la temperatura de entrada al evaporador, menores son los COP y mayores temperaturas de entrada al generador son necesarias, siendo como máximo de 0,9 para

$T_{e,i} = -20\text{ °C}$ a $T_{g,i} = 180\text{ °C}$, $COP = 1,3$ para una $T_{e,i} = 10\text{ °C}$ a $T_{g,i} = 100\text{ °C}$. En la Fig. 3 se muestra la variación de la potencia del evaporador en función de $T_{g,i}$ para los mismos caso que la Fig. 3. La potencia del evaporador aumenta con mayores $T_{g,i}$ y para obtener la misma potencia a menores temperaturas de entrada al evaporador son necesarias mayores temperaturas.

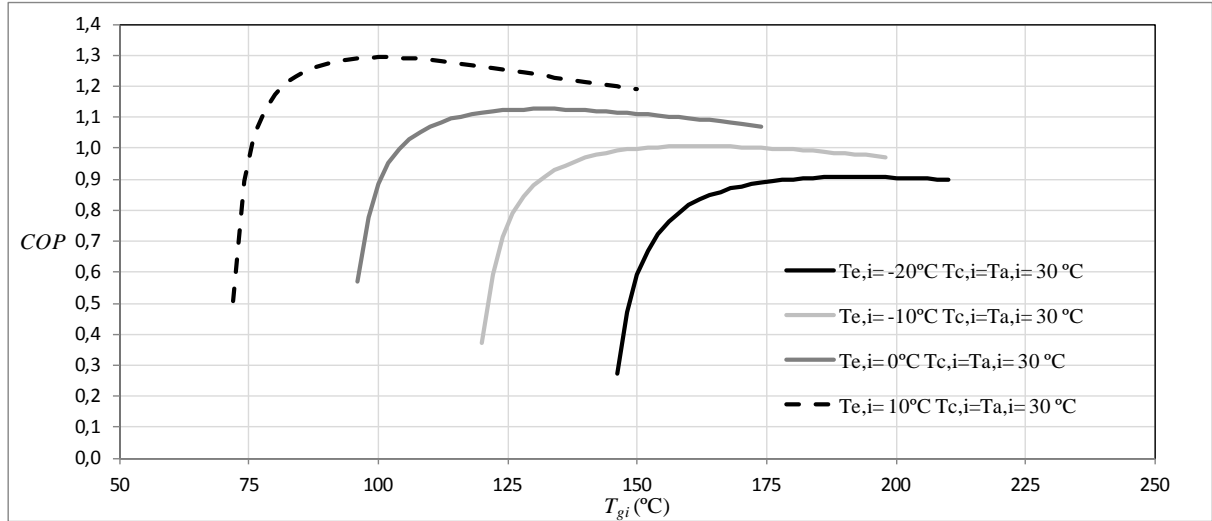


Figura 2: COP en función de la temperatura de entrada al generador $T_{g,i}$.

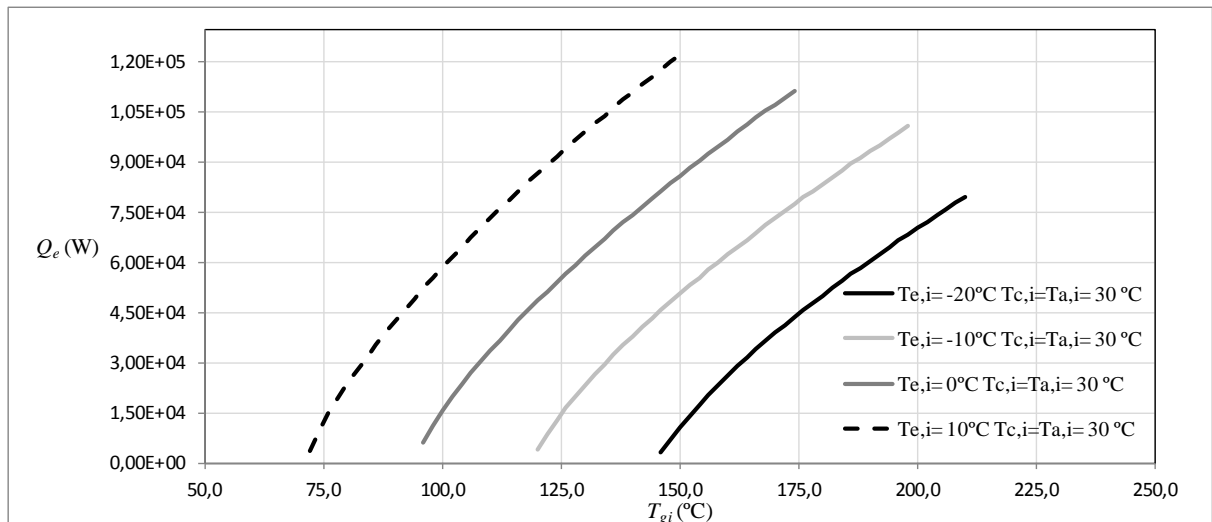


Figura 3: Q_e en función de la temperatura de entrada al generador $T_{g,i}$.

Uno de los mayores problemas de este ciclo es la posibilidad de que se produzca la cristalización de la disolución, al estar poco concentrada en amoníaco, es decir muy concentrada en sal. El lugar más probable para encontrar esta cristalización, que evitaría la posibilidad de trabajar con este ciclo, es en el circuito de retorno de la disolución desde el generador al absorbedor y a la entrada del absorbedor, estado $10AT$ o 10 en la Fig. 1, ya que es cuando la disolución está menos concentrada en amoníaco y más fría. Este problema sólo se podría dar en el circuito de AT , ya que las concentraciones en amoníaco son menores.

En la Fig. 3 se muestra la concentración $X_{8,AT}$ en función de la temperatura $T_{10,AT}$ en el circuito de alta temperatura AT . Además se muestra la concentración a la que se produciría la cristalización de la disolución. Esta concentración de cristalización ha sido determinada mediante ajuste de la curva de cristalización proporcionada por Infante Ferreira [11], simplificando la formulación original y respetando las fronteras de forma conservativa. Se observa cómo para $T_{e,i} = 10\text{ °C}$ no se produce cristalización en ningún caso, para $T_{e,i} = 0\text{ °C}$ sólo a altas temperaturas, que correspondería a $T_{g,i}$ mayores de 162 °C . Sin embargo para $T_{e,i} = -10\text{ °C}$ y $T_{e,i} = -20\text{ °C}$ la disolución cristalizaría y el ciclo no podría funcionar.

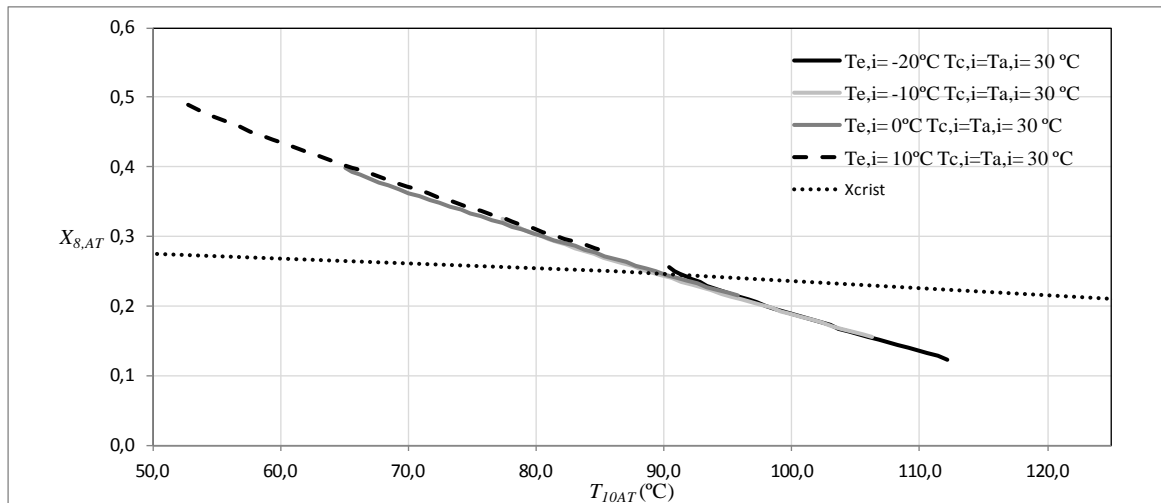


Figura 4: $X_{8,AT}$ en función de la temperatura de entrada al absorbedor $T_{10,AT}$

Para los casos en los que no se produce cristalización, es decir las temperaturas $T_{e,i} = 0\text{ °C}$ y $T_{e,i} = 10\text{ °C}$ se analiza el efecto del aumento o disminución de la temperatura de entrada al condensador $T_{c,i}$, absorbedor $T_{a,i}$, Fig. 5. Se observa cómo al aumentar $T_{c,i} = T_{a,i}$ el COP del ciclo disminuye; además la posibilidad de cristalizar aumenta, mientras que al disminuir se aleja más de la zona de cristalización. En el único caso que cristalizaría es para temperaturas de entrada al evaporador de $T_{e,i} = 0\text{ °C}$ y temperaturas $T_{c,i} = T_{a,i} = 35\text{ °C}$ a partir de $T_{e,i} = 168\text{ °C}$.

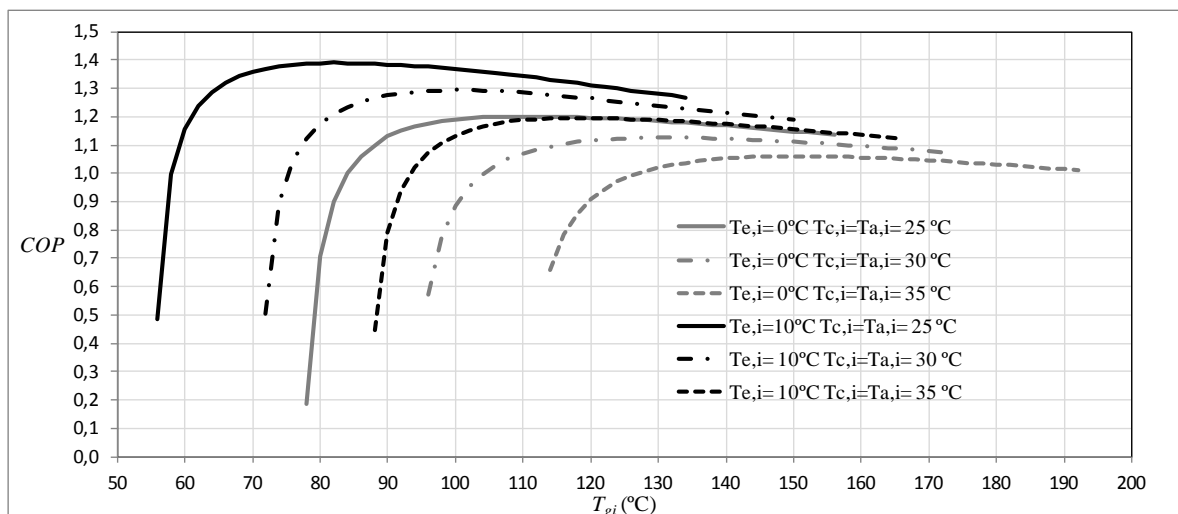


Figura 2: COP en función de la temperatura de entrada al generador $T_{g,i}$ para distintas $T_{c,i} = T_{a,i} = 25 ; 30 ; 35\text{ °C}$

4. Conclusiones

Mediante los resultados del modelo termodinámico de ciclo de doble etapa-doble efecto con la disolución amoníaco-nitrato de litio cabe destacar las siguientes conclusiones:

- Para temperaturas de evaporación para climatizar y refrigeración cercana a 0 °C, este ciclo obtiene elevados *COP* entre 1,1 y 1,3 y a temperaturas relativamente bajas, entre 100-125 °C por lo que en estos rangos de aplicación parece muy interesante su aplicación.
- El ciclo doble etapa-doble efecto no es válido para temperaturas muy bajas de refrigeración debido al problema de la cristalización.

5. Agradecimientos

Se quiere agradecer la financiación aportada por el Ministerio de Economía y Competitividad mediante el proyecto ENE2013-45015-R.

6. Referencias

- [1] D. W. SUN. Comparison of the performance of $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3\text{-LiNO}_3$ and $\text{NH}_3\text{-NaSCN}$ absorption refrigeration systems. *Energy Convers Manag*, 1998, vol. 39 (5/6), pp. 357-368.
- [2] ZAMORA, M., BOUROUIS, M., CORONAS, A., VALLÉS, M.. Pre-industrial development and experimental characterization of new air-cooled and water-cooled ammonia/lithium nitrate absorption chillers. *International Journal of Refrigeration*, 2014, vol. 45, pp. 189-197.
- [3] HEROLD, K. E., RADERMACHER, R., KLEIN, S. A. *Absorption chillers and heat pumps*, New York, CRC Press, 1996, 328 p.
- [4] VASILESCU, C., INFANTE FERREIRA, C. *Solar-driven double-effect absorption cycles for sub-zero temperatures*. *International Journal of Refrigeration*, 2014, vol. 39, pp. 86-94.
- [5] LECUONA, A., VENTAS, R., VEREDA, C., LÓPEZ, R. Absorption solar cooling systems using optimal driving temperatures. *Applied Thermal Engineering*, 2015, vol. 79, pp. 140-148.
- [6] TIERNEY, M.J. Options for solar-assisted refrigeration—Trough collectors and double-effect chillers. *Renewable Energy*, 2007, vol. 32, pp. 183-199.
- [7] DOMÍNGUEZ-INZUNZA, L.A., HERNÁNDEZ-MAGALLANES, J.A., SANDOVAL-REYES, M., RIVERA, W. Comparison of the performance of single-effect, half effect, double-effect in series and inverse and triple effect absorption cooling systems operating with the $\text{NH}_3\text{-LiNO}_3$ mixture, *Applied Thermal Engineering*, 2014, vol. 66, pp. 612-620.
- [8] GAROUSI FARSHI, L., INFANTE FERREIRA, C.A., MAHMOUDI, S.M.S., ROSEN, M.A. First and second law analysis of ammonia/salt absorption refrigeration systems, *International Journal of Refrigeration*, 2014, vol. 40, pp. 111-121.
- [9] ANTONOPOULOS, K.A., ROGDAKIS, E.D. Performance of solar-driven ammonia-lithium nitrate and ammonia-sodium thiocyanate absorption systems operating as coolers or heat pumps in Athens. *Applied Thermal Engineering*, 2014, vol. 16, pp. 127-147.
- [10] VENTAS, R., LECUONA, A., ZACARÍAS, A., VENEGAS, M. Ammonia-lithium nitrate absorption chiller with an integrated low-pressure compression booster cycle for low driving temperatures, *Applied Thermal Engineering*, 2010, vol. 30, pp. 1351-1359.

- [11] INFANTE FERREIRA, C.A. Thermodynamic and physical property data equations for ammonia-lithium nitrate and ammonia-sodium thiocyanate solutions. *Solar Energy*, 1984, vol. 32, pp. 231-236.